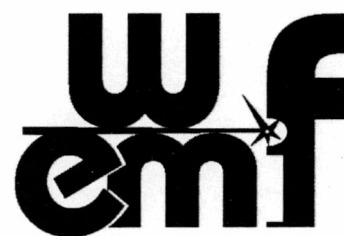




**Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki
Mikrosystemów i Fotoniki**



Rozprawa doktorska

**Wspomagane mikrofalami, anizotropowe trawienie
krzemu monokrystalicznego**

Rafał Walczak

Promotor:

dr hab. inż. Jan Dziuban

WROCŁAW 2004

*Składam serdeczne podziękowania moim Rodzicom
i żonie Agnieszce za cierpliwość i wyrozumiałość,
dr hab. inż. J. Dziubanowi za pomoc i opiekę w trakcie
realizacji pracy,
współpracownikom, koleżankom i kolegom za cenne
wskazówki i koleżeńskie wsparcie*

Spis treści

Spis akronimów	3
Spis oznaczeń	4
1. Wstęp	6
2. Wprowadzenie	8
3. Wspomagane mikrofalami trawienie krzemu – EMSi	19
3.1. Idealny proces mokrego, anizotropowego trawienia krzemu	19
3.2. Plan oraz zakres prac badawczych	23
3.3. Charakteryzacja trawienia EMSi	24
3.3.1. Badania wstępne: podstawowe parametry i właściwości procesu	24
3.3.1.1. Układ zamknięty	28
3.3.1.2. Układ otwarty	34
3.3.1.3. Analiza porównawcza parametrów i właściwości trawienia EMSi i metody tradycyjnej	42
3.3.1.4. Podsumowanie	47
3.3.2. Trawienie dużych podłoży krzemowych	50
3.3.2.1. Urządzenie do trawienia EMSi	50
3.3.2.2. Parametry i właściwości trawienia EMSi	57
3.3.2.3. Analiza porównawcza parametrów i właściwości trawienia EMSi prowadzonego w aparaturze o różnej konfiguracji	74
3.3.2.4. Podsumowanie	77
4. Zdalnie wspomagane mikrofalami trawienie krzemu – E2MSi	80
4.1. Plan oraz zakres prac badawczych	80
4.2. „Mikrofalowy efekt pamięci” w trawieniu E2MSi	82
4.2.1. Badania wstępne – układ I	85
4.2.2. Parametry i właściwości trawienia E2MSi – układ II	88

4.2.3. Analiza porównawcza parametrów i właściwości trawienia E2MSi i metody tradycyjnej	99
4.3. Podsumowanie	104
5. Natura przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”	106
5.1. Anizotropowe trawienie krzemu – znany proces o nieznanym mechanizmie	106
5.2. Badania	112
5.2.1. Koncepcja mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”	124
5.3. Podsumowanie	129
6. Badania nad technologicznością wspomaganych mikrofalami metod trawienia krzemu	131
6.1. Trawienie EMSi	131
6.1.1. Membrany płaskie	131
6.1.2. Pojemnościowy czujnik ciśnienia	132
6.1.3. Zmodyfikowana technologia matrycy emiterów polowych typu MOLD	137
6.2. Trawienie E2MSi – potencjalne zastosowane	140
6.3. Podsumowanie	142
7. Podsumowanie i wnioski końcowe	144
8. Literatura	152

Spis akronimów

EDP	- roztwór wodny etylenodiaminy i pyrokateholu
EMMA	- <i>Etching Machine Microwave Anisotropic</i> , urządzenie do wspomaganego mikrofalami trawienia krzemu
EMSi	- <i>Etching Microwave Silicon</i> , wspomagane mikrofalami trawienie krzemu
EPR	- <i>Electron Paramagnetic Resonance</i> , paramagnetyczny rezonans elektronowy
E2MSi	- <i>External Etching Microwave Silicon</i> , zewnętrznie wspomagane mikrofalami trawienie krzemu
FT-IR	- <i>Fourier Transform – InfraRed</i> , spektroskopia podczerwieni z transformacją Fouriera
IC	- <i>Integrated Circuit</i> , układ scalony
IPA	- alkohol izopropylowy
LPCVD	- <i>Low Pressure Chemical Vapour Deposition</i> , niskociśnieniowe osadzanie chemiczne z fazy gazowej
MOLD	- technika repliki krzemowej
NMR	- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , magnetyczny rezonans jądrowy
RIE	- <i>Reactive Ion Etching</i> , reaktywne trawienie jonowe
SEM	- <i>Scanning Elektron Microscopy</i> , skaningowa mikroskopia elektronowa
TH ₁₀	- mod fali elektromagnetycznej
TMAH	- roztwór wodorotlenku tetrametyloamoniowego
VLSI	- <i>Very Large Scale Integration</i> , bardzo duża skala integracji
VMOS	- <i>V-groove Metal-Oxide-Semiconductor</i> , tranzystor polowy (metal-tlenek-półprzewodnik) z bramką uformowaną w rowku o przekroju V
3D FDTD	- <i>3-Dimensional Finite Difference Time Domain method</i> , algorytm obliczeń numerycznych elementów skończonych stosowany do analiz pól elektromagnetycznych w trzech wymiarach i w dziedzinie czasu

Spis oznaczeń

A	- anizotropia trawienia
C	- pojemność
C_C	- składowa pojemności elektrycznej czujnika ciśnienia niezależna od ciśnienia oddziaływującego na krzemową membranę
C_P	- składowa pojemność elektrycznej czujnika ciśnienia zależna od ciśnienia oddziaływującego na krzemową membranę
C_p	- ciepło właściwe wody
M	- stężenie molowe roztworu
N_A	- koncentracja domieszki akceptorowej (boru)
OC	- odstęp czasowy między impulsami mikrofal
$P_{\mu f}$	- moc zabsorbowanych mikrofal
$P_{\mu fmax}$	- maksymalna, w stosowanym urządzeniu, moc zaabsorbowanych mikrofal
S	- selektywność trawienia
T	- temperatura
V	- objętość napromieniowywanej cieczy
$V_{(hkl)}$	- szybkość trawienia powierzchni krystalograficznej o wskaźniku (hkl)
$V_{(100)}, V_{(110)}, V_{(111)}$	- szybkość trawienia powierzchni krystalograficznej (100), (110) i (111)
V_m	- szybkość trawienia maski
WPT	- współczynnik przyspieszenia trawienia
g	- głębokość trawienia krzemu
hkl	- wskaźniki Miller'a
k	- stała Boltzmann'a
k_o	- współczynnik sprzężenia objętościowego
m	- masa cieczy
p	- ciśnienie wewnątrz naczynia reakcyjnego
t	- czas trawienia lub czas ogrzewania wody mikrofalami
t_{60}	- czas trawienia, w którym temperatura roztworu była powyżej 60°C
$tg \delta$	- współczynnik strat dielektrycznych

Θ	- kąt utworzony przez płaszczyzny o orientacji krystalograficznej (111) i (100)
ν_a	- pasmo pochłaniania promieniowania podczerwonego związanego z drganiami asymetrycznymi wiązania O-H w cząsteczce wody
ν_s	- pasmo pochłaniania promieniowania podczerwonego związanego z drganiami symetrycznymi wiązania O-H w cząsteczce wody
ΔA	- przyrost intensywności pasma absorpcji
ΔC	- przyrost pojemności elektrycznej
ΔH	- przyrost energii wiązań wodorowych
Δp	- przyrost ciśnienia
Δt	- odstęp czasu między napromieniowaniem roztworu trawiącego mikrofalami a trawieniem krzemu
ΔT	- przyrost temperatury wody ogrzewanej mikrofalami
$\Delta \nu$	- przyrost położenia maksimum absorpcji w paśmie pochłaniania promieniowania podczerwonego
ϵ_0	- stała dielektryczna próżni
ϵ_r	- stała dielektryczna ośrodka
ϕ	- średnica
ρ_{uf}	- gęstość mocy zaabsorbowanych mikrofal
σ	- przewodność elektryczna wody

1. Wstęp

W pracy tej przedstawiono wyniki badań wspomaganych mikrofalami, anizotropowych metod trawienia monokrystalicznego krzemu, określające parametry i właściwości tych nowych metod trawienia krzemu.

Pracę podzielono na cztery główne części, odzwierciedlając logiczny układ przeprowadzonych badań. W pierwszej części opisano wyniki badań własnych nad parametrami i właściwościami wspomaganego mikrofalami trawienia krzemu. W drugiej części przedstawiono wyniki badań nad zdalnie wspomaganiem mikrofalami trawieniem krzemu. W trzeciej części opisano wyniki badań nad naturą obserwowanych efektów związanych z oddziaływaniem mikrofal na wodę i wodne roztwory trawiące oraz zaproponowano mechanizm tych zjawisk. W ostatniej, czwartej części, przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem wspomaganych mikrofalami trawienia krzemu w technologii mikrosystemów i możliwych zastosowaniach zdalnie wspomaganych mikrofalami trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”.

Prace finansowane były przez Komitet Badań Naukowych w grantie nr 8T11B05119 i nr 4T11B01024 kierowanych przez dr hab. inż. J. Dziubana oraz w ramach grantu Prorektora ds. Nauki Politechniki Wrocławskiej kierowanego przez autora niniejszej pracy.

Badania prowadzono w macierzystej jednostce autora – w Zakładzie Przyrządów Półprzewodnikowych Katedry Mikrosystemów i Mikroelektroniki na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej (WEMiF PWr). Prezentowane wyniki badawcze powstały przy współpracy z Instytutem Technologii Elektronowej w Warszawie i z Institut für MikroSensoren, -Aktuatoren und –Systeme (IMSAS) w Bremen (Niemcy).

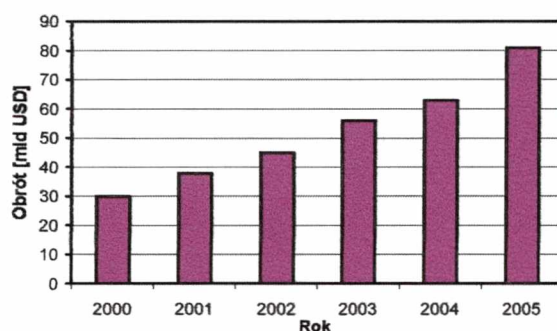
Do powstania niniejszej pracy przyczyniła się pomoc wielu osób. Technologię MOLD wykonywano przy współpracy z dr inż. Anną Górecką-Drzazgą (WEMiF PWr). Warstwy metaliczne wytwarzane były przy współpracy z mgr inż. D. Muszyńską i dr inż. T. Ohlym. Badania pochłaniania promieniowania podczerwonego i interpretację obserwowanych zjawisk prowadzono przy współpracy z dr inż. H. Tetrycz (WEMiF PWr). Dyskusję na temat interpretacji widm pochłaniania promieniowania podczerwonego prowadzono z dr hab. inż. M. Komorowską (Wydział Podstawowych Problemów Technicznych PWr). Zdjęcia powierzchni wytrawionych w procesach tradycyjnych otrzymano dzięki uprzejmości dr inż. I. Zubel (WEMiF PWr). Zdjęcia SEM wytrawionych próbek wykonywane zostały przez mgr inż. S. Łasisza (WEMiF PWr) i mgr inż. P. Czarneckiego (WEMiF PWr). Pomoc

przy procesach technologicznych, wykonywanie standardowych operacji technologicznych przez Panie M. Depkę i U. Foks pod kierunkiem autora, również przyczyniły się do uzyskania prezentowanych tu wyników badawczych.

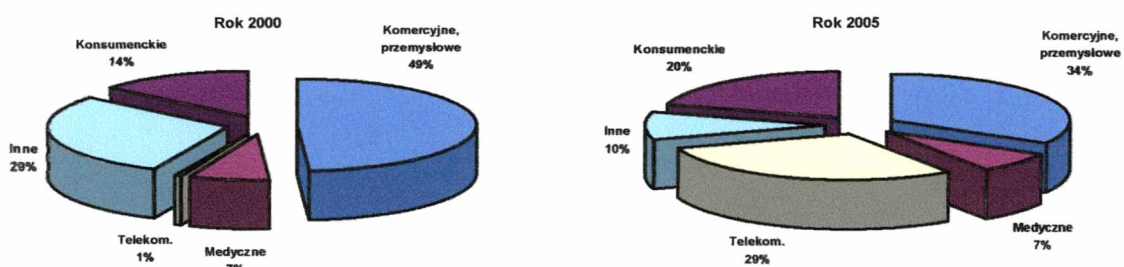
2. Wprowadzenie

Mikrosystemy stały się w ostatnich latach urządzeniami powszechnie wykorzystywanymi w wielu dziedzinach nauki, techniki oraz w życiu codziennym. Rynek mikrosystemów rósł na przestrzeni ostatnich kilku lat w tempie kilkunastu procent rocznie, osiągając w roku 2002 około 45 mld USD, a prognozowana na rok 2005 wartość może wynieść ponad 80 mld USD (rys. 2.1a) [1]. Dla porównania, dochód netto firmy Intel w roku 2002 wyniósł 26 mld USD* [2]. Rynek mikrosystemów podzielony jest na 5 głównych kategorii wyrobów: konsumenckie, komercyjno-przemysłowe, medyczne, telekomunikacyjne i inne. Przewidywana w nadchodzących kilku latach zmiana podziału tego rynku spowodowana będzie coraz szerszym zastosowaniem mikrosystemów w telefonii komórkowej i inteligentnych artykułach gospodarstwa domowego (rys. 2.1b).

a)



b)



Rys. 2.1. Światowy rynek mikrosystemów: a) dochód w latach 2000 – 2005, b) podział rynku wg. rodzaju produktów w roku 2000 i prognozowany na rok 2005 [1]

Technologia mikrosystemów obejmuje, między innymi, wiele różnych procesów mikroinżynierii krzemu, szkła, polimerów i metali (tabela 1) [3]. Jednym z głównych

* Procesory i elementy peryferyjne firmy Intel montowane są w około 80% wszystkich komputerów wytwarzanych na świecie. Zauważalna jest jednak wyraźna tendencja spadkowa zysków firmy, która w roku 2000 osiągnęła dochód ponad 37 mld USD.

procesów jest formowanie przestrzennych mikrostruktur za pomocą głębokiej mikroobróbki krzemu [4].

Tabela 1. Procesy technologiczne wykorzystywane podczas wytwarzania mikrosystemów, na przykładzie prac różnych zespołów [3]

Procesy \ Zespół	Bosch, GMA, HL Planer, FHG ISIT, FHG IMS, Microparts	Sagem, Sextant, LAAS CNRS, CEA-LETI	GMMT, TWI, RAL, Epigem, CRL	CSEM, Twente Microproducts Hilland Signaal
Powierzchniowa mikroobróbka krzemu	•	•	•	•
Głęboka mikroobróbka krzemu	•	•	•	•
Mikroobróbka szkła		•	•	•
Laserowa obróbka, ablacja, wiercenie	•		•	•
LIGA	•		•	
Mikroformowanie	•		•	
Galwanizacja	•		•	•
Obróbka polimerów	•		•	
SOI		•	•	
Flip chip	•		•	•
MCM	•	•	•	•
Bonding anodowy	•	•	•	•

Ogólnie wiadomo, że unikalne właściwości i uporządkowana struktura krystalograficzna krzemu umożliwiają formowanie mikrostruktur metodą głębokiego, mokrego, anizotropowego trawienia krzemu. Pierwsze doniesienia literaturowe na temat tej metody mikroobróbki krzemu pojawiły się na początku lat sześćdziesiątych XX wieku [5 - 7]. Pod koniec lat sześćdziesiątych opublikowano prace, w których opisano szczegółowo parametry i właściwości trawienia krzemu w roztworach wodnych etylenodiaminy i pyrokateholu (EDP) [8] lub hydrazyny i alkoholu izopropylowego [9]. W latach siedemdziesiątych, anizotropowe trawienie krzemu wykorzystywano do wytwarzania urządzeń mechanicznie pasywnych np. masek do procesu fotolitografii promieniami Roentgena [10, 11], przewodnic i sprzęgaczy światłowodowych [12, 13], siatek dyfrakcyjnych [14], wyprowadzeń belkowych gotowych struktur mikroelektronicznych [15], tranzystorów VMOS [16] oraz innych przyrządów mikroelektronicznych [17 - 20]. W okresie tym, pojawiły się również pierwsze prace opisujące wykorzystanie procesu anizotropowego trawienia krzemu do formowania mechanicznie aktywnych mikrostruktur przestrzennych [21] np. dysz drukarek atramentowych [22, 23], elementów zintegrowanego chromatografu gazowego [24] etc. W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku, opublikowano wiele dalszych prac na temat wykorzystania trawienia do formowania

mikrostruktur krzemowych dla techniki mikrosystemów. Szczegółowo opisano parametry i właściwości różnych roztworów trawiących [25 - 30]. Zebrana wiedza na temat parametrów i właściwości mokrego, anizotropowego trawienia krzemu umożliwiła powstanie programów komputerowych symulujących przebieg procesu i wiernie odzwierciedlających końcowy efekt trawienia [31 - 33]. Duża liczba publikacji naukowych na temat mokrego, anizotropowego trawienia krzemu*, organizacja specjalistycznych konferencji międzynarodowych poświęconych częściowo lub całkowicie tej tematyce** oraz szerokie wykorzystanie na skalę przemysłową takiego trawienia, dowodzą, że mokre, anizotropowe trawienie krzemu jest wciąż „żywym” tematem badawczym.

Kształt mikrostruktur trawionych anizotropowo metodą moką uzależniony jest od orientacji krystalograficznej trawionego podłoża krzemowego, orientacji wzoru maski względem głównych kierunków krystalograficznych powierzchni tego podłoża oraz właściwości roztworu trawiącego i sposobu prowadzenia procesu [4]. Jest to tzw. trawienie uzależnione od orientacji krystalograficznej krzemu (*orientation dependent etching*). Możliwe jest uzyskanie membran, belek, rowków o przekroju w kształcie V $\square$ lub $\backslash$ /, ostrzy lub otworów. Przykłady tych mikrostruktur krzemowych oraz ich zastosowanie w konstrukcji wybranych mikrosystemów przedstawiono w tabeli 2, za pracą [4].

Definicje podstawowych parametrów anizotropowego trawienia krzemu, do których autor niniejszej pracy odnosi się w jej dalszej części, są następujące:

- szybkość trawienia płaszczyzny o indeksie (hkl) ($V_{(hkl)}$) to stosunek głębokości trawienia g , mierzonej prostopadle do płaszczyzny (hkl), w odniesieniu do czasu trawienia t ($V_{(hkl)}=g/t$); najczęściej szybkość trawienia (w $\mu\text{m}/\text{min}$) podaje się dla płaszczyzn (100), (110) i (111) i oznacza symbolem $V_{(100)}$, $V_{(110)}$ i $V_{(111)}$,
- anizotropia trawienia (A) to stosunek szybkości trawienia płaszczyzny ($h_1 k_1 l_1$) do szybkości trawienia płaszczyzny ($h_2 k_2 l_2$); najczęściej $A=V_{(100)}/V_{(111)}$,
- selektywność względem warstw maskujących (S) to stosunek szybkości trawienia płaszczyzny (hkl) do szybkości trawienia warstwy maskującej V_m , np. $S=V_{(100)}/V_m$.

* W latach 1992-2002 opublikowano ponad 150 prac naukowych na temat mokrego, anizotropowego trawienia krzemu w czasopiśmie ujętych na Liście Filadelfijskiej (dane szacunkowe autora).

** Od 1998 roku, co dwa lata, organizowana jest międzynarodowa konferencja poświęcona wymianie doświadczeń pomiędzy naukowcami a przedstawicielami przemysłu oraz prezentacji osiągnięć naukowych dotyczących mokrego, anizotropowego trawienia krzemu (*the Workshop on Physical Chemistry of Wet Etching of Silicon*). Ponadto zagadnienia związane z mokrym anizotropowym trawieniem krzemu są tematem na wielu konferencjach, między innymi *Transducers*, *Eurosensors* i *MEMS*.

Tabela 2. Mikrostruktury formowane w procesie głębokiego, anizotropowego trawienia krzemu oraz wybrane przykłady zastosowania tych mikrostruktur w technice mikrosystemów [4]

Mikrostruktura	Mikrosystemy, w którym zastosowano mikrostruktury
Membrana płaska	piezorezystancyjne czujniki ciśnienia pojemnościowe czujniki ciśnienia czujniki promieniowania, bolometry maski fotolitograficzne, sita mikrochemiczne, zawory i pompy wsporniki do podtrzymania drobnych detali mikromechanicznych
Membrana profilowana i ze wzmocnieniami	czujniki ciśnienia z zabezpieczeniami przeciążeniowymi czujniki siły, półfabrykaty do wytwarzania przyspieszeniomierzy przyspieszeniomierze przełączniki ciśnienia, zawory i pompy
Rowki	pozyjonery (sprzęgacze) dla światłowodów elementy przepływowe dla mikrofluidyki i analizatorów chemicznych dozowniki, separatory chemiczne i bio-chemiczne
Belka, zestaw belek, belka z masą sejsmiczną i zestawy belek z masą (masami) sejsmiczną, membrana na belkach	główce mikroskopów tunelowych i sił atomowych, czujniki siły wibratometry, analizatory drgań mierniki kąta położenia, przyspieszeniomierze modulatory światła, drgające zwierciadła laserowe czujniki chemiczne, próżniomierze, mikroprzełączniki, bezpieczniki przepływomierze, mierniki masy zatraski IC, przewodnice włókien światłowodowych
Wgłębienia, otwory, matryce otworów	mikroreaktory chemiczne analizatory DNA, główce drukarek atramentowych (ink-jet „plujki”) dozowniki dla chemii kombinatorycznej i biochemii nebulizatory, dysze wtryskowe, gaźniki i rozpylacze, regeneratory nerwów
Ostrza, matryce ostrzy	emitery elektronów mikrostrzykawki, końcówki pomiarowe sond mikroskopów tunelowych i sił atomowych.

Bardzo ważną, z punktu widzenia technologii mikrosystemów, właściwością procesu trawienia jest gładkość wytrawionych płaszczyzn. Ocenę gładkości można dokonać na podstawie profilogramu wytrawionej powierzchni lub, w przypadku braku odpowiedniego urządzenia, na podstawie obserwacji powierzchni za pomocą mikroskopu optycznego lub elektronowego.

W tradycyjnych procedurach, proces trawienia jest aktywowany termicznie i prowadzony w termostatowanym naczyniu reakcyjnym (kwarcowym lub teflonowym) umieszczonym w łaźni wodnej lub olejowej o kontrolowanej i stabilizowanej z dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$ temperaturze, w zakresie od 80°C do 90°C (rys. 2.2). Transport ciepła od grzałki oporowej do obszaru trawienia, odbywa się na zasadzie przewodnictwa cieplnego wody/oleju,

ścian naczynia reakcyjnego i roztworu. Naczynie reakcyjne zakończone jest chłodnicą zwrotną wodną, zapewniającą stały skład roztworu trawiącego w trakcie procesu. Możliwe jest również mieszanie roztworu podczas trawienia.



Rys. 2.2. Wygląd półprzemysłowego stanowiska do mokrego, anizotropowego trawienia krzemu

Proces mokrego, anizotropowego trawienia krzemu prowadzony jest w wodnych roztworach zasad organicznych i nieorganicznych. Najczęściej wykorzystywany jest roztwór wodorotlenku potasu (KOH) o stężeniu od 30% do 40% [25]. W niektórych zastosowaniach wykorzystuje się roztwór wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAH) [28]. Możliwe jest prowadzenie procesu trawienia w w/w roztworach z dodatkiem alkoholu izopropylowego (IPA) [28, 33]. Anizotropowe trawienie w roztworach EDP [8] jest również często wykorzystywane. Wodne roztwory wodorotlenków sodu, rubidu i cezy (NaOH , RbOH , CsOH) [34 - 36], hydrazyny (N_2H_4) [26] lub wodorotlenku amonu (NH_4OH) [27], znane z literatury, są stosowane w mikromechanice krzemu rzadko.

Szybkość anizotropowego trawienia krzemu zależy od temperatury procesu, zgodnie z prawem Arrheniusa, oraz od stężenia roztworu trawiącego. Typowa wartość $V_{(100)}$ dla 40% roztworu KOH o temperaturze 80°C to $1\ \mu\text{m}/\text{min}$ [25]. W roztworze tym $V_{(100)} < V_{(110)}$, a najmniejsza szybkość trawienia obserwowana jest dla płaszczyzny (111). Dodatek IPA powoduje odwrócenie relacji między $V_{(100)}$ a $V_{(110)}$ ($V_{(100)} > V_{(110)}$). Anizotropia trawienia $V_{(100)}/V_{(111)}$ wynosi około 100. Selektyność procesu względem otrzymywanego w atmosferze pary wodnej (tzw. mokrego), termicznego tlenku krzemu (SiO_2) wynosi około 1:400, a względem azotku krzemu (Si_3N_4) do 1:10000, co umożliwia zastosowanie tych materiałów jako warstw maskujących w procesie trawienia.

Spadek stężenia roztworu poniżej 40% KOH powoduje początkowo wzrost szybkości trawienia $V_{(100)}$ do około 1,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ dla 20% roztworu KOH, a następnie, w miarę dalszego obniżania stężenia, następuje znaczne zmniejszenie szybkości trawienia, wytrawione powierzchnie stają się chropowate i nie spełniają wymagań mikromechanicznych. Wzrost stężenia roztworu powyżej 40% jest nieuzasadniony z technologicznego punktu widzenia, ponieważ nie powoduje wzrostu szybkości trawienia i poprawy gładkości trawionych powierzchni, a obniża się znacznie selektywność procesu.

Poza temperaturą procesu i stężeniem roztworu, szybkość mokrego, anizotropowego trawienia krzemu zależy od wielu czynników (z uwagi na ograniczoną objętość niniejszej pracy nie opisywanych szerzej): potencjału elektrochemicznego układu roztwór/krzem [37, 38], poziomu domieszkowania podłoża krzemowego [25, 38], dodatków kompleksujących [39], śladowych ilości metali w roztworze [40] i wielu innych mało zidentyfikowanych czynników, zależnych od sposobu wykonywania i ilości defektów krystalograficznych podłoży krzemowych [41]. Wpływ tak wielu czynników na proces trawienia dodatkowo utrudnia badaczom opracowanie jednolitego i klarownego mechanizmu trawienia, który tłumaczyłby wszystkie właściwości tego procesu. Jednakże, w wielu pracach [8, 25, 42 - 45] jednoznacznie stwierdzono, że w procesie trawienia biorą udział grupy hydroksylowe (OH^-) i cząsteczki wody (H_2O), reagujące z krzemem na jego powierzchni.

Wady i zalety mokrego, anizotropowego trawienia w KOH przedstawiono w tabeli 3. Proces formowania przestrzennych struktur krzemowych wymaga trawienia podłoża na głębokość kilkuset mikrometrów, co w połączeniu z małą szybkością trawienia płaszczyzny (100) powoduje, że typowe trawienie trwa kilka godzin. W tym czasie, temperatura i stężenie roztworu muszą być utrzymywane na stałym poziomie. Roztwór trawiący starzeje się podczas trawienia i konieczna jest jego wymiana (po pewnym czasie użytkowania). Kontrola trawienia krzemu, możliwa jest między innymi metodą dokładnego pomiaru czasu trawienia. Wówczas, w trakcie procesu wykonywane są pomiary kontrolne. Powoduje to, że trawienie prowadzone jest w kilku etapach, co wydłuża czas trwania procesu. Uzyskanie struktur o ściśle określonych wymiarach, możliwe jest dzięki wykorzystaniu „stop-dyfuzji”, tzn. kilkusetkrotnego zmniejszenia szybkości trawienia krzemu na warstwach silnie domieszkowanych lub przez zastosowanie trawienia elektrochemicznego. Stopowanie trawienia, które występuje na obszarach wysokodomieszkowanych borem ($N_A > 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [25, 38] wymaga jednak prowadzenia procedur wysokotemperaturowego domieszkowania krzemu przed procesem trawienia. Wysoki poziom domieszki w krzemie może generować niepożądane naprężenia mechaniczne, a ponadto, praktycznie uniemożliwia późniejszą

zmianę typu przewodnictwa obszaru i wykonanie elementów elektronicznych. Trawienie elektrochemiczne [36, 37], w którym przez przyłożenie do układu krzem-elektrolit odpowiedniego, zewnętrznego potencjału elektrycznego, możliwe jest kontrolowanie szybkości trawienia krzemu typu p, aż do praktycznego zatrzymania procesu na warstwie typu n, poprzedzone musi być wykonaniem odpowiedniego układu warstw o różnym typie przewodnictwa. Proces ten wymaga również zastosowania specjalistycznego urządzenia do trawienia elektrochemicznego.

Wszystkie wymienione cechy powodują, że anizotropowe trawienie krzemu jest procesem uciążliwym i mało efektywnym technicznie. Poszukiwana jest więc nowa metoda mokrego, anizotropowego trawienia krzemu, która skróci czas trwania tej procedury, przy jednoczesnym zachowaniu parametrów technologicznych procesu spełniających wymagania technologii mikrosystemów. Korzystne jest również prowadzenie procesów trawienia w niższych temperaturach oraz zastosowanie roztworów o niższym stężeniu, korzystnych z punktu widzenia selektywności trawienia.

Tabela 3. Zestawienie zalet i wad mokrego, anizotropowego trawienia krzemu w roztworach KOH

Zalety	Wady
• powtarzalna, kontrolowalna szybkość trawienia • dobra anizotropia (40÷50), rośnie ze wzrostem stężenia roztworu • techniki umożliwiające precyzyjne „zatrzymanie” trawienia • wysoka selektywność roztworu względem masek z SiO₂ i Si₃N₄ (odpowiednio 1:400 i 1:10000) • niska toksyczność i agresywność chemiczna w porównaniu z innymi roztworami trawiącymi • proces wsadowy, przeprowadzany jednocześnie na wielu podłożach o średnicy od kilku do kilkunastu cali • możliwość kompensacji podtrawień naroży wypukłych • opanowana technologia, gotowe receptury	• mała szybkość trawienia ($V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$ dla 40% KOH, $T=80^{\circ}\text{C}$) • szybkość trawienia zależna od temperatury procesu oraz stężenia roztworu • proces technologicznie nieużyteczny w roztworach o stężeniu poniżej 30% i temperaturze 70°C • podtrawienia naroży wypukłych • uszkodzenia warstw metalicznych stosowanych w technologii CMOS • proces trwa wiele godzin • wymagana stabilizacja temperatury ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) oraz utrzymanie stałego stężenia roztworu w trakcie długotrwałego procesu

Najbardziej niekorzystną cechą mokrego, anizotropowego trawienia krzemu jest stosunkowo wolne roztwarzanie krzemu monokrystalicznego.

Wzrost szybkości trawienia krzemu można uzyskać przez wzrost temperatury procesu, dodatki do roztworu, wspomaganie procesu ultradźwiękami, mieszanie roztworu lub zwiększenie ciśnienia wewnątrz naczynia, w którym prowadzone jest trawienie.

Szybkość trawienia $V_{(100)}$, zgodnie z prawem Arrheniusa, wzrasta teoretycznie o 70% jeżeli temperatura procesu wzrośnie o 10°C [25]. Graniczną temperaturą roztworu jest około 100°C (wrzenie), w której teoretyczna wartość szybkości trawienia $V_{(100)}$ wynosi 3 µm/min [25]. W badaniach własnych w 40% KOH o temperaturze 100°C uzyskano szybkość trawienia $V_{(100)}=2$ µm/min. Jednocześnie, znacznie pogorszyła się anizotropia i selektywność trawienia, proces był więc mało przydatny technologicznie. Linde [46, 47] szczegółowo opisał wpływ utleniających dodatków katalitycznych (związków aromatycznych wielopierścieniowych), dodanych do roztworu EDP, na szybkość trawienia płaszczyzn niskoindeksowych. Największą szybkość trawienia płaszczyzny (100), $V_{(100)}=2,1$ µm/min, osiągnięto po dodaniu 0,0125M quinoxaliny, w temperaturze wrzenia roztworu (117°C). Anizotropia trawienia w podanych warunkach wynosiła jedynie $A=2,4$. W pracy [48] opisano anizotropowe trawienie krzemu wspomagane ultradźwiękami. Uzyskana wartość szybkości trawienia $V_{(100)}$ dla 33% roztworu KOH o temperaturze 80°C i mocy ultradźwięków 350 W, wynosiła 1,35 µm/min. W procesie tym znacznie polepszono gładkość trawionych powierzchni. Wiadomo również, że szybkość trawienia krzemu może nieznacznie wzrosnąć w wyniku mieszania roztworu w trakcie procesu [49]. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ w 30% roztworze KOH o temperaturze 80°C, wynosi 1,16 µm/min przy optymalnej szybkości obrotowej mieszacza (od 150 do 350 obrotów na minutę). W pracy [50] stwierdzono, że szybkość trawienia krzemu ulega zwiększeniu w procesach prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem. W 40% roztworze KOH o temperaturze 80°C i w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 4 MPa, uzyskano $V_{(100)}=5,5$ µm/min. Jednak, z uwagi na zastosowanie wodoru, jest to proces niebezpieczny. Nie przeprowadzono również dokładnej charakterystyki tej metody i nie jest znana przydatność tego procesu w technologii mikrosystemów.

Porównanie wybranych parametrów opisanych wyżej metod zwiększenia szybkości trawienia krzemu zebrano w tabeli 4.

Tak więc, oprócz wyników z pracy [50], żadna z opisanych tu metod zwiększenia szybkości trawienia krzemu nie przyniosła wzrostu tej szybkości, co mogłoby istotnie skrócić czas trwania procedury głębokiej mikroobróbki krzemu dla potrzeb techniki mikrosystemów.

Tabela 4. Wybrane parametry mokrych, anizotropowych procesów o zwiększonej szybkości trawienia krzemu

Opis metody	Roztwór	Temperatura [°C]	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]
Wzrost temperatury procesu [46]	30% KOH	100 (wrzenie)	2
Dodatki katalityczne do roztworu [47]	EDP* + 0,0125 M quinoxaliny	117 (wrzenie)	2,1
Wspomaganie ultradźwiękami [48]	33% KOH	80	1,35
Mieszanie roztworu w czasie procesu [49]	30% NaOH	80	1,16
Proces prowadzony w podwyższonym ciśnieniu [50]	40% KOH	80	5,5
*skład EDP: 8 ml wody + 17 ml etylenodiaminy + 3 g pirokatecholu			

W 1998 roku odkryto nową metodę mokrego, anizotropowego trawienia krzemu – EMSi (*Etching Microwave Silicon*) [51, 52]. Istotą tej metody jest prowadzenie anizotropowego trawienia krzemu w obecności pola mikrofalowego (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Trawienie EMSi – jednoczesna aktywacja roztworu trawiącego mikrofalami i trawienie krzemu w obecności pola mikrofalowego

Wstępne wyniki badań wykazały, że trawienie EMSi może być prawdopodobnie metodą alternatywną dla tradycyjnego procesu trawienia. Porównanie parametrów i właściwości trawienia tradycyjnego (aktywowanego termicznie) oraz EMSi (aktywowanego mikrofalami) zebrano w tabeli 5 [4]. Najkorzystniejszą cechą trawienia EMSi było to, że szybkość trawienia krzemu wzrastała co najmniej dziesięciokrotnie, a trawione w chłodnych roztworach (poniżej 70°C) powierzchnie były gładkie.

Tabela 5. Porównanie parametrów i właściwości trawienia tradycyjnego i EMSi [4]

Tradycyjna procedura termiczna	EMSi
mała szybkość trawienia $V_{(100)} \sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$ dla 80°C	bardzo szybkie lub szybkie ($V_{(100)} \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$) trawienie uzależnione od mocy mikrofal i warunków prowadzenia procesu
szybkość trawienia uzależniona od temperatury roztworu	szybkość trawienia słabo zależna od temperatury roztworu
powierzchnie silnie rozwinięte poniżej 30% stężenia roztworu lub/i poniżej 80°C	powierzchnie gładkie od 15% do 40% roztworu, od 60°C do 90°C
wysoka anizotropia $V_{(100)}/V_{(111)}$ (40% roztwór KOH $\sim 40 \div 50$) wzrasta dla silnych roztworów	dobra anizotropia $V_{(100)}/V_{(111)}$ ($\sim 30 \div 20$), wzrasta dla słabszych roztworów
długotrwały proces (godziny)	krótkotrwały proces – od kilku do kilkudziesięciu minut
trawienie w 60°C bardzo wolne, nie wykorzystywane w praktyce	trawienie w 60°C użyteczne technicznie ($V_{100} \sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$)
trawienie w 15% roztworze KOH nieużyteczne	trawienie w 15% roztworze KOH użyteczne technicznie
maski: SiO_2 , Si_3N_4	maski: SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ lub samo Si_3N_4
selektywność $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4 \sim k \cdot 10^4$	selektywność $\text{Si}:\text{Si}_3\text{N}_4 > 10^4$, $\text{Si}:\text{SiO}_2 > 500$

W chwili rozpoczynania badań nad metodą EMSi, objętych tą pracą, metoda ta była jednak słabo rozpoznana. We wcześniejszych pracach nie określono między innymi wpływu parametrów procesu na właściwości trawienia, nie zbadano wpływu konfiguracji aparatury na proces, nie określono przydatności nowej metody trawienia w głębokim trawieniu krzemu dla celów mikromechanicznych oraz wykorzystania tej metody trawienia w technice mikrosystemów.

Dlatego też w badaniach własnych skupiono się nad uporządkowaniem stanu wiedzy dotyczącej trawienia EMSi. W tym celu przeprowadzono badania technologiczne w szerokim zakresie zmian parametrów, wykorzystując do tego nowo opracowaną, unikalną aparaturę doświadczalną. W ten sposób powstała, po raz pierwszy tu opisywana, technologia trawienia EMSi w mikromechanice krzemowej, zaś **tezą tej części pracy było stwierdzenie, że proces EMSi jest niezwykle zbliżony do spełnienia warunków jakie narzucone są – z technologicznego punktu widzenia – na procesy trawienia idealnego.**

Wyniki otrzymane w pierwszej części pracy wykazały istnienie nieznanego wcześniej efektu „pamięci” aktywacji napromieniowanego mikrofalami roztworu. To intrygujące zjawisko zostało szczegółowo zbadane pod kątem anizotropowego trawienia krzemu. Wiele przesłanek technologicznych i wnioskowanie intuicyjne wykazało istnienie wspólnej natury, „istoty” trawienia EMSi i nowo odkrytej metody trawienia, nazwanej E2MSi (*External*

Etching Microwave Silicon). Już wstępne wyniki badań pozwoliły na sformułowanie drugiej tezy tej pracy, którą jest hipoteza, że efekty pamięciowe obserwowane w roztworach wodnych KOH są efektem istnienia tzw. pamięci wody, zaś natura przyspieszenia trawienia EMSi i E2MSi związana jest z generacją nadmiarowych, „nierównowagowych” grup hydroksylowych i wody molekularnej, co jest związane ze zmianą struktury wody, a odbudowa struktury wody i relaksacja efektów, o których tu mowa, są istotą efektów „pamięciowych”.

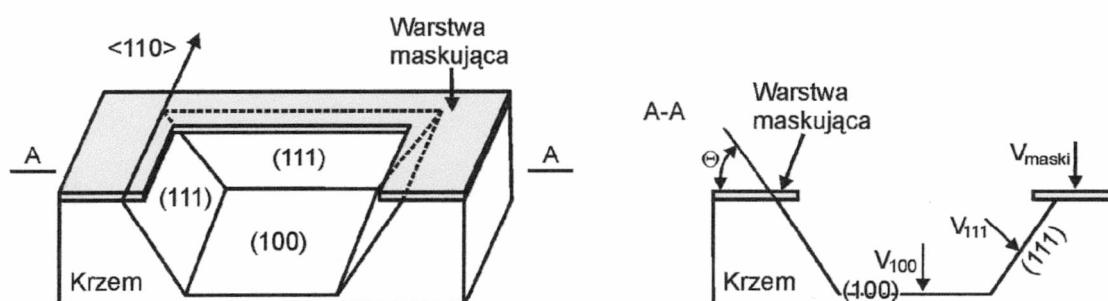
Cykl badań dotyczących trawienia EMSi i E2MSi, umożliwił określenie ram technologiczności nowych metod trawienia i udowodnienie trzeciej tezy tej pracy, będącej niejako kwintesencją procesu badawczego, a mianowicie tezy, że trawienie EMSi i E2MSi może być wykorzystane technicznie.

3. Wspomagane mikrofalami trawienie krzemu - EMSi

W niniejszym rozdziale przedstawione zostały wyniki badań własnych trawienia EMSi. Wykonano cykl doświadczeń określających parametry i właściwości trawienia EMSi w zależności od warunków prowadzenia procesu. Przeprowadzono analizę krytyczną uzyskanych wyników, porównano parametry i właściwości nowej metody z parametrami i właściwościami tradycyjnych, aktywowanych termicznie procesów trawienia anizotropowego. Przeprowadzono optymalizację trawienia EMSi.

3.1. Idealny proces mokrego, anizotropowego trawienia krzemu

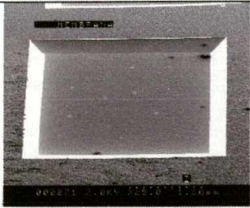
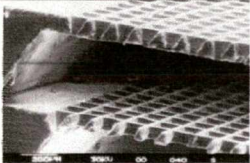
Mokre, anizotropowe formowanie mikrostruktur krzemowych wykorzystuje uzależnienie szybkości roztwarzania monokrystalicznego krzemu od orientacji krystalograficznej krzemu (*orientation dependent etching*). W mikromechanice krzemowej powszechnie stosowane są podłoża krzemowe o orientacji krystalograficznej powierzchni roboczej zgodnej z płaszczyzną (100) (tzw. podłoża (100)) i grubości do kilkuset mikrometrów. Wzór maski (o kształcie kwadratu, prostokąta, lub też będący kombinacją tych figur), przez którą trawiony jest krzem, jest „zgrzywany” zgodnie z kierunkiem krystalograficznym $\langle 110 \rangle$ na powierzchni podłoża. Przestrzenny kształt uzyskanych mikrostruktur wyznaczony jest przez superpozycję wzoru maski i właściwości roztworu trawiącego. Dla podłoża (100), najistotniejszego z technologicznego punktu widzenia, parametrem jest szybkość trawienia, szczególnie w kierunkach $\langle 111 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$, a więc $V_{(111)}$ i $V_{(100)}$. Przykład zależności geometrycznych między wzorem maski a płaszczyznami krystalograficznymi (111) i (100) przedstawiono na rysunku 3.1.



Rys. 3.1. Zależności geometryczne między wzorem maski a płaszczyznami krystalograficznymi podłoża (100) z wytrawioną płaską membraną krzemową - rzut przestrzenny z zaznaczonymi powierzchniami i kierunkami krystalograficznymi oraz przekrój przez strukturę, $\Theta=54,74^\circ$

Formowanie membrany o grubości 20 μm na podłożu (100) o grubości 380 μm w 40% roztworze KOH, o temperaturze 80°C trwa 6 godzin, co wynika z małej szybkości trawienia płaszczyzny (100), wynoszącej około 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ [4, 25]. Istnieje wiele przykładów procesów wytwarzania różnorodnych krzemowych struktur mikromechanicznych, których czas formowania wynosi kilkanaście godzin (tabela 3.1). Tak długie trawienie jest bardzo uciążliwe.

Tabela 3.1. Mokre trawienie anizotropowe w roztworach KOH – wybrane przykłady procesów aktywowanych termicznie

Struktura		Stężenie, temperatura roztworu	Czas trawienia	Lit.
Wygląd	Rodzaj, zastosowanie		[h]	
	Membrana płaska, czujniki ciśnienia	30%, 80°C	6	-
	Matryce otworów, pompa elektrohydrodynamiczna	23%, 80°C	7,5	[53]
	Drgająca, jednostronnie podparta masa sejsmiczna, przyspieszeniomierze	15%, 60°C	13	[54]

Ogólnie uznaje się, że największą wadą tradycyjnych, aktywowanych termicznie, metod mokrego anizotropowego trawienia krzemu jest niska szybkość trawienia $V_{(100)}$, a tym samym bardzo długi czas trwania procesu trawienia. Dobór warunków prowadzenia procesu trawienia jest zwykle kompromisem technologicznym, który powinien zapewnić, w miarę możliwości, zestaw parametrów optymalnych: dostatecznie wysoką szybkość trawienia krzemu, anizotropię, selektywność i bardzo dobrą jakość (gładkość) wytrawionych powierzchni. Wzrost temperatury roztworu KOH o stężeniu 30% z 80°C do 100°C powoduje zwiększenie szybkości trawienia krzemu $V_{(100)}$ z 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ do około 2 $\mu\text{m}/\text{min}$, ale jednocześnie spadek anizotropii ($V_{(100)}/V_{(111)}$) z 40 do 33 i selektywności roztworu względem SiO_2 z 1:200 do 1:100 [25]. W pracy [55] stwierdzono, że w 44% KOH o temperaturze 80°C anizotropia procesu wynosi 300. Wiadomo [4, 52, 56, 57], że powierzchnie (100) trawione w 30% roztworze KOH o temperaturze 80°C są gładkie, a w roztworze o temperaturze 100°C

powstają soczewkowe defekty na tej powierzchni. Z kolei, obniżenie temperatury 34% roztworu KOH do 70°C powoduje spadek szybkości trawienia $V_{(100)}$ do 0,6 $\mu\text{m}/\text{min}$, jednocześnie wzrost anizotropii procesu do wartości około 66 [56, 57], a selektywności względem SiO_2 do 1:210 [25]. Jakość wytrawionych powierzchni ulega pogorszeniu, powstają liczne rozwinięcia powierzchni w kształcie piramidek, tzw. *hillock*'i [25, 58]. Dalszy spadek temperatury, powoduje obniżenie szybkości $V_{(100)}$ do 0,05 $\mu\text{m}/\text{min}$, wzrost anizotropii do 100 i selektywności względem SiO_2 do 1: 700 [25]. Wytrawione powierzchnie (100) mogą być wówczas chropowate, z licznymi *hillock*'ami [58]. Wzrost stężenia roztworu KOH do 50%, powoduje z kolei spadek szybkości trawienia $V_{(100)}$ do 0,7 $\mu\text{m}/\text{min}$ [25], wzrost anizotropii do około 50 [59] i spadek selektywności do 1:140 [25]. W podanych warunkach wytrawione powierzchnie są jednak gładkie. Zmniejszenie stężenia roztworu poniżej 30% powoduje początkowo wzrost $V_{(100)}$ do 1,2 $\mu\text{m}/\text{min}$ w 15% KOH o temperaturze 80°C [25], ale dalszy spadek stężenia obniża szybkość trawienia płaszczyzny (100) do wartości 0,35 $\mu\text{m}/\text{min}$ w 10% roztworze KOH o temperaturze 80°C [42], anizotropia maleje do około 10 [59], selektywność wzrasta do 1:650, wytrawione powierzchnie są chropowate. Selektywność procesów tradycyjnych, prowadzonych w roztworach o stężeniu od 10% do 60% i temperaturze od 30°C do 100°C, względem Si_3N_4 wynosi co najmniej 1:10000 [25].

Akceptowalne warunki anizotropowego trawienia krzemu uzyskuje się najczęściej w 30% ÷ 40% roztworach KOH o temperaturze od 80°C do 90°C. Wówczas, szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosi około 1 $\mu\text{m}/\text{min}$, anizotropia około 40, a selektywność względem SiO_2 około 1:200 [4, 25]. Literatura przedmiotu nie podaje uniwersalnych warunków trawienia. Jak wspomniano, dobór parametrów jest pozostawiony technologom. Wydaje się jednak, że można podać cechy procesów idealnych z punktu widzenia technologii mikrosystemów krzemowych. Proces idealnego, mokrego, anizotropowego trawienia krzemu dla mikromechaniki powinien charakteryzować się zestawem parametrów podanych w tabeli 3.2. W idealnym procesie, szybkość trawienia $V_{(100)}$ powinna być porównywalna z szybkością trawienia otrzymywaną w procedurach trawienia mokrego, izotropowego (~80 $\mu\text{m}/\text{min}$) [59] lub kriogenicznego trawienia RIE (*Reactive Ion Etching*) (~15 $\mu\text{m}/\text{min}$) [60], anizotropia procesu powinna wynosić około 500, tak aby możliwe było pominięcie podtrawienia ścian (111). Selektywność roztworu powinna umożliwiać stosowanie cienkich warstw maskujących SiO_2 , wystarczających do przetrawienia podłoża krzemowego „na wskroś” bez punktowych przetrawień tej warstwy, selektywność powinna więc wynosić około 1:10000. Możliwe będzie wówczas całkowite zastąpienie stosowanych, ale trudnych do późniejszego usunięcia,

warstw Si_3N_4 , przez cienkie, łatwe do wytworzenia i usunięcia warstwy SiO_2 . Idealny proces powinien przebiegać w słabych i chłodnych roztworach, co zmniejszy zanieczyszczenia osprzętu technologicznego i zwiększy bezpieczeństwo pracy personelu. Co więcej, powierzchnie (100) wytrawione w takich warunkach powinny być gładkie, lustrzane, bez defektów.

Tabela 3.2. Idealny, bardzo dobry i akceptowalny proces mokrego, anizotropowego trawienia krzem w roztworach KOH

Proces Parametr	Idealny	Bardzo dobry	Akceptowalny
Temperatura	$<50^\circ\text{C}$	80°C	$80^\circ\text{C} \div 90^\circ\text{C}$
Stężenie KOH	$<10\%$	30%	$30\% \div 40\%$
$V_{(100)}$	$k \cdot 10 \mu\text{m}/\text{min}$, $k > 1$	$10 \mu\text{m}/\text{min}$	$1 \div 1,5 \mu\text{m}/\text{min}$
Anizotropia $V_{(100)}/V_{(111)}$	>500	300	$30 \div 40$
Selektywność względem	$\text{SiO}_2 > 1:10000$, $\text{Si}_3\text{N}_4 > 1:20000$	$\text{SiO}_2 > 1:650$, $\text{Si}_3\text{N}_4 > 1:10000$	$\text{SiO}_2 \sim 1:200$, $\text{Si}_3\text{N}_4 > 1:10000$

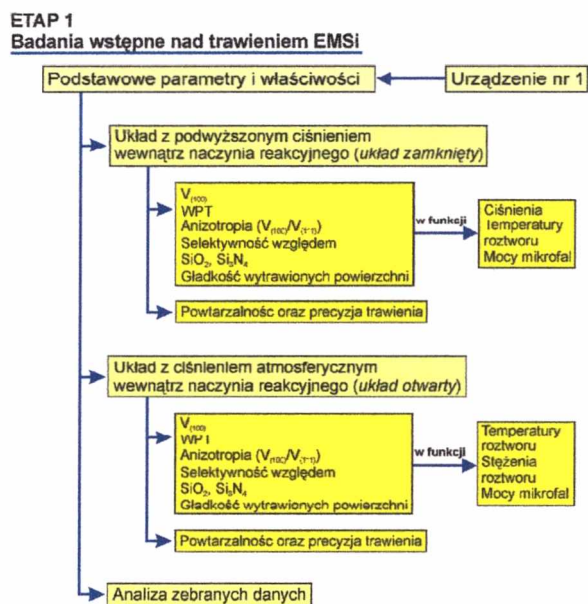
Powszechnie wiadomo, że tradycyjne, aktywowane termicznie procesy mokrego, anizotropowego trawienia krzemu nie spełniają wymagań stawianych procesom idealnym. Poszukiwane są nowe, alternatywne dla procesów tradycyjnych, metody trawienia krzemu, których parametry oraz właściwości będą odpowiadać postawionym warunkom. Zgodnie z тезami zawartymi w niniejszej pracy, procesem idealnym lub zbliżonym do idealnego, może być trawienie EMSi. Konieczne jest zbadanie szczegółowe właściwości tego procesu, prowadzonego z zastosowaniem roztworów KOH o różnym stężeniu i temperaturze, oraz określenie ram wykorzystania nowej metody trawienia w praktyce technologicznej.

3.2. Plan oraz zakres prac badawczych

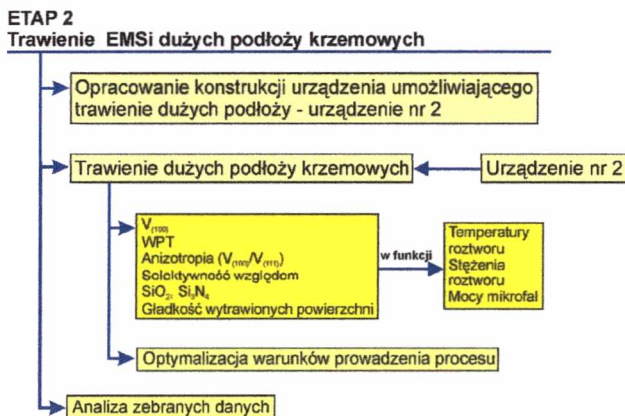
Plan zrealizowanych prac badawczych przedstawiono na rysunku 3.2. Składa się on z dwóch głównych etapów, obejmujących badania właściwości trawienia EMSi dla małych próbek (etap 1) oraz opracowanie i wykonanie urządzenia umożliwiającego trawienie dużych podłoży krzemowych, wraz z określeniem właściwości trawienia EMSi prowadzonego w tym urządzeniu (etap 2).

Zakres prac technologicznych to między innymi badanie wpływu ciśnienia, temperatury oraz stężenia roztworu wodnego KOH i mocy stosowanych mikrofal na szybkość trawienia, anizotropię, selektywność i jakość (morfologię) wytrawionych powierzchni. W badaniach, każdą z prób trawienia powtórzono kilkakrotnie, wykonano łącznie około 200 prób trawienia.

a)



b)

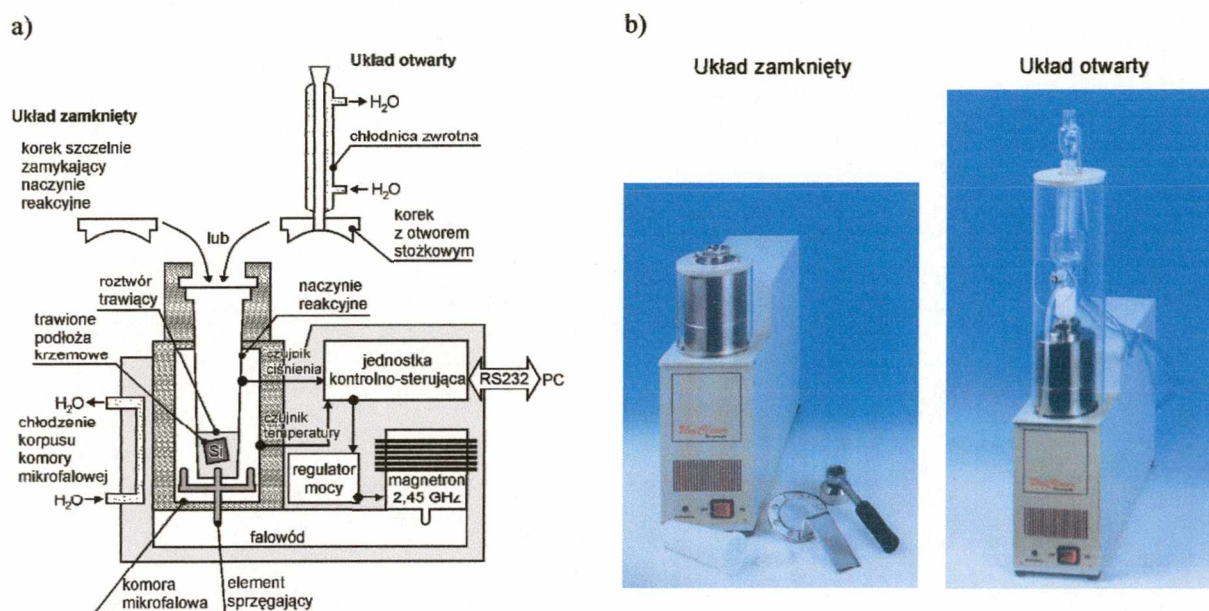


Rys. 3.2. Plan prac badawczych: a) etap 1, b) etap 2

3.3. Charakteryzacja trawienia EMSi

3.3.1. Badania wstępne: podstawowe parametry i właściwości procesu

Wstępne badania trawienia EMSi przeprowadzono, wykorzystując mineralizator mikrofalowy UniClever™ firmy Plazmatronika (Wrocław) [61]. Urządzenie to umożliwiało prowadzenie procesów pod podwyższonym ciśnieniem (naczynie reakcyjne szczelnie zamknięte – układ zamknięty) lub przy ciśnieniu atmosferycznym (naczynie reakcyjne otwarte – układ otwarty) (rys. 3.3). Prace te przeprowadzono stosując małe próbki krzemowe.



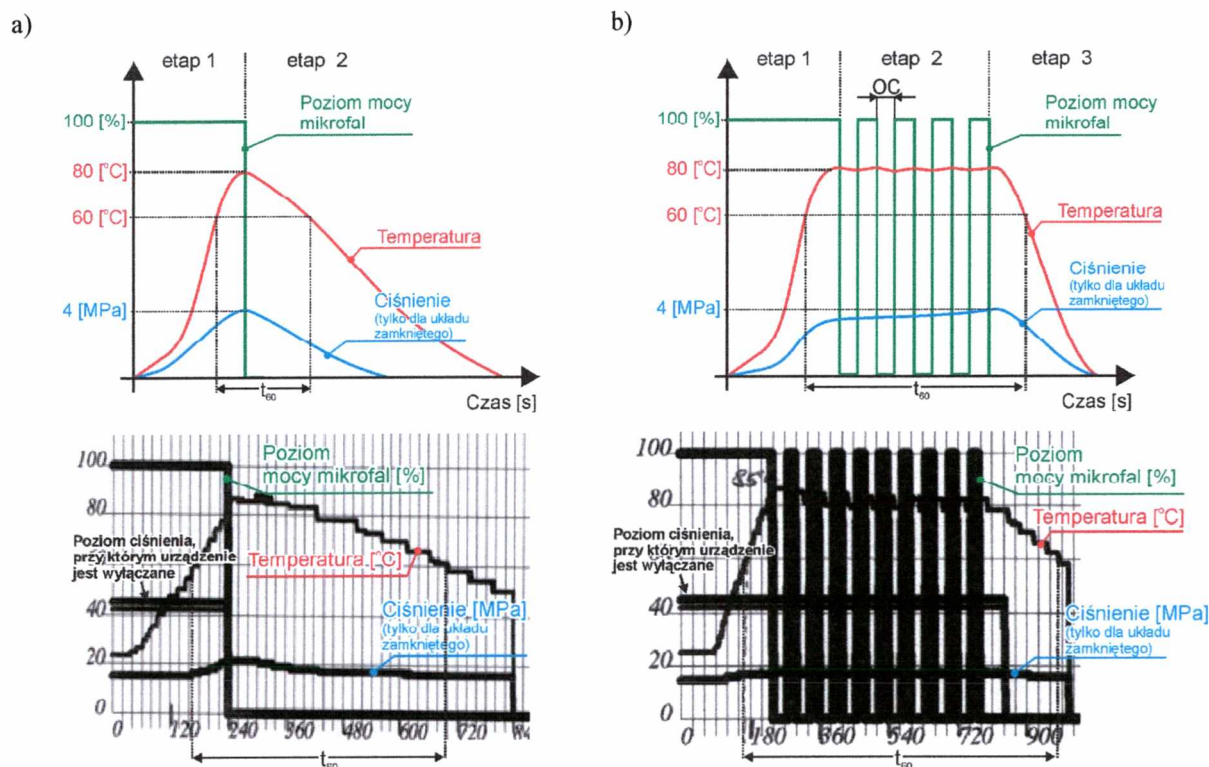
Rys. 3.3. Urządzenie do mokrego, mikrofalowego roztwarzania próbek stałych wykorzystywane w badaniach nad trawieniem EMSi: a) schemat, b) wygląd stanowiska laboratoryjnego, układ zamknięty - po lewej, układ otwarty - po prawej

Zastosowane urządzenie było wyposażone w źródło mikrofal (magnetron) o częstotliwości 2,45 GHz i znamionowej mocy maksymalnej 100 W, regulowanej w zakresie od 10% do 100%. Korpus komory mikrofalowej chłodzono wodą, co umożliwiało chłodzenie roztworu w czasie napromieniowania i jego szybkie schładzanie po zakończeniu napromieniowania. Naczynie reakcyjne wykonano z materiału dielektrycznego, odpornego chemicznie o małej absorpcji mikrofal (Hostaflon®, fluoropolimer firmy 3M, USA). Urządzenie wyposażono w złącze RS232 umożliwiające podłączenie komputera klasy PC z zainstalowanym oprogramowaniem, umożliwiającym sterowanie i kontrolę pracy urządzenia oraz rejestrację parametrów procesu podczas trawienia – mocy mikrofal, temperatury

roztworu oraz ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego (w przypadku procesów prowadzonych w układzie zamkniętym).

W badaniach wykorzystywano próbki krzemowe o wymiarach 10 x 10 mm², jednostronnie polerowane, typu n, 2-5 Ωcm (podłoża wyprodukowane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie). Na podłoża te naniesiono, w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie, dwuwarstwę maskującą SiO₂/Si₃N₄ LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapour Deposition*) o całkowitej grubości 350 nm. W niektórych próbach trawienia stosowano warstwę maskującą termicznego (1150°C) tlenku krzemu o grubości 1,5 μm, wytworzonego w pracach własnych. Na powierzchni podłoża krzemowego uformowano w procesie fotolitografii standardowej okna o wymiarach 1500 x 1500 μm², zorientowane zgodnie z kierunkiem krystalograficznym <110> [62].

Trawienie EMSi przebiegało w dwóch lub trzech etapach (rys. 3.4). W procesie dwuetapowym, roztwór trawiący podgrzewano do zadanej temperatury, stosując napromieniowanie roztworu mikrofalami o stałym lub zmiennym w czasie poziomie mikrofal (etap 1). W układzie zamkniętym następował wówczas wzrost ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego. Następnie, wyłączano mikrofałę, roztwór trawiący schładzano do temperatury otoczenia (etap 2). W procesie trójetapowym, po zagrzaniu roztworu mikrofalami (o stałym w czasie poziomie (etap 1)), temperaturę roztworu stabilizowano, stosując impulsowe włączanie i wyłączanie mikrofal, z odstępem czasowym OC (etap 2). Następnie, tak jak w procesie dwuetapowym, wyłączano mikrofałę (etap 3).



Rys. 3.4. Podstawowe parametry trawienia EMSi w funkcji czasu, u góry - ilustracja graficzna, u dołu - przebieg rzeczywisty: a) w procesie dwuetapowym (próba nr 4), b) w procesie trójetapowym (próba nr 25)

Objętość napromieniowanego mikrofalami roztworu wynosiła 30 ml. Roztwór wymieniano po każdym trawieniu, próbki płukano w wodzie dejonizowanej ($\rho=18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) i suszono w strumieniu azotu. Głębokość wytrawienia krzemu mierzono z dokładnością $\pm 1 \mu\text{m}$ za pomocą głębokościomierza Mitutoyo FB110B. Przy obliczaniu wartości szybkości trawienia $V_{(100)}$ przyjęto, że poniżej temperatury 60°C , trawienie płaszczyzny (100) przebiegało z pomijalnie małą szybkością (tak jak ma to miejsce w przypadku procesów tradycyjnych [25]) i pod uwagę brano tylko czas, w którym temperatura roztworu była powyżej 60°C (t_{60}). Założenie to wprowadzało kilkuprocentowy błąd wyznaczenia szybkości trawienia, ale było niezbędne ze względu na nieokreśloną wartość szybkości trawienia $V_{(100)}$ w pierwszym etapie procesu, czyli napromieniowaniu mikrofalami roztworu o temperaturze poniżej 60°C . Temperaturę roztworu w czasie trawienia określano dla każdej próby jako wartość średnią arytmetyczną, ważoną. W celu porównania uzyskanych w trawieniu EMSi szybkości trawienia $V_{(100)}$ oraz morfologii wytrawionych powierzchni (100) do właściwości procesów tradycyjnych, wykonano trawienie, przy ciśnieniu atmosferycznym, podłoża krzemowych o takich samych parametrach jak podłoża stosowane w trawieniu EMSi, w roztworach KOH o stężeniu od 15% do 40% o temperaturze od 60°C do 100°C (tabela 3.3).

Stwierdzono, że wyniki trawienia tradycyjnego były zbliżone do danych literaturowych [4, 25].

Tabela 3.3. Szybkość trawienia płaszczyzny (100) w roztworach KOH – prace własne

Temperatura Stężenie	V ₍₁₀₀₎ [μm/min]				
	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
15 % (3M)	0,3	0,4	0,84	1,48	2,57
23% (5 M)	0,27	0,43	0,82	1,43	2,5
30% (7 M)	0,28	0,49	0,89	1,58	2,8
40% (10 M)	0,3	0,5	0,83	1,39	2,3

Następnie, wykonywano zdjęcia wybranych wytrawionych wzorów oraz powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) lub mikroskopu optycznego. Z analizy zależności geometrycznych wytrawionych wzorów określano anizotropię trawienia. Oceniano gładkość wytrawionych powierzchni. Selektowność procesu względem warstw maskujących wyznaczono dla SiO₂, określając grubość tej warstwy po procesie trawienia, stosując metodę barw interferencyjnych [63], a względem SiO₂/Si₃N₄, stosując inne metody interferencyjne*.

Charakteryzację trawienia EMSi przeprowadzono, stosując moc mikrofal $P_{\mu f}$ rzeczywiście zaabsorbowanych przez roztwór trawiący. Założono, że $P_{\mu f}$, odpowiadająca mocy potrzebnej do zagrzania wody do określonej temperatury można wyznaczyć z prostoliniowego odcinka przebiegu charakterystyki temperaturowej w funkcji czasu (rys. 3.4), stosując równanie (3.1) [64]:

$$P_{\mu f} = \frac{C_p * \Delta T * m}{t} \text{ [W]}, \quad (3.1)$$

gdzie: C_p – ciepło właściwe wody ($4200 \frac{\text{W} * \text{s}}{\text{kg} * \text{K}}$), ΔT – różnica między temperaturą, do której zagrzano ciecz a temperaturą początkową [K], m - masa grzanej cieczy [kg], t – czas ogrzewania cieczy [s].

Stwierdzono, że dla najwyższego poziomu mocy mikrofal (100%), $P_{\mu f}$ wynosiła około 45 W, a dla 80% $P_{\mu f} \approx 36$ W.

* Wyniki pomiarów zostały wykonane oraz udostępnione przez grupę prof. W. Benecke z Institut für MikroSensoren, -Aktuatoren und -Systeme (IMSAS) w Bremen (Niemcy).

3.3.1.1. Układ zamknięty

Przeprowadzono 25 prób trawienia krzemu, w 40% (10M) roztworze KOH, metodą EMSi, w układzie z podwyższonym ciśnieniem wewnątrz naczynia reakcyjnego, w zakresie ciśnień od 1,5 MPa do 3,6 MPa i temperatury roztworu od 70°C do 110°C.

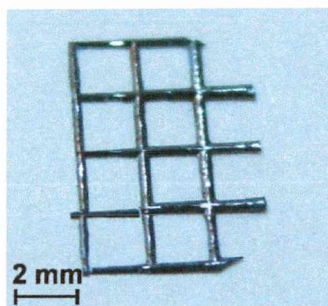
Stwierdzono, zgodnie z oczekiwaniami, że szybkość trawienia krzemu $V_{(100)}$ uległa znacznemu zwiększeniu w porównaniu do procesów tradycyjnych. Wybrane przykłady niezwykle szybkich procesów trawienia EMSi (parametry, wykresy opisujące przebieg mocy mikrofal napromieniowujący roztwór ($P_{\mu f}$), temperatury roztworu (T) oraz ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego (p) w czasie trwania procesu) zestawiono w tabeli 3.4. Dla próbki nr 1 otrzymano szybkość trawienia $V_{(100)} > 100 \mu\text{m/min}$, w czasie kilku minut nastąpiło całkowite roztrawienie próbki. W próbach nr 2 i 4 szybkość $V_{(100)}$ wynosiła około $50 \div 60 \mu\text{m/min}$, a próbki przetrawione były „na wylot” w czasie kilkunastominutowego procesu (rys. 3.5). Bardzo wysoka szybkość trawienia powodowała powstawanie deformacji wzoru. Stwierdzono jednak, że proces był nietechnologiczny z uwagi na brak technicznych możliwości kontroli parametrów trawienia, które było zbyt szybkie.

Tabela 3.4. Wybrane procedury - niezwykle szybkie trawienie EMSi, układ zamknięty

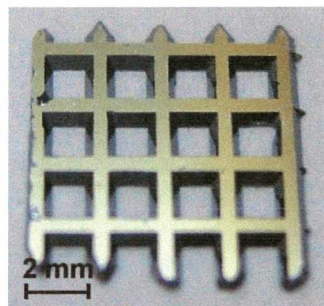
Nr próbki	Warunki procesu	$P_{\mu f}$, T, p w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m/min}$]
1	Moc mikrofal: 5 min 100% $P_{\mu fmax}$, 5 min 40% $P_{\mu fmax}$ Maksymalna temperatura: 120°C Średnia temperatura: 110°C Maksymalne ciśnienie: 2,3 MPa Czas trawienia t_{60} : 7 minut		~ 100
2	Moc mikrofal: 5 min 90% $P_{\mu fmax}$, 2 min 38% $P_{\mu fmax}$ Maksymalna temperatura: 104°C Średnia temperatura: 88°C Maksymalne ciśnienie: 2,2 MPa Czas trawienia t_{60} : 11 min 45 s		~ 60

Nr próbki	Warunki procesu	$P_{\mu f}$, T, p w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]
4	Moc mikrofal: 7 min 80% $P_{\mu f\text{max}}$ Maksymalna temperatura: 105°C Średnia temperatura: 83°C Maksymalne ciśnienie: 2,5 MPa Czas trawienia t_{60} : 12 min		~ 50

a)



b)



Rys. 3.5. Przykłady próbek wytrawionych „na wylot”, bardzo szybkie trawienie EMSi, układ zamknięty:

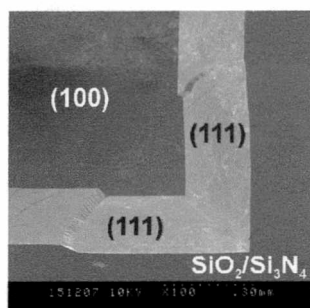
a) próbka nr 2, $V_{(100)} \approx 60 \mu\text{m}/\text{min}$, b) próbka nr 4, $V_{(100)} \approx 50 \mu\text{m}/\text{min}$

Zmniejszenie szybkości trawienia otrzymano dobierając czas i poziom mocy mikrofal napromieniowujących roztwór trawiący (tabela 3.5). Otrzymano anizotropowo wytrawione wzory, z prawidłowo ukształtowanymi płaszczyznami (111) i (100) (rys. 3.6a). Stwierdzono, że niektóre procesy prowadzone pod ciśnieniem powyżej 3 MPa i w roztworach o temperaturze powyżej 100°C (np. proces nr 9) były nadal zbyt szybkie i mało kontrolowalne. Co więcej, powstawały wówczas liczne przetrawienia i punktowe uszkodzenia warstwy maskującej, prowadzące, między innymi, do zniekształcenia trawionego wzoru (rys. 3.6b).

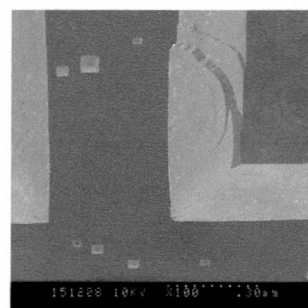
Tabela 3.4. Wybrane procedury - szybkie trawienie EMSi, układ zamknięty

Nr próbki	Warunki procesu	$P_{\mu f}$, t, p w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]
9	Moc mikrofal: 4 min 100% $P_{\mu f\text{max}}$ Maksymalna temperatura: 128°C Średnia temperatura: 106°C Maksymalne ciśnienie: 3,6 MPa Czas trawienia t_{60} : 7,5 min		45
12	Moc mikrofal: 4 min 100% $P_{\mu f\text{max}}$ Maksymalna temperatura: 88°C Średnia temperatura: 77°C Maksymalne ciśnienie: 2,5 MPa Czas trawienia t_{60} : 9 min		35
14	Moc mikrofal: 5 min 5 s 80% $P_{\mu f\text{max}}$ Maksymalna temperatura: 78°C Średnia temperatura: 70°C Maksymalne ciśnienie: <1,5 MPa Czas trawienia t_{60} : 6 min 40 s		11

a)



b)

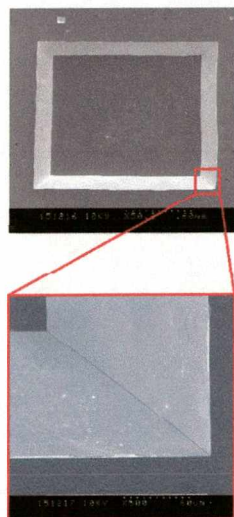


Rys. 3.6. Szybkie trawienie EMSi, układ zamknięty (próba nr 9): a) anizotropowo wytrawiony wzór – widoczne prawidłowo ukształtowane płaszczyzny (100) oraz (111), b) zniekształcenia trawionego wzoru oraz lokalne przetrzawienia warstwy $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ w zbyt szybkim procesie trawienia, zdjęcia SEM x100

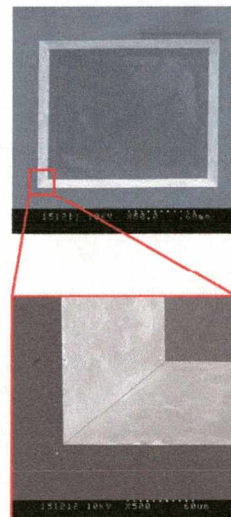
Obniżenie temperatury roztworu do około 77°C i ciśnienia do 2,5 MPa (próba nr 12) spowodowało spadek wartości $V_{(100)}$ do 35 $\mu\text{m}/\text{min}$ oraz poprawę jakości trawienia. Widoczne były jednak uszkodzenia warstwy maskującej $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (rys. 3.7a). Dalsze obniżenie ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego (próba nr 14) spowodowało spadek

szybkości trawienia $V_{(100)}$ do około $11 \mu\text{m}/\text{min}$, trawienie przebiegało bez zniekształcenia trawionego wzoru lub punktowych uszkodzeń warstwy maskującej (rys. 3.7b).

a)

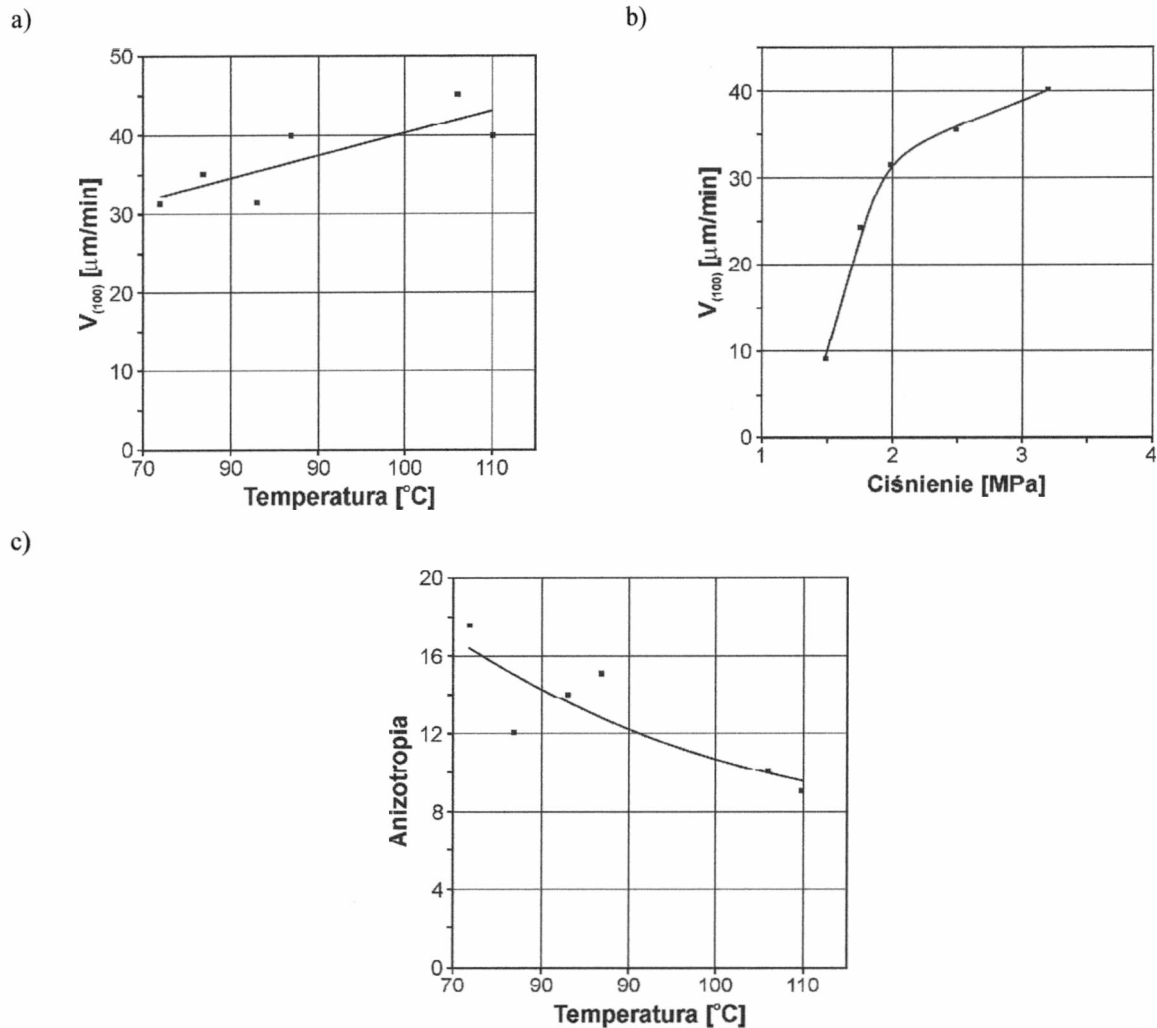


b)



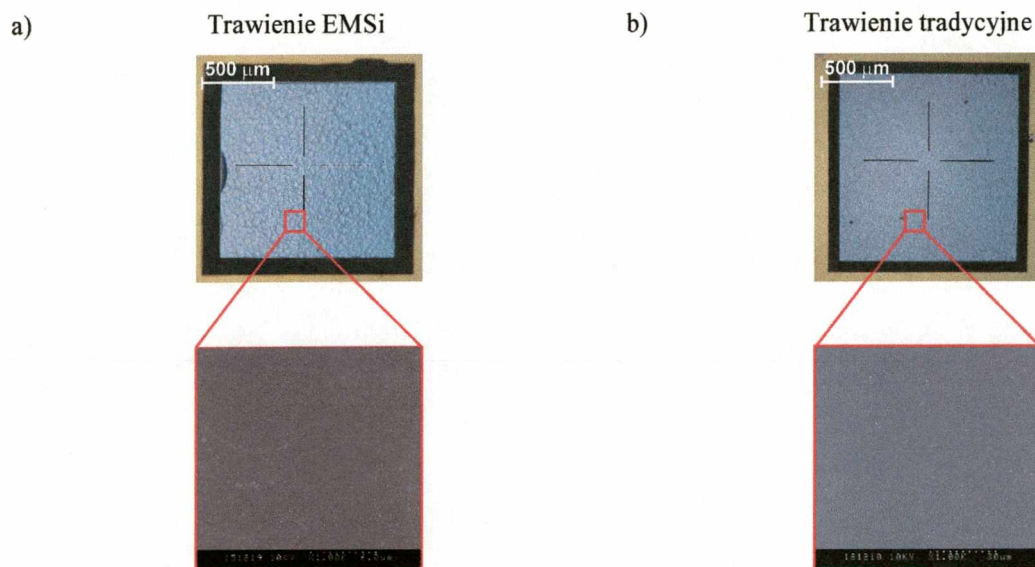
Rys. 3.7. Szybkie trawienie EMSi, układ zamknięty: a) próbka nr 12, $V_{(100)}=35 \mu\text{m}/\text{min}$, b) próbka nr 14, $V_{(100)}=11 \mu\text{m}/\text{min}$, zdjęcia SEM u góry x50, u dołu x500

Szybkość trawienia powierzchni (100) w procesie EMSi zależała od temperatury roztworu i ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego (rys. 3.8). Jednoznaczne określenie przyspieszenia szybkości trawienia EMSi w układzie zamkniętym, w stosunku do procesów tradycyjnych, bez obecności mikrofal, było niemożliwe ze względu na dodatkowy parametr trawienia, jakim było ciśnienie wewnątrz naczynia reakcyjnego. Szacunkowy wzrost $V_{(100)}$ w stosunku do procesów tradycyjnych prowadzonych przy ciśnieniu atmosferycznym, w 40% roztworze KOH o temperaturze od 60°C do 100°C (wg. prac własnych), wynosił od 10 do 60 razy i był najwyższy w roztworach o niskiej temperaturze. Anizotropia procesów była znacznie mniejsza w porównaniu z anizotropią procesów tradycyjnych, zwłaszcza w roztworach o wysokiej temperaturze (rys. 3.8c). Selektywność roztworu trawiącego względem warstwy maskującej wykonanej z $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ wynosiła od 1:1500 w roztworze o temperaturze 110°C do 1:16000 w 70°C .



Rys. 3.8. Trawienie EMSi w 40% roztworze KOH, układ zamknięty: a) szybkość trawienia płaszczyzny (100) ($V_{(100)}$) w funkcji temperatury dla ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego powyżej 1,5 MPa, b) szybkość trawienia płaszczyzny $V_{(100)}$ w funkcji ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego dla zakresu temperatur roztworu od 80°C do 90°C, c) anizotropia trawienia w funkcji temperatury roztworu dla ciśnienia poniżej 1,5 MPa

Jakość szybko trawionych ($V_{(100)}=35 \mu\text{m}/\text{min}$) powierzchni (100) w 40% roztworze KOH o temperaturze 77°C i pod ciśnieniem 2,5 MPa była gorsza od jakości powierzchni wytrawionej w procesie tradycyjnym (rys. 3.9). Zdjęcia powierzchni (100) wykonane za pomocą mikroskopu optycznego w świetle spolaryzowanym, ujawniły soczewkowe defekty wytrawionej w procesach trawienia EMSi powierzchni, słabo widoczne na zdjęciach wykonanych mikroskopem skaningowym.



Rys. 3.9. Anizotropowo wytrawiony w 40% roztworze KOH wzór oraz powierzchnia (100): a) trawienie EMSi w układzie zamkniętym ($V_{(100)}=35 \mu\text{m}/\text{min}$, 2,5 MPa, 77°C), b) trawienie tradycyjne ($V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$, 80°C), u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - zdjęcia SEM x1000

W układzie do ciśnieniowego trawienia EMSi szybkość trawienia była niepowtarzalna. Dla 40% roztworów KOH napromieniowanych mikrofalami przez ten sam czas (4 min, 100% mocy mikrofal), w próbie nr 9 uzyskano szybkość trawienia $V_{(100)}=45,3 \mu\text{m}/\text{min}$ (106°C, 3,6 MPa), podczas gdy w próbie nr 12 szybkość $V_{(100)}$ wynosiła 35,3 $\mu\text{m}/\text{min}$ (77°C, 2, MPa), a więc o 22% mniej. Stwierdzono, że trawienie EMSi prowadzone w układzie z podwyższonym ciśnieniem charakteryzowało się wysoką szybkością trawienia i małą anizotropią. Szybkość trawienia uzależniona była od temperatury roztworu trawiącego i przede wszystkim od ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego. Proces był niekontrolowalny i nietechnologiczny, co uniemożliwiało precyzyjne formowanie struktur mikromechanicznych. Silna zależność szybkości trawienia od ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego wymuszała precyzyjną kontrolę tego ciśnienia, co było technicznie niemożliwe w stosowanym urządzeniu*. Wysokie temperatury roztworu i ciśnienia powodowały, że proces ten był niebezpieczny dla personelu obsługującego urządzenie. Trawienie EMSi prowadzone w układzie zamkniętym, pomimo niezwykle wysokich szybkości trawienia nie odnotowywanych do tej pory w literaturze przedmiotu, nie spełniało wymagań stawianych procesom idealnym. Wydaje się, że zmniejszenie ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego, aż do ciśnienia atmosferycznego, spowoduje prawdopodobnie spadek szybkości trawienia krzemu, ale poprawi się

* Wydaje się jednak, że odpowiednie zmiany konstrukcyjne w stosowanym urządzeniu, umożliwią kontrolowanie ciśnienia, pod którym prowadzony jest proces trawienia, co spowoduje, że trawienie EMSi w układzie zamkniętym będzie technologiczne. Zagadnienia te nie były jednak rozwijane i będą prawdopodobnie tematem przyszłych prac.

technologiczność trawienia. Dalsze próby trawienia prowadzono więc w układzie otwartym, przy ciśnieniu atmosferycznym.

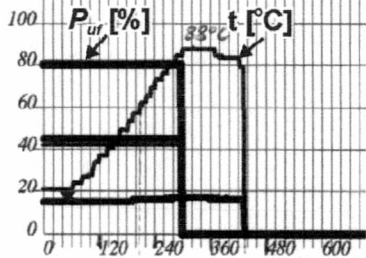
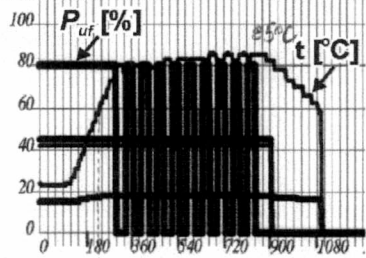
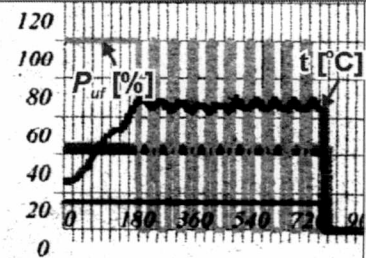
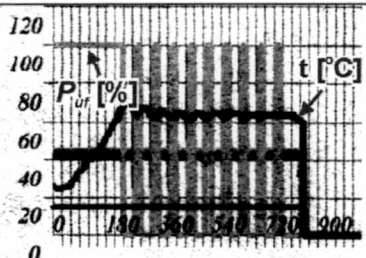
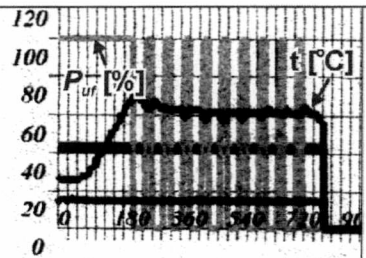
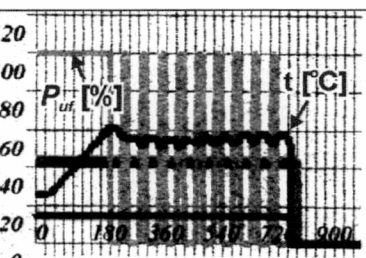
3.3.1.2. Układ otwarty

Przeprowadzono 50 prób trawienia EMSi w układzie z naczyniem reakcyjnym połączonym przez chłodnicę zwrotną z atmosferą, dla temperatur roztworu trawiącego od 60°C do 100°C i stężeń roztworu od 15% (3M) do 40% (10M) KOH.

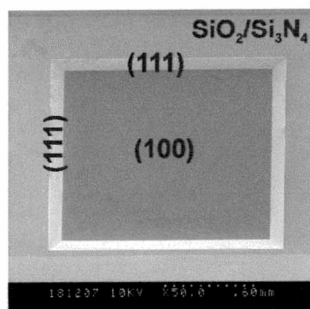
Trawienie EMSi w układzie otwartym scharakteryzowano określając szybkość trawienia płaszczyzny (100), anizotropię i selektywność procesu oraz morfologię wytrawionych powierzchni, w zależności od mocy mikrofal napromieniowujących roztwór, temperatury oraz stężenia roztworu KOH. Dodatkowo, wyznaczano współczynnik przyspieszenia trawienia WPT, określony jako stosunek szybkości trawienia $V_{(100)}$ w procesie EMSi do szybkości $V_{(100)}$, uzyskanych w procesach tradycyjnych, prowadzonych w roztworach o tej samej temperaturze i stężeniu, przy ciśnieniu atmosferycznym.

Wybrane przykłady trawienia EMSi w układzie otwartym przedstawiono w tabeli 3.7. W próbie nr 26, która była procesem dwuetapowym, trwającym kilka minut, otrzymano najwyższą szybkość trawienia płaszczyzny (100) ($V_{(100)}=11 \mu\text{m}/\text{min}$, 40% roztwór KOH, 80°C). Proces ten miał charakter anizotropowy z prawidłowo ukształtowanymi płaszczyznami (100) i (111) (rys. 3.10a) oraz, typowym dla procesów anizotropowych, podtrawieniem warstwy maskującej (rys. 3.10b). W próbie nr 29, która była procesem trójetapowym, trwającym kilkanaście minut, szybkość trawienia $V_{(100)}$ zmalała i wynosiła 8,8 $\mu\text{m}/\text{min}$. Dalsze próby, ze względu na dążenie do uformowania głębokich (kilkaset mikrometrów) wytrawień krzemu, prowadzono, stosując trójetapowy proces trawienia EMSi. Obniżenie temperatury 40% roztworu KOH do 69°C nie zmieniło znacznie szybkości trawienia $V_{(100)}$ (próba nr 39, $V_{(100)}=8,4 \mu\text{m}/\text{min}$). W próbach nr 34, 36, 38 zmieniano stężenie roztworu KOH, z 30% do 15%, temperaturę roztworu utrzymywano poniżej 70°C. Stwierdzono spadek szybkości trawienia z 8,4 $\mu\text{m}/\text{min}$ do 5,1 $\mu\text{m}/\text{min}$.

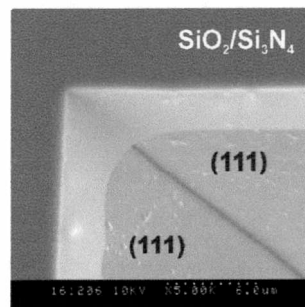
Tabela 3.7. Wybrane procedury - trawienie EMSi, układ otwarty

Nr próbki	Warunki procesu	P_{uf} , t w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
26	Roztwór: 40% KOH Aktywacja procesu: 5 min 80% P_{ufmax} Maksymalna temperatura: 88°C Średnia temperatura: 80°C Czas trawienia t_{60} : 3 min 40 s		11	11
29	Roztwór: 40% KOH Aktywacja procesu: 5 min 80% P_{ufmax} , (40 s 0% P_{ufmax} , 30 s 80% P_{ufmax}) x 9 Maksymalna temperatura: 85°C Średnia temperatura: 78°C Czas trawienia t_{60} : 15 min 30 s		8,8	11
39	Roztwór: 40% KOH Aktywacja procesu: 4 min 100% P_{ufmax} , (40 s 0% P_{ufmax} , 20 s 100% P_{ufmax}) x 9 Maksymalna temperatura: 69°C Średnia temperatura: 67°C Czas trawienia t_{60} : 10 min 15 s		8,4	17
34	Roztwór: 30% KOH Aktywacja procesu: 4 min 100% P_{ufmax} , (40 s 0% P_{ufmax} , 20 s 100% P_{ufmax}) x 9 Maksymalna temperatura: 68°C Średnia temperatura: 62°C Czas trawienia t_{60} : 10 min 30 s		6,8	22
36	Roztwór: 23% KOH Aktywacja procesu: 4 min 100% P_{ufmax} , (40 s 0% P_{ufmax} , 20 s 100% P_{ufmax}) x 9 Maksymalna temperatura: 70°C Średnia temperatura: 66°C Czas trawienia t_{60} : 10 min 30 s		5,9	14
38	Roztwór: 15% KOH Aktywacja procesu: 4 min 100% P_{ufmax} , (40 s 0% P_{ufmax} , 20 s 100% P_{ufmax}) x 9 Maksymalna temperatura: 70°C Średnia temperatura: 68°C Czas trawienia t_{60} : 10 min 15 s		5,1	11

a)



b)

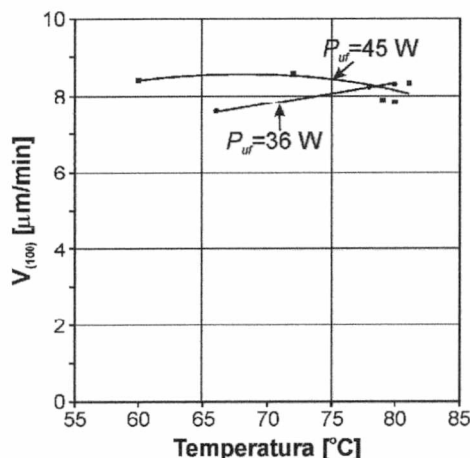


Rys. 3.10. Trawienie EMSi, układ otwarty (próbka nr 26): a) anizotropowo wytrawiony wzór, szybkość trawienia $V_{(100)}=11 \mu\text{m}/\text{min}$ w 40% roztworze KOH o temperaturze 80°C , b) naroże anizotropowo wytrawionego wzoru z charakterystycznym podtrawieniem warstwy maskującej, zdjęcia SEM x50 i x5000

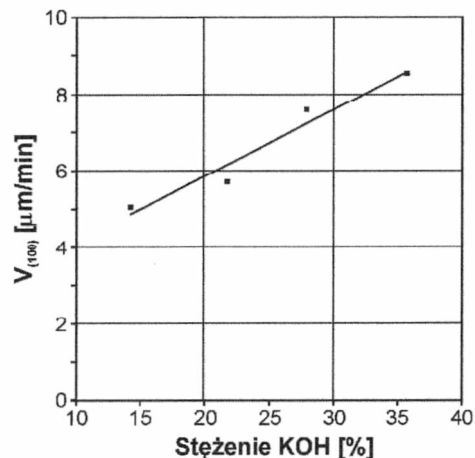
Zależność szybkości trawienia $V_{(100)}$ od temperatury i stężenia roztworu trawiącego przedstawiono na rysunku 3.11. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ dla $P_{\mu f}=45 \text{ W}$ i 40% roztworu KOH o temperaturze od 60°C do 80°C wynosiła około $8 \mu\text{m}/\text{min}$. Podobną wartość $V_{(100)}$ otrzymano dla $P_{\mu f}=36 \text{ W}$, co było pewnym zaskoczeniem, ponieważ spodziewano się proporcjonalnego do mocy spadku szybkości trawienia.

Szczególną cechą trawienia EMSi, nie spotykaną w procesach tradycyjnych [25], była słaba zależność szybkości $V_{(100)}$ od temperatury roztworu, co było najprawdopodobniej wynikiem aktywacji mikrofalowej roztworu trawiącego, przeważającej nad aktywacją temperaturową. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ była proporcjonalna do stężenia roztworu trawiącego, co było również unikatową - w porównaniu do metod tradycyjnych [25, 36, 42, 43] - właściwością trawienia EMSi. Najniższą szybkość trawienia uzyskano dla 15% roztworu KOH i wynosiła ona około $5 \mu\text{m}/\text{min}$ dla chłodnego roztworu (60°C). Najwyższą szybkość $V_{(100)}$ uzyskano w 40% roztworze KOH.

a)



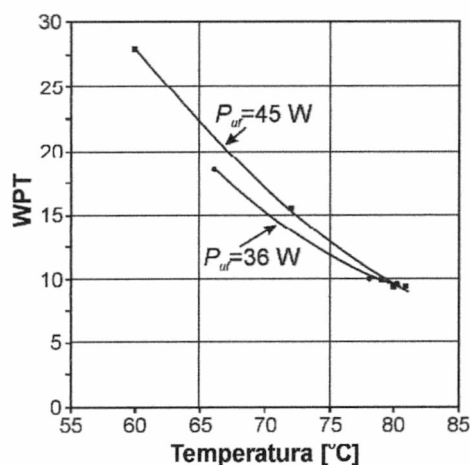
b)



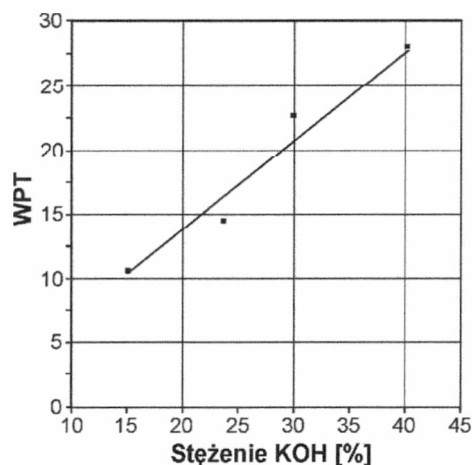
Rys. 3.11. Trawienie EMSi, układ otwarty - szybkość trawienia płaszczyzny (100): a) w funkcji temperatury 40% roztworu KOH dla dwóch poziomów mocy mikrofal napromieniowujących roztwór trawiący, b) w funkcji stężenia roztworu trawiącego w zakresie temperatur roztworu od 60°C do 70°C dla $P_{\mu f}=45$ W

Przyspieszenie trawienia w nowej metodzie, w stosunku do procesów tradycyjnych, prowadzonych w tych samych warunkach, bez obecności pola mikrofalowego, wynosiło od 9 do 28 razy. Współczynnik WPT zależał od temperatury i stężenia roztworu trawiącego (rys. 3.12). Zmiana mocy mikrofal napromieniowujących roztwór nieznacznie wpływała na przyspieszenie trawienia. Maksymalną wartość WPT (28) otrzymano w 40% roztworach KOH o temperaturze 60°C dla $P_{\mu f}=45$ W.

a)

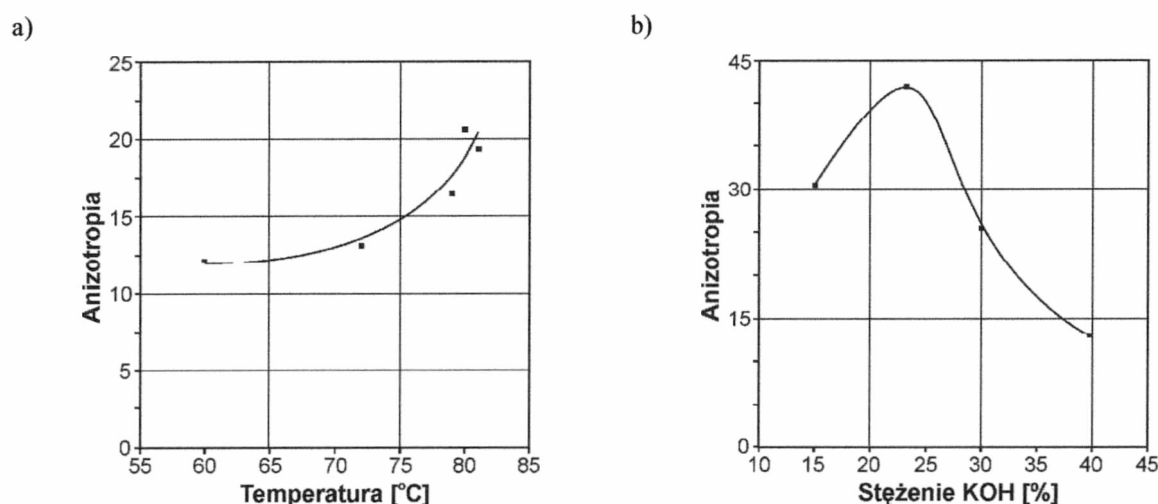


b)



Rys. 3.12. Trawienie EMSi, układ otwarty - współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT): a) dla 40% roztworu KOH, w funkcji temperatury roztworu dla dwóch mocy mikrofal napromieniowujących ten roztwór, b) w funkcji stężenia roztworu trawiącego dla $P_{\mu f}=45$ W i zakresu temperatur od 60°C do 70°C

Anizotropia trawienia EMSi, w roztworach o stężeniu od 15% do 40% i o temperaturze od 60°C do 70°C, wynosiła od 15 do około 40 i uzależniona była od temperatury oraz stężenia roztworu trawiącego (rys. 3.13). Maksymalną anizotropię (42) otrzymano w 23% roztworze KOH o temperaturze 70°C. Anizotropia trawienia wspomaganego mikrofalami w układzie otwartym była mniejsza od anizotropii charakteryzującej procesy tradycyjne [25, 59]. Wzrost temperatury roztworu trawiącego powodował wzrost anizotropii, odwrotnie niżeli miało to miejsce w procesach tradycyjnych [25].



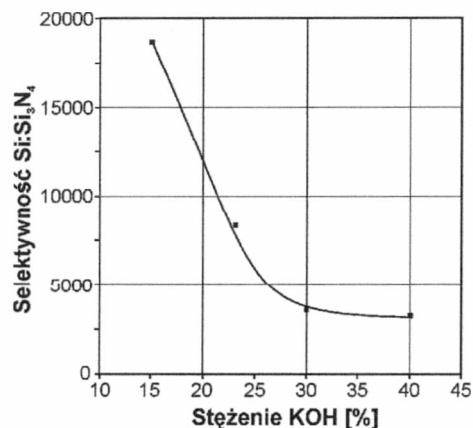
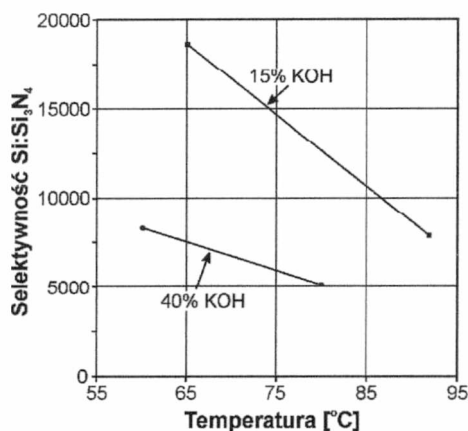
Rys. 3.13. Trawienia EMSi, układ otwarty – anizotropia trawienia: a) w funkcji temperatury 40% roztworu KOH dla $P_{\mu f}=45$ W, b) w funkcji stężenia roztworu KOH w zakresie temperatur od 60°C do 70°C i dla $P_{\mu f}=45$ W

Selektywność roztworów KOH wyznaczono dla warstw maskujących $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ i SiO_2 (rys. 3.14). Najwyższą selektywność roztworu względem warstw azotkowych otrzymano w 15% roztworze KOH o temperaturze 60°C i wynosiła ona 1:18750 (rys. 3.14a). Wzrost temperatury i stężenia roztworu trawiącego powodował spadek selektywności do około 1:3200 w 40% roztworze KOH o temperaturze 80°C. Selektywność roztworu względem SiO_2 była najwyższa w roztworach o niskim stężeniu i temperaturze (15% KOH, 60°C) i wynosiła wówczas około 1:350. Wraz ze wzrostem stężenia i temperatury roztworu trawiącego selektywność malała, osiągając wartość minimalną, 1:180, w 40% roztworze KOH o temperaturze 100°C. W warunkach takich zaobserwowano liczne punktowe uszkodzenia i przetrawienia warstwy SiO_2 (rys. 3.15).

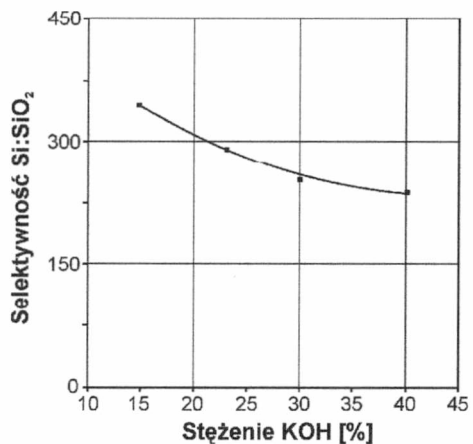
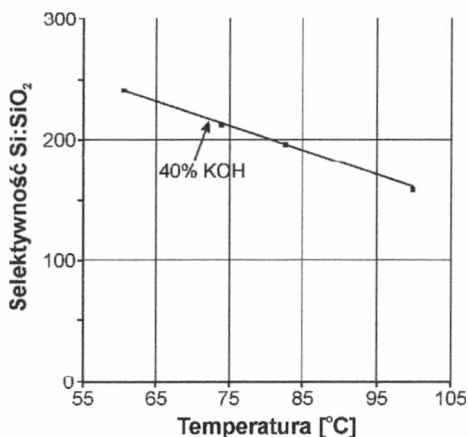
Stwierdzono, że warstwa $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ o całkowitej grubości 350 nm umożliwiała przetrawienie „na wskroś” płytki krzemowej o grubości 380 μm , w roztworach o stężeniu od 15% do 40% KOH i o temperaturze od 60°C do 100°C, bez uszkodzeń i przetrawień tej warstwy.

Minimalna grubość warstwy SiO_2 , umożliwiającą przetrawienie podłoża krzemowego o grubości $380\text{ }\mu\text{m}$ „na wskroś”, w 30% roztworze KOH o temperaturze niższej od 90°C , wynosiła co najmniej $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Zaskakującym zjawiskiem był znaczny spadek selektywność trawienia EMSi, w 40% roztworze KOH o temperaturze około 80°C , względem warstw $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ (1:3200) w porównaniu do procesów tradycyjnych (1:10000) [25], podczas gdy, w takich samych warunkach, selektywność trawienia EMSi względem warstw SiO_2 (1:180) pozostała zbliżona do procesów tradycyjnych (1:200) [25].

a)



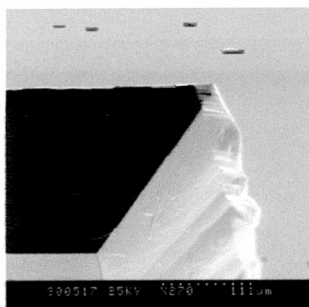
b)



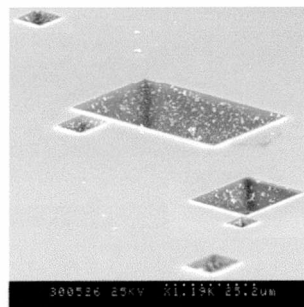
Rys. 3.14. Trawienie EMSi, układ otwarty - selektywność roztworów względem warstw maskujących w funkcji temperatury i stężenia KOH (o temperaturze w zakresie od 65°C do 75°C), $P_{\text{eff}}=45\text{ W}$:

a) dla $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, b) dla SiO_2

a)



b)



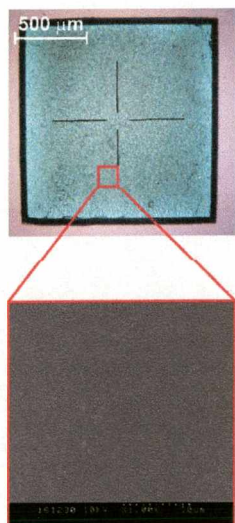
Rys. 3.15. Trawienie EMSi w 30% roztworze KOH o temperaturze 100°C dla $P_{\mu f}=45$ W przez warstwę maskującą wykonaną z SiO₂ o grubości 1,5 μm , układ otwarty: a) zniszczenie podtrawionej warstwy maskującej, b) punktowe przetrawienia oraz uszkodzenia warstwy maskującej, zdjęcia SEM x270 i x1190

Jakość wytrawionych w trawieniu EMSi powierzchni (100) słabo zależała od temperatury i stężenia roztworu trawiącego (rys. 3.16). W procesach prowadzonych w 40% roztworze KOH o temperaturze 66°C dla $P_{\mu f}=36$ W obserwowano gładką powierzchnię, z nielicznymi defektami (*hillock'ami*) występującymi na obrzeżach wytrawionego wzoru. W temperaturze 80°C dla $P_{\mu f}=45$ W wytrawione powierzchnie były gładkie (bez *hillock'ów*) i porównywalne z powierzchniami uzyskanymi w procesach tradycyjnych.

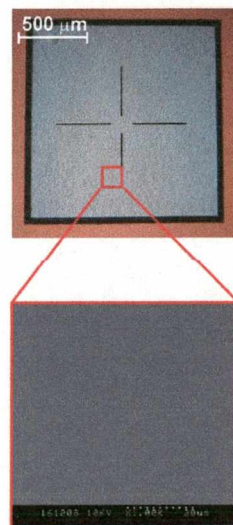
Wzrost temperatury roztworu do 100°C nie powodował pogorszenia gładkości powierzchni (100), nie obserwowano zafalowań oraz soczewkowych zniekształceń powierzchni, charakterystycznych dla procesów tradycyjnych, prowadzonych w roztworach o wysokiej ($\sim 100^\circ\text{C}$) temperaturze (rys. 3.17).

Na powierzchni wytrawionej płaszczyzny krystalograficznej (100), w 23% roztworze KOH o temperaturze w zakresie od 60°C do 70°C odnotowano, formowanie się nielicznych *hillock'ów*. Gładkie powierzchnie (brak *hillock'ów*) otrzymywano w 15% roztworze KOH (rys. 3.18).

a)



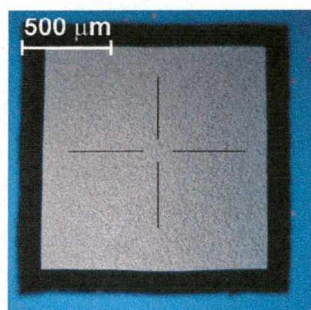
b)



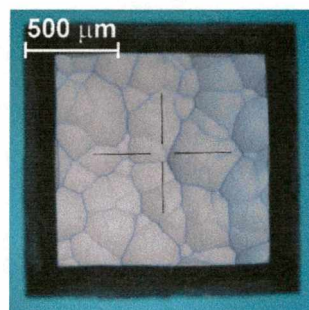
Rys. 3.16. Wzory i powierzchnie trawione metodą EMSi w układzie otwartym w 40% roztworze KOH:

a) o temperaturze 66°C, ($V_{(100)}=7,5 \mu\text{m}/\text{min}$, $P_{\text{eff}}=36 \text{ W}$), b) o temperaturze 80°C, ($V_{(100)}=8 \mu\text{m}/\text{min}$, $P_{\text{eff}}=45 \text{ W}$), u góry – zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu – zdjęcia SEM x1000

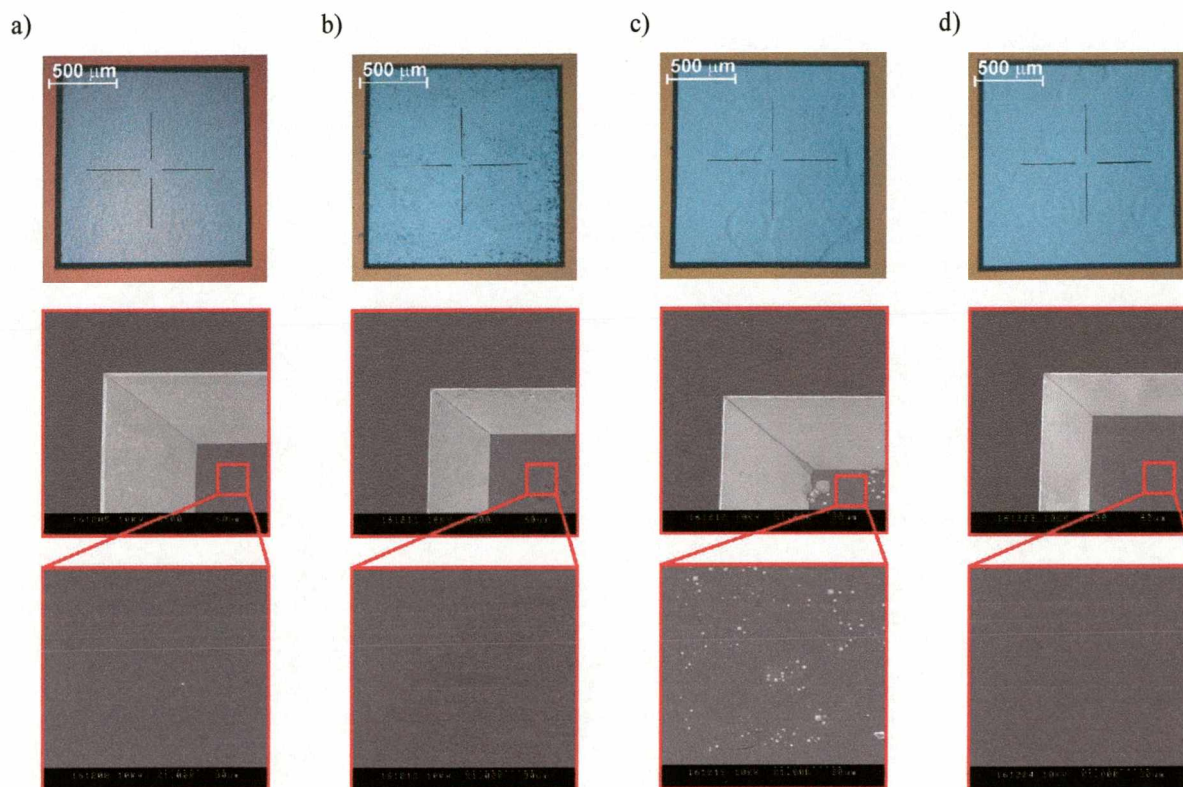
a)



b)



Rys. 3.17. Wzory anizotropowo trawione w 40% roztworze KOH o temperaturze 100°C w: a) trawienie EMSi, układ otwarty, $V_{(100)}=8 \mu\text{m}/\text{min}$, b) trawienie tradycyjne, $V_{(100)}=2,3 \mu\text{m}/\text{min}$ (prace własne), zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym

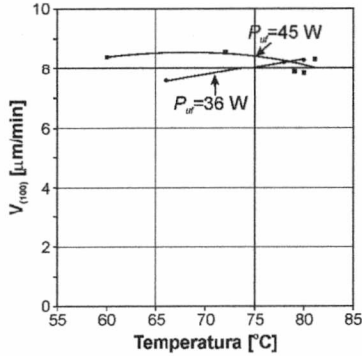
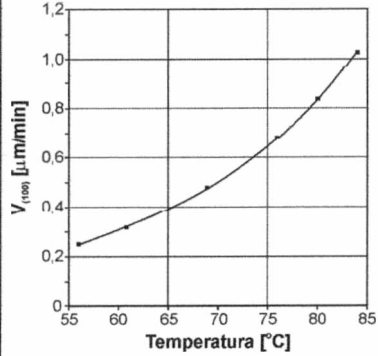
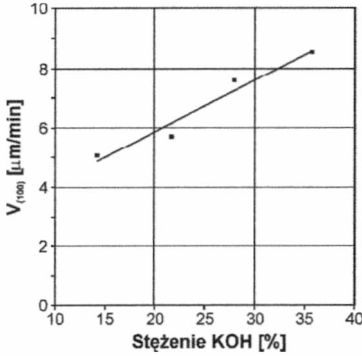
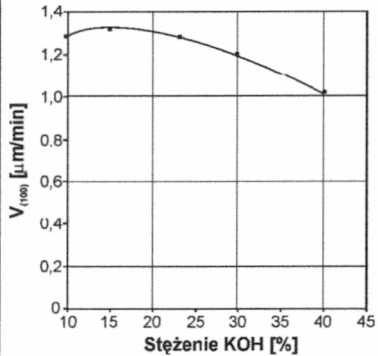
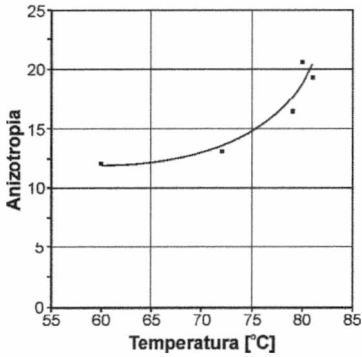
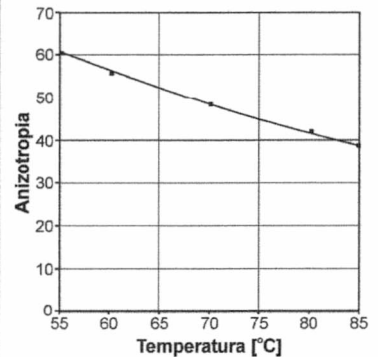


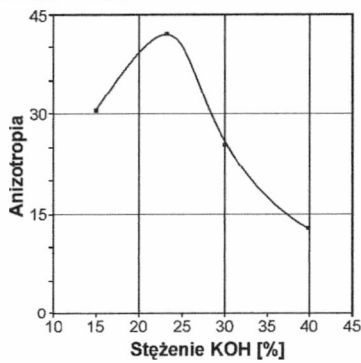
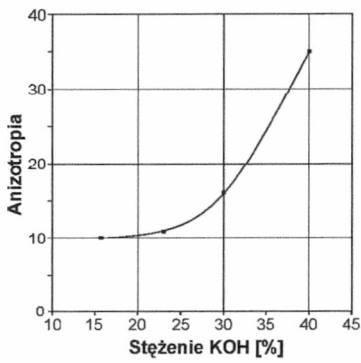
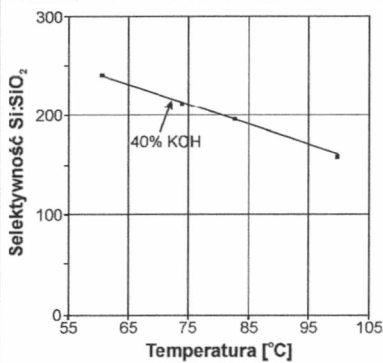
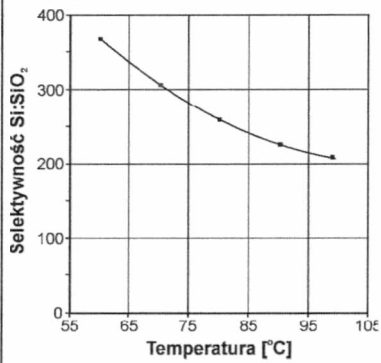
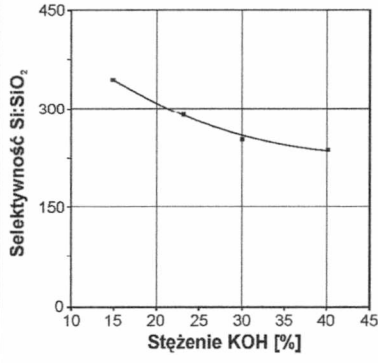
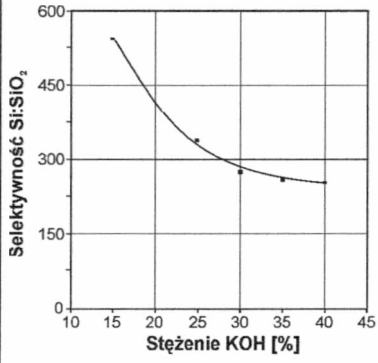
Rys. 3.18. Wzory i powierzchnie wytrawione metodą EMSi w zależności od stężenia roztworu w zakresie temperatur od 60°C do 70°C, układ otwarty: a) w 40% roztworze KOH, $V_{(100)} = 8,3 \mu\text{m}/\text{min}$, b) w 30% roztworze KOH, $V_{(100)} = 6,7 \mu\text{m}/\text{min}$, c) w 23% roztworze KOH, $V_{(100)} = 5,9 \mu\text{m}/\text{min}$, d) w 15% roztworze KOH, $V_{(100)} = 5,6 \mu\text{m}/\text{min}$, u góry - zdjęcie wzoru wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, niżej - naroże wytrawionego wzoru oraz powierzchnia (100) – zdjęcia SEM (x500, x1000)

3.3.1.3. Analiza porównawcza parametrów i właściwości trawienia EMSi i metody tradycyjnej

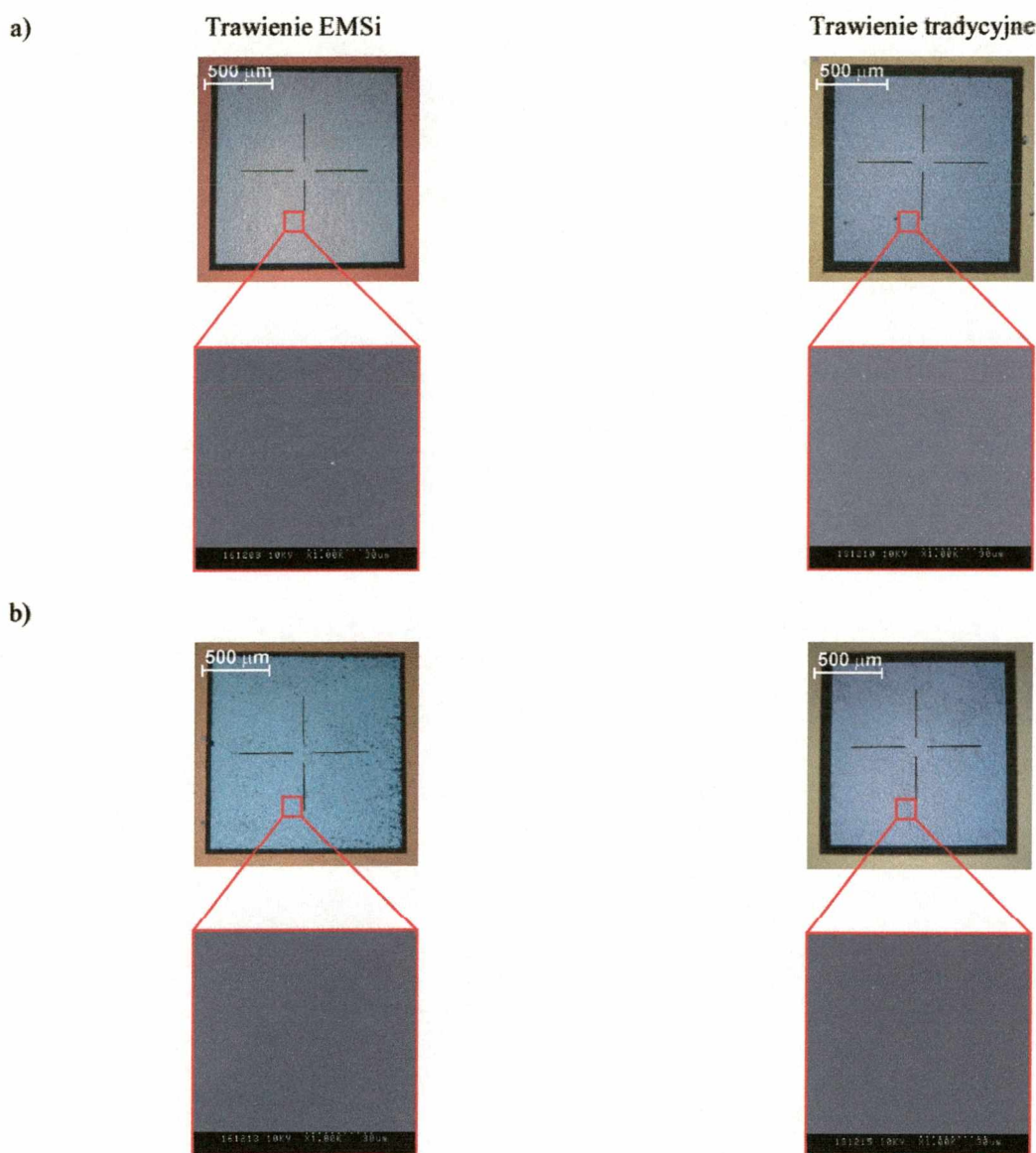
Parametry oraz właściwości trawienia EMSi prowadzonego w układzie otwartym zebrano i porównano z akceptowalnym procesem tradycyjnym (tabela 3.8).

Tabela 3.8. Porównanie parametrów i właściwości: trawienie EMSi w układzie otwartym i trawienie tradycyjne (akceptowalne), roztwory KOH

Parametr i jego zależność od czynnika		Trawienie EMSi	Trawienie tradycyjne (akceptowalne)	Lit.
$V_{(100)}$	temperatura roztworu	 slabo zależy od temperatury dla wysokiej mocy mikrofal, zależy od mocy mikrofal, wartość od 5 do 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, możliwe szybkie trawienie w roztworach o niskiej temperaturze ($<70^\circ\text{C}$)	 zależy od temperatury roztworu zgodnie z prawem Arrheniusa, wartość od 1 do 2 $\mu\text{m}/\text{min}$, proces technologicznie nieprzydatny w roztworach o niskiej temperaturze	[25]
	stężenie roztworu	 liniowo zależy od stężenia roztworu, szybkie trawienie ($\sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$) możliwe w roztworach o niskim stężeniu (15%)	 zależy do stężenia roztworu, wartość maksymalna dla około 15% (3M) KOH, proces technologicznie nieprzydatny w roztworach o niskim stężeniu ($<30\%$)	[25]
Anizotropia	temperatura roztworu	 wzrasta wraz ze wzrostem temperatury roztworu	 maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu	[25]

Parametr i jego zależność od czynnika		Trawienie EMSi	Trawienie tradycyjne (akceptowalne)	Lit.
	stężenie roztworu	 zależy od stężenia roztworu, wartość maksymalna 42 dla 23% (5M) KOH, 70°C	 wzrasta wraz ze wzrostem stężenia roztworu, 35 ÷ 44 dla 40% (10M) KOH, 80°C	[25, 59]
Selektywność	względem SiO ₂	 maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące (selektywność >1:180 dla 40% (10M) KOH) w roztworach o niskiej temperaturze (<90°C)	 maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące (selektywność >1:200 dla 40% (10M) KOH) w roztworach o niskiej temperaturze (≤80°C)	[25]
		 maleje wraz ze wzrostem stężenia roztworu, wartość maksymalna 1: 350 dla 15% (3M) KOH, 60°C	 maleje wraz ze wzrostem stężenia roztworu, wartość maksymalna 1: 500 dla 15% (3M) KOH, 80°C	
	względem SiO ₂ /Si ₃ N ₄	1:3200 ÷ 1:18750, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące w szerokim zakresie temperatur oraz stężeń roztworów	>1:10000, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące w szerokim zakresie temperatur oraz stężeń roztworów	[25]

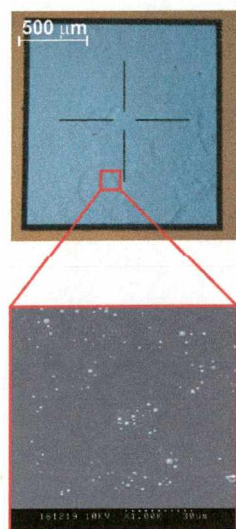
Powierzchnie wytrawione metodą EMSi w 40% i 30% roztworach KOH, w zakresie temperatur od 60°C do 70°C, były gładkie. Ich jakość była porównywalna z jakością powierzchni wytrawionych w akceptowalnym procesie tradycyjnym w roztworach o takich samych stężeniach, ale o temperaturze 80°C (rys. 3.19). Na powierzchniach (100) wytrawionych metodą EMSi, w 23% roztworze KOH o temperaturze poniżej 70°C, formowały się *hillock*'i. Jakość powierzchni wytrawionych metodą EMSi w 15% roztworze KOH o temperaturze 60°C była znacznie lepsza od jakości powierzchni wytrawionych w procesie tradycyjnym w roztworze o temperaturze 80°C.



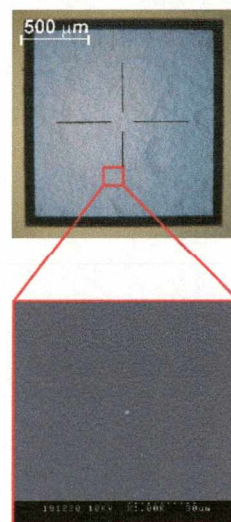
Rys. 3.19. Porównanie powierzchni (100) wytrawionych metodą EMSi (układ otwarty, $P_{\text{eff}}=45$ W, 60°C ÷ 70°C) – po lewej, oraz tradycyjnie (80°C) – po prawej, w zależności od stężenia roztworu KOH: a) w 40% roztworze KOH, b) w 30% roztworze KOH, u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - zdjęcia SEM x1000

c)

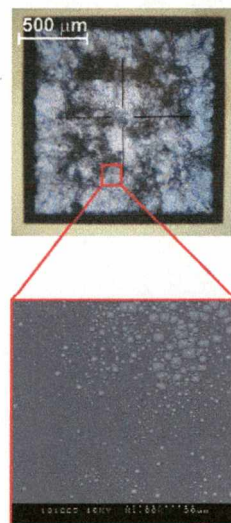
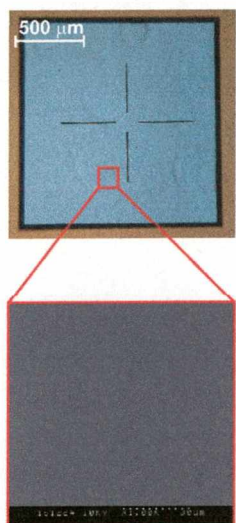
Trawienie EMSi



Trawienie tradycyjne



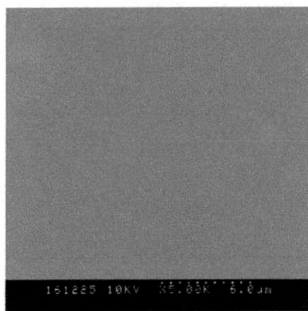
d)



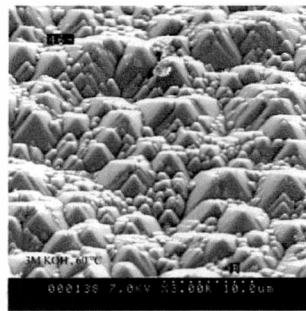
Rys. 3.19 c. d. Porównanie powierzchni (100) wytrawionych metodą EMSi (układ otwarty, $P_{\text{eff}}=45 \text{ W}$, $60^\circ\text{C} \div 70^\circ\text{C}$) – po lewej, oraz tradycyjnie (80°C) – po prawej, w zależności od stężenia roztworu KOH: c) w 23% roztworze KOH, d) w 15% roztworze KOH, u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu zdjęcia - SEM x1000

W metodzie EMSi, w układzie otwartym, możliwe było szybkie i gładkie trawienie powierzchni (100) w słabych ($<30\%$) i chłodnych roztworach ($<70^\circ\text{C}$) KOH, z szybkością co najmniej $5 \mu\text{m}/\text{min}$. W podanym zakresie stężeń i temperatur roztworów procesy tradycyjne były technologicznie nieprzydatne, albowiem szybkość trawienia była niska, a jakość wytrawionych powierzchni zła [25, 57, 58] (rys. 3.20).

a)



b)



Rys. 3.20. Powierzchnia (100) wytrawiona w 15% roztworze KOH o temperaturze 60°C: a) metodą EMSi, układ otwarty, $V_{(100)}=5,1 \mu\text{m}/\text{min}$, b) metodą tradycyjną, $V_{(100)}=0,4 \mu\text{m}/\text{min}$ (zdjęcie otrzymane dzięki uprzejmości dr. inż. Ireny Zubel z WEMiF PWr), zdjęcia SEM x5000, x3000

3.3.1.4. Podsumowanie

Mokre, anizotropowe trawienie monokrystalicznego krzemu w roztworach KOH jest procesem powszechnie wykorzystywanym do formowania mikrostruktur krzemowych. Tradycyjny, aktywowany termicznie proces trawienia charakteryzuje się niską szybkością trawienia płaszczyzny (100) ($V_{(100)} \sim 1 \mu\text{m}/\text{min}$), co powoduje, że procedury mokrego, anizotropowego trawienia trwają od kilku do kilkunastu godzin. Proces trawienia staje się wówczas technologicznie uciążliwy. Specyficzne wymagania stawiane procedurom formującym skomplikowane mikrostruktury krzemowe powodują, że nie istnieją uniwersalne parametry procesu trawienia. Dobór warunków tradycyjnego trawienia pozostawiono technologom i jest to kompromis technologiczny, który powinien zapewnić zestaw akceptowalnych, z punktu widzenia technologii mikromechanicznej, parametrów trawienia. W większości przypadków poprawa jednego z parametrów procesu trawienia powoduje pogorszenie innego parametru. Powszechnie przyjęto zatem, że akceptowalne warunki tradycyjnego, mokrego, anizotropowego trawienia krzemu to 30% ÷ 40% stężenie roztworu KOH o temperaturze do 80°C do 90°C, wówczas $V_{(100)}$ wynosi około $1 \mu\text{m}/\text{min}$, anizotropia 40, selektywność roztworu względem SiO_2 1:200, a wytrawione powierzchnie są gładkie. Właściwości procesu trawienia prowadzonego w podanych warunkach są jednak dalekie od właściwości idealnego procesu mokrego, anizotropowego trawienia krzemu.

W tej części pracy przeprowadzono, po raz pierwszy, kompleksowe badania właściwości trawienia EMSi, według opracowanego planu badawczego. Badano wpływ warunków prowadzenia trawienia EMSi (ciśnienia, temperatury i stężenia roztworu KOH, mocy mikrofali napromieniowujących roztwór) na właściwości tej nowej metody trawienia (szybkość trawienia, anizotropię, selektywność i gładkość wytrawionych powierzchni).

Wykorzystywano mineralizator mikrofalowy firmy Plazmatronika, który umożliwiał trawienie małych próbek krzemowych. Trawienie EMSi prowadzono pod podwyższonym ciśnieniem (układ zamknięty) i przy ciśnieniu atmosferycznym (układ otwarty). Napromieniano mikrofalami 30 ml roztworów KOH o stężeniu od 15% do 40% i temperaturze od 60°C do 110°C.

Wykazano, że trawienie EMSi to nowa klasa metod trawienia krzemu, wykorzystująca nietermiczną aktywację procesu – promieniowanie mikrofalowe. Stwierdzono, że cechą charakterystyczną trawienia EMSi była niezwykle wysoka szybkość trawienia płaszczyzny (100), nie relacjonowana do tej pory w literaturze przedmiotu. W procesach prowadzonych w układzie zamkniętym (40% roztwór KOH o temperaturze 80°C) uzyskano całkowite roztrawienie próbki ($V_{(100)} \sim 100 \mu\text{m}/\text{min}$). Dobierając warunki prowadzenia trawienia EMSi w układzie zamkniętym, obniżono szybkość trawienia krzem $V_{(100)}$ do około 30 $\mu\text{m}/\text{min}$. Wytrawiono wzory o typowych dla mokrych procesów anizotropowych zależnościach geometrycznych. Przeprowadzono charakteryzację trawienia EMSi w układzie zamkniętym i stwierdzono, że pomimo niezwykle wysokiej szybkości trawienia, zależnej przede wszystkim od ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego, anizotropia i selektywność roztworu względem warstw azotku i tlenku krzemu były niskie. Ponadto, trawienie EMSi prowadzone w warunkach podwyższonego ciśnienia było mało powtarzalne, niekontrolowalne, „trudne” i nietechnologiczne.

Wpływ ciśnienia na właściwości trawienia EMSi wyeliminowano w procesach prowadzonych w układzie otwartym przy ciśnieniu atmosferycznym. W procesach tych, wzrost szybkości trawienia $V_{(100)}$ w stosunku do procesów tradycyjnych, aktywowanych termicznie, wynosił od 10 do blisko 30 razy. Szybkość trawienia wynosiła maksymalnie 11 $\mu\text{m}/\text{min}$ w 40% roztworze KOH o temperaturze 80°C. Przeprowadzone badania procesu EMSi potwierdziły jego niezwykle właściwości. Szczególnymi cechami trawienia EMSi, nie spotykanymi w procesach tradycyjnych, były słaba zależność szybkości trawienia $V_{(100)}$ od temperatury roztworu trawiącego i proporcjonalność szybkości $V_{(100)}$ od stężenia roztworu trawiącego. Stwierdzono, że istotną rolę w trawieniu EMSi odgrywała aktywacja mikrofalami roztworu trawiącego, temperatura roztworu trawiącego była drugoplanowym czynnikiem. Unikatową właściwością trawienia EMSi była bardzo dobra jakość powierzchni wytrawionych w słabym (15%) i chłodnym (<70°C) roztworze, z szybkością trawienia $V_{(100)}$ wynoszącą kilka mikrometrów na minutę. Tym samym, możliwe stało się efektywne, głębokie trawienie krzemu w warunkach nie stosowanych do tej pory w procedurach tradycyjnych. Anizotropia i

selektywność trawienia EMSi względem warstw tlenku krzemu i azotku krzemu były nieco niższe od wartości typowych, otrzymywanych w procesach tradycyjnych. Możliwe było tu również wytrawienie „na wskroś” podłoża krzemowego przy zachowaniu anizotropowego charakteru procesu, bez przetrawień warstwy maskującej i deformacji trawionego wzoru.

Właściwości trawienia EMSi wskazują, że proces ten jest technicznie obiecujący. Jednakże, wymiary naczynia reakcyjnego oraz konstrukcja stosowanego urządzenia wymuszały trawienie małych ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) próbek krzemowych w niewielkiej (30 ml) objętości roztworu trawiącego, co z punktu widzenia zastosowań mikromechanicznych, typowo wykorzystujących podłoża krzemowe o średnicy 3", powodowało, że proces EMSi był nietechnologiczny. Ponadto, niemożliwe było stosowanie uchwytów technologicznych jednoznacznie pozycjonujących trawioną próbkę wewnątrz naczynia reakcyjnego. Nie określono zatem, czy istotny dla trawienia EMSi był wpływ pola mikrofalowego tylko na roztwór trawiący czy również na granicę faz roztwór trawiący/trawiona próbka krzemowa.

W zaadoptowanej do badań własnych aparaturze wytwarzanej przez firmę Plazmatronika dla potrzeb roztwarzania ciał stałych (tzw. digestoria mikrofalowe), zwarta konstrukcja korpusu komory mikrofalowej uniemożliwiała dodatkowe chłodzenie roztworu trawiącego, szybki załadunek i wyładunek trawionej próbki krzemowej oraz wzrokową kontrolę procesu trawienia. Obecność pola mikrofalowego uniemożliwiała zastosowanie elektrycznych, bezpośrednich metod pomiaru temperatury roztworu trawiącego. W stosowanym urządzeniu, termoelektryczny czujnik temperatury roztworu trawiącego umieszczono poza obszarem oddziaływania pola mikrofalowego i reagował on na zmiany temperatury cieczy z kilkusekundowym opóźnieniem. Niemożliwe było precyzyjne stabilizowanie temperatury roztworu trawiącego. Intrygująca natura trawienia EMSi, ze względu na obecność pola mikrofalowego i brak możliwości obserwacji i rejestracji zjawisk fizyko-chemicznych *in situ* za pomocą typowych metod badawczych (np. spektroskopia w podczerwieni), pozostała nieznana.

Jak wspomniano wcześniej, wymuszone przez stosowaną aparaturę trawienie małych podłoży krzemowych uniemożliwiała określenie przydatności trawienia EMSi w technologii mikrosystemów. Nie wiadomo jak wpłynie na właściwości nowej metody zwiększenie objętości stosowanego roztworu trawiącego i rozmiarów trawionego podłoża. Potwierdzenie tez niniejszej pracy wymagało potwierdzenia niezwykłych właściwości trawienia EMSi prowadzonego z zastosowaniem 3" podłoży krzemowych w urządzeniu umożliwiającym prowadzenie takich procesów.

3.3.2. Trawienie dużych podłoży krzemowych

W tej części pracy przedstawiono wyniki badań trawienia EMSi, prowadzonego na dużych podłożach krzemowych. Opisano własną konstrukcję urządzenia umożliwiającego trawienie podłoży krzemowych o średnicy co najmniej 3" (76 mm). Zoptymalizowano warunki napromieniowania mikrofalami roztworu trawiącego. Przeprowadzono badania parametrów i właściwości trawienia EMSi w nowym, własnym urządzeniu. Na dużych fragmentach 3" podłoża krzemowego przeprowadzono wstępne próby szybkiego, głębokiego formowania wzorów mikromechanicznych, w czasie kilkakrotnie krótszym aniżeli było to możliwe metodami tradycyjnymi.

3.3.2.1. Urządzenie do trawienia EMSi

Analiza parametrów krajowych i zagranicznych urządzeń do roztwarzania ciał stałych we wnękach mikrofalowych o wymiarach będących wielokrotnością długości fali o częstotliwości 2,45 GHz (12,24 cm w powietrzu) [65 - 68], wykazała, że urządzenia te nie mogą być stosowane w prowadzonych badaniach bez istotnych modyfikacji. Urządzenia te wyposażone są typowo w jedno źródło mikrofal, sprzężone falowodem z wnęką mikrofalową, w której umieszczany jest obrotowy uchwyt na kilka do kilkudziesięciu naczyń reakcyjnych o objętości od 20 ml do 100 ml. Podstawowe wady tych urządzeń, z punktu widzenia badań trawienia EMSi, to nierównomierne oddziaływanie na naczynie reakcyjne o średnicy co najmniej 80 mm (tak aby możliwe było trawienia 3" podłoża krzemowego) i wysokie ceny tych urządzeń (co najmniej 20 000 EUR). Tak więc, badania trawienia EMSi dużych podłoży krzemowych (o średnicy co najmniej 3") były możliwe tylko wtedy, gdy dysponowano odpowiednim stanowiskiem do trawienia. Ponieważ w chwili rozpoczynania programu badań przedstawionego w tej pracy, badania trawienia małych próbek metodą EMSi prowadzone były tylko w macierzystej jednostce naukowej autora, to odpowiednie urządzenie do trawienia dużych próbek nie istniało. Dlatego w pierwszej kolejności opracowano prototypowe urządzenie do trawienia EMSi dużych podłoży krzemowych*.

* Ta część prac badawczych finansowana była w ramach grantu KBN nr 8T11B05119, pt. *EMSi – wspomagane mikrofalami szybkie, głębokie, anizotropowe trawienie krzemu dla MEMS*, kierowanego przez dr hab. inż. Jana Dziubana

Założenia konstrukcyjne urządzenia do trawienia EMSi, nazwanego EMMA (*Etching Microwave Machine Anisotropic*), to:

- komora robocza o wymiarach umożliwiających umieszczanie naczynia reakcyjnego z trawionym podłożem krzemowym o średnicy co najmniej 3", wykonana z materiału odpornego na działanie ługu,
- możliwość wyprowadzenia elementów osprzętu technologicznego poza obszar oddziaływania pola mikrofalowego, dostęp do osprzętu technologicznego umieszczonego wewnątrz komory roboczej, przed i po procesie trawienia
- zasilanie komory roboczej źródłem mikrofal o częstotliwości 2,45 GHz o dużej mocy,
- jednorodny rozkład pola mikrofalowego wewnątrz komory roboczej,
- nastawa czasu napromieniowania i płynna regulacja mocy mikrofal w czasie trwania procesu,
- bezpiecznie użytkowanie, ze szczególnym uwzględnieniem norm promieniowania mikrofalowego poza komorą roboczą [69] i trybem automatycznego wyłączenia urządzenia w przypadku zbyt małego poziomu absorpcji mikrofal, przegrzania lub uszkodzenia urządzenia,
- prosta i tania konstrukcja, oparta na powszechnie dostępnych elementach.

Schemat blokowy, ideowy oraz wygląd urządzenia EMMA przedstawiono na rys. 3.21. Urządzenie to wyposażone było w dwa źródła mikrofal (magnetrony) o częstotliwości 2,45 GHz. Moc mikrofal generowanych przez zimnostartujące magnetrony zwiększono z sumarycznej wartości nominalnej 2000 W do 3000 W (podzielonej w stosunku 1:2 pomiędzy dwa magnetrony) przez zastosowanie chłodzenia wodnego bloków anody magnetronów [70]. Rozwiązanie takie umożliwiało badanie właściwości trawienia EMSi w szerokim zakresie mocy mikrofal napromieniowujących roztwór trawiący. W układzie zasilania magnetronów zastosowano blok tzw. miękkiego startu, zwiększającego płynnie w czasie 3 sekund prąd rozruchowy magnetronu, co wydłużało jego żywotność. Magnetrony połączono, za pomocą prostokątnych falowodów o wymiarach dobranych do prowadzenia fali typu TH_{10} [71] ($10,3 \times 4,4 \text{ cm}^2$, szerokość $\times$ wysokość), z wnęką mikrofalową (komorą roboczą), wykonaną ze stali nierdzewnej. Wymiary wnęki mikrofalowej ($38 \times 25 \times 36 \text{ cm}^3$, szerokość $\times$ wysokość $\times$ głębokość) dobrano tak, aby zapewnić maksymalną liczbę wzbudzonych modów stojącej fali elektromagnetycznej* [72], a tym samym jednorodny rozkład pola mikrofalowego wewnątrz

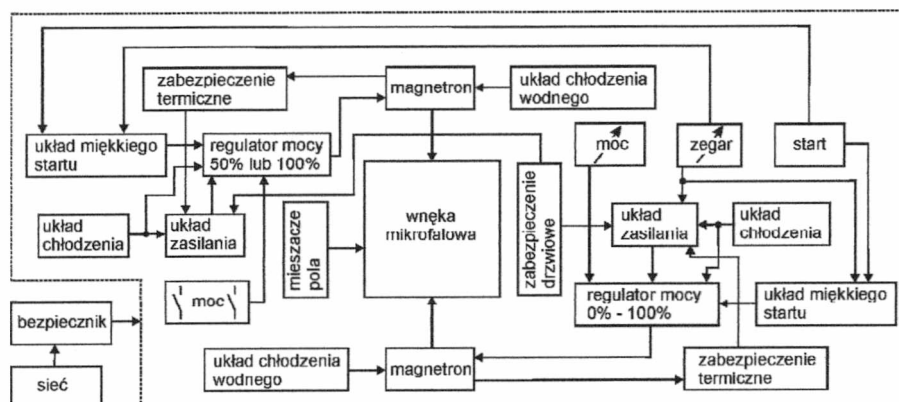
* Według obliczeń przeprowadzonych przez autora, w stosowanej wnęce może zostać wzbudzonych 12 modów fali stojącej w zakresie długości fali do 12 cm do 12,5 cm.

wnęki mikrofalowej. Ponadto, u wylotu każdego z falowodów umieszczono dwa metalowe, pasywne mieszacze pola mikrofalowego, dodatkowo ujednoliciające rozkład pola elektromagnetycznego wewnątrz komory roboczej. Mieszacze zsynchronizowano wzajemnie tak, aby nie następowało sprzężanie się dwóch magnetronów. Zastosowanie dwóch niezależnych magnetronów, umożliwiało przełączanie torów mikrofalowych, w przypadku awarii jednego z nich i kontynuację procesu trawienia. W dolnej części wnęki mikrofalowej umieszczono, na wysokości 2,5 cm od dna wnęki, płytę szklaną, na której stawiano naczynie reakcyjne. W górnej części wnęki mikrofalowej umiejscowiono dwa przepusty miedziane ($\phi 2,2$ cm), umożliwiające wyprowadzenie elementów osprzętu technologicznego poza obszar oddziaływania mikrofal. W celu uniemożliwienia pracy urządzenia z otwartą komorą roboczą, zastosowano podwójny system mikrowyłączników układów zasilania magnetronów, współpracujących z ryglami drzwi komory. Panel sterujący umożliwiał nastawę czasu pracy urządzenia w zakresie od 1 minuty do 60 minut. Moc generowanych mikrofal regulowano płynnie (0% ÷ 100%) dla pierwszego magnetronu i skokowo (50% lub 100%) dla drugiego magnetronu. Urządzenie wyposażono w termiczny wyłącznik zasilania urządzenia w przypadku przegrzania jednego z elementów układów zasilania lub magnetronów.

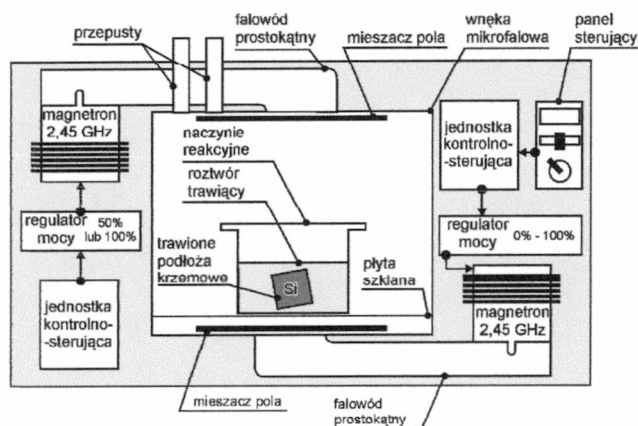
Rozpatrzono zastosowanie optycznych systemów pomiaru temperatury napromieniowanego mikrofalami roztworu trawiącego - światłowodowego [73] lub bezkontaktowego, podczerwonego [74]. Pomimo wielu zalet takich rozwiązań, nie zastosowano ich ze względu na fakt, że ich cena przewyższała 10-krotnie koszt urządzenia EMMA. Pomiar temperatury roztworu trawiącego wykonano zatem w komorze roboczej, bezpośrednio po wyłączeniu mikrofal, za pomocą zabezpieczonej przed bezpośrednim kontaktem z cieczą, termopary typu K połączonej z multimetrem cyfrowym. Stwierdzono, że taka metoda pomiaru temperatury cieczy zaniżała rzeczywistą temperaturę roztworu podczas napromieniowania mikrofalami o mniej niż 5°C, co uwzględniono, w podawanych w dalszej części pracy, wartościach tej temperatury. Maksymalna moc generowanych mikrofal zaabsorbowanych przez 2 litry wody dejonizowanej ($P_{\mu f}$), wynosiła około 3000 W.

Podstawowe dane techniczne urządzenia EMMA zestawiono w tabeli 3.9.

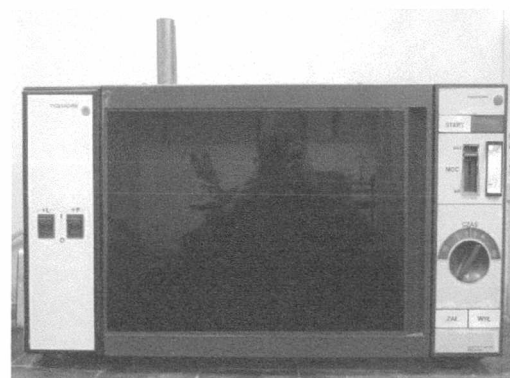
a)



b)



c)



Rys. 3.21. Urządzenie EMMA: a) schemat blokowy, b) schemat ideowy, c) wygląd

Tabela 3.9. Parametry techniczne urządzenia EMMA

Zasilanie	230 VAC, 50 Hz, 16A
Waga	50 kg
Wymiary zewnętrzne (szerokość x wysokość x głębokość)	80 x 40 x 40 cm ³
Źródło mikrofal	Dwa magnetrony zimnostartujące 2,45 GHz typ 2M167, chłodzone wodą
Moc mikrofal	0 W ÷ 3000 W
Mieszacze pola	Dwa metalowe, pasywne, obrotowe (60 obr/min)
Wymiary wnęki mikrofalowej (szerokość x wysokość x głębokość)	38 x 25 x 36 cm ³
Objętość wnęki mikrofalowej	34 dm ³
Materiał wnęki mikrofalowej	Stal nierdzewna o grubości 1,5 mm
Porty wejścia/wyjścia	Dwa przepusty miedziane, $\phi 2,2$ cm
Panel sterujący	Analogowy, nastawy czasu i mocy mikrofal
Zabezpieczenia pracy urządzenia	- termiczne zabezpieczenie układu zasilania - podwójny układ mikrowyłączników zasilania, umiejscowionych w ryglach drzwi

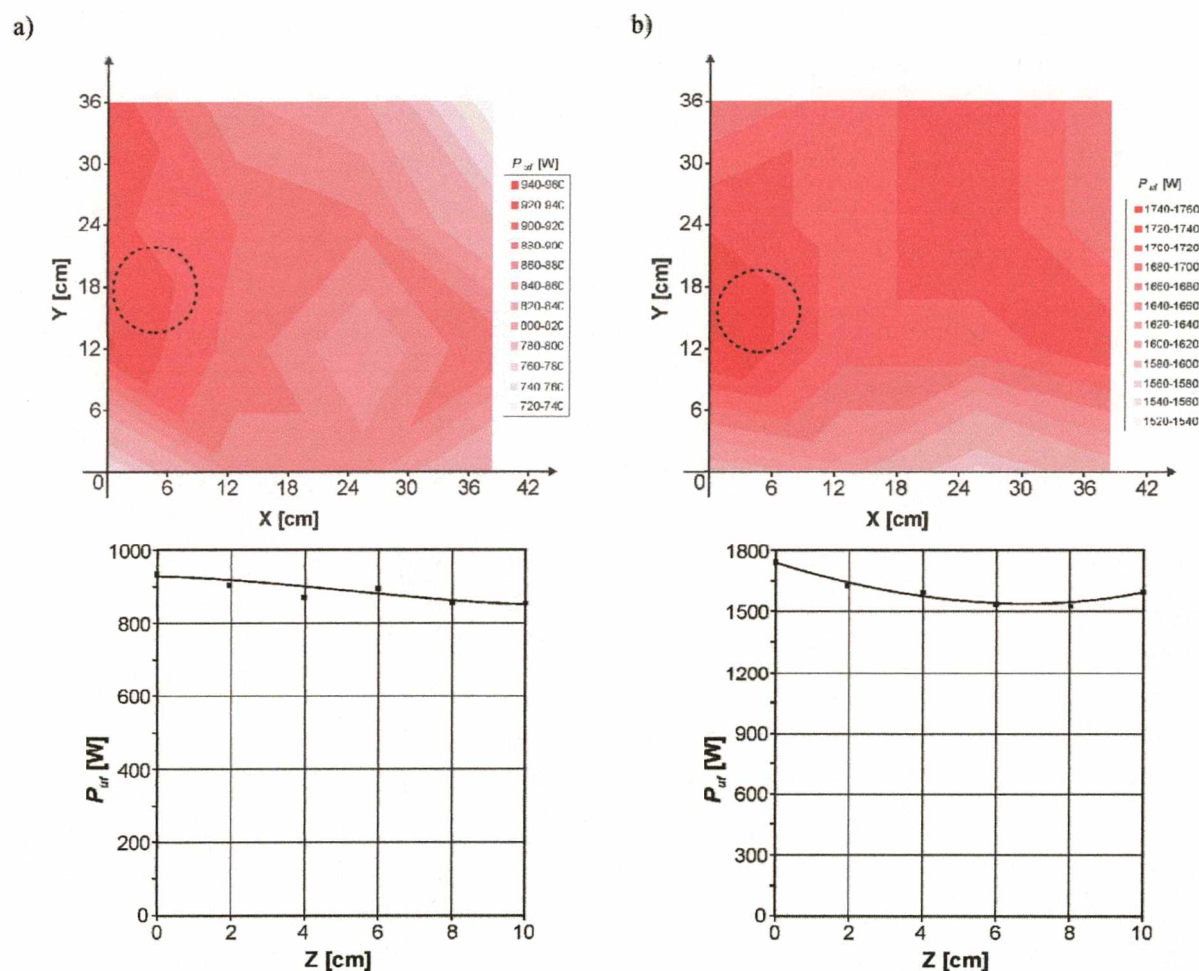
Jak wykazano wcześniej, to mikrofalowa aktywacja procesu trawienia EMSi decydowała o jego unikatowych właściwościach. W realizowanych tu badaniach należało zatem zapewnić optymalne warunki napromieniowania mikrofalami (maksymalną absorpcję mikrofal) naczynia reakcyjnego wypełnionego roztworem trawiącym. Czynniki mające wpływ na te warunki, poza budową wnęki mikrofalowej i zasilającego ją toru mikrofalowego, to [64, 75]: rodzaj materiału z jakiego wykonano naczynie reakcyjne, umiejscowienie naczynia reakcyjnego wewnątrz wnęki mikrofalowej, ilość napromieniowanej cieczy.

Wpływ rodzaju materiału zminimalizowano stosując naczynia kwarcowe lub teflonowe, które spośród wielu dielektrycznych materiałów odpornych na ługi [76], zapewniają odpowiednią przepuszczalność promieniowania mikrofalowego, wynikającą z małych wartości współczynnika stratności ($\text{tg } \delta = 0,53 \cdot 10^{-4}$ dla kwarcu, $\text{tg } \delta = 2,86 \cdot 10^{-4}$ dla teflonu, obydwie wartości dla $f = 2,45$ GHz) [64]. W badaniach wykorzystywano zlewki kwarcowe i teflonowe (firmy Fluoroware®, USA) o objętości 350 ml i średnicy wewnętrznej 80 mm.

Jak wiadomo, optymalną pozycję naczynia reakcyjnego wewnątrz wnęki mikrofalowej określić można na podstawie znajomości rozkładu natężenia pola elektrycznego lub rozkładu mocy mikrofal zaabsorbowanych przez ciecz (proporcjonalnej do kwadratu natężenia pola elektrycznego [75]). Bezpośrednie pomiary rozkładu natężenia pola elektrycznego są uciążliwe i trudne do realizacji technicznej [77]. Rozkład natężenia pola elektrycznego można określić stosując programy komputerowe, np. Quick-Wave, których algorytmy oparte są na metodzie numerycznej 3D FDTD (*3-Dimensional Finite Difference Time Domain method*) [78]. W pracy [79] stwierdzono, że rozkład ten ulega znacznym zmianom w trakcie procesu napromieniowania cieczy i jest uzależniony od wielu parametrów: wymiarów komory mikrofalowej, temperatury, pozycji próbki oraz właściwości elektrycznych „wkładu”. Pośrednią metodą wyznaczenia rozkładu natężenia pola elektrycznego jest pomiar temperatury cienkiej warstwy wody, pokrywającej płaszczyznę pomiaru, za pomocą kamery na podczerwień, w czasie napromieniowania mikrofalami [80]. Obszar o najwyższej temperaturze wody odpowiada wówczas obszarowi, w którym zaabsorbowana przez ciecz została największa moc mikrofal, a tym samym, w obszarze tym występowało największe natężenie pola elektrycznego.

W pracach własnych, wyznaczono rozkład mocy mikrofal zaabsorbowanych przez wodę w 16 punktach płaszczyzny XY płyty szklanej. Mierzono czas potrzebny na ogrzanie mikrofalami 200 ml wody dejonizowanej w kwarcowej zlewce, od temperatury 20°C do

100°C, a następnie wyliczono, zgodnie ze wzorem (3.1), moc zaabsorbowanych mikrofal $P_{\mu f}$. Wykonano graficzną ilustrację tego rozkładu (rys. 3.22). Ponadto, określono wpływ wysokości Z , mierzonej od poziomu płyty nośnej, na której znajdowało się kwarcowe naczynie reakcyjne, na wartość $P_{\mu f}$ w optymalnym obszarze w płaszczyźnie XY. Pomiary wykonano w układzie, w którym wnęka mikrofalowa zasilana była mikrofalami z jednego magnetronu przy maksymalnej mocy generowanych mikrofal (układ jednomagnetronowy) lub z dwóch magnetronów jednocześnie (układ dwumagnetronowy) przy maksymalnej mocy mikrofal generowanych przez pierwszy magnetron i połowie maksymalnej mocy mikrofal generowanych przez drugi magnetron. Przy pełnej mocy mikrofal, generowanych przez dwa magnetrony, urządzenie pracowało niestabilnie ze względu na zbyt małą objętość cieczy napromieniowanych mikrofalami i niedopasowanie impedancyjne takiego obciążenia.

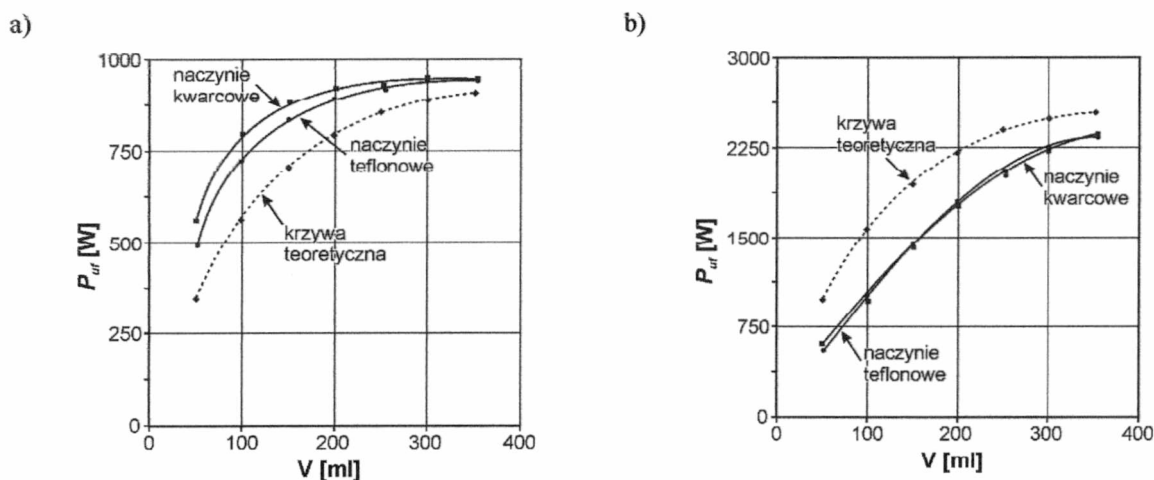


Rys. 3.22. Skalowanie urządzenia EMMA - graficzna ilustracja rozkładu mocy mikrofal zaabsorbowanych przez 200 ml wody dejonizowanej w płaszczyźnie XY płyty szklanej – u góry, oraz zależność tej mocy od wysokości, na której znajdowało się naczynie kwarcowe, o średnicy 80 mm, w obszarze oznaczonym linią przerywaną – u dołu: a) w układzie jednomagnetronowym, b) w układzie dwumagnetronowym

W optymalnym położeniu naczynia reakcyjnego wyznaczono zależność mocy zaabsorbowanej przez wodę dejonizowaną $P_{\mu f}$ od objętości napromieniowanej wody w naczyniu kwarcowym i teflonowym. Otrzymane doświadczalnie krzywe porównano z krzywymi opisanymi równaniem teoretycznym (3.2) [81]:

$$P_{\mu f}(V) = P_{\mu f \max}(1 - e^{-k_o V}) \quad (3.2)$$

gdzie: $P_{\mu f}(V)$ – zaabsorbowana przez wodę, o określonej objętości, moc mikrofal [W], $P_{\mu f \max}$ – maksymalna zaabsorbowana moc mikrofal [W], k_o – współczynnik sprzężenia objętościowego [m^{-3}] wyznaczony doświadczalnie na podstawie procedury opisanej w [64], $k=0,99$, V – objętość napromieniowanej wody [m^3].

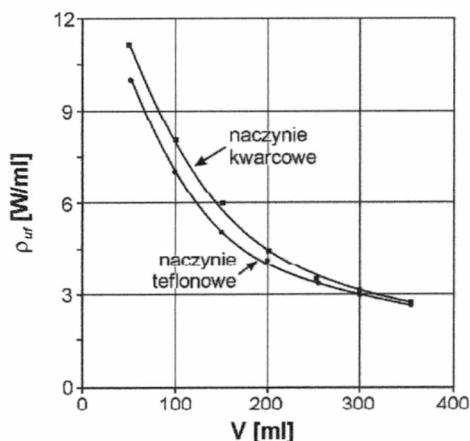


Rys. 3.23. Skalowanie urządzenia EMMA - moc zaabsorbowana przez wodę dejonizowaną $P_{\mu f}$ w funkcji objętości napromieniowanej wody: a) w układzie jednomagnetronowym, b) w układzie dwumagnetronowym

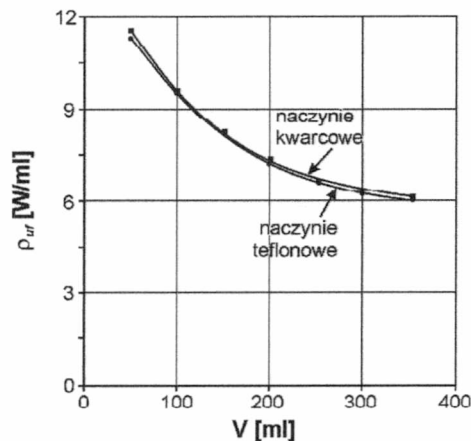
Najwyższa moc mikrofal $P_{\mu f}$, zaabsorbowana przez 350 ml wody w naczyniu kwarcowym, wynosiła 930 W dla układu jednomagnetronowego i 2310 W dla układu dwumagnetronowego (rys. 3.23).

Warunki doświadczeń ustalano tak, że w całym zakresie stosowanych objętości roztworu trawiącego, gęstość mocy mikrofal ($\rho_{\mu f}$) była powyżej 1,5 W/ml, podobnie jak miało to miejsce w badaniach relacjonowanych wcześniej (rys. 3.24). Jednakże, poniżej 100 ml, urządzenie pracowało niestabilnie, prawdopodobnie ze względu na zbyt niską absorpcję mikrofal. Dlatego też, w dalszych badaniach nie stosowano tak małej objętości napromieniowanej cieczy.

a)



b)



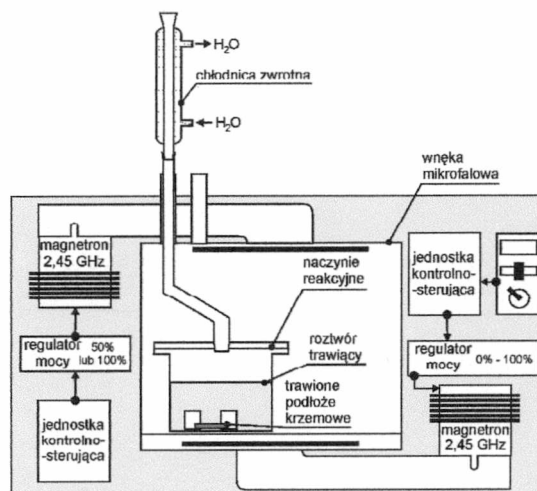
Rys. 3.24. Skalowanie urządzenia EMMA - gęstość mocy zaabsorbowanej przez wodę dejonizowaną ρ_{wf} w funkcji objętości napromieniowanej wody: a) w układzie jednomagnetronowym, b) w układzie dwumagnetronowym

3.3.2.2. Parametry i właściwości trawienia EMSi

Badano wpływ parametrów trawienia EMSi, w tym konfiguracji aparatury technologicznej, na właściwości tego trawienia. Trawienie EMSi prowadzono w układzie bez chłodzenia roztworu trawiącego, we wrzącym roztworze, w procesie wieloetapowym z wymianą roztworu trawiącego lub z przepływem roztworu trawiącego przez naczynie reakcyjne, i z chłodzeniem roztworu za pomocą wewnętrznego wymiennika ciepła. Trawiono próbki krzemowe o wymiarach $20 \times 20 \text{ mm}^2$ lub ćwiartki wycięte z podłoża krzemowego o średnicy 3". Stosowano roztwór KOH o stężeniu od 2,8% do 40% i o temperaturze od 60°C do około 100°C . Trawienie prowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym w roztworach o objętości od 100 ml do 350 ml, w naczyniach kwarcowych i teflonowych. Próbki umieszczano na dnie naczynia reakcyjnego, równolegle do dna tego naczynia, w teflonowym uchwycie technologicznym.

Trawienie we wrzącym roztworze

Zbadano parametry i właściwości trawienia EMSi we wrzących roztworach KOH, o stężeniu od 15% do 40%, napromieniowanych mikrofalami o mocy od 200 W do 1280 W. Stosowano kwarcowe lub teflonowe naczynia reakcyjne, połączone ze zwrotną chłodnicą wodną, umieszczoną poza obszarem oddziaływania mikrofal (rys. 3.25).



Rys. 3.25. Schemat urządzenia EMMA - konfiguracja bez wewnętrznego odbiornika ciepła

Na wstępie dobrano zgrubnie parametry procesu. I tak, w próbie nr 274, w 40% roztworze KOH całkowicie roztrawiono próbkę krzemową - oszacowana szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła około 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. Stwierdzono, że po 11 minutach trawienia EMSi w 40% roztworze KOH (próba nr 276) następowało strawienie warstwy maskującej (SiO_2). W innych próbach zmieniano moc mikrofal napromieniowujących 40% roztwór trawiący (próby nr 294, 255 ÷ 259) i stężenie roztworu KOH, od 30% do 15% (próby nr 255, 281, 282). Szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła kilka mikrometrów na minutę. Parametry wybranych procedur trawienia zestawiono w tabeli 3.10.

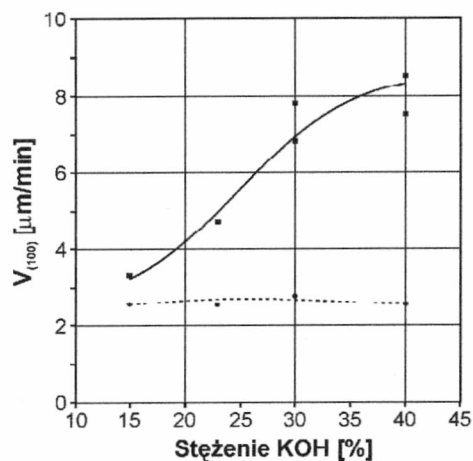
Tabela 3.10. Wybrane procedury – trawienie EMSi we wrzących roztworach o objętości 200 ml

Nr próbki	Warunki procesu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
274	Roztwór: 40% KOH Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 40 minut	~10	4,3
276	Roztwór: 40% KOH Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 11 minut	8	3,4
294	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 1280 W Czas trawienia: 15 minut	8,4	3,6
255	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 15 minut	7,8	2,8

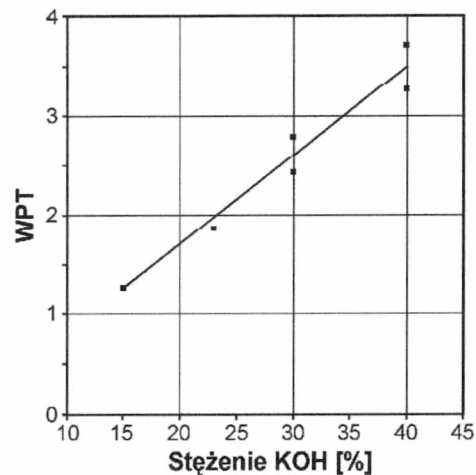
Nr próbki	Warunki procesu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
256	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 744 W Czas trawienia : 20 minut	6,5	2,3
257	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 558 W Czas trawienia : 20 minut	6,1	2,2
258	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 372 W Czas trawienia: 20 minut	5,8	2,1
259	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 186 W Czas trawienia: 20 minut	5,4	1,9
281	Roztwór: 23% KOH Moc mikrofal: 930W Czas trawienia: 20 minut	4,7	1,9
283	Roztwór: 15% KOH Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 20 minut	3,3	1,3

Stwierdzono, że podwyższona, w porównaniu z szybkością trawienia w metodzie tradycyjnej, szybkość trawienia $V_{(100)}$, rosła wraz ze wzrostem stężenia roztworu (rys. 3.26), odwrotnie niż w procesach tradycyjnych [25]. Współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT) zależał od stężenia roztworu trawiącego i wynosił maksymalnie 3,6 dla 40% roztworu KOH. Najszybsze trawienie ($V_{(100)} \sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$) uzyskano dla maksymalnych mocy mikrofal możliwych do stosowania i małej objętości napromieniowanego roztworu (rys. 3. 27), co, zgodnie ze wcześniejszymi rozważaniami, odpowiadało wysokim gęstościom mocy mikrofal ($\rho_{uf} \sim 5 \div 6 \text{ W}/\text{ml}$).

a)

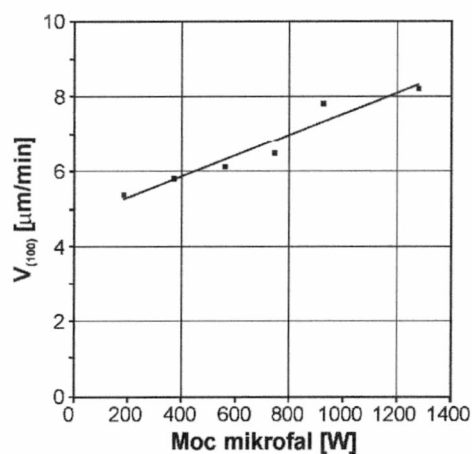


b)

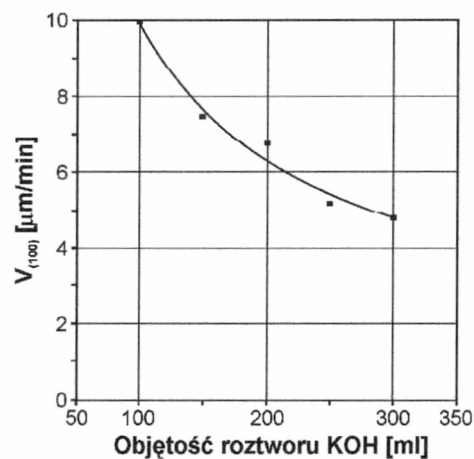


Rys. 3.26. Trawienie EMSi we wrzących roztworach: a) szybkość trawienia $V_{(100)}$ (linia ciągła) w funkcji stężenia roztworu, dla porównania, linią przerywaną, oznaczono szybkość trawienia $V_{(100)}$ w procesie tradycyjnym, b) współczynnik przyspieszenia trawienia WPT w funkcji stężenia stosowanego roztworu

a)

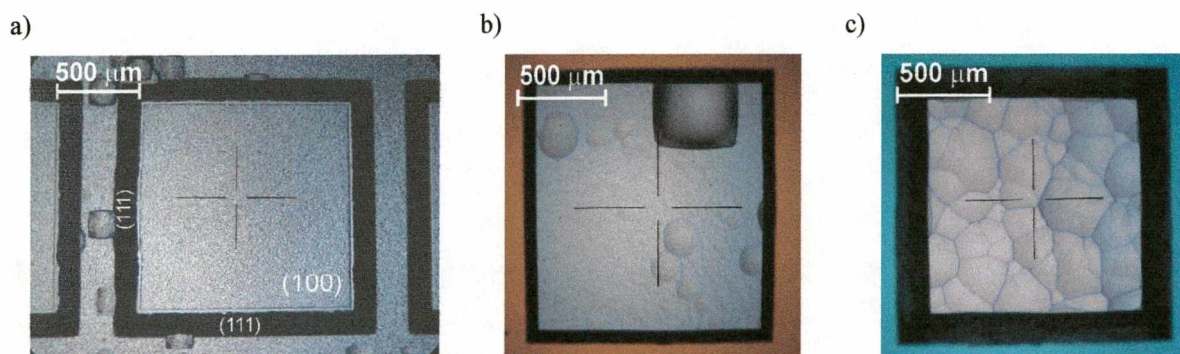


b)

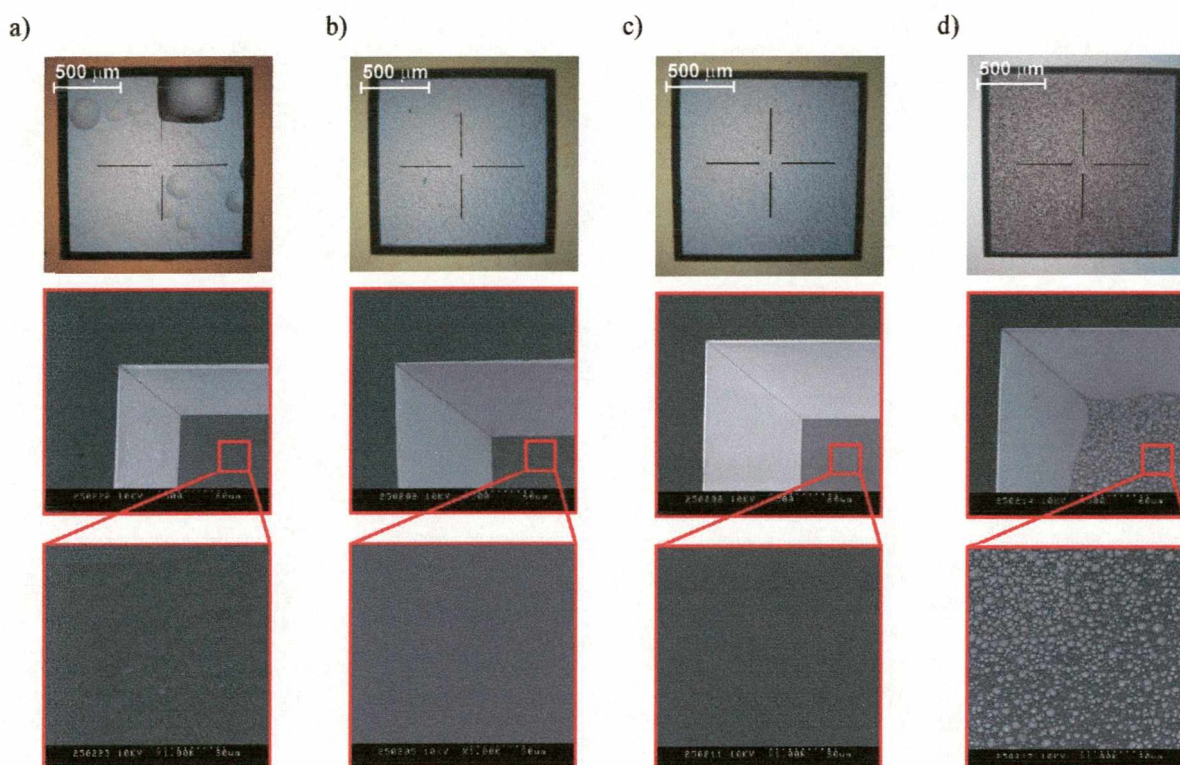


Rys. 3.27. Trawienie EMSi we wrzących roztworach - szybkość trawienia $V_{(100)}$ w funkcji: a) mocy mikrofal napromieniowujących 200 ml 30% roztworu KOH, b) objętości 30% roztworu KOH napromieniowanego mikrofalami o mocy 930 W

Najwyższą anizotropię trawienia EMSi ($V_{(100)}/V_{(111)}$) odnotowano w 40% i 30% roztworach KOH, wynosiła ona wówczas 34. Spadek anizotropii następował wraz ze zmniejszaniem stężenia roztworu trawiącego, podobnie jak miało to miejsce w procesach tradycyjnych [25, 59].



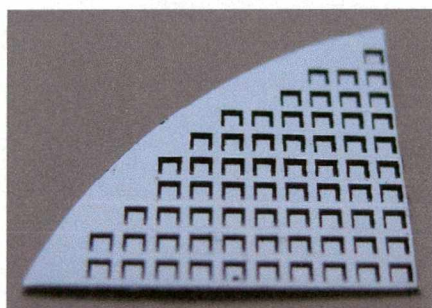
Rys. 3.29. Wzory anizotropowo trawione we wrzącym 40% roztworze KOH: a) trawienie EMSi z szybkością $V_{(100)}=8 \mu\text{m}/\text{min}$ – w procesie trwającym 11 minut całkowicie strawiona została warstwa maskująca SiO_2 o grubości $1,5 \mu\text{m}$, b) trawienie EMSi (warstwa maskująca $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$), $V_{(100)}=8 \mu\text{m}/\text{min}$, c) trawienie tradycyjne aktywowane termicznie, $V_{(100)}=2,3 \mu\text{m}/\text{min}$, zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym



Rys. 3.30. Wzory i powierzchnie wytrawione metodą EMSi, w zależności od stężenia wrzącego roztworu: a) w 40% roztworze KOH, $V_{(100)}=8 \mu\text{m}/\text{min}$, b) w 30% roztworze KOH, $V_{(100)}=7,8 \mu\text{m}/\text{min}$, c) w 23% roztworze KOH, $V_{(100)}=4,7 \mu\text{m}/\text{min}$, d) w 15% roztworze KOH, $V_{(100)}=3,3 \mu\text{m}/\text{min}$, u góry - zdjęcia wzoru wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - naroże wytrawionego wzoru oraz powierzchnia (100), zdjęcia SEM x500, x1000

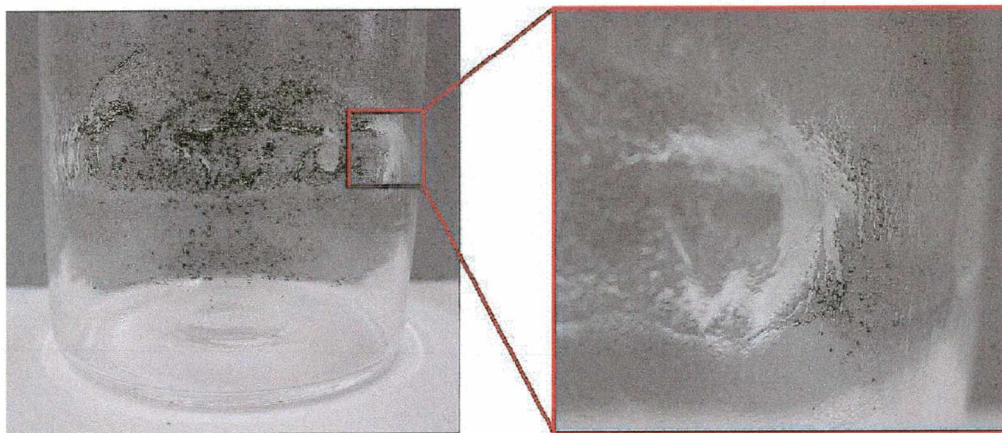
Stwierdzono, że trawienie EMSi, prowadzone we wrzącym 40% roztworze KOH, nie mogło być wykorzystane do głębokiej mikroobróbki krzemu, ze względu na bardzo niską

selektywność roztworu względem tlenku krzemu. Selektywność trawienia EMSi w 30% roztworze KOH umożliwiała wytrawienie w próbce krzemowej (ćwiartka 3" podłoża krzemowego) membran krzemowych o grubości 30 μm (rys. 3.32). Szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła wówczas 7 $\mu\text{m}/\text{min}$. Czas trawienia wynosił 48 minut, ponad 7-krotnie krócej, aniżeli w procedurach tradycyjnych, trwających 6 godzin. Stwierdzono, że różnice w grubości 66 wytrawionych membran nie przekraczały 2 μm i wynikały głównie z rozrzutu płaskorównoległości stosowanego podłoża.



Rys. 3.32. Trawienie EMSi we wrzącym 30% roztworze KOH - szybko, anizotropowo wytrawiony wzór membran z szybkością trawienia $V_{(100)}=7 \mu\text{m}/\text{min}$, widok ćwiartki 3" podłoża krzemowego po usunięciu warstwy maskującej SiO_2

Właściwości szybkiego trawienia EMSi, prowadzonego we wrzących roztworach KOH o stężeniu 30% i 23%, były akceptowalne z punktu widzenia technologii mikrosystemów. Proces ten był jednak niebezpieczny dla personelu obsługującego urządzenie, ze względu na możliwość oparzenia gorącym i stężonym roztworem. Ponadto zaobserwowano bardzo szybkie roztrawianie ścianek kwarcowego naczynia reakcyjnego w obszarze przy powierzchni roztworu trawiącego. Zjawisko to było szczególnie intensywne w miejscach, w których, jak przypuszczano, natężenie pola elektrycznego było najwyższe. Przetrawienie kwarcowego naczynia reakcyjnego następowało po kilku procesach trawienia, (rys. 3.33). W typowej aparaturze, kwarcowe naczynia stosowane są powszechnie [4, 25, 28] i praktycznie nie obserwowano trawienia ścianek tych naczyń.

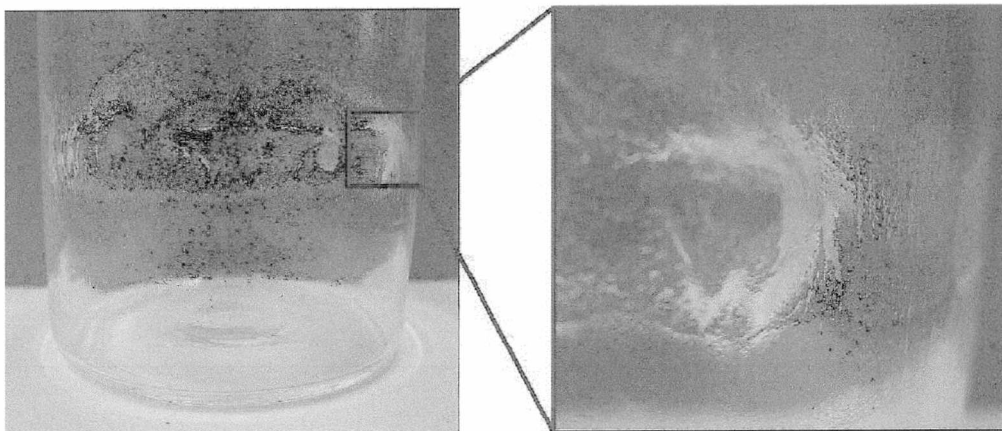


Rys. 3.33. Trawienie EMSi we wrzącym 30% roztworze KOH - przetrwanie naczynia kwarcowego tuż przy powierzchni roztworu trawiącego

W trakcie trawienia EMSi obserwowano niekontrolowane „zapalenie się” wyładowania elektrycznego wewnątrz naczynia reakcyjnego. Wyładowania te powodowały niszczenie kwarcowego i teflonowego osprzętu technologicznego, umiejscowionego wewnątrz wnęki mikrofalowej. Podobne zjawiska opisywano w literaturze dotyczącej tzw. chemii mikrofalowej [82], traktując je jako efekty uboczne prowadzonych reakcji chemicznych. Mogą one jednak prowadzić, w sprzyjających warunkach, do eksplozji i zniszczenia digestorium mikrofalowego [64, 83].

Trawienie z wymianą roztworu trawiącego

W wieloetapowym trawieniu EMSi roztwór trawiący ogrzewano mikrofalami do temperatury niższej od temperatury wrzenia roztworu. Następnie proces zatrzymywano, wymieniano gorący roztwór trawiący na chłodny i kontynuowano proces trawienia. Procedurę wymiany roztworu trawiącego powtarzano wielokrotnie w trakcie trawienia tego samego podłoża krzemowego. Stosowano stałą objętość roztworu trawiącego. W badaniach zmieniano moc mikrofal napromieniowujących roztwór, a tym samym czas napromieniowania mikrofalami (aktywacji i ogrzewania) roztworu. Na podstawie referencyjnych krzywych, obrazujących zmianę temperatury roztworów trawiących w trakcie ich napromieniowania (rys. 3.35), wyznaczono średnią temperaturę tych roztworów w obszarze powyżej 60°C i czas trawienia t_{60} w roztworze o temperaturze powyżej 60°C, podobnie jak miało to miejsce we wcześniej opisanych wstępnych badaniach nad trawieniem EMSi.

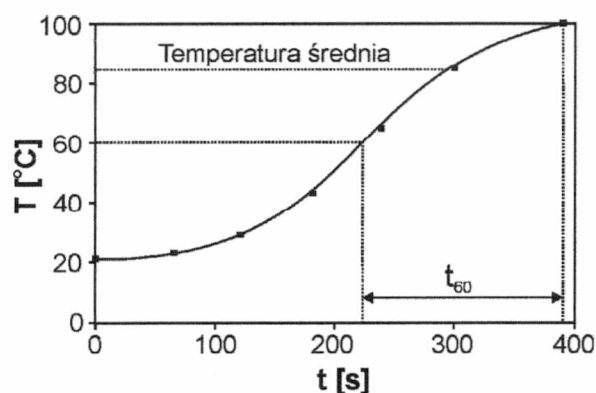


Rys. 3.33. Trawienie EMSi we wrzącym 30% roztworze KOH - przetrwanie naczynia kwarcowego tuż przy powierzchni roztworu trawiącego

W trakcie trawienia EMSi obserwowano niekontrolowane „zapalanie się” wyładowania elektrycznego wewnątrz naczynia reakcyjnego. Wyładowania te powodowały niszczenie kwarcowego i teflonowego osprzętu technologicznego, umiejscowionego wewnątrz wnęki mikrofalowej. Podobne zjawiska opisywano w literaturze dotyczącej tzw. chemii mikrofalowej [82], traktując je jako efekty uboczne prowadzonych reakcji chemicznych. Mogą one jednak prowadzić, w sprzyjających warunkach, do eksplozji i zniszczenia digestorium mikrofalowego [64, 83].

Trawienie z wymianą roztworu trawiącego

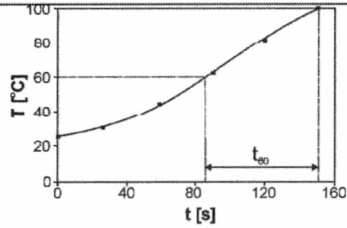
W wieloetapowym trawieniu EMSi roztwór trawiący ogrzewano mikrofalami do temperatury niższej od temperatury wrzenia roztworu. Następnie proces zatrzymywano, wymieniano gorący roztwór trawiący na chłodny i kontynuowano proces trawienia. Procedurę wymiany roztworu trawiącego powtarzano wielokrotnie w trakcie trawienia tego samego podłoża krzemowego. Stosowano stałą objętość roztworu trawiącego. W badaniach zmieniano moc mikrofal napromieniowujących roztwór, a tym samym czas napromieniowania mikrofalami (aktywacji i ogrzewania) roztworu. Na podstawie referencyjnych krzywych, obrazujących zmianę temperatury roztworów trawiących w trakcie ich napromieniowania (rys. 3.35), wyznaczono średnią temperaturę tych roztworów w obszarze powyżej 60°C i czas trawienia t_{60} w roztworze o temperaturze powyżej 60°C, podobnie jak miało to miejsce we wcześniej opisanych wstępnych badaniach nad trawieniem EMSi.

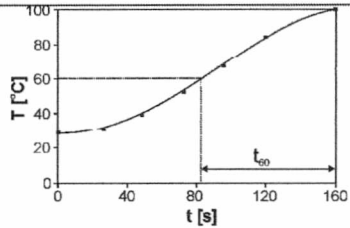
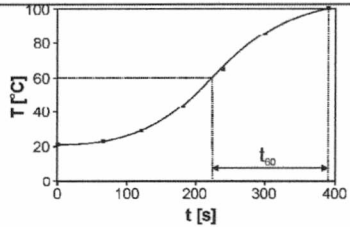
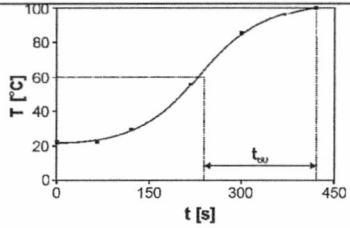


Rys. 3.35. Zmiana temperatury 30% roztworu KOH w trakcie napromieniowania 200 ml roztworu mikrofalami o mocy 450 W – krzywa referencyjna

Wybrane procedury wieloetapowego trawienia EMSi przedstawiono w tabeli 3.11. Stwierdzono, że szybkość trawienia $V_{(100)}$ zależała od czasu napromieniowania mikrofalami roztworu trawiącego, bezpośrednio związanego z mocą stosowanych mikrofal. W próbach nr 285 i 286 napromieniano 200 ml roztworu trawiącego o stężeniu odpowiednio 30% i 15%, mikrofalami o mocy 930 W przez maksymalnie 2,6 minuty, natomiast w próbach 287 i 289 moc mikrofal wynosiła 450 W i roztwory napromieniano przez maksymalnie 7 minut. Zaskakującym rezultatem badań był fakt, że dla mniejszej mocy mikrofal, ale dłuższego czasu napromieniowania roztworu trawiącego, uzyskana szybkość trawienia była wyższa od szybkości trawienia w procesach, w których stosowano prawie dwukrotnie wyższą moc, ale krótszy czas napromieniowanie roztworu. Korzystniejsze było zatem, długie napromieniowanie roztworu mikrofalami (aktywacja) o niższej mocy (próbki nr 287, 289), niż krótka aktywacja wysoką mocą mikrofal (próbki nr 285, 286).

Tabela 3.11. Wybrane procedury – wieloetapowe trawienie EMSi

Nr próbki	Warunki procesu	Zmiana temperatury roztworu czasie jednego etapu trawienia – krzywa referencyjna	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
285	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 2,5 minuty 930 W Średnia temperatura: 81°C Liczba etapów trawienia: 8 Czas trawienia t_{60} : 8,5 minuty		4	4,5

Nr próbki	Warunki procesu	Zmiana temperatury roztworu czasie jednego etapu trawienia – krzywa referencyjna	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
286	Roztwór: 15% KOH Moc mikrofal: 2,6 minuty 930 W Średnia temperatura: 82°C Liczba etapów trawienia: 8 Czas trawienia t_{60} : 10 minut		2,2	2,4
287	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 6,5 minuty 450 W Średnia temperatura: 83°C Liczba etapów trawienia: 8 Czas trawienia t_{60} : 22 minuty		6,8	7
289	Roztwór: 15% KOH Moc mikrofal: 7 minut 450 W Średnia temperatura: 82°C Liczba etapów trawienia: 8 Czas trawienia t_{60} : 26 minut		2,6	2,8

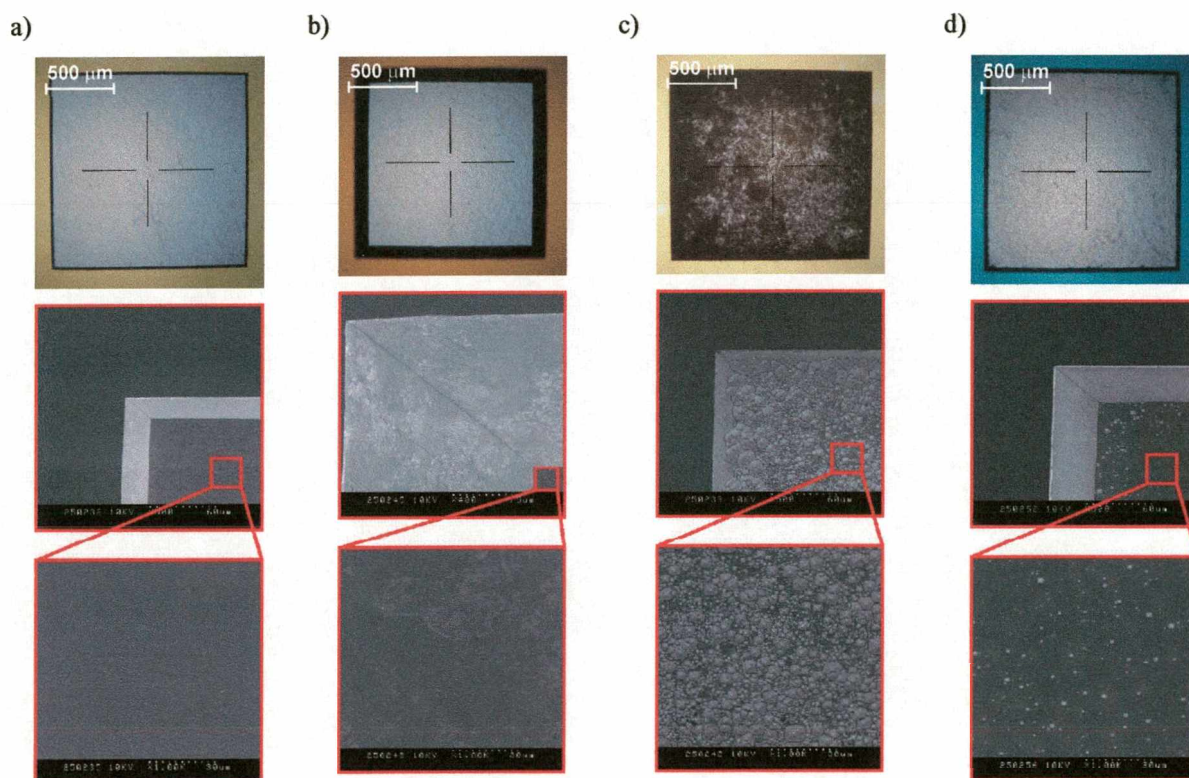
W wieloetapowym trawieniu EMSi, w którym moc mikrofal napromieniowujących roztwór o stężeniu 30% wynosiła 450 W, w roztworze o temperaturze 80°C, szybkość trawienia krzemu $V_{(100)}$ wynosiła około 7 $\mu\text{m}/\text{min}$, a więc prawie tyle samo ile uzyskano w roztworze o takim samym stężeniu, ale o temperaturze wrzenia, co wskazuje, że szybkość trawienia słabo zależy od temperatury roztworu trawiącego.

Anizotropia trawienia EMSi w 30% roztworze KOH o temperaturze 83°C wynosiła 42, w 15% roztworze KOH około 35. Wartości te były zbliżone do anizotropii procesów tradycyjnych w roztworach o takim samym stężeniu i temperaturach [25, 56].

Selektywność 30% roztworu KOH o temperaturze $\sim 80^\circ\text{C}$ względem SiO_2 wynosiła 1:230, a dla 15% roztworu około 1:300. Selektywność roztworów względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ była wysoka (około 1:10000), nie notowano punktowych przetrwań tej warstwy maskującej.

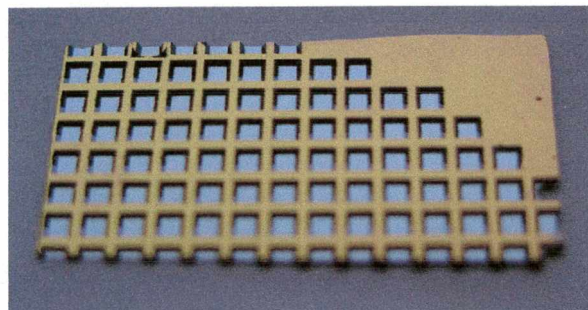
Powierzchnie (100) wytrawione w 30% roztworach KOH były gładkie. W procesach, w których stosowano 15% roztwór KOH, gładkość powierzchni zależała, podobnie jak szybkość trawienia, od mocy mikrofal i czasu napromieniowania roztworu trawiącego (rys. 3.35). Gładkie powierzchnie, z nielicznymi i małymi *hillock'ami*, wytrawiono w 15% roztworze KOH napromieniowanym niską mocą mikrofal. Natomiast powierzchnie wytrawione w

procesie, w którym stosowano wysoką moc mikrofal, były chropowate i ich morfologia była zbliżona do powierzchni trawionych w procesach tradycyjnych.



Rys. 3.35. Wzory i powierzchnie wytrawione w wieloetapowym trawieniu EMSi w zależności od stężenia roztworu trawiącego o temperaturze około 80°C: a) w 30% roztworze KOH, $V_{(100)} = 4 \mu\text{m}/\text{min}$, $P_{\text{eff}} = 930 \text{ W}$, $t_{60} = 8,5$ minuty, b) w 30% roztworze KOH, $V_{(100)} = 6,8 \mu\text{m}/\text{min}$, $P_{\text{eff}} = 450 \text{ W}$, $t_{60} = 22$ minuty, c) w 15% roztworze KOH, $V_{(100)} = 2,2 \mu\text{m}/\text{min}$, $P_{\text{eff}} = 930 \text{ W}$, $t_{60} = 10$ minut, d) w 15% roztworze KOH, $V_{(100)} = 2,6 \mu\text{m}/\text{min}$, $P_{\text{eff}} = 430 \text{ W}$, $t_{60} = 26$ minut, u góry - zdjęcia wzoru wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, niżej - naroże wytrawionego wzoru oraz powierzchnia (100), zdjęcia SEM (x500, x1000)

W 18-etapowym trawieniu EMSi, stosując 30% roztwór KOH o temperaturze około 80°C, w podłożu krzemowym o wymiarach 15 x 30 mm² wytrawiono membrany o grubości 20 μm (rys. 3.36). Szybkość trawienia wynosiła $V_{(100)} = 7 \mu\text{m}/\text{min}$. Czas trawienia wynosił $t_{60} = 51$ minut, a więc 7-krotnie krócej, aniżeli stosując procedury tradycyjne. Różnice w grubość wytrawionych 72 membran wynosiły nie więcej niż 4 μm .

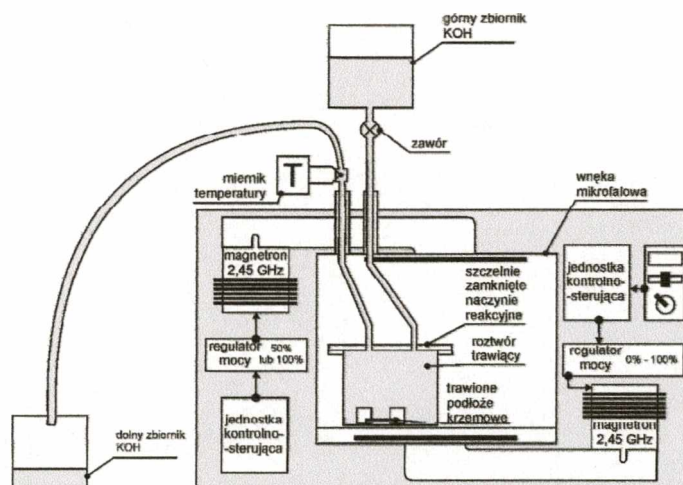


Rys. 3.36. Wieloetapowe trawienie EMSi - szybko, anizotropowo wytrawione membrany o grubości $20\ \mu\text{m}$, stosowano 30% roztwór KOH o temperaturze około 80°C , szybkość trawienia $V_{(100)}=7\ \mu\text{m}/\text{min}$, czas trawienia 51 minut

Wieloetapowe trawienie EMSi zachowało korzystne właściwości trawienia EMSi, ale ze względu na konieczność wielokrotnej wymiany roztworu trawiącego podczas procesu trawienia, była to procedura uciążliwa i niepraktyczna.

Trawienie z przepływem roztworu trawiącego

W układzie z przepływem roztworu trawiącego (rys. 3.37) roztwór spływał grawitacyjnie z górnego zbiornika roztworu do naczynia reakcyjnego umieszczonego wewnątrz wnęki mikrofalowej. W naczyniu tym prowadzono trawienie EMSi. Następnie roztwór wypływał poza obszar oddziaływania mikrofal i kierowany był do dolnego zbiornika KOH. Temperaturę roztworu trawiącego mierzono na wylocie z wnęki mikrofalowej za pomocą termopary typu K, umieszczonej w strumieniu przepływającego roztworu. Objętość naczynia reakcyjnego wynosiła 300 ml, objętość całego systemu obiegu roztworu – 5 litrów.



Rys. 3.37. Schemat urządzenia EMMA - konfiguracja z przepływem roztworu trawiącego

W badaniach stosowano roztwory KOH o stężeniu od 2,8% do 30%, napromieniowane mikrofalami o mocy od 450 W do 930 W (tabela 3.12). Temperaturę roztworu trawiącego zmieniano w zakresie od 60°C do 80°C, dostosowując szybkość przepływu roztworu przez naczynie reakcyjne. W próbach nr 292 - 299 trawienie trwało od 11 minut do 23 minut. Tyle czasu roztwór trawiący spływał z górnego do dolnego zbiornika KOH. W takim układzie roztwór napromieniowano mikrofalami tylko raz, podczas jednej próby trawienia. W próbie nr 300, 2,8% roztwór KOH przelewano z dolnego do górnego zbiornika KOH, wydłużając tym samym czas trawienia do 60 minut. W próbie tej stosowano tak słaby roztwór ze względu na niebezpieczeństwo oparzenia ciepłym roztworem podczas jego przelewania.

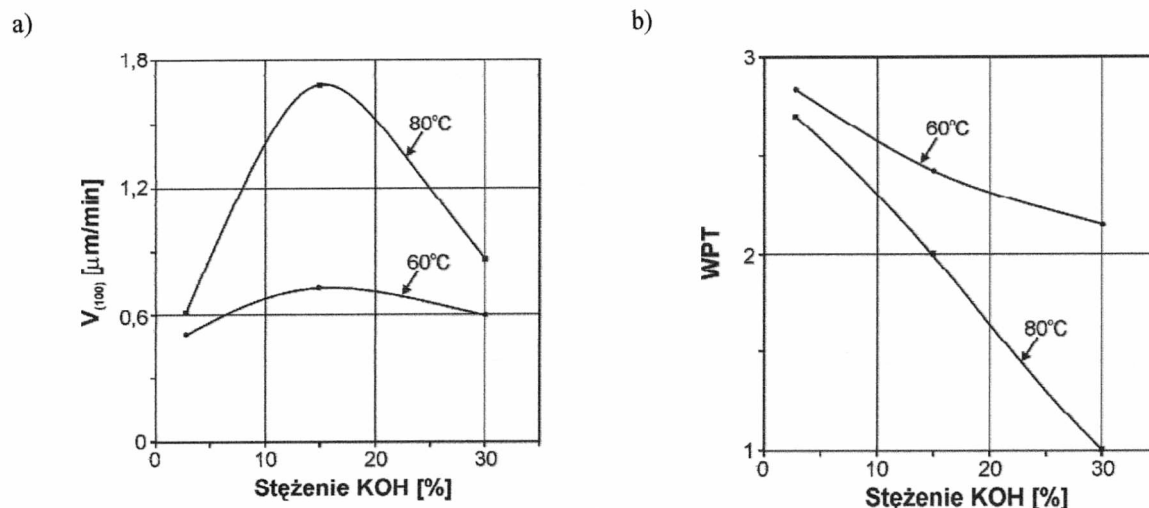
Tabela 3.12. Trawienie EMSi, układ z przepływem roztworu trawiącego

Nr próbki	Warunki procesu	$V_{(100)}$ [μm/min]	WPT
292	Roztwór: 30% KOH Temperatura roztworu: 80°C Moc mikrofal: 450 W Czas trawienia: 23 minuty	0,87	1,1
293	Roztwór: 30% KOH Temperatura roztworu: 80°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 23 minuty	0,88	1,1
294	Roztwór: 30% KOH Temperatura roztworu: 62°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 10 minut	0,6	2,1
295	Roztwór: 15% KOH Temperatura roztworu: 79°C Moc mikrofal: 450 W Czas trawienia: 16 minut	0,8	1,1
296	Roztwór: 15% KOH Temperatura roztworu: 80°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 16 minut	1,7	2

Nr próbki	Warunki procesu	$V_{(100)}$ [μm/min]	WPT
297	Roztwór: 15% KOH Temperatura roztworu: 60°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 11 minut	0,73	2,4
298	Roztwór: 2,8% KOH Temperatura roztworu: 60°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 16 minut	0,51	2,8
299	Roztwór: 2,8% KOH Temperatura roztworu: 80°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 16 minut	0,62	2,7
300	Roztwór: 2,8% KOH Temperatura roztworu: 60°C Moc mikrofal: 930 W Czas trawienia: 60 minut	0,85	3,2

Stwierdzono, że w 30% i 15% roztworach KOH, napromieniowanych mikrofalami o mocy 450 W, nie nastąpił wzrost szybkości trawienia $V_{(100)}$ w stosunku do szybkości uzyskanych w procesach tradycyjnych. Podwyższona szybkość trawienia $V_{(100)}$, w procesach, w których stosowano mikrofałe o mocy 930 W, zależała od temperatury i stężenia roztworu trawiącego. Najwyższą szybkość trawienia $V_{(100)}=1,7$ μm/min uzyskano dla 15% roztworu KOH o temperaturze 80°C (rys. 3.38a).

Współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT) w procesach, w których roztwór napromieniowano mikrofalami tylko raz, wzrastał wraz ze spadkiem stężenia i temperatury roztworu trawiącego. Współczynnik WPT był najwyższy (2,8) dla słabych roztworów (2,8%) o niskiej temperaturze (60°C) (rys. 3.38b). Notowano znaczny wzrost szybkości trawienia w układzie, w którym roztwór trawiący napromieniowano wielokrotnie podczas procesu trawienia. Współczynnik WPT wynosił wówczas 3,2.

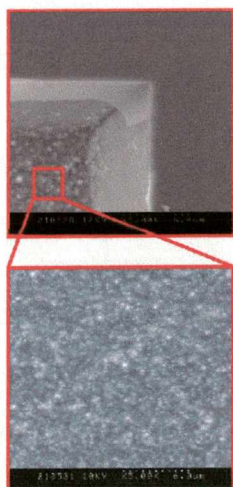


Rys. 3.38. Trawienie EMSi, układ z przepływem i jednokrotnym napromieniowaniem roztworu trawiącego:
a) szybkość trawienia $V_{(100)}$ w zależności od stężenia roztworu, b) współczynnik przyspieszenia trawienia WPT w zależności od stężenia roztworu

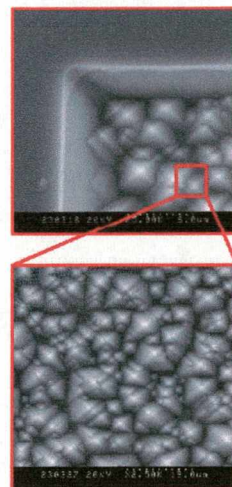
Anizotropia trawienia EMSi wynosiła od 34 do 16, podobnie jak w procedurach trawienia tradycyjnego, i była najwyższa dla roztworów o temperaturze około 60°C. Selektywność roztworu względem SiO_2 wynosiła powyżej 1:300, a względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ co najmniej 1:10000.

Wytrawione w 30% roztworze KOH powierzchnie (100) były gładkie. W trawieniu w 15% i 2,8% roztworach KOH wytrawione powierzchnie (100) były pokryte *hillock'ami*. Jednakże powierzchnia (100) wytrawiona w 2,8% roztworze KOH była znacznie gładsza od powierzchni wytrawionej w procesie tradycyjnym, w roztworze o takiej samej temperaturze (rys. 3.39).

a)



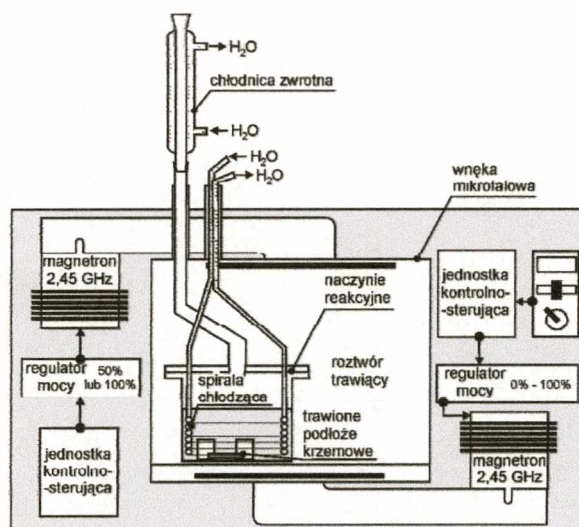
b)



Rys. 3.39. Naroże wzoru oraz powierzchnia (100) wytrawione w 2,8% roztworze KOH o temperaturze 60°C:
a) trawienie EMSi w układzie z przepływem roztworu trawiącego $V_{(100)}=0,51 \mu\text{m}/\text{min}$, b) trawienie tradycyjne,
 $V_{(100)}=0,23 \mu\text{m}/\text{min}$, zdjęcia SEM x5000

Trawienie z wewnętrznym chłodzeniem roztworu trawiącego

Wykonano badania trawienia EMSi w układzie z chłodzeniem roztworu trawiącego za pomocą wewnętrznego wymiennika ciepła – spirali chłodzącej (rys. 3.40). Spirale, składającą się z 6 lub 3 zwojów teflonowej rurki o średnicy zewnętrznej $\phi 6 \text{ mm}$, umieszczono wewnątrz teflonowego naczynia reakcyjnego. Wyprowadzenia spirali skierowano metalowymi przepustami poza obszar oddziaływania pola mikrofalowego. Jeden z końców spirali podłączono do źródła wody chłodzącej, drugi – do odpływu tej wody.



Rys. 3.40. Schemat urządzenia EMMA - konfiguracja z wewnętrznym chłodzeniem roztworu

Stosowano 30% roztwór KOH (tabela 3.13). Temperaturę roztworu trawiącego zmieniano od 70°C do 92°C, kontrolując przepływ wody w spirali chłodzącej (od 1 l/min do 7 l/min). Roztwór trawiący napromieniano mikrofalami o mocy do 930 W, ponieważ dla wyższej mocy następowało szybkie ogrzewanie roztworu, a następnie jego wrzenie, pomimo stosowania wymiennika ciepła.

Tabela 3.13. Wybrane procedury – trawienie EMSi, układ z wewnętrznym chłodzeniem roztworu

Nr próbki	Warunki procesu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
250	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 930 W Temperatura: 70°C Liczba zwojów spirali: 6 Czas trawienia: 20 minut	0,5	1
251	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 930 W Temperatura: 92°C Liczba zwojów spirali: 6 Czas trawienia: 10 minut	1,4	1
253	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 930 W Temperatura: 82°C Liczba zwojów spirali: 3 Czas trawienia: 30 minut	2	2
254	Roztwór: 30% KOH Moc mikrofal: 930 W Temperatura: 86°C Liczba zwojów spirali: 3 Czas trawienia: 30 minut	2,8	2

W opisanych warunkach, stwierdzono nieznaczny wzrost szybkości trawienia $V_{(100)}$. Anizotropia procesu (~ 40), selektywność roztworu względem SiO_2 ($\sim 1:200$) i morfologia wytrawionych powierzchni były również zbliżone do procesów tradycyjnych.

Woda przepływająca przez spiralę o 6 zwojach ogrzewała się do temperatury ponad 50°C. Biorąc pod uwagę, że czas napromieniowania mikrofalami wody chłodzącej wynosił około 10 sekund a objętość spirali i części jej wyprowadzeń znajdujących się w obszarze oddziaływania pola mikrofalowego wynosiła około 50 ml, obliczono, że moc zaabsorbowana przez przepływającą wodę wynosiła około 630 W. Oznaczało to, że teflonowa spirala, przez

którą przepływała woda, pochłaniała znaczną część promieniowania mikrofalowego (67%). Moc mikrofal zaabsorbowanych przez roztwór trawiący była wystarczająca do jego ogrzania, ale niewystarczająca do aktywacji procesu trawienia i znacznego wzrostu szybkości trawienia. Zmniejszenie liczby zwojów spirali z 6 do 3, nieznacznie poprawiło warunki aktywowania roztworu trawiącego. Nadal jednak nie odnotowano znacznego przyspieszenia trawienia.

3.3.2.3. Analiza porównawcza parametrów i właściwości trawienia EMSi prowadzonego w aparaturze o różnej konfiguracji

Parametry trawienia EMSi, prowadzonego w różnych konfiguracjach urządzenia EMMA, zestawiono w tabeli 3.14.

W układzie bez wymiennika ciepła, we wrzących roztworach trawiących, szybkość trawienia $V_{(100)}$ była wielokrotnie wyższa od szybkości trawienia uzyskanej w procesach tradycyjnych. Anizotropia, selektywność i gładkość wytrawionych powierzchni były porównywalne do otrzymywanych w procesach tradycyjnych [25, 56]. Podobne wyniki otrzymano stosując wieloetapowe trawienie EMSi, ale ze względu na uciążliwą konieczność wielokrotnej wymiany roztworu podczas procesu głębokiego trawienia krzemu, metoda ta była uciążliwa i niepraktyczna. W kolejnym rozwiązaniu, wielokrotną wymianę roztworu trawiącego zastąpiono przepływowym układem z jednokrotną aktywacją roztworu trawiącego. W układzie tym nie stwierdzono wzrostu szybkości trawienia dla stężonych roztworów KOH. Obniżenie stężenia i temperatury roztworu powodowało wzrost szybkości trawienia. Co więcej, wykazano, że wielokrotne napromieniowanie mikrofalami roztworu trawiącego w układzie przepływowym powodowało znaczne przyspieszenie trawienia. Wydaje się zatem, że roztwór trawiący „zapamiętywał” aktywację mikrofalami.

Zastosowanie wewnętrznego układu chłodzenia roztworu trawiącego spowodowało obniżenie temperatury roztworu trawiącego, ale jednocześnie utracone zostały unikatowe właściwości trawienia EMSi. W układzie tym nie odnotowano znacznego przyspieszenia trawienia.

Tabela 3.14. Parametry i właściwości trawienia EMSi, urządzeniu EMMA o różnej konfiguracjach

Parametr	Konfiguracja urządzenia			
	Brak wymienia ciepła			Wewnętrzny wymiennik ciepła
	Wrzenie roztworu trawiącego	Wymiana roztworu trawiącego	Przepływ roztworu trawiącego	
Stężenie roztworu KOH	30%	30%	30%	30%
Temperatura roztworu	~100°C	83°C	80°C	82°C
Moc mikrofal	930 W	450 W	930 W	930 W
$V_{(100)}$	7,8 $\mu\text{m}/\text{min}$	6,8 $\mu\text{m}/\text{min}$	0,87 $\mu\text{m}/\text{min}$	2 $\mu\text{m}/\text{min}$
WPT	2,8	7	1	2
Anizotropia	34	42	34	40
Selektywność SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	1:220, 1:10000	1:230, 1:10000	1:300, 1:10000	1:200, 1:10000

Przeprowadzone badania wykazały, że konfiguracja urządzenia EMMA zdecydowanie wpływała na właściwości trawienia EMSi. Zmiana warunków napromieniowania roztworu trawiącego mikrofalami powodowała stopniową utratę unikatowych cech trawienia wspomagane mikrofalami, a w skrajnym przypadku, ich zanik. Właściwości trawienia EMSi, akceptowalne z punktu widzenia głębokiego, mikromechanicznego trawienia krzemu, uzyskano w układzie bez wewnętrznego odbiornika ciepła w temperaturze wrzenia roztworu trawiącego.

Porównanie właściwości trawienia EMSi, w którym trawiono małe podłoża krzemowe, w adaptowanym do potrzeb badań urządzeniu UniCleverTM, i duże podłoża krzemowe, we własnym urządzeniu EMMA (w konfiguracji bez odbiornika ciepła), przedstawiono w tabeli 3.15. Stwierdzono, że właściwości trawienia EMSi, w którym stosowano małe i duże podłoża krzemowe, były do siebie zbliżone. Zwiększenie skali urządzenia stosowanego do trawienia EMSi nie spowodowało znacznego pogorszenia parametrów tego trawienia, jeżeli zapewniono odpowiednie warunki prowadzenia tego procesu. Jednakże ze względu na trudne chłodzenie roztworu trawiącego dla maksymalnej mocy mikrofal napromieniowujących roztwór nie udało się przeprowadzić szybkiego trawienia lustrzanych powierzchni ($V_{(100)} \approx 5 \mu\text{m}/\text{min}$) w roztworach słabych (15%) i o niskiej temperaturze (<70°C) – tak jak miało to miejsce w przypadku trawienia małych próbek.

Tabela 3.15. Porównanie parametrów i właściwości trawienia EMSi, prowadzonego w adoptowanym urządzeniu UniClever™ i w urządzeniu własnym EMMA

Parametr		Urządzenie UniClever™ (trawienie małych podłoży)	Urządzenie EMMA (trawienie dużych podłoży)
$V_{(100)}$		słabo zależy od temperatury dla wysokiej mocy mikrofal, zależy od mocy mikrofal i liniowo od stężenia roztworu trawiącego, wartości od 5 do 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, możliwe szybkie trawienie w roztworach o niskiej temperaturze ($<70^{\circ}\text{C}$)	słabo zależy od temperatury, zależy od mocy mikrofal i stężenia roztworu trawiącego, wartości od 3 do 8,5 $\mu\text{m}/\text{min}$, możliwe szybkie trawienie w zakresie temperatur roztworu od 80°C do 100°C
Anizotropia		wzrasta wraz ze wzrostem temperatury roztworu, zależy od stężenia roztworu, wartość maksymalna 42 dla 23% (5M) KOH w 70°C	maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu, zależy od stężenia roztworu, wartość maksymalna 42 dla 30% (7M) KOH w 83°C
Selektywność	względem SiO_2	maleje wraz ze wzrostem temperatury i stężenia roztworu, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące, powyżej 1:180 dla 40% (10M) KOH w roztworach o niskiej temperaturze ($<90^{\circ}\text{C}$), wartość maksymalna 1:350 dla 15% (3M) KOH w 60°C	maleje ze wzrostem temperatury i stężenia roztworu trawiącego, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące w roztworach o koncentracji poniżej 30% (7M) KOH, wartość maksymalna 1:300 dla 15% (3M) KOH w 80°C
	względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$	1:3200 ÷ 1:18750, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące w szerokim zakresie temperatur oraz stężeń roztworów	około 1:10000, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące w szerokim zakresie temperatur oraz stężeń roztworów
Morfologia powierzchni		gładkie powierzchnie w szerokim zakresie temperatur i stężeń roztworów trawiących	gładkie powierzchnie w zakresie temperatur od 80°C do 100°C i stężeń roztworów trawiących od 30% do 23% KOH

3.3.2.4. Podsumowanie

Badania trawienia EMSi dużych podłoży krzemowych wymagały prowadzenia tego procesu w urządzeniu, którego wymiary komory roboczej (wnęki mikrofalowej) umożliwiały stosowanie osprzętu technologicznego przeznaczonego do trawienia typowych w mikromechanice podłoży krzemowych o średnicy 3" (76 mm). Ponieważ krajowe i zagraniczne wielkogabarytowe digestoria mikrofalowe, nie umożliwiały roztwarzania ciał stałych o takich wymiarach, opracowano własne, prototypowe urządzenie do trawienia dużych podłoży krzemowych metodą EMSi. Głównym założeniem konstrukcyjnym aparatury własnej było otrzymanie urządzenia wyposażonego w wielkogabarytową komorę roboczą o jednorodnym rozkładzie pola mikrofalowego o dużej mocy. W urządzeniu tym, nazwanym EMMA, zastosowano dwumagnetronowy układ zasilania mikrofalami (o maksymalnej mocy wynoszącej 3000 W) wnętrza mikrofalowej. Wymiary tej komory dobrano tak, aby zapewnić maksymalną liczbą wzbudzanych modów stojącej fali elektromagnetycznej. Dodatkowo zastosowano dwa metalowe mieszacze pola mikrofalowego, ujednoladniające rozkład natężenia pola elektrycznego wewnątrz wnętrza mikrofalowej. Przeprowadzono skalowanie urządzenia EMMA, określono optymalne warunki napromieniowania mikrofalami roztworu, co było istotne ze względu na wykazaną we wcześniejszych badaniach, zależność właściwości trawienia EMSi od zastosowanej mocy mikrofal. Zbadano wpływ umiejscowienia naczynia reakcyjnego wewnątrz komory roboczej i ilości napromieniowanej cieczy na zaabsorbowaną przez nią moc mikrofal.

Określono wpływ warunków prowadzenia trawienia EMSi, a w szczególności konfiguracji stosowanej aparatury, na parametry i właściwości wspomaganego mikrofalami trawienia. Trawienie prowadzono w układzie bez chłodzenia roztworu trawiącego lub w układzie, w którym roztwór chłodzono za pomocą wewnętrznego wymiennika ciepła. Trawiono duże fragmenty 3" podłoża krzemowego.

W układzie bez chłodzenia roztworu trawiącego, trawienie EMSi prowadzono we wrzących roztworach. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ była kilkakrotnie wyższa od szybkości trawienia uzyskanych w procesie tradycyjnym i zależała od stężenia roztworu trawiącego. Szybkość ta wynosiła od 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ do około 8 $\mu\text{m}/\text{min}$. W roztworach o stężeniu od 15% do 30%, trawione powierzchnie (100) były gładkie. W 30% roztworze KOH, anizotropia trawienia EMSi wynosiła około 40, selektywność względem SiO_2 $\sim 1:200$, względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ co najmniej 1:10000. Niekorzystnym efektem ubocznym trawienia EMSi było bardzo szybkie roztwarzanie stosowanych kwarcowych naczyń reakcyjnych i „zapalanie się” wyładowania

elektrycznego, szczególnie w 40% roztworze KOH, co powodowało niszczenie tych naczyń. Efekt ten częściowo zniwelowano stosując teflonowe naczynia reakcyjne. Zbadano właściwości trawienia EMSi w układzie, w którym, podczas trawienia jednego podłoża krzemowego, wielokrotnie wymieniano roztwór trawiący tuż przed jego wrzeniem. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ w 30% roztworze KOH o temperaturze około 80°C wynosiła 6,8 $\mu\text{m}/\text{min}$, kilkakrotnie więcej niż w procedurach tradycyjnych. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ była zbliżona do szybkości uzyskanej w temperaturze wrzenia roztworu trawiącego, co potwierdziło słabą zależność szybkości trawienia od temperatury roztworu trawiącego. Stwierdzono, że szybsze trawienie uzyskano w roztworach napromieniowanych mikrofalami o niższej mocy, ale przez dłuższy czas, niż w procesach, w których stosowano wysoką moc mikrofal i krótki czas napromieniowania. Efekt ten sugeruje, że wydatnie szybsze trawienie EMSi zachodziło po osiągnięciu progowych, nie znanych, wartości czasu napromieniowania, mocy stosowanych mikrofal i temperatury roztworu trawiącego. Wieloetapowe trawienie EMSi, istotne z badawczego punktu widzenia, było jednak uciążliwe i niepraktyczne. Uciążliwą wymianę roztworu trawiącego zastąpiono ciągłym przepływem roztworu przez naczynie reakcyjne. Trawienie EMSi w tym układzie, pomimo niewielkiego lub braku przyspieszenia trawienia w roztworach o stężeniu od 15% do 30% KOH, było bardzo interesujące. Stwierdzono, że wyższe przyspieszenie trawienia nastąpiło w układzie, w którym roztwór trawiący był wielokrotnie napromieniowany podczas procesu trawienia, niż w układzie z jednokrotnym napromieniowaniem. Efekt ten sugerował, że roztwór trawiący utrzymywał zdolność do szybkiego trawienia krzemu po zakończeniu jego mikrofalowej aktywacji.

W układzie z wewnętrznym wymiennikiem ciepła roztwór trawiący chłodzono za pomocą spirali z przepływającą wodą, umieszczonej wewnątrz wypełnionego roztworem naczynia reakcyjnego. Temperatura roztworu trawiącego wynosiła od 70°C do około 90°C. W procesach tych nie odnotowano znacznego wzrostu szybkości trawienia, co spowodowane było prawdopodobnie ekranowaniem roztworu trawiącego (absorpcją znacznej części mocy mikrofal) przez wodę płynącą w spirali. W wyniku tego efektu, moc mikrofal zaabsorbowanych przez roztwór trawiący była niewystarczającą do aktywacji trawienia EMSi.

W procesach EMSi, w których wzrost szybkości trawienia dużych podłoży krzemowych był najwyższy (konfiguracje bez odbiornika ciepła), wytrawiono na fragmentach 3" podłoża krzemowego, kilkadziesiąt struktur cienkich membran. W 30% roztworze KOH szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła około 7 $\mu\text{m}/\text{min}$. Wielokrotnie skrócono czas procesu trawienia, z kilku godzin do kilkadziesiąciu minut.

Wykazano, że właściwości procesu EMSi były zależne od konfiguracji stosowanej aparatury. Niewielkie modyfikacje tej konfiguracji powodowały zanik unikatowych właściwości trawienia EMSi. Jednakże możliwe było prowadzenie procesu szybkiego, anizotropowego trawienia dużych podłoży krzemowych w urządzeniu EMMA.

Wyniki doświadczalne wykazały istnienie kilku istotnych cech trawienia EMSi, które mogą być ujęte w następującym zestawieniu:

- trawienie to jest wielokrotnie szybsze od procedur tradycyjnych, od kilku do kilkudziesięciu razy, w zależności od warunków aparaturowych i procesowych,
- zakres temperaturowy trawienia EMSi może być przesunięty w stronę niższych wartości ($60^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$), podobnie stężenie roztworów (15% KOH) bez pogorszenia jakości powierzchni trawionych, które pozostają gładkie, bez *hillock'ów*, łusek etc.,
- można dobrać takie parametry procesu, że selektywność trawienia względem warstwy termicznego SiO_2 jest wystarczająca do uformowania głęboko trawionych wzorów.

W świetle powyższych stwierdzeń, można przyjąć, że trawienie EMSi najlepiej spełnia cechy stawiane procedurom trawienia idealnego.

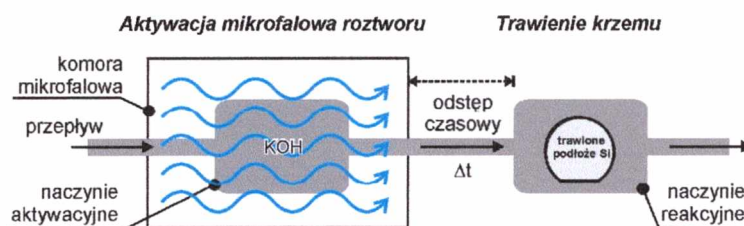
Wyniki badań opublikowane zostały w materiałach krajowych i zagranicznych konferencji [84 – 86] i czasopismach [87]. Stały się one również podstawą krajowego zgłoszenia patentowego [88].

W trakcie badań trawienia EMSi w układzie z przepływem roztworu trawiącego stwierdzono, że szybkość trawienia w układzie z wielokrotną aktywacją roztworu była wyższa niż w układzie z jednokrotną aktywacją mikrofalową. Efekt ten sugeruje, że roztwór trawiący „zapamiętywał” aktywację mikrofalową i utrzymywał zdolność do przyspieszonego, w porównaniu do trawienia tradycyjnego, trawienia krzemu, co stało się tematem badań przedstawionych w następnych częściach tej pracy.

4. Zdalnie wspomagane mikrofalami trawienie krzemu - E2MSi

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań nad „pamięciowym”, zdalnie wspomagany mikrofalami, mokrym, anizotropowym trawieniem monokrystalicznego krzemu - E2MSi (*External Etching Microwave Silicon*)^{*}.

Idea trawienia E2MSi polegała na rozdzieleniu w czasie i przestrzeni mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego i procedury trawienia krzemu, którą prowadzono poza obszarem oddziaływania mikrofal. Trawienie krzemu prowadzono po czasie Δt , upływającym od mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego, co wiązało się z założeniem, że napromieniowany mikrofalami roztwór trawiący może pozostawać dostatecznie długo w stanie „wzbudzonym”. Na tyle długo, że możliwe było przeprowadzanie procedur technologicznych w konfiguracji aparatury przedstawionej na rysunku 4.1.



Rys. 4.1. Trawienie E2MSi – rozdzielenie w czasie i przestrzeni mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego i trawienia krzemu

4.1. Plan oraz zakres prac badawczych

Plan przeprowadzonych prac badawczych, opisanych w tej części pracy, składał się z dwóch etapów (rys. 4.2). Etap I obejmował wstępne badania trawienia E2MSi, potwierdzające istnienie „mikrofalowego efektu pamięci”. W etapie II przeprowadzono cykl badań trawienia E2MSi, w którym określono podstawowe parametry i właściwości tego trawienia.

Zakres prac technologicznych obejmował między innymi badania wpływu temperatury, stężenia roztworu trawiącego, mocy stosowanych mikrofal, warunków napromieniowania przez mikrofały i przede wszystkim odstępu czasu Δt na szybkość

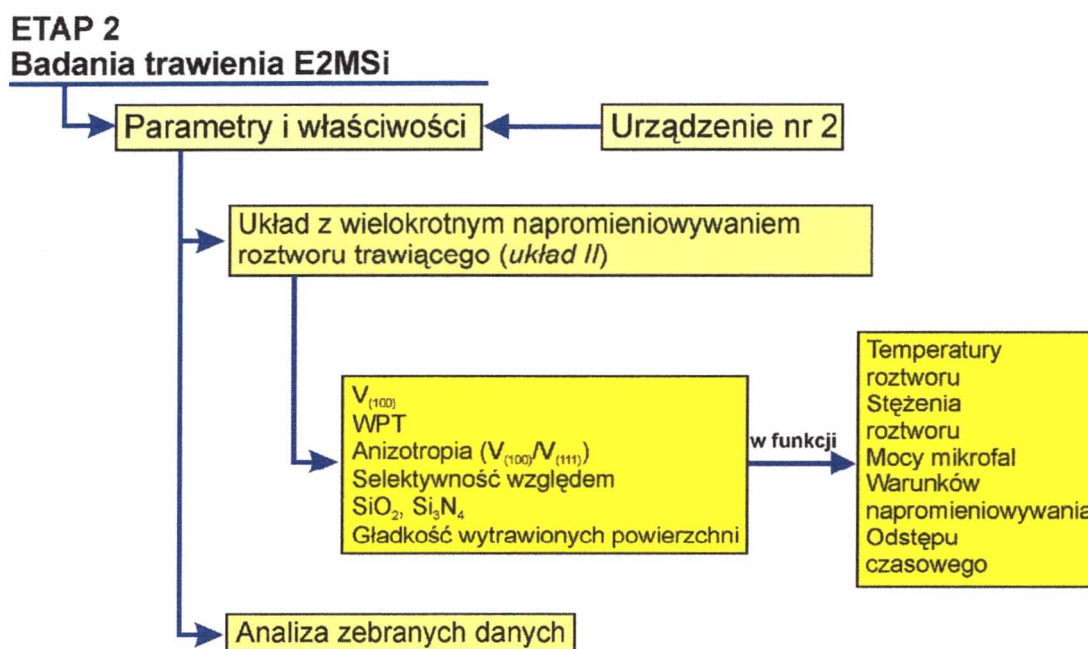
^{*} Ta część prac badawczych finansowana była w ramach grantu KBN nr 4T11B01024, pt. *Zdalnie wspomagane mikrofalami, szybkie, mokre, anizotropowe trawienie krzemu E2MSi, wykorzystujące efekt pamięci napromieniowania mikrofalami roztworu trawiącego*, kierowanego przez dr hab. inż. Jana Dziubana oraz grantu Prorektora ds. Nauki Politechniki Wrocławskiej pt. *Zdalnie wspomagane mikrofalami, mokre, anizotropowe trawienie monokrystalicznego krzemu wykorzystujące efekt pamięci aktywowanego mikrofalami roztworu trawiącego*, kierowanego przez autora niniejszej pracy.

trawienia, anizotropię, selektywność i morfologię wytrawionych powierzchni. Każdą z prób trawienia powtórzono co najmniej dwukrotnie. Łącznie wykonano ponad 200 prób trawienia.

a)



b)



Rys. 4.2. Plan prac badawczych trawienia E2MSi: a) etap I, b) etap II

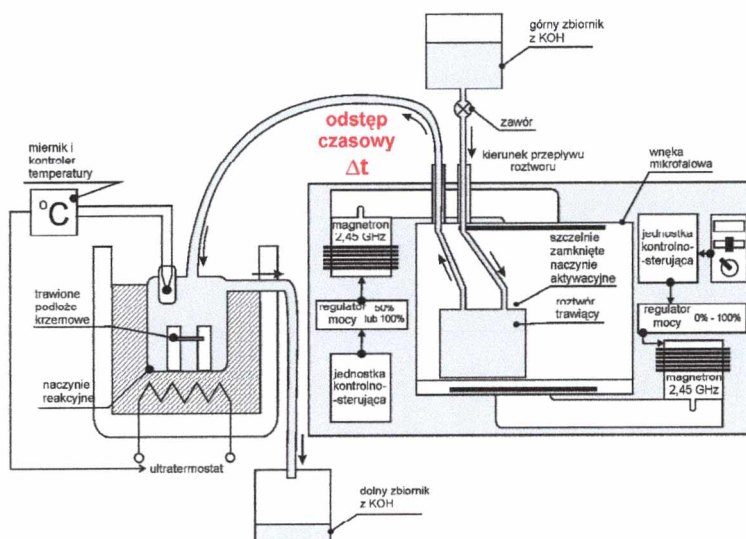
4.2. „Mikrofalowy efekt pamięci” w trawieniu E2MSi

W badaniach trawienia E2MSi wykorzystywano zmodyfikowane urządzenie EMMA w dwóch układach (konfiguracjach) (rys. 4.3). W układzie I, w którym prowadzono badania wstępne, roztwór trawiący w trakcie trawienia napromieniowano (aktywowano) mikrofalami tylko raz. W układzie II roztwór trawiący przepływał w obiegu zamkniętym i w trakcie jednego procesu trawienia był on wielokrotnie napromieniowany i aktywowany mikrofalami.

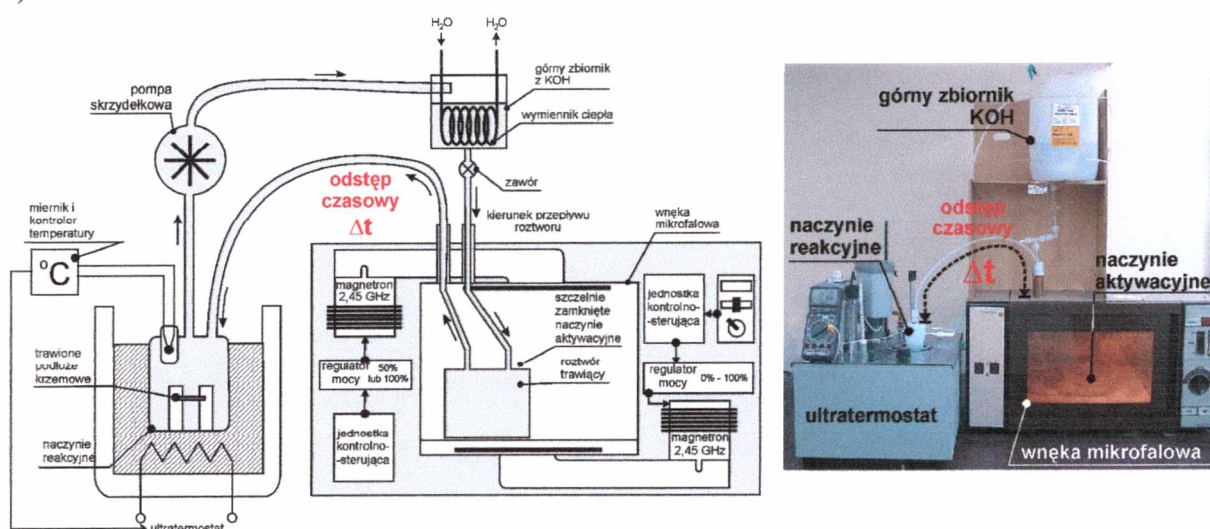
W stosowanym urządzeniu roztwór trawiący spływał grawitacyjnie z górnego zbiornika roztworu do naczynia aktywacyjnego, umieszczonego wewnątrz wnęki mikrofalowej, do której dostarczano mikrofałe (2,45 GHz) o regulowanej mocy (maksymalnie 3000 W). W teflonowym naczyniu aktywacyjnym następowało szybkie ogrzanie i aktywacja roztworu trawiącego. Następnie roztwór przepływał do naczynia reakcyjnego, umieszczonego poza obszarem oddziaływania mikrofal, w termostatowanej kąpieli wodnej. W naczyniu tym, z odstępem czasu Δt po aktywacji roztworu mikrofalami, trawiono próbki krzemowe. W układzie I roztwór trawiący, w układzie przelewowym, spływał do dolnego zbiornika. W układzie II roztwór trawiący kierowany był, za pomocą pompy skrzydełkowej, ponownie do górnego zbiornika, w którym był schładzany za pomocą wymiennika ciepła.

Odstęp czasu Δt określony był przez stałą szybkość przepływu roztworu trawiącego (0,6 l/min) i długość rurki teflonowej łączącej naczynie aktywacyjne i reakcyjne, i wynosił od 3 s do 10 s. Naczynie aktywacyjne umieszczano we wnęce mikrofalowej, w obszarze zapewniającym optymalne warunki napromieniowania roztworu trawiącego mikrofalami. Temperaturę roztworu trawiącego w naczyniu reakcyjnym mierzono za pomocą termopary typu K połączonej z miernikiem Metex 3640D i stabilizowano z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$.

a)



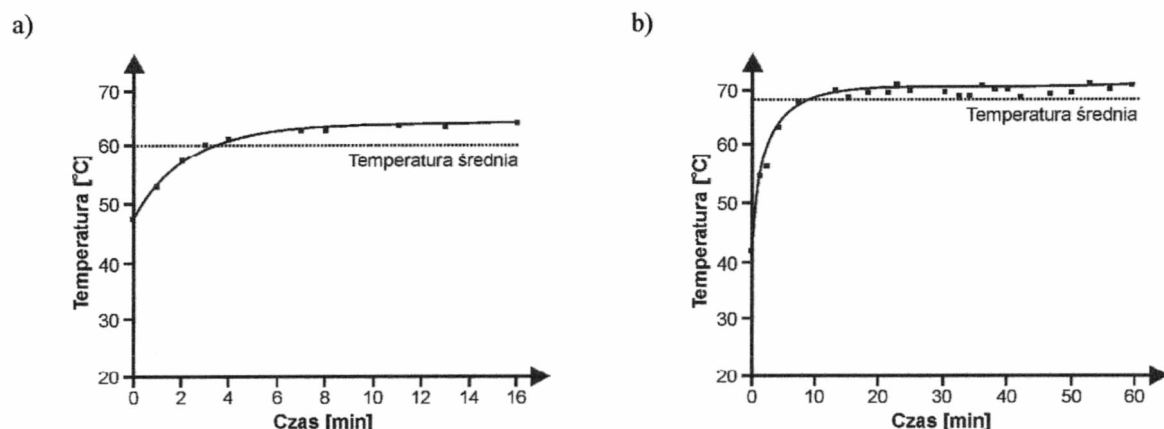
b)



Rys. 4.3. Urządzenie do zdalnie wspomaganego mikrofalami, mokrego, anizotropowego trawienia krzemu – E2MSi: a) schemat układu I, w którym jednokrotnie napromieniowano mikrofalami roztwór, b) schemat i wygląd układu II, w którym wielokrotnie napromieniowano mikrofalami roztwór

W badaniach stosowano próbki krzemowe o parametrach takich samych jak podczas badań trawienia EMSi. W układzie I, czas trawienia wynosił 16 minut, w układzie II – 60 minut. Zmiany temperatury roztworu podczas procesu trawienia, dla określonej mocy stosowanych mikrofal i układu I lub II, przedstawiono na rysunku 4.4. Temperaturę roztworu określano dla każdej próby jako średnią arytmetyczną ważoną. Procedury badawcze po trawieniu E2MSi, były takie same jak podczas badań trawienia EMSi. Ze względu na aparaturowe ograniczenia techniczne i konieczność zapewnienia bezpieczeństwa, stosowano słabe, wodne roztwory KOH o stężeniu od 2,8% do 11,2%. Każdą z prób trawienia powtórzono kilkakrotnie, a uzyskane wyniki uśredniano. Ponieważ swobodne ustalanie

temperatury w przyjętej konfiguracji aparatury było utrudnione (splot wielu parametrów, w tym przepływu roztworu, czasu napromieniowania etc.), badania prowadzono określając badany parametr dla co najmniej 3 punktów pomiarowych, dobierając warunki procesu i średnią temperaturę roztworu. Powstające zależności, wstępnie określające badane parametry były zgrubne, ale wystarczające do określenia podstawowych parametrów trawienia E2MSi.



Rys. 4.4. Zmiana temperatury 2,8% roztworu KOH w trawieniu E2MSi: a) w układzie I, próbka nr E79, jednokrotne napromieniowanie roztworu mikrofalami o mocy 3000 W, b) w układzie II, próbka nr E103 zamknięty obieg roztworu, napromieniowanego mikrofalami o mocy 930 W

Szybkość trawienia $V_{(100)}$, anizotropię, selektywność i jakość wytrawionych w procesach trawienia E2MSi powierzchni, porównano do parametrów i właściwości tradycyjnego, anizotropowego trawienia krzemu. Dane literaturowe, ogólnie opisujące właściwości trawienia w roztworach KOH o niskim stężeniu (<15%) [25, 36, 42, 56], uzupełniono o wyniki własnych badań (tabela 4.1), weryfikujące te dane jak i stanowiące odniesienie porównawcze w stosunku do badanej metody E2MSi.

Tabela 4.1. Szybkość trawienia płaszczyzny (100) w słabych roztworach KOH – prace własne

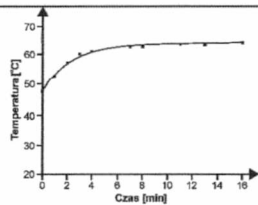
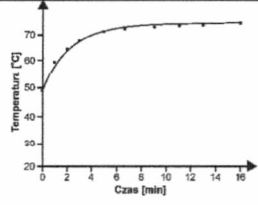
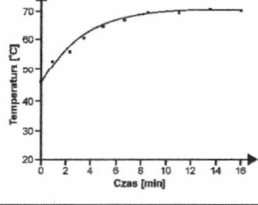
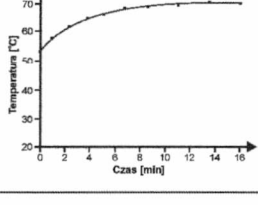
Temperatura Stężenie	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]		
	60°C	70°C	80°C
2,8% (0,5M)	0,18	0,4	0,7
5,6% (1M)	0,22	0,41	0,78
11,2% (2M)	0,37	0,62	1,06

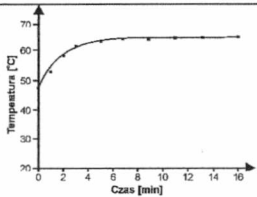
4.2.1. Badania wstępne – układ I

Przeprowadzono 20 prób trawienia E2MSi w układzie z jednokrotnym napromieniowaniem roztworu trawiącego mikrofalami. Stosowano 2,8% (0,5M) roztwór KOH o temperaturze od 60°C do 75°C. Stosowano mikrofałe o mocy od 930 W do 3000 W. Wyznaczono szybkość trawienia płaszczyzny (100), współczynnik przyspieszenia trawienia i morfologię wytrawionych powierzchni w zależności od temperatury roztworu trawiącego, mocy stosowanych mikrofal i odstępu czasu Δt .

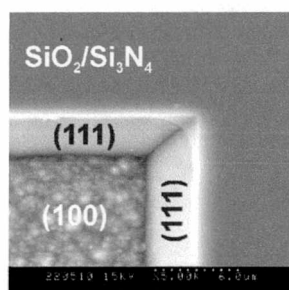
Wybrane przykłady trawienia E2MSi w układzie I zestawiono w tabeli 4.2. W próbach nr E79, E91 i E94, zmieniano temperaturę roztworu trawiącego, przy stałej mocy napromieniowujących roztwór mikrofal i odstępu czasu. Następnie obniżano moc stosowanych mikrofal (próby nr E94, E85), a w próbie nr E98 wydłużano odstęp czasu.

Tabela 4.2. Wybrane procedury – trawienie E2MSi, układ I, 2,8% roztwór KOH, czas trawienia 16 minut

Nr próbki	Warunki procesu	Temperatura roztworu w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
E79	Moc mikrofal: 3000 W Maksymalna temperatura: 63°C Średnia temperatura: 60°C Odstęp czasu Δt : 3 s		0,44	2,4
E91	Moc mikrofal: 3000 W Maksymalna temperatura: 75°C Średnia temperatura: 72°C Odstęp czasu Δt : 3 s		0,44	1,1
E94	Moc mikrofal: 2000 W Maksymalna temperatura: 68°C Średnia temperatura: 65°C Odstęp czasu Δt : 3 s		0,3	1,2
E85	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 63°C Średnia temperatura: 58°C Odstęp czasu Δt : 3 s		0,23	1,4

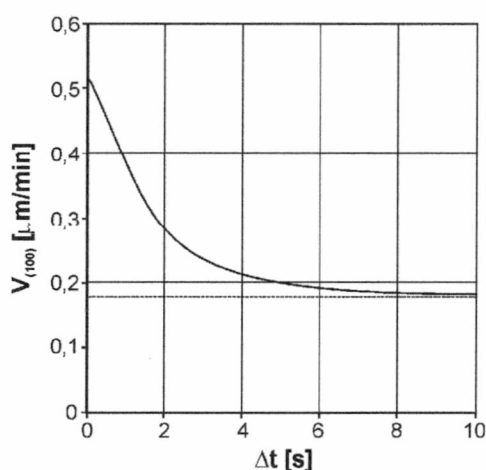
Nr próbki	Warunki procesu	Temperatura roztworu w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
E98	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 65°C Średnia temperatura: 62°C Odstęp czasu Δt : 10 s		0,19	1

Trawienie E2MSi miało charakter anizotropowy z poprawnie ukształtowanymi płaszczyznami (100) i (111) (rys. 4.5).



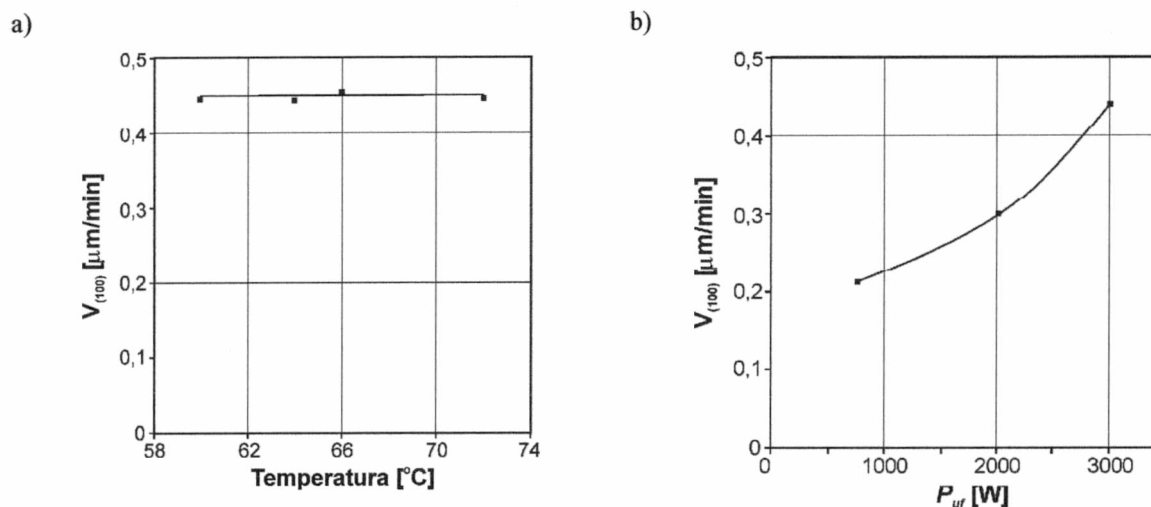
Rys. 4.5. Trawienie E2MSi, układ I – naroże anizotropowo wytrawionego wzoru w 2,8% roztworze KOH o temperaturze 72°C, $V_{(100)}=0,44 \mu\text{m}/\text{min}$, $\Delta t=3$ s, $P_{\mu}=3000$ W, zdjęcie SEM x5000

Stwierdzono, że szybkość trawienia płaszczyzny (100) była znacznie podwyższona, niż szybkość trawienia jaką otrzymano w procesach tradycyjnych [42, 56]. Podwyższoną szybkość trawienia $V_{(100)}$ obserwowano dla Δt do około 10 s (rys. 4.6).



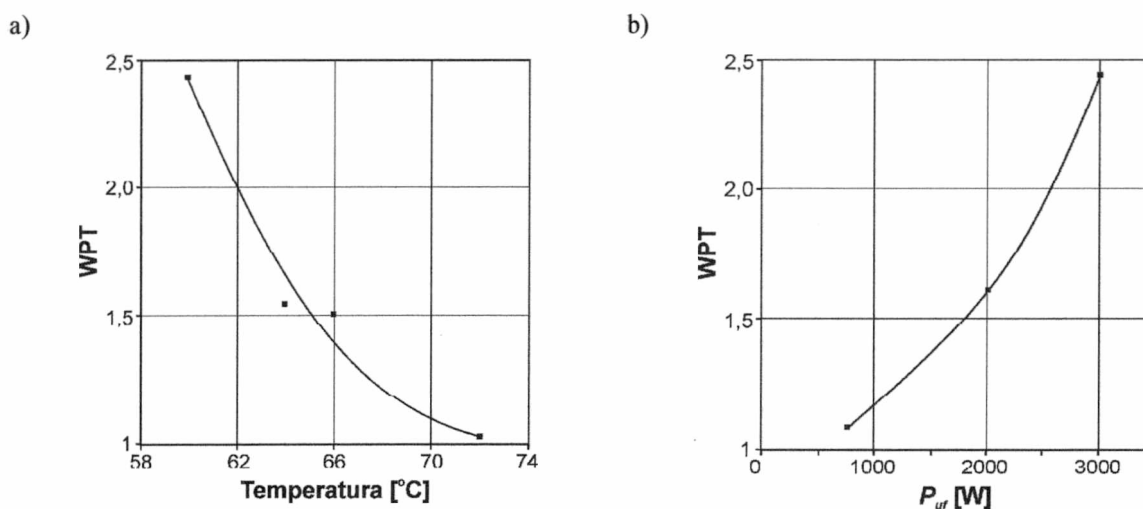
Rys. 4.6. Trawienie E2MSi, układ I – szybkość trawienia $V_{(100)}$ w zależności od odstępu czasu Δt w 2,8% roztworze KOH o temperaturze około 60°C, $P_{\mu}=930$ W, linią przerywaną zaznaczono szybkość trawienia w procesie tradycyjnym, aktywowanym termicznie, prowadzonym w roztworze o takim samym stężeniu i temperaturze

Szybkość trawienia $V_{(100)}$, dla odstępu czasu $\Delta t=3$ s, $P_{\mu f}=3000$ W i zakresu temperatur od 60°C do 70°C , słabo zależała od temperatury roztworu trawiącego i wynosiła około $0,44 \mu\text{m}/\text{min}$ (rys. 4.7a). Szybkość ta zależała od mocy mikrofal napromieniowujących roztwór trawiący i była najwyższa dla $P_{\mu f}=3000$ W (rys. 4.7b).



Rys. 4.7. Trawienie E2MSi, układ I – szybkość trawienia $V_{(100)}$ w 2,8% roztworze KOH, $\Delta t=3$ s, w zależności od: a) temperatury roztworu, $P_{\mu f}=3000$ W, b) mocy mikrofal $P_{\mu f}$ napromieniowujących roztwór o temperaturze w zakresie od 60°C do 70°C

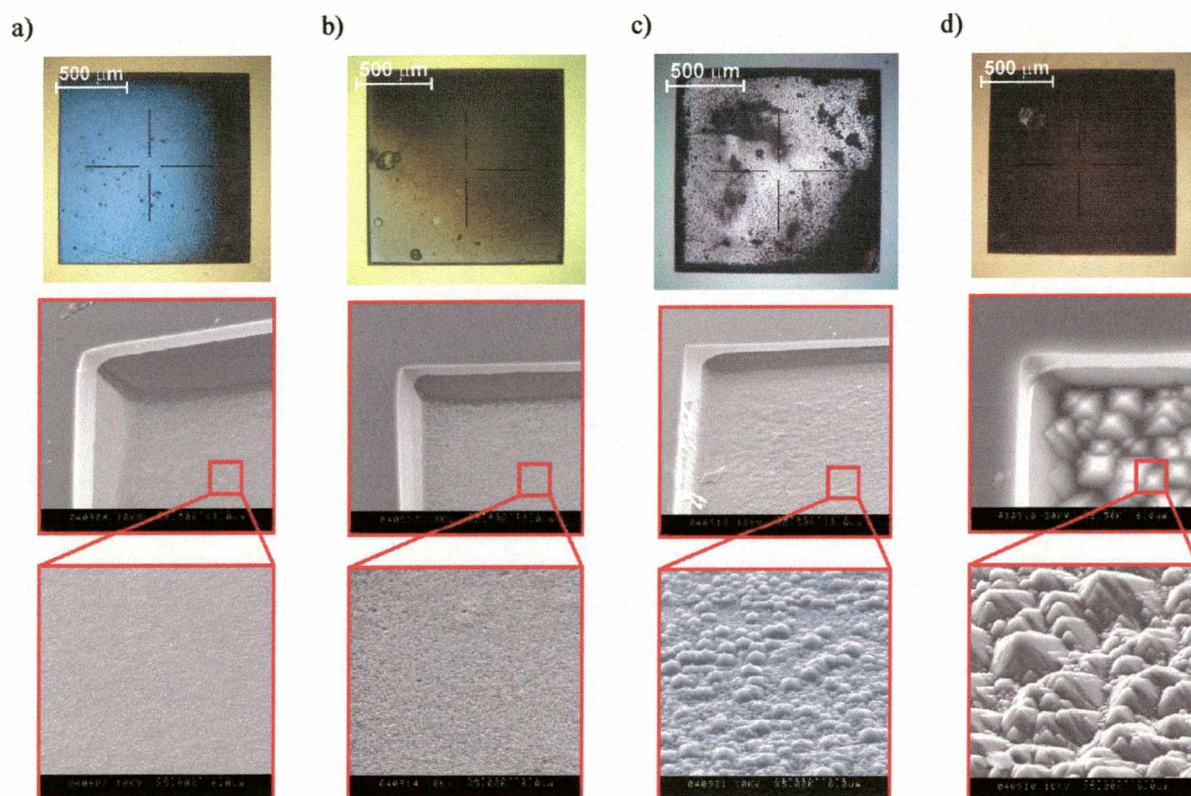
Współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT) był najwyższy (2,4) dla roztworów o niskiej temperaturze, napromieniowanych mikrofalami o mocy 3000 W (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Trawienie E2MSi, układ I – współczynnik przyspieszenia trawienia WPT w 2,8% roztworze KOH, $\Delta t=3$ s, w zależności od: a) temperatury roztworu, $P_{\mu f}=3000$ W, b) mocy mikrofal napromieniowujących roztwór o temperaturze w zakresie od 60°C do 70°C

Anizotropia trawienia wynosiła około 20 i była wyższa od anizotropii trawienia tradycyjnego [39]. Selektywność roztworu względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ wynosiła co najmniej 1:10000.

Trawione powierzchnie (100), gładkie lub ze słabo ukształtowanymi *hillock*'ami, uzyskano w trawieniu E2MSi, w którym stosowano wysoką moc mikrofal. Wraz ze zmniejszaniem mocy mikrofal, powierzchnia (100) pokrywała się większymi *hillock*'ami. Wzrost odstępu czasu Δt powodował również pogorszenie jakości wytrawionych powierzchni (rys. 4.9).



Rys. 4.9. Wzory i powierzchnie wytrawione metodą E2MSi, układ I, w zależności od temperatury 2,8% roztworu KOH i mocy stosowanych mikrofal: a) $V_{(100)}=0,44 \mu\text{m}/\text{min}$, $\Delta t=3 \text{ s}$, $T=72^\circ\text{C}$, $P_{\mu f}=3000 \text{ W}$, b) $V_{(100)}=0,44 \mu\text{m}/\text{min}$, $\Delta t=3 \text{ s}$, $T=60^\circ\text{C}$, $P_{\mu f}=3000 \text{ W}$, c), $V_{(100)}=0,3 \mu\text{m}/\text{min}$, $\Delta t=3 \text{ s}$, $T=65^\circ\text{C}$, $P_{\mu f}=2000 \text{ W}$, d) $V_{(100)}=0,19 \mu\text{m}/\text{min}$, $\Delta t=10 \text{ s}$, $T=62^\circ\text{C}$, $P_{\mu f}=930 \text{ W}$, u góry - zdjęcie wzoru wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, niżej - naroże wytrawionego wzoru oraz powierzchnia (100) – zdjęcia SEM (x500, x1000)

4.2.2. Parametry i właściwości trawienia E2MSi – układ II

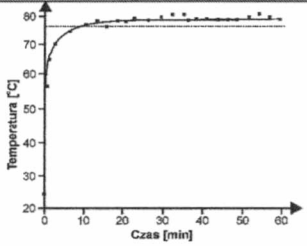
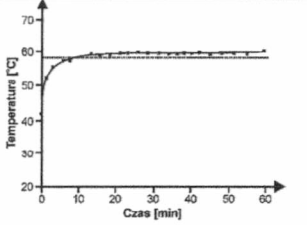
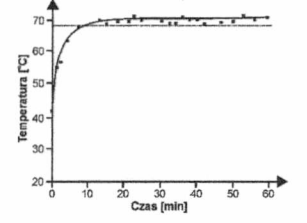
Przeprowadzono ponad 100 prób trawienia E2MSi w układzie z przepływem roztworu trawiącego w zamkniętym obiegu. Stosowano roztwory KOH o stężeniu od 2,8% (0,5M) do 11,2% (2M) o temperaturze od 50°C do 80°C . Roztwór trawiący aktywowano mikrofalami o mocy 930 W i 1800 W.

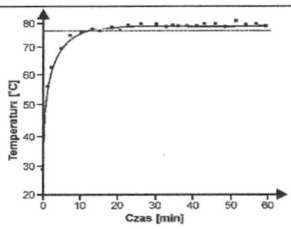
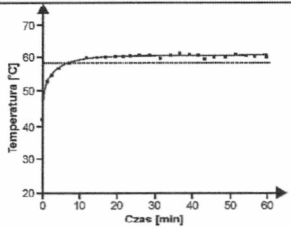
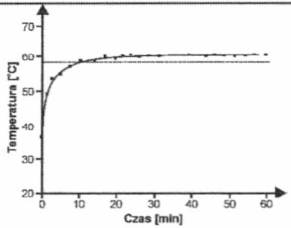
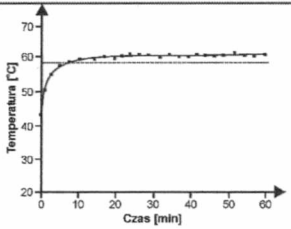
W badaniach trawienia E2MSi w układzie II, oprócz naczynia aktywacyjnego o kształcie walca o objętości 300 ml (naczynie „walcowate”), stosowano naczynie aktywacyjne w formie 6 zwojowej spirali o średnicy 25 cm i objętości 85 ml (naczynie „spiralne”). Spirale wykonano z rurki teflonowej o średnicy zewnętrznej $\phi 6$ mm.

Wyznaczono szybkość trawienia $V_{(100)}$, współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT), anizotropię ($V_{(100)}/V_{(111)}$), selektywność roztworów względem SiO_2 i $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, w zależności od temperatury oraz stężenia stosowanego roztworu, mocy mikrofal napromieniowujących roztwór, odstępu czasu Δt i rodzaju stosowanego naczynia aktywacyjnego.

Wybrane przykłady trawienia E2MSi w układzie II zestawiono w tabeli 4.3. W próbach nr E98, E102 do E104 zmieniano temperaturę 5,8% roztworu KOH, aktywowanego w naczyniu „spiralnym” różną mocą mikrofal. W dalszych próbach (np. E105), jako naczynie aktywacyjne, stosowano naczynie „walcowate”. W kolejnych próbach (np. E123 i E124) zmieniano odstęp czasu Δt .

Tabela 4.3. Wybrane procedury - trawienie E2MSi, układ II, 5,6% roztwór KOH, czas trawienia 60 minut

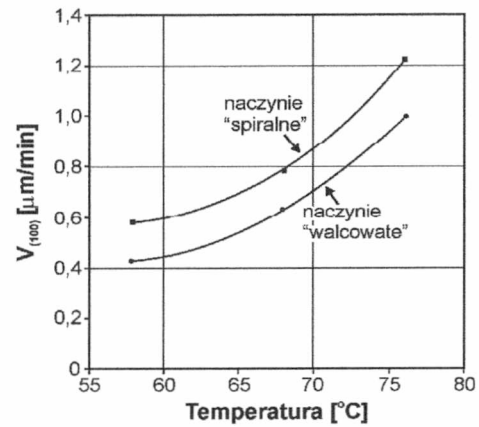
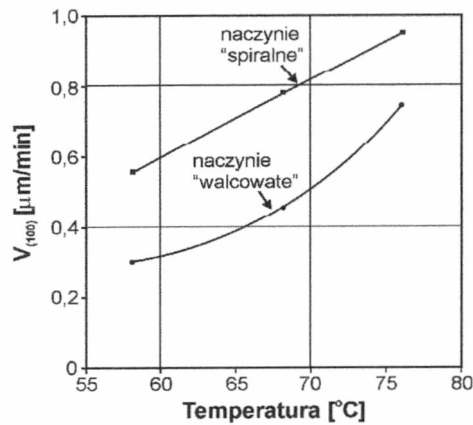
Nr próbki	Warunki procesu	Temperatura roztworu w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
E98	Moc mikrofal: 1800 W Maksymalna temperatura: 80°C Średnia temperatura: 76°C Odstęp czasu Δt : 3 s Naczynie aktywacyjne: „spiralne”		1,8	3
E102	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 60°C Średnia temperatura: 58°C Odstęp czasu Δt : 3 s Naczynie aktywacyjne: „spiralne”		0,58	3,1
E103	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 71°C Średnia temperatura: 68°C Odstęp czasu Δt : 3 s Naczynie aktywacyjne: „spiralne”		0,78	2,2

Nr próbki	Warunki procesu	Temperatura roztworu w funkcji czasu	$V_{(100)}$ [$\mu\text{m}/\text{min}$]	WPT
E104	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 80°C Średnia temperatura: 76°C Odstęp czasu Δt : 3 s Naczynie aktywacyjne: „spiralne”		1,22	2
E105	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 61°C Średnia temperatura: 58°C Odstęp czasu Δt : 3 s Naczynie aktywacyjne: „walcowate”		0,42	2,21
E123	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 61°C Średnia temperatura: 58°C Odstęp czasu Δt : 6 s Naczynie aktywacyjne: „spiralne”		0,4	2,1
E124	Moc mikrofal: 930 W Maksymalna temperatura: 60°C Średnia temperatura: 58°C Odstęp czasu Δt : 10 s Naczynie aktywacyjne: „spiralne”		0,3	1,6

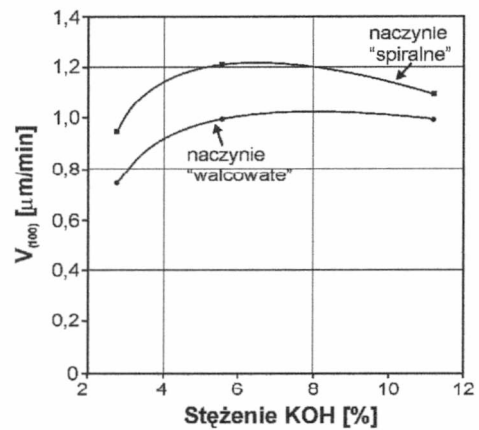
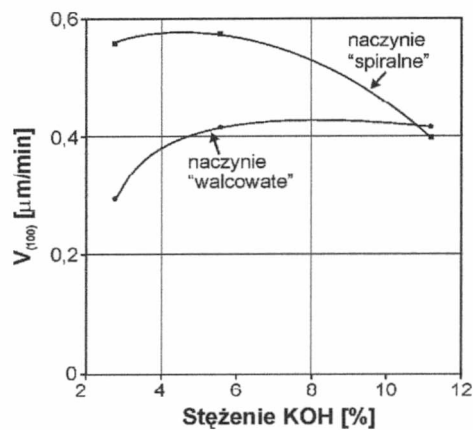
Stwierdzono, że dla odstępu czasu $\Delta t=3$ s, szybkość trawienia $V_{(100)}$ była wyższa od szybkości trawienia uzyskanych w trawieniu tradycyjnym [42, 56]. Szybkość trawienia zależała od temperatury roztworu trawiącego i wynosiła maksymalnie $V_{(100)}=1,8 \mu\text{m}/\text{min}$ dla 5,6% roztworu KOH o temperaturze 76°C, aktywowanego w naczyniu „spiralnym”, $\Delta t=3$ s, $P_{\mu f}=1800$ W. Określenie szybkości trawienia $V_{(100)}$ w procesach, w których stosowano wysoką moc mikrofal, dla temperatur roztworu trawiącego poniżej 70°C nie było możliwe, ze względu na bardzo szybkie ogrzewanie się roztworu. Dlatego też dalsze badania wykonano dla $P_{\mu f}=930$ W. Wówczas najwyższa szybkość trawienia wynosiła $V_{(100)}=1,2 \mu\text{m}/\text{min}$ w 5,6% roztworze KOH o temperaturze 76°C i dla $\Delta t=3$ s (rys. 4.10).

Wyższą szybkość trawienia $V_{(100)}$ uzyskano stosując „spiralne” naczynie aktywacyjne.

a)

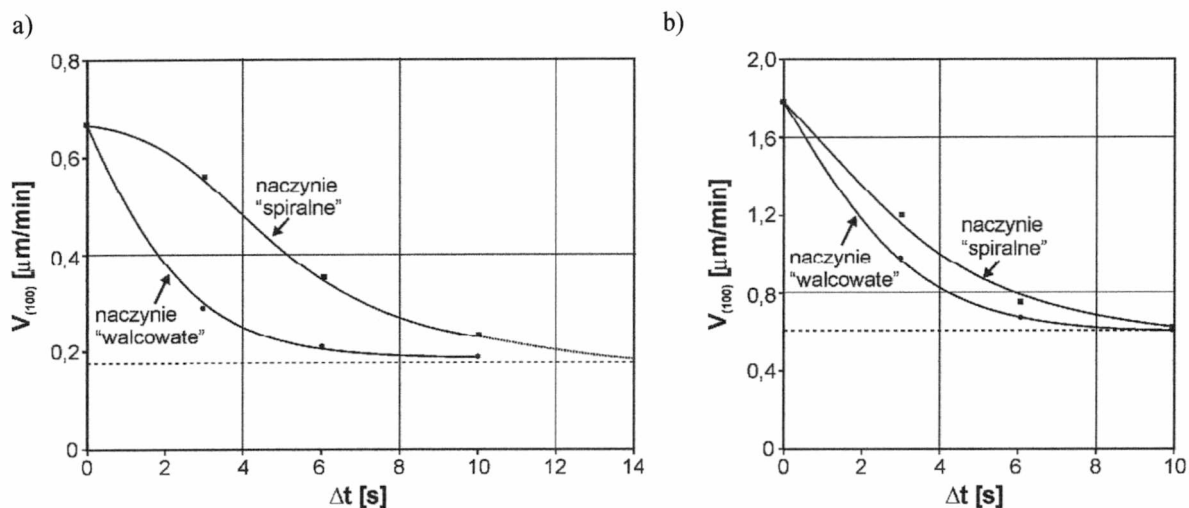


b)



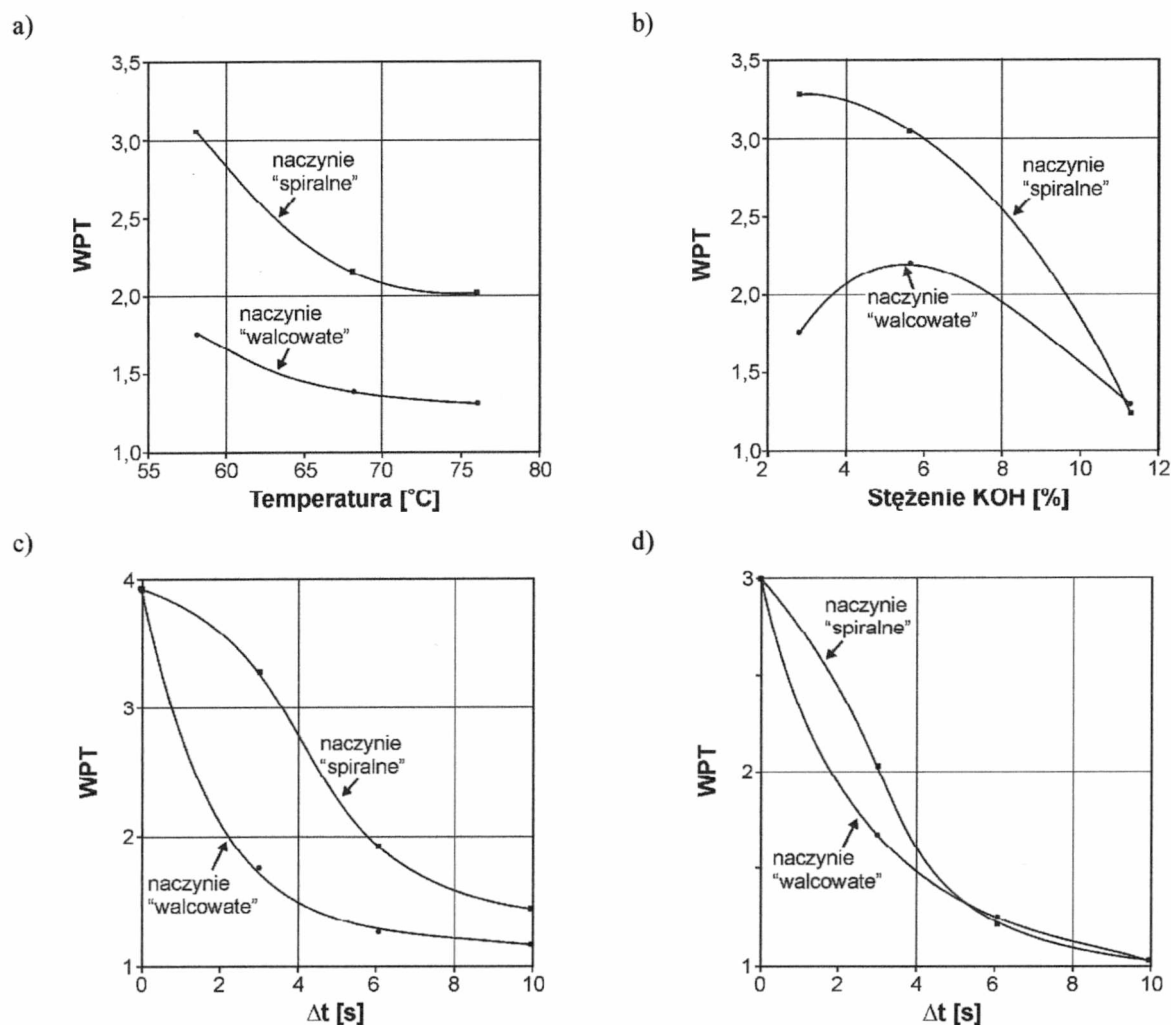
Rys. 4.10. Trawienie E2MSi, układ II – szybkość trawienia $V_{(100)}$ w różnych naczyniach aktywacyjnych, $\Delta t=3$ s, $P_{\text{eff}}=930$ W, w zależności od: a) temperatury 2,8% roztworu KOH (po lewej) i 5,6% roztworu KOH (po prawej), b) stężenia roztworu o temperaturze 58°C (po lewej) i 76°C (po prawej)

Wartość szybkości trawienia $V_{(100)}$ malała w funkcji parametru Δt , osiągając po 8 ÷ 14 s po napromieniowaniu wartość typową dla procedur termicznych (rys. 4.11), co oznacza, że stan podwyższonej aktywności chemicznej roztworu utrzymywał się niezwykle długo, co nie było nigdy wcześniej relacjonowane.



Rys. 4.11. Trawienie E2MSi, układ II – szybkość trawienia $V_{(100)}$ w różnych naczyniach aktywacyjnych, $P_{\mu f}=930$ W, w funkcji odstępu czasu Δt : a) dla 2,8% roztworu KOH o temperaturze 58°C, linią kropkowaną oznaczono przedłużenie krzywej dla naczynia „spiralnego” aż do przecięcia z linią przerywaną, określającą szybkość trawienia w procesie tradycyjnym, Δt wynosi wówczas około 14 s, b) dla 5,6% roztworu KOH o temperaturze 76°C, punkty dla $\Delta t=0$ s odpowiadają trawieniu EMSi

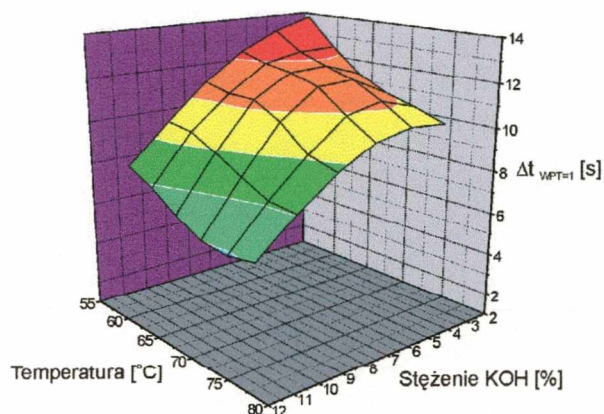
Współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT) był najwyższy dla 2,8% roztworu KOH o temperaturze 58°C, przepływającego przez „spiralne” naczynie aktywacyjne, i wynosił ponad 3 dla $\Delta t=3$ s i $P_{\mu f}=930$ W (rys. 4.12). Wzrost temperatury roztworu trawiącego i odstępu czasu Δt powodował spadek współczynnika WPT.



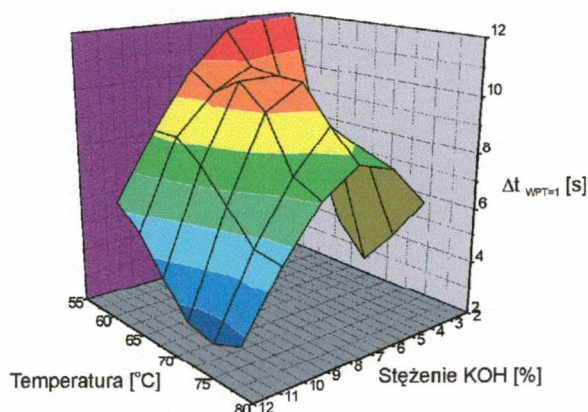
Rys. 4.12. Trawienie E2MSi, układ II – współczynnik przyspieszenia trawienia (WPT) dla różnych naczyń aktywacyjnych, $P_{\mu g}=930$ W, w funkcji: a) temperatury 2,8% roztworu KOH, $\Delta t=3$ s, b) stężenia roztworu KOH o temperaturze 58°C , $\Delta t=3$ s, c) odstępu czasu Δt , dla 2,8% roztworu KOH o temperaturze 58°C , d) odstępu czasu Δt , dla 5,6% roztworu KOH o temperaturze 76°C , punkty dla $\Delta t=0$ s odpowiadają trawieniu EMSi

Wzrost stężenia lub temperatury roztworu trawiącego powodował szybszy zanik efektów „pamięci” aktywacji chemicznej, a tym samym szybszy spadek wartości współczynnika przyspieszenia trawienia (rys. 4.13).

a)



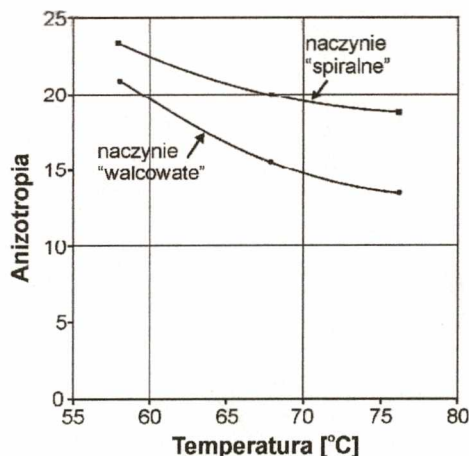
b)



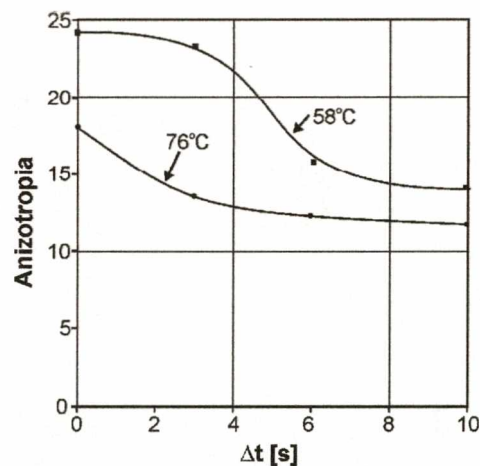
Rys. 4.13. Trawienie E2MSi, układ II – odstęp czasu, po którym następował zanik przyspieszenia trawienia ($\Delta t_{WPT=1}$) w zależności od temperatury i roztworu trawiącego, $P_{\mu f}=930$ W, dla naczynia aktywacyjnego:
a) „spiralnego”, b) „walcowego”

Anizotropia trawienia E2MSi ($V_{(100)}/V_{(111)}$) wynosiła maksymalnie 23 dla 5,6% roztworu KOH o temperaturze 58°C, aktywowanego w „spiralnym” naczyniu, dla $\Delta t=3$ s i $P_{\mu f}=930$ W (rys. 4.14). Niższą anizotropię (21) uzyskano stosując „walcowe” naczynie aktywacyjne. Anizotropia trawienia E2MSi była wyższa od anizotropii trawienia tradycyjnego [39]. Wzrost temperatury lub odstępu czasu Δt powodował spadek anizotropii. Podobnie jak w przypadku zmian szybkości trawienia $V_{(100)}$, anizotropia trawienia E2MSi osiągała poziom określony dla procesów tradycyjnych, dla odstępu czasu Δt od 8 s do 14 s.

a)

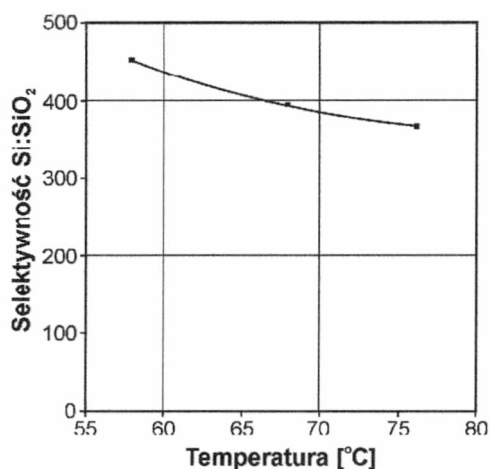


b)



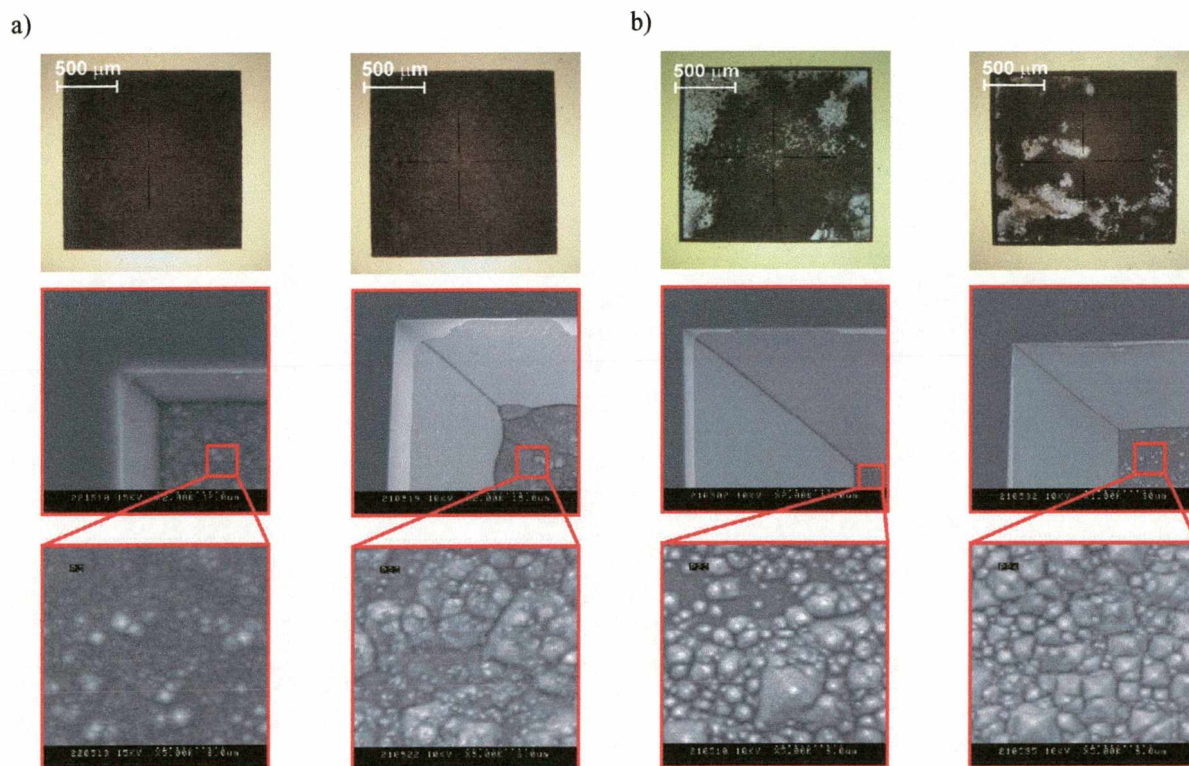
Rys. 4.14. Trawienie E2MSi, układ II – anizotropia trawienia w 5,6% roztworze KOH, $P_{\mu f}=930$ W, w funkcji:
a) temperatury roztworu, $\Delta t=3$ s, dla różnych naczyń aktywacyjnych, b) odstępu czasu Δt dla 5,6% roztworu KOH o temperaturze 58°C i 76°C, aktywowanego w naczyniu „spiralnym”

Selektywność trawienia względem warstwy $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ wynosiła co najmniej 1:10000. Zgodnie z oczekiwaniami, nie obserwowano przetrawień tej warstwy. Selektwność 5,6% roztworu KOH względem SiO_2 wynosiła w temperaturze 58°C około 1:450 i malała wraz ze wzrostem temperatury tego roztworu (rys. 4.15).



Rys. 4.15. Trawienie E2MSi, układ II – selektywność 5,6% roztworu KOH, aktywowanego w naczyniu „spiralnym”, względem SiO_2 , w funkcji temperatury roztworu, $P_{\text{eff}}=930\text{ W}$, $\Delta t=3\text{ s}$

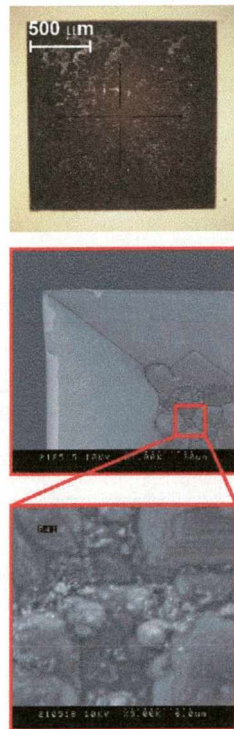
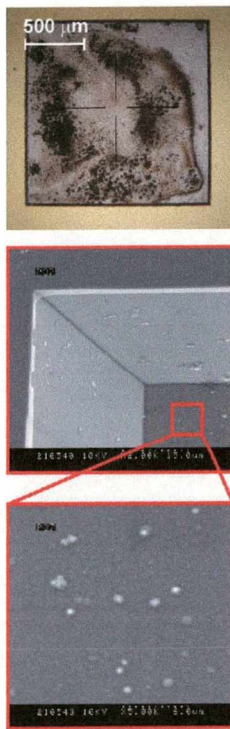
Wytrawione w 2,8% roztworze KOH powierzchnie (100), dla $\Delta t=3\text{ s}$, były chropowate. Wzrost temperatury roztworu powodował formowanie się *hillock*’ów na powierzchni wytrawionych płaszczyzn (100) (rys. 4.16).



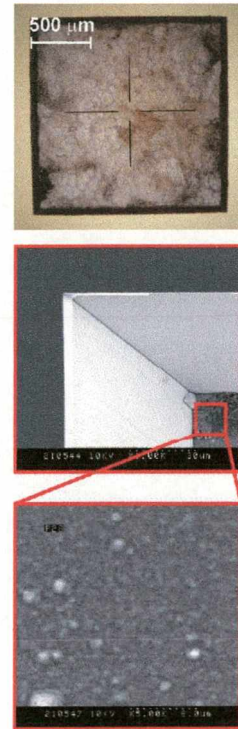
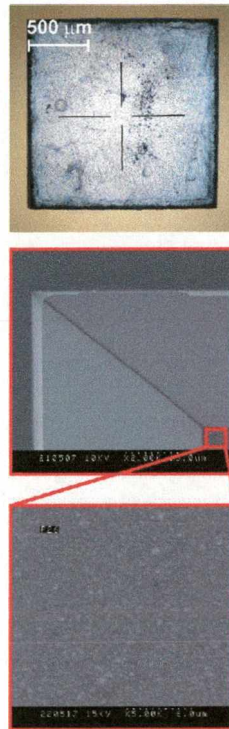
Rys. 4.16. Wzory i powierzchnie trawione metodą E2MSi, układ II, w zależności od stosowanego naczynia aktywacyjnego i temperatury 2,8% roztworu KOH, $\Delta t=3$ s, $P_{eff}=930$ W: a) naczynie „walcowate”, po lewej - $T=58^{\circ}\text{C}$ $V_{(100)}=0,3$ $\mu\text{m}/\text{min}$, po prawej - $T=76^{\circ}\text{C}$ $V_{(100)}=0,75$ $\mu\text{m}/\text{min}$, b) naczynie „spiralne”, po lewej - $T=58^{\circ}\text{C}$ $V_{(100)}=0,56$ $\mu\text{m}/\text{min}$, po prawej - $T=76^{\circ}\text{C}$, $V_{(100)}=0,95$ $\mu\text{m}/\text{min}$, u góry - zdjęcia wzoru wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, niżej - naroże wytrawionego wzoru oraz powierzchnia (100), zdjęcia SEM (x1000, x2000 i x5000)

Powierzchnie (100) wytrawione w 5,6% roztworze KOH miały zróżnicowaną morfologię. W obszarze trawienia obserwowano *hillock*'i obok gładkich fragmentów. Jednakże, w układzie ze „spiralnym” naczyniem aktywacyjnym, powierzchnie (100) były mniej chropowate od powierzchni wytrawionych w układzie z „walcowatym” naczyniem aktywacyjnym (rys. 4.17). Powierzchnie (100) z nielicznymi *hillock*'ami i rozwinięciami otrzymano w roztworze o temperaturze 58°C aktywowanym w naczyniu „spiralnym”. Wzrost temperatury powodował formowanie się *hillock*'ów. Na powierzchniach wytrawionych w 11,2% roztworze KOH obserwowano nieliczne *hillock*'i.

a)

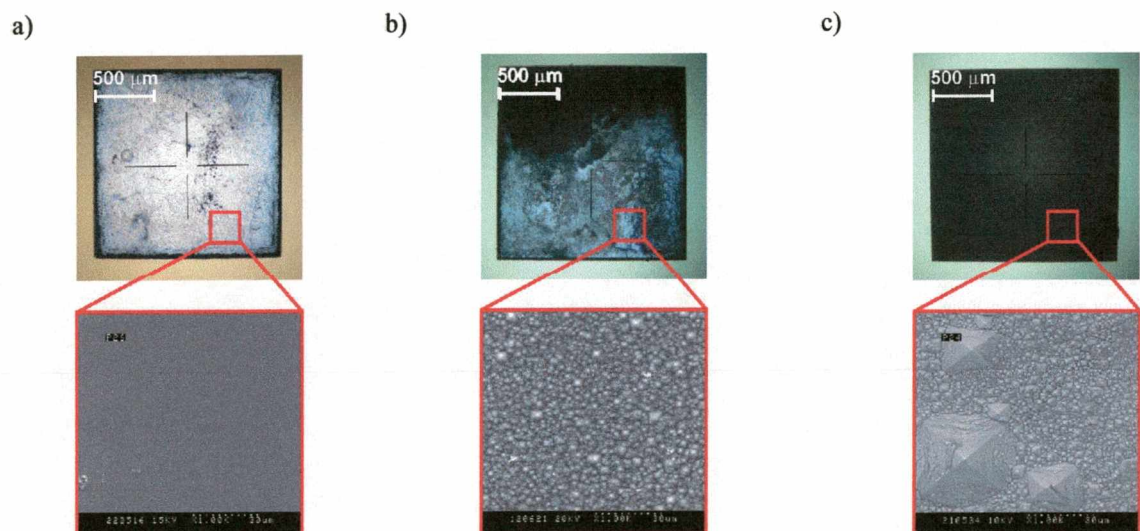


b)



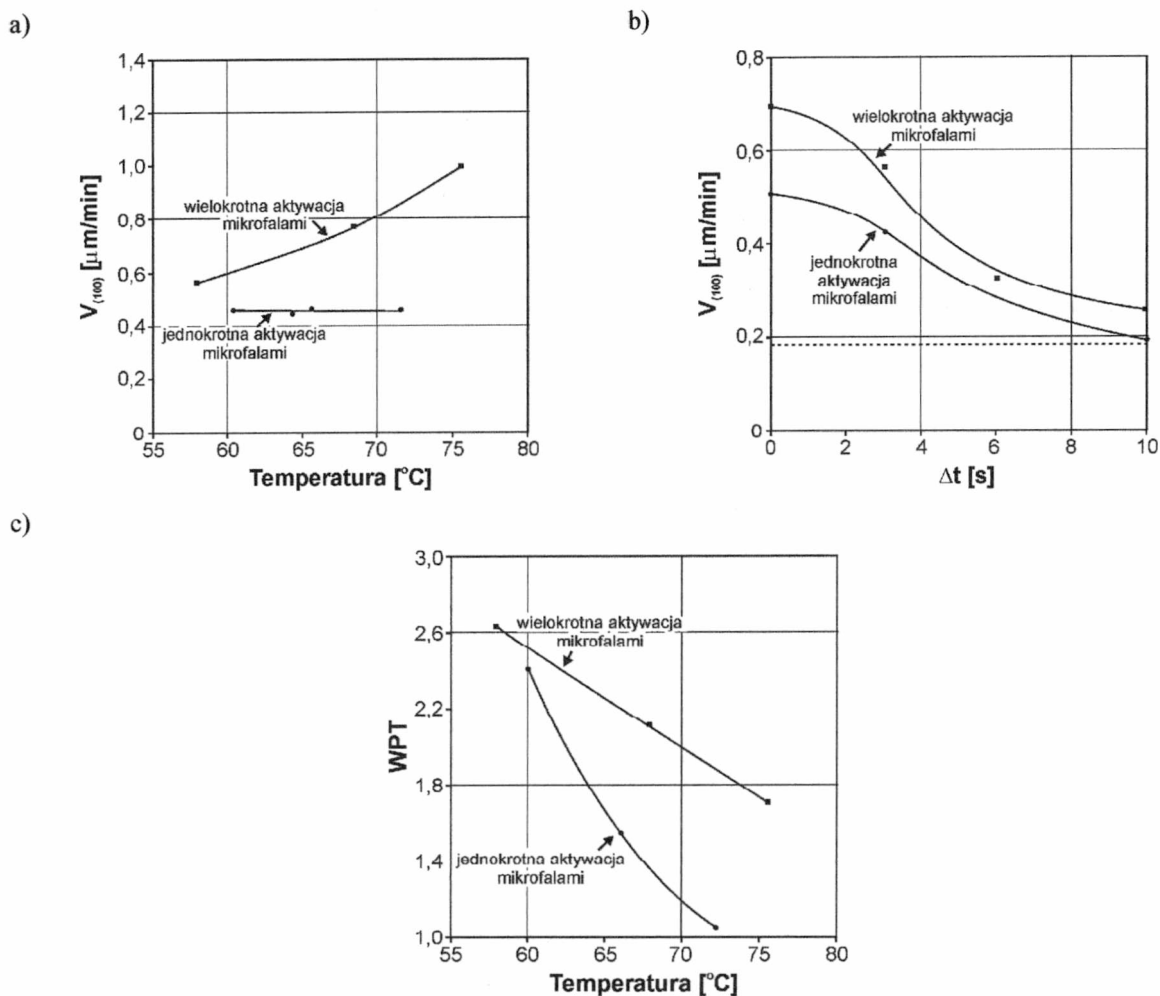
Rys. 4.17. Wzory i powierzchnie wytrawione w trawieniu E2MSi, układ II, w zależności od stosowanego naczynia aktywacyjnego i temperatury 5,6% roztworu KOH, $\Delta t=3$ s, $P_{\mu}=930$ W: a) naczynie „walcowate”, po lewej $T=58^{\circ}\text{C}$, $V_{(100)}=0,42$ $\mu\text{m}/\text{min}$, po prawej $T=76^{\circ}\text{C}$ $V_{(100)}=1$ $\mu\text{m}/\text{min}$, b) naczynie „spiralne”, po lewej $T=58^{\circ}\text{C}$ $V_{(100)}=0,58$ $\mu\text{m}/\text{min}$, po prawej $T=76^{\circ}\text{C}$, $V_{(100)}=1,22$ $\mu\text{m}/\text{min}$, u góry - zdjęcie wzoru wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, niżej - naroże wytrawionego wzoru oraz powierzchnia (100), zdjęcia SEM (x1000, x2000 i x5000)

Wzrost odstępu czasu Δt powodował formowanie się *hillock'ów* i rozwinięcie trawionej powierzchni (rys. 4.18). Stwierdzono, że im wyższe było przyspieszenie trawienia, tym wytrawione powierzchnie (100) były gładziej.



Rys. 4.18. Wzory i powierzchnie (100) wytrawione w 5,6% roztworze KOH o temperaturze 58°C: a) metodą E2MSi, układ II, w zależności od odstępu czasu Δt : a) $\Delta t=3$ s, $V_{(100)}=0,58 \mu\text{m}/\text{min}$, b) $\Delta t=6$ s, $V_{(100)}=0,4 \mu\text{m}/\text{min}$, c) $\Delta t=10$ s, $V_{(100)}=0,3 \mu\text{m}/\text{min}$, u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - zdjęcia SEM x1000

Porównanie właściwości trawienia E2MSi w układzie I i II, w których stosowano 2,8% roztwory KOH, przedstawiono na rysunku 4.19. W układzie I z jednokrotną mikrofalową aktywacją roztworu mikrofalami o mocy 3000 W, szybkość trawienia $V_{(100)}$ słabo zależała od temperatury roztworu trawiącego, podczas gdy w układzie II, w którym roztwór trawiący wielokrotnie aktywowano mikrofalami o mocy 930 W, szybkość ta zależała od temperatury roztworu. Stwierdzono, że podwyższona, w porównaniu do procesów tradycyjnych, szybkość trawienia w roztworze o temperaturze 58°C, w układzie I, zanikała po około 10 s od zakończenia aktywacji. Natomiast w układzie II, szybkość trawienia $V_{(100)}$ była wyraźnie podwyższona dla $\Delta t=10$ s, a oszacowany czas zaniku tego stanu wynosił około 14 s. Współczynnik przyspieszenia trawienia WPT był wyższy dla układu II niż dla układu I, szczególnie w roztworach o temperaturze powyżej 60°C. Podobny efekt sumowania aktywacji mikrofalowej obserwowano w przepływowym układzie stosowanym do trawienia EMSi.



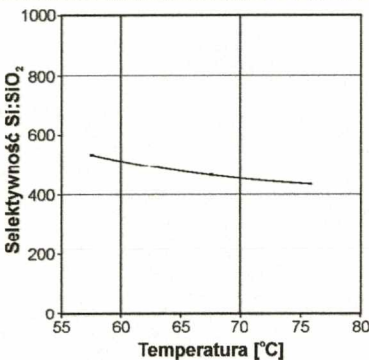
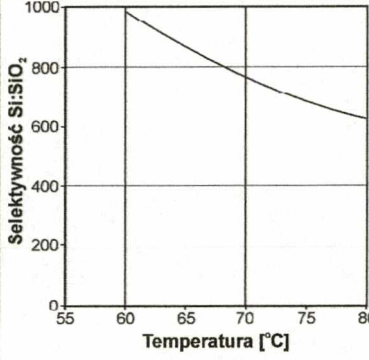
Rys. 4.19. Trawienie E2MSi w 2,8% roztworze KOH w układzie z jednokrotną (układ I, $P_{\mu f} = 3000$ W) i wielokrotną (układ II, $P_{\mu f} = 930$ W) aktywacją mikrofalami roztworu: a) szybkość trawienia $V_{(100)}$ w funkcji temperatury roztworu, linią przerywaną oznaczono szybkość trawienia w tradycyjnym procesie trawienia, b) szybkość trawienia $V_{(100)}$ w funkcji odstępu czasu Δt , c) współczynnik przyspieszenia trawienia WPT w funkcji temperatury roztworu

4.2.3. Analiza porównawcza parametrów i właściwości trawienia E2MSi i metody tradycyjnej

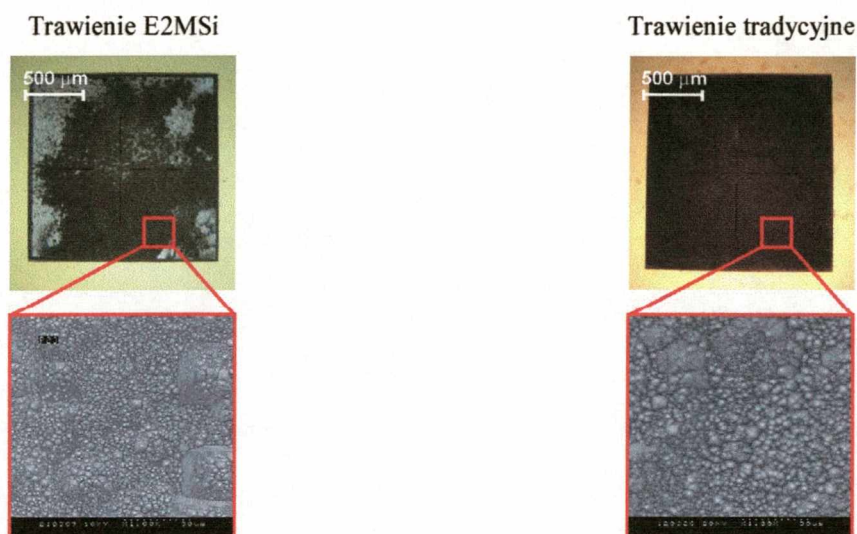
Parametry i właściwości trawienia E2MSi zestawiono i porównano z procesem tradycyjnym w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Porównanie parametrów i właściwości trawienia E2MSi z trawieniem tradycyjnym, prowadzonych w roztworach KOH

Parametr i jego zależność od czynnika		Trawienie E2MSi	Trawienie tradycyjne	Lit.
$V_{(100)}$	temperatura roztworu	słabo zależy od temperatury w procesach z jednokrotną mikrofalową aktywacją roztworu (układ I) i zależy od temperatury w procesach z wielokrotną mikrofalową aktywacją (układ II), zależy od mocy mikrofal, wartość od 0,25 do 1,8 $\mu\text{m/min}$	zależy od temperatury roztworu zgodnie z prawem Arrheniusa, wartość od 0,18 do 1 $\mu\text{m/min}$	[36, 42]
	stężenie roztworu	zależy od stężenia roztworu, wartość maksymalna zależna od warunków aktywacji roztworu	zależy do stężenia roztworu, wzrasta w zakresie stężeń od 2% do 12%	[36, 42]
Anizotropia	temperatura roztworu	maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu	maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu	[42]

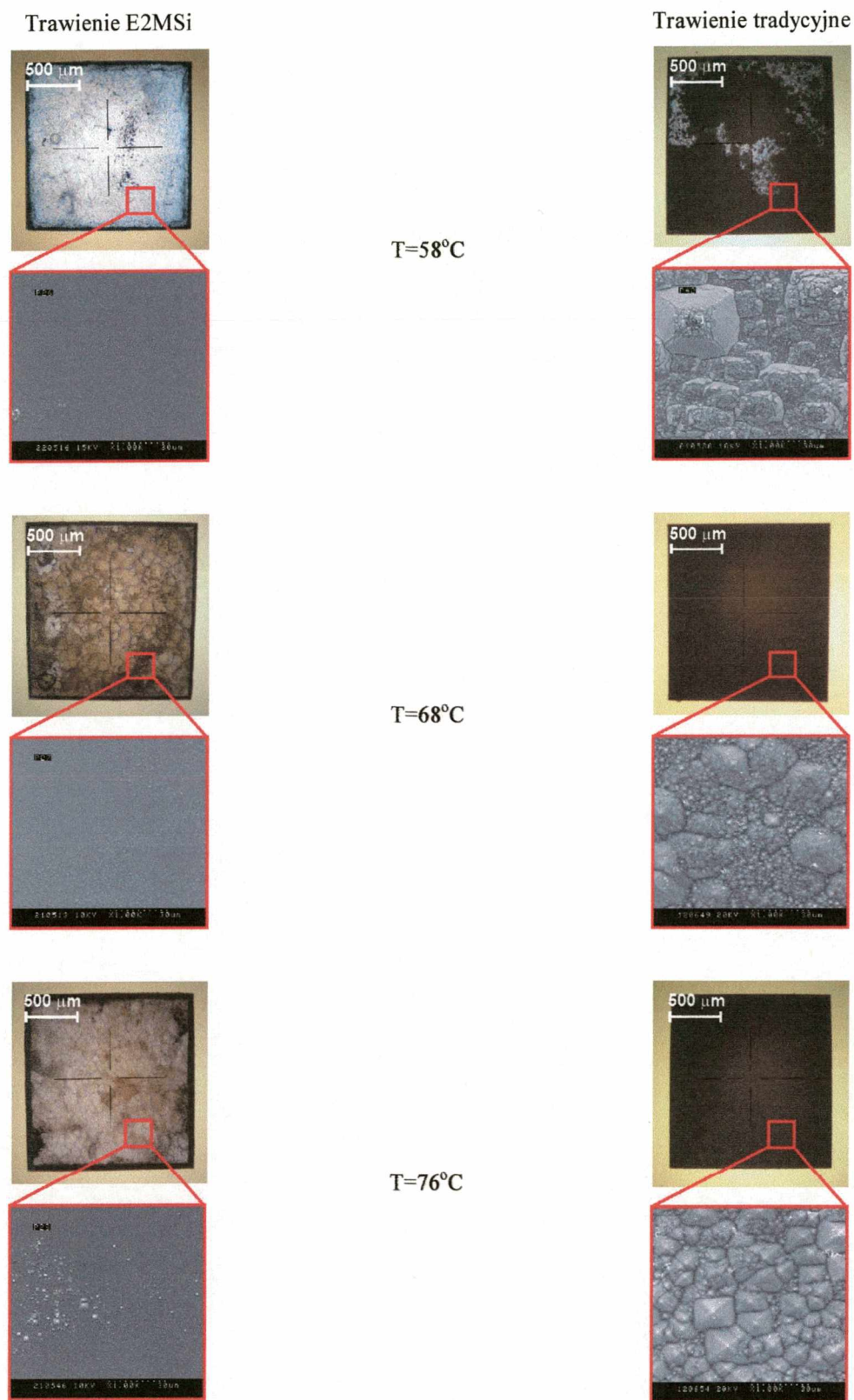
Parametr i jego zależność od czynnika			Trawienie E2MSi	Trawienie tradycyjne	Lit.
Selektywność	względem SiO_2	temperatury roztworu	 maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące (selektywność $>1:300$ dla 5,6% (1M) KOH)	 maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące (selektywność $>1:600$ dla 11,2% (2M) KOH)	[25]
	względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$		$>1:10000$, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące	$>1:10000$, możliwe zastosowanie jako warstwy maskujące	

Powierzchnie (100) wytrawione w 2,8% roztworze KOH metodą E2MSi były porównywalne do powierzchni wytrawionych w procesie tradycyjnym. Obserwowano liczne *hillock*'i (rys. 4.20).



Rys. 4.20. Porównanie powierzchni (100) wytrawionych w 2,6% roztworze KOH o temperaturze 58°C metodą E2MSi (układ II, $P_{\text{eff}}=930$ W, $\Delta t=3$ s) – po lewej i tradycyjną – po prawej, u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - zdjęcia SEM x1000

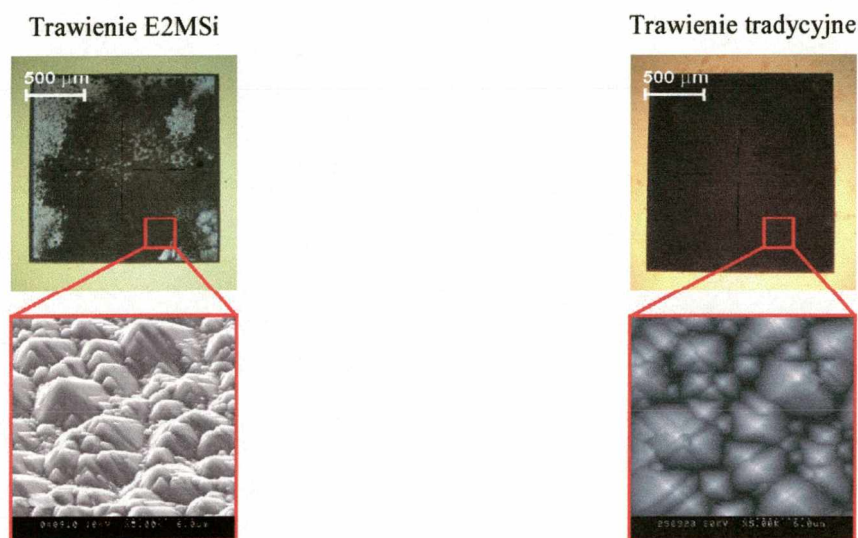
Powierzchnie wytrawione w 5,6% roztworze KOH o temperaturze od 58°C do 76°C w trawieniu E2MSi były gładkie niż powierzchnie wytrawione w procesie tradycyjnym (rys. 4.21).



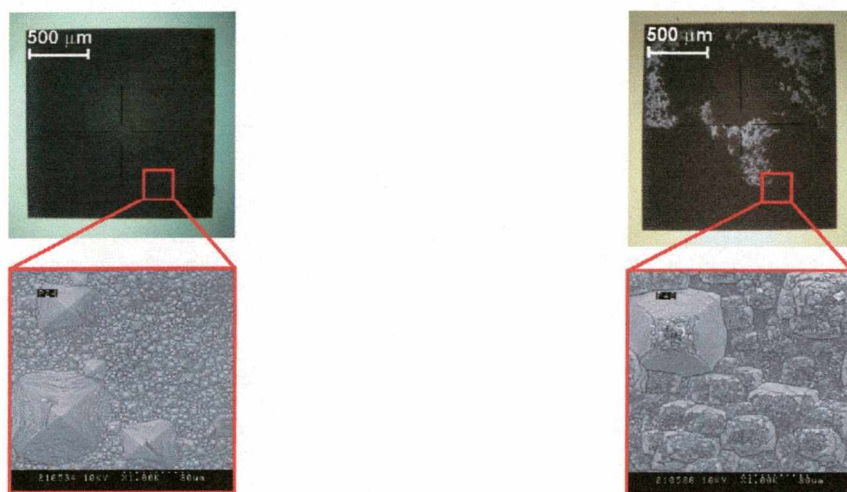
Rys. 4.21. Porównanie powierzchni (100) wytrawionych w 5,8% roztworze KOH metodą E2MSi (układ II, $P_{\text{eff}}=930 \text{ W}$, $\Delta t=3 \text{ s}$) - po lewej i tradycyjną - po prawej, w zależności od temperatury roztworu, u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - zdjęcia SEM x1000

Stwierdzono, że powierzchnie (100), wytrawione w procesach E2MSi dla odstępu czasu $\Delta t=10$ s, były porównywalne z powierzchniami uzyskanymi w trawieniu tradycyjnym (rys. 4.22).

a)



b)



Rys. 4.22. Porównanie powierzchni (100) wytrawionych metodą E2MSi ($P_{ef}=930$ W, $\Delta t=10$ s) - po lewej i tradycyjną - po prawej: a) w 2,8% roztworze KOH o temperaturze 58°C, b) w 5,6% roztworze KOH o temperaturze 58°C, u góry - zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, u dołu - zdjęcia SEM x1000

4.3. Podsumowanie

W trakcie badań wspomaganego mikrofalami trawienia krzemu (EMSi) odkryto efekt zapamiętywania mikrofalowej aktywacji roztworu KOH, nazwany „mikrofalowym efektem pamięci”. Efekt ten nie był do tej pory relacjonowany w literaturze przedmiotu. „Mikrofalowy efekt pamięci” zastosowano w nowym procesie – zdalnie wspomaganym mikrofalami trawieniu krzemu (E2MSi). W metodzie tej, w układzie przepływowym, rozdzielono w czasie i przestrzeni mikrofalową aktywację roztworu trawiącego i proces trawienia krzemu.

W tej części pracy przedstawiono wyniki, prowadzonych według planu badawczego, kompleksowych doświadczeń nad trawieniem E2MSi. Łącznie wykonano blisko 200 prób trawienia.

Zbadano wpływ warunków prowadzenia trawienia E2MSi na właściwości tego procesu. Stosowano zmodyfikowane urządzenia EMMA w dwóch układach. W układzie I roztwór trawiący napromieniowany (aktywowany) był mikrofalami tylko raz w trakcie trawienia. W układzie II zastosowano zamknięty przepływ roztworu trawiącego, który napromieniowany był mikrofalami wielokrotnie w trakcie trawienia. Ze względów bezpieczeństwa i ograniczeń technicznych, stosowano słabe roztwory KOH. Stwierdzono, że właściwości trawienia E2MSi zależały od warunków napromieniowania roztworu mikrofalami. W układzie I szybkość trawienia płaszczyzny (100) była niezależna od temperatury 2,8% roztworu KOH ($V_{(100)}=0,44 \mu\text{m}/\text{min}$) i wyraźnie podwyższona w porównaniu z szybkością trawienia uzyskaną w procesach tradycyjnych. Stan taki utrzymywał się do 10 s po zakończeniu mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego. W układzie II stosowano dwa naczynia aktywacyjne – w formie walca i spirali. Zgodnie z oczekiwaniami, otrzymano wzrost szybkości trawienia w porównaniu z procesem tradycyjnym. Stwierdzono, że szybkość trawienia zależała od temperatury, mocy stosowanych mikrofal i rodzaju naczynia aktywacyjnego i była wyższa niż w układzie I. Najwyższą szybkość trawienia płaszczyzny (100) uzyskano w 5,6% roztworze KOH o temperaturze 76°C , napromieniowanym w „spiralnym” naczyniu aktywacyjnym – $V_{(100)}=1,8 \mu\text{m}/\text{min}$. Współczynnik przyspieszenia trawienia był najwyższy w chłodnych ($<70^{\circ}\text{C}$) i słabych ($<5,6\%$ KOH) roztworach. Przyspieszenie trawienia w układzie II było wyższe niż w układzie I. Wyraźnie podwyższona szybkość trawienia obserwowana była do 10 s po zakończeniu aktywacji roztworu mikrofalami, a oszacowany czas zaniku przyspieszenia trawienia, w 5,6% roztworze KOH o temperaturze 58°C , wynosił około 14 s. Czas ten malał wraz ze wzrostem stężenia i temperatury roztworu trawiącego. Anizotropia trawienia E2MSi wynosiła ponad 20,

selektywność roztworu względem SiO_2 ponad 1:400. Stwierdzono, że wytrawione w trawieniu E2MSi powierzchnie (100) były gładkie od powierzchni wytrawionych w procesie tradycyjnym. Powierzchnie (100) wytrawione w chłodnym 5,6% roztworze KOH, aktywowanym w naczyniu „spiralnym”, były gładkie.

Wyniki badań opublikowane zostały w materiałach krajowych i zagranicznych konferencji [89 - 94] i w czasopiśmie [95, 96]. Stały się one również podstawą krajowych i zagranicznych zgłoszeń patentowych [97, 98].

W dotychczasowych badaniach wykazano, że roztwór trawiący zapamiętywał napromieniowanie mikrofalami i utrzymywał zdolność do przyspieszonego trawienia krzemu do kilkunastu sekund po zakończeniu aktywacji mikrofalowej. Konstrukcja stosowanego urządzenia trawiącego uniemożliwiała dowolną zmianę szybkości przepływu roztworu trawiącego, stosowanie roztworów KOH o stężeniu powyżej 11% i skrócenie odstępu czasu Δt poniżej 3 s, jak i swobodny dobór temperatury roztworu trawiącego. Badania trawienia E2MSi w szerszym zakresie temperatury i stężeń roztworów KOH oraz krótszych Δt , przeprowadzone muszą zostać na nowym stanowisku laboratoryjnym, wyposażonym w chemicznie odporną pompę o zmiennej wydajności. Dopracowane musi zostać również zestrojenie wnęki mikrofalowej z torem zasilania mikrofalami (ze znajdującym się wewnątrz niewielkim naczyniem aktywacyjnym), tak, aby nie następowało przegrzewanie i niszczenie magnetronów.

Wyniki doświadczalne umożliwiają określenie kilku następujących, istotnych cech trawienia E2MSi:

- główne cechy trawienia E2MS są podobne do trawienia EMSi,
- podobieństwo to rośnie w miarę wzrostu mocy mikrofal i skrócenia czasu upływającego od napromieniowania do trawienia,
- podobnie jak w trawieniu EMSi, czynnik aparaturowy i dobór parametrów procesu odgrywają istotną końcową rolę,
- na bazie istniejących modeli trawienia, nie jest możliwe określenie istoty trawienia EMSi i E2MSi.

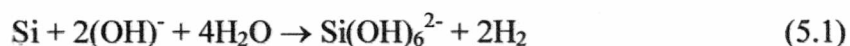
5. Natura przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”. Na wstępie, porównano właściwości trawienia EMSi i E2MSi. Następnie, przedstawiono wyniki badań określających właściwości napromieniowanym mikrofalami: wody, słabego roztworu KOH i wodnego roztworu NaCl. Na podstawie uzyskanych wyników, opracowano koncepcję mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”.

5.1. Anizotropowe trawienie krzemu – znany proces o nieznanym mechanizmie

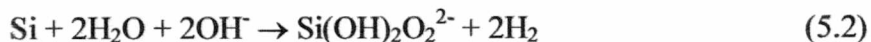
Aktywowane termicznie, tradycyjne, anizotropowe trawienie krzemu jest procesem stosowanym na skalę przemysłową od wielu lat. Trawienie to jest główną techniką umożliwiającą formowanie przestrzennych mikrostruktur krzemowych, stosowanych w mikrosystemach. Jednakże, do tej pory, nie opracowano jednolitego i klarownego mechanizmu tego trawienia, opisującego jego właściwości. Zagadnienie to jest tematem prac wielu grup badawczych na świecie. W literaturze przedmiotu prowadzona jest dyskusja nad elektrochemiczną lub chemiczną naturą procesu anizotropowego trawienia krzemu. Według Allongue’a [34], trawienie elektrochemiczne i chemiczne krzemu zachodzi jednocześnie, przy czym udział elektrochemicznego roztwarzania krzemu, wynosi, 0,005 dla krzemu typu n o orientacji krystalograficznej (100).

Mechanizm anizotropowego trawienia krzemu w ługach, po raz pierwszy, zaproponowali w swoich pracach Fine i Klein [8]. Mechanizm ten zakładał, że trawienie jest związane z oksydacyjno-redukcyjnym oddziaływaniem grup hydroksylowych (OH^-) i wody (H_2O), reagujących z krzemem na jego powierzchni, według równania (5.1).



W pracach Palika [36, 43, 99] wykazano, że anizotropowe trawienie krzemu w ługach jest procesem czysto chemicznym. Reakcja trawienia związana jest z oddziaływaniem H_2O na wiązania Si-Si, co w efekcie powoduje powstanie wiązań Si-H i Si-OH. Następnie grupy

hydroksylowe (OH^-) powodują formowanie wiązań Si-O^- i wydzielanie H_2 . Stwierdzono, że produktem reakcji jest krzemionka $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_2^{2-}$. Przebieg reakcji opisany może być następującym równaniem:



Z drugiej strony, Seidel [25] stwierdził, że anizotropowe trawienie krzemu jest procesem elektrochemicznym. W procesie tym zachodzą dwa równoczesne procesy związane z przepływem ładunków – anodowe roztwarzanie krzemu i redukcja jonów wodorowych. Utlenianie krzemu powoduje „uwolnienie” elektronów, które są następnie „zużywane” do redukcji jonów wodorowych. Zarówno grupy OH^- jak i H_2O są aktywnymi reagentami, z tym, że grupy OH^- związane są z roztwarzaniem krzemu a cząsteczki H_2O z wydzielaniem wodoru i generacją grup hydroksylowych. Przebieg trawienia krzemu można zapisać za pomocą następujących równań reakcji chemicznych [25]:



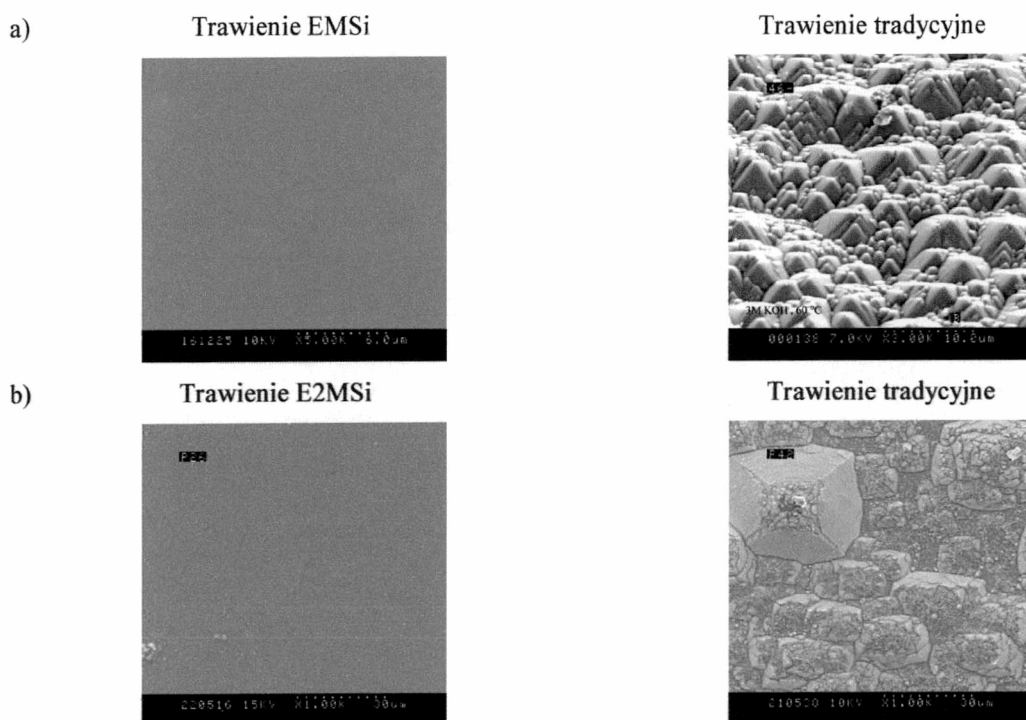
Szybkość trawienia krzemu zależy od koncentracji kompleksów oksydacyjno – redukcyjnych ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$) i jest proporcjonalna do iloczynu $[\text{H}_2\text{O}]^4[\text{OH}^-]^{0,25}$ [25]. Glembocki [42] zaproponował model mechanizmu trawienia krzemu bazujący na aktywności grup OH^- i H_2O . W modelu tym, grupy hydroksylowe i woda występują w dwóch formach – wolnej i zhydratyzowanej, a w procesie trawienia krzemu biorą udział wolne cząsteczki $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Szybkość trawienia jest wówczas proporcjonalna do $[\text{H}_2\text{O}_{\text{wolne}}]^r[\text{OH}^-_{\text{wolne}}]^s$. Bez względu jednak na zaproponowany mechanizm i stosowany roztwór trawiący, do prawidłowego przebiegu procesu anizotropowego trawienia krzemu niezbędna jest woda i grupy hydroksylowe, występujące jednocześnie w roztworze trawiącym. Stwierdzenie to stało się podstawą koncepcji mechanizmu przyspieszonego, mikrofalowego trawienia i „mikrofalowego efektu pamięci” trawienia krzemu, diskutowanych w tej pracy.

Założono, że zjawisko przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowy efekt pamięci” mają wspólne źródło – zmianę właściwości wody, stanowiącej rozpuszczalnik, bazę roztworów trawiących anizotropowo krzem. Takie stwierdzenie wynika po części z faktów doświadczalnych, które wykazały, że podstawowe właściwości trawienia EMSi i E2MSi są zbliżone. Właściwości te porównano w tabeli 5.1. W obydwu metodach podwyższona szybkość trawienia $V_{(100)}$, w porównaniu z szybkością uzyskaną w trawieniu tradycyjnym,

słabo zależała od temperatury roztworu trawiącego (jeżeli zastosowano wysoką moc mikrofal), najwyższe przyspieszenie trawienia uzyskiwano w chłodnych roztworach. Anizotropia trawienia i selektywność roztworu względem SiO_2 i Si_3N_4 były porównywalne do tych parametrów w procesie tradycyjnym. Wytrawione w chłodnych i słabych roztworach powierzchnie były gładkie, o znacznie lepszej jakości niż powierzchnie wytrawione w procesach tradycyjnych. Ponadto, w obydwu procesach obserwowano efekt „zapamiętywania” mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego.

Tabela 5.1. Podstawowe właściwości trawienia EMSi i E2MSi w roztworach KOH

Parametr	Trawienie EMSi	Trawienie E2MSi
Szybkość trawienia $V_{(100)}$	znacznie podwyższona w porównaniu z procesem tradycyjnym, słabo zależy od temperatury dla wysokiej mocy mikrofal, zależy od mocy mikrofal	znacznie podwyższona w porównaniu z procesem tradycyjnym, słabo zależy od temperatury w procesach z jednokrotną mikrofalową aktywacją roztworu i zależy od temperatury w procesach z wielokrotną mikrofalową aktywacją, zależy od mocy mikrofal
Współczynnik przyspieszenia trawienia WPT	maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu	maleje wraz ze wzrostem temperatury roztworu
Anizotropia	maleje wraz ze wzrostem temperatury, zależy od stężenia roztworu	maleje wraz ze wzrostem temperatury i stężenia roztworu
Selektywność	maleje wraz ze wzrostem temperatury i stężenia roztworu, zależy od mocy stosowanych mikrofal	maleje wraz ze wzrostem temperatury i stężenia roztworu
Morfologia powierzchni	gładkie powierzchnie w szerokim zakresie temperatur i stężeń roztworu	gładkie powierzchnie w słabych roztworach i krótkim odstępie czasu



Rys. 5.1. Porównanie powierzchni (100) wytrawionych: a) w 15% roztworze KOH o temperaturze 60°C, po lewej - trawienie EMSi, po prawej - trawienie tradycyjne, b) w 5,6% roztworze KOH o temperaturze 58°C, po lewej - trawienie E2MSi ($\Delta t=3$ s), po prawej - trawienie tradycyjne, zdjęcia SEM (x1000, x3000, x5000)

Założono również, że w wodnych roztworach KOH napromieniowanych mikrofalami, zachodzi proces generacji „nierównowagowych” grup hydroksylowych, które wchodzi w reakcję chemiczną roztrawiania krzemu, wyrażnie ją przyspieszając. Ponadto w roztworach tych dochodzi do zmiany struktury wody, co w połączeniu z efektem generacji grup hydroksylowych, odpowiada zarówno za przyspieszenie trawienia, jak i za obserwowany w metodzie E2MSi „mikrofalowy efekt pamięci”.

Udowodnienie powyższych założeń wymagało przeprowadzenia szeregu doświadczeń, uzupełniających wyniki otrzymane w badaniach technologicznych metody EMSi i E2MSi. W pierwszej kolejności zbadano, czy czysta woda (woda dejonizowana) poddana szczególnym warunkom aktywacji mikrofalami może trawić anizotropowo krzem. Następnie zbadano relaksację przewodności elektrycznej wody napromieniowanej i charakterystyki spektralne absorpcji i transmisji w podczerwieni. Wreszcie, przeprowadzono badania wzrostu kryształów NaCl w roztworach sporządzonych na bazie wody napromieniowanej mikrofalami. Te badania scharakteryzowały wstępnie zjawisko „pamięci”.

Należy podkreślić, że przedstawione w tej pracy zjawisko przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowy efekt pamięci”, wywołane oddziaływaniem pola mikrofalowego na wodę i roztwory wodne KOH, nie były do tej pory relacjonowane w literaturze. Mikrofalowa aktywacja roztworów wodnych jest powszechnie znana i stosowana w tzw. chemii mikrofalowej do roztwarzania próbek ciał stałych w kwasach [64], wykorzystywana w przemyśle farmaceutycznym [99] lub produkcji nanokryształów diamentów [100]. Powszechne stosowanie chemii mikrofalowej nie jest powiązane ze zrozumieniem zjawisk zachodzących w trakcie mikrofalowej aktywacji procesów chemicznych. Zaproponowany w pracy [101] mechanizm bazujący na teorii *hot point*’ów zakłada istnienie w cieczy gorących punktów o znacznie podwyższonej, w porównaniu do całej objętości cieczy, temperaturze, w których to punktach reakcje chemiczne przebiegają znacznie szybciej. Mechanizm ten nie może być zastosowany do wyjaśnienia przyspieszonego trawienia krzemu w metodach EMSi i E2MSi. W metodach tych efekt termiczny powinien spowodować znaczne zmniejszenie anizotropii trawienia. W procesach aktywowanych termicznie, według Seidel’a [25], przy ekstremalnie wysokiej szybkości trawienia ($\sim 20 \mu\text{m}/\text{min}$ w roztworze o teoretycznej temperaturze około 400°C), powinien nastąpić zanik anizotropii trawienia. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że nawet dla szybkości trawienia $V_{(100)} \sim 100 \mu\text{m}/\text{min}$, proces zachowywał charakter anizotropowy ($V_{(100)}/V_{(111)} \approx 15$). Ponadto szybkie trawienie krzemu obserwowane było poza obszarem oddziaływania mikrofal i to po czasie kilkunastu sekund od zakończenia napromieniowania mikrofalami, co całkowicie wyklucza wiodącą rolę efektu termicznego w obserwowanych zjawiskach. Ze względu na niską (10^{-5} eV) energię mikrofal o częstotliwości 2,45 GHz, wykluczona musi również zostać możliwość efektu jonizacyjnego. Co więcej, w badaniach własnych wykluczono efekt termiczny, który mógłby występować w podłożach krzemowych ogrzewanych mikrofalami. Tak więc, opisywane w tej pracy efekty oddziaływania mikrofal na wodę i roztwory wodne KOH, związane muszą być z efektami nietermicznymi.

W literaturze przedmiotu* [102 - 106] relacjonowane są badania wpływu pola magnetycznego i elektrycznego o częstotliwościach radiowych na wodę i roztwory wodne, jednoznacznie wskazujące na zmianę struktury wody i istnienie efektu „pamięci”. Efekt

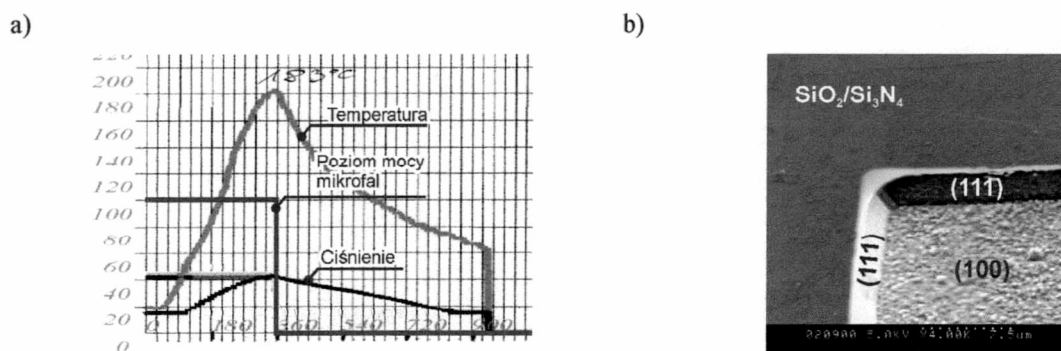
* Szczególnie intensywny okres publikacji prac, w renomowanych czasopismach, wymienionych na liście filadelfijskiej, na temat oddziaływania pola elektromagnetycznego na wodę i roztwory wodne oraz efektu „pamięci” przypadał na lata dziewięćdziesiąte XX wieku.

„pamięci” wody, wywołany takimi polami jest ekscytującym i kontrowersyjnym zjawiskiem. Wielu sceptycznych naukowców próbuje uzasadnić obserwowane zjawiska jako błąd pomiarowy lub jako niemożliwe fizycznie. Jednakże oddziaływanie pola magnetycznego lub elektrycznego na wodę i roztwory wodne wywołuje zmiany właściwości wody, które są obserwowane przez wiele godzin lub nawet dni po napromieniowaniu, co jest niezgodne z relaksacją czasową wielu procesów zachodzących w wodzie i w wodnych roztworach, wynoszącą od piko do milisekund [107]. Mechanizm magnetycznego i elektrycznego „efektu pamięci” nie jest znany. Uważa się, że zjawiska te spowodowane mogą być poprzez perturbacje na granicy ciecz/gaz i generację w tym obszarze ozonu, wodoru i rodników tlenowych lub wodorotlenowych [102]. Stwierdzono, że niektóre z wymienionych rodników mogą być stabilne w czasie kilku godzin do nawet kilku dni [103]. Wydaje się, że magnetyczny „efekt pamięci” może być spowodowany długotrwałą zmianą struktury wody [104]. Za pomocą metody O^{17} NMR stwierdzono, że średnia liczba cząsteczek wody tworzących klaster w cieczy poddanej oddziaływaniu pola magnetycznego wynosi od 5 do 6, podczas gdy zwykle jest to od 10 do 13 cząsteczek [105]. Co więcej, w pracach [102, 108] stwierdzono, że woda o mniejszym rozmiarze klastrów lub większej liczbie wolnych cząsteczek wody jest bardziej aktywna chemicznie i może powodować wzrost rozpuszczania krzemianów. Stwierdzono, że wstępna „obróbka” wody za pomocą pola magnetycznego powoduje nukleację większych kryształów węglanu wapnia z roztworu tego związku, a czas nukleacji był dłuższy niż w roztworach wzorcowych [102, 106]. Efekt ten związany był z generacją w polu magnetycznym mniejszych klastrów wody, które następnie „efektywniej” hydratowały jony wapnia i węglanu. Niektóre z przedstawionych efektów znalazły potwierdzenie w badaniach przeprowadzonych przez autora tej pracy.

5.2. Badania

Trawienie EMSi w wodzie dejonizowanej

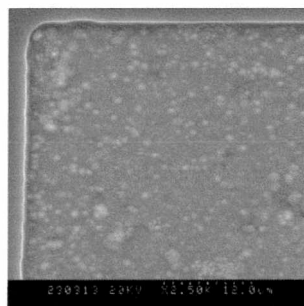
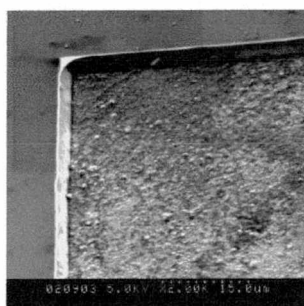
Trawienie EMSi w wodzie dejonizowanej prowadzono w urządzeniu UniCleverTM, w układzie zamkniętym z podwyższonym ciśnieniem wewnątrz naczynia reakcyjnego. Zastosowano wodę dejonizowaną o rezystywności 18MΩcm, uzyskaną w urządzeniu MiliPore MX 45. Zmiany temperatury wody, mocy stosowanych mikrofal i ciśnienia wewnątrz naczynia reakcyjnego w funkcji czasu trawienia przedstawiono na rysunku 5.2a. Trawiono próbkę krzemową o orientacji (100) z warstwą maskującą SiO₂/Si₃N₄. Wodę dejonizowaną (30 ml) napromieniowano mikrofalami o mocy 45 W. Maksymalna temperatura wody wynosiła 184°C, a maksymalne ciśnienie wewnątrz naczynia reakcyjnego wynosiło 4 MPa. Stwierdzono, że w tych warunkach następowało anizotropowe trawienie krzemu w czystej wodzie dejonizowanej, z szybkością $V_{(100)}=0,2 \mu\text{m}/\text{min}$. Wytrawiony wzór miał poprawnie ukształtowane płaszczyzny (100) i (111) (rys. 5.2b). Anizotropia trawienia wynosiła około 6. Próbę trawienia w wodzie dejonizowanej powtórzono w cieczy o temperaturze maksymalnej 92°C i przy ciśnieniu wewnątrz naczynia reakcyjnego poniżej 2 MPa, otrzymano zbliżoną szybkość trawienia ($V_{(100)}=0,23 \mu\text{m}/\text{min}$). Taką szybkość trawienia krzemu $V_{(100)}$ można otrzymać w kilkuprocentowym roztworze o temperaturze od 50°C do 80°C.



Rys. 5.2. Trawienie EMSi w wodzie dejonizowanej: a) temperatura wody, moc mikrofal i ciśnienie wewnątrz naczynia reakcyjnego w funkcji czasu trawienia (zapis oryginalny), b) anizotropowo wytrawiono wzór, szybkość trawienia $V_{(100)}=0,2 \mu\text{m}/\text{min}$, zdjęcie SEM x4000

Jakość powierzchni (100) po trawieniu w wodzie dejonizowanej metodą EMSi była zbliżona do jakości powierzchni otrzymanych metodą tradycyjną w słabych (np. 2,8%) roztworach KOH (rys. 5.3). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki oraz to, że anizotropowe trawienie przebiegało bez udziału jonów potasowych (K^+), można uważać, że otrzymany efekt związany był z generacją „nierównowagowych” grup hydroksylowych przez pole mikrofalowe, których stężenie w wodzie odpowiadało stężeniu grup hydroksylowych, jakie bez udziału pola mikrofalowego występuje w słabych roztworach KOH.

a)

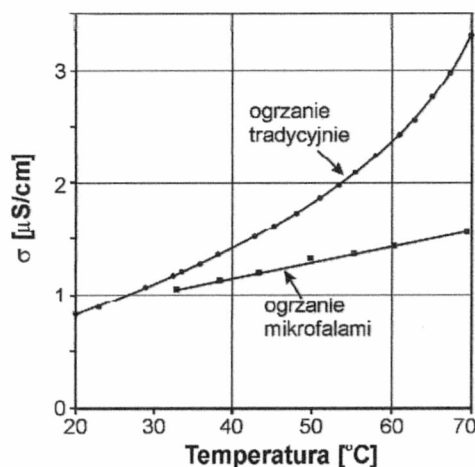


Rys. 5.3. Wzory anizotropowo wytrawione: a) metodą EMSi w wodzie dejonizowanej, $V_{(100)}=0,2 \mu\text{m}/\text{min}$,
b) metodą tradycyjną w 2,8% roztworze KOH o temperaturze 50°C , $V_{(100)}=0,15 \mu\text{m}/\text{min}$

Konduktancja wody

Wykonano pomiary przewodności właściwej elektrycznej (σ) wody dejonizowanej napromieniowanej i nienapromieniowanej mikrofalami, w funkcji temperatury cieczy i w zależności od czasu upływającego od zakończenia napromieniowania. Pomiary przewodności wykonywano za pomocą sondy dwuelektrodowej CD-2 (Hydromet, Gliwice), o stałej naczynka pomiarowego $k=0,515 \text{ cm}^{-1}$, połączonej z konduktometrem CC-401 (Elemtron, Zabrze). Rozdzielczość konduktometru na stosowanym zakresie pomiarowym ($0 \div 20 \mu\text{S}/\text{cm}$) wynosiła 1 cyfrę ($\pm 0,1\%$), częstotliwość sygnału pomiarowego wynosiła 100 Hz. Temperaturę wody mierzono za pomocą czujnika temperatury typu Pt-100, połączonego z miernikiem CC-401. Kvarcowe lub teflonowe naczynie wypełniano wodą dejonizowaną (500 ml) i napromieniowano mikrofalami o mocy 930 W. Następnie mierzono przewodność i temperaturę wody tuż po zakończeniu jej napromieniowania. Dla wybranych temperatur wody (około 50°C , 60°C i 70°C) wykonano pomiary przewodności elektrycznej wody, w stałej temperaturze, trwające do 40 minut po zakończeniu napromieniowania mikrofalami.

Stwierdzono, że w zakresie temperatur od 20°C do 70°C przewodność elektryczna wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami była niższa od przewodności wody nienapromieniowanej, ogrzanej tradycyjnie (rys. 5.4).



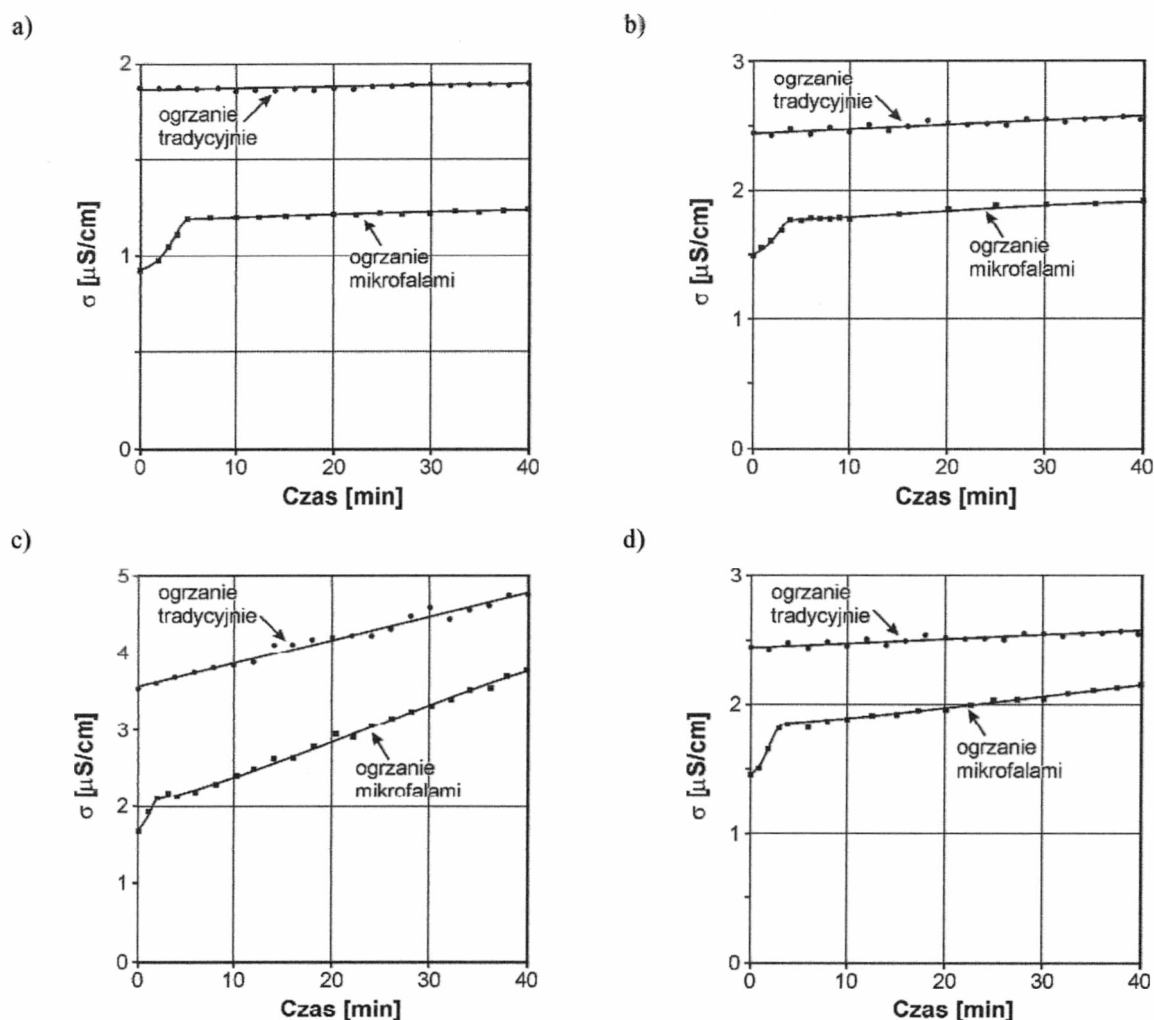
Rys. 5.4. Przewodność elektryczna właściwa (σ) wody dejonizowanej ogrzanej mikrofalami i ogrzanej tradycyjnie w zależności od jej temperatury

Przewodność ta zmieniała się w funkcji czasu upływającego od napromieniowania, w dwóch etapach. W etapie I następował szybki wzrost przewodności, a w etapie II powolny (rys. 5.5). Czas trwania szybkich zmian przewodności wody dejonizowanej w etapie I uzależniony był od temperatury wody (tabela 5.2) i maksymalnie wynosił około 5 minut dla wody o temperaturze 51°C. W etapie II, podobne i wolne zmiany przewodności wody dejonizowanej obserwowano dla wody nienapromieniowanej i napromieniowanej mikrofalami.

Efekt zmiany przewodności elektrycznej, która utrzymywała się przez 2 min do 5 min po napromieniowaniu, może wynikać z rozbicia wiązań wodorowych, tworzących klastery molekuł wody [109, 110]. Wtedy maleje ruchliwość jonów hydronowych (H_3O^+) i hydroksylowych (OH^-) [111]*. Efekt powolnego „powrotu” przewodności do wartości charakteryzującej wodę chłodną był prawdopodobnie związany z absorpcją i rozpuszczaniem przez wodę gazów z atmosfery, a szczególnie CO_2 [112], co powodowało wzrost przewodności. Jednakże nachylenie tej części charakterystyki przewodności dla wody napromieniowanej mikrofalami było inne niż dla wody nienapromieniowanej, co sugerowało, że zmiana przewodności wody napromieniowanej mikrofalami, w tym etapie nie

* Model ten został zaprezentowany już w 1806 roku przez Grotthuss'a [103].

była związana tylko z rozpuszczaniem gazów. Zbliżone wyniki przewodności elektrycznej wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami uzyskano dla teflonowego naczynia reakcyjnego. Woda dejonizowana napromieniowana mikrofalami nie wykazała zmian pH w porównaniu do nienapromieniowanej wody.



Rys. 5.5. Przewodność elektryczna właściwa (σ) wody dejonizowanej ogrzanej mikrofalami i ogrzanej tradycyjnie, w zależności od czasu po zakończeniu mikrofalowego napromieniowania wody dejonizowanej dla różnych temperatur wody: a) $T=51^\circ\text{C}$ w naczyniu kwarcowym, b) $T=58^\circ\text{C}$ w naczyniu kwarcowym, c) $T=73^\circ\text{C}$ w naczyniu kwarcowym, d) $T=60^\circ\text{C}$ w naczyniu teflonowym

Tabela. 5.2. Czas trwania pierwszego etapu zmian przewodności wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami w naczyniu kwarcowym, w zależności od temperatury tej wody

Temperatura [°C]	Czas [min]
51	5,33
58	4
73	2

Badania przewodności elektrycznej, które prowadzono w tej pracy stosując częstotliwość 100 Hz i standardowe urządzenie pomiarowe, powinny zostać powtórzone w szerokim zakresie częstotliwości, przy zastosowaniu specjalistycznej aparatury pomiarowej, typowej dla metody spektroskopii impedancyjnej. Wymaga to skonstruowania nowego stanowiska do napromieniowania mikrofalami, w którym głowica do pomiarów impedancyjnych będzie ulokowana bezpośrednio na wylocie z wnęki mikrofalowej w układzie przepływowym. Brak takiego urządzenia – co wynikało z ograniczeń czasowych i finansowych – uniemożliwił przeprowadzenie takich badań na obecnym etapie prac.

Badania spektralne

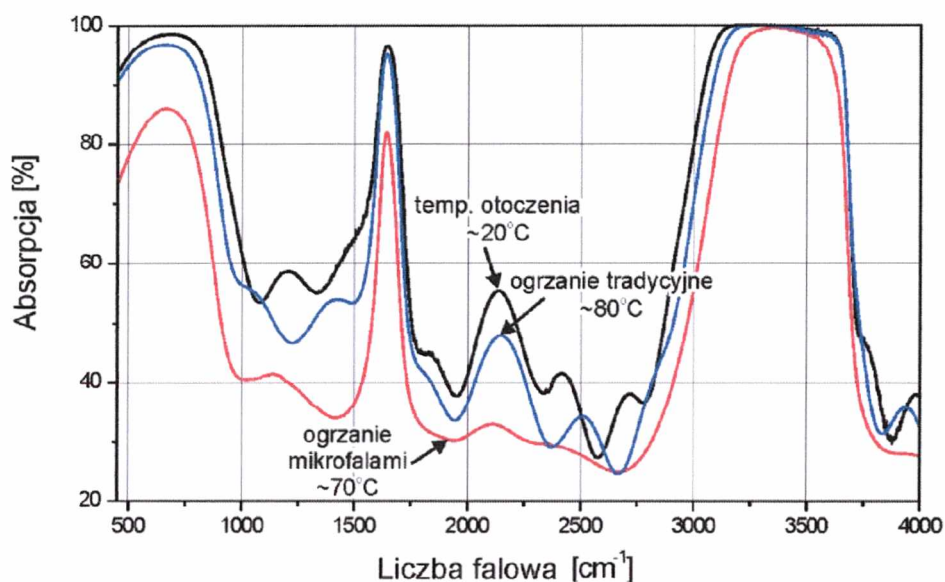
Badania widma pochłaniania promieniowania podczerwonego* wykonano wykorzystując urządzenie Perkin Elmer System 2000 FT-IR (USA) i dwuczęściową kuetę pomiarową wykonaną z KRS-5. Pomiarów wykonano dla wody dejonizowanej o temperaturze około 20°C, ogrzanej w sposób tradycyjny do temperatury 80°C i ogrzanej za pomocą mikrofal do temperatury 70°C po około 30 s od zakończeniu napromieniowania wody mikrofalami (rys. 5.6).

Stwierdzono, że widma otrzymane dla wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami znacznie różniły się od widm wody nienapromieniowanej. Obserwowano zmniejszenie absorpcji promieniowania podczerwonego dla charakterystycznych dla wody liczb falowych: 550 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹ i w zakresie od 3000 cm⁻¹ do 3500 cm⁻¹, których ogólnie przyjętą interpretację fizyczną podano w tabeli 5.3 [43, 113 - 115]. Ponadto obserwowano zanik piku absorpcji dla liczby falowej około 2125 cm⁻¹.

* Badania wykonano przy współpracy z dr inż. H. Teterycz z WEMiF PWr, w Laboratorium Analizy Instrumentalnej Wydziału Chemii PWr

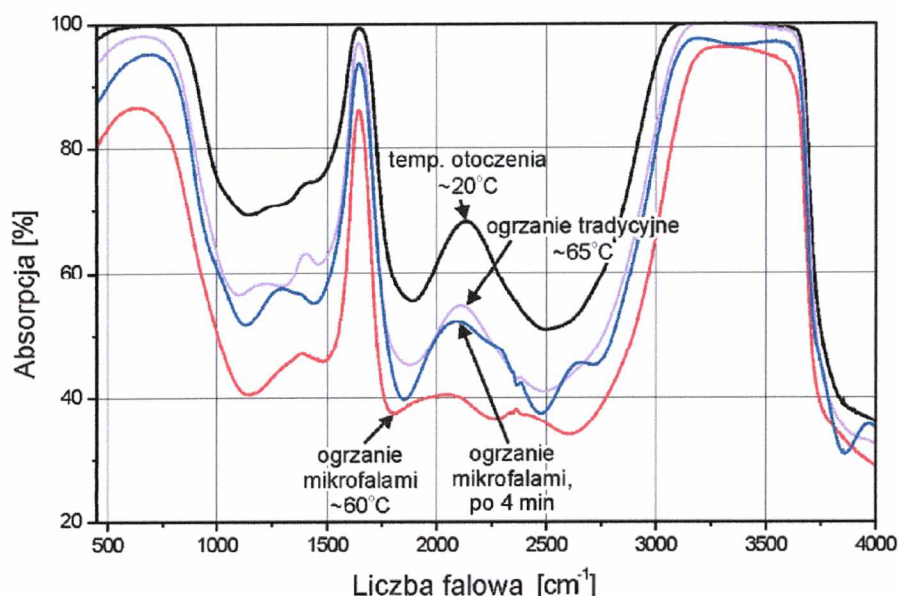
Tabela 5.3. Charakterystyczne dla wody piki absorpcji promieniowania podczerwonego i ich interpretacja

Liczba falowa	Interpretacja piku absorpcji	Lit.
550 cm^{-1}	Drgania libracyjne cząsteczki wody	[113]
1640 cm^{-1}	Drganie zginające wiązania O-H w cząsteczce wody	[114]
2125 cm^{-1}	Międzycząsteczkowe oddziaływania krótkiego zasięgu lub kombinacja drgań zginającego i libracyjnego cząsteczki wody	[43, 113]
3000 ÷ 3500 cm^{-1}	Symetryczne i niesymetryczne drgania rozciągające wiązania O-H w kompleksach cząsteczek wody, połączonych wiązaniem wodorowym	[115]



Rys. 5.6. Widma pochłaniania promieniowania podczerwonego przez wodę dejonizowaną o temperaturze około 20°C, ogrzanej tradycyjnie do 80°C i ogrzanej mikrofalami o mocy 930 W do temperatury 70°C

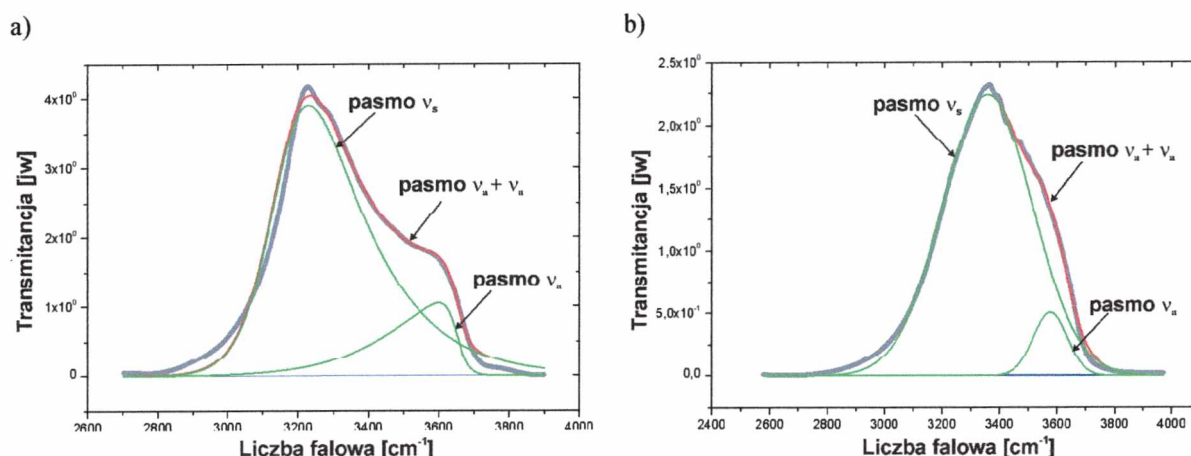
Badania widma pochłaniania promieniowania podczerwonego wykonano również dla 2,8% roztworu KOH o temperaturze około 20°C, ogrzanego tradycyjnie do 60°C i ogrzanego mikrofalami do 65°C. Widma pochłaniania promieniowania podczerwonego napromieniowanego mikrofalami roztworu wykonano po około 20 s po zakończeniu napromieniowania i dla tej samej próbki po 2 min i 4 min (rys. 5.7). Stwierdzono, podobnie jak dla wody dejonizowanej, że widmo napromieniowanego mikrofalami roztworu znacznie różniło się od widm nienapromieniowanego roztworu. Obserwowano zanik piku absorpcji dla liczby falowej $\sim 2125 \text{ cm}^{-1}$, który po 4 min od zakończenia napromieniowania ponownie pojawiał się w badanym widmie. Jego intensywność była zbliżona do intensywności piku w widmie nienapromieniowanego roztworu, ogrzanego do 65°C.



Rys. 5.7. Widma pochłaniania promieniowania podczerwonego przez 2,8% roztwór KOH o temperaturze około 20°C, ogrzanego tradycyjnie do 65°C i ogrzanego mikrofalami o mocy 930 W do temperatury 60°C – widma wyznaczono tuż po napromieniowaniu mikrofalami i po 4 min od napromieniowania

Założono, że rozbijanie klasterów wody spowodowane było łamaniem wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody. Założenie to potwierdzono analizując widma pochłaniania promieniowania podczerwonego wody i słabego roztworu KOH.

Szczegółową analizę widm pochłaniania promieniowania podczerwonego przez wodę dejonizowaną przeprowadzono dla zakresu od 3000 cm^{-1} do 3500 cm^{-1} . Zakres ten, zgodnie z teorią zaproponowaną przez Scherer'a [115], związany jest z obecnością dwóch rodzajów połączonych wiązań wodorowych cząsteczek wody. Pierwszy rodzaj to cząsteczki wody z dwoma silnymi wiązaniami wodorowymi o jednakowej, lub zbliżonej energii, co jest związane z symetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania O-H w kompleksach cząsteczek wody. Drugi rodzaj to cząsteczki wody z dwoma wiązaniami, ale o różnej energii wiązań wodorowych (silne i słabe wiązania wodorowe), co jest związane z asymetrycznymi drganiami wiązania O-H. Możliwy jest podział omawianego tu pasma (3000 cm^{-1} ÷ 3500 cm^{-1}) na dwa pasma. Pasma o maksymalnej absorpcji w okolicach 3200 cm^{-1} (ν_s) związane jest z drganiami symetrycznymi O-H, podczas gdy pasmo o maksymalnej absorpcji w okolicach 3500 cm^{-1} (ν_a) związane jest z drganiami asymetrycznymi. Wykorzystując moduł Peak Fitting programu Microcal Origin 7.0 przeprowadzono podział otrzymanego w badaniach własnych pasma absorpcji na dwa pasma (rys. 5.8).



Rys. 5.8. Przykłady dekompozycji pasma absorpcji promieniowania podczerwonego na dwa pasma związane z symetrycznymi (ν_s) i niesymetrycznymi (ν_a) drganiami rozciągającymi wiązania O-H w kompleksach cząsteczek wody, połączonych wiązaniem wodorowym, dla: a) wody dejonizowanej o temperaturze 20°C, b) wody dejonizowanej o temperaturze 70°C, napromieniowanej mikrofalami

Stwierdzono, że zarówno dla wody ogrzanej tradycyjnie (zgodnie z oczekiwaniami), jak również dla cieczy napromieniowanej mikrofalami, następowało przesunięcie maksimów absorpcji tych pików ($\Delta\nu$) i zmiana scałkowanego molowego współczynnika absorpcji (ΔA)* tego pasma, zwanego dalej intensywnością. Przesunięcie tych pasm i zmniejszenie ich intensywności, związane było ze zmianą energii wiązań wodorowych (ΔH) i może powodować zrywanie tych wiązań [116, 117]. Zmianę ΔH można obliczyć z następujących wzorów:

$$-\Delta H = 1,37\sqrt{\Delta\nu} \quad [117] \quad (5.5) \quad \text{lub} \quad -\Delta H = 12,2\sqrt{\Delta A} \quad [118], \quad (5.6)$$

gdzie: ΔH – zmiana energii wiązań wodorowych w badanej cieczy [kJ/mol], $\Delta\nu$ – zmiana położenia pików maksymalnej absorpcji [cm^{-1}], ΔA – zmiana intensywności pików absorpcji [$10^4 \text{ (cm mmol}^{-1}\text{)}$].

Ze względu na wykazaną w pracach [117, 118] uniwersalność tej reguły i zgodność otrzymanych obliczeń z wynikami doświadczalnymi, w pracach własnych do obliczeń zmiany ΔH zastosowano wzór (5.6). Zestawienie zmian intensywności pików absorpcji w

* Scałkowany, molowy współczynnik absorpcji promieniowania podczerwonego A jest to pole powierzchni pod rozpatrywanym pikiem absorpcji odniesione do stężenia i grubości warstwy badanej cieczy. Zmiana tego współczynnika, a w zasadzie jej pierwiastek $\sqrt{\Delta A}$, to różnica pierwiastków intensywności pasma odniesienia $\sqrt{\Delta A_0}$ i rozpatrywanego pasma $\sqrt{\Delta A_n}$ ($\sqrt{\Delta A} = \sqrt{\Delta A_0} - \sqrt{\Delta A_n}$).

rozpatrywanym paśmie absorpcji i związane z tym zmiany energii wiązania wodorowego w wodzie dejonizowanej, przedstawiono w tabeli 5.4

Tabela 5.4. Zmiana intensywności pasm absorpcji promieniowania podczerwonego przez wodę dejonizowaną, związanych z drganiami symetrycznymi i asymetrycznymi wiązania O-H w cząsteczce wody skorelowanymi z występowaniem wiązań wodorowych w strukturze wody i związana z tym, zmiana energii tych wiązań

Pasma absorpcji	Woda o temperaturze 20°C	Woda ogrzana tradycyjnie (80°C)			Woda ogrzana mikrofalami (60°C)		
	A_0 [10 ⁴ cm mmol ⁻¹]	A_1 [10 ⁴ cm mmol ⁻¹]	$\sqrt{\Delta A}$ [$\sqrt{10^4}$ cm mmol ⁻¹]	$-\Delta H$ [kJ/mol]	A_2 [10 ⁴ cm mmol ⁻¹]	$\sqrt{\Delta A}$ [$\sqrt{10^4}$ cm mmol ⁻¹]	$-\Delta H$ [kJ/mol]
ν_s	3,91	3,07	0,22	2,74	1,59	0,71	8,69
ν_a	0,76	0,73	0,01	0,21	0,25	0,37	4,56

Stwierdzono, że w przypadku wody dejonizowanej ogrzanej tradycyjnie, zmiana intensywności $\sqrt{\Delta A}$ w przypadku A_1 , tzn. $\sqrt{\Delta A}_0 - \sqrt{\Delta A}_1$, była zgodna ze zmianą, wynikającą tylko ze wzrostu temperatury wody [105, 106]. W przypadku wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami, zmiana intensywności $\sqrt{\Delta A}$ w przypadku A_2 , tzn. $\sqrt{\Delta A}_0 - \sqrt{\Delta A}_2$, a tym samym energii wiązań wodorowych, była wyższa aniżeli wynikałoby to tylko z temperatury wody. Wyliczona maksymalna zmiana energii wiązań wodorowych w paśmie ν_s (8,69 kJ/mol) i w paśmie ν_a (4,56 kJ/mol) była mniejsza od energii uznawanej za energię wiązań wodorowych w strukturze wody (23 kJ/mol) [119]. Jednakże energia ta zdefiniowana jest jako energia potrzebna do zerwania wiązania wodorowego i odseparowania cząsteczki wody [119]. Zerwanie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody i pozostawienie ich w tej samej pozycji, wymaga około 25% energii potrzebnej do odseparowania cząsteczek [120], a więc około 5,75 kJ/mol. Co więcej, stosunek zmiany energii wiązań wodorowych w wodzie ogrzanej mikrofalami do wody ogrzanej tradycyjnie, wyliczonej na podstawie zmian intensywności pasma ν_s , wynosił około 3, podczas gdy stosunek ten, ale w odniesieniu do pasma ν_a , wynosił ponad 20. Wydaje się więc, że wyliczona zmiana energii wiązań wodorowych w wodzie dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami była wystarczająca do zerwania niektórych wiązań wodorowych, a szczególnie w kompleksach z drganiami asymetrycznymi wiązania O-H

skorelowanymi z wiązaniami wodorowymi o różnej energii, a tym samym do zmiany struktury wody.

Przeprowadzono, analogiczną do przedstawionej, analizę omawianego pasma absorpcji promieniowania podczerwonego przez 2,8% roztwór KOH (tabela 5.5).

Tabela 5.5. Zmiana intensywności pasm absorpcji promieniowania podczerwonego przez 2,8% roztwór KOH, związanych z drganiami symetrycznymi i asymetrycznymi wiązania O-H w cząsteczce wody skorelowanymi z występowaniem wiązań wodorowych w strukturze wody i związana z tym, zmiana energii tych wiązań

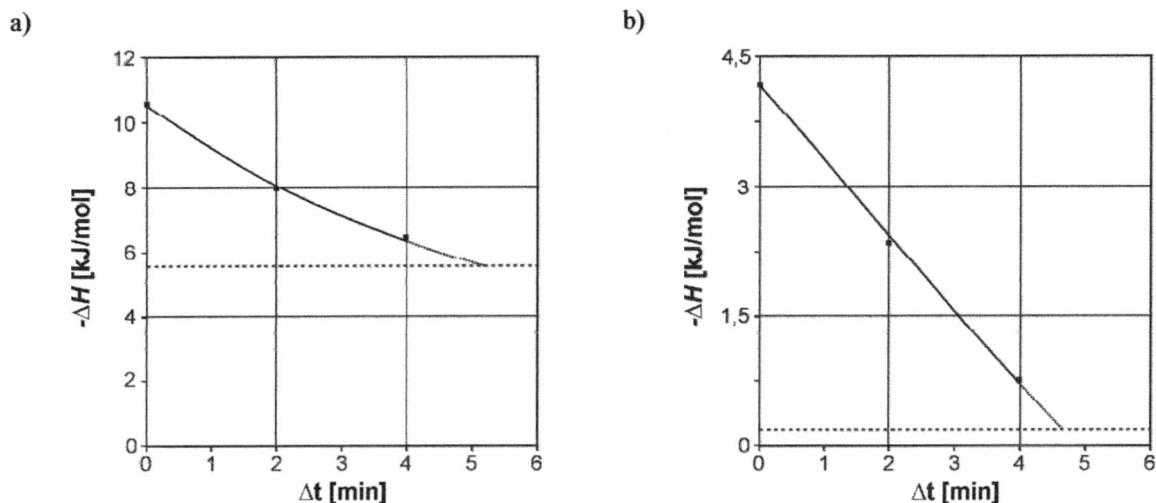
Położenie piku absorpcji	Roztwór o temperaturze 20°C	Roztwór ogrzany tradycyjnie (60°C)			Roztwór ogrzany mikrofalami (65°C)		
	A_0 [10 ⁴ cm mmol ⁻¹]	A_1 [10 ⁴ cm mmol ⁻¹]	$\sqrt{\Delta A}$ [$\sqrt{10^4}$ cm mmol ⁻¹]	$-\Delta H$ [kJ/mol]	A_2 [10 ⁴ cm mmol ⁻¹]	$\sqrt{\Delta A}$ [$\sqrt{10^4}$ cm mmol ⁻¹]	$-\Delta H$ [kJ/mol]
ν_s	3,85	2,28	0,45	5,51	1,21	0,86	10,54
ν_a	1,67	1,53	0,05	0,66	0,9	0,34	4,21

Stwierdzono, że, podobnie jak dla wody dejonizowanej, wraz ze wzrostem temperatury roztworu, następowało zmniejszenie energii wiązań wodorowych. Jednakże zgodnie z oczekiwaniami, spadek tej energii był wyższy dla roztworu napromieniowanego mikrofalami, i wynosił dla pasma ν_s maksymalnie 10,54 kJ/mol i dla pasma ν_a 4,21 kJ/mol. Podobnie jak dla wody dejonizowanej, stosunek zmiany energii wiązań wodorowych w roztworze ogrzanym mikrofalami do roztworu ogrzanego tradycyjnie, wyliczonej na podstawie zmian intensywności pasma ν_s , wynosił około 2, podczas gdy ten sam stosunek, ale w odniesieniu do pasma ν_a , wynosił ponad 6, co ponownie sugerowało, że większa część prawdopodobnie zerwanych wiązań wodorowych była związana ze strukturą niesymetryczną.

W roztworze napromieniowanym mikrofalami następowała zmiana intensywności rozpatrywanych pasm w funkcji czasu po zakończeniu napromieniowania, a tym samym zmiana energii wiązań wodorowych (rys. 5.9)*. Zmiany te, poza zanikiem efektów aktywacji mikrofalowej, związane mogą być również ze schładzaniem roztworu. Oszacowany czas

* Wykresy obrazujące te zmiany sporządzono na podstawie tylko trzech punktów pomiarowych, ale obrazuje on charakter zmian energii wiązań wodorowych i umożliwia określenie czasu zaniku tych zmian.

powrotu energii wiązań wodorowych do stanu związanego tylko z temperaturą roztworu wynosił około 5 min.



Rys. 5.9. Zmiana energii wiązań wodorowych, wyznaczona na podstawie analizy pasm ν_s (a) i ν_a (b) pochłaniania promieniowania podczerwonego przez 2,8% roztwór KOH, w zależności od czasu po zakończeniu mikrofalowego napromieniowania tego roztworu, linią kropkowaną oznaczono przedłużenie krzywych pomiarowych, aż do przecięcia z osią określającą zmianę energii wynikającą tylko ze wzrostu temperatury roztworu, oznaczoną linią przerywaną

Ponadto stwierdzono, że w wodzie dejonizowanej i 2,8% roztworze KOH po napromieniowaniu następował zanik pik absorpcji ($\sim 2125 \text{ cm}^{-1}$), związanego z międzycząsteczkowymi oddziaływaniami krótkiego zasięgu [43]. Zanik tego pik sugerował zanik tych oddziaływań, a więc rozbijanie klasterów wody i zrywanie wiązań wodorowych. Co więcej, pik ten pojawił się ponownie w widmie po około 4 min od zakończeniu napromieniowania roztworu mikrofalami. Okres ten był zbliżony do czasu trwania pierwszego etapu wzrostu przewodności elektrycznej wody dejonizowanej (4 min) o temperaturze około 60°C i czasu wzrostu intensywności pasm absorpcji ν_s i ν_a (około 5 min). Obserwowano więc prawdopodobnie to samo zjawisko – odbudowę struktury wody po zakończeniu jej napromieniowania mikrofalami.

Wzrost kryształów NaCl

Przeprowadzono hodowlę kryształów soli w roztworze NaCl napromieniowanym i nienapromieniowanym mikrofalami. Procedura przygotowania roztworów była następująca:

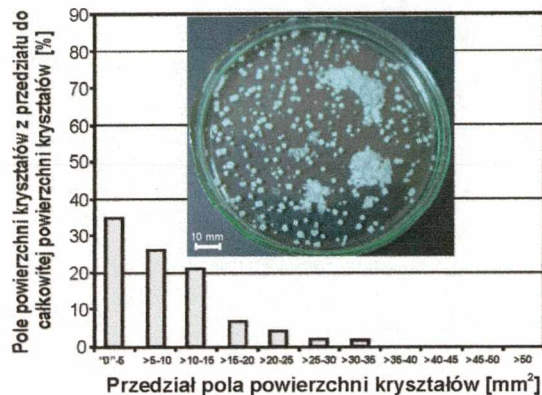
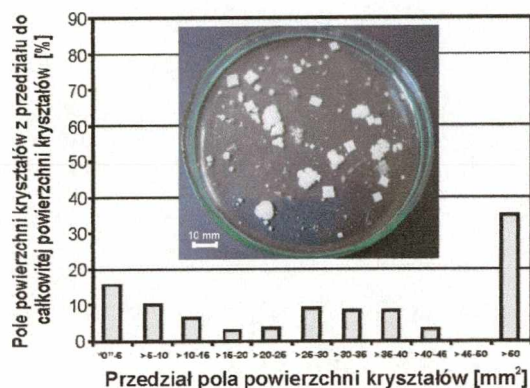
300 ml wody dejonizowanej ogrzewano w zlewce kwarcowej, w sposób tradycyjny lub za pomocą mikrofal ($P_{\mu f}=930$ W), do temperatury wrzenia wody, dodawano 90 g NaCl i mieszano roztwór do całkowitego rozpuszczenia soli. Następnie 30 ml roztworu przelewano na szklane szalki i pozostawiano w pomieszczeniu o temperaturze 21°C. Hodowla kryształów trwała 48 godzin. Pole powierzchni otrzymanych kryształów określono za pomocą programu komputerowego Scion Image Beta 4.02 [121].

Stwierdzono, że kryształy, otrzymane z roztworu sporządzonego na bazie wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami, były większe i miały niejednorodną strukturę niż w hodowli wzorcowej, a wyraźne różnice widoczne były po czasie 24 godzin (rys. 5.10) jak i 48 godzin od rozpoczęcia wzrostu kryształów (rys. 5.11).

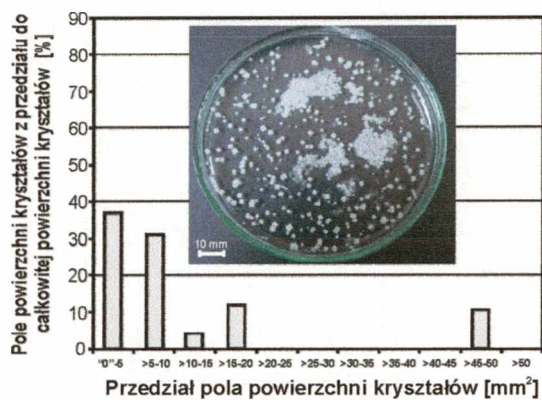
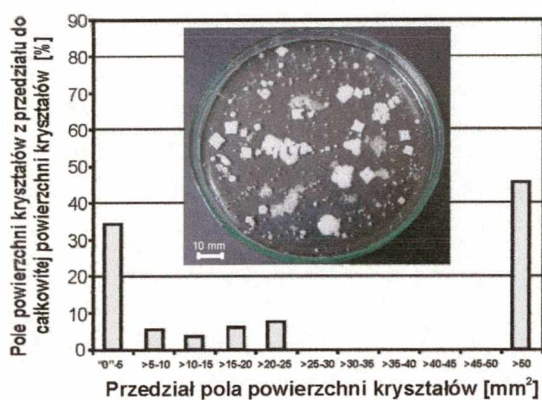
Obserwowany makroskopowy efekt krystalizacji NaCl jednoznacznie potwierdzał zmiany właściwości napromieniowanej wody. Niezwykle istotnym wynikiem tego prostego doświadczenia jest potwierdzenie efektu „pamięci”, który utrzymywał się niezwykle długo po napromieniowaniu. Zmiana warunków wzrostu kryształów w wodzie napromieniowanej mikrofalami o mocy mikrofal zbliżonej do mocy mikrofal stosowanych w typowym sprzęcie kuchennym, może powodować niekorzystne konsekwencje.

a)

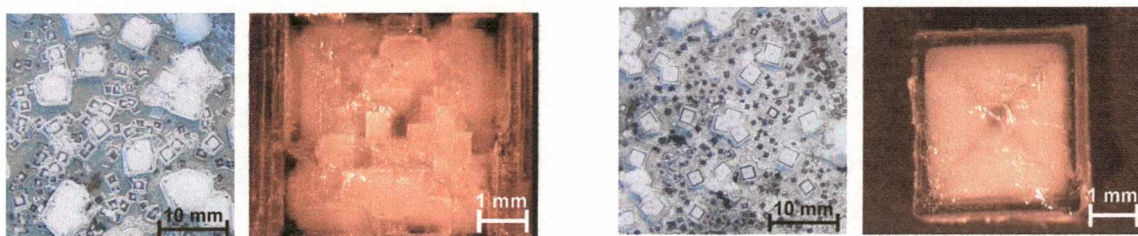
24 godziny



48 godzin

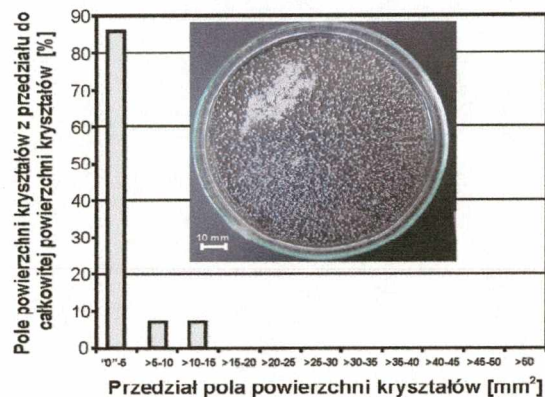
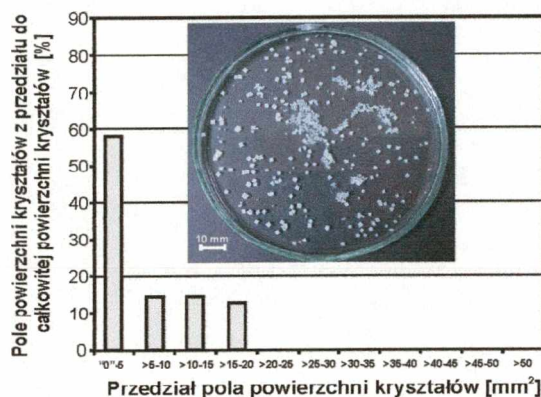


b)

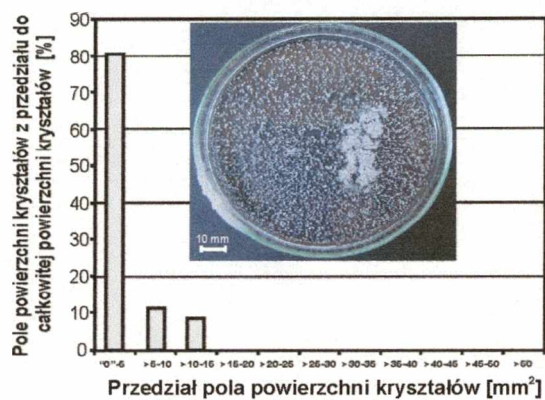
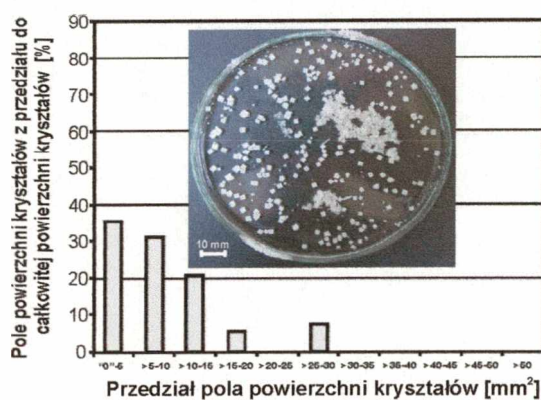


Rys. 5.10. Hodowla kryształów NaCl w roztworze sporządzonym na bazie wody dejonizowanej ogrzanej mikrofalami ($P_{\mu f}=930$ W) – po lewej i ogrzanej tradycyjnie – po prawej: a) histogramy obrazujące rozkład pola powierzchni kryształów z określonego przedziału w stosunku do całkowitego pola powierzchni uformowanych kryształów po czasie 24 godzin – u góry i 48 godzin – u dołu, od rozpoczęcia wzrostu kryształów oraz widok odpowiednich szalek szklanych z uformowanymi kryształami, b) szczegóły hodowli i pojedynczy kryształ po 48 godzinach od rozpoczęcia wzrostu

24 godziny



48 godzin



Rys. 5.11. Hodowla kryształów NaCl w roztworze sporządzonym na bazie wody dejonizowanej ogrzanej mikrofalami ($P_{\mu f}=930$ W) – po lewej i ogrzanej tradycyjnie – po prawej, rozpoczęta po czasie 48 godzin od przygotowania roztworu: histogramy obrazujące rozkład pola powierzchni kryształów z określonego przedziału w stosunku do całkowitego pola powierzchni uformowanych kryształów po czasie 24 godzin – u góry i 48 godzin – u dołu, od rozpoczęcia wzrostu kryształów oraz widok odpowiednich szalek szklanych z uformowanymi kryształami

5.2.1. Koncepcja mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”

Na podstawie przeprowadzonych badań i analizy literatury przedmiotu, zaproponowano następującą koncepcję mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”.

Zakłada on, zgodnie z jedną z tez tej pracy, że pole mikrofalowe generuje „nierównowagowe” grupy OH⁻ i wolne, niezwiązane cząsteczki wody molekularnej,

zmieniając właściwości wody i roztworów wodnych. Wywołana polem mikrofalowym generacja „nierównowagowych” grup hydroksylowych, istotnych dla przebiegu procesu trawienia, wnioskowana jest z następujących faktów doświadczalnych:

- anizotropowego charakteru trawienia krzemu w wodzie dejonizowanej, w którym uzyskano szybkość trawienia $V_{(100)}$ i morfologię powierzchni (100) zbliżoną do tradycyjnego, aktywowanego termicznie trawienia w 2,8% roztworze KOH,
- trawienia krzemu z bardzo wysoką szybkością o wyraźnie anizotropowym charakterze,
- znacznego wzrostu szybkości trawienia $V_{(100)}$ w porównaniu z procesem aktywowanym termicznie, wzrostu zależnego od mocy mikrofal,
- proporcjonalności szybkości trawienia $V_{(100)}$ do stężenia roztworu trawiącego w próbach napromieniowanych dostateczną mocą.

Ponadto założono, że pole mikrofalowe rozbija klastery wodne, zrywając niektóre wiązania wodorowe i generując wolne, aktywne chemicznie cząsteczki wody, co wnioskowane jest z:

- zmniejszenia konduktywności napromieniowanej wody, wywołanej zmniejszeniem wypadkowej ruchliwości jonów hydronowych i hydroksylowych w wodzie,
- z podobnego charakteru zmian widm pochłaniania promieniowania podczerwonego przez wodę i słaby roztwór KOH napromieniowanych mikrofalami, a w szczególności, zaniku piku absorpcji związanego z oddziaływaniem krótkiego zasięgu między cząsteczkami wody i zmniejszenia intensywności pasm absorpcji związanych z drganiami wiązania O-H w cząsteczkach wody powiązanych wiązaniem wodorowym.

W rezultacie zmieniona zostaje struktura wody i następuje generacja „nierównowagowych” grup hydroksylowych i wolnych cząsteczek wody, możliwe jest szybkie trawienie krzemu, obserwowane w trawieniu EMSi i E2MSi (rys. 5.12a). Zwiększona być może zostaje również powierzchnia kontaktu między trawioną powierzchnią krzemu a roztworem, ułatwiona jest prawdopodobnie dyfuzja reagentów i produktów reakcji oraz zwiększona może zostać szybkość roztwarzania krzemianów – produktów reakcji trawienia krzemu. Wzrost szybkości roztwarzania przez wodę krzemianów obserwowano w badaniach nad oddziaływaniem pola magnetycznego i elektrycznego o częstotliwościach radiowych [102].

Po zakończeniu napromieniowania wody i roztworów wodnych mikrofalami, struktura wody odbudowuje się (rys. 5.12b). Następuje szybki zanik „nierównowagowych” grup hydroksylowych i restrukturyzacja wody. Zjawiska te obserwowano jako „mikrofalowy efekt pamięci” i wnioskowano z:

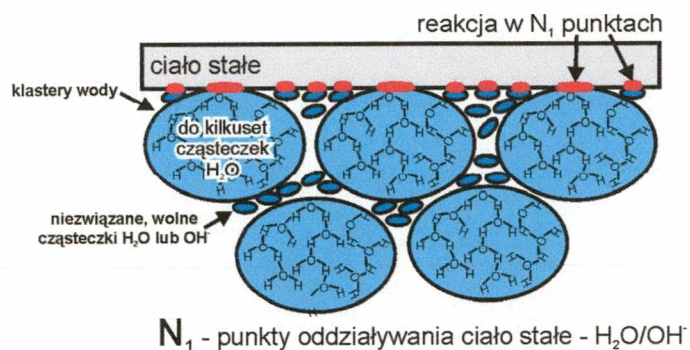
- przebiegu trawienia krzemu metodą E2MSi,
- relaksacji konduktywności po zakończeniu napromieniowania wody mikrofalami,
- relaksacji charakterystyki spektralnej absorpcji promieniowania podczerwonego przez słaby roztwór KOH po zakończeniu napromieniowania mikrofalami.

Ponadto zmiana struktury wody napromieniowanej mikrofalami wywołuje również zmianę właściwości roztworu wodnego sporządzonego na bazie tej wody i produktów powstałych w takim roztworze, co obserwowano w przeprowadzonym wzroście kryształów NaCl.

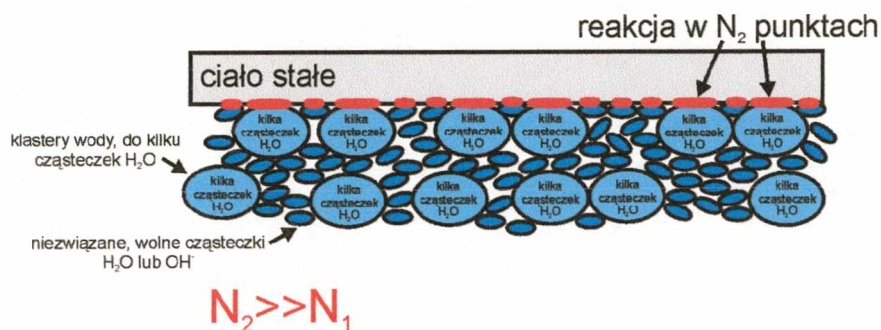
Na podstawie otrzymanych wyników można wyróżnić 3 zakresy (stałe czasowe) zjawiska „mikrofalowego efektu pamięci”. Pierwszy zakres, do $10 \div 14$ s, w którym następuje bardzo szybkie roztwarzanie krzemu. W drugim zakresie, do 5 minut, obserwowane są zmiany konduktywności wody napromieniowanej mikrofalami i relaksacja charakterystyk spektralnych napromieniowanej wody i roztworu KOH. W trzecim zakresie, do 48 godzin, widoczne są zmiany struktury wody, powodujące zmianę warunków wzrostu kryształów NaCl.

Zaproponowana koncepcja mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci” przedstawiona została w trakcie konferencji międzynarodowych (The 9th International Conference Mixed Design of Integrated Cicuits (Wrocław) and Systems [90], Eurosensors XVI (Praga, Czechy) [91], The 4th Workshop on Physical Chemistry of Wet Etching of Silicon (Montreal, Kanada) [94]) i konferencji krajowej (VII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE 2002 (Rzeszów) [89]) oraz opublikowana w czasopiśmie Sensors and Actuators A [96]. W dyskusji nad tym mechanizmem, prowadzonej w gronie naukowców z całego świata, zajmujących się mechanizmem anizotropowego trawienia krzemu, jednoznacznie stwierdzono, że zaproponowana koncepcja jest poprawna.

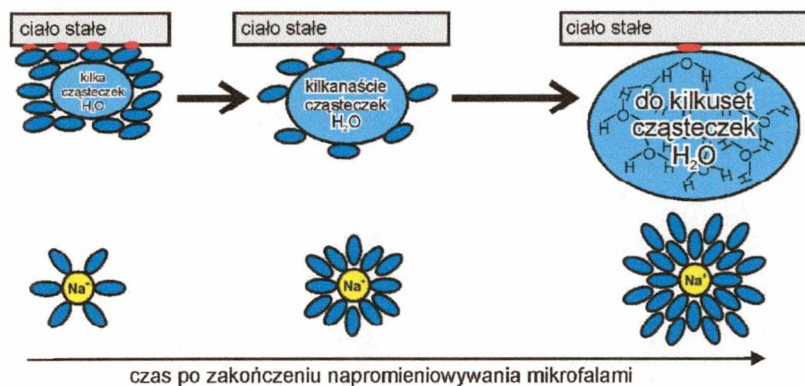
a)



b)



c)



Rys. 5.12. Schemat mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”:

a) struktura wody ogrzanej tradycyjnie, b) struktura wody tuż po zakończeniu mikrofalowego napromieniowania wody, c) zmiany struktury wody oraz roztworu NaCl w funkcji czasu po zakończeniu mikrofalowego napromieniowania

5.3. Podsumowanie

Powszechnie przyjmuje się, że w tradycyjnym, aktywowanym termicznie trawieniu krzemu, do prawidłowego przebiegu tego procesu, niezbędne są cząsteczki wody i grupy hydroksylowe. W przeprowadzonych badaniach trawienia EMSi i E2MSi, w których obserwowano przyspieszone trawienie krzemu i „mikrofalowy efekt pamięci”, stosowano wodne roztwory KOH, zawierające niezbędne do trawienia krzemu reagenty. Stwierdzono, że metody te charakteryzowały się podobnymi właściwościami: słabą zależnością szybkości trawienia od temperatury roztworu w procesach, w których stosowano wysoką moc mikrofal, najwyższym przyspieszeniem trawienia, w porównaniu z procesami tradycyjnymi, w chłodnych roztworach i gładkimi powierzchniami wytrawionymi w słabych i chłodnych roztworach. Założono zatem, że wspomagane mikrofalami metody trawienia krzemu (EMSi i E2MSi) mają wspólne źródło – zmiany właściwości wody.

Przeprowadzono cykl badań natury przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efekty pamięci”. W badaniach tych wykonano próby trawienia krzemu w wodzie dejonizowanej, zmierzono przewodność wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami, wyznaczono widma pochłaniania promieniowania podczerwonego wody dejonizowanej i słabego roztworu KOH napromieniowanych mikrofalami oraz przeprowadzono hodowlę kryształów soli w roztworze NaCl, sporządzonym na bazie wody dejonizowanej ogrzanej mikrofalami.

Stwierdzono, że w obecności mikrofal możliwe było trawienie krzemu z szybkością trawienia $V_{(100)}=0,2 \text{ }\mu\text{m/min}$ w wodzie dejonizowanej, co w tradycyjnym, aktywowanym tylko termicznie trawieniu było niemożliwe. Ponadto przewodność elektryczna właściwa wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami była mniejsza od przewodności wody nienapromieniowanej. Stwierdzono, że widma pochłaniania promieniowania podczerwonego wody dejonizowanej i słabego roztworu KOH znacznie różniły się od widm cieczy nienapromieniowanych mikrofalami. Przeprowadzono szczegółową analizę tych widm w paśmie absorpcji (w zakresie liczb falowych od 3000 cm^{-1} do 3500 cm^{-1}) związanym z symetrycznymi i asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązania O-H, skorelowanymi z wiązaniami wodorowymi w strukturze klasterów wody. Stwierdzono, że intensywność tych pasm w cieczach napromieniowanych mikrofalami była mniejsza od intensywności w cieczach nienapromieniowanych. Wykazano, że efekt ten był związany ze zmianą energii

wiązań wodorowych łączących cząsteczki wody w klaster, co mogło powodować zrywanie tych wiązań, rozbijanie klasterów i zmianę właściwości wody. Ponadto, w widmach napromieniowanej mikrofalami wody dejonizowanej i słabego roztworu KOH, obserwowano zanik piku absorpcji dla liczby falowej około 2125 cm^{-1} , związanego z międzycząsteczkowymi oddziaływaniami krótkiego zasięgu. Zanik tego piku potwierdzał rozbijanie klasterów w napromieniowanej mikrofalami wodzie i zmianę jej właściwości. Co więcej, zarówno w pomiarach przewodności elektrycznej wody jak i w widmach pochłaniania promieniowania podczerwonego przez słaby roztwór KOH, obserwowano efekty relaksacji zmian (powrót do stanu związanego tylko z temperaturą cieczy) wywołanych napromieniowaniem mikrofalami tych cieczy. Zmiany te związane były z restrukturyzacją wody i trwały od 4 min do około 5 min. Zmiany struktury wody potwierdzono również w przeprowadzonej hodowli kryształów NaCl z roztworu sporządzonego na bazie wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami. Stwierdzono, że kryształy te były większe i miały niejednorodną strukturę, w porównaniu z hodowlą wzorcową.

Na podstawie przeprowadzonych badań i opisu relacjonowanych w literaturze przedmiotu efektów „pamięciowych” występujących w wodzie i roztworach wodnych wystawionych na oddziaływanie pola magnetycznego lub elektromagnetycznego, zaproponowano mechanizm przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci”. W mechanizmie tym założono, że mikrofalowe napromieniowanie powoduje zmianę właściwości wody i wodnych roztworów trawiących. W rezultacie zwiększona zostaje powierzchnia kontaktu między ciałem stałym (krzemem) a wodą (wodnym roztworem trawiącym), ułatwiona jest dyfuzja reagentów do powierzchni i produktów reakcji od powierzchni ciała stałego, co powoduje zwiększoną szybkość trawienia krzemu. Po zakończeniu napromieniowania mikrofalami wodnego roztworu trawiącego, struktura wody odbudowuje się i zanika zdolność roztworu do przyspieszonego trawienia krzemu.

6. Technologiczność szybkiego trawienia krzemu

6.1. Trawienie EMSi

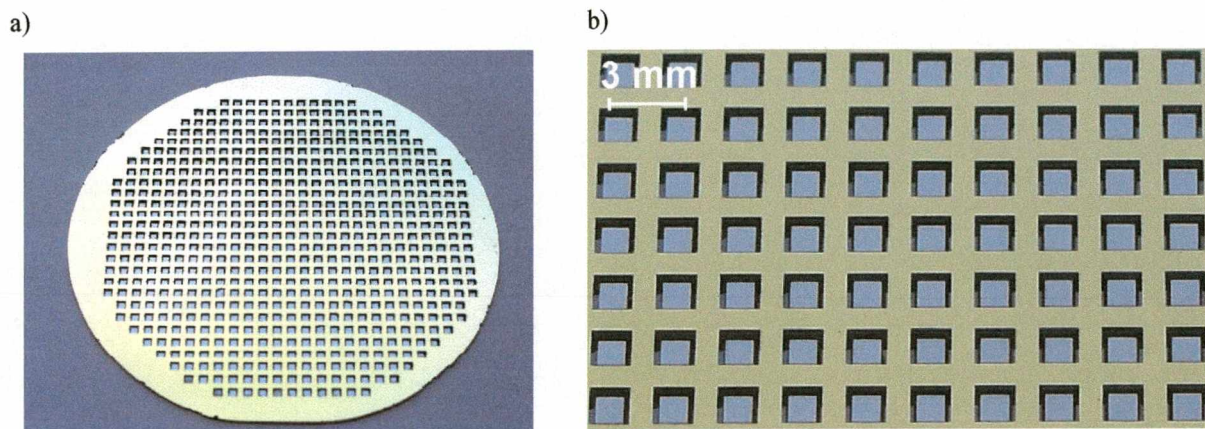
Przeprowadzono cykl doświadczeń określających technologiczność metody EMSi w technice mikrosystemów. Opracowano procedury trawienia EMSi:

- płaskich membran piezorezystancyjnych czujników ciśnienia,
- membran typu *bossed* pojemnościowych czujników ciśnienia,
- matrycy mikrostrzy typu MOLD wykonanej z SiC.

We wszystkich procedurach czas anizotropowego trawienia skrócono, co najmniej kilkakrotnie i otrzymano przydatne technicznie struktury mikromechaniczne lub działające przyrządy.

6.1.1. Membrany płaskie

Na podłożu krzemowym (100) wytworzono w warstwie maskującej $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, wzory kwadratów $1500 \times 1500 \mu\text{m}^2$ w odstępach co 3 mm, zorientowanych zgodnie z $\langle 110 \rangle$, stosowanych do formowania membran krzemowych dla krajowych, piezorezystancyjnych czujników ciśnienia typu PS-010-M [62]. Podłoże krzemowe umieszczono swobodnie na dnie naczynia reakcyjnego wypełnionego 200 ml 30% roztworu KOH. Stosowano mikrofałę o mocy około 450 W. Czas trawienia t_{60} wynosił 51 minut. W procesie otrzymano szybkość trawienia $V_{(100)} = 7 \mu\text{m}/\text{min}$ [122]. Uformowano membrany o grubości $20 \mu\text{m}$. Stwierdzono, że różnica w grubości membran nie przekraczała $4 \mu\text{m}$, a więc wartości wynikającej z rozrzutu płaskorównoległości trawionego podłoża. Nie stwierdzono uszkodzeń i przetrawień warstwy maskującej SiO_2 o grubości $1,6 \mu\text{m}$ lub $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ o grubości 350 nm. Możliwe było zatem zastąpienie tradycyjnego, długotrwałego trawienia, formującego cienkie membrany dla piezorezystancyjnych czujników ciśnienia, ponad 7-krotnie krótszym trawieniem EMSi we wrzącym 30% roztworze KOH.



Rys. 6.1. Membrany o grubości 20 μm wytrawione metodą EMSi w 30% roztworze KOH:
a) widok 3" podłoża krzemowego z 613 membranami, b) szczegóły wytrawionego wzoru

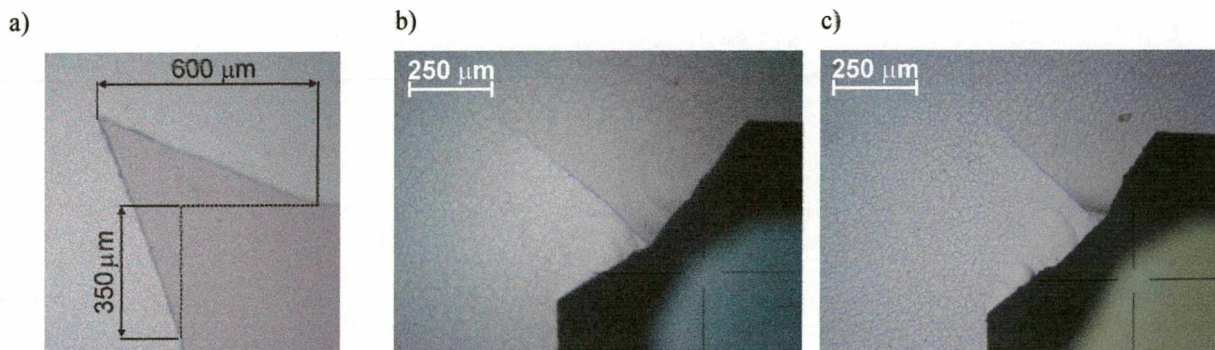
6.1.2. Pojemnościowy czujnik ciśnienia

Badania technologiczne – kompensacja podtrawień naroży wypukłych

Przed przystąpieniem do realizacji pełnego cyklu technologicznego pojemnościowego czujnika ciśnienia, przeprowadzono badania możliwości zmniejszenia niekorzystnego podtrawienia naroży wypukłych struktury wyspy (ruchomej okładki kondensatora).

Podtrawienie naroży wypukłych, polegające na ujawnianiu się wysokoindeksowych płaszczyzn (są to głównie płaszczyzny (411) [4]), powodują „ściananie” naroża i deformacje pierwotnego wzoru struktury. W tradycyjnym, aktywowanym termicznie trawieniu, do kompensacji podtrawień naroży wypukłych stosuje się tzw. wzory kompensacyjne, o kształcie eksperymentalnie dobranym do warunków trawienia i wymaganej precyzji kompensacji podtrawienia. Typowe wzory kompensacyjne to wzory kwadratowe, trójkątne, prostokątno-trójkątne lub ich kombinacje [123 - 125]. W pracach własnych zbadano możliwość zastosowania trójkątnego wzoru kompensacyjnego. Wzór ten wybrano ze względu na jego prosty kształt i znany efekt kompensacji w trawieniu tradycyjnym [4, 123]. Trójkątny wzór nie zapewnia pełnej kompensacji trawienia naroża wypukłego, ale znacznie zmniejsza ten efekt. Wymiary wzoru kompensacyjnego, ze względu na brak danych dotyczących szybkości trawienia w procesie EMSi płaszczyzn wysokoindeksowych, wstępnie dobrano do optymalnych warunków tradycyjnego procesu trawienia (40% roztwór KOH, 80°C, $V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$). Trawienie EMSi prowadzono we wrzącym 30% roztworze KOH z szybkością trawienia $V_{(100)}=6,8 \mu\text{m}/\text{min}$ (czas trawienia 45 minut, głębokość

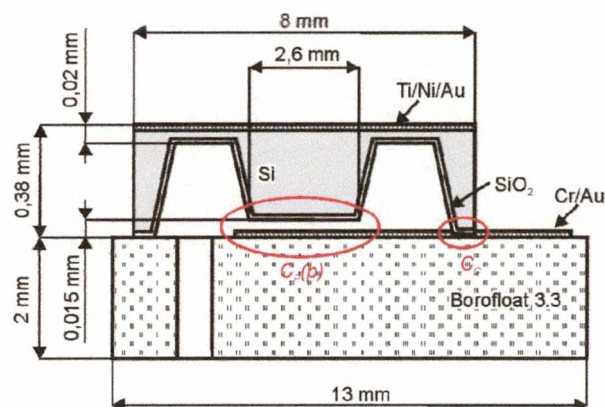
trawienia wynosiła $320\text{ }\mu\text{m}$). Stwierdzono, zgodnie z oczekiwaniami, że nastąpiła częściowa kompensacja podtrawienia naroży wypukłych. Podtrawienia te były zbliżone do podtrawień uzyskanych w optymalnym procesie tradycyjnym (rys. 6.2).



Rys. 6.2. Kompensacja podtrawienia naroży wypukłych: a) kształt oraz wymiary stosowanego trójkątnego wzoru kompensacyjnego, b) trawienie EMSi (wrzący 30% roztwór KOH, $V_{(100)}=6,8\text{ }\mu\text{m/min}$), c) trawienie tradycyjne, aktywowane termicznie (40% roztwór KOH o temperaturze 80°C , $V_{(100)}=1\text{ }\mu\text{m/min}$), zdjęcia wykonane mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym, zdjęcia (a) oraz (b), (c) nie są w tej samej skali

Technologia czujnika

Główne etapy procesu technologicznego krzemowej i szklanej części pojemnościowego czujnika ciśnienia (rys. 6.3) przedstawiono na rysunku 6.4 [126].



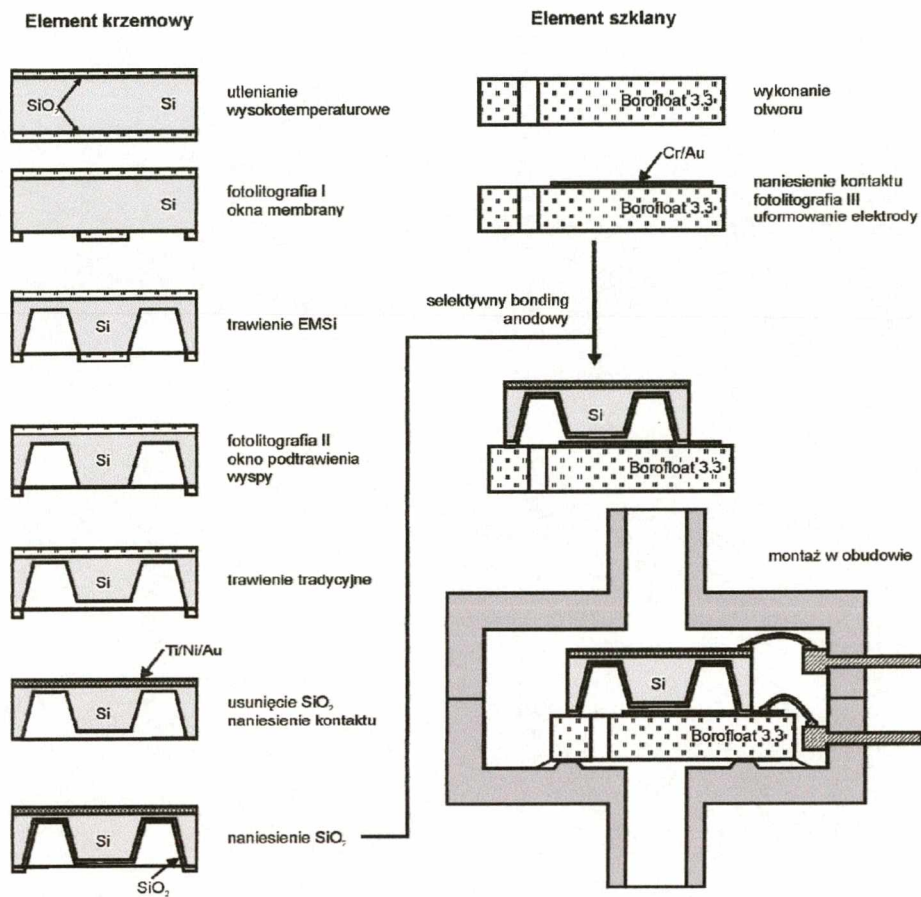
Rys. 6.3. Względny, pojemnościowy czujnik ciśnienia - przekrój poprzeczny przez strukturę z zaznaczonymi wymiarami charakterystycznymi i pojemnościami $C_p(p)$ i C_c , rysunek nie jest w skali

Jednostronnie polerowane, 3"podłoże krzemowe (100) typu n ($2 - 10\text{ }\Omega\text{cm}$) o grubości $380\text{ }\mu\text{m}$, utleniono w atmosferze pary wodnej w 1150°C , otrzymując warstwę SiO_2 o grubości $1,6\text{ }\mu\text{m}$. W procesie jednostronnej fotolitografii uformowano wzór membrany typu *bossed*, z

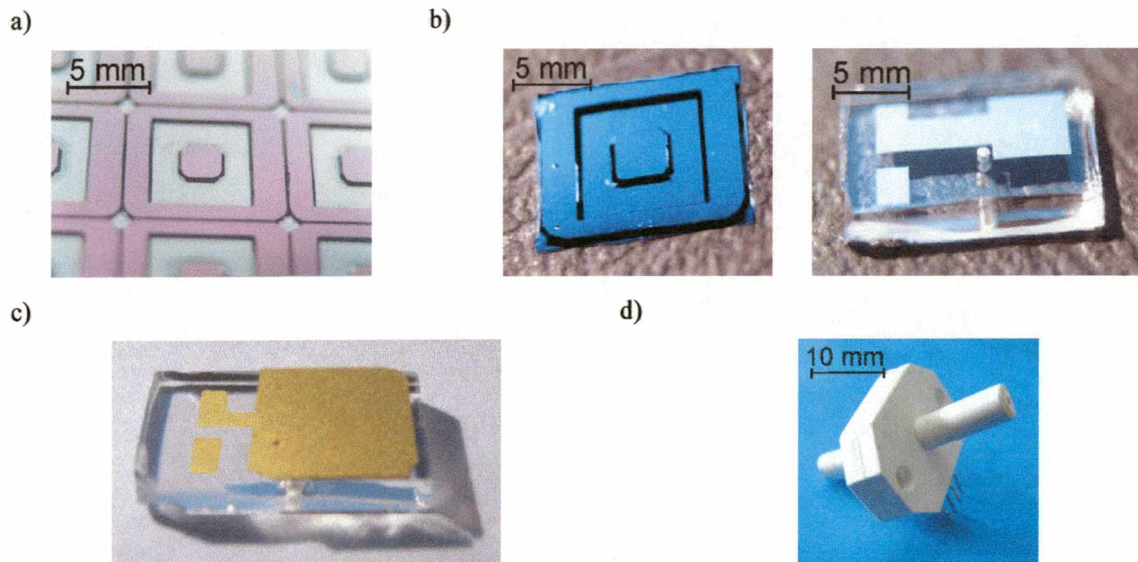
trójkątnym wzorem kompensacji podtrawienia naroży wypukłych wyspy. Trawienie EMSi, formujące membranę krzemową (o grubości 65 μm) z wyspą (rys. 6.5a), prowadzono we wrzącym 30% roztworze KOH. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła 6,8 $\mu\text{m}/\text{min}$, czas trawienia - 45 minut. W procesie drugiej fotolitografii, selektywnie usunięto warstwę maskującą SiO_2 z powierzchni wyspy krzemowej. W procesie tradycyjnego, aktywowanego termicznie trawienia krzemu w 40% roztworze KOH o temperaturze 80°C, pocieniano o 15 μm membranę, cofając jednocześnie czoło wyspy. Uformowano strukturę membrany krzemowej z wyspą – ruchomą okładkę kondensatora o wymiarach 2,6 x 2,6 mm^2 umiejscowioną na środku membrany o grubości 50 μm i wymiarach 6,5 x 6,5 mm^2 . Na tylną stronę podłoża krzemowego, po uprzednim usunięciu SiO_2 , naniesiono w procesie naparowania próżniowego, warstwę Ti/Ni/Au (20 nm/100 nm/100 nm), będącą kontaktem elektrycznym do mikromechanicznej, ruchomej okładki kondensatora. Lico podłoża krzemowego pokryto w procesie zmiennoprądowego rozpylania magnetronowego, warstwą SiO_2 o grubości 0,3 μm . W kolejnym kroku technologicznym, 3" podłoże krzemowo podzielono na pojedyncze struktury krzemowe (rys. 6.5b).

Podłoże szklane (Borofloat 3.3) o średnicy 3" i grubości 2 mm, po uprzednim oczyszczeniu, pokryto, w procesie naparowania próżniowego, warstwą Cr/Au (100 nm/100 nm). W procesie fotolitografii, prowadzonej na pokrytej metaliczną warstwą stronie podłoża, uformowano kształt dolnej, nieruchomej okładki kondensatora o wymiarach 5 x 5 mm^2 i wyprowadzenia elektryczne tej okładki do pola kontaktowego. Następnie, stosując szybkoobrotową wiertarkę (20000 obr/min) i wiertło pokryte SiC, wykonano w szkle, obok okładki kondensatora, otwór o średnicy 0,8 mm. Po umyciu podłoża szklanego, pocięto je za pomocą piły diamentowej, na pojedyncze struktury szklane o wymiarach 11 x 13 mm^2 (rys. 6. 5b).

Łączenie struktury krzemowej i szklanej, poprzedzone procedurami odtłuszczania i hydrofilizacji powierzchni tych struktur, prowadzono w procesie selektywnego bondingu anodowego w temperaturze 450°C i przy napięciu 1,5 kV przez 30 minut, za pomocą odpowiednio uformowanej metalowej katody [4]. Krzemowo-szklaną strukturę czujnika (rys. 6.5c) zamontowano w plastikowej obudowie. W procesie termokompresji wykonywano drutowe połączenia między polami kontaktowymi struktury czujnika a wyprowadzeniami obudowy, a następnie, zamknięto obudowę (rys. 6.5d).

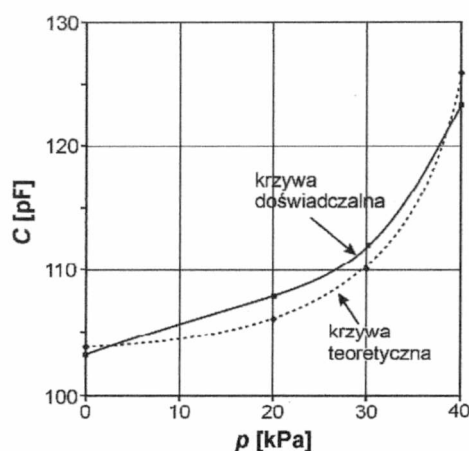


Rys. 6.4. Technologia (flow chart) krzemowo-szklanego, pojemnościowego czujnika ciśnienia



Rys. 6.5. Krzemowo-szklany, pojemnościowy czujnik ciśnienia: a) fragment 3" podłoża krzemowego po trawieniu EMSi, b) pojedyncza struktura krzemowa (po lewej) i szklana (po prawej), c) struktura czujnika po procesie bondingu anodowego części krzemowej i szklanej, d) czujnik w plastikowej obudowie

Wyznaczono charakterystykę wyjściową czujnika - zależność pojemności czujnika od różnicowego ciśnienia ($C=f(p)$). W zastosowanym układzie pomiarowym wykorzystano zadajnik ciśnienia (typ ZC-1). Ciśnieniem referencyjnym dla czujnika było ciśnienie atmosferyczne. Wyprowadzenia elektryczne czujnika podłączono przewodami, o łącznej pojemności ~ 35 pF (odejmowanej od wskazań miernika), do uniwersalnego miernika Metex 3640D o zakresie pomiarowym pojemności od 20 pF do 2 μ F z dokładnością 3%. Charakterystykę wyjściową czujnika zmierzono w zakresie różnicowych ciśnień od 0 kPa do 40 kPa i porównano z teoretyczną krzywą, wyznaczoną jako suma pojemności C_C i $C_P(p)$ (rys. 6.6).



Rys. 6.6. Krzemowo-szkłany, pojemnościowy czujnik ciśnienia: charakterystyka wyjściowa – pojemność czujnika C w zależności od przyłożonego ciśnienia różnicowego p

Stwierdzono, zgodnie z oczekiwaniami, że wyznaczona charakterystyka wyjściowa pojemnościowego czujnika ciśnienia była nieliniowa i zbieżna z krzywą teoretyczną. Maksymalna pojemność czujnika wynosiła 123 pF dla różnicowego ciśnienia 40 kPa. Czułość czujnika ($\Delta C/\Delta p$), w zakresie ciśnień od 0 kPa do 30 kPa wynosiła 0,29 pF/kPa, w zakresie od 30 kPa do 40 kPa, 1,14 pF/kPa. Nieliniowość czujnika wynosiła około 12%. Parametry wytworzonego krzemowo-szklanego, mikromechanicznego pojemnościowego czujnika ciśnienia, były porównywalne z parametrami tego typu czujników opisanych w literaturze przedmiotu [127, 128].

W opisanym tu pojemnościowym czujniku ciśnienia, formowanie mikromechanicznej struktury membrany typu *bossed*, za pomocą tradycyjnego, aktywowanego termicznie,

anizotropowego trawienia krzemu w optymalnych warunkach (40% roztwór KOH o temperaturze 80°C, $V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$), zastąpiono trawieniem EMSi (wrzący 30% roztwór KOH, $V_{(100)}=6,8 \mu\text{m}/\text{min}$). Tym samym, ponad 7-krotnie skrócono czas trawienia z 5,5 godziny do 45 minut.

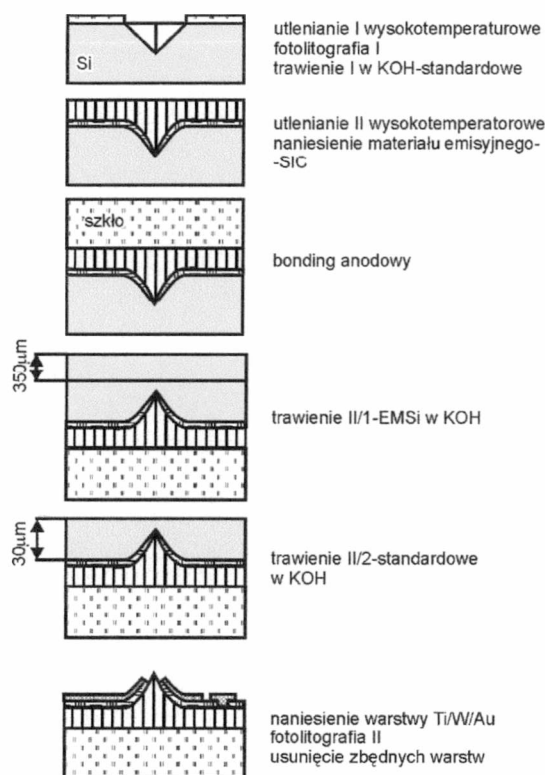
6.1.3. Zmodyfikowana technologia matrycy emiterów polowych typu MOLD

Matryce emiterów polowych stosowane są między innymi w kolorowych i monochromatycznych płaskich wyświetlaczach [129] oraz w mikroelektronice próżniowej [130, 131]. Matryce te składają się z kilkuset pojedynczych emiterów o powtarzalnych, submikrometrowych wymiarach, wykonanych z odpornego chemicznie i termicznie materiału o niskiej pracy wyjścia. Mikroemittery wytwarzane są różnego typu technikami mikroelektronicznymi i mikromechanicznymi, przy czym najpowszechniej stosowana jest metoda Spindt'a [132] lub, opracowana przez Nakamoto i jego współpracowników, technologia MOLD [133].

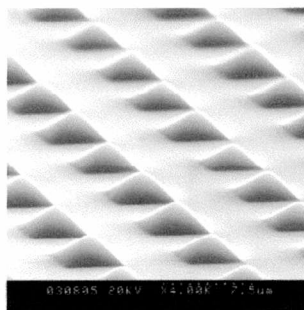
Główne etapy technologiczne matrycy emiterów polowych, składającej się z 31400 emiterów w polu o średnicy 3 mm przedstawiono na rysunku 6.7* [134, 135]. W podłożu krzemowym (100) typu n o grubości 380 μm , anizotropowo wytrawiono na głębokość 3 mikrometrów prekursor emiterów, ograniczone płaszczyznami (111) i tworzące odwróconą piramidę. Następnie, podłoże krzemowe utleniono w temperaturze 1050°C w atmosferze pary wodnej, formując warstwę izolacyjną SiO_2 o grubości 1 μm . Jednocześnie, w wyniku efektu Groova-Deale'a, wierzchołki piramidy zostały zastrzone. Roboczą powierzchnię podłoża krzemowego pokryto, w procesie magnetronowego rozpylania, warstwą SiC o grubości 3 μm . Warstwa ta wypełniła wytrawione piramidki. Następnie podłoże krzemowe połączono z podłożem szklanym typu Pyrex za pomocą procesu bondingu anodowego w temperaturze 450°C i przy napięciu 1,5 kV. Zbędną warstwę krzemu usunięto w procesie mokrego, anizotropowego trawienia krzemu. Ze względu na konieczność strawienia krzemu o grubości 380 μm , co w procesach tradycyjnych, aktywowanych termicznie trwałoby 6 godzin, i wymaganą wysoką selektywność roztworu względem SiO_2 , zapewniającą niską penetrację tej warstwy przez roztwór, w pracach własnych zastosowano dwuetapowe

* Technologia matrycy emiterów polowych typu MOLD z warstwą emisyjną z SiC opracowana została przez dr inż. A. Górecką-Drzazgę z WEMiF PWr

trawienie krzemu. W pierwszym etapie usunięto warstwę krzemu o grubości 350 μm , stosując szybkie trawienie EMSi w 40% roztworze KOH. Szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła $V_{(100)}=8,5 \mu\text{m}/\text{min}$, czas trawienia 41 minut (rys. 6.8). W etapie drugim prowadzono precyzyjne roztrawianie krzemu w procesie tradycyjnym w 30% roztworze KOH o temperaturze 80°C ($V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$), aż do usunięcia zbędnego krzemu. Całkowity czas dwuetapowego roztrawiania krzemu wynosił 71 minut, co w porównaniu z procesem, w którym stosowano by tylko tradycyjne trawienie, trwające 380 minut, było ponad pięciokrotnie krótsze. W kolejnych krokach technologicznych uformowano metalowe bramki i kontakty elektryczne do emisyjnej warstwy SiC i odsłonięto struktury emiterów i bramki.



Rys. 6.7. Technologia (*flow chart*) matrycy emiterów polowych typu MOLD z warstwą emisyjną z SiC

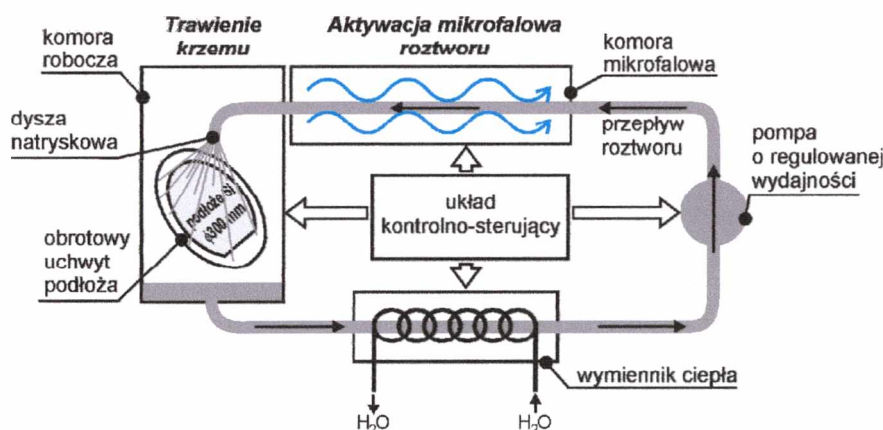


Rys. 6.8. Matryca emiterów polowych SiC typu MOLD pokrytych warstwą SiO₂ po dwuetapowym procesie trawienia krzemu, zdjęcie SEM x4000

W technologii opisanych mikrosystemów [122, 126, 135] zastosowano szybkie, wspomagane mikrofalami, mokre anizotropowe trawienie monokrystalicznego krzemu - EMSi. Proces formowania różnorodnych mikromechanicznych struktur – membran dla piezorezystancyjnych czujników ciśnienia, membran typu *bossed* dla pojemnościowych czujników ciśnienia, matryc emiterów polowych typu MOLD - skrócono z kilku godzin do kilkudziesięciu minut. Zgodnie z tezą niniejszej pracy, wykazano, że wspomagane mikrofalami trawienie krzemu (EMSi) może być z powodzeniem stosowane w technologii mikrosystemów, a zastosowanie takiego sposobu trawienia bardzo wydawnie skraca czas procesu formowania krzemowych trójwymiarowych struktur mikromechanicznych – z godzin do kilkudziesięciu minut.

6.2. Trawienie E2MSi – potencjalne zastosowanie

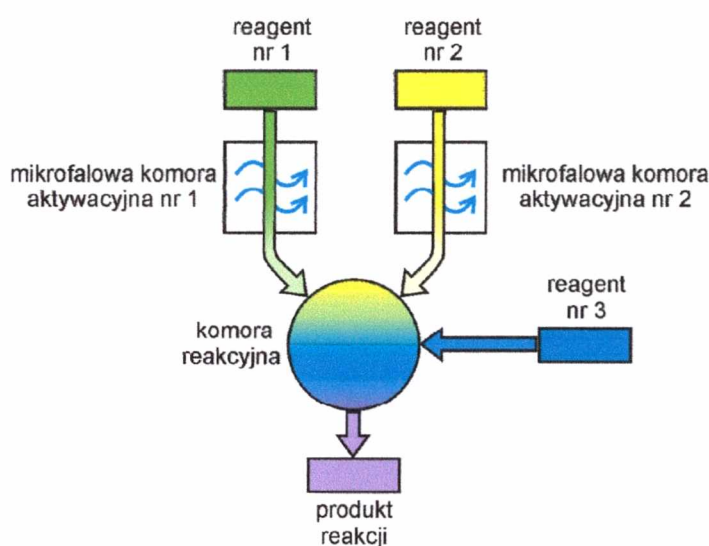
Wydaje się, że trawienie E2MSi może być stosowane do głębokiego, anizotropowego trawienia krzemu. Rozdzielenie mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego i procesu trawienia umożliwi precyzyjną kontrolę szybkości trawienia krzemu, przez płynne przejście z procesu zdalnie wspomaganego mikrofalami do tradycyjnego, aktywowanego termicznie trawienia. Wydaje się również, że korzystnym technologicznie rozwiązaniem może być połączenie dwóch metod trawienia wspomaganego mikrofalami – niezwykle szybkiego trawienia EMSi i szybkiego, łatwo i precyzyjnie kontrolowalnego trawienia E2MSi. Zastosowanie mikrofalowej aktywacji roztworu trawiącego i niezależnego systemu stabilizacji temperatury tego roztworu oraz odbioru nadmiarowego ciepła, umożliwi pełną kontrolę trawienia. Ideę takiego urządzenia przedstawiono na rysunku 6.9 [98, 136]. Wydaje się również, że odpowiednio dobrane warunki zdalnie wspomaganego mikrofalami procesu trawienia, umożliwią nie tylko usuwanie krzemu, ale również możliwe będzie trawienie „trudnych” technologicznie materiałów np. Si_3N_4 lub SiC . Prace badawcze nad formowaniem wymienionych mikrostruktur i trawieniem różnych materiałów nie zostały przeprowadzone ze względu na ograniczenia czasowe i techniczne. Wymienione zagadnienia staną się tematem przyszłych badań.



Rys. 6.9. Schemat ideowy urządzenia do zdalnie wspomaganego mikrofalami trawienia powierzchni wielkogabarytowych podłoży krzemowych, stosowanych w technologii VLSI

Trawienie E2MSi, wykorzystujące „mikrofalowy efekt pamięci”, jest reakcją chemiczną rozpuszczania krzemu, prowadzoną w wodnych roztworach zasad. Jeżeli

zaprezentowana w rozdziale 5 koncepcja mechanizmu przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci” jest obowiązująca również dla innych roztworów wodnych, to możliwe jest skonstruowanie nowego typu reaktorów chemicznych do prowadzenia zdalnie wspomaganych mikrofalami reakcji chemicznych. W konfiguracji tego typu reaktorów zastosowana może zostać dowolna ilość mikrofalowych aktywatorów roztworów, połączonych w układy gwiazdowe, szeregowo lub ich kombinacje (rys. 6.10) [98, 136]. Tym samym, odkryty „mikrofalowy efekt pamięci” może być zastosowany nie tylko w technologii mikrosystemów lub mikroelektronice, ale również w chemii. Jednakże, potwierdzenie tych koncepcji, wymaga przeprowadzenia kompleksowych badań, wykraczających poza ramy niniejszej pracy.



Rys. 6.10. Pomysł nowego typu reaktorów chemicznych, wykorzystujących „mikrofalowy efekt pamięci” roztworów wodnych w układzie gwiazdowym

6.3. Podsumowanie

Przeprowadzono badania możliwości zastosowania wspomaganych mikrofalami metod trawienia krzemu w technologii mikrosystemów i mikroelektronice. Badania te poprzedzono żmudnymi pracami, określającymi parametry i właściwości trawienia EMSi i E2MSi (rozdział 3 i 4).

W ramach przeprowadzonych badań dobrano optymalne warunki trawienia EMSi 3^o podłoży krzemowych w urządzeniu EMMA. Stosując trawienie EMSi we wrzącym 30% roztworze KOH lub trawienie wieloetapowe, z szybkością $V_{(100)}$ około 7 $\mu\text{m}/\text{min}$ wytrawiono 613 cienkich (20 μm) membran krzemowych dla piezorezystancyjnych czujników ciśnienia [122]. Opracowano, przy współpracy ze studentami z Universite Paris XII Val de Marne (Francja), krzemowo-szklane, pojemnościowe czujniki ciśnienia [126]. Krzemowa struktura tych czujników składała się z cienkiej (50 μm) membrany krzemowej typu *bossed*. Zbadano możliwość zastosowania trójkątnego wzoru, kompensującego niekorzystne podtrawienia naroży wypukłych w strukturzeF wyspy. W procesie formowania tych membran zastosowano trawienie EMSi we wrzącym 30% roztworze KOH z szybkością trawienia $V_{(100)}=6,8 \mu\text{m}/\text{min}$. Zmodyfikowano technologię MOLD matrycy emiterów polowych [135]. Zastosowano dwuetapowe usuwanie krzemu: w etapie I za pomocą trawienia EMSi w 40% roztworze KOH ($V_{(100)}=8,5 \mu\text{m}/\text{min}$), w etapie II zastosowano tradycyjne trawienie w 30% roztworze KOH ($V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$). W technologii wymienionych mikrosystemów, proces tradycyjnego, anizotropowego trawienia krzemu zastąpiono trawieniem wspomagany mikrofalami – EMSi. W trawieniu EMSi czas trwania uciążliwej procedury głębokiego, anizotropowego trawienia krzemu skrócono z kilku godzin do kilkadziesiąt minut. Wykazano, że wspomagane mikrofalami trawienie krzemu jest użyteczne w technologii mikrosystemów.

Trawienie E2MSi, wykorzystujące „mikrofalowy efekt pamięci”, prowadzono w 5,6% roztworze KOH, nie stosowanym do tej pory w technologii mikrosystemów, ze względu na niską szybkość trawienia i niezadawalającą jakość wytrawionych powierzchni. W chłodnym roztworze (58°C), anizotropowo wytrawiono gładkie powierzchnie (100) z szybkością $V_{(100)}=0,58 \mu\text{m}/\text{min}$. Przeprowadzono dyskusje nad możliwym zastosowaniem trawienia E2MSi i „mikrofalowego efektu pamięci”. Niskie stężenie stosowanych roztworów

KOH, a w szczególności niekorzystnych z punktu widzenia technologii CMOS jonów K^+ , oraz wysoka selektywność tego roztworu względem SiO_2 , mogą spowodować, że trawienie E2MSi znajdzie zastosowanie np. do formowania V-rowków izolujących elementy składowe układów scalonych. Przedstawiono koncepcję urządzenia, wykorzystującego trawienie E2MSi do usuwania zbędnej lub zdefektowanej warstwy przypowierzchniowej wielkogabarytowych, np. o średnicy 300 mm, podłoży krzemowych stosowanych w technologii VLSI [98, 136]. Wydaje się również, że odpowiedni dobór parametrów trawienia E2MSi umożliwi również selektywne usuwanie „trudnych” technologicznie materiałów. Wskazano na możliwość konstrukcji nowego typu reaktorów chemicznych wykorzystujących „mikrofalowy efekt pamięci” roztworów wodnych napromieniowanych mikrofalami. Przedstawiono koncepcję tego typu reaktora [98, 136]. Wymienione zagadnienia staną się tematem przyszłych badań.

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Mikrosystemy stały się w ostatnich latach urządzeniami powszechnie wykorzystywanymi w wielu dziedzinach nauki, techniki i w życiu codziennym. Technologia mikrosystemów obejmuje wiele różnorodnych technik mikroinżynierskich, w tym dotyczących krzemu, szkła i polimerów. Najpowszechniej wykorzystywanym materiałem jest krzem. Unikatowe właściwości tego materiału i uzależnione od orientacji krystalograficznej trawienie (*orientation dependent etching*) umożliwiają formowanie mikrostruktur przestrzennych. Podstawową technologią stosowaną do wytwarzania takich mikrostruktur jest głębokie, mokre, anizotropowe trawienie krzemu. Proces anizotropowego trawienia krzemu znany jest od lat sześćdziesiątych XX wieku. Trawienie to prowadzone jest w wodnych roztworach zasad organicznych i nieorganicznych. Najpowszechniej wykorzystywane są roztwory wodorotlenku potasu (KOH), wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAH), rzadziej etylenodiaminy i pyrokateholu (EDP) lub hydrazyny i alkoholu izopropylowego. Mokre, anizotropowe trawienie krzemu jest zwykle procesem aktywowanym termicznie. Szybkość trawienia, zgodnie z równaniem Arrheniusa, uzależniona jest od temperatury i stężenia roztworu trawiącego. W optymalnych, dla większości zastosowań mikromechanicznych, warunkach trawienia (40% roztwór KOH o temperaturze 80°C), szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosi około 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Anizotropia trawienia $V_{(100)}/V_{(111)}$ wynosi wówczas około 100. Selektyność roztworu względem mokrego, termicznego tlenku krzemu (SiO_2) wynosi około 1:400, względem azotku krzemu (Si_3N_4) 1:10000. W podanym roztworze wytrawione powierzchnie są gładkie.

Formowanie mikromechanicznych struktur krzemowych wymaga trawienia podłoża krzemowego na głębokość kilkuset mikrometrów. Niska szybkość trawienia powoduje, że trawienie to trwa kilka godzin np. formowanie membran o grubości 20 μm na podłożu krzemowym o grubości 380 μm , w optymalnym procesie z szybkością trawienia $V_{(100)}=1 \mu\text{m}/\text{min}$, trwa 6 godzin. Tradycyjne, mokre, anizotropowe trawienie krzemu jest więc procesem uciążliwym. Poszukiwane są metody zwiększenia szybkości trawienia krzemu, co powinno skrócić czas trwania tej procedury. W relacjonowanych w literaturze przedmiotu metodach zwiększenia szybkości trawienia krzemu, otrzymano nieznacznie wyższe szybkości niż w procesach tradycyjnych lub warunki prowadzenia tych procesów były trudne technicznie do kontroli i niebezpieczne. We wszystkich tych metodach, proces trawienia aktywowano termicznie. Nowym rodzajem metod trawienia, nie relacjonowanym w literaturze przedmiotu,

są procedury wykorzystujące aktywację mikrofalową. Trawienie wspomagane mikrofalami, które nazwano EMSi (*Etching Microwave Silicon*), prowadzone jest w obecności pola mikrofalowego o częstotliwości 2,45 GHz.

W tej pracy przedstawiono wyniki kompleksowego programu badań wspomaganych mikrofalami metod trawienia krzemu. Główne cele badań były następujące:

1. określenie parametrów i właściwości trawienia EMSi w zależności od warunków prowadzenia procesu oraz opracowanie laboratoryjnego urządzenia do trawienia dużych (np. 3") podłoży krzemowych (co opisano w rozdziale 3 tej pracy),
2. określenie podstawowych właściwości zdalnie wspomagane mikrofalami trawienia krzemu – E2MSi (*External Etching Microwave Silicon*), odkrytego w trakcie badań trawienia EMSi i wykorzystującego odkryty „mikrofalowy efekt pamięci” (co opisano w rozdziale 4 tej pracy),
3. opracowanie zarysu mechanizmu zjawisk obserwowanych we wspomaganych mikrofalami metodach trawienia krzemu i w „mikrofalowym efekcie pamięci” (co opisano w rozdziale 5 tej pracy),
4. określenie użyteczności trawienia EMSi w technologii mikrosystemów i wykonanie modelowych struktur mikrosystemów, w których technologii zastosowano trawienie EMSi, zbadanie możliwości technicznego wykorzystania trawienia E2MSi i „mikrofalowego efektu pamięci” (co opisano w rozdziale 6 tej pracy).

W przeprowadzonych kompleksowych badaniach trawienia EMSi, wykazano, że trawienie to, zachowując charakter anizotropowy, charakteryzowało się znacznym wzrostem szybkości trawienia $V_{(100)}$ w porównaniu z procesami tradycyjnymi. Wstępne badania prowadzono w zaadoptowanym urządzeniu do roztwarzania ciał stałych, w układzie o podwyższonym ciśnieniu wewnątrz naczynia reakcyjnego (układ zamknięty) lub przy ciśnieniu atmosferycznym (układ otwarty). Trawiono małe próbki krzemowe. W procesach prowadzonych w układzie zamkniętym otrzymano niezwykle wysokie szybkości trawienia, wynoszące nawet $\sim 100 \mu\text{m}/\text{min}$. Obserwowano liczne zniekształcenia trawionego wzoru i przetrawienia warstwy maskującej wykonanej z $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Trawienie to było niekontrolowalne i nietechnologiczne. Dlatego też, dalsze badania prowadzono przy ciśnieniu atmosferycznym. Trawienie EMSi w układzie otwartym charakteryzowało się przede wszystkim słabą zależnością szybkości trawienia od temperatury roztworu trawiącego ($V_{(100)} \approx 8 \mu\text{m}/\text{min}$, 40% roztwór KOH) i gładkimi powierzchniami wytrawionymi w słabych

(<23%) i chłodnych (<70°C) roztworach KOH. Cechy te były odmienne od właściwości trawienia tradycyjnego. Stwierdzono, że najwyższy wzrost szybkości trawienia (ponad 20 razy) w porównaniu z szybkością w procesie tradycyjnym, obserwowano w chłodnych roztworach. Anizotropia trawienia EMSi w 23% roztworze KOH o temperaturze 70°C wynosiła około 43. Selektowność tego roztworu względem SiO₂ wynosiła 1:300, względem SiO₂/Si₃N₄ około 1:10000. Ograniczenia techniczne wykorzystywanego urządzenia uniemożliwiały trawienie dużych podłoży krzemowych. Dlatego też, opracowane własne urządzenie laboratoryjne nazwane EMMA (*Etching Machine Microwave Silicon*). Zbadano właściwości trawienia EMSi w tym urządzeniu w zależności od jego konfiguracji. Trawienie prowadzono w układzie bez odbiornika ciepła lub z odbiornikiem ciepła. W układzie bez odbiornika ciepła stosowano trawienie we wrzącym roztworze, trawienie wieloetapowe lub trawienie w układzie przepływowym. W układzie z odbiornikiem ciepła wykorzystywano spirale chłodzącą z przepływającą wodą, umieszczoną wewnątrz naczynia wypełnionego roztworem trawiącym. Stwierdzono, że najwyższą szybkość trawienia uzyskano w trawieniu we wrzącym roztworze lub w trawieniu wieloetapowym. Wówczas, szybkość trawienia $V_{(100)}$ wynosiła około 7 μm/min i była słabo zależna od temperatury roztworu trawiącego. Anizotropia trawienia wynosiła od 30 do 40, selektowność względem SiO₂ 1:220, względem SiO₂/Si₃N₄ co najmniej 1:10000. Ponadto, stwierdzono, że korzystne cechy tego trawienia mogły zaniknąć, jeżeli konfiguracja urządzenia do trawienia była nieodpowiednia. Stwierdzono również, że właściwości trawienia EMSi były zbliżone od zaproponowanego trawienia idealnego.

W tej części prac badawczych, łącznie wykonano ponad 200 doświadczeń. Wyniki badań opublikowane zostały w materiałach krajowych i zagranicznych konferencji [84 - 86] i czasopismach [87]. Stały się one również podstawą krajowego zgłoszenia patentowego [88].

W trakcie badań trawienia EMSi w układzie przepływowym stwierdzono, że szybkość trawienia w układzie, w którym roztwór napromieniowano mikrofalami wielokrotnie w trakcie procesu trawienia była wyższa niż w układzie z jednokrotną aktywacją roztworu mikrofalami. Efekt ten sugerował, że roztwór trawiący „zapamiętywał” aktywację mikrofalową i utrzymywał zdolność do szybkiego trawienia krzemu również po zakończeniu napromieniowania mikrofalami. Zjawisko to, nie relacjonowane w literaturze przedmiotu, nazwano „mikrofalowym efektem pamięci” i zastosowano w trawieniu E2MSi. W trawieniu tym rozdzielono w czasie i przestrzeni mikrofalową aktywację roztworu trawiącego i proces trawienia. Trawienie krzemu prowadzono poza obszarem oddziaływania mikrofal po czasie Δt od zakończenia napromieniowania mikrofalami. We wstępnych badaniach, w których roztwór

trawiący napromieniowano mikrofalami jednokrotnie, stwierdzono, że szybkość trawienia $V_{(100)}$ była podwyższona w porównaniu z szybkością uzyskaną w procesie tradycyjnym, i nieznacznie zależała od temperatury słabego roztworu KOH. Stwierdzono również, że podwyższona szybkość trawienia obserwowana była do 10 s po zakończeniu aktywacji mikrofalowej roztworu.

W dalszych badaniach zmodyfikowano konfigurację urządzenia, stosując wielokrotne napromieniowanie roztworu trawiącego w trakcie procesu trawienia w układzie zamkniętego obiegu roztworu. Przeprowadzono cykl badań określających parametry i właściwości trawienia E2MSi w tym układzie. Stwierdzono, że szybkość trawienia $V_{(100)}$ była wyższa niż w układzie z jednokrotną mikrofalową aktywacją roztworu trawiącego. Najwyższy wzrost szybkości trawienia (ponad 3-krotny) obserwowano dla bardzo słabych (<5,6%) i chłodnych (<70°C) roztworów. Ponadto, podwyższona szybkość trawienia obserwowana był dla $\Delta t=10$ s, a oszacowany czas zaniku tego stanu wynosił do 14 s. Anizotropia trawienia w 5,6% roztworze KOH wynosiła około 23, selektywność roztworu względem SiO_2 około 1:400, względem $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ co najmniej 1:10000. Wytrawione w trawieniu E2MSi w 5,6% roztworze KOH powierzchnie były gładziej od powierzchni wytrawionych w procesie tradycyjnym.

W tej części prac badawczych, łącznie wykonano również 200 doświadczeń. Wyniki badań opublikowane zostały w materiałach krajowych i zagranicznych konferencji [89 - 94]* i czasopismach [95, 96]. Stały się one również podstawą krajowych i zagranicznych zgłoszeń patentowych [97, 98].

Porównując podstawowe właściwości trawienia EMSi i E2MSi stwierdzono, że są one podobne. W metodach tych, szybkość trawienia krzemu słabo zależała od temperatury roztworu, najwyższy wzrost szybkości trawienia obserwowano w chłodnych roztworach, a wytrawione powierzchnie były gładziej od powierzchni wytrawionych w procesach tradycyjnych. Biorąc pod uwagę, że w tradycyjnym, aktywowanym termicznie, trawieniu krzemu, w procesie trawienia biorą udział cząsteczki wody i grupy hydroksylowe, założono, że unikatowe właściwości trawienia EMSi/E2MSi i „mikrofalowego efektu pamięci” związane były ze zmianą właściwości wody. Przeprowadzono zatem cykl badań, których celem było potwierdzenie tego założenia. Wykonano próby trawienia EMSi w wodzie dejonizowanej, zmierzono przewodność wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami

* Praca [92] nagrodzona została I miejscem w konkursie Dziekana Wydziału Elektroniki Wojskowej Akademii Technicznej na najlepszą pracę zaprezentowaną podczas V Międzynarodowej Konferencji Elektroniki i Telekomunikacji Studentów i Młodych Pracowników Nauki, 17-18 listopad 2003, Warszawa

w zależności od temperatury tej wody, wyznaczono widma pochłaniania promieniowania podczerwonego wody dejonizowanej i słabego roztworu KOH po napromieniowaniu mikrofalami oraz przeprowadzono hodowlę kryształów soli w roztworze NaCl sporządzonym na bazie wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami. Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi dla cieczy nienapromieniowanych mikrofalami.

Otrzymano efektywne ($V_{(100)}=0,2 \mu\text{m}/\text{min}$) trawienie krzemu w wodzie dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami, co z punktu widzenia powszechnie przyjętych teorii opisujących proces tradycyjnego trawienia, było niemożliwe. Obserwowane trawienie krzemu w wodzie dejonizowanej, związane mogło być z generacją „nierównowagowych” grup hydroksylowych. Przewodność elektryczna właściwa wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami była mniejsza od przewodności wody nienapromieniowanej. Stwierdzono, że przewodność ta, po zakończeniu napromieniowania, w pierwszym etapie rosła szybko, a w drugim wolno. Czas trwania etapu pierwszego wynosił około 5 min. Widma pochłaniania promieniowania podczerwonego, wyznaczone dla wody dejonizowanej napromieniowanej (ogrzejanej) mikrofalami, znacznie różniły się od widm wody nienapromieniowanej. Stwierdzono zmniejszenie intensywności charakterystycznych dla wody pików absorpcji i zanik pików związanego z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi krótkiego zasięgu, podobne zmiany stwierdzono w widmie napromieniowanego mikrofalami 2,8% roztworu KOH. Pik ten ponownie pojawiał się w tym widmie po 2 min po zakończeniu napromieniowania roztworu, a po 4 min, jego intensywność była zbliżona do intensywności tego pików w roztworze ogrzanym tradycyjnie do zbliżonej temperatury. Na podstawie zmian intensywności pasma absorpcji w zakresie związanym z drganiami rozciągającymi wiązań O-H skorelowanymi z wiązaniami wodorowymi w strukturze kompleksów (klasterów) wody, wyznaczono zmiany energii wiązań wodorowych w tych kompleksach. Stwierdzono, że zmiana energii wiązań mogła być związana z ich zrywaniem i rozbijaniem klasterów wodnych. Efekty „pamięci” potwierdzono, otrzymując kryształy NaCl z roztworu sporządzonego na bazie wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami. Kryształy te były większe i miały bardziej niejednorodną strukturę w porównaniu z hodowlą wzorcową, prowadzoną w nienapromieniowanym roztworze. Stwierdzono ponad czterdziestogodziną relaksację zmienionych właściwości napromieniowanej wody.

Na podstawie przeprowadzonych badań, zaproponowano następujący mechanizm trawienia EMSi/E2MSi i „mikrofalowego efektu pamięci”. Napromieniowanie mikrofalami wody i wodnych roztworów powodowało zrywanie niektórych wiązań wodorowych, rozbijanie klasterów wodnych i zmiany właściwości wody/roztworu. Powstawały wówczas wolne,

niezwiązane cząsteczki wody i generowane były „nierównowagowe” grup hydroksylowe, istotne dla prawidłowego przebiegu procesu trawienia. Zwiększona była wówczas powierzchnia kontaktu między wodą a ciałem stałym (krzemem) i ułatwiona była dyfuzja reagentów i produktów do/od tej powierzchni. W rezultacie następował wzrost szybkości trawienia krzemu. Po zakończeniu mikrofalowego napromieniowania wody/roztworu, następowała odbudowa struktury wody. Restrukturyzacja ta trwała od kilku sekund do około 5 min. Wykazano, że zmiany struktury wody obserwowane były nawet po 48 godzinach po zakończeniu napromieniowywania mikrofalami wody. Zaproponowany mechanizm opublikowano w pracy [96] i referowano, między innymi, w trakcie konferencji Euroensors XVI [91] i The 4th Workshop on Physical Chemistry of Wet Etching of Silicon [94].

Następnie zbadano możliwość zastosowania trawienia EMSi w technologii mikrosystemów. Parametry trawienia EMSi podłoży krzemowych o średnicy 3” dobrano tak, aby możliwe było uformowanie 613 cienkich (20 μm) membran krzemowych dla piezorezystancyjnych czujników ciśnienia. Opracowano i wykonano krzemowo-szklane pojemnościowe czujniki ciśnienia, w których technologii zastosowano trawienie EMSi. Zmodyfikowano technologię MOLD matrycy emiterów polowych, zastępując proces usuwania krzemu, dwuetapowym trawieniem: EMSi i tradycyjnym. W technologii wszystkich wymienionych mikrosystemów, długotrwały proces mokrego, anizotropowego trawienia krzemu skrócono, za pomocą trawienia EMSi, z kilku godzin do kilkudziesięciu minut. Wyniki badań opublikowane zostały w materiałach krajowych i zagranicznych konferencji [84 - 86, 122, 126] i czasopismach [87, 135]. Stałe się one również podstawą zagranicznego i krajowego zgłoszenia patentowego [98, 136]. W pracach technologicznych wykazano, że wspomagane mikrofalami mokre, anizotropowe trawienie krzemu roztworach wodnych wodorotlenku potasu jest użyteczne w technologii mikrosystemów. Wskazano również na możliwość zastosowania trawienia E2MSi w procesach usuwania przypowierzchniowych warstw podłoży krzemowych o średnicy np. 300 mm, stosowanych w technologii VLSI (*Very Large Scale Integration*). Stwierdzono również, że „mikrofalowy efekt pamięci” może być wykorzystany do prowadzenia nowych reakcji chemicznych w nowego typu reaktorach chemicznych [98, 135].

Badania trawienia E2MSi nie można uznać za zamknięte. Interesujące, z naukowego punktu widzenia, wyniki przeprowadzonych badań, nie pozwalają na jednoznaczne określenie technologiczności tego trawienia. Nie wykonano prób trawienia dla różnych szybkości przepływu roztworu trawiącego przez naczynie reakcyjne, nie określono właściwości tego trawienia dla odstępu czasu poniżej 3 s. Nie przeprowadzono badań połączonego trawieniem E2MSi i trawienia elektrochemicznego. Ponadto, aparatura wykorzystywana w badaniach

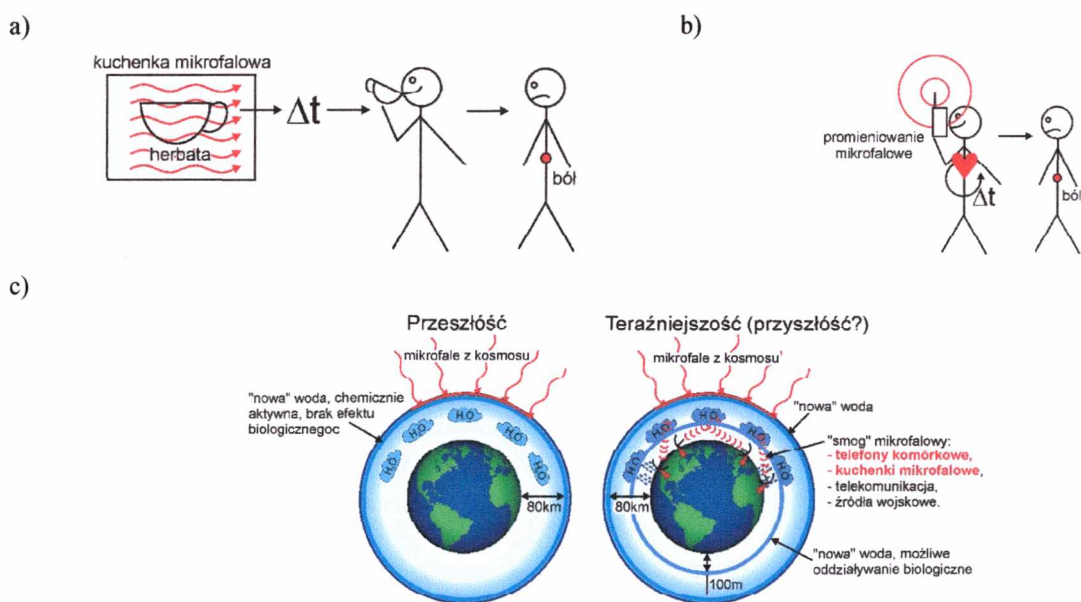
powinna być skonstruowana specjalnie do trawienia E2MSi. Urządzenie to powinno zapewnić dopasowanie impedancyjne toru mikrofalowego, a w szczególności komory mikrofalowej, do naczynia aktywacyjnego, tak aby następowała maksymalna możliwa aktywacja roztworu trawiącego.

Przedstawiony mechanizm przyspieszonego trawienia krzemu i „mikrofalowego efektu pamięci” wymaga przeprowadzenia wielu specjalistycznych badań, potwierdzających zaproponowaną teorię. Nie wiadomo, czy obserwowane zjawiska związane były tylko z jednym określonym modem pola mikrofalowego i jego orientacją względem napromieniowanej cieczy, czy też, aktywacja mikrofalowa wody i roztworów wodnych była zjawiskiem niezależnym od modów fali elektromagnetycznej i o charakterze izotropowym.

Przeprowadzone badania wyznaczają jednak cykl kolejnych prac, które realizowane będą przez autora. Wydaje się, że dobór odpowiednich parametrów trawienia E2MSi, umożliwi zastosowanie tego trawienia do selektywnego usuwania „trudnych” technologicznie materiałów, np. Si_3N_4 , wymagających w chwili obecnej wyrafinowanych metod obróbki i skomplikowanej oraz kosztownej aparatury. Wydaje się również, że zjawisko przyspieszonego trawienia krzemu nie jest „zarezerwowane” tylko dla stosowanej w badaniach częstotliwości fali elektromagnetycznej (2,45 GHz). Należało by, zbadać oddziaływanie pola elektromagnetycznego o częstotliwości np. 900 MHz, powszechnie stosowanego w telekomunikacji. Badania natury przyspieszonego trawienia i „mikrofalowego efektu pamięci” powinny zostać uzupełnione o wyniki badań z zastosowaniem spektroskopii impedancyjnej, EPR i NMR lub innych metod badawczych. Kontynuowane powinny być badania wzrostu różnych kryształów w roztworach sporządzonych na bazie wody.

Rozpatrzony powinien zostać możliwy biomedyczny wpływ „mikrofalowego efektu pamięci”. Biologiczne aspekty efektów „pamięci” związanych z oddziaływaniem pola magnetycznego lub elektromagnetycznego na organizmy żywe, wykraczają poza ramy tej pracy. Jednakże, ze względu na interesujące zdaniem autora, wnioski, przedstawiono wyniki rozważań nad wpływem efektu „pamięci”. W pracy [102] stwierdzono, że wystawiona na oddziaływanie pola elektromagnetycznego woda, wykorzystana później do żywienia zwierząt, podlewania roślin czy przygotowywania roztworów lub zawiesin do reakcji chemicznych, powodowała efekty identyczne lub zbliżone do bezpośredniego oddziaływania pola na badany obiekt. Fesenko w pracy [137] wykazał, że rezultaty bezpośredniego oddziaływania pola elektromagnetycznego o częstotliwości 42,25 GHz na wyhodowane komórki nerki, były zbliżone do oddziaływania na te komórki tylko roztworu wodnego (pożywki) uprzednio wystawionego na oddziaływanie tego pola. Nowoodkryty efekt pamięci napromieniowania

mikrofalowego przez wodne roztwory KOH i wodę - „mikrofalowy efekt pamięci” - powiązany ze wcześniej stwierdzoną wysoką, chemiczną aktywnością wody dejonizowanej napromieniowanej mikrofalami, może wysoce niekorzystnie oddziaływać biologiczne. Ogrzewane w polu mikrofalowym (kuchenki mikrofalowe) pokarmy zawierające wodę, a szczególnie napoje, mogą być niebezpieczne dla ludzi przez co najmniej kilka minut (rys. 7.1a). Pole mikrofalowe generowane przez telefony komórkowe może zmieniać lokalnie właściwości chemiczne płynów fizjologicznych człowieka, których głównym składnikiem jest woda (rys. 7.1b). Transport aktywnych, niekorzystnie zmienionych płynów w krwioobiegu ludzkim, może wywoływać, w najsłabszych punktach organizmu, nieznane wcześniej reakcje bio-chemiczne i zmiany chorobowe nie kojarzone do tej pory z mikrofalami. Generowany przez człowieka w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat nienaturalny „smog” mikrofalowy, może wywoływać zmiany struktury wody („nowa” woda) w atmosferze i powodować zmiany w ekosystemie (rys. 7.1c). Do tej pory, promieniowanie mikrofalowe docierające do górnych warstw atmosfery mogło generować „nową” wodę, której czas dotarcia do powierzchni Ziemi był na tyle długi, że następowało całkowite odbudowanie struktury wody. Nie wiadomo również jak mogą wpłynąć na organizmy żywe projekty transporty energii z kosmosu na Ziemię za pomocą wiązki mikrofal [138]. Zbadanie tych zagadnień, a przed wszystkim określenie możliwych niekorzystnych oddziaływań biologicznych, wymaga jednak przeprowadzenia kompleksowych badań, daleko wykraczających poza ramy tej pracy i wymagających współpracy wielu grup badawczych z różnych dziedzin nauki.



Rys. 7.1. Możliwe niekorzystne biologicznie oddziaływania mikrofal: a) w stosunku do użytkowników kuchenek mikrofalowych, b) w stosunku do użytkowników telefonów komórkowych, c) spowodowane „smogiem” mikrofalowym

8. Literatura

- [1] Strona internetowa firmy PHS MEMS: www.phsmems.com
- [2] Intel Annual Report 2002
- [3] Raport MST NEXUS 1999
- [4] J. A. Dziuban, *Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowo-szklanych w technice mikrosystemów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004
- [5] J. W. Faust Jr, *The surface chemistry of metals and semiconductors*, Edited by H. C. Gates, New York 1960
- [6] J. M. Crisshal, A. L. Harrington, *A selective etch for elemental silicon*, J. Electrochem. Soc. 109 1 (1962), str. 71C-78
- [7] O. J. Holmes et al., *The electrochemistry of semiconductors*, P. J. Holms Editor, Academic Press Ltd., London 1962
- [8] R. M. Fine, D. L. Klein, *A water-amine-complexing agent for etching silicon*, J. Electrochem. Soc. 114 9 (1967), str. 965-970
- [9] D. B. Lee, *Anisotropic etching of silicon*, J. Appl. Phys. 40 11 (1969), str. 4569-4574
- [10] C. J. Schmidt, P. V. Lenzo, E. G. Spencer, *Preparation of thin window in silicon masks of X-ray lithography*, J. Appl. Phys. 46 9 (1975), str. 4080-4082
- [11] E. Bassous, R. Feder, E. Spiller, J. Topalian, *High transmission X-ray masks for lithographic applications*, Solid State Technol. 19 9 (1976), str. 55-58
- [12] W. T. Tsang, C. C. Tseng, S. Wang, *Optical waveguides fabricated by preferential etching*, Appl. Opt. 15 5 (1975), str. 1200-1206
- [13] J. S. Harper, P. F. Hiedrich, *High density multichannel optical waveguides with integrated couplers*, Wave Electronics 2 (1976) str. 369-377
- [14] W. T. Tsang, C. C. Tseng, *Preferentially etched diffraction gratings in silicon*, J. Appl. Phys. 46 5 (1975), str. 2163-2166
- [15] W. Bielawski, J. Jabłoński, *Technologia krzemowych układów monolitycznych z wyprowadzeniami belkowymi*, Elektronika 9 (1971), str. 364-369
- [16] M. J. Declercq, *A new C-MOS technology using anisotropic etching of silicon*, IEEE J. Solid-State Circuits SC-10 4 (1975), str. 191-197
- [17] C. L. Huang, T. Van Duzer, *Schottky diodes and other devices on this silicon membranes*, IEEE Trans. Electron. Devices. ED-23 6 (1976), str. 579-583
- [18] C. L. Huang, T. Van Duzer, *Josephson tunneling through locally thinned silicon wafers*, Appl. Phys. Lett. 25 12 (1974), str. 753-756
- [19] T. J. Rodgerds, J. D. Meindl, *Epitaxial V-groove bipolar integrated circuit process*, IEEE Trans. Electron. Devices. ED-20 (1973), str. 226-232
- [20] K. E. Bean, J. R. Lawson, *Application of silicon crystal orientation and anisotropic effects to the control of charge spreading in devices*, IEEE J. Solid-State Circuits SC-9 3 (1974), str. 111-117
- [21] E. Bassous, *Fabrication of novel three-dimensional microstructures by the anisotropic etching of (100) and (110) silicon*, IEEE Trans. Electron. Devices. ED-25 10 (1978), str. 1178-1185
- [22] E. Bassous, L. Kuhn, A. Resiman, H. H. Taub, *Ink jet nozzle*, U. S. Patent 4 007 464 (1977)

- [23] E. Bassous, H. H. Taub, L. Kuhn, *Ink jet printing nozzle arrays etched in silicon*, Appl. Phys. Lett. 31 2 (1977), str. 135-137
- [24] S. C. Terry, J. Jerman, J. Angell, *A gas chromatographic air analyzer fabricated on silicon wafer*, IEEE Trans. El. Dev. ED-26 2 (1979), str. 1880-1886
- [25] H. Seidel, L. Csperegi, A. Heuberger, H. Baumgörgel, *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solution. Part I, orientation dependence and behavior of passivation layers. Part II, Influence of dopants* J. Electrochem. Soc. 173 11 (1990), str. 3612-3632
- [26] M. A. Gajda, H. Ahmed, J. E. A. Shaw, A. Putnis, *Anisotropic etching in hydrazine*, Sensors and Actuators A 40 (1994), str. 227-236
- [27] U. Schnackenberg, W. Benecke, B. Löchel, *NH₄OH-based etchants for silicon micromachining*, Sensors and Actuators A 21-23 (1990), str. 1031-1035
- [28] A. Merlos, M. Acero, M. H. Bao, J. Bausells, J. Esteve, *TMAH/IPA anisotropic etching characteristics*, Sensors and Actuators A 37-38 (1993), str. 737-743
- [29] H. Linde, L. Austin, *Wet silicon etching with aqueous amine gallates*, J. Electrochem. Soc. 139 4 (1992), str. 1170-1174
- [30] Program typu freeware: Anisotropic Crystalline Etch Simulation (ACES)
- [31] I. Zubel, M. Kramkowska, P. Wójcik, *Computer program for simulation of 3-D shapes fabricated in silicon anisotropic etching process*, Proc. of the 27th Intern. Conf. And Exhib. IMAPS, Podlesie-Gliwice, 16-19 September 2003, Poland, str. 292-295
- [32] H. Camon, Z. Moktadir, *Atomic scale simulation of silicon etched in aqueous KOH solution*, Sensors and Actuators A 46-47 (1995), str. 27-29
- [33] I. Barycka, I. Zubel, *Silicon anisotropic etching in KOH-isopropnol etchant*, Sensors and Actuators A 48 (1995), str. 229-238
- [34] P. Allongue, V. Costa-Kieling, H. Gerischer, *Etching of silicon in NaOH solutions*, J. Electrochem. Soc. 140 4 (1993), str. 1009-1025
- [35] T. Wang, S. Surve, P. J. Hesketh, *Anisotropic etching of silicon in rubidium hydroxide*, J. Electrochem. Soc. 141 9 (1994), str. 2493-2497
- [36] F. A. Chambers, L. S. Wikiel, *Cesium hydroxide etching of (100) silicon*, J. Micromech. Microeng. 3 (1993), str. 1-3
- [36] E. D. Palik, J. Faust, *Study of etch-stop mechanism in silicon*. J. Electrochem. Soc. 129 9 (1982), str. 2051-2059
- [37] J. G. Elizalde, S. Olaizola, G. Bistue, E. Castaño, A. Garcia-Alonso, F. J. Gracia, *Optimization of a three-electrode electrochemical etch-stop process*, Sensors and Actuators A 62 (1997), str. 668-671
- [38] N. F. Raley, Y. Sugiyama, T. Van Duzer, *(100) silicon etch rate dependence on boron concentration in EPW solutions*, J. Electrochem. Soc. 131 1 (1984), str. 161-170
- [39] C. Moldovan, R. Iosub, D. Dascalu, G. Nechifor, *Anisotropic etching of silicon in a complexant redox alkaline system*, Sensors and Actuators B 58 (1999), str. 438-449
- [40] H. Tanaka, Y. Abe, T. Yoneyama, J. Ishikawa, O. Takenaka, K. Inoue, *Effects of small impurities on etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions*, Sensors and Actuators 82 (2000), str. 270-273

- [41] A. Hein, S. Finkbeiner, J. Marek, E. Obermaier, *The effects of thermal treatment on the anisotropic etching behavior of Cz and Fz-silicon*, Sensors and Actuators 86 (2000), str. 86-90
- [42] O. J. Glembocki, E. D. Palik, G. R. de Guel, D. L. Kendall, *Hydratation model for the molarity dependence of the etch rate of Si in aqueous alkali hydroxides*, J. Electrochem. Soc. 138 4 (1991), str. 1055-1063
- [43] E. D. Palik, H. F. Gray, P. B. Klein, *A Raman study of etching silicon in aqueous KOH*, J. Electrochem. Soc. 130 (1983), str. 956-959
- [44] P. Allongue et al, *Etching in KOH solutions*, J. Electrochem. Soc. 140 , str. 1993, str. 1018-1025
- [45] S. A. Campbell et al, *Chemical and electrochemical anisotropic dissolution of silicon in ethylenediamine+pyrocatechol+water media*, J. Electroanal. Chem. 294 (1993), str. 111-125
- [46] H. G. Linde, L. W. Austin, *Catalytic control of anisotropic silicon etching*, Sensors and Actuators A 49 (1995), str. 181-185
- [47] H. G. Linde, L. W. Austin, *Heterocyclic catalysts for enhanced silicon oxidation and wet chemical etching*, Sensors and Actuators A 49 (1995), str. 167-172
- [48] J. Chen, L. Liu, Z. Li, Z. Tan, Q. Jiang, H. Fang, Y. Xu, Y. Liu, *Study of anisotropic etching of (100) Si with ultrasonic agitation*, Sensors and Actuators A 3168 (2002), str. 1-5
- [49] H. Teterycz, *Zjawisko anizotropowego i selektywnego roztrawiania krzemu oraz ich zastosowanie w technologii elektronowej*, Raport nr 59, seria PRE, Wrocław 1980
- [50] H. Teterycz, J. A. Dziuban, R. Walczak, *Sposób anizotropowego, mokrego trawienia krzemu*, zgłoszenie patentowe nr P 353 673 z dnia 29.04.2002
- [51] J. Dziuban, E. Reszke, R. Parosa, *Microwave wet anisotropic etching method of crystalline silicon: method and equipment*, Patent PL no P 330129, 04.12.1998
- [52] J. Dziuban, *Microwave enhanced fast anisotropic etching of monocrystalline silicon*, Sensors and Actuators A85 (2000), str. 133-138
- [53] A. Richter, *Electrohydrodynamic pumping and flow measurement*, Proc. MEMS 1991, Nara, Japan, January 30 - February 2, 1991, str. 271-276
- [54] *Introduction to the world of microsystems*, CD-ROM by Swiss Foundation for Research in Microtechnology
- [55] D. L. Kendall, *Vertical etching of silicon at very high aspect ratios*, Annu. Rev. Mater. Sci 9 (1979), str. 373-403
- [56] X. G. Zhang, *Electrochemistry of silicon and its oxide*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York 2001
- [57] K. Sato, M. Shikida, T. Yamashiro, M. Tsunekawa, S. Ito, *Roughening of single-crystal silicon surface etched by KOH water solution*, Sensors and Actuators 73 (1999), str. 122-130
- [58] H. Schröder, E. Obermeier, A. Steckenborn, *Micropyramidal hillocks on KOH etched {100} silicon surfaces: formation, prevention and removal*,
- [59] B. Schwartz, H. Robbins, *Chemical etching of silicon. III. A temperature study in the acid system*, J. Electrochem. Soc. 108 (1961), str. 365-378
- [60] Strona internetowa firmy Adixen - Alcatel Vacuum Technology: www.adixen.com, opis systemu AMS 200
- [61] Folder reklamowy firmy Plazmatronika S. A.: Mineralizatory mikrofalowe najnowszej generacji - UniClever™

- [62] J. Dziuban, A. Górecka-Drzazga, U. Lipowicz, I. Barycka, *Półprzewodnikowe czujniki ciśnienia opracowane przez Instytut Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej*, Materiały Konferencyjne COE 92 (1992), str. 196-199
- [63] Praca zbiorowa, *Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980
- [64] H. M. (Skip) Kingston, L. B. Jassie, *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*, American Chemical Society, Washington DC 1988
- [65] Strona internetowa firmy CEM: www.cem.com
- [66] Strona internetowa firmy Milestone: www.milestonesrl.com
- [67] Strona internetowa firmy Perkin Elmer: www.perkinelmer.com
- [68] Strona internetowa firmy Anton Paar: www.anton-paar.com
- [69] B. Rączkowski, *BHP w praktyce*, Powszechne Wydawnictwo Naukowe 1995, str. 233-241
- [70] Strona internetowa firmy Panasonic: www.panasonic.com
- [71] Praca zbiorowa pod redakcją prof. B. Paszkowskiego, *Poradnik inżyniera elektronika*, WNT, Warszawa 1971
- [72] J. Thuery, *Microwaves, industrial, scientific and medical applications*, Artech House, Boston 1992
- [73] Strona internetowa firmy Fiso Technologies: www.fiso.com
- [74] Strona internetowa firmy Raytek: www.raytek.com
- [75] Ch. R. Buffler, *Microwave cooking and processing*, AVI Book. Van Nostrand Reinhold, New York 1992
- [76] Katalog Cole Parmer, tabela odporności chemicznej różnorodnych materiałów, R-17
- [77] W. Adamski, M. Kitliński, *A system for scientific research of microwave heating*,
- [78] Strona internetowa firmy Qwed: www.qwed.com.pl
- [79] K. Parker, M. Vollmer, *Bad food and good physics: the development of domestic microwave cookery*, Physics Education 39 (1) 2004, str. 82-90
- [80] M. Vollmer, *Physics of the microwave oven*, Physics Education 39 (1) 2004, str. 74-81
- [81] J. Housova, K. Hoke, *Microwave heating – the influence of oven and load parameters on the power absorbed in the heated load*, Czech J. Food Sci. Vol 20, no. 3 (2002), str. 117-124
- [82] J. Berlan, *Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures*, Radiat. Phys. Chem. Vol. 45 no. 4 (1995), str. 581-589
- [83] B. Erickson, *Standardizing the world with microwaves*, Analytical Chemistry News and Features, July 1 1998
- [84] J. Dziuban, R. Walczak, *EMSi - wspomagane mikrofalami szybkie, głębokie, anizotropowe trawienie krzemu*, Materiały Konferencyjne, VI Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE 2000, tom I, 13-16 czerwiec 2000, Gliwice, str. 319-325
- [85] J. Dziuban, R. Walczak, *Technologia szybkiego, wspomaganego mikrofalami anizotropowego trawienia krzemu metodą moką*, Materiały Konferencyjne, VII Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2000, 19-22 wrzesień 2000, Polanica Zdrój, wersja elektroniczna
- [86] J. Dziuban, R. Walczak, A. Górecka-Drzazga, S. Bargiel, *Anisotropic silicon micromachining for optoelectronics applications*, the Optoelectronics Workshop, Technische Universitat Dresden, 25-28 July 2000, Germany, str. 35-40

- [87] R. Walczak, J. Dziuban, *Wspomagane mikrofalami, anizotropowe trawienie krzemu monokrystalicznego*, Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania 4/2004, str. 45-49
- [88] J. Dziuban, R. Walczak, *Sposób trawienia półprzewodników z użyciem mikrofal*, P 353 123 z dnia 02.04.2002
- [89] J. Dziuban, R. Walczak, *Wspomagane mikrofalami szybkie, mokre anizotropowe trawienie krzemu wykorzystujące efekt pamięci aktywowanego KOH – zdalny proces E2MSi*, Materiały Konferencyjne, VII Konferencja Naukowa Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne COE 2002, tom I, 5-6 czerwiec 2002, Rzeszów, str. 185-190
- [90] J. Dziuban, R. Walczak, *Microwave enhanced fast wet anisotropic etching of monocrystalline silicon EMSi and E2MSi*, Proc. of the 9th Intern. Conf. Mixed Design of Integrated Cicuits and Systems, 20-22 June 2002, Wrocław, str. 507-511
- [91] J. Dziuban, R. Walczak, *Microwave enhanced wet anisotropic etching of silicon utilizing a memory effect of KOH activation – a remote E2MSi process*, Book of Abstracts of the 16th European Conference on Solid-State Transducers Eurosensors XVI, 15-18 September 2002, Prague, Czech Republic, str. 237-238
- [92] R. Walczak, *Nowa metoda anizotropowego trawienia krzemu wykorzystująca efekt pamięci napromieniowania mikrofalami wodnego roztworu KOH*, V International Electronic and Telecommunication Conference of Students and Young Scientific Workers, SECON '2003. Conference proceedings, Faculty of Electronics of Military, University of Technology, Polish Chapter of Armed, Forces Communications and Electronics Association, Association of Polish Electrical Engineering. Warsaw, 17-18 November 2003, str. 43
- [93] R. Walczak, J. Dziuban, *"Microwave memory effect" of activated water and aqueous KOH solution* Proc. of 15th International Conference on Microwaves Radar, and Wireless Communications, Poland, Warszawa, 17-19 May 2004, str.
- [94] R. Walczak, J. Dziuban, *Fast microwave activated wet anisotropic etching of silicon*, Proc. of the 4th Workshop on the Physical Chemistry of Wet Etching of Silicon, Canada, Montreal, 26-28 May 2004, wersja elektroniczna
- [95] R. Walczak, J. Dziuban, *Remotely microwave enhanced wet anisotropic etching of monocrystalline silicon utilizing a memory effect of microwave activation of KOH*, Optoelectronics and Electronics Sensors V, Proceedings of SPIE vol. 5124 (2003), str. 96-103
- [96] R. Walczak, J. Dziuban, *Microwave enhanced wet anisotropic etching of silicon utilizing a memory effect of KOH activation – a remote E2MSi process*, Sensors and Actuators A, w trakcie publikacji
- [97] J. Dziuban, R. Walczak, *Sposób trawienia półprzewodników z użyciem mikrofal oraz urządzenie do trawienia półprzewodników z użyciem mikrofal*, P 353 122 z dnia 02.04.2002
- [98] J. Dziuban, R. Walczak, *The microwave enhanced method of silicon etching and the system for microwave enhanced semiconductors etching*, PCT nr WO 03/083926 A2 z dnia 09.10.2003
- [99] D. Adam, *Microwave chemistry - out of the kitchen*, Nature 421 (2003), str. 571-572
- [100] The Diamond Project: physics.usyd.edu.au/plasma/diamond.html
- [101] E. Abtal, M. Lallemand, P. Gillon, G. Bertrand, *Activation des liquides polaires sous champ microonde*, Chim. Phys. 82 (1985), str. 381-401

- [102] M. Colic, D. Morse, *The elusive mechanism of the magnetic 'memory' of water*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 154 (1999), str. 167-174
- [103] S. Ozeki, J. Miyamoto, S. Ono, C. Wakai, T. Watanabe, *Water-solid interactions under steady magnetic fields: magnetic-field-induced adsorption and desorption of water*, J. Phys. Chem 100 1996, str. 4205
- [104] K. Higashitani, J. Oshitani, N. Ohmura, *Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes*, Colloid and Surfaces A 109 (1996), str. 167-173
- [105] H. Hayashi *Microwater, The Natural Solution*, Water Institute, Tokyo 1996
- [106] K. Higashitani, K. Kage, S. Katamura, K. Imai, S. Hatade, *Effects of a magnetic field on the formation of CaCO_3 particles*, J. Colloid. Interface Sci. 136 (1990), str. 90-102
- [107] U. Kaatz, R. Behrend, R. Pottel, *Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids*, J. Non-Crystalline Solids 305 (2002), str. 19-28
- [108] M. C. Symons, *Water structure, unique but not anomalous*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 359 (2001), str. 1631-1646
- [109] P.G. Kusalik, I. M. Svishchev, *The spatial structure in liquid water*, Science 265 (1994), str. 1219-1221
- [110] J. L. Kalvanau, *Struktura wody i oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach wodnych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1968
- [111] C. J. T. Grotthuss, *Sur la decomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution a l'aide de l'electricite galvanique*, Ann. Chim LVIII (1806), str. 54-74
- [112] E. Gomółka, A. Szaynok, *Chemia wody i powietrza*, Wydanie IV, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
- [113] F. O. Libnau, O. M. Kvalhaim, A. A. Christy, J. Toft, *Spectra of water in near- and mid-infrared region*, Vibrational Spectroscopy 7 (1994), str. 243-254
- [114] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W. H. Yang, *Raman investigation of the temperature dependence of the bending ν_2 and combination $\nu_2 + \nu_L$ bands for liquid water*, J. Phys. Chem. 92 (1988), str. 2433-2438
- [115] J. Scherer, M. K. Go, S. Kint, *Raman spectra and structure of water from -10° to 90°* , J. Phys. Chem. Vol. 78 No. 13 (1974), str. 1304-1313
- [116] A. V. Iongansen, B. V. Rassadin, J. Appl. Spectr (USSR) 11 (1969), str. 828-847
- [117] A. V. Iongansen, *Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in infrared spectra*, Spectrochimica Acta Part A 55 (1999), str. 1585-1612
- [118] A. V. Iongansen, *Infrared spectroscopy and spectral determination of the hydrogen bond energy*, przetłumaczono z j. rosyjskiego *Vodorodnaya Svyaz*, Izd. Nauka, Moskwa 1981, str. 112-155
- [119] S. J. Suresh, V.M. Naik, *Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data*, J. Chem. Phys. 113 (2000), str. 9727-9732
- [120] M. Chaplin, *Water structure, function, behavior and properties: an explanation of H_2O* , South Bank University, www.sbu.ac.uk/water/index.html
- [121] Strona internetowa firmy Scion Corporation: www.scioncorp.com
- [122] R. Walczak, J. Dziuban, *Fast wet etching process for deep micromachining of single crystal silicon*, the VDE World Microtechnologies Congress MICRO.tec 2000, 25-27 September, Hannover, Germany, Proceedings of the Congress – Volume 1, edited by Peter M. Knoll, published by VDE Verlag, str. 609-614

- [123] X. P. Wu, W. H. Ko, *Compensating corner undercutting in anisotropic etching of (100) silicon*, Sensors and Actuators A 18 (1989), str. 207-215
- [124] H. L. Offereins, H. Sandmaier, K. Marusczyk, K. Kuhl, A. Plettner, *Compensating corner undercutting of (100) silicon in KOH*, Sensors and Materials 3, 3 (1992), str. 127-144
- [125] H. L. Offereins, K. Kuhl, H. Sandmaier, *Methods of the fabrication of convex corners in anisotropic etching of (100) silicon in aqueous KOH*, Sensors and Actuators A 25-27 (1991), str. 9-13
- [126] J. Dziuban, R. Walczak, *A silicon capacitive pressure sensor micromachined by EMSi method*, the 12th Micromechanics Europe Workshop MME 2001, 16-18 September 2001, Cork, Ireland, Proceedings of the Workshop, edited by Martin Hill (the National Microelectronic Research Centre, Cork, Ireland), str. 123-127
- [127] S. T. Moe, K. Schjolberg-Henrisken, D. T. Wang, E. Lund, J. Nyseather, L. Furuberg, M. Visser, T. Fallet, R. W. Bernsein, *Capacitive differential pressure sensor for harsh environments*, Sensors and Actuators A 83 (2000), str. 30-33
- [128] W. H. Ko, Q. Wang, *Touch mode capacitive pressure sensors*, Sensors and Actuators A 75 (1999), str. 241-251
- [129] A. Spindt, *FEA's state of art and applications*, Proc. of the 2nd IWVM of 12th IVMC, Wrocław–Darmstadt,
- [130] H. H. Busta, *Vacuum microelectronics 1992*, Review, J. Micromech. Microeng. 2 (1992), str. 43–74.
- [131] Q. Li, M. Y. Yuan, W. P. Kang, S. H. Tang, J. F. Xu, D. Zhang, J. L. Wu, *Fabrication and characterization of silicon field emission diodes and triodes*, J. Vac. Sc. Techn. B 12, 2 (1994), str. 676-679
- [132] C. A. Spindt, C. E. Holland, A. Rosengreen, I. Brodie, *Field Emitter Arrays for Vacuum Microelectronics*, J. Appl. Phys. 38, 10 (1991), str. 2355-2363
- [133] M. Nakamoto, United States Patent no 5499938, March 19, 1996
- [134] A. Górecka-Drzazga, J. Dziuban, E. Prociów, *SiC field emitters array fabricated by transfer MOLD technique*, J. Vac. Sc. Techn. B 18, 2 (2000), str. 1-4
- [135] J. Dziuban, R. Walczak, *EMSi – microwave enhanced fast deep anisotropic etching of silicon for MEMS*, Sensors and Materials, Volume 13, Number 1 (2001), str. 41-45
- [136] J. Dziuban, R. Walczak, *Sposób inicjowania i prowadzenia reakcji chemicznej z użyciem mikrofal i układ mikrofalowego reaktora chemicznego*, P 353 687 z dnia 29.10.2002
- [137] E. E. Fesenko, V. I. Geletyuk, V. N. Kazachenko, N. K. Chemeris, *Preliminary microwave irradiation of water solutions changes their channel-modifying activity*, Federation of European Biochemical Societies Letter 366 (1995), str. 49-52
- [138] T. Beardsley, *W poszukiwaniu nowej drogi w kosmos*, Świat Nauki, Kwiecień 1999, str. 30-48