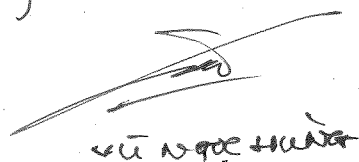


VŨ NGỌC HÙNG

CÔNG NGHỆ VI HỆ THỐNG CƠ ĐIỆN TỬ

Thân tặng TS. Chu Mạnh Hoàng



Vũ Ngọc Hùng

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

Bản quyền thuộc về trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Mọi hình thức xuất bản, sao chép mà không có sự cho phép bằng văn bản của trường là vi phạm pháp luật.

Mã số: 955-2016/CXBIPH/02-16/BKHN

Biên mục trên xuất bản phẩm của Thư viện Quốc gia Việt Nam

Vũ Ngọc Hùng

Công nghệ vi hệ thống cơ điện tử / Vũ Ngọc Hùng. - H. : Bách khoa Hà Nội, 2016. - 256tr. : hình vẽ, bảng ; 24cm

Thư mục : tr. 251

ISBN 978-604-93-8865-1

1. Công nghệ điện tử 2. Cơ điện tử 3. Vi hệ thống 4. Giáo trình

621.381 - dc23

BKF0075p-CIP

LỜI NÓI ĐẦU

Vi hệ thống cơ điện tử (Micro Electro Mechanical Systems – MEMS) hay còn gọi là công nghệ vi hệ thống (Microsystems Technology) là một lĩnh vực đa ngành liên quan đến sự tích hợp của các cấu kiện vi cơ với mạch tích hợp vi điện tử. Lĩnh vực vi hệ thống cơ điện tử đã được bắt đầu phát triển từ những năm 1960 của thế kỷ trước. Các linh kiện MEMS đầu tiên như vi cảm biến áp suất đã được đưa vào ứng dụng trong những năm 1970. Sự bùng nổ phát triển của lĩnh vực vi hệ thống cơ điện tử đã diễn ra vào những năm 1980 do khả năng ứng dụng rộng lớn của các linh kiện MEMS trong các lĩnh vực như điều khiển tự động, thông tin liên lạc, năng lượng, y – sinh,... Công nghệ vi hệ thống cơ điện tử có thể được xem là sự phát triển mở rộng của công nghệ vi điện tử. Trên cơ sở công nghệ vi hệ thống cơ điện tử, các linh kiện MEMS như vi cảm biến, vi chấp hành và các vi cấu kiện thụ động đã được nghiên cứu chế tạo.

Ở nước ta, vi hệ thống cơ điện tử là lĩnh vực công nghệ cao được Nhà nước quan tâm phát triển. Với tầm quan trọng như vậy, công nghệ vi hệ thống cơ điện tử đã được đưa vào giảng dạy ở nhiều cơ sở đào tạo hàng đầu trong nước như trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại học Quốc gia Hà Nội,...

Giáo trình “*Công nghệ vi hệ thống cơ điện tử*” đã được tác giả biên soạn dưới dạng các bài giảng để giảng dạy cho học viên cao học của Viện ITIMS, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội từ hơn 15 năm nay. Trong quá trình giảng dạy, giáo trình thường xuyên được bổ sung, sửa chữa và cập nhật. Hiện nay do nhu cầu về tài liệu học tập, tác giả đã hoàn thiện và cho xuất bản giáo trình này.

Giáo trình “*Công nghệ vi hệ thống cơ điện tử*” gồm tám chương: Chương 1 trình bày về vấn đề tỷ lệ kích thước liên quan tới các hiện tượng vật lý trong linh kiện kích thước micro; Chương 2 giới thiệu về phương pháp khắc bức xạ (bao gồm phương pháp quang khắc, phương pháp khắc tia X và phương pháp khắc bằng chùm điện tử); Chương 3 trình bày về kỹ thuật khắc khô (bao gồm kỹ thuật khắc khô vật lý, kỹ thuật khắc khô hóa học và kỹ thuật khắc khô hóa – lý); Chương 4 đề cập tới kỹ thuật chế tạo màng mỏng, loại vật liệu hỗ trợ trong chế tạo linh kiện MEMS; các chương tiếp theo trình bày về ba kiểu công nghệ đặc thù gồm: Chương 5 về công nghệ vi cơ khối ướt, Chương 6 về công nghệ vi cơ bề mặt và Chương 7 về công nghệ LIGA; chương cuối cùng, Chương 8 trình bày về công nghệ đóng gói.

Giáo trình “*Công nghệ vi hệ thống cơ điện tử*” được sử dụng cho các học viên cao học của ngành Khoa học và công nghệ vật liệu điện tử. Cuốn sách cũng có thể sử dụng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên các ngành như Vật lý kỹ thuật, Cơ khí và Điện tử viễn thông.

Tác giả xin bày tỏ sự cảm ơn chân thành tới GS. TSKH. Thân Đức Hiền, Viện ITIMS, GS. TS. Phùng Hồ, Viện Vật lý Kỹ thuật và các đồng nghiệp đã quan tâm động viên hỗ trợ thực hiện giáo trình này. Tác giả cũng xin chân thành cảm ơn TS. Chu Mạnh Hoàng, Viện ITIMS và TS. Đặng Bảo Lâm, Viện Cơ khí, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã đọc bản thảo và đóng góp các ý kiến quý báu.

Cuốn sách chắc chắn không thể tránh khỏi sai sót, tác giả rất mong nhận được các ý kiến đóng góp của độc giả để sách được hoàn thiện hơn trong những lần xuất bản sau.

Mọi góp ý xin gửi về Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội hoặc trực tiếp cho tác giả theo địa chỉ: Phòng Thí nghiệm Vi hệ thống và Cảm biến, Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

Tác giả

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	3
Chương 1. VẤN ĐỀ TỶ LỆ KÍCH THUỐC	9
1.1. VẤN ĐỀ TỶ LỆ KÍCH THUỐC ĐỐI VỚI CÁC HỆ VẬT LÝ.....	9
1.1.1. Tỷ lệ kích thước hình học.....	9
1.1.2. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ cơ	11
1.1.3. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ nhiệt	14
1.1.4. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ chất lỏng	17
1.1.5. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ mạch điện.....	21
1.2. VẤN ĐỀ TỶ LỆ KÍCH THUỐC ĐỐI VỚI CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO	24
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP KHẮC BỨC XẠ.....	28
2.1. PHƯƠNG PHÁP QUANG KHẮC	28
2.1.1. Mặt nạ quang và chất cảm quang	28
2.1.2. Các bước chính trong quang khắc	36
2.1.3. Các kỹ thuật in trong quang khắc	41
2.1.4. Kỹ thuật tăng độ phân giải.....	45
2.2. PHƯƠNG PHÁP KHẮC TIA X.....	46
2.3. PHƯƠNG PHÁP KHẮC BẰNG CHÙM ĐIỆN TỬ	48
Chương 3. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ	51
3.1. CƠ SỞ PLASMA.....	51
3.1.1. Plasma DC.....	51
3.1.2. Plasma RF.....	53
3.2. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ VẬT LÝ	56
3.2.1. Kỹ thuật khắc phun xạ.....	56
3.2.2. Kỹ thuật khắc chùm ion.....	57
3.2.3. Một số vấn đề đối với kỹ thuật khắc vật lý.....	59
3.3. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ HÓA HỌC/KHẮC PLASMA	61
3.3.1. Cơ sở kỹ thuật khắc plasma.....	61
3.3.2. Hiệu ứng tải trong kỹ thuật khắc plasma	63
3.3.3. Mối quan hệ giữa năng lượng ion và áp suất trong plasma	64
3.4. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ HÓA – LÝ.....	65

3.4.1. Kỹ thuật khắc ion hoạt hóa (RIE).....	66
3.4.2. Kỹ thuật khắc hóa học có ion hỗ trợ (CAIBE)	68
3.4.3. Kỹ thuật khắc chùm ion hoạt hóa (RIBE)	68
3.4.4. Vấn đề dị hướng trong kỹ thuật khắc khô hóa – lý.....	69
3.4.5. Một số quy tắc trong kỹ thuật khắc khô hóa – lý.....	74
3.4.6. Kỹ thuật khắc khô sâu – quy trình Bosch.....	75
3.4.7. Công nghệ vi chế tạo SCREAM.....	77
Chương 4. KỸ THUẬT CHẾ TẠO MÀNG MỎNG	81
4.1. KỸ THUẬT TẠO LỚP ÔXIT SILIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÔXY HÓA NHIỆT.....	81
4.1.1. Giới thiệu phương pháp ôxy hóa nhiệt	81
4.1.2. Động học quá trình ôxy hóa	82
4.2. PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG PHA HƠI VẬT LÝ.....	87
4.2.1. Kỹ thuật bốc bay chân không	87
4.2.2. Kỹ thuật phun xạ	92
4.3. PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG PHA HƠI HÓA HỌC	99
4.3.1. Giới thiệu các loại phản ứng.....	99
4.3.2. Quá trình chuyển vận chất khí.....	101
4.3.3. Động học lớn lên của màng mỏng.....	105
4.3.4. Phân loại kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học.....	110
Chương 5. CÔNG NGHỆ VI CƠ KHỎI UỐT	118
5.1. TINH THỂ SILIC: VẬT LIỆU MEMS	118
5.1.1. Cấu trúc tinh thể Si.....	118
5.1.2. Mối quan hệ hình học giữa các mặt trong mạng tinh thể Si	120
5.1.3. Vật liệu Silic trong MEMS.....	124
5.2. KỸ THUẬT KHẮC UỐT ĐẲNG HƯỚNG VÀ KHẮC UỐT DỊ HƯỚNG.....	132
5.2.1. Kỹ thuật khắc ướt silic đẳng hướng.....	132
5.2.2. Kỹ thuật khắc ướt silic dị hướng	136
5.2.3. Kỹ thuật khắc vật liệu bán dẫn trong điều kiện có thiên áp và chiếu sáng	147
5.2.4. Đánh bóng bằng phương pháp điện và silic xốp	149
5.2.5. Kỹ thuật khắc dừng silic.....	153
5.3. MỘT SỐ VẤN ĐỀ TRONG CÔNG NGHỆ VI CƠ KHỎI UỐT.....	158
5.3.1. Hiện tượng lượng vật liệu bị loại bỏ quá lớn.....	158
5.3.2. Hiện tượng góc lồi bị khắc vát	160

Chương 6 CÔNG NGHỆ VI CƠ BỀ MẶT	165
6.1. TÍNH CHẤT CƠ CỦA MÀNG MỎNG.....	165
6.1.1. Ứng suất trong màng mỏng	165
6.1.2. Công thức Stoney	169
6.1.3. Ứng suất nhiệt	171
6.1.4. Một số lý thuyết về ứng suất nội	172
6.2. CÁC VẤN ĐỀ CƠ BẢN TRONG CÔNG NGHỆ VI CƠ BỀ MẶT	174
6.2.1. Giới thiệu quy trình cơ bản của công nghệ vi cơ bề mặt.....	174
6.2.2. Các bước chính trong công nghệ vi cơ bề mặt	175
6.3. MỘT SỐ TRƯỜNG HỢP ĐẶC BIỆT TRONG CÔNG NGHỆ VI CƠ BỀ MẶT.....	183
6.3.1. Công nghệ vi cơ bề mặt sử dụng lớp Si xếp đa tinh thể.....	183
6.3.2. Kỹ thuật vi đúc poly-Si.....	184
6.3.3. Kỹ thuật vi cơ sử dụng phiên SOI (Silicon On Insulator)	187
Chương 7. CÔNG NGHỆ LIGA.....	192
7.1. GIỚI THIỆU CÔNG NGHỆ LIGA	192
7.2. CÁC VẤN ĐỀ TRONG KỸ THUẬT KHẮC TIA X.....	194
7.2.1. Bức xạ synchrotron.....	194
7.2.2. Bộ mặt nạ tia X.....	197
7.2.3. Sự lựa chọn đế nền	203
7.2.4. Vật liệu cảm tia X.....	204
7.2.5. Tối ưu hóa bước sóng và liều chiếu.....	209
7.2.6. Hiện hình trong khắc tia X	212
7.3. QUÁ TRÌNH LẮNG ĐỘNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP MẠ ĐIỆN VÀ MẠ KHÔNG ĐIỆN.....	213
7.3.1. Cơ sở phương pháp mạ điện.....	213
7.3.2. Phương pháp mạ điện trong công nghệ LIGA.....	223
7.3.3. Kỹ thuật mạ không điện	228
7.4. KỸ THUẬT ĐÚC.....	229
Chương 8. CÔNG NGHỆ ĐÓNG GÓI	233
8.1. CÁC VẤN ĐỀ TRONG CÔNG NGHỆ ĐÓNG GÓI.....	233
8.1.1. Giới thiệu công nghệ đóng gói	233
8.1.2. Các bước công nghệ thực hiện sau chế tạo.....	234
8.1.3. Sự lựa chọn công nghệ đóng gói	243
8.1.4. Dán chip	245
8.1.5. Hàn dây và gắn kín.....	245

8.2. ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ ĐÓNG GÓI	247
8.2.1. Một số quy tắc trong đóng gói linh kiện MEMS	247
8.2.2. Đóng gói linh kiện vi gương số DMD	247
8.2.3. Đóng gói linh kiện điện – vi lưu	249
TÀI LIỆU THAM KHẢO	251
CHỈ MỤC.....	253

Chương 1

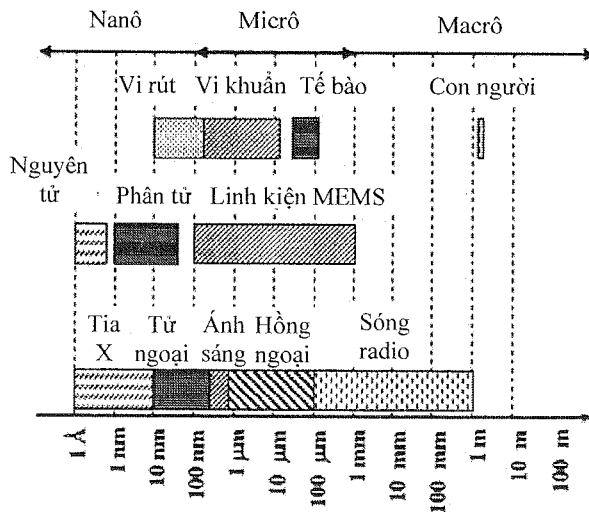
VẤN ĐỀ TỶ LỆ KÍCH THƯỚC

Trong lĩnh vực vi hệ thống cơ điện tử (MEMS), các linh kiện như vi cảm biến (micro sensor) và vi chấp hành (micro actuator) thường có kích thước nhỏ cỡ từ hàng trăm nanomet đến vài milimet (hình 1.1). Việc thu nhỏ kích thước của linh kiện MEMS sẽ ảnh hưởng tới các hiện tượng vật lý xảy ra đối với linh kiện. Trong chương này, các vấn đề liên quan đến hiệu ứng thu nhỏ kích thước sẽ được trình bày.

1.1. VẤN ĐỀ TỶ LỆ KÍCH THƯỚC ĐỐI VỚI CÁC HỆ VẬT LÝ

1.1.1. Tỷ lệ kích thước hình học

Để đánh giá sự tác động của hiệu ứng thu nhỏ kích thước lên một hệ thống vật lý, trước tiên chúng ta cần xét vấn đề hình học của hệ thống cũng như đưa ra điều kiện để đánh giá hệ thống đó.



Hình 1.1. Phân loại kích thước trong các vùng nano, micro và macro.

Đối với vấn đề hiệu ứng tỷ lệ kích thước hình học, chúng ta sẽ xét hiệu ứng này theo nguyên lý đồng dạng, nghĩa là các kích thước hình học của hệ được thay đổi với tỷ lệ như nhau.

Xét một vật có kích thước dài ban đầu theo phương x , phương y và phương z tương ứng là X_0 , Y_0 và Z_0 có kích thước dài được thu nhỏ tương ứng là X_s , Y_s và Z_s .

Giả sử hệ số tỷ lệ kích thước dài là S và có giá trị trong khoảng $0 < S \leq 1$. Khi đó, các biểu thức mô tả hiệu ứng tỷ lệ đối với độ dài, diện tích và thể tích có dạng như sau:

$$X_s = SX_0 \quad (1.1)$$

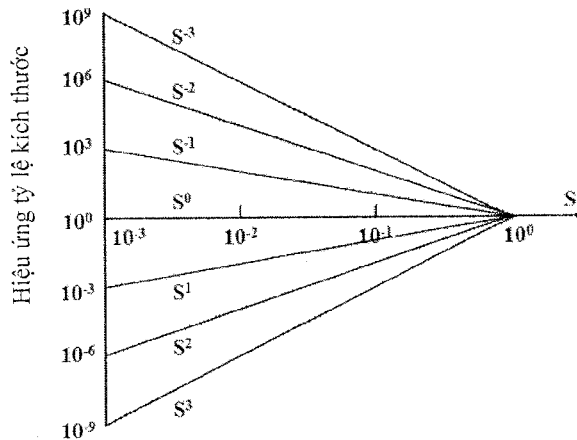
$$A_s = X_s Y_s = S^2 X_0 Y_0 = S^2 A_0 \quad (1.2)$$

$$V_s = X_s Y_s Z_s = S^3 X_0 Y_0 Z_0 = S^3 V_0 \quad (1.3)$$

Trong đó, A_0 và A_s là diện tích ban đầu và diện tích sau khi thu nhỏ, V_0 và V_s là thể tích ban đầu và thể tích sau khi thu nhỏ.

Hình 1.2 mô tả hiệu ứng tỷ lệ kích thước liên quan đến sự thay đổi của hệ số tỷ lệ S theo hàm mũ. Đối với linh kiện MEMS, khi thu nhỏ kích thước, các đại lượng vật lý có thể thay đổi phi tuyến theo S . Điều này dẫn tới sự xuất hiện các hiện tượng mới nảy sinh, khi xét hoạt động của loại linh kiện này ở phạm vi kích thước vi mô.

Ta biết rằng, khối lượng của một vật tỷ lệ thuận với thể tích. Khi đó, nếu kích thước của vật giảm đi 1000 lần, nghĩa là $S = 10^{-3}$, thể tích và khối lượng của vật đó giảm đi cỡ 10^9 . Khối lượng của vật là đại lượng vật lý quan trọng trong tính toán thiết kế linh kiện MEMS.



Hình 1.2. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước phụ thuộc vào hệ số tỷ lệ S .

Tỷ số diện tích trên thể tích là đại lượng vật lý quan trọng trong lĩnh vực kỹ thuật công nghệ, đặc biệt trong động học chất lỏng và truyền nhiệt. Đối với hiệu ứng tỷ lệ kích thước, tỷ số diện tích trên thể tích tỷ lệ nghịch với hệ số tỷ lệ S :

$$\frac{A_s}{V_s} = \frac{1}{S} \frac{A_0}{V_0} \quad (1.4)$$

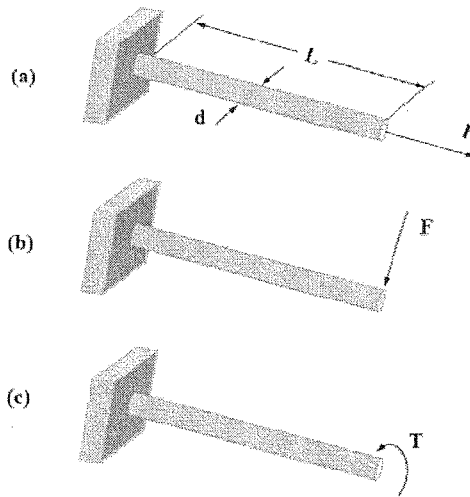
Như vậy, khi một hệ thu nhỏ xuống theo tỷ lệ kích thước MEMS, tỷ số diện tích trên thể tích tăng lên. Khi đó, các hiện tượng vật lý trong hệ vi mô “nhảy” với tỷ số này sẽ có thay đổi đáng kể so với hệ vĩ mô.

1.1.2. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ cơ

Hai đại lượng quan trọng thường được sử dụng để mô tả hệ cơ là khối lượng và độ cứng (hệ số đàn hồi). Khối lượng của một vật được xác định bằng tích của khối lượng riêng ρ với thể tích, vì vậy tỷ lệ khối lượng sẽ tương ứng với tỷ lệ thể tích:

$$M_s = \rho S^3 V_0 = S^3 M_0 \quad (1.5)$$

Trong đó M_0 và M_s là khối lượng của vật trước và sau khi thay đổi kích thước.



Hình 1.3. Thanh dầm dạng trụ chịu tác dụng của:

(a) Lực dọc theo phương trục; (b) Lực tác dụng vuông góc với trục thanh dầm; (c) Mômen xoắn.

Như vậy, khi hệ thu nhỏ, kích thước hình học tỷ lệ tuyến tính với hệ số S , thể tích và khối lượng sẽ giảm mạnh hơn, tỷ lệ với S^3 so với sự thay đổi của kích thước dài. Độ cứng hay hệ số đàn hồi của một hệ cơ là thông số cơ bản để đánh giá khả năng hệ chịu được tác động của lực đặt vào hệ. Độ cứng K được định nghĩa là tỷ số giữa lực tác dụng lên hệ và độ chuyển vị gây bởi lực đó. Hình 1.3 mô tả thanh dầm dạng trụ chịu tác dụng của lực dọc theo phương trục, lực tác dụng vuông góc với trục và mômen xoắn. Thanh dầm có xu hướng chống lại sự dịch chuyển do uốn cong khi lực tác dụng vuông góc với thanh dầm. Thanh dầm cũng sẽ chống lại sự dịch chuyển trục khi có lực tác dụng dọc theo trục của thanh dầm.

Độ cứng ngang/uốn của thanh dầm, K_{bend} , tỷ lệ nghịch với chiều dài thanh dầm theo quy luật L^3 :

$$K_{bend} \propto \frac{EI}{L^3} \propto \frac{Ewt^3}{L^3} \propto S \quad (1.6)$$

Trong khi đó, độ cứng dọc, K_{axial} , tỷ lệ nghịch với L :

$$K_{axial} \propto \frac{EA}{L} \propto \frac{Ewt}{L} \propto S \quad (1.7)$$

Trong đó, E là mô đun Young, A là tiết diện và I là mômen quán tính.

Như vậy, chúng ta thấy rằng độ cứng của hệ cơ giảm tuyến tính theo S .

Độ cứng xoắn của thanh dầm dạng, K_{tor} , trụ được xác định như trong biểu thức sau:

$$K_{tor} = \frac{GJ}{L} \quad (1.8)$$

Trong đó, G là mô đun xoắn và J là mômen quán tính.

Đối với thanh dầm dạng trụ, mômen quán tính tỷ lệ với đường kính theo quy luật d^4 :

$$J = \frac{\pi d^4}{32} \quad (1.9)$$

Khi đó, độ cứng xoắn phụ thuộc vào kích thước hình học có dạng:

$$K_{tor} \propto \frac{d^4}{L} \quad (1.10)$$

Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với độ cứng xoắn được mô tả như trong biểu thức sau:

$$K_{tor} \propto \frac{(Sd_0)^4}{SL_0} \propto S^3 \quad (1.11)$$

Như vậy, độ cứng xoắn giảm theo quy luật S^3 . So sánh với độ cứng uốn và độ cứng trục, chúng ta thấy rằng độ cứng xoắn giảm mạnh hơn khi hệ thu nhỏ kích thước.

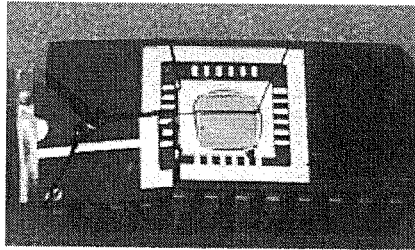
Đối với hệ cơ, tần số cộng hưởng riêng (Natural frequency) là một đại lượng quan trọng liên quan đến lực quán tính và độ biến dạng đàn hồi. Trên cơ sở tần số cộng hưởng riêng, chúng ta có thể xác định trực tiếp tần số dao động của một hệ cơ. Tần số dao động là đại lượng thể hiện mức độ của độ cứng tương đối của một hệ cơ học. Tần số đó thường được sử dụng trong tính toán thiết kế các hệ dao động cơ hay các bộ lọc cơ.

Tần số cộng hưởng riêng, f_n , của hệ cơ kiểu một bậc tự do được xác định bằng căn bậc hai của tỷ số độ cứng trên khối lượng:

$$f_n = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \propto \sqrt{\frac{K}{M}} \propto \sqrt{\frac{S}{S^3}} \propto \frac{1}{S} \quad (1.12)$$

Khi kích thước hệ cơ thu nhỏ với hệ số S , tần số cộng hưởng thay đổi theo $1/S$. Như vậy, tần số cộng hưởng tăng lên khi hệ cơ được thu nhỏ kích thước. Điều này được lý giải là do độ cứng thay đổi chậm hơn so với khối lượng khi kích thước của hệ cơ thu nhỏ.

Một điều có thể nhận thấy là, các linh kiện có kích thước vi mô (linh kiện MEMS) có khả năng chịu đựng tốt hơn khi có tác động của va đập hay rung động so với loại linh kiện đó nhưng có kích thước lớn vĩ mô. Trong thực tế, cảm biến quán tính MEMS có thể hoạt động trong điều kiện va chạm mạnh với gia tốc lớn gấp hàng chục nghìn lần gia tốc trọng trường. Kết quả nghiên cứu độ tin cậy của linh kiện MEMS cho thấy, khi linh kiện MEMS được thử nghiệm ở điều kiện 40.000 g (g là gia tốc trọng trường), vỏ của linh kiện đã bị nứt vỡ nhưng bản thân linh kiện MEMS vẫn hoạt động bình thường (hình 1.4).



Hình 1.4. Tình trạng linh kiện MEMS sau khi thử và chạm với gia tốc cỡ 4.10^4 g. (Nguồn: PTN Quốc gia Sandia).

Ví dụ 1.1: Xét hệ cơ được biểu diễn như trên hình 1.5. Khối gia trọng hình lập phương có cạnh là L được treo bởi thanh dầm tiết diện hình vuông có cạnh là $0,1 L$ và chiều dài bằng $2 L$. Khi hệ bị tác động của gia tốc a , thanh dầm có thể bị hỏng do ứng suất σ_s . Nếu hệ được thu nhỏ đồng hình với hệ số $S = 0,001$, hãy xác định gia tốc có thể gây hỏng thanh dầm do ứng suất.

Lời giải:

Ứng suất phá hỏng đối với thanh dầm được xác định như sau:

$$\sigma_s = \frac{DMa}{A} = \frac{D\rho L^3 a}{(0,01L)^2} \quad (1.13)$$

Trong đó, D là hệ số tải động học có giá trị bằng 2 và ρ là khối lượng riêng.

Như vậy, ứng suất phá hỏng của thanh dầm tỷ lệ thuận với tích của chiều dài và gia tốc:

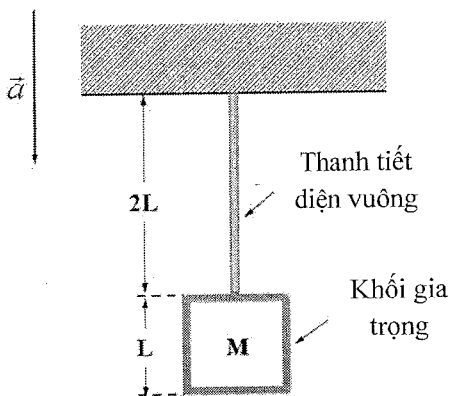
$$\sigma_s \propto La \quad (1.14)$$

Khi có hiệu ứng thu nhỏ kích thước, ứng suất phá hỏng có dạng:

$$\sigma_s \propto SLa \quad (1.15)$$

Gia tốc phá hỏng đối với thanh dầm gây bởi ứng suất tỷ lệ với $1/S$:

$$\alpha \propto \frac{\sigma_s}{SL} \propto \frac{1}{S} \quad (1.16)$$



Hình 1.5. Hệ cơ gồm khối gia trọng M được treo bởi thanh dầm tiết diện vuông.

Khi hệ được thu nhỏ đồng hình với hệ số $S = 0,001$, gia tốc có thể gây ra ứng suất phá hỏng đối với thanh dầm có giá trị tăng lên gấp 1000 lần. Như vậy, hệ cơ sẽ chịu được các tác động va chạm mạnh hơn khi kích thước được thu nhỏ.

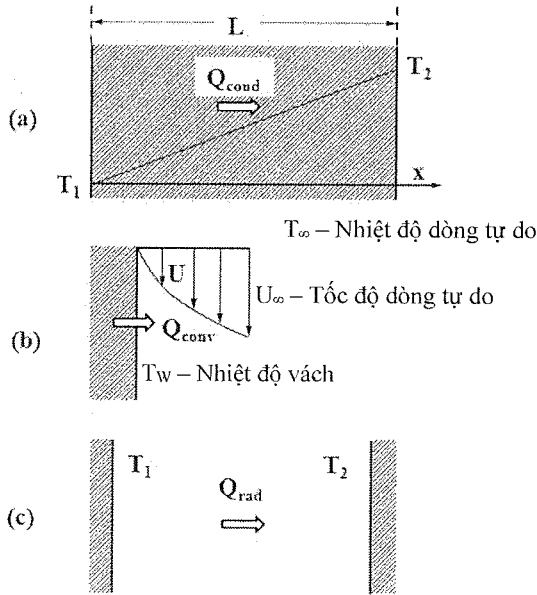
Hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với hệ cơ có thể dẫn tới những vấn đề không mong muốn. Khi thu nhỏ kích thước, độ dịch chuyển của khối gia trọng quán tính trong cảm biến MEMS thường có giá trị nhỏ do khối lượng quán tính hay lực quán tính tỷ lệ với S^3 , còn độ cứng tỷ lệ với S . Như vậy, linh kiện cảm biến cần phải đáp ứng yêu cầu có độ nhạy cao.

1.1.3. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ nhiệt

Hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với hệ nhiệt sẽ được xác định trên cơ sở phân tích các quá trình truyền nhiệt. Đối với một vật, khả năng tích tụ nhiệt được thể hiện như trong biểu thức sau:

$$Q_{st} = mc_p \Delta T = \rho V c_p \Delta T \propto S^3 \quad (1.17)$$

Trong đó, c_p là nhiệt dung riêng ứng với áp suất không đổi, ΔT là độ thay đổi của nhiệt độ khi có nhiệt lượng cung cấp cho hệ. Nhiệt lượng tích tụ giữ lại trong hệ vật liên quan đến khối lượng nên tỷ lệ với S^3 khi kích thước của hệ bị thay đổi.



Hình 1.6. Sơ đồ biểu diễn quá trình truyền nhiệt theo cơ chế:
(a) Dẫn nhiệt; (b) Đối lưu nhiệt; (c) Bức xạ nhiệt.

Nhiệt lượng có thể truyền trong hệ trên cơ sở các cơ chế như dẫn nhiệt, đối lưu nhiệt và bức xạ nhiệt (hình 1.6).

Quá trình dẫn nhiệt là quá trình truyền nhiệt qua vật liệu do tồn tại gradient nhiệt độ ∇T . Nhiệt lượng của quá trình dẫn nhiệt tỷ lệ với gradient nhiệt độ:

$$Q_{cond} = K A \nabla T \propto S^2 \quad (1.18)$$

Trong đó, K là hệ số truyền nhiệt và A là tiết diện mà dòng nhiệt truyền qua. Như vậy, khi thu nhỏ kích thước, nhiệt lượng của quá trình dẫn nhiệt sẽ giảm tỷ lệ với S^2 , nghĩa là sự dẫn nhiệt sẽ giảm khi kích thước của hệ bị thu nhỏ.

Sự đối lưu là quá trình truyền nhiệt trong môi trường chất lỏng hoặc chất khí do có sự khác biệt về nhiệt độ ở bề mặt T_w và nhiệt độ ở trong thể tích T_∞ của khối khí hay chất lỏng. Nhiệt lượng của quá trình đối lưu nhiệt được trình bày như trong biểu thức sau:

$$Q_{conv} = h A (T_w - T_\infty) \propto S^2 \quad (1.19)$$

Trong đó, h là hệ số truyền nhiệt đối lưu và A là tiết diện mà dòng nhiệt truyền qua. Do quá trình đối lưu nhiệt liên quan đến tiết diện A , nên khi thu nhỏ kích thước, nhiệt lượng đối lưu giảm tỷ lệ với S^2 . Như vậy, trong trường hợp này, hiệu ứng thu nhỏ kích thước dẫn tới làm giảm quá trình đối lưu nhiệt.

Quá trình truyền nhiệt do bức xạ phụ thuộc vào sự khác biệt của nhiệt độ giữa các vật:

$$Q_{rad} = \sigma A(T_1^4 - T_2^4) \propto S^2 \quad (1.20)$$

Trong đó, σ là hằng số Stephan–Boltzmann.

Như vậy, ba quá trình truyền nhiệt trên đều liên quan đến tiết diện A mà dòng nhiệt truyền qua. Các quá trình truyền nhiệt đều giảm tỷ lệ với S^2 khi kích thước của hệ bị thu nhỏ.

Xét hệ nhiệt được mô tả như trên hình 1.7. Các quá trình nhiệt xảy ra trong hệ đó bao gồm: quá trình phát sinh nhiệt ở bên trong hệ, Q_{gen} , quá trình tích tụ nhiệt và quá trình dẫn nhiệt vào/ra. Mỗi liên hệ giữa các quá trình đó được mô tả như trong phương trình vi phân bậc nhất sau:

$$mc_p \dot{T} + KAT = Q_{gen} \quad (1.21)$$

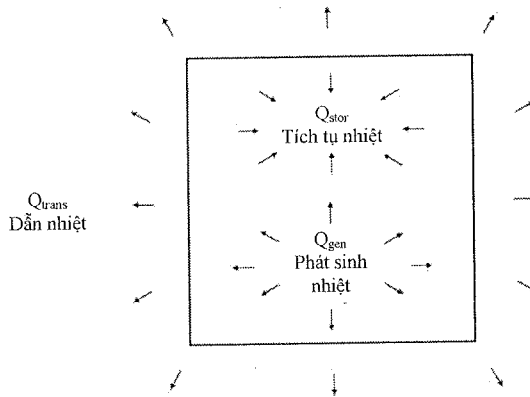
Trong đó, m là khối lượng, C_p là nhiệt dung riêng ở điều kiện áp suất không đổi, K là hệ số dẫn nhiệt và A là tiết diện truyền nhiệt.

Phương trình trên có thể viết lại như sau:

$$\tau \dot{T} + T = \frac{Q_{gen}}{KA} \quad (1.22)$$

Trong đó, τ là hằng số thời gian nhiệt và được định nghĩa như sau:

$$\tau = \frac{mc_p}{KA} = \left(\frac{\rho c_p}{K} \right) \left(\frac{V}{A} \right) \propto S \quad (1.23)$$



Hình 1.7. Sơ đồ biểu diễn hệ nhiệt gồm các quá trình phát sinh nhiệt, tích tụ nhiệt và dẫn nhiệt.

Hằng số thời gian nhiệt là đại lượng liên quan đến các cơ chế truyền nhiệt và tỷ số giữa thể tích và diện tích. Chúng ta nhận thấy rằng, hằng số thời gian nhiệt giảm tuyến tính theo S . Khi kích thước của hệ nhiệt được thu nhỏ, khả năng tích giữ nhiệt trong hệ giảm theo S^3 còn mức độ truyền dẫn nhiệt giảm theo S^2 , dẫn tới hằng số

thời gian nhiệt giảm tuyến tính theo S . Như vậy, đáp ứng nhiệt sẽ nhanh hơn đối với hệ nhiệt có kích thước vĩ mô so với hệ nhiệt có kích thước vi mô.

Các cơ chế nhiệt và dòng chất lưu thường được nghiên cứu trên cơ sở giải các phương trình phức tạp với nhiều thông số đặc trưng khác nhau. Tuy nhiên, trong nghiên cứu, tỷ số không thứ nguyên của các thông số đó thường được sử dụng để đánh giá trạng thái của hệ thống, chẳng hạn như số Biot, Bi . Số Biot được định nghĩa là tỷ số giữa hệ số truyền nhiệt đối lưu với hệ số dẫn nhiệt đối với vật rắn được đưa vào môi trường chất lỏng hoặc chất khí:

$$Bi = \frac{hL}{K} \propto S \quad (1.24)$$

Trong đó, h là hệ số truyền nhiệt đối lưu, L là độ dài đặc trưng và K là hệ số dẫn nhiệt. Số Biot, Bi , giảm tuyến tính theo S khi kích thước của hệ bị thu nhỏ.

Số Biot đặc trưng cho khả năng một vật có thể đạt trạng thái cân bằng nhiệt nhanh, ở điều kiện ứng suất nhiệt bên trong vật chưa được thiết lập. Chẳng hạn như, cục nước đá khi được nhúng vào cốc nước nóng sẽ bị nứt tức thời. Trường hợp $Bi < 1$, hệ số dẫn nhiệt nội của vật lớn hơn hệ số truyền nhiệt đối lưu của môi trường chất lỏng bao xung quanh. Điều này có nghĩa là sự hình thành gradient nhiệt và ứng suất bên trong vật là không như nhau.

Trong thực tế, các hệ chất khí hoặc chất lỏng còn được đặc trưng bởi đại lượng gọi là số Grashof, G_r . Số Grashof G_r được định nghĩa là tỷ số giữa lực đẩy Archimedes và lực nội ma sát chất lưu:

$$G_r = \frac{g\beta(T_w - T_\infty)L^3}{\nu^2} \propto S^3 \quad (1.25)$$

Trong đó, g là gia tốc trọng trường, β là hệ số giãn nở nhiệt của chất lỏng, ν là độ nhớt động học (kinematic viscosity). Đại lượng số Grashof biểu diễn sự tương quan giữa lực đẩy gây ra chuyển động đối lưu của chất lỏng và lực nội ma sát ngăn cản chuyển động đối lưu đó. Khi kích thước của hệ thu nhỏ, số G_r giảm theo S^3 . Điều này cho thấy, quá trình đối lưu tự nhiên sẽ trở nên kém hiệu quả khi kích thước của hệ giảm do chuyển vận của chất lỏng bị ngăn trở.

1.1.4. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ chất lỏng

Đối với hệ chất lỏng, phương trình Navier – Stokes thường được sử dụng để khảo sát tính chất cơ học của hệ. Các phương trình đó là phi tuyến và thường chứa nhiều loại lực như lực trọng trường, lực quán tính, lực nội ma sát và lực căng bề mặt. Sự khó khăn trong giải các phương trình đó đã dẫn tới sự cần thiết sử dụng các tỷ số không thứ nguyên của các đại lượng liên quan đến các cơ chế dòng chất lưu khác nhau đối với các hệ khác nhau. Để đánh giá hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với cơ học chất lỏng của các hệ thống MEMS, các đại lượng như số Reynolds, số Knudsen và số Weber thường được sử dụng.

Số Reynolds Re được định nghĩa là tỷ số không thứ nguyên liên quan đến các lực quán tính và lực nội ma sát trong hệ chất lỏng:

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} \propto S \quad (1.26)$$

Trong đó, ρ là mật độ chất lỏng, L là chiều dài đặc trưng, V là vận tốc dòng chất lỏng và μ là độ nhớt.

Số Reynolds, Re , thường được sử dụng để phân loại chế độ của dòng chất lỏng và chất khí. Dòng chất lỏng dạng lớp song song (Lamina) xảy ra khi Re có giá trị nhỏ hơn 2000. Khi đó phân bố vận tốc theo phương vuông góc với dòng chảy có dạng parabol. Như vậy, lực nội ma sát chiếm ưu thế trong dòng lamina. Dòng xoáy xảy ra khi $Re > 4000$. Trong trường hợp này, ảnh hưởng của lực quán tính và lực nội ma sát tới dòng chảy là không đáng kể so với ảnh hưởng của độ ráp vách ống dẫn chất lỏng. Vùng chuyển tiếp xảy ra khi $2000 < Re < 4000$. Trong trường hợp này, sự phân bố dòng chảy phụ thuộc vào độ ráp bề mặt kênh dẫn chất lỏng.

Khi thu nhỏ kích thước hệ chất lỏng, số Reynolds giảm theo S . Khi đó, lực nội ma sát sẽ chiếm ưu thế so với lực quán tính và chế độ dòng chất lỏng ở phạm vi vi mô có dạng lamina. Như vậy, trong trường hợp này các chất lỏng sẽ rất khó trộn được với nhau.

Số Knudsen (Kn) được định nghĩa là tỷ số giữa quãng đường tự do trung bình, λ và độ dài đặc trưng của dòng chất lưu, L :

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (1.27)$$

Số Knudsen được sử dụng là đại lượng đặc trưng cho chế độ dòng khí. Chúng ta biết rằng dòng khí thường xảy ra trong nhiều loại linh kiện MEMS như các linh kiện vi chấp hành, các cảm biến quán tính (cảm biến gia tốc, con quay vi cơ) cũng như trong các thiết bị công nghệ MEMS, chẳng hạn như lò phản ứng CVD. Trên cơ sở đại lượng số Knudsen, dòng khí có thể phân loại như sau:

- Trường hợp $Kn < 0,01$: dòng liên tục.
- Trường hợp $0,01 < Kn < 0,1$: dòng trượt.
- Trường hợp $0,1 < Kn < 10$: dòng chuyển tiếp.
- Trường hợp $Kn > 10$: dòng phân tử.

Chế độ dòng khí trong một số trường hợp thực tế được trình bày trong bảng 1.1.

Đối với trường hợp dòng khí kích thước rất nhỏ, thường xảy ra trong linh kiện MEMS, bề rộng dòng khí thường cỡ vài chục quãng đường tự do trung bình. Đối với trường hợp dòng khí trong ống kích thước lớn, đường kính của ống thường lớn hơn hàng nghìn lần quãng đường tự do trung bình. Trong trường hợp đầu đọc đĩa với khe hẹp có kích thước cỡ 15 nm, chế độ dòng khí có dạng dòng phân tử.

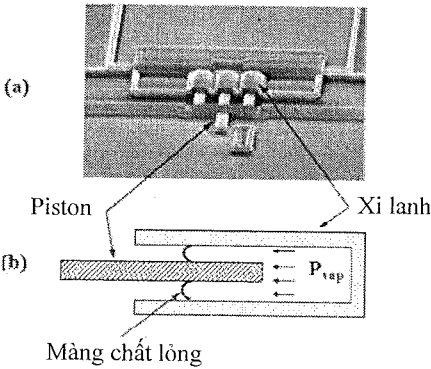
Số Weber, We , được định nghĩa là tỷ số giữa lực quán tính và sức căng bề mặt của hệ chất lỏng:

Bảng 1.1. Các thông số đặc trưng đối với dòng khí.

Đối tượng	Quãng đường tự do trung bình	Độ dài đặc trưng	Chế độ dòng khí
Ống dẫn chất lưu	~ 0,1 μm	> 1 mm	Liên tục
Linh kiện MEMS	~ 0,1 μm	2 μm	Trượt
Buồng CVD	~ 0,1 ÷ 100 μm	0,1 ÷ 2μm	Chuyển tiếp
Đầu đọc đĩa	65 nm	15 nm	Phân tử

$$We = \frac{\rho V^2 L}{\sigma} \propto S \tag{1.28}$$

Trong đó, ρ là mật độ, L là độ dài đặc trưng, V là vận tốc dòng chất lỏng và σ là sức căng bề mặt.



Hình 1.8. Động cơ “hơi nước” MEMS:
 (a) Ảnh chụp động cơ; (b) Sơ đồ nguyên lý cấu trúc của động cơ.
 (Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

Chúng ta nhận thấy rằng khi thu nhỏ kích thước đối với hệ chất lỏng, số Weber, We , giảm tuyến tính theo S . Như vậy khi thu nhỏ kích thước, ảnh hưởng của lực căng bề mặt tăng lên. Chẳng hạn như ảnh hưởng của lực căng bề mặt là rất đáng kể ở phạm vi vi mô được thể hiện ở hiện tượng kẹp dính. Hện tượng này thường xảy ra trong quá trình tách cấu trúc cơ trong công nghệ vi cơ bề mặt.

Trong công nghệ MEMS, lực căng bề mặt có thể được sử dụng hữu ích, chẳng hạn như để ghép các cấu trúc MEMS với nhau. Màng chất lỏng (meniscus) đã được sử dụng để bịt kín khoảng không gian giữa piston và ống dạng trụ/xi lanh (hình 1.8) trong động cơ hơi nước MEMS.

Ví dụ 1.2: Xét thanh dầm với cấu trúc được mô tả như trên Hình 1.9 có: chiều dài 100 μm ; chiều rộng 10 μm ; bề dày 2 μm ; khối lượng riêng $\rho = 2300 \text{ kg/m}^3$; hệ số căng bề mặt $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ và khoảng cách thanh dầm đến bề mặt đế $g = 2 \text{ }\mu\text{m}$.

(a) Đánh giá sự phân bố lực trọng trường và lực căng bề mặt trên một đơn vị độ dài của thanh dầm.

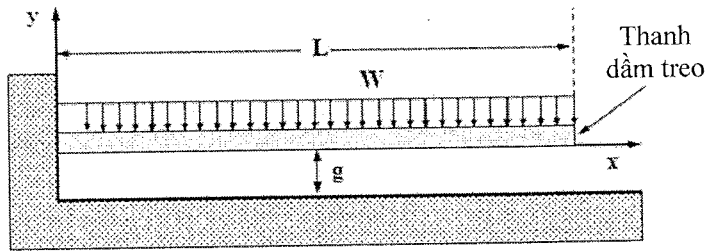
(b) Xác định điện áp cần thiết để tạo ra sự phân bố lực tĩnh điện có độ lớn tương tự lực căng bề mặt và trọng lực.

(c) Tìm mối quan hệ giữa các lực trên khi có sự thu nhỏ kích thước.

Lời giải:

(a) Sự phân bố của trọng lực trên một đơn vị độ dài:

$$F_{grav} = \frac{Ma_{grav}}{L} = \frac{\rho Va_{grav}}{L} = \frac{\rho Lta_{grav}}{L} = 4,5 \times 10^{-7} \text{ N} \quad (1.29)$$



Hình 1.9. Phân bố tải trên thanh dầm treo.

Sự phân bố của lực căng bề mặt trên một đơn vị độ dài:

$$F_{surf} = \frac{2L\gamma}{L} = 0,144 \text{ N} \quad (1.30)$$

(b) Sự phân bố lực tĩnh điện trên một đơn vị độ dài:

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon AV^2}{g^2} \frac{1}{L} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon (bL)V^2}{g^2} \frac{1}{L} \quad (1.31)$$

Điện áp cần thiết để tạo ra sự phân bố lực tĩnh điện trên một đơn vị độ dài tương đương với phân bố trọng lực và lực căng bề mặt trên một đơn vị độ dài là:

$$U = 0,2 \text{ V đối với trường hợp } F_{el} = F_{grav}$$

$$U = 114,1 \text{ V đối với trường hợp } F_{el} = F_{surf}$$

(c) Xét hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với ba đại lượng trên:

$$F_{grav} = \rho t b a_{grav} \propto S^2 \quad (1.32)$$

$$F_{surf} = \frac{2L\gamma}{L} \propto S^0 \quad (1.33)$$

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon A V^2}{g^2} \frac{1}{L} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon b V^2}{g^2} \propto S^{-1} \quad (1.34)$$

Như vậy, khi thu nhỏ kích thước chỉ có lực tĩnh điện tăng còn lực trọng trường và lực căng bề mặt đều giảm.

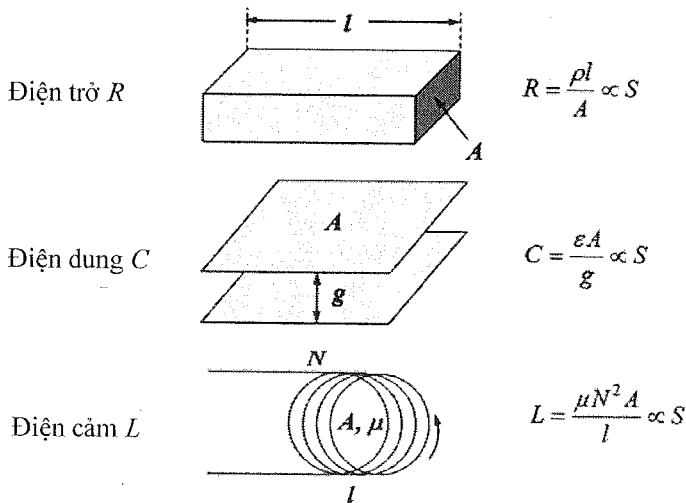
1.1.5. Hiệu ứng tỷ lệ kích thước đối với hệ mạch điện

Trong trường hợp hệ mạch điện, ta xem xét ảnh hưởng của hiệu ứng thu nhỏ kích thước tới các phần tử cơ bản của mạch điện như điện trở, tụ điện, cuộn cảm (hình 1.10) và các thành phần cường độ điện trường và từ trường liên quan.

Khi thu nhỏ đồng hình, giá trị của điện trở phụ thuộc vào hệ số thu nhỏ S theo quy luật $1/S$:

$$R = \rho \frac{l}{A} \propto \frac{1}{S} \quad (1.35)$$

Trong đó, ρ là điện trở suất, l là chiều dài và A là tiết diện. Như vậy, khi kích thước thu nhỏ, giá trị của điện trở tăng lên.



Hình 1.10. Hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với các phần tử mạch điện.

Trong trường hợp của tụ điện, khi thu nhỏ kích thước, điện dung giảm theo hệ số tỷ lệ S :

$$C = \varepsilon \frac{A}{g} \propto S \quad (1.36)$$

Trong đó, ε là hằng số điện môi, A là diện tích của bản cực và g là khoảng cách giữa hai bản cực của tụ điện.

Đối với trường hợp ống dây có N vòng, khi thu nhỏ kích thước, độ cảm ứng L giảm tuyến tính theo S :

$$L = \mu N \frac{A}{l} \propto S \quad (1.37)$$

Trong đó, μ là hằng số từ thẩm, A là tiết diện và l là chiều dài của ống dây.

Như vậy, khi thu nhỏ kích thước của các phần tử mạch điện, chúng ta thấy rằng điện dung và độ cảm ứng giảm tuyến tính theo S , còn điện trở tăng theo $1/S$.

Sự hiểu biết về hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với các phần tử của mạch điện là rất quan trọng trong thiết kế các linh kiện MEMS có chứa các mạch điện tổ hợp để xử lý tín hiệu. Trong ứng dụng, các mạch điện đó thường được tích hợp trên cùng một chip có chứa các cấu trúc cơ. Các linh kiện MEMS quán tính (cảm biến gia tốc, con quay vi cơ) có cấu hình bao gồm cấu trúc cơ là khối gia trọng được treo bởi thanh đàn và cấu trúc tụ có điện dung thay đổi tùy thuộc giá trị chuyển vị của khối gia trọng.

Hiệu ứng thu nhỏ kích thước của hệ mạch điện còn có ý nghĩa quan trọng trong thiết kế các bộ vi chấp hành MEMS. Chúng ta biết rằng, trong vùng kích thước vĩ mô, các thiết bị chấp hành kiểu điện từ thường chiếm ưu thế. Đối với trường hợp kích thước của thiết bị thu nhỏ lại xuống vùng kích thước MEMS, chúng ta cần xem xét đánh giá lại vai trò của điện từ trường trong các linh kiện vi chấp hành.

Để đánh giá khả năng hoạt động của linh kiện vi chấp hành, ta xét mật độ năng lượng điện trường của tụ điện.

Mật độ năng lượng của điện trường, w_{el} , tỷ lệ với bình phương cường độ điện trường E :

$$w_{el} = \frac{1}{2} ED = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2 \quad (1.38)$$

Trong đó, ε_0 là hằng số điện môi trong chân không. Trong trường hợp này, ta giả thiết môi trường giữa hai bản cực của tụ điện là không khí nên $\varepsilon_r = 1$. Năng lượng của điện trường được xác định bằng tích phân mật độ năng lượng theo thể tích:

$$W = \int w dV = w Ax \quad (1.39)$$

Trong đó A là diện tích của bản cực tụ và x là khoảng cách giữa hai bản cực tụ. Đối với trường hợp $w = \text{const}$, nghĩa là $E = \text{const}$, lực điện trường được xác định như sau:

$$F = -\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_Q = -wA = -\frac{\epsilon_0 E^2 A}{2} \quad (1.40)$$

Trong đó, Q là điện tích trên bản cực tụ và có giá trị không đổi. Trong trường hợp này, ta giả thiết cường độ điện trường gây bởi điện cực phẳng tỷ lệ với mật độ điện tích bề mặt Q/A .

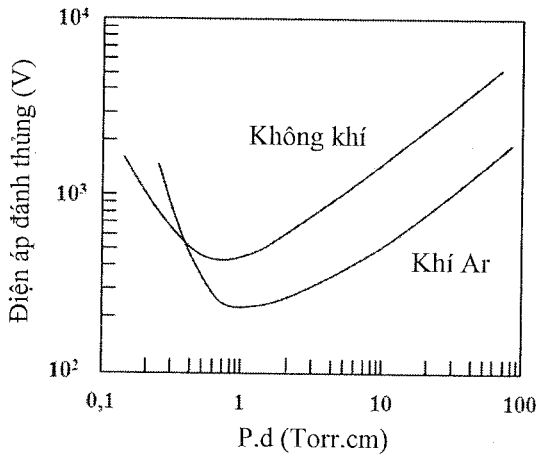
Khi thu nhỏ kích thước của tụ điện ở điều kiện mật độ năng lượng không đổi, nghĩa là $E = \text{const}$ hoặc $Q/A = \text{const}$, năng lượng điện trường giảm theo quy luật S^3 :

$$W_{el} = wAx \propto S^3 \quad (1.41)$$

Trong khi đó lực điện trường giảm theo S^2 :

$$F_{el} = -\frac{\epsilon_0 E^2 A}{2} \propto S^2 \quad (1.42)$$

Điện trường cực đại là điện trường có thể gây ra quá trình đánh thủng tĩnh điện. Quá trình đó xảy ra khi điện tử và các ion trong điện trường được tăng tốc để đạt mức năng lượng đủ cho quá trình ion hóa do va chạm và dẫn tới hiện tượng đánh thủng thác lũ. Khi đó, một dòng điện lớn sẽ hình thành đi qua vật liệu. Điện trường cực đại trong không khí phụ thuộc vào khoảng cách giữa hai bản cực của tụ điện.



Hình 1.11. Điện áp đánh thủng là hàm của áp suất P và khoảng cách giữa hai bản cực d của tụ điện phẳng trong không khí và Ar.

Hình 1.11 mô tả điện áp đánh thủng của tụ điện phẳng trong môi trường không khí và Ar là hàm của khoảng cách giữa hai bản cực và áp suất. Giá trị cực tiểu của điện áp đánh thủng xảy ra khi khoảng cách giữa hai bản cực cỡ quãng đường tự do trung bình của phân tử khí.

Đối với môi trường không khí ở điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn, điện trường có thể gây ra hiện tượng đánh thủng tĩnh điện trong khoảng khe hẹp giữa hai điện cực cỡ $10\text{ }\mu\text{m}$ có giá trị là $3 \cdot 10^6\text{ V/m}$.

Tương tự, ta xét hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với năng lượng từ trường và lực từ trường. Mật độ năng lượng từ trường, w_{mag} , tỷ lệ với bình phương cảm ứng từ B :

$$w_{mag} = \frac{1}{2}BH = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0} \quad (1.43)$$

Trong đó, μ_0 là hằng số từ thẩm trong chân không.

Cảm ứng từ B gây bởi dòng điện I đi qua ống dây được xác định như trong biểu thức sau:

$$B = \mu_0 \frac{n}{L} I \propto S \quad (1.44)$$

Trong đó, n là số vòng dây và L là chiều dài của ống dây. Khi thu nhỏ kích thước, do dòng điện tỷ lệ với tiết diện của dây dẫn, cảm ứng từ B giảm tuyến tính theo S .

Khi thu nhỏ kích thước, mật độ năng lượng từ trường sẽ giảm theo quy luật S^2 :

$$w_{mag} = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0} \propto S^2 \quad (1.45)$$

Như vậy, hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với năng lượng từ trường được mô tả như trong biểu thức sau:

$$W_{mag} = wV \propto S^5 \quad (1.46)$$

Trong đó V là thể tích.

Lực từ trường khi đó sẽ giảm theo quy luật sau:

$$F_{mag} \propto S^4 \quad (1.47)$$

Một kết luận quan trọng là khi thu nhỏ kích thước, lực từ trường ($F_{mag} \approx S^4$) sẽ giảm mạnh hơn nhiều so với lực điện trường ($F_{el} \approx S^2$). Thực tế cho thấy rằng, các linh kiện vi chấp hành MEMS chủ yếu được nghiên cứu thiết kế, chế tạo trên cơ sở sử dụng hiệu ứng tĩnh điện.

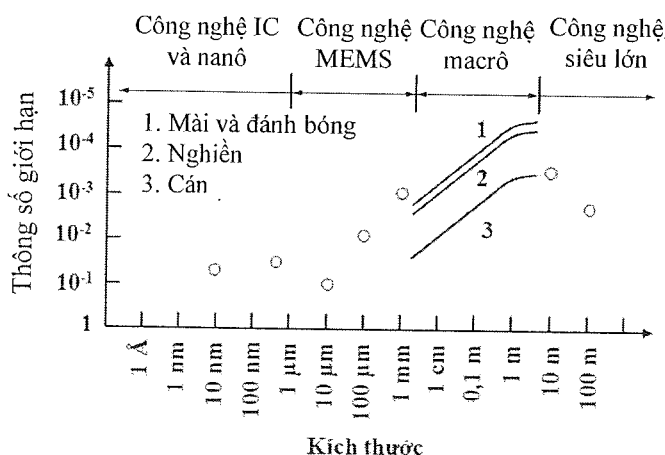
1.2. VẤN ĐỀ TỶ LỆ KÍCH THƯỚC ĐỐI VỚI CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO

Để đánh giá các vấn đề về công nghệ chế tạo đối với các linh kiện MEMS, chúng ta nên xem xét vấn đề đó một cách tổng thể đối với công nghệ chế tạo các cấu trúc có tỷ lệ kích thước khác nhau. Công nghệ chế tạo các cấu trúc với các tỷ lệ kích thước khác nhau được phân loại như sau: công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước siêu lớn; công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước macro; công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước micro (MEMS); công nghệ chế tạo các linh kiện vi điện tử; công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước nano.

Trong công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước siêu lớn, kích thước của sản phẩm thường có giá trị lớn hơn 15 m. Trong thực tế, các công trình thiết bị với kích thước siêu lớn có thể là các công trình dân dụng, tàu biển, máy bay,... Chế tạo các vật thể lớn như vậy đòi hỏi một lượng lớn các chủng loại vật liệu khác nhau như gỗ, kim loại và vật liệu composit.

Đối với công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước macrô, kích thước của sản phẩm thường có giá trị trong khoảng $2 \div 15$ m. Trong trường hợp này, nhiều quy trình công nghệ và các loại vật liệu khác nhau đã được ứng dụng. Các quy trình công nghệ đó đã được phát triển hoàn thiện và được ứng dụng khá linh hoạt. Thực tế cho thấy, có nhiều cách tiếp cận để có thể chế tạo một loại sản phẩm. Các sản phẩm liên quan trong công nghệ này thường bao gồm ô tô, động cơ máy bay, các loại máy bơm, thiết bị quang học,...

Công nghệ MEMS đã được ứng dụng để chế tạo các linh kiện có kích thước trong khoảng từ 1 μm đến 2 mm. Lĩnh vực công nghệ này mới được phát triển trong khoảng 40 năm và đã bắt đầu đưa ra các sản phẩm thương mại trong 20 năm trở lại đây. Các kỹ thuật công nghệ MEMS chính được xây dựng trên cơ sở công nghệ vi điện tử. Điều này lý giải tại sao quy trình công nghệ MEMS thường hạn chế hơn về số lượng so với công nghệ macrô. Vật liệu Si thường được sử dụng trong công nghệ vi cơ bề mặt và công nghệ vi cơ khối. Vật liệu mạ điện như Ni hay Cu đã được sử dụng trong công nghệ LIGA.



Hình 1.12. Độ chính xác đối với công nghệ chế tạo ứng với các tỷ lệ kích thước khác nhau.

Quy mô kích thước đối với linh kiện vi điện tử và vật liệu nano có giá trị nhỏ hơn 1 μm . Công nghệ vi điện tử đã được phát triển và ngày càng hoàn thiện trong hơn 50 năm qua. Trên cơ sở công nghệ vi điện tử, các linh kiện với kích thước cỡ 0,1 μm đã được nghiên cứu phát triển.

Để đánh giá khả năng chế tạo đối với một công nghệ, thông số giới hạn tương đối (relative tolerance) thường được sử dụng. Thông số này được định nghĩa là tỷ số giữa kích thước nhỏ nhất có thể chế tạo và kích thước của vật thể liên quan. Thông số giới hạn tương đối thể hiện mức độ chính xác của công nghệ được sử dụng để chế tạo các sản phẩm với kích thước xác định theo thiết kế.

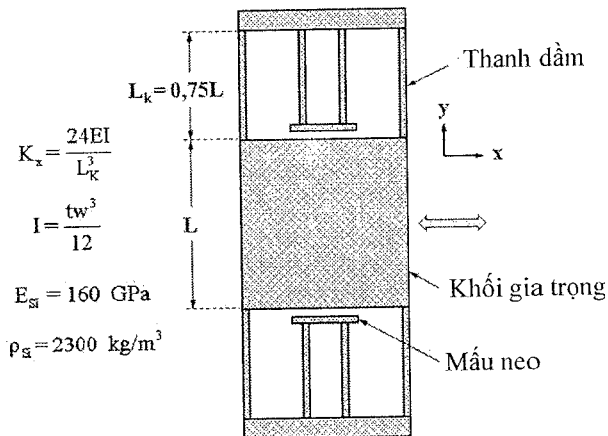
Mối tương quan giữa thông số giới hạn tương đối và kích thước được trình bày trên hình 1.12. Chúng ta thấy rằng, công nghệ chế tạo các sản phẩm kích thước macro có thông số giới hạn tương đối/độ chính xác nhỏ nhất. Công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước micrô có độ chính xác tương đương như đối với công nghệ chế tạo các cấu trúc kích thước rất lớn. Như vậy, linh kiện MEMS được chế tạo với độ chính xác tương đương với một ngôi nhà.

Đối với thiết kế và chế tạo linh kiện MEMS, một số vấn đề cần được quan tâm:

- Sự giới hạn đối với vật liệu.
- Sự hạn chế đối với quy trình công nghệ trong chế tạo linh kiện.
- Sự giảm độ chính xác đối với các linh kiện được chế tạo so với thiết kế.

BÀI TẬP

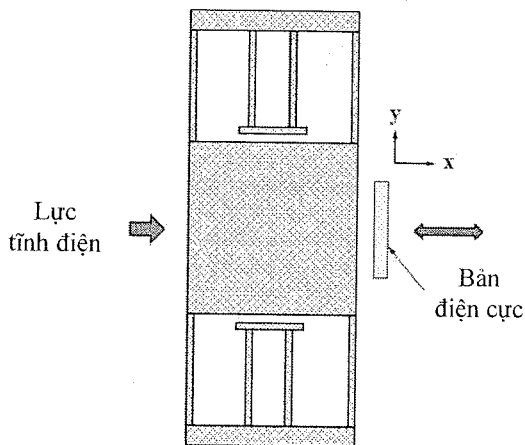
1.1. Nêu hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với các thông số của hệ cơ học: khối lượng, độ cứng và tần số cộng hưởng riêng.



Hình 1.13. Sơ đồ cấu trúc bộ cộng hưởng MEMS.

1.2. Xét bộ cộng hưởng dao động theo phương x (hình 1.13). Khối gia trọng trung tâm có bề dày 2,5 μm . Chiều rộng của dầm treo là 2 μm . Xác định tần số cộng hưởng riêng trong các trường hợp L có giá trị bằng 10 mm, 1 mm và 100 μm . Giả sử rằng, khối lượng của dầm treo có thể bỏ qua. Hãy đưa ra nhận xét về hiệu ứng thu nhỏ kích thước đối với tần số cộng hưởng riêng trong trường hợp này.

- 1.3. Xét hệ chuyển mạch cơ được kích thích bởi lực tĩnh điện (hình 1.14). Hệ được đóng ngắt với chu kỳ 0,1 ms. Xác định chiều dài thanh dầm treo phù hợp nhất trong số các chiều dài dầm treo được xét trong bài tập (1.2).
- 1.4. Xác định số Reynolds đối với dòng chảy qua kênh tiết diện vuông có chiều dài $L = 10 \text{ mm}$, 1 mm , $100 \text{ }\mu\text{m}$ và $10 \text{ }\mu\text{m}$.
- 1.5. Hãy tính số Knudsen và xác định chế độ dòng khí trong các trường hợp sau:
 - Đầu đọc đĩa từ với chiều cao “bay” bằng 10 nm . Giả sử quãng đường tự do trung bình của không khí được xác định ở điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn.



Hình 1.14. Sơ đồ cấu trúc bộ chuyển mạch MEMS.

- Dòng khí chảy trên cấu trúc MEMS có kích thước $2 \text{ }\mu\text{m}$ trong buồng phản ứng LPCVD. Quãng đường tự do trung bình của khí phản ứng có giá trị bằng $90 \text{ }\mu\text{m}$.
- 1.6. Nêu ảnh hưởng của sự tăng áp suất đối với quãng đường tự do trung bình và số Knudsen.
 - 1.7. Xác định số Reynolds và chế độ dòng trong các trường hợp sau:
 - Vi khuẩn có kích thước $2 \text{ }\mu\text{m}$ chuyển động trong nước với vận tốc $0,1 \text{ }\mu\text{m/s}$.
 - Dòng nước chảy trong ống đường kính 2 mm với vận tốc 20 nm/s .
 - Dòng nước chảy trong kênh dẫn kích thước $10 \text{ }\mu\text{m}$ với vận tốc $10 \text{ }\mu\text{m/s}$.
 - 1.8. Giải thích ảnh hưởng của tỷ số thể tích trên diện tích bề mặt tới đặc trưng nhiệt trong trường hợp kích thước của hệ bị thu nhỏ.

Chương 2

PHƯƠNG PHÁP KHẮC BỨC XẠ

Trong công nghệ vi điện tử cũng như công nghệ vi cơ điện tử MEMS, việc chế tạo linh kiện được bắt đầu trên cơ sở phương pháp khắc bức xạ. Trong phương pháp này, hình ảnh từ mặt nạ được chuyển lên lớp cảm bức xạ phủ trên bề mặt đế. Các hình ảnh trên mặt nạ phản ánh các phần khác nhau của vật chủ. Trong phần này, một số vấn đề của phương pháp khắc bức xạ như phương pháp quang khắc, phương pháp khắc tia X và phương pháp khắc chùm điện tử ứng dụng trong công nghệ vi cơ điện tử sẽ được đề cập.

2.1. PHƯƠNG PHÁP QUANG KHẮC

Trong phần này, các vấn đề liên quan tới phương pháp quang khắc như mặt nạ quang, chất cảm quang, quy trình quang khắc, kỹ thuật in tiếp xúc, kỹ thuật in cận tiếp xúc, kỹ thuật in chiếu quang và kỹ thuật tăng độ phân giải sẽ được trình bày.

2.1.1. Mặt nạ quang và chất cảm quang

a) Mặt nạ quang

Mặt nạ quang là công cụ cần thiết được sử dụng trong phương pháp quang khắc. Mặt nạ quang có cấu trúc bao gồm tấm phẳng bằng vật liệu trong suốt và các vùng chắn sáng bằng kim loại được phủ trên bề mặt của tấm đó.

Tấm mặt nạ quang sử dụng vật liệu thủy tinh sẽ cho ánh sáng vùng cận cực tím (near ultra-violet) truyền qua. Tấm mặt nạ quang sử dụng vật liệu thạch anh sẽ trong suốt đối với ánh sáng vùng cực tím sâu (deep ultra-violet).

Các vùng chắn sáng được chế tạo từ lớp kim loại, chẳng hạn như Cr với bề dày cỡ 80 nm, có chức năng chắn ánh sáng cực tím truyền qua.

Như vậy, mặt nạ quang thường bao gồm các vùng trong suốt và vùng không trong suốt đối với ánh sáng cực tím với bước sóng xác định ($\lambda \approx 0,2 \div 0,4 \mu\text{m}$). Những vùng đó liên quan đến ảnh topo của linh kiện cần được chuyển lên đế. Để chế tạo các linh kiện vi cơ điện tử, người ta thường phải dùng bộ mặt nạ quang gồm nhiều mặt nạ quang tùy theo độ phức tạp của linh kiện.

Chất lượng của mặt nạ quang phụ thuộc vào mật độ các khuyết tật xuất hiện trong quá trình chế tạo mặt nạ. Mặt khác, chất lượng của mặt nạ quang còn ảnh hưởng mạnh tới chất lượng của linh kiện được chế tạo. Trong công nghệ, hiệu suất chế tạo là một đặc trưng quan trọng liên quan đến tỷ số giữa số chip tốt và tổng số chip trên một phiến. Hiệu suất chế tạo, Y_f , giảm mạnh theo hàm mũ khi mật độ khuyết tật tăng:

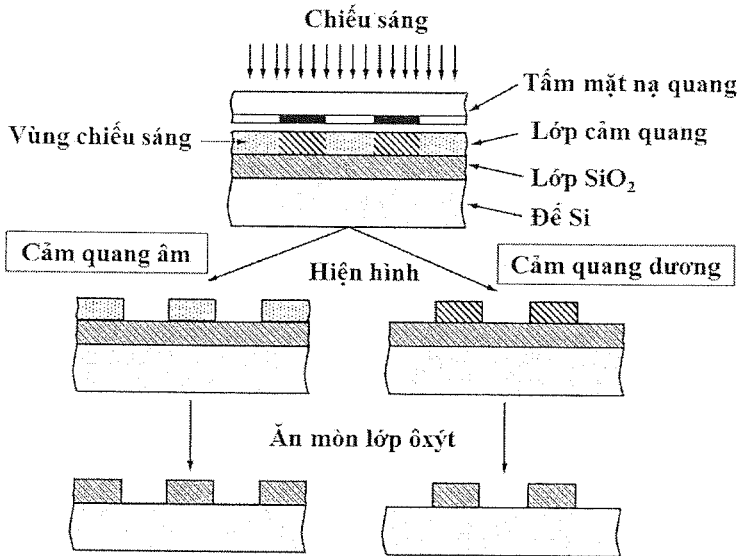
$$Y_f \cong \exp(-NM_dA) \quad (2.1)$$

Trong đó, M_d là mật độ trung bình các khuyết tật, A là diện tích của một chip và N là số các mức mật nơ sử dụng trong quy trình chế tạo. Ở đây chúng ta giả thiết rằng, mật độ khuyết tật có giá trị như nhau đối với tất cả các mức mật nơ.

b) Chất cảm quang

– Khái niệm chung

Chất cảm quang là các hợp chất có độ hòa tan thay đổi do quá trình quang hóa khi được chiếu ánh sáng với thành phần phổ nhất định.



Hình 2.1. Sơ đồ quy trình quang khắc sử dụng chất cảm quang dương và chất cảm quang âm.

Chất cảm quang được phân loại gồm chất cảm quang dương và chất cảm quang âm. Trong trường hợp chất cảm quang dương, phản ứng quang hóa xảy ra khi chiếu sáng làm yếu liên kết polyme do sự đứt gãy hay phân chia các sợi polyme. Sau khi chiếu sáng, chất cảm quang dương sẽ bị tan mạnh trong dung dịch hiện hình. Tốc độ tan của chất cảm quang dương bị chiếu sáng thường lớn hơn cỡ 10 lần so với chất cảm quang dương không bị chiếu sáng.

Trong trường hợp chất cảm quang âm, phản ứng quang hóa làm tăng cường độ bền vững của chuỗi polyme do có sự liên kết các chuỗi polyme với nhau. Như vậy, chất cảm quang âm bị chiếu sáng có độ hòa tan yếu trong dung môi. Sơ đồ quy trình quang khắc sử dụng chất cảm quang dương và chất cảm quang âm được trình bày trên hình 2.1.

Chúng ta xét trường hợp chất cảm quang dương. Đối với cảm quang dương một thành phần, vật liệu cảm quang thường được sử dụng là polymethylmethacrylate (PMMA). Đối với cảm quang dương hai thành phần, vật liệu cảm quang thường được sử dụng là DQN. Vật liệu cảm quang dương DQN bao gồm chất nhạy quang Diazoquinone Este (DQ) ($20 \div 50$ wt%) và chất nhựa Phenolic Novolak (N).

Vật liệu cảm quang PMMA bị chiếu sáng bởi ánh sáng cực tím có khả năng hòa tan trong dung dịch hiện hình do cơ chế đứt gãy chuỗi polyme. Độ nhạy cực đại của PMMA được xác định ứng với bước sóng 220 nm. Vật liệu cảm quang PMMA thường được chiếu sáng với liều chiếu lớn hơn 250 mJ/cm^2 với khoảng thời gian chiếu cỡ hàng chục phút. Đối với vật liệu PMMA khi được bổ sung thêm chất nhạy quang, chẳng hạn như *t*-butyl benzoic axit, độ hấp thụ phổ ánh sáng cực tím được tăng lên. Liều chiếu khi đó sẽ có giá trị thấp hơn, cỡ 150 mJ/cm^2 . Vật liệu PMMA cũng thường được sử dụng trong quang khắc tia X.

Chúng ta biết rằng, nhựa novolak (N) có thể hòa tan trong dung dịch kiềm. Tuy nhiên, nhựa novolak sẽ không bị hòa tan, nếu cho thêm cỡ $20 \div 50$ wt% DQ. Khi đó, DQ sẽ tạo phức với nhóm phenol của nhựa novolak dẫn tới hình thành chất DQN. Chất cảm quang DQN sẽ có khả năng hòa tan trong dung dịch hiện hình khi phản ứng quang hóa của DQ xảy ra. Nhựa novolak hấp thụ ánh sáng có bước sóng nhỏ hơn 300 nm. Vật liệu DQN hấp thụ ánh sáng có bước sóng lân cận 400 nm. Như vậy, ánh sáng ứng với vạch phổ đèn thủy ngân 365 nm, 405 nm và 435 nm có thể được sử dụng để chiếu sáng DQN.

Phần lớn các chất cảm quang dương có thể hòa tan trong dung dịch kiềm. Các dung dịch hiện hình đối với cảm quang dương thường được sử dụng như KOH, TMAH (Tetramethylammonium hydroxide) và ketone.

Tiếp theo, ta xét trường hợp cảm quang âm. Chúng ta thấy rằng, cảm quang âm trở nên khó bị hòa tan trong dung dịch hiện hình khi bị chiếu sáng do hiện tượng kết nối các chuỗi polyme với nhau, hay còn gọi là quá trình polyme hóa. Vật liệu cảm quang âm có hai thành phần, thường bao gồm chất nhạy quang bisarylazide và nhựa cyclized polycis-isoprene. Chất nhạy quang bisarylazide khi mất nitơ sẽ tạo ra chất nitrene ($R - N:$) có độ hoạt hóa cao do quang phân. Chất trung gian nitrene là tác nhân dẫn tới hiện tượng kết nối các chuỗi polyme, hay còn gọi là quá trình polyme hóa chất cảm quang. Mặt khác, quá trình oxy hóa chất cảm quang xảy ra do có sự hiện diện của oxy trong polyme hoặc môi trường xung quanh. Quá trình đó sẽ cạnh tranh với quá trình polyme hóa. Kết quả là, quá trình polyme hóa có thể bị cản trở bởi quá trình suy giảm kết nối chuỗi polyme do sự giảm bớt lượng nitrene gây bởi oxy. Hai phản ứng có tính cạnh tranh đó là nhược điểm của chất cảm quang âm. Để giảm thiểu ảnh hưởng của phản ứng oxy hóa, quá trình chiếu sáng cần được tiến hành trong môi trường chỉ chứa khí nitơ. Một nhược điểm khác của chất cảm quang âm là độ phân giải bị giới hạn bởi bề dày màng. Khi ánh sáng chiếu lên lớp cảm quang, quá trình polyme hóa xảy ra bắt đầu từ trên bề mặt. Khi đó, ánh sáng cần được chiếu quá liều để chất cảm quang

ở sát để không bị hòa tan trong dung dịch hiện hình. Như vậy, lớp cảm quang âm càng dày, độ chiếu quá liều cần thiết càng lớn để quá trình polyme hóa có thể xảy ra trong toàn mẫu. Điều này dẫn tới hiện tượng bức xạ bị tán xạ mạnh. Chính sự tán xạ đó lại làm giảm độ phân giải.

Do ảnh hưởng của sự trương nở trong quá trình hiện hình, độ phân giải đối với quang khắc cảm quang âm thường có giá trị cỡ $2 \div 3 \mu\text{m}$. Trong khi đó, độ phân giải đối với quang khắc cảm quang dương có giá trị nhỏ hơn, cỡ $0,5 \mu\text{m}$. Để tăng cường độ phân giải đối với quang khắc cảm quang âm, người ta thường sử dụng lớp cảm quang mỏng. Tuy nhiên, lớp cảm quang quá mỏng sẽ đối mặt với vấn đề xuất hiện các sai hỏng, chẳng hạn như sự hình thành các lỗ thủng trong lớp cảm quang.

Các chất cảm quang âm nói chung có độ dính bám tốt với đế. Mặt khác, các chất cảm quang âm có thể chống chịu tốt trong dung dịch axit và dung dịch kiềm cũng như các tác nhân ôxy hóa. So với chất cảm quang dương, chất cảm quang âm có độ nhạy cao hơn nhưng lại có độ tương phản thấp hơn.

Đối với chất cảm quang âm, dung môi thường được sử dụng là xylene và một số loại dung môi hữu cơ thích hợp khác. Dung môi hữu cơ thường độc hại hơn so với dung môi nước và có xu hướng ngày càng ít sử dụng trong công nghiệp. Như vậy, quang khắc cảm quang dương sẽ có lợi điểm do sử dụng dung môi là nước. Tuy nhiên, chất cảm quang âm vẫn đang được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp chế tạo linh kiện bởi có giá thành rẻ hơn so với cảm quang dương. Một số loại chất cảm quang thông dụng được trình bày trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Một số chất cảm quang.

<i>Chất cảm quang</i>	<i>Loại cảm quang</i>	<i>Độ nhạy</i>
Kodak 747	Âm	9 mJ/cm^2
AZ-1350j	Dương	90 mJ/cm^2
Kodak KTFR	Âm	9 mJ/cm^2
PR 102	Dương	140 mJ/cm^2
COP	Âm	175 mJ/cm^2
PBS	Dương	95 mJ/cm^2
PMMA	Dương	1000 mJ/cm^2

– Các thông số đặc trưng

Các chất cảm quang thường được đánh giá dựa trên các thông số như hiệu suất lượng tử quang hóa, độ phân giải, độ tương phản và phân bố bức xạ.

+ *Hiệu suất lượng tử quang hóa*

Hiệu suất lượng tử quang hóa hay độ nhạy riêng, ϕ , của chất cảm quang được định nghĩa là tỷ số của số các “sự kiện” bị gây bởi sự tương tác của photon với chất cảm quang trên tổng số photon bị hấp thụ:

$$\Phi = \frac{S_k}{N} \quad (2.2)$$

Trong đó, S_k là số các “sự kiện” gây bởi hấp thụ photon trong lớp cảm quang, N là số photon bị hấp thụ.

Đối với chất cảm quang hai thành phần, hiệu suất lượng tử quang hóa được xác định là tỷ số các phân tử có sự thay đổi hóa tính trên số các photon hấp thụ cần thiết để gây ra sự chuyển đổi trên. Hiệu suất lượng tử đối với chất diazonaphthoquinone có giá trị cỡ $0,2 \div 0,3$.

Đối với chất cảm quang một thành phần, chuỗi polyme có thể đứt phân đoạn hoặc kết nối mà không đòi hỏi chất nhạy quang hấp thụ ánh sáng. Trong trường hợp này, thông số G thường được sử dụng. Thông số G được định nghĩa là số các đứt gãy hoặc số các liên kết của chuỗi polyme xảy ra khi hấp thụ năng lượng quang 100 eV:

$$G = \frac{R_L}{100 \text{ eV}} \quad (2.3)$$

Trong đó, R_L là số đứt gãy hoặc số liên kết đối với chuỗi polyme.

Đối với các phản ứng liên quan đến sự đứt gãy chuỗi polyme, người ta thường sử dụng ký hiệu $G(s)$. Trong trường hợp phản ứng liên quan tới sự liên kết chuỗi polyme, ký hiệu $G(x)$ được sử dụng.

Đối với chất cảm quang dương một thành phần PMMA hoặc polyolefin sulfone, $G(s)$ có giá trị tương ứng là 1,3 và 10.

Đối với chất cảm quang âm một thành phần polyethylene và loại polyme chứa nhóm oxirane, $G(x)$ có giá trị tương ứng là 0,1 và 10.

+ *Độ phân giải*

Độ phân giải của chất cảm quang, R , được định nghĩa là số đường khắc có cùng chiều rộng l có thể nhận được rõ trên 1 mm bề mặt lớp cảm quang sau khi tiến hành quang khắc:

$$R = \frac{1}{2l} \quad (2.4)$$

Chú ý rằng, khoảng cách tối thiểu giữa các đường khắc chính bằng độ rộng đường khắc.

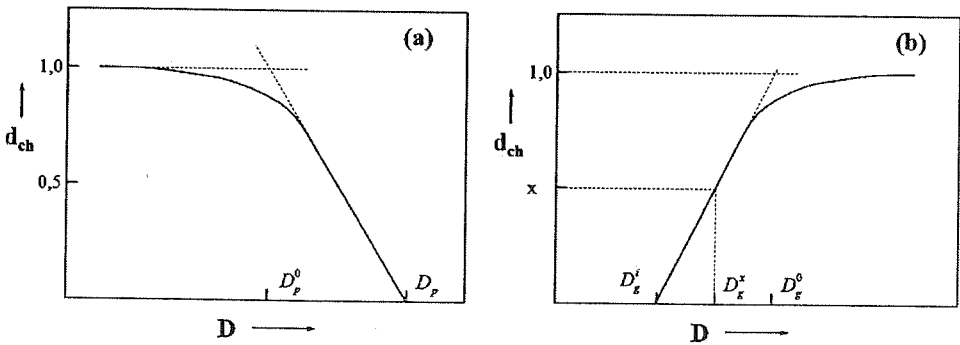
Hiện nay, khái niệm độ phân giải có thể được hiểu là chiều rộng nhỏ nhất của đường khắc hoặc khoảng cách nhỏ nhất giữa các đường khắc có thể nhận được sau quá trình quang khắc.

+ *Độ tương phản*

Độ tương phản ảnh hưởng trực tiếp tới độ phân giải của chất cảm quang. Trong trường hợp chất cảm quang dương, độ tương phản liên quan tới tốc độ đứt gãy chuỗi polyme và tốc độ thay đổi độ hòa tan. Độ tương phản của chất cảm quang dương, γ_p , được xác định như trong biểu thức sau:

$$\gamma_p = \frac{1}{(\log D_p - \log D_p^0)} = \left[\log \frac{D_p}{D_p^0} \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Trong đó, D_p là liều chiếu tới hạn cần thiết để lớp cảm quang được loại bỏ hoàn toàn, hay là sự hòa tan hoàn toàn của vùng bị chiếu sáng sau khi hiện hình, D_p^0 là liều chiếu ở thời điểm ban đầu của mẫu bị chiếu xạ. Đại lượng D_p còn được gọi là độ nhạy quang khắc (lithographic sensitivity). Đại lượng D_p được xác định trên cơ sở đáp ứng bề dày chuẩn hóa d_{ch} của lớp cảm quang là hàm của logarit liều chiếu D sau khi hiện hình (hình 2.2a).



Hình 2.2. Đồ thị đáp ứng bề dày chuẩn hóa d_{ch} của lớp cảm quang là hàm của logarit liều chiếu D sau khi hiện hình:
(a) Cảm quang dương; (b) Cảm quang âm.

Khi liều chiếu có giá trị nhỏ hơn D_p nhưng lớn hơn D_p^0 , chúng ta có quá trình hiện hình “cường bức”. Trong trường hợp này, chất hiện hình sẽ tương tác với chất cảm quang dẫn tới làm giảm bề dày của lớp cảm quang.

Trong trường hợp cảm quang âm, độ tương phản liên quan đến tốc độ kết nối các chuỗi polyme ở điều kiện liều chiếu đầu vào không đổi. Độ tương phản của chất cảm quang âm, γ_n , được xác định như trong biểu thức sau:

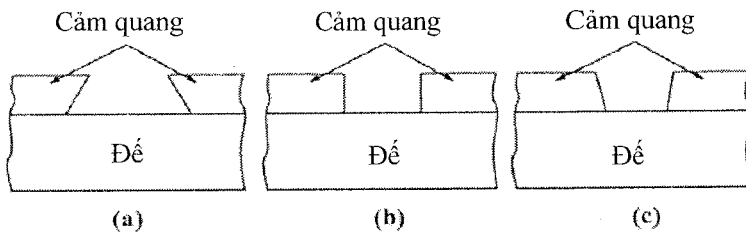
$$\gamma_n = \frac{1}{(\log D_g^0 - \log D_g^i)} = \left[\log \frac{D_g^0}{D_g^i} \right]^{-1} \quad (2.6)$$

Trong đó, D_g^i là liều chiếu tới hạn để quá trình gel hóa bắt đầu xảy ra (hình 2.2b), D_g^0 là liều chiếu cần thiết để polyme hóa hoàn toàn lớp cảm quang.

So với chất cảm quang có độ tương phản thấp, chất cảm quang có độ tương phản cao sẽ có độ phân giải tốt hơn. Chúng ta thấy rằng, chất cảm quang có độ tương phản cao sẽ có phân bố vách đứng tốt hơn. Độ phân giải liên quan đến số đường khắc trên 1 mm. Đường khắc đó được xác định trên cơ sở chiều cao của vách so với mặt phẳng phân biên giữa đế và lớp cảm quang. Khi đó, phân bố vách của chất cảm quang có dạng xiên sẽ dẫn tới sự giảm độ chính xác đối với việc xác định số đường.

+ Phân bố bức xạ

Khi chiếu lớp cảm quang bằng ánh sáng cực tím, không phải tất cả các photon đều tới và đập vuông góc với bề mặt lớp cảm quang. Quá trình tán xạ ở phân biên đế và lớp cảm quang có thể gây ra sự mở rộng vùng cảm quang bị chiếu sáng. Dạng hình học của cấu trúc nhận được trong chất cảm quang dương sau khi hiện hình được trình bày trên hình 2.3.



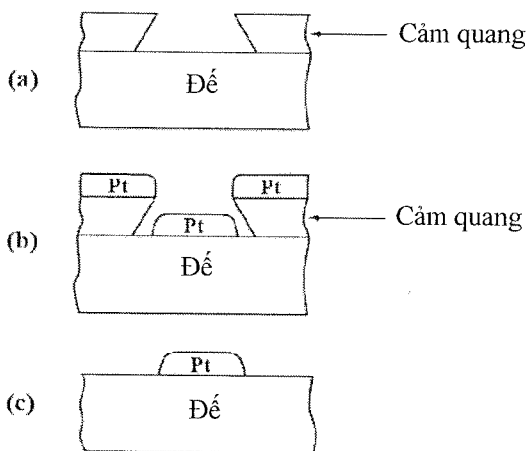
Hình 2.3. Cấu trúc hình học vùng cảm quang dương bị chiếu sáng sau khi hiện hình:

- (a) Chiếu sáng quá liều và tốc độ hiện hình nhanh;
- (b) Chiếu sáng và tốc độ hiện hình phù hợp;
- (c) Chiếu sáng liều thấp và tốc độ hiện hình chậm.

Trong trường hợp chiếu quá liều, vùng cảm quang dương bị chiếu sáng tùy thuộc vào mode hiện hình có thể dẫn tới hiện tượng cấu hình có dạng bị “cắt quá” (overcut) khi quá trình hiện hình diễn ra với tốc độ nhanh. Trong trường hợp này, tỷ số tốc độ hiện hình của vùng cảm quang bị chiếu sáng, R , trên tốc độ hiện hình của vùng cảm quang không bị chiếu sáng, R_0 , có giá trị lớn hơn 10. Trong trường hợp tỷ số R/R_0 có giá trị trong khoảng $5 \div 10$ và với liều chiếu phù hợp, vùng cảm quang bị chiếu sáng sau khi hiện hình có kích thước đúng với kích thước ảnh topo trên mặt nạ quang. Cấu hình thu được trong lớp cảm quang hoàn toàn đáp ứng đúng như thiết kế. Trong trường

hợp liệu chiếu thấp và tỷ số $R/R_0 < 5$, vùng cảm quang bị chiếu sáng sau khi hiện hình sẽ có đáy ở phân biên với đế bị thu nhỏ.

Dạng cấu hình bị “cắt quá” hình thành trong lớp cảm quang sau hiện hình có thể được sử dụng trong kỹ thuật lift-off. Kỹ thuật lift-off thường được sử dụng để tạo cấu kiện (điện cực) đối với kim loại không bị ăn mòn ướt, chẳng hạn như Pt. Quy trình các bước công nghệ thực hiện trong kỹ thuật lift-off được trình bày trên hình 2.4.



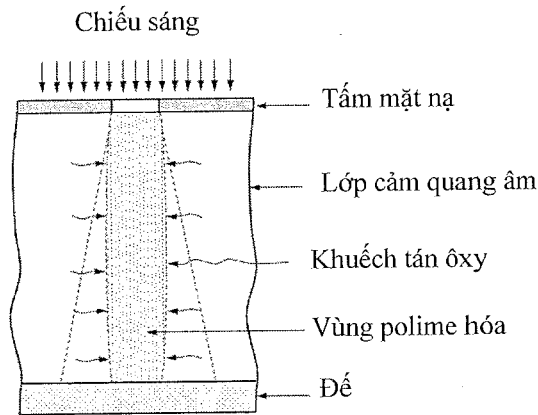
Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý quy trình kỹ thuật lift-off:

(a) Tạo cấu hình “cắt quá” trong lớp cảm quang dương;
(b) Phủ màng kim loại Pt; (c) Tẩy bỏ lớp cảm quang.

Trong quy trình đó, lớp cảm quang có vai trò là lớp “hy sinh” và dung môi được sử dụng để hòa tan chất cảm quang được phân bố ở dưới lớp kim loại. Dạng cấu hình của chất cảm quang thích hợp cho quá trình lift-off thường nhận được bằng cách chiếu ánh sáng với liều chiếu cao. Khi đó, quá trình hấp thụ bức xạ chiếm phần chủ đạo và photon sẽ phản xạ mạnh ở phân biên đế và lớp cảm quang. Điều này làm mở rộng vùng cảm quang bị tác động bởi bức xạ và dẫn tới hình thành cấu hình trong lớp cảm quang có dạng “hàm ếch”, hay cấu hình bị “cắt quá”. Dạng cấu hình này trong lớp cảm quang sẽ tạo điều kiện tốt cho quá trình lift-off do lớp kim loại phủ lên cấu hình bị “cắt quá” sẽ bị gián đoạn bởi cấu trúc “hàm ếch”.

Trong trường hợp cảm quang âm, vùng bị chiếu xạ không bị hòa tan và còn có hiện tượng bị trương phồng (swelling) sau khi hiện hình. Cấu hình của vùng bị chiếu sáng đó hầu như không phụ thuộc vào quá trình hiện hình. Điều này có nghĩa là, vùng bị chiếu xạ trong cảm quang âm hầu như không bị hòa tan, còn vùng bị chiếu xạ sẽ hòa tan hoàn toàn trong dung dịch hiện hình. Trong trường hợp cảm quang âm, hiện tượng trương phồng là một sự hạn chế trong việc sử dụng loại cảm quang này để chế tạo linh kiện có các cấu trúc nhỏ hơn $3\ \mu\text{m}$.

Đối với cảm quang âm, ôxy có thể ngăn cản quá trình kết nối polyme và dẫn tới làm tăng cường độ phân giải. Điều này được lý giải là, sự khuếch tán ngang của ôxy từ vùng không bị chiếu sáng đến vùng bị chiếu sáng dẫn tới sự thu nhỏ vùng polyme hóa do chiếu sáng (hình 2.5). Như vậy, hiện tượng khuếch tán ôxy sẽ làm tăng độ phân giải đối với quá trình quang khắc sử dụng chất cảm quang âm.



Hình 2.5. Khuếch tán ôxy làm tăng cường độ phân giải trong quang khắc cảm quang âm.

2.1.2. Các bước chính trong quang khắc

Quy trình quang khắc (hình 2.6) thường bao gồm các bước chính: xử lý đế có phủ lớp SiO_2 ; quay phủ lớp cảm quang; chiếu sáng; hiện hình; khắc lớp SiO_2 ; tẩy lớp cảm quang.

a) Xử lý đế

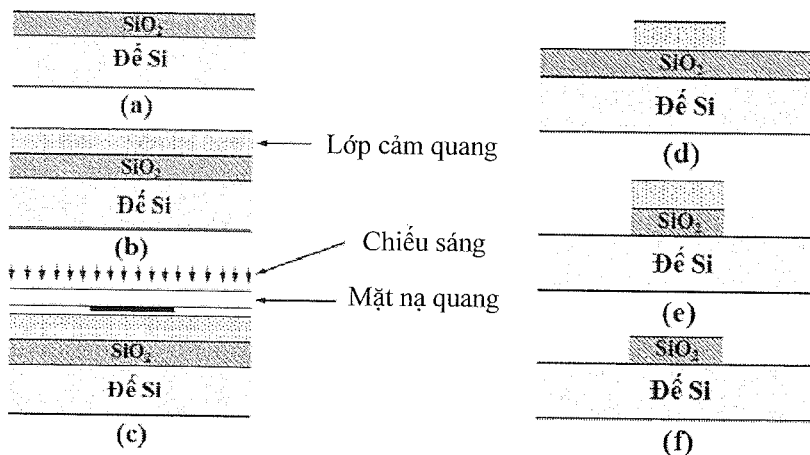
Quá trình xử lý đế là quá trình làm sạch bề mặt đế nhằm loại bỏ các vết dầu mỡ, các hạt bụi và các vết bẩn dung môi (methyl alcohol, acetone, trichloroethylene, isopropyl alcohol,...). Quá trình này ảnh hưởng rất lớn tới độ dính bám của lớp cảm quang lên bề mặt đế. Người ta đã sử dụng một số kỹ thuật để làm sạch đế như:

- Kỹ thuật ướt: Các quy trình làm sạch RCA1 và RCA2 trên cơ sở sử dụng hỗn hợp H_2O_2 (hydrogen peroxide) với các axit hoặc kiềm và sau đó rửa trong nước khử ion (DI water).
- Kỹ thuật nhiệt: Sấy trong môi trường ôxy hoặc chân không ở nhiệt độ 1000°C .
- Kỹ thuật plasma: Làm sạch trong môi trường plasma khí Freon và có thể trộn thêm khí O_2 .
- Kỹ thuật rung siêu âm.
- Kỹ thuật làm sạch siêu tới hạn (supercritical cleaning).

Quy trình làm sạch ướt RCA1 và RCA2 được thực hiện như sau:

– RCA1: Pha NH_3 (dung dịch 25%) vào nước khử ion theo tỷ lệ 1:5; đun sôi dung dịch và bổ sung H_2O_2 theo tỷ lệ 1:10. Nhúng phiến vào trong dung dịch trên trong khoảng thời gian 10 phút. Việc thực hiện quy trình này cho phép loại bỏ các chất bẩn hữu cơ.

– RCA2: Pha axit HCl vào nước khử ion theo tỷ lệ 1:6; đun sôi dung dịch và bổ sung H_2O_2 theo tỷ lệ 1:10. Nhúng phiến vào trong dung dịch trên trong khoảng thời gian là 10 phút. Quy trình này được sử dụng để loại bỏ các ion kim loại.



Hình 2.6. Sơ đồ các bước chính trong quy trình quang khắc:

(a) Để được phủ lớp SiO_2 ; (b) Quay phủ lớp cảm quang; (c) Chiếu sáng; (d) Hiện hình; (e) Khắc lớp SiO_2 ; (f) Tẩy lớp cảm quang.

Hai quy trình làm sạch trên đều để lại lớp ôxit trên đế Si. Để tiến hành ăn mòn Si trong bước tiếp theo, chúng ta cần loại bỏ lớp ôxit đó bằng cách nhúng mẫu vào dung dịch HF 1% trong một khoảng thời gian ngắn. Trong quá trình công nghệ, nước sẽ phủ dần trải trên đế có lớp SiO_2 (hydrophilic) và co cụm lại trên bề mặt đế Si (hydrophobic). Cơ chế trên thường được sử dụng để đánh giá sự tẩy bỏ hoàn toàn lớp SiO_2 trên đế Si.

Kỹ thuật làm sạch siêu tới hạn sử dụng CO_2 thường được áp dụng đối với trường hợp làm sạch các cấu trúc kích thước vi mô, đặc biệt là trong công nghệ vi cơ bề mặt. Trong quá trình làm sạch bằng kỹ thuật ướt, các vi cấu trúc cơ mỏng thường có xu hướng bị dính lại với nhau hoặc với đế do sức căng bề mặt. Khi đó, quá trình xử lý mẫu trên cơ sở kỹ thuật siêu tới hạn CO_2 sẽ hạn chế ảnh hưởng của sức căng bề mặt tới các cấu trúc vi cơ được chế tạo bởi phân biên giữa pha lỏng và pha hơi được loại trừ.

Các đế chứa lớp kim loại như Al, Cr, Au,..., thường được xử lý làm sạch trong hơi trichloroethylene.

b) Quay phủ chất cảm quang và sấy sơ bộ

Trước khi quay phủ chất cảm quang, phiến silic thường được ôxy hóa (phương pháp ôxy hóa khô hoặc ôxy hóa ẩm) nhằm tạo ra lớp ôxit silic SiO_2 mỏng trên bề mặt của đế Si (hình 2.6). Lớp ôxit silic có thể được sử dụng như lớp bảo vệ trong các quá trình ăn mòn ướt hoặc khuếch tán tiếp theo. Để tiến hành quang khắc, một lớp mỏng polyme hữu cơ nhạy quang, chất cảm quang nhạy với bức xạ tử ngoại, được phủ lên bề mặt lớp ôxit trên đế Si trên cơ sở thiết bị quay phủ (spinner). Trong quá trình công nghệ, để được giữ trên bộ đồ của thiết bị quay phủ bằng chân không.

Chất cảm quang có tính chất nhạy bức xạ và bền vững trong các dung môi như axit và kiềm. Chất cảm quang có vai trò như lớp bảo vệ cho bề mặt mẫu tránh bị tác dụng của các dung dịch hóa học.

Để tạo lớp cảm quang có sự đồng đều, để được quay với vận tốc có giá trị trong khoảng $1500 \div 8000$ vòng/phút, tùy thuộc vào độ nhớt của chất cảm quang và bề dày lớp cảm quang cần có. Bề dày của lớp cảm quang, T , phụ thuộc vào tốc độ quay, nồng độ dung dịch và độ nhớt và được xác định như trong biểu thức thực nghiệm sau:

$$T = \frac{KC^\beta \eta^\gamma}{\omega^\alpha} \quad (2.7)$$

Trong đó, K là hằng số, C là nồng độ, η là độ nhớt và ω là vận tốc góc.

Trên cơ sở biểu thức trên, nếu biết các tham số α , β và γ , chúng ta có thể dự kiến được bề dày của lớp cảm quang có nồng độ và độ nhớt khác nhau. Bước quay phủ chất cảm quang ảnh hưởng mạnh tới chất lượng của quá trình quang khắc. Chất lượng của lớp cảm quang tốt sẽ giảm thiểu mật độ sai hỏng của các chi tiết cấu trúc cần chuyển lên phiến. Người ta thấy rằng, độ đồng đều bề dày của lớp cảm quang cho các lần quang khắc cần có giá trị cỡ $\pm 10\%$ để đảm bảo cho tính lặp lại của các thông số kỹ thuật đối với bước hiện hình tiếp theo.

Sau khi quay phủ, lớp cảm quang thường vẫn còn chứa chất dung môi với lượng có thể lên đến 15%. Mặt khác, ứng suất dư cũng có thể vẫn tồn tại trong lớp cảm quang. Khi đó, để loại bỏ dung môi cũng như ứng suất dư trong lớp cảm quang, người ta thường tiến hành bước nung sơ bộ ở nhiệt độ $75 \div 100$ °C trong khoảng thời gian 10 phút. Quá trình nung sơ bộ cũng làm tăng cường sự dính bám của lớp cảm quang với bề mặt đế.

c) Chiếu sáng

Sau khi nung sơ bộ, mẫu được tiến hành chiếu sáng trên cơ sở sử dụng thiết bị quang khắc (mask agliner) có độ phân giải $3 \div 5$ μm . Đối với bước chiếu sáng, người ta thường dùng đèn bức xạ ánh sáng cực tím UV. Ánh sáng được chiếu qua mặt nạ quang và đi tới lớp cảm quang phủ trên đế. Mục đích của bước chiếu sáng là tạo ảnh ẩn trên lớp cảm quang tương ứng với ảnh topo của cấu trúc linh kiện trên mặt nạ quang.

Trong kỹ thuật quang khắc, bước sóng của nguồn sáng được sử dụng để chiếu lên mẫu có giá trị phân bố trong khoảng từ vùng cực tím sâu (deep ultraviolet – DUV), $150 \div 300$ nm, đến vùng cận cực tím, $350 \div 500$ nm. Trong vùng cận cực tím, người ta thường sử dụng vạch phổ g ($\lambda = 436$ nm) hoặc vạch phổ i ($\lambda = 365$ nm) của bức xạ đèn thủy ngân. Chúng ta biết rằng, độ sáng ứng với nguồn sáng có bước sóng ngắn sẽ thấp hơn so với độ sáng ứng với nguồn sáng có bước sóng dài. Ngoài ra, việc sử dụng thấu kính cũng làm giảm hiệu suất của hệ chiếu sáng. Như vậy, đối với nguồn sáng ứng với bước sóng ngắn hơn, chúng ta thấy rằng, vật liệu cảm quang cần có độ nhạy cao hơn.

Liều chiếu hay năng lượng quang (J/cm^2), D , tới bề mặt của lớp cảm quang được định nghĩa là tích của mật độ ánh sáng tới (W/cm^2) với thời gian chiếu sáng (s). Bức xạ sẽ gây ra phản ứng hóa học trong phần được chiếu sáng của lớp cảm quang, dẫn tới sự thay đổi độ hòa tan của chất polyme trong dung môi một cách trực tiếp hoặc gián tiếp thông qua chất nhạy quang.

d) Hiện hình

Sau khi chiếu sáng, quá trình hiện hình được thực hiện để chuyển ảnh ẩn trong lớp cảm quang được hình thành trong bước chiếu sáng thành ảnh nổi (relief image) do các vùng không cần thiết đã được tẩy bỏ. Đối với trường hợp cảm quang dương, phần cảm quang bị loại bỏ là phần được chiếu sáng. Ngược lại, đối với trường hợp cảm quang âm, phần bị loại bỏ là phần không được chiếu sáng. Quá trình hiện hình liên quan đến sự hòa tan có tính chọn lọc đối với các chất cảm quang. Các cấu trúc được tạo ra trong lớp cảm quang sau quá trình hiện hình có vai trò như lớp bảo vệ trên để cho các bước công nghệ tiếp theo.

Quá trình hiện hình đối với cảm quang âm liên quan tới cơ chế hòa tan vùng vật liệu polyme không bị chiếu sáng. Vì vậy, dung dịch hiện hình là các chất hòa tan polyme như tricloetylen, clobexon. Trong trường hợp cảm quang âm, chất lượng của các chi tiết cấu trúc nhận được trong lớp cảm quang hầu như ít bị ảnh hưởng nếu quá trình hiện hình diễn ra trong khoảng thời gian lớn hơn giá trị hạn định.

Cơ sở của quá trình hiện hình cảm quang dương là cơ chế tương tác hóa học giữa các sản phẩm của quá trình quang hóa với dung dịch kiềm và giải phóng sản phẩm của phản ứng. Như vậy, chất hiện hình cảm quang dương thường là dung dịch NaOH, KOH hay Na_3PO_4 . Trong trường hợp này, không nên ngâm mẫu quá dài trong dung dịch hiện hình nhằm tránh ảnh hưởng của dung dịch hiện hình đối với vùng không được chiếu sáng, vùng cần được giữ lại sau hiện hình.

Hai kỹ thuật chính có thể được sử dụng trong quá trình hiện hình:

- Kỹ thuật hiện hình ướt, được sử dụng rộng rãi trong công nghệ vi điện tử và công nghệ MEMS.

- Kỹ thuật hiện hình khô, hiện đang trong quá trình thử nghiệm.

Kỹ thuật hiện hình ướt được thực hiện trên cơ sở sự thay đổi tính chất của vật liệu cảm quang do chiếu sáng, chẳng hạn như sự thay đổi trọng lượng phân tử của vật

liệu polyme do hiện tượng liên kết sợi polyme hoặc do đứt gãy sợi polyme, sự thay đổi hoạt tính và sự thay đổi tính phân cực. Kỹ thuật hiện hình ướt có thể được tiến hành bằng phương pháp nhúng mẫu trong chất hiện hình, hoặc bằng phương pháp phun chất hiện hình (spray developer). Trong quá trình hiện hình nhúng, các mẫu sau khi chiếu sáng được nhúng vào trong cốc đựng dung dịch hiện hình trong một khoảng thời gian xác định. Đối với trường hợp hiện hình kiểu phun, dung dịch hiện hình được phun trực tiếp lên bề mặt mẫu nhờ thiết bị phun có dùng quạt thổi.

Trong kỹ thuật hiện hình ướt, dung dịch hiện hình có thể làm lớp cảm quang bị trương nở (swelling) dẫn tới làm giảm sự dính bám với đế. Như là một giải pháp thay thế, kỹ thuật hiện hình khô dựa trên cơ sở sử dụng hơi hóa chất hoặc plasma có thể khắc phục được các nhược điểm trên. Trong trường hợp hiện hình bằng plasma, phương pháp khắc ion hoạt hóa dùng khí oxy (O_2 -RIE) được sử dụng để hiện hình ảnh ẩn. Người ta thấy rằng, ảnh ẩn hình thành trong quá trình chiếu sáng có tốc độ khắc khác nhau trong O_2 -RIE.

e) Sấy sau hiện hình

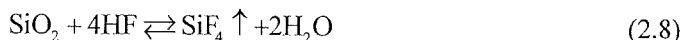
Sau quá trình hiện hình, mẫu thường được xử lý tiếp trong môi trường plasma oxy để nhằm loại bỏ phần chất cảm quang không cần thiết còn dư lại. Người ta thấy rằng, chất cảm quang, đặc biệt là cảm quang âm, thường tạo ra một màng polyme mỏng trên phân biên giữa đế và lớp cảm quang. Việc xử lý mẫu trong môi trường plasma oxy đặc biệt quan trọng đối với các cấu hình có kích thước nhỏ. Trong trường hợp này, quá trình chuyển vận chất hiện hình sẽ kém hiệu quả dẫn tới chất cảm quang không được tẩy sạch hoàn toàn.

Quá trình sấy sau hiện hình được thực hiện nhằm loại bỏ dung môi tồn dư và tăng cường sự dính bám của lớp cảm quang với đế. Sự suy giảm dính bám là do hiện tượng chất hiện hình thẩm thấu vào vùng đệm giữa đế và lớp cảm quang, hoặc do sự trương nở của lớp cảm quang (chủ yếu đối với cảm quang âm). Quá trình sấy này còn làm tăng cường sự đóng rắn đối với lớp cảm quang. Khi đó, lớp cảm quang có khả năng chống chịu tốt hơn trong các bước xử lý hóa học tiếp theo. Quá trình sấy sau hiện hình thường được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn (cỡ $120^\circ C$) và trong khoảng thời gian dài hơn (cỡ 20 phút) so với quá trình sấy sơ bộ trước đó. Trong trường hợp sấy sau hiện hình, cần lưu ý khi nhiệt độ sấy có giá trị cao hơn nhiệt độ thủy tinh hóa (glass transition temperature), bởi khi đó tạp chất dễ dàng tương tác với chất cảm quang.

Chất cảm quang thường không thể chịu được quá lâu trong dung dịch khắc. Đối với trường hợp khắc SiO_2 trong dung dịch BHF (hỗn hợp dung dịch axit HF 49% với NH_4F theo tỷ lệ 1:7), lớp cảm quang với vai trò là lớp bảo vệ cần được sấy đóng rắn, cứ sau 5 phút/lần, nhằm kéo dài thời gian “sống” của nó.

f) Khắc/tẩy thực SiO₂

Quá trình khắc được thực hiện nhằm chuyển ảnh cấu trúc trên lớp cảm quang sang đế. Trong trường hợp đế chứa lớp ôxit SiO₂, quá trình khắc được thực hiện trên cơ sở hòa tan lớp ôxit đó trong dung dịch HF:



Khí SiF₄, một phần bị thủy phân và phần còn lại bị hòa tan:



Các nghiên cứu cho thấy, SiF₄ có ảnh hưởng xấu tới tính chất bảo vệ của lớp cảm quang. Để giảm nồng độ SiF₄, ta cần tăng nồng độ ion F⁻ trong dung dịch khắc trên cơ sở bổ sung dung dịch muối NH₄F.

Trong trường hợp đế chứa lớp Si₃N₄, quá trình khắc thường được thực hiện trong dung dịch H₃PO₄ đun sôi hoặc trong HF đậm đặc.

g) Tẩy lớp cảm quang

Để tẩy bỏ lớp cảm quang bảo vệ, các phương pháp như phương pháp hóa học, phương pháp cơ học và phương pháp plasma thường được sử dụng.

Trong trường hợp phương pháp hóa học, các lớp cảm quang được tẩy bỏ bằng cách đun sôi trong axit H₂SO₄ đậm đặc với thời gian 5 ÷ 10 phút, hoặc sử dụng axit HNO₃ 100%. Trong trường hợp màng mỏng kim loại Al phân bố bên dưới lớp cảm quang, quá trình tẩy bỏ lớp cảm quang chỉ được thực hiện trong dung dịch axit HNO₃ 100%.

Dung môi axetone có thể được sử dụng để tẩy lớp cảm quang trong trường hợp lớp cảm quang được sấy sau hiện hình ở điều kiện nhiệt độ không quá cao và trong khoảng thời gian không quá dài. Chẳng hạn như, đối với lớp cảm quang đã được sấy ở nhiệt độ 120 °C và trong 20 phút, dung môi axetone vẫn có thể được sử dụng. Đối với trường hợp sấy ở nhiệt độ 140 °C, một lớp vỏ cứng (tough skin) được hình thành trong lớp cảm quang. Khi đó, để tẩy bỏ lớp cảm quang, người ta thường tiến hành quá trình đốt cháy lớp cảm quang trong môi trường plasma ôxy.

Phương pháp tẩy bỏ lớp cảm quang trên cơ sở plasma ôxy ngày càng được sử dụng nhiều hơn trong công nghệ vi cơ điện tử, vì nó có lợi điểm khắc phục được một số vấn đề như sự độc hại và khả năng dễ cháy nổ thường gặp trong phương pháp sử dụng dung dịch hóa học. Đối với phương pháp plasma, quá trình phóng điện trong môi trường khí áp suất thấp được sử dụng để tách phân tử O₂ thành dạng nguyên tử O có hoạt tính cao. Các nguyên tử ôxy sẽ tương tác với chất cảm quang hữu cơ và sản phẩm dạng khí sau phản ứng được đưa ra ngoài nhờ hệ bơm chân không.

2.1.3. Các kỹ thuật in trong quang khắc

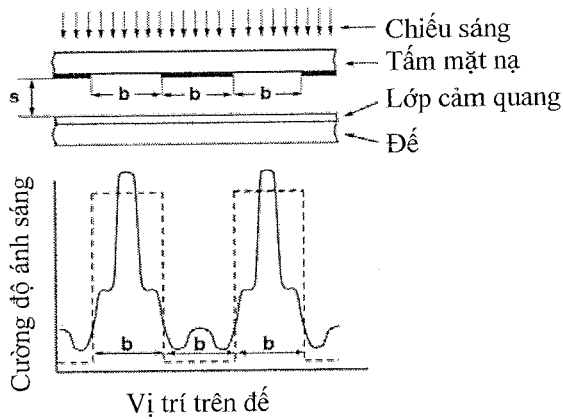
Trong phần này các kỹ thuật in tiếp xúc, kỹ thuật in cận tiếp xúc và kỹ thuật in chiếu quang sẽ được trình bày.

a) Kỹ thuật in tiếp xúc (Contact printing)

Kỹ thuật in tiếp xúc là kỹ thuật, trong đó mặt nạ quang được tiếp xúc trực tiếp với bề mặt của lớp cảm quang.

Trong kỹ thuật in tiếp xúc, mặt nạ quang được đưa tiếp xúc ép sát với bề mặt lớp cảm quang khi tiến hành chiếu sáng. Kỹ thuật in này thường gây ra hiện tượng xước hỏng bề mặt của mặt nạ quang cũng như của lớp cảm quang. Chính vì vậy kỹ thuật này không được sử dụng trong công nghệ VLSI (very large scale intergration).

Trong kỹ thuật in tiếp xúc, độ phân giải phụ thuộc vào các yếu tố như hiện tượng nhiễu xạ ở biên của cấu trúc ảnh topo trong mặt nạ quang, sai số đối với định vị của đế và mặt nạ quang trong khâu so mặt nạ, độ phẳng của bề mặt đế và sự hiện diện của hạt bụi ở giữa đế và mặt nạ quang.



Hình 2.7. Phân bố cường độ ánh sáng trên lớp cảm quang sau khi truyền qua mặt nạ quang.

Hình 2.7 mô tả phân bố cường độ của ánh sáng trên bề mặt lớp cảm quang sau khi truyền qua mặt nạ quang có kích thước vùng trong suốt và vùng cản sáng là như nhau (tương tự cấu trúc cách tử). Độ phân giải của kỹ thuật in tiếp xúc, R , được xác định như trong biểu thức sau:

$$R = 2b_{\min} = 3\sqrt{\lambda\left(s + \frac{z}{2}\right)} \quad (2.10)$$

Trong đó, $b_{\min}$ là kích thước nhỏ nhất của vùng trong suốt và vùng cản quang, s là khoảng cách giữa mặt nạ quang và bề mặt lớp cảm quang, λ là bước sóng của bức xạ quang và z là bề dày lớp cảm quang. Biểu thức trên cho thấy, độ phân giải của kỹ thuật in tiếp xúc càng lớn khi bước sóng quang càng ngắn.

Trong trường hợp kỹ thuật in tiếp xúc, ta có $s = 0$. Xét trường hợp $\lambda = 400 \text{ nm}$ và $z = 1 \text{ }\mu\text{m}$. Khi đó, độ phân giải kỹ thuật in tiếp xúc có giá trị nhỏ hơn $1 \text{ }\mu\text{m}$.

b) Kỹ thuật in cận tiếp xúc (proximity printing)

Trong kỹ thuật in cận tiếp xúc, mặt nạ quang được định vị trên bề mặt lớp cảm quang với khoảng cách xác định trong quá trình chiếu sáng. Kỹ thuật in này cho phép loại trừ hiện tượng xước hỏng bề mặt của mặt nạ quang và lớp cảm quang.

Trong trường hợp kỹ thuật in cận tiếp xúc, khoảng cách giữa mặt nạ quang và bề mặt lớp cảm quang lớn hơn nhiều bề dày lớp cảm quang, $s \gg z$. Khi đó, biểu thức độ phân giải quá trình quang khắc có dạng:

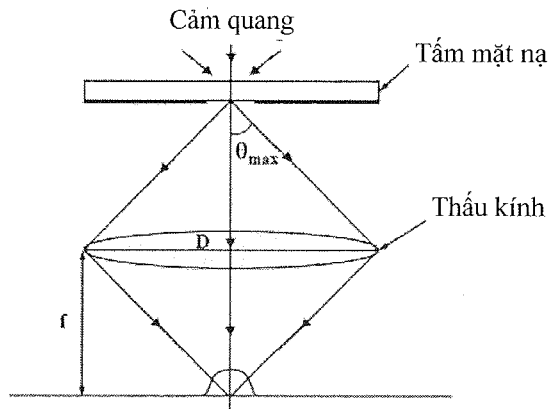
$$R = 2b_{\min} \approx 3\sqrt{\lambda s} \quad (2.11)$$

Trong trường hợp $s = 10 \mu\text{m}$ và $\lambda = 400 \text{ nm}$, độ phân giải quá trình kỹ thuật in cận tiếp xúc có giá trị cỡ $3 \mu\text{m}$.

Trong kỹ thuật in cận tiếp xúc, kích thước cấu hình nhỏ nhất có thể nhận được sau quang khắc có giá trị cỡ $2 \div 3 \mu\text{m}$.

c) Kỹ thuật in chiếu quang (Projection Printing)

Trong kỹ thuật in chiếu quang, hình ảnh của mặt nạ quang được chiếu lên đế thông qua thấu kính có độ phân giải cao (hình 2.8). Kỹ thuật in chiếu quang thường được thực hiện theo ba cách: quét hình theo chương trình lập sẵn (projection scanner), truyền đồng thời tất cả các phần tử của hình ảnh và truyền lần lượt từng phần tử.



Hình 2.8. Sơ đồ nguyên lý kỹ thuật in chiếu quang.

Độ phân giải R của kỹ thuật in chiếu quang được xác định như trong biểu thức sau:

$$R = \frac{k_1 \lambda}{NA} \quad (2.12)$$

Trong đó, k_l là hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào các thông số của loại chất cảm quang và điều kiện kỹ thuật quang khắc, có giá trị trong khoảng $0,5 \div 1$; λ là bước sóng quang chiếu lên mẫu và NA là khẩu độ số của thấu kính.

Khẩu độ số của thấu kính trong môi trường có chiết suất n phụ thuộc vào góc nhận cực đại $\theta_{\max}$:

$$NA = n \sin \theta_{\max} \quad (2.13)$$

Khẩu độ số đặc trưng cho khả năng truyền quang qua thấu kính và phụ thuộc vào kích thước của thấu kính như chỉ ra trong biểu thức sau:

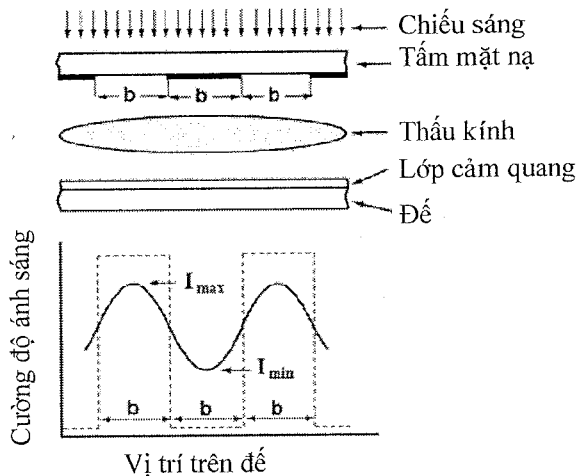
$$NA = n \sin \theta_{\max} = \frac{D}{2F} \quad (2.14)$$

Trong đó, D là đường kính của thấu kính và F là tiêu cự hiệu dụng. Trong kỹ thuật in chiếu quang, tiêu cự hiệu dụng được xác định như sau:

$$F = (1 + M)f \quad (2.15)$$

Trong đó, f là tiêu cự của hệ khi vật ở xa vô cùng và M là hệ số điều biến.

Như vậy, khẩu độ số càng lớn nghĩa là góc nhận cực đại càng lớn, sẽ dẫn tới độ phân giải của kỹ thuật in chiếu quang càng cao.



Hình 2.9. Phân bố cường độ quang trong lớp cảm quang đối với trường hợp in chiếu quang.

Trong kỹ thuật in chiếu quang, chúng ta cần chú ý tới ảnh hưởng của hiện tượng giao thoa, đặc biệt là đối với trường hợp phân bố ảnh trên tấm mặt nạ quang có cấu hình tương tự cách tử (vùng trong suốt và vùng chắn sáng được phân bố tuần hoàn) (hình 2.9). Do hiện tượng giao thoa, vùng cảm quang nằm dưới vùng chắn sáng

của tấm mặt nạ quang ở điều kiện không hoàn toàn trong tối. Khi đó, cường độ quang trong vùng không bị chiếu sáng có giá trị khác không. Mặt khác, cường độ quang cực đại trong vùng được chiếu sáng có giá trị nhỏ hơn 100% so với cường độ quang tới mặt nạ quang.

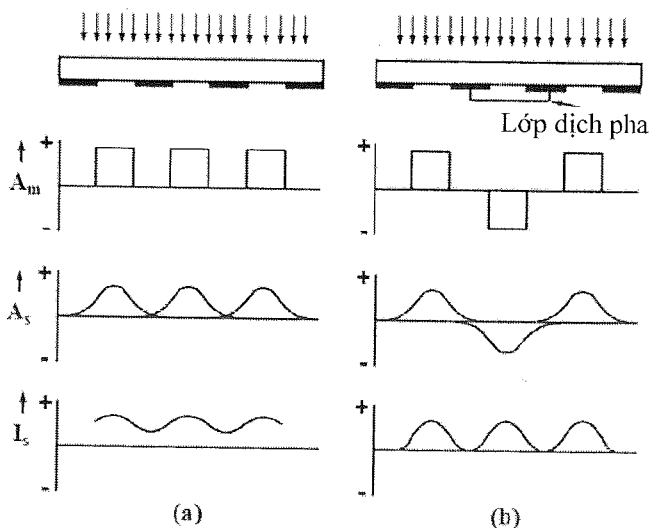
Chất lượng của sự truyền ảnh được đặc trưng bởi hệ số điều biến M :

$$M = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (2.16)$$

Trong đó, $I_{\max}$ là cường độ quang cực đại và $I_{\min}$ là cường độ quang ứng cực tiểu. Hệ số M trong trường hợp lý tưởng có giá trị bằng 1, còn trong trường hợp thực tế $M < 1$.

2.1.4. Kỹ thuật tăng độ phân giải

Như đã đề cập, để tăng độ phân giải quá trình quang khắc, chúng ta có thể sử dụng nguồn chiếu sáng với bước sóng ngắn. Ở điều kiện bước sóng và khẩu độ số nhất định, vấn đề tăng độ phân giải trong quá trình quang khắc có thể được giải quyết bằng cách khống chế sự tán xạ ánh sáng trên cơ sở sử dụng mặt nạ quang dịch pha (hình 2.10).



Hình 2.10. Phân bố biên độ điện trường A_m trong mặt nạ quang, phân bố biên độ điện trường A_s và phân bố cường độ quang I_s trong lớp cảm quang:

(a) Mặt nạ quang truyền thống; (b) Mặt nạ quang dịch pha.

Trong trường hợp quang khắc sử dụng mặt nạ quang truyền thống (không có lớp dịch pha), ánh sáng truyền qua các vùng không bị chắn sáng của mặt nạ quang với phân bố điện trường quang cùng pha. Khi đó, sự giao thoa giữa các sóng tán xạ dẫn tới độ tương phản giữa các vùng được chiếu sáng và vùng không được chiếu sáng

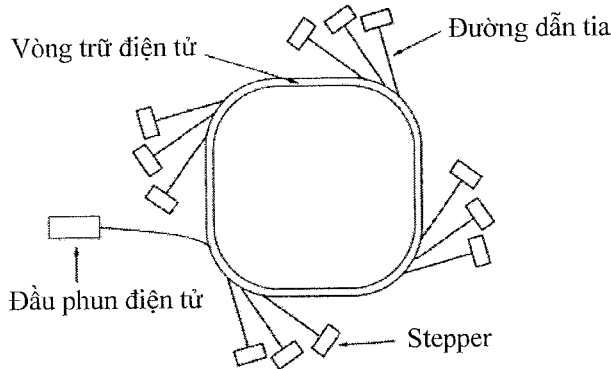
(bên dưới vùng chắn sáng của tấm mặt nạ) trong lớp cảm quang là không lớn. Kết quả là, rất khó phân biệt hai hình ảnh cạnh nhau.

Trong trường hợp quang khắc sử dụng mặt nạ quang dịch pha, lớp dịch pha sẽ gây ra sự đảo phân bố (ngược pha) của biên độ điện trường quang trong mặt nạ quang và lớp cảm quang. Khi đó, phân bố cường độ quang trong lớp cảm quang cho thấy vùng cảm quang ở dưới vùng chắn sáng của mặt nạ quang có thể coi như không bị ảnh hưởng của chiếu sáng. Với việc sử dụng mặt nạ quang dịch pha, độ phân giải của quá trình quang khắc được tăng cường và có thể đạt $50 \div 100\%$.

2.2. PHƯƠNG PHÁP KHẮC TIA X

Phương pháp khắc tia X được thực hiện trên cơ sở sử dụng nguồn bức xạ tia X (hình 2.11). Do sử dụng tia X là nguồn chiếu nên phương pháp khắc này được thực hiện trong môi trường không khí. Đây là điều khác biệt so với phương pháp truyền ảnh bằng chùm điện tử.

Bức xạ tia X được sử dụng trong phương pháp khắc tia X thường được nhận từ hệ synchrotron. Các điện tử sau khi được gia tốc có năng lượng lớn cỡ 50 MeV sẽ được đưa vào vòng trữ điện tử (electron storage ring). Trong vòng trữ điện tử, các nam châm giữ cho điện tử chuyển động trên quỹ đạo tròn. Cấu trúc nguyên lý của hệ synchrotron được mô tả trên hình 2.11.



Hình 2.11. Sơ đồ nguyên lý hệ synchrotron.

Các điện tử chuyển động trên quỹ đạo tròn với vận tốc cỡ vận tốc ánh sáng sẽ phát ra bức xạ có phổ trải dài từ vùng hồng ngoại đến vùng tia X cứng ($\lambda < 0,1 \text{ nm}$). Phổ bức xạ của hệ synchrotron được đặc trưng bởi các tham số như năng lượng đặc trưng (E_c) và bước sóng đặc trưng (λ_c):

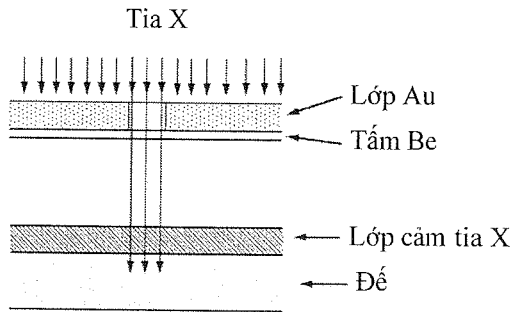
$$E_c = 2218 \frac{E^3 [\text{GeV}]}{r_0 [\text{m}]} \quad (2.17)$$

$$\lambda_c[A] = 5,59 \frac{r_0[m]}{E^3[GeV]} \quad (2.18)$$

Trong đó, E là năng lượng cực đại của electron và r_0 là bán kính cong của nam châm.

Phương pháp khắc tia X (hình 2.12) có những lợi điểm hơn phương pháp quang khắc truyền thống như sử dụng nguồn bức xạ có bước sóng ngắn, thông số DOF lớn, thời gian chiếu và thời gian hiện hình không đòi hỏi quá chặt chẽ. Quá trình khắc tia X có tính lặp lại và ổn định cao, bởi không phụ thuộc vào loại đế sử dụng và không chịu ảnh hưởng của quá trình phản xạ bề mặt cũng như trạng thái bề mặt đế. Trong trường hợp sử dụng nguồn bức xạ có bước sóng $\lambda \leq 10 \text{ \AA}$, hiệu ứng nhiễu xạ có thể bỏ qua. Khi đó, kỹ thuật in cận tiếp xúc có thể được ứng dụng để làm tăng thời gian sử dụng của mặt nạ tia X.

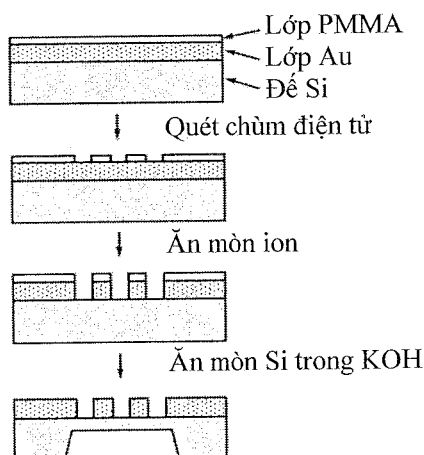
Trong phương pháp khắc tia X, chất cảm bức xạ cần đáp ứng các yêu cầu như có độ nhạy cao đối với bức xạ tia X; chịu được các quá trình ăn mòn hóa học, ăn mòn ion và ăn mòn plasma. Chất cảm bức xạ thường được sử dụng trong khắc tia X là polymethyl-methacrylate (PMMA). Vật liệu này còn có tên thương mại gọi là PlexiglasTM hoặc LuciteTM. Chất cảm bức xạ PMMA có độ nhạy khoảng 2 J/cm^2 ở bước sóng $8,34 \text{ \AA}$. Hiện nay, chất cảm bức xạ polylactide có độ nhạy cao hơn đã được sử dụng trong phương pháp khắc tia X.



Hình 2.12. Khắc tia X.

Mặt nạ bức xạ trong khắc tia X có cấu trúc gồm tấm đế trong suốt với tia X và lớp vật liệu hấp thụ tia X. Trong kỹ thuật này, để được chế tạo trên cơ sở vật liệu có số thứ tự nguyên tử Z thấp như Ti, Si, SiC, Si₃N₄, BN và Be. Vật liệu hấp thụ tia X cần có số thứ tự nguyên tử Z lớn, chẳng hạn như Au. Quy trình chế tạo mặt nạ tia X có đế là màng Si và lớp hấp thụ Au được trình bày trên hình 2.13. Trong quy trình này, ảnh cấu hình của mẫu được tạo trên lớp PMMA cảm bức xạ bằng phương pháp quét chùm điện tử. Trên cơ sở phương pháp khắc ion, các cấu trúc liên quan được tạo ra trên lớp Au.

Chú ý rằng, để tăng độ dính bám của Au chúng ta cần phủ lớp mỏng Cr với vai trò là lớp lót lên để Si.



Hình 2.13. Quy trình chế tạo mặt nạ tia X.

2.3. PHƯƠNG PHÁP KHẮC BẰNG CHÙM ĐIỆN TỬ

Phương pháp khắc bằng chùm điện tử là phương pháp truyền ảnh của vật một cách trực tiếp trên cơ sở quét chùm điện tử lên lớp vật liệu cảm với điện tử. Đây là phương pháp truyền ảnh không sử dụng mặt nạ.

Lớp vật liệu cảm với chùm điện tử thường là các polyme. Dưới tác dụng của chùm điện tử, các liên kết bị đứt gãy dẫn tới có sự khác biệt đối với độ hòa tan giữa vùng bị chiếu và vùng không bị chiếu bởi chùm điện tử. Trong phương pháp truyền ảnh bằng chùm điện tử, vật liệu PMMA thường được sử dụng như là chất cảm điện tử dương với độ phân giải cao. Vật liệu glycidyl methacrylate và ethyl acrylate (COP) thường được sử dụng như là chất cảm điện tử âm.

Nguồn phát xạ điện tử có nguyên lý hoạt động dựa trên cơ chế phát xạ trường (field emission) hay phát xạ nhiệt. Phát xạ Schottky (SE) và phát xạ trường lạnh (cold field emission – CFE) thường được sử dụng để tạo chùm điện tử kích thước nano.

Phương pháp khắc bằng chùm điện tử có các ưu điểm như:

- Không chế chính xác năng lượng và liều chiếu lên lớp nhạy điện tử phủ trên đế.
- Có thể tạo ra điểm ảnh nhỏ hơn 100 Å;
- Độ sâu tiêu tụ lớn;
- Không sử dụng mặt nạ.

Tuy nhiên, phương pháp khắc bằng chùm điện tử có nhược điểm là hiệu suất thiết bị thấp. Trong thực tế, phương pháp này thường được sử dụng để chế tạo mặt nạ.

Chùm điện tử với năng lượng cỡ 10 ÷ 50 keV sẽ bị tán xạ khi va đập với lớp vật liệu cảm điện tử. Mặc dù vết của chùm điện tử chiếu lên bề mặt lớp vật liệu thường

rất nhỏ, chùm điện tử vẫn bị mở rộng bên trong lớp đó do quá trình tán xạ. Khi đó, kích thước của cấu trúc nhận được trong lớp cảm điện tử sau quá trình hiện hình sẽ lớn hơn kích thước của chùm điện tử. Trong ứng dụng, kích thước của chùm điện tử thường có giá trị cỡ 5 nm. Đối với chùm điện tử chuẩn trực cao, kích thước của chùm điện tử không chỉ bị giới hạn bởi bước sóng của điện tử ($\sim \lambda = 8 \text{ pm}$) mà còn phụ thuộc vào kích thước nguồn phát xạ điện tử, quang sai và khúc xạ. Sự tương tác với vật liệu rắn cũng ảnh hưởng tới kích thước nhỏ nhất của chùm điện tử. Đường kính hiệu dụng của chùm điện tử được xác định như trong biểu thức sau:

$$d_{\text{eff}}(\text{nm}) = 0,9(t / V)^{1,5} \quad (2.19)$$

Trong đó, t là bề dày lớp cảm điện tử và V là điện áp tăng tốc.

Chùm điện tử là công cụ “viết” chuẩn thường được sử dụng để tạo cấu trúc trực tiếp trong lớp vật liệu cảm điện tử, trên cơ sở tổ hợp các yếu tố như độ phân giải cao và khả năng điều khiển linh hoạt số liệu. Quá trình “viết” hay quét của chùm điện tử có thể được thực hiện theo dạng quét theo ô (raster scan). Trong trường hợp này, mẫu cần quét được chia thành các ô hình chữ nhật nhỏ, phân thành vùng chiếu xạ và vùng không chiếu xạ. Kỹ thuật quét vectơ cho phép bỏ quãng đối với vùng không chiếu xạ, dẫn tới quá trình quét được thực hiện với tốc độ nhanh. Ngoài ra, người ta còn sử dụng kỹ thuật quét chùm điện tử có hình dạng thay đổi để tăng tốc độ quét. Kỹ thuật này được sử dụng khi các cấu trúc cần quét có kích thước lớn hơn các cấu trúc có kích thước pixel nhỏ nhất. Diện tích quét của chùm điện tử có giá trị rất nhỏ, cỡ $(250 \times 250) \mu\text{m}^2$.

BÀI TẬP

- 2.1. Độ phân giải tốt nhất có thể đối với phương pháp quang khắc.
- 2.2. Cho phiến Si có đường kính 100 mm. Phiến Si được sử dụng để tạo các đường/rãnh có bề rộng 1 μm bằng phương pháp quang khắc. Mặt nạ quang được chế tạo trên cơ sở vật liệu thủy tinh soda-lime có hệ số giãn nở nhiệt là $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Xác định nhiệt độ trong quá trình quang khắc sao cho sự méo lệch do giãn nở nhiệt của mặt nạ quang bên trên phiến Si có giá trị nhỏ hơn 0,3 μm . Biết rằng hệ số giãn nở nhiệt của Si là $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.
- 2.3. Độ phân giải bị hạn chế bởi hiện tượng nhiễu xạ của photon tia X với bước sóng 10 nm là bao nhiêu?
- 2.4. Biểu diễn bằng đồ thị đối với độ phân giải trong kỹ thuật in chiếu quang là hàm của tiêu cự hiệu dụng.
- 2.5. Lớp vật liệu cảm bức xạ được sử dụng trong kỹ thuật mạ điện có bề dày 50 μm . Xác định kích thước cấu trúc nhỏ nhất có thể nhận được?
- 2.6. Xác định độ sâu của chùm điện tử đi vào vật liệu:
(a) Tinh thể Silic; năng lượng của chùm điện tử là 10 keV.
(b) Tinh thể thạch anh; năng lượng của chùm điện tử là 50 keV.
- 2.7. Xác định kích thước cấu trúc nhỏ nhất có thể tạo bởi quá trình quét của chùm điện tử với năng lượng 50 keV.
- 2.8. Để đánh giá hiệu ứng nung nhiệt bởi chùm điện tử đối với đế và lớp vật liệu cảm điện tử trong quá trình khắc bằng chùm điện tử, các quá trình và các thông số vật liệu nào cần được quan tâm?
- 2.9. Xét phiến Si có lớp cảm quang dày 350 μm . Đánh giá độ đồng đều của lớp cảm quang nếu chúng ta tiến hành ủ phiến trên bếp nung nghiêng $0,1^{\circ}$ so với phương nằm ngang.

Chương 3

KỸ THUẬT KHẮC KHÔ

Kỹ thuật khắc khô hay ăn mòn khô là phương pháp khắc vật rắn trong pha khí. Quá trình khắc khô được thực hiện trên cơ sở cơ chế vật lý (quá trình khắc gây bởi va đập của các ion), cơ chế hóa học (quá trình khắc gây bởi phản ứng hóa học) và cơ chế hóa lý, bao gồm cả hai cơ chế trên.

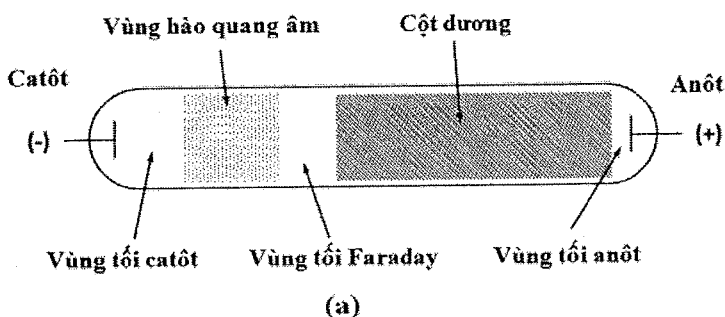
3.1. CƠ SỞ PLASMA

Phần lớn các hệ thống khắc khô hoạt động trên cơ sở môi trường plasma hay phóng điện hào quang. Trong môi trường plasma, các phân tử khí phản ứng được phân tách ra và tạo thành các ion, các photon, các điện tử và các gốc tự do phản ứng (reactive radicals).

3.1.1. Plasma DC

Thiết bị tạo plasma thường bao gồm hai tấm điện cực được đặt đối diện song song và được để ở trong buồng phản ứng có áp suất thấp trong khoảng $0,001 \div 1$ Torr (hình 3.1). Khí phản ứng thường được sử dụng để tạo plasma là khí trơ Ar. Điện trường giữa hai tấm điện cực cách nhau 15 cm đạt giá trị 100 V/cm, nếu điện áp cấp là 1,5 kV. Điện trường đánh thủng đối với khí Ar trong buồng phản ứng xảy ra khi động năng của điện tử nhận được từ điện trường có giá trị lớn hơn năng lượng ion hóa Ar, cỡ 15,7 eV. Khi đó, các va chạm của điện tử với các phân tử khí Ar sẽ làm phát sinh điện tử thứ hai và ion dương dẫn tới hiện tượng thác lũ đối với điện tử và ion dương. Hiện tượng thác lũ đòi hỏi mỗi điện tử thứ cấp có khả năng gây ra ion hóa đối với $10 \div 20$ phân tử khí. Khi quá trình đánh thủng xuất hiện, dòng điện đi qua hệ và điện áp giữa hai điện cực giảm từ 1,5 kV xuống còn cỡ 150 V. Dòng phóng điện đạt trạng thái dừng khi điện áp rơi trên điện trở giới hạn dòng có giá trị bằng hiệu giữa điện áp nguồn và điện áp rơi trên hai bản điện cực. Để duy trì plasma, điện tử thứ cấp (điện tử Auger) được phát xạ do sự va đập của các ion dương với điện cực.

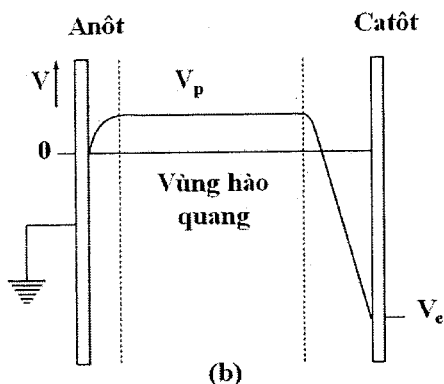
Để tạo plasma, khoảng cách giữa hai điện cực và áp suất khí trơ là các thông số quan trọng. Các tấm điện cực nếu đặt quá gần nhau sẽ hạn chế quá trình ion hóa do va chạm. Ngược lại, các tấm điện cực đặt quá xa nhau sẽ làm tăng cường va chạm không đàn hồi giữa các ion và dẫn tới suy hao năng lượng của chúng. Ở trạng thái cân bằng, điện thế V_p trong vùng hào quang plasma là không đổi. Điện thế khi đó chủ yếu rơi trên vùng gần bề mặt điện cực, hay là vùng điện tích kép. Vùng điện tích kép liên quan đến vùng tối plasma (vùng tối plasma gần catốt gọi là vùng tối Crooke).



Hình 3.1. Phóng điện hào quang DC:

(a) Sơ đồ cấu trúc của hệ phóng điện hào quang DC;

(b) Phân bố điện áp trong hệ phóng điện hào quang ở trạng thái cân bằng.



Mật độ dòng ion hoặc điện tử trong plasma tới điện cực được xác định như trong biểu thức sau:

$$J_{i,e} = \frac{n_{i,e} \langle v_{i,e} \rangle}{4} \quad (3.1)$$

Trong đó, n và $\langle v_{i,e} \rangle$ là nồng độ và vận tốc trung bình, chỉ số i và e liên quan tương ứng đến ion và điện tử. Vận tốc trung bình của điện tử lớn hơn vận tốc trung bình của ion do khối lượng của ion lớn hơn khối lượng của điện tử (cỡ $4000 \div 10\,000$ lần). Như vậy, mật độ dòng điện tử lớn hơn mật độ dòng ion. Khi đó, sự thất thoát lớn của điện tử dẫn tới plasma được coi như tích điện dương. Năng lượng va đập của ion với điện cực tỷ lệ thuận với độ chênh lệch giữa điện thế của plasma và điện thế của điện cực catôt. Ở trạng thái cân bằng, điện thế của plasma có giá trị cỡ $2 \div 10$ V. Sự phân bố điện thế ở vùng lân cận catôt và anôt có tính bất đối xứng. Do khối lượng nhỏ, điện tử phân bố lân cận catôt sẽ chuyển rời nhanh về phía anôt. Ngược lại, ion do có khối lượng lớn nên sự chuyển rời về phía catôt sẽ chậm hơn. Khi đó, thời gian ion lưu ở vùng tối Crook sẽ dài hơn so với điện tử và kết quả là nồng độ của ion trong vùng

đó sẽ lớn hơn nồng độ của điện tử. Điện trường trong vùng tối catôt sẽ lớn hơn điện trường trong vùng tối anôt. Như vậy, điện áp giữa catôt và anôt sẽ chủ yếu rơi trên vùng tối catôt.

Mức độ ion hóa trong plasma phụ thuộc vào sự tương quan giữa tốc độ ion hóa và tốc độ suy hao gây bởi quá trình tái hợp và sự dịch chuyển của các hạt về phía thành buồng phản ứng. Sự suy hao do dịch chuyển của các hạt về phía thành buồng phản ứng thường chiếm ưu thế hơn so với sự tái hợp.

Trong plasma, năng lượng trung bình của điện tử tỷ lệ với nhiệt độ của điện tử:

$$\langle E_e \rangle = k_B T_e \quad (3.2)$$

Trong đó, k_B là hằng số Boltzman và T_e là nhiệt độ của điện tử. Tương tự, ta có biểu thức năng lượng trung bình của ion:

$$\langle E_i \rangle = k_B T_i \quad (3.3)$$

Trong đó, T_i là nhiệt độ của ion.

Năng lượng trung bình của điện tử thường lớn hơn năng lượng trung bình của ion. Năng lượng trung bình của điện tử và ion phụ thuộc vào cường độ điện trường E và áp suất P :

$$k_B T_{i,e} \approx \frac{E}{P} \quad (3.4)$$

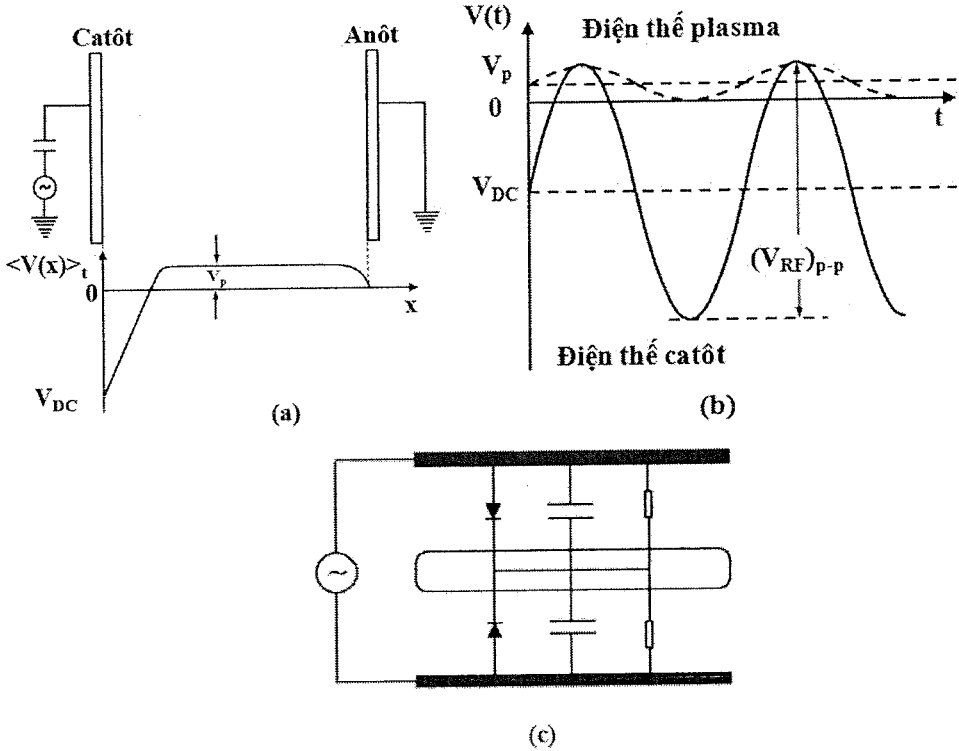
Khi cường độ điện trường tăng, tốc độ của điện tử và ion tăng, dẫn tới năng lượng trung bình của các hạt đó tăng lên. Khi áp suất tăng, quãng đường tự do trung bình của điện tử và ion giảm, dẫn tới sự tăng cường hiện tượng va chạm giữa chúng. Kết quả là, năng lượng trung bình của điện tử và ion giảm khi áp suất tăng.

3.1.2. Plasma RF

Trong plasma RF, điện áp xoay chiều tần số radio được cung cấp giữa hai điện cực sẽ làm cho các điện tử dao động và va chạm với các phân tử khí dẫn tới hình thành plasma. Trong trường hợp plasma RF, quá trình phóng điện có thể được duy trì mà không cần có sự bức xạ các điện tử thứ cấp. Khi dao động trong điện trường xoay chiều RF, các điện tử nhận được năng lượng đủ để gây ra quá trình ion hóa ở điều kiện áp suất thấp cỡ 10 mTorr.

Sơ đồ nguyên lý hệ thiết bị tạo plasma RF được trình bày trên hình 3.2a. Trong hệ thiết bị này, một bản cực được ghép kiểu điện dung với nguồn RF và bản cực còn lại được nối đất. Cấu hình này thường được sử dụng trong hệ thiết bị ăn mòn phun xạ. Tần số RF thường sử dụng trong nguồn xoay chiều có giá trị cỡ 13,56 MHz nhằm tránh ảnh hưởng tới các tín hiệu thông tin liên lạc khác. Công suất nguồn RF có giá trị trong khoảng 1 ÷ 2 kW. Điện cực ghép kiểu điện dung với nguồn RF sẽ tạo ra điện thế một chiều V_{DC} và được xem như là điện cực catôt so với điện cực còn lại. Khi hình thành plasma RF, các điện tử có độ linh động lớn hơn nhiều so với độ linh động của ion sẽ

tích điện cho điện cực ghép kiểu điện dung với nguồn RF. Do các điện tử không thể truyền qua tụ điện, các điện tích âm sẽ tích tụ trên bề mặt điện cực đó và gây ra hiện tượng tự phân cực âm. Điện thế một chiều trên điện cực cách điện gây bởi mật độ dòng điện tử được xác định như sau:



Hình 3.2. Plasma RF:

(a) Hệ phóng điện hào quang RF ghép điện dung; (b) Phân bố điện thế trong buồng phóng điện hào quang; (c) Mạch điện tương đương của plasma RF.

$$V_{DC} = \frac{k_B T_e}{2e} \ln \frac{T_e m_i}{T_i m_e} \quad (3.5)$$

Trong đó, T_e và T_i là nhiệt độ tương ứng của điện tử và ion được xác định như trong các biểu thức (3.2) và (3.3), m_i và m_e là khối lượng tương ứng của ion và điện tử.

Trong plasma, vùng điện tích chắn được hình thành ở gần bề mặt của điện cực. Vùng điện tích chắn, hay còn gọi là vùng tối, là một vùng hẹp có kích thước trong khoảng $0,01 \div 1$ cm tùy thuộc vào áp suất, công suất nguồn và tần số phân bố giữa vùng hào quang dẫn điện và catôt.

Điện thế plasma trung bình, V_p , (hình 3.2b) phụ thuộc vào điện áp nguồn RF, $(V_{RF})_{pp}$ và điện thế tự phân cực, V_{DC} , được mô tả như trong biểu thức sau:

$$2V_p \approx \frac{(V_{RF})_{pp}}{2} - |V_{DC}| \quad (3.6)$$

Chúng ta thấy rằng, độ lớn của V_{DC} phụ thuộc vào biên độ của tín hiệu RF cấp cho điện cực. Trong plasma RF, điện thế RF trung bình, V_p , của vùng hào quang so với điện cực nối đất là dương hơn so với điện thế V_p trong trường hợp plasma DC.

Áp suất trong buồng phản ứng là một thông số quan trọng đối với plasma. Ở điều kiện áp suất thấp hơn $0,05 \div 0,1$ Torr, năng lượng tổng cộng của ion tới và đập với điện cực sẽ tăng lên, khi điện thế tự phân cực V_{DC} và quãng đường tự do trung bình của ion tăng lên. Như vậy, năng lượng tổng cộng của ion tăng mạnh, khi áp suất trong buồng phản ứng giảm.

Năng lượng cực đại của ion dương tới và đập với bề mặt catốt được xác định như trong biểu thức sau:

$$E_{\max} = e(|V_{DC}| + V_p) = eV_T \quad (3.7)$$

Trong đó, $V_T = |V_{DC}| + V_p$.

Năng lượng cực đại của ion dương tới và đập với bề mặt đế được nối đất (anốt) chỉ phụ thuộc vào V_p :

$$E_{\max} = eV_p \quad (3.8)$$

Trong thực tế ứng dụng, plasma RF thường được sử dụng trong kỹ thuật khắc khô phún xạ. Khi đó, đế cần khắc được đặt ở catốt. Như vậy, vấn đề đặt ra là cần giảm thiểu quá trình khắc đối với anốt. Về lý thuyết, để giải quyết vấn đề này chúng ta cần giảm thiểu V_p .

Mật độ dòng ion tới và đập với bề mặt điện cực được xác định như trong biểu thức sau:

$$J_i = \frac{KV^{3/2}}{\sqrt{m_i}d^2} \quad (3.9)$$

Trong đó, K là hằng số, V là điện áp rơi trên vùng tối gần điện cực có bề dày d và m_i là khối lượng của ion. Mật độ dòng ion dương tới catốt và anốt có giá trị bằng nhau. Khi đó, biểu thức mô tả mối liên hệ giữa điện áp rơi trong vùng tối gần anốt, V_T , và vùng tối gần catốt, V_p , có dạng:

$$\frac{V_T^{3/2}}{d_T^2} = \frac{V_p^{3/2}}{d_p^2} \quad (3.10)$$

Dưới góc độ tính chất điện, sự thể hiện của plasma RF tương tự như linh kiện điốt. Vùng điện tích không gian gần anốt và catốt có thể xem như hai tụ điện mắc nối tiếp qua vùng hào quang dẫn điện. Mạch điện tương đương của plasma RF được

trình bày trên hình (3.2c). Sự phân bố điện áp RF trên hai tụ mắc nối tiếp được xác định như trong biểu thức sau:

$$\frac{V_T}{V_p} = \frac{C_p}{C_T} \quad (3.11)$$

Do điện dung C tỷ lệ với A/d , nên ta có thể viết lại biểu thức đó như sau:

$$\frac{V_T}{V_p} = \left(\frac{A_p}{d_p} \right) \left(\frac{d_T}{A_T} \right) \quad (3.12)$$

Thay biểu thức (3.10) vào biểu thức trên, ta có:

$$\frac{V_T}{V_p} = \left(\frac{A_p}{A_T} \right)^4 \quad (3.13)$$

Trong đó, A_p và A_T là diện tích tương ứng của anốt và catốt. Như vậy, nếu diện tích của catốt nhỏ hơn nhiều diện tích của anốt (chú ý: anốt được nối đất), lúc đó, điện áp rơi trên vùng điện tích không gian gần anốt sẽ rất nhỏ. Khi đó, dòng ion dương tới va đập với bề mặt anốt có giá trị nhỏ và kết quả là quá trình khắc đối với điện cực anốt được hạn chế.

3.2. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ VẬT LÝ

Kỹ thuật khắc vật lý là kỹ thuật khắc vật liệu được thực hiện dựa trên cơ sở va đập của các ion dương dẫn tới làm phá vỡ liên kết nguyên tử và tách chúng ra khỏi vật liệu cần khắc. Kỹ thuật khắc vật lý được phân loại bao gồm: kỹ thuật khắc phún xạ/ion và kỹ thuật khắc chùm ion/khoan chùm ion.

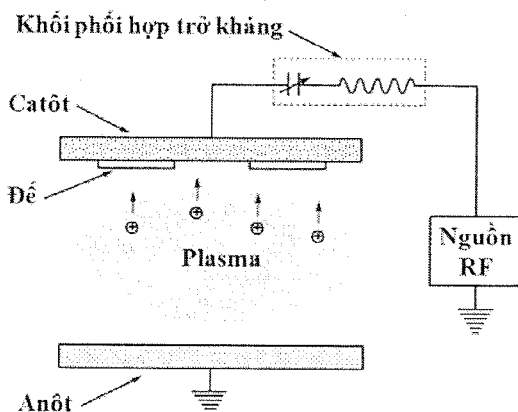
3.2.1. Kỹ thuật khắc phún xạ

Sơ đồ nguyên lý hệ khắc phún xạ được trình bày trên hình 3.3.

Trong hệ khắc phún xạ, plasma được tạo lập giữa điện cực catốt (điện cực này được nối kiểu điện dung với nguồn RF vì vậy có điện thế âm) chứa đế vật liệu cần khắc và điện cực anốt. Như vậy, hệ khắc phún xạ được xem như hệ điốt hai điện cực. Do tồn tại điện trường mạnh được phân bố ở gần điện cực chứa đế vật liệu cần khắc, các ion dương dịch chuyển tới va đập vuông góc với bề mặt của điện cực đó và gây ra hiện tượng khắc vật liệu. Tốc độ khắc vật liệu theo phía hướng tới va chạm với bề mặt đế phụ thuộc rất mạnh vào năng lượng cực đại $E_{\max}$ của ion dương. Ion dương khi va chạm với bề mặt mẫu sẽ truyền năng lượng cho nguyên tử của mẫu, dẫn tới các nguyên tử đó bị tách ra khỏi vật liệu.

Cơ chế khắc vật liệu kiểu phún xạ có ưu điểm như mức độ bay hơi của sản phẩm sau quá trình khắc không ảnh hưởng lớn tới tốc độ khắc như trong kỹ thuật khắc khô hóa học. Tốc độ khắc phún xạ đối với các vật liệu có sự khác biệt không đáng kể do

hiệu suất phún xạ không có sự chênh lệch lớn. Tốc độ khắc phún xạ có giá trị khá nhỏ, cỡ vài trăm Å/phút.



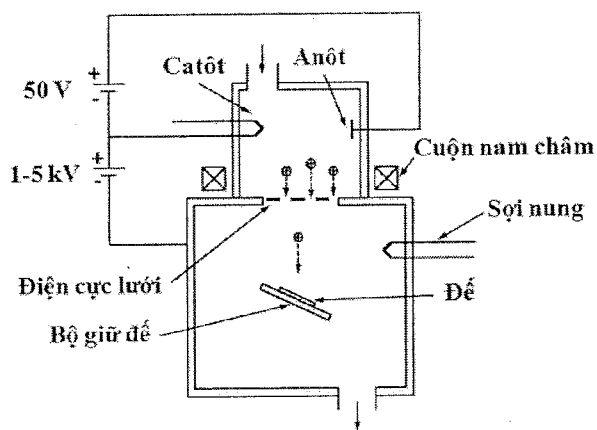
Hình 3.3. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc phún xạ.

Kỹ thuật khắc phún xạ có tính dị hướng cao, bởi tốc độ khắc vật liệu theo phương vuông góc với dòng ion là lớn nhất. Quá trình khắc phún xạ có tính chọn lọc thấp, do năng lượng của ion cần thiết cho sự phún xạ thường lớn hơn nhiều so với năng lượng liên kết hóa học của nguyên tử mẫu. Như vậy, lớp vật liệu bảo vệ là yếu tố cần được quan tâm. Trong kỹ thuật khắc phún xạ, để dòng ion đạt giá trị đủ lớn, áp suất khí trong buồng phản ứng thường có giá trị khá cao. Quãng đường tự do trung bình của ion khi đó sẽ có giá trị nhỏ. Trong trường hợp quãng đường tự do trung bình của ion nhỏ hơn khoảng cách giữa các điện cực, quá trình lắng đọng trở lại để của các nguyên tử bị phún xạ hoàn toàn có thể xảy ra.

3.2.2. Kỹ thuật khắc chùm ion

Sơ đồ nguyên lý hệ khắc chùm ion (ion-beam etching) hay khoan ion (ion-beam drilling) được trình bày trên hình 3.4.

Trong hệ khắc chùm ion, vùng tạo plasma được bố trí biệt lập tách khỏi vùng chứa đế vật liệu cần khắc. Khi đó, ngoài điện cực catốt và anốt, một điện cực thứ ba được sử dụng để điều khiển năng lượng ion và dòng ion dương chuyển vận về phía đế vật liệu cần khắc. Cấu hình của hệ khắc chùm ion được xem như hệ ba điện cực, khác với cấu hình của hệ hai điện cực đối với kỹ thuật khắc phún xạ. Trong hệ này, mẫu khắc được trung hòa nhờ dòng điện tử được phát xạ từ catốt hỗ trợ. Hệ khắc chùm ion có thể được sử dụng hiệu quả để khắc các vật liệu điện môi. Trong hệ khắc chùm ion, các khí trơ chẳng hạn như Ar được sử dụng, bởi chúng có hiệu suất phún xạ hiệu dụng cao. Áp suất khí Ar trong buồng phản ứng thường thấp, cỡ 10^{-4} Torr, dẫn tới quãng đường tự do trung bình của ion có giá trị lớn.



Hình 3.4. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc chùm ion.

Điện tử phát xạ từ catôt được tăng tốc nhờ hiệu điện thế giữa catôt và anôt. Điện áp giữa catôt và anôt thường có giá trị cỡ $40 \div 50$ V nhằm đảm bảo năng lượng của các điện tử có giá trị lớn hơn năng lượng cần thiết cho quá trình ion hóa do va chạm ($\sim 15,7$ eV đối với Ar). Điện cực lưới được sử dụng để điều khiển dòng ion chuyển vận về phía mẫu được bố trí trong buồng riêng biệt.

Trong trường hợp năng lượng của ion Ar bằng 1 keV và mật độ dòng ion là 1 mA/cm^2 , tốc độ khắc đối với phần lớn các vật liệu (Si, ôxit, nitrit, cảm quang, kim loại,...) có giá trị trong khoảng $100 \div 3000$ Å/phút.

Trong kỹ thuật khắc chùm ion, độ phân giải có giá trị cao (< 100 Å). Tuy nhiên, trong kỹ thuật này, tỷ số cạnh (aspect ratio), được định nghĩa là tỷ số giữa độ sâu và bề rộng của hốc khắc, thường có giá trị ≤ 1 .

Trong hệ khắc chùm ion, từ trường được sử dụng để điều khiển mật độ plasma nhằm để tăng cường quá trình ion hóa do va chạm. Khi đó, các điện tử không chuyển dịch thẳng từ catôt đến anôt. Sự chuyển động của điện tử theo quỹ đạo xoắn ốc giữa các va chạm làm tăng độ dài quãng đường truyền, dẫn tới hiệu suất ion hóa tăng. Trong trường hợp điện tử có năng lượng 100 eV và cường độ từ trường cỡ 0,01 Tesla (100 Gaus), bán kính xyclôtron có giá trị cỡ 3,2 mm. Mật độ plasma tăng, khi cường độ từ trường giam giữ điện tử tăng. Hệ số ion hóa trong trường hợp này có thể đạt giá trị trong khoảng $10^{-4} \div 10^{-2}$, lớn hơn nhiều so với trường hợp phóng điện hào quang thông thường, $10^{-6} \div 10^{-4}$.

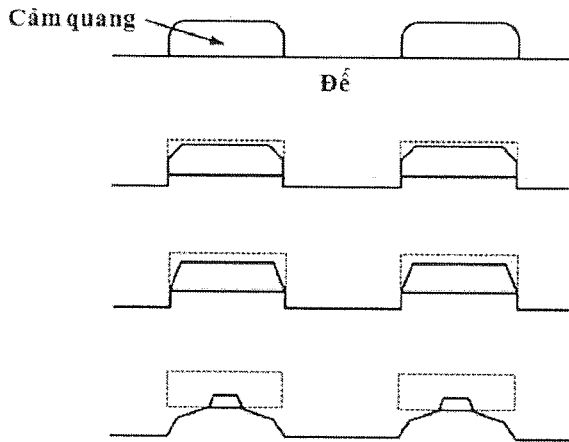
Trong trường hợp ion khí trơ được thay thế bằng ion khí phản ứng, chúng ta có kỹ thuật khắc chùm ion phản ứng (reactive ion beam etching). Khi đó, các nguyên tử bị tách ra khỏi mẫu, không chỉ trên cơ sở hiệu ứng vật lý mà còn do quá trình phản ứng hóa học.

Trường hợp kích thước chùm ion được thu siêu nhỏ, kỹ thuật khắc chùm ion có thể được sử dụng để tạo các cấu hình kích thước cỡ nanô mét. Khi đó, kỹ thuật này còn được gọi là kỹ thuật chùm ion tiêu tụ (focused ion beam – FIB technique).

3.2.3. Một số vấn đề đối với kỹ thuật khắc vật lý

a) Hình thành mặt nghiêng trên lớp cảm quang bảo vệ

Trong quá trình khắc vật lý, lớp cảm quang thường được sử dụng như lớp bảo vệ. Khi đó, mặc dù lớp cảm quang có thành thẳng đứng, nhưng người ta vẫn quan sát thấy hiện tượng khắc vật liệu theo mặt nghiêng ở biên của lớp cảm quang (hình 3.5).



Hình 3.5. Sơ đồ mô tả sự hình thành mặt nghiêng đối với lớp cảm quang bảo vệ trong quá trình khắc ion.

Sau quá trình quay phủ, biên của lớp cảm quang nhận được thường có dạng uốn cong ở mép rìa do sức căng bề mặt. Sự hình thành mặt nghiêng ở rìa của lớp cảm quang bảo vệ trong quá trình khắc ion là do hiệu suất khắc phún xạ đối với vật liệu là hàm của góc tới bề mặt lớp cảm quang bảo vệ của dòng ion. Tốc độ khắc phún xạ đối với trường hợp lớp cảm quang bảo vệ đạt giá trị cực đại, khi góc tới bề mặt của chùm ion có giá trị cỡ 60° . Tốc độ đó lớn gấp hai lần tốc độ của trường hợp khi chùm ion đi tới vuông góc với bề mặt lớp cảm quang. Tốc độ khắc vật liệu cảm quang theo góc nghiêng lớn hơn tốc độ khắc lớp cảm quang theo phương pháp tuyến sẽ dẫn tới phần đế nằm ở bên dưới vùng rìa của lớp cảm quang có thể không được bảo vệ. Khi đó, vùng đế không được bảo vệ sẽ bị khắc và dẫn tới dạng hình học của cấu hình trên đế bị thay đổi.

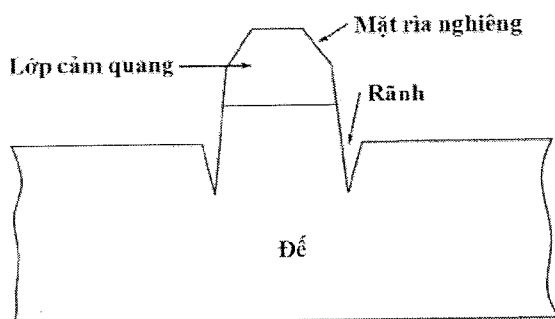
Để giảm thiểu ảnh hưởng của hiện tượng khắc nghiêng, lớp cảm quang bảo vệ cần có bề dày đủ lớn. Mặt khác, lớp cảm quang cần được chế tạo ở điều kiện công nghệ thích hợp, để độ uốn cong ở phần rìa là nhỏ nhất có thể. Điều này có thể được

thực hiện trên cơ sở không chế nhiệt độ nung ủ thích hợp đối với lớp cảm quang sau hiện hình, nhằm làm giảm ảnh hưởng của sức căng bề mặt tới sự uốn cong bề mặt ở rìa của lớp cảm quang.

b) Tạo rãnh trên đế

Trong quá trình khắc ion, khi vách của lớp cảm quang bảo vệ không được thẳng đứng, một số ion sẽ tới và đập vào vách nghiêng trước khi đi tới đế. Điều này gây ra hiện tượng gia tăng tốc độ khắc định xứ và dẫn tới sự xuất hiện rãnh được tạo ra trên đế (hình 3.6).

Hiện tượng quỹ đạo chuyển động của ion lệch so với phương thẳng đứng khi chuyển động tới bề mặt mẫu có thể xảy ra, do sự phân bố không đồng nhất của điện trường trên bề mặt đế. Trong trường hợp khắc vật liệu có tính dẫn điện, sự uốn cong đường sức điện trường do topo bề mặt mẫu sẽ gây ra hiệu ứng tăng cường mật độ dòng ion ở biên của cấu hình và dẫn tới hình thành rãnh sâu trên đế. Trong trường hợp khắc vật liệu điện môi, hiệu ứng tích điện có thể gây ra sự lệch quỹ đạo của dòng ion sang bên vách của cấu trúc rãnh và dẫn tới sự tăng cường quá trình khắc phần vách của rãnh. Khi đó, cấu hình của rãnh được khắc có dạng hình đồng hồ cát.

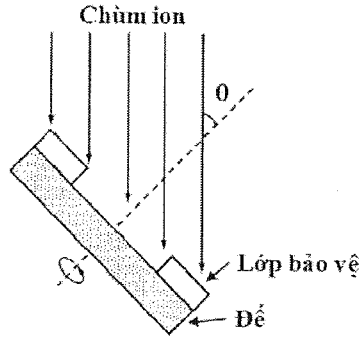


Hình 3.6. Hiện tượng tạo rãnh trên đế.

c) Quá trình tái lắng đọng

Trong quá trình khắc vật liệu, hiện tượng tái lắng đọng có thể xảy ra khi các sản phẩm khó bay hơi được phún xạ từ đáy của rãnh khắc và lắng đọng lên vách của lớp cảm quang bảo vệ hoặc vách của rãnh được khắc. Hiện tượng trên có thể dẫn tới sự thu nhỏ kích thước của cấu hình nhận được sau quá trình khắc. Khi đó, vách của rãnh khắc sẽ không được thẳng đứng như theo yêu cầu của thiết kế.

Để giảm thiểu ảnh hưởng của quá trình tái lắng đọng tới kích thước của cấu hình nhận được, đế cần được quay với góc nghiêng thích hợp trong quá trình thực hiện kỹ thuật khắc ion (hình 3.7). Khi đó, lớp lắng đọng trên vách của rãnh được tẩy bớt và vách của rãnh thu được sẽ có dạng thẳng đứng.



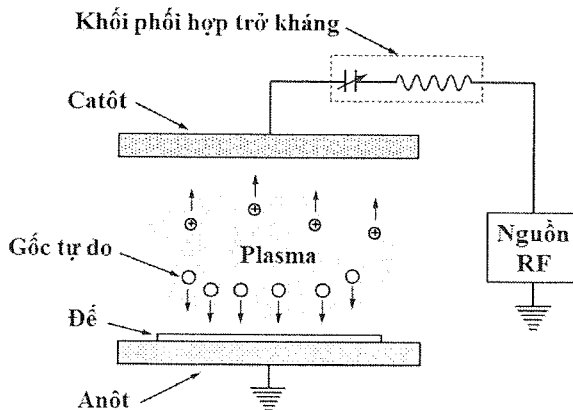
Hình 3.7. Mẫu được đặt nghiêng và quay nhằm hạn chế ảnh hưởng của sự tái lắng đọng lên vách của lớp cảm quang bảo vệ trong quá trình khắc ion.

3.3. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ HÓA HỌC/KHẮC PLASMA

Kỹ thuật khắc hóa học được thực hiện trên cơ sở phản ứng hóa học của vật liệu để cần khắc. Trong phần này, các vấn đề liên quan như cơ sở kỹ thuật khắc plasma, hiệu ứng tải và mối quan hệ giữa năng lượng ion và áp suất sẽ được đề cập.

3.3.1. Cơ sở kỹ thuật khắc plasma

Kỹ thuật khắc plasma là kỹ thuật khắc vật liệu dựa trên cơ sở phản ứng hóa học của vật liệu để cần khắc với gốc tự do của chất khí phản ứng. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc plasma được trình bày trên hình 3.8.



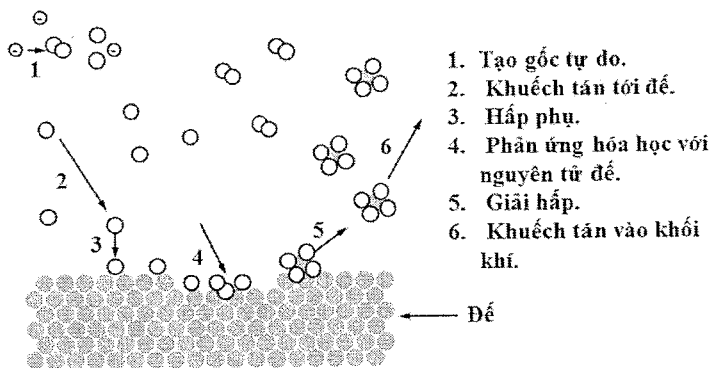
Hình 3.8. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc plasma.

Trong hệ khắc plasma, môi trường plasma được tạo lập trong không gian giữa hai điện cực nối với nguồn bên ngoài. Trong trường hợp nguồn điện áp một chiều,

điện cực anốt chứa đế được nối đất và điện cực còn lại được nối với cực âm nguồn. Trong trường hợp hệ được cấp nguồn điện áp xoay chiều tần số RF, điện cực chứa đế được nối đất và điện cực còn lại nối kiểu điện dung với nguồn xoay chiều RF. Khi đó, chùm ion dương chuyển động cuốn tới điện cực có chứa đế là không đáng kể. Như vậy, quá trình khắc vật lý trong trường hợp này có thể bỏ qua. Vật liệu đế được khắc là do phản ứng hóa học của các gốc tự do được phát sinh trong môi trường plasma với các nguyên tử của đế.

Quá trình khắc plasma bao gồm sáu bước chính (hình 3.9). Bước đầu tiên là quá trình tạo các gốc tự do trong pha khí (1). Trong trường hợp xét cụ thể, các phân tử chất khí CF_4 trong plasma được phân tách ra thành các thành phần như CF_3^+ , CF_3 và F do va chạm với các điện tử có năng lượng trong khoảng $1 \div 10$ eV. Trong bước tiếp theo, các gốc tự do khuếch tán về phía đế (2) và bị hấp thụ trên bề mặt đế (3). Các phân tử đó khuếch tán trên bề mặt đế và tương tác phản ứng hóa học với nguyên tử đế (4). Cuối cùng, các chất sản phẩm sau phản ứng được giải hấp (5) và chuyển vận tách ra khỏi bề mặt đế (6).

Đối với các phản ứng đồng nhất (phản ứng xảy ra trong pha khí), plasma có vai trò tạo ra các gốc tự do. So với ion dương, số lượng các gốc tự do trong plasma lớn hơn nhiều, bởi chúng được phát sinh ở điều kiện năng lượng ngưỡng thấp hơn (< 8 eV). Như vậy, tốc độ phát sinh các gốc tự do trong plasma lớn hơn tốc độ phát sinh ion dương. Ngoài ra, các gốc tự do không tích điện có thời gian sống dài hơn so với thời gian sống của ion dương.



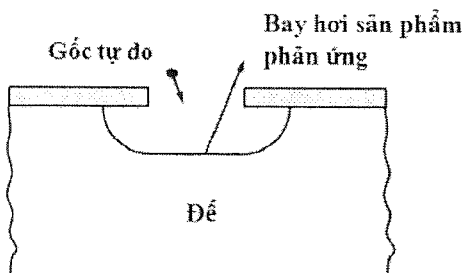
Hình 3.9. Các bước chính trong kỹ thuật khắc plasma.

Các gốc tự do đóng vai trò chất phản ứng trong quá trình khắc plasma. Các gốc tự do và các hạt trung hòa chuyển vận đến bề mặt mẫu theo cơ chế khuếch tán. Trong khi đó, các ion dương chuyển động cuốn về phía đế, dưới tác dụng của điện trường (đế được nối đất). Trong quá trình khắc plasma, ảnh hưởng của điện từ, bức xạ ánh sáng nhìn thấy và bức xạ tử ngoại cũng cần được tính đến.

Trong kỹ thuật khắc plasma, do để được đặt ở điện cực anốt và điện áp nguồn cấp cho hệ thường thấp, quá trình va đập của các ion dương năng lượng cao với bề mặt mẫu có thể bỏ qua. Khi đó, phản ứng hóa học là yếu tố chủ đạo trong kỹ thuật khắc plasma.

Quá trình khắc plasma có tính đẳng hướng. Tốc độ khắc vật liệu có giá trị như nhau đối với các hướng do quá trình khắc được thực hiện trên cơ sở phản ứng hóa học của chất phản ứng với nguyên tử đế. Các hốc/rãnh được khắc có dạng hình học với các mặt cong (hình 3.10). Trong kỹ thuật khắc plasma, hiện tượng khắc ngang cần được tính đến khi chế tạo các linh kiện MEMS.

Trong kỹ thuật khắc vật liệu, độ chọn lọc là một thông số công nghệ quan trọng. Độ chọn lọc được định nghĩa là tỷ số giữa tốc độ khắc vật liệu đế và tốc độ khắc lớp vật liệu bảo vệ. Do bản chất hóa học đối với quá trình khắc plasma, kỹ thuật khắc này có tính chọn lọc cao, nếu chất khí phản ứng được chọn thích hợp. Trong trường hợp mẫu là đế Si với lớp bảo vệ là Al, khí phản ứng thường được sử dụng là hợp chất của flo, chẳng hạn như khí CF_4 . Gốc tự do F được hình thành trong plasma chỉ tương tác hóa học mạnh với Si, nhưng không tương tác hóa học với Al. Như vậy, quá trình khắc plasma đối với hệ vật liệu đó trên cơ sở sử dụng khí phản ứng CF_4 đã thể hiện được tính chọn lọc cao.



Hình 3.10. Dạng hình học của hốc được tạo bằng kỹ thuật khắc plasma.

3.3.2. Hiệu ứng tải trong kỹ thuật khắc plasma

Trong kỹ thuật khắc khô, số lượng các gốc tự do trong plasma tỷ lệ với số lượng các nguyên tử của đế cần được tách bỏ. Ngược lại, trong kỹ thuật khắc ướt (trong dung dịch), số phân tử chất phản ứng thường lớn hơn số nguyên tử của đế cỡ 10^5 lần. Như vậy, trong kỹ thuật khắc khô sẽ xảy ra hiện tượng lượng khí phản ứng bị thiếu hụt do quá trình phản ứng hóa học với đế. Hiện tượng đó được gọi là hiệu ứng tải. Quá trình khắc khô càng thiên về cơ chế hóa học, hiệu ứng tải thể hiện càng rõ. Khi áp suất khí phản ứng càng thấp, hiệu ứng tải sẽ càng nhỏ. Thông thường, khi plasma chứa đủ lượng gốc tự do, tốc độ khắc plasma có thể đạt giá trị cỡ 1000 Å/phút.

Hiệu ứng tải là một hạn chế của kỹ thuật khắc plasma, bởi nó ảnh hưởng tới sự đồng nhất của tốc độ khắc. Nếu quá trình cung cấp chất phản ứng là yếu tố chủ đạo

không chế tốc độ khắc vật liệu, một sự thay đổi nhỏ của tốc độ dòng khí phản ứng sẽ dẫn tới sự thay đổi hay sự không đồng nhất của tốc độ khắc. Như vậy, tốc độ dòng khí là thông số quan trọng cần được khống chế, nhằm đảm bảo sự đồng nhất đối với tốc độ khắc. Trong hệ khắc plasma, tốc độ cực tiểu đối với dòng khí phản ứng sẽ loại bỏ sự hạn chế của quá trình cung cấp chất khí phản ứng tới tốc độ khắc và dẫn tới sự đồng nhất tốc độ khắc sẽ được tăng cường. Các nghiên cứu cho thấy, hệ số sử dụng (utilization factor), U , được định nghĩa là tỷ số giữa tốc độ tạo sản phẩm do phản ứng hóa học và tốc độ dòng khí phản ứng, cần có giá trị cỡ 0,1 để đảm bảo quá trình khắc là đồng nhất.

Xét trường hợp đế Si loại 3 inch được khắc trong plasma CF_4 với tốc độ 500 Å/phút. Khi đó, tốc độ khắc sẽ tương ứng với tốc độ tách rời 5×10^{19} nguyên tử Si/phút hay tốc độ dòng khí phản ứng CF_4 cỡ 2 sccm. Như vậy, tốc độ dòng khí phản ứng CF_4 cần có giá trị ≥ 20 sccm.

Trong thực tế, hiệu ứng tải là hàm của số lượng phiến Si trong buồng phản ứng hoặc số lượng các phần cần khắc khác nhau trên cùng một đế.

Sự không đồng nhất đối với quá trình khắc plasma còn chịu tác động bởi sự khác biệt của độ hoạt hóa giữa bề mặt đế và bề mặt điện cực chứa đế. Trong trường hợp này, sự không đồng nhất có thể dẫn tới biên của đế bị khắc mạnh hơn.

Xét trường hợp điện cực Al được sử dụng để khắc đế Si trong môi trường plasma SF_6 . Sự không đồng nhất của cấu hình tạo bởi quá trình khắc là do lượng gốc tự do F được tiêu thụ trong phản ứng với bề mặt Al thấp hơn nhiều so với trên bề mặt đế Si. Do tồn tại gradient nồng độ gốc tự do ở biên giữa đế Si và điện cực anốt, tốc độ khắc ở vùng biên đế Si và bên trong bề mặt đế có sự khác biệt. Điều này dẫn tới sự không đồng nhất hình học của cấu hình nhận được sau quá trình khắc plasma. Gradient nồng độ chất phản ứng ở biên của đế sẽ không hình thành trong trường hợp vật liệu điện cực có mức độ tiêu thụ lượng gốc tự do tương tự với đế Si. Khi đó, hiện tượng không đồng nhất của quá trình khắc plasma có thể được loại trừ.

3.3.3. Mối quan hệ giữa năng lượng ion và áp suất trong plasma

Trong quá trình khắc khô, các đại lượng ảnh hưởng tới tốc độ khắc là nồng độ nguyên tử trung hòa, nồng độ gốc tự do, nồng độ ion và năng lượng của ion. Nồng độ gốc tự do và nồng độ ion là các yếu tố khống chế tốc độ phản ứng hóa học. Trong khi đó, năng lượng ion là yếu tố ảnh hưởng mạnh tới độ dị hướng của quá trình khắc khô. Sự đóng góp của plasma vào các quá trình hóa học và quá trình vật lý trong kỹ thuật khắc khô được điều khiển bằng sự thay đổi điện áp nguồn và áp suất của khí phản ứng.

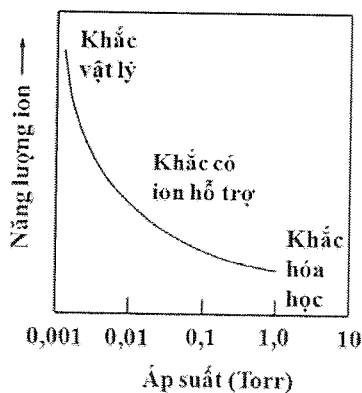
Để quá trình khắc khô có độ dị hướng cao, các ion cần được phát sinh ở điều kiện áp suất thấp ($< 10^{-2}$ Torr) và chuyển động va đập vuông góc với bề mặt mẫu. Ở điều kiện áp suất thấp, khi quãng đường tự do trung bình của ion lớn, tính định hướng của chuyển động ion sẽ cao. Mặt khác, khi đó chất sản phẩm sau phản ứng cũng dễ bị

bay hơi và được đưa ra khỏi đế. Tuy nhiên, ở điều kiện áp suất thấp, nồng độ ion nhỏ dẫn tới tốc độ khắc vật lý thấp.

Khi tăng công suất nguồn hay điện áp cấp cho hệ, tốc độ khắc vật lý tăng do năng lượng của ion tăng. Tuy nhiên, các ion có năng lượng lớn cũng có thể gây hỏng linh kiện. Trong thực tế, nguồn plasma hình thành ở điều kiện áp suất thấp và có mật độ ion cao là rất cần thiết. Đối với quá trình khắc plasma ở điều kiện áp suất thấp, hiệu ứng tải tổng cộng (tốc độ khắc phụ thuộc vào số lượng các đế trong buồng phản ứng) và hiệu ứng tải vi mô (tốc độ khắc phụ thuộc vào số lượng và kích thước cấu hình trên đế) sẽ được giảm thiểu. Mật độ plasma cao được tạo lập khi có sự hỗ trợ của từ trường. Trong trường hợp này, quá trình ion hóa do va chạm được tăng cường do độ dài quãng đường tự do trung bình của điện tử tăng.

Trong điều kiện áp suất cao và điện áp nguồn cấp nhỏ, quá trình khắc đẳng hướng trên cơ sở phản ứng hóa học sẽ chiếm ưu thế.

Mối quan hệ giữa áp suất và điện áp nguồn (tương ứng với năng lượng ion) được thể hiện trên hình 3.11. Chúng ta có thể nhận thấy rằng, quá trình khắc hóa học khô (khắc plasma) và quá trình khắc phún xạ là hai quá trình tới hạn đối với một phổ của quá trình khắc khô liên tục. Quá trình khắc vật lý bởi cơ chế phún xạ với ion khí trơ Ar, được biểu diễn ở phía vùng áp suất thấp và quá trình khắc hóa học bởi gốc tự do, được biểu diễn ở phía vùng áp suất cao.



Hình 3.11. Sự quan hệ giữa năng lượng ion và áp suất trong plasma.

3.4. KỸ THUẬT KHẮC KHÔ HÓA – LÝ

Kỹ thuật khắc khô hóa – lý là kỹ thuật khắc vật liệu được thực hiện trên cơ sở kết hợp giữa cơ chế hóa học và cơ chế vật lý. Kỹ thuật khắc khô hóa lý thường bao gồm kỹ thuật khắc ion hoạt hóa (reactive ion etching – RIE), kỹ thuật khắc chùm ion

hoạt hóa (reactive ion beam etching – RIBE) và kỹ thuật khắc hóa học có ion hỗ trợ (chemically assisted ion beam etching – CAIBE).

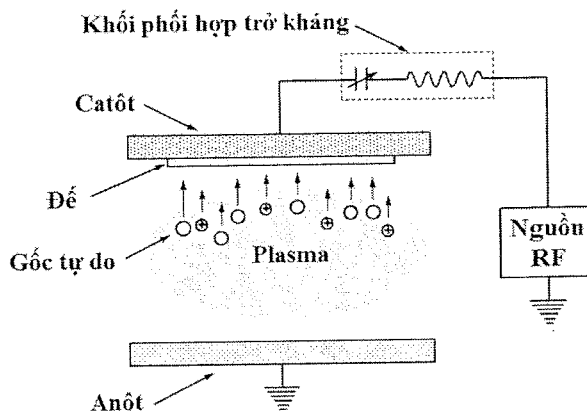
3.4.1. Kỹ thuật khắc ion hoạt hóa (RIE)

Kỹ thuật khắc ion hoạt hóa là kỹ thuật khắc vật liệu trên cơ sở phản ứng hóa học của gốc tự do và tương tác của ion dương với với nguyên tử đế. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc ion hoạt hóa được trình bày trên hình 3.12.

Trong hệ công nghệ khắc ion hoạt hóa, chúng ta cần chú ý rằng đế được đặt ở điện cực catốt. Đây là sự khác biệt so với hệ công nghệ khắc plasma, trong đó đế được đặt ở điện cực anốt. Như vậy, trong kỹ thuật khắc ion hoạt hóa, các gốc tự do và các ion dương đều có vai trò chức năng đặc biệt đối với quá trình khắc vật liệu.

Trong kỹ thuật khắc ion hoạt hóa, các gốc tự do và các ion dương được hình thành trong môi trường plasma. Trong kỹ thuật này, quá trình khắc được thực hiện trên cơ sở phản ứng hóa học của gốc tự do với nguyên tử đế dẫn tới kỹ thuật này có tính chọn lọc cao. Các ion dương có vai trò là tác nhân hỗ trợ quá trình khắc vật liệu. Sự hỗ trợ đó được thể hiện như sau:

- Các ion khi va đập với đế sẽ làm hoạt hóa bề mặt đế (tạo sai hỏng, ví dụ như liên kết “đung đưa” (dangling bonds) và lệch mạng) dẫn tới sự tăng cường phản ứng hóa học của các gốc tự do với nguyên tử đế.
- Các ion giúp tẩy bỏ lớp vật liệu sản phẩm được tạo ra do phản ứng hóa học trên bề mặt đế và tạo điều kiện để các gốc tự do có thể tiếp cận và tham gia phản ứng hóa học với nguyên tử đế.
- Các ion cung cấp năng lượng cho đế dẫn tới có thể điều khiển phản ứng hóa học bề mặt.



Hình 3.12. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc ion hoạt hóa.

Quá trình khắc hóa học với sự hỗ trợ của ion cho phép tạo cấu hình chính xác trên bề mặt như định dạng trên lớp bảo vệ. Mặt khác, quá trình khắc đó còn có ưu điểm là có độ chọn lọc khá cao.

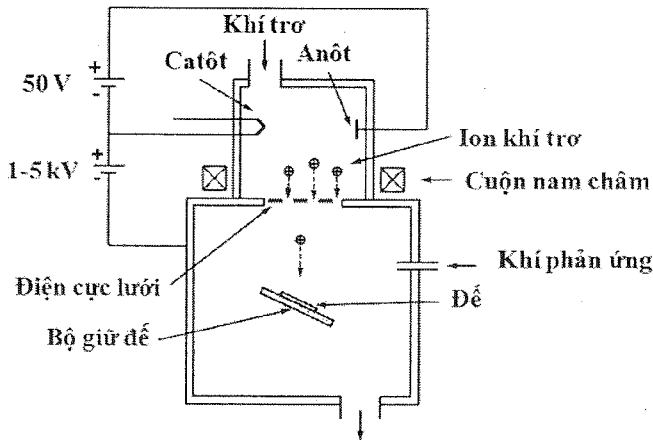
Xét trường hợp khắc ion hoạt hóa đối với đế Si. Giả sử khí phản ứng được sử dụng là CF_4 . Trong môi trường plasma, do tương tác với điện tử (năng lượng cỡ 14,8 eV), phản ứng đối với CF_4 có thể xảy ra như sau:



Khi đó, gốc tự do F tương tác với nguyên tử Si tạo thành hợp chất SiF_4 dễ bay hơi. Hợp chất đó, sau khi được giải hấp sẽ khuếch tán vào thể tích khí phản ứng và được đưa ra bên ngoài nhờ hệ bơm chân không.

Các ion dương CF_3^+ có vai trò giúp tăng cường phản ứng hóa học của F với nguyên tử Si, cũng như giúp tẩy bỏ vật liệu sản phẩm của phản ứng. Trong thực tế, một lượng nhỏ khí trơ Ar cũng được đưa vào buồng phản ứng nhằm duy trì sự ổn định của môi trường plasma. Như vậy, ion dương Ar^+ cũng đóng góp vào quá trình công nghệ khắc ion hoạt hóa.

Tốc độ khắc trong kỹ thuật ion hoạt hóa có giá trị lớn hơn nhiều so với tốc độ khắc trong kỹ thuật khắc ion. Trong trường hợp đối với Si, tốc độ khắc phun xạ ion Ar có giá trị cỡ 100 Å/phút. Trong trường hợp sử dụng kỹ thuật khắc ion hoạt hóa, tốc độ khắc Si trong khí phản ứng, chẳng hạn như CCl_2F_2 , có thể đạt giá trị cao cỡ 2000 Å/phút.



Hình 3.13. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc hóa học có ion hỗ trợ.

3.4.2. Kỹ thuật khắc hóa học có ion hỗ trợ (CAIBE)

Kỹ thuật khắc hóa học có ion hỗ trợ là kỹ thuật khắc vật liệu trên cơ sở phản ứng hóa học của gốc tự do và tương tác của ion dương với nguyên tử đế. Sơ đồ nguyên lý của hệ khắc ion hoạt hóa được trình bày trên hình 3.13.

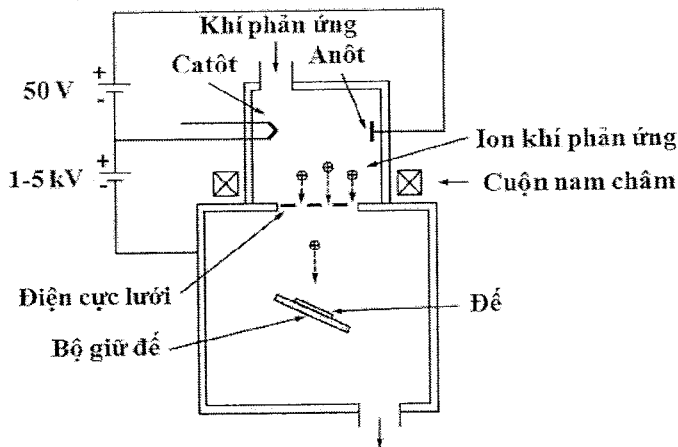
Hệ thiết bị công nghệ khắc hóa học có ion hỗ trợ có dạng cấu hình kiểu triôt. Trong hệ này, vùng tạo plasma và vùng khắc vật liệu được bố trí riêng biệt. Các ion từ vùng plasma được điều khiển vận chuyển tới bề mặt đế nhờ một điện cực lưới. Khí phản ứng được đưa trực tiếp vào buồng phản ứng.

Tốc độ khắc của kỹ thuật hóa học có ion hỗ trợ có thể đạt giá trị trong khoảng $1000 \div 10000 \text{ Å/phút}$.

3.4.3. Kỹ thuật khắc chùm ion hoạt hóa (RIBE)

Sơ đồ nguyên lý hệ khắc chùm ion hoạt hóa được trình bày trên hình (3.14).

Tương tự như kỹ thuật khắc hóa học có ion hỗ trợ, hệ thiết bị công nghệ khắc chùm ion hoạt hóa có dạng cấu hình kiểu triôt. Tuy nhiên, trong kỹ thuật khắc chùm ion hoạt hóa, các ion được đưa tới bề mặt đế sẽ tham gia phản ứng hóa học trực tiếp với các nguyên tử đế. Các ion đó, khi va chạm với bề mặt đế, sẽ truyền xung lượng cho các nguyên tử đế, làm cho nguyên tử đế bị bật ra theo cơ chế vật lý. Như vậy, các ion trong trường hợp này có vai trò không chỉ là tác nhân vật lý, mà còn có vai trò là tác nhân hóa học.



Hình 3.14. Sơ đồ nguyên lý hệ khắc chùm ion hoạt hóa.

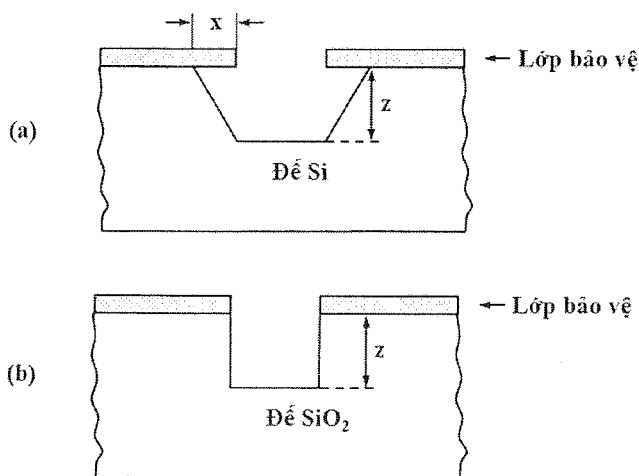
3.4.4. Vấn đề dị hướng trong kỹ thuật khắc khô hóa – lý

Vấn đề dị hướng trong kỹ thuật khắc hóa – lý được điều khiển bởi các yếu tố như năng lượng ion và phủ lớp bảo vệ sẽ được đề cập trong phần này.

a) Độ dị hướng được điều khiển bởi năng lượng

Tính dị hướng trong quá trình khắc vật liệu được đặc trưng bởi sự khác biệt của tốc độ khắc theo các hướng khác nhau. Trong quá trình khắc hóa – lý, độ dị hướng cao của quá trình khắc vật liệu có thể đạt được ở điều kiện áp suất thấp và điện áp cấp cho để lớn. Trong điều kiện đó, quãng đường tự do trung bình của ion thường lớn hơn độ sâu cần khắc trong đế. Khi đó, bề mặt của rãnh/hốc vuông góc với chùm ion bị khắc bởi phản ứng hóa học của các gốc tự do là mạnh hơn so với bề mặt vách. Sự va chạm của các ion sẽ làm hoạt hóa bề mặt rãnh/hốc cũng như làm tăng cường quá trình tẩy bỏ lớp vật liệu sản phẩm của phản ứng hóa học phủ trên bề mặt đáy của rãnh/hốc.

Chúng ta xét ảnh hưởng của điện áp đặt lên để tới độ dị hướng của quá trình khắc. Cấu hình hốc trên đế Si và màng SiO_2 được tạo bởi quá trình khắc trên cơ sở tương tác của gốc tự do khi phản ứng và sự bắn phá của ion dương có dạng như trên hình 3.15. Giả sử tốc độ khắc của $\text{SiO}_2 = 0$ trong trường hợp không có sự bắn phá của các ion (điện áp để bằng 0). Khi đó, hốc được khắc trong màng SiO_2 sẽ có vách thẳng đứng (tính dị hướng cao). Ngược lại, khi không có sự bắn phá của ion dương, đế Si vẫn được khắc với tốc độ nhất định. Khi đó, hốc Si được khắc có thành nghiêng, nghĩa là có sự khắc ngang.



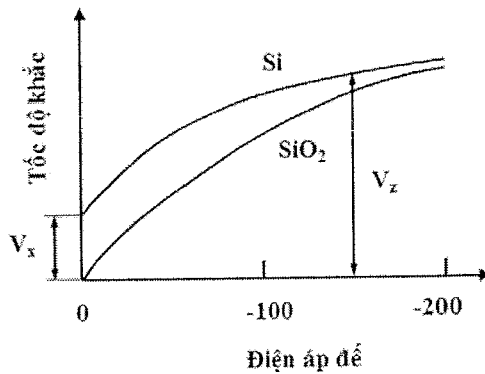
Hình 3.15. Dạng hình học của hốc/rãnh khắc trong:
(a) Đế Si; (b) Đế SiO_2 .

Độ dị hướng khắc có thể được mô tả trong biểu thức sau:

$$\frac{V_x}{V_z} = \frac{x}{z} \quad (3.15)$$

Trong đó, x là độ dài khắc ngang, z là độ sâu khắc, V_x là tốc độ khắc khi không có điện áp đặt lên đế và V_z là tốc độ khắc khi có điện áp đặt lên đế. Sự phụ thuộc của tốc độ khắc đối với Si và SiO₂ được trình bày trên hình 3.16. Tốc độ khắc tăng khi điện áp đặt lên đế Si hoặc màng SiO₂ tăng. Ở điều kiện điện áp bằng 0, tốc độ khắc của SiO₂ = 0, còn tốc độ khắc của Si $\neq 0$.

Tính dị hướng của quá trình khắc trong kỹ thuật RIE còn được tăng cường khi đế được làm lạnh bởi He. Ở điều kiện nhiệt độ thấp, sự tương tác hóa học của gốc tự do với Si sẽ giảm dẫn tới tính đẳng hướng của quá trình khắc gây bởi phản ứng hóa học sẽ được hạn chế.



Hình 3.16. Sự phụ thuộc của tốc độ khắc vào điện áp đế.

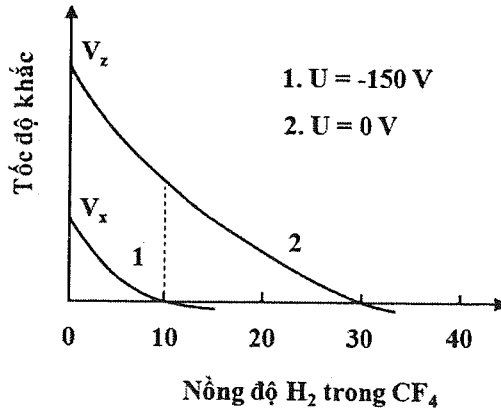
b) Độ dị hướng được điều khiển bởi lớp thụ động

Trong kỹ thuật khắc khô, mức độ dị hướng còn có thể được điều khiển bởi lớp thụ động. Lớp thụ động là lớp bảo vệ vách của hốc/rãnh không bị tương tác bởi các gốc tự do trong quá trình khắc. Lớp thụ động có thể được hình thành từ vật liệu khó bay hơi và là sản phẩm của phản ứng hóa học giữa gốc tự do và nguyên tử đế.

Mặt khác, lớp thụ động có thể được hình thành do quá trình polyme hóa từ các tiền chất được sử dụng trong quá trình quang khắc. Các chất khí như BCl₃, CCl₃ và CF₃Cl₂ thường được sử dụng để tạo lớp thụ động.

Trong quá trình khắc, sự bắn phá của các ion sẽ tẩy sạch lớp thụ động trên bề mặt đáy của hốc/rãnh dẫn tới phản ứng hóa học của các gốc tự do chỉ xảy ra trên bề mặt được làm sạch đó. Trong khi đó, bề mặt của vách, được bảo vệ bởi lớp thụ động, sẽ không bị tẩy bỏ bởi phản ứng hóa học của các gốc tự do. Như vậy, tốc độ khắc theo phương vuông góc với bề mặt đế sẽ lớn hơn rất nhiều so với tốc độ khắc ngang.

Xét trường hợp điều khiển độ dị hướng trong quá trình khắc hóa – lý đối với đế Si. Tốc độ khắc Si là hàm của tỷ lệ thành phần khí H_2 trong khí CF_4 và phụ thuộc vào điện áp đặt lên đế Si (hình 3.17).



Hình 3.17. Sự phụ thuộc của tốc độ khắc vào nồng độ H_2 trong khí phản ứng CF_4 .

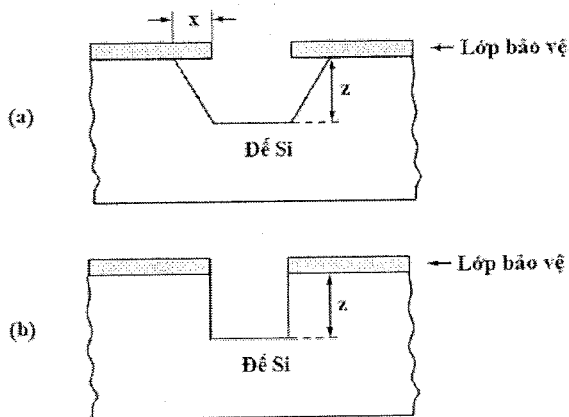
Như đã đề cập, chúng ta biết rằng tốc độ khắc Si tăng khi điện áp đặt lên đế tăng và đường cong tốc độ khắc đối với đế được cấp điện áp được phân bố nằm trên đường cong tốc độ khắc đối với đế không được cấp điện áp. Nếu khí H_2 được đưa thêm vào khí phản ứng CF_4 , tốc độ khắc Si sẽ giảm xuống.

Tốc độ khắc Si đạt giá trị bằng không tại một giá trị nồng độ H_2 xác định, $V_x = 0$ tại nồng độ 10% H_2 , đối với đế không được cấp điện áp. Trong khi ở điều kiện đó, đế được cấp điện áp vẫn tiếp tục được khắc. Đối với đế Si được cấp điện áp, tốc độ khắc đạt giá trị bằng không ở giá trị nồng độ H_2 lớn hơn, cỡ 30%. Tốc độ khắc giảm khi nồng độ H_2 tăng được lý giải là do quá trình polyme hóa trên cơ sở thành phần CF_2 để tạo lớp thụ động được tăng cường bởi một phần các gốc tự do F đã tương tác phản ứng với khí H_2 . Như vậy, bằng việc bổ sung khí H_2 vào khí phản ứng CF_4 , chúng ta có thể điều khiển được sự tương quan giữa quá trình khắc do phản ứng hóa học của gốc tự do với nguyên tử Si và quá trình polyme hóa hợp chất CF_2 để tạo lớp thụ động. Dạng hình học của hốc / rãnh, nhận được bởi quá trình khắc trong khí phản ứng CF_4 và khí phản ứng SF_4 có bổ sung 10% H_2 , được trình bày trên hình 3.18.

Chúng ta xét trường hợp khắc vật liệu Si trên cơ sở khí phản ứng Cl_2 . Vật liệu này được khắc đẳng hướng trong plasma Cl_2 và khắc dị hướng trong plasma Cl_2 có bổ sung thêm khí C_2F_6 . Trong môi trường plasma, các khí trên được phân ly như mô tả trong các phương trình sau:



Khi đó, các phản ứng trên bề mặt đế Si có thể được xảy ra như sau:



Hình 3.18. Dạng hình học của hốc/rãnh Si nhận được bởi quá trình khắc trong plasma của khí phản ứng:
(a) CF_4 ; (b) Hỗn hợp CF_4 với H_2 .

Phản ứng (3.18) liên quan đến quá trình khắc Si. Phản ứng (3.19) liên quan tới quá trình thụ động hóa bề mặt vách của hốc/rãnh cần chế tạo. Quá trình bắn phá ion sẽ làm tăng cường quá trình khắc Si. Chúng ta cần chú ý rằng, năng lượng của ion tới bề mặt đế phụ thuộc vào điện áp cấp cho đế.

Bảng 3.1. Một số khí phản ứng được sử dụng trong quá trình khắc khô hóa – lý.

Mục đích	Loại khí	Vật liệu
Khắc lớp ôxít	$\text{Cl}_2\text{--C}_2\text{F}_6$	SiO_2
	$\text{Cl}_2\text{--BCl}_3$	Al_2O_3
Tăng nồng độ gốc tự do và hạn chế polyme hóa	$\text{CF}_4\text{--O}_2$	Si
	$\text{CHF}_3\text{--N}_2\text{O}$	SiO_2
	$\text{CCl}_4\text{--O}_2$	GaAs, InP
Ổn định plasma; loại bỏ chất hữu cơ	O_2Ar	Hữu cơ
Tăng cường độ chọn lọc và độ dị hướng	$\text{Cl}_2\text{--C}_2\text{F}_6$	Si
	$\text{Cl}_2\text{--BCl}_3$	Al, GaAs
	$\text{CF}_4\text{--H}_2$	SiO_2
	$\text{SF}_6\text{--O}_2$	Si
Tăng cường polyme hóa và độ chọn lọc	$\text{SF}_6\text{--CHF}_3$	Si
	$\text{SF}_6\text{--CF}_3\text{Br}$	Si
	$\text{SF}_6\text{--CF}_2\text{Cl}_2$	Si

Đối với trường hợp vật liệu Al, quá trình khắc thường được thực hiện trên cơ sở hỗn hợp khí CCl_4 với khí phản ứng Cl_2 hoặc hỗn hợp khí CHCl_3 với khí phản ứng Cl_2 . Trong plasma của hỗn hợp các khí trên, cấu hình nhận được bởi quá trình khắc có độ dĩa hướng cao, nghĩa là vách của hốc/rãnh gần như thẳng đứng.

Các khí thường được sử dụng trong quá trình khắc vật liệu được trình bày trên bảng 3.1.

Trong trường hợp plasma của khí phản ứng được bổ sung khí ôxy, nồng độ của các gốc tự do tăng lên, dẫn tới quá trình khắc sẽ áp đảo quá trình polyme hóa tạo lớp thụ động. Xét trường hợp khắc Si trong plasma của hỗn hợp khí CF_4 và O_2 . Ở điều kiện nồng độ thấp hơn 16%, ôxy phản ứng với các gốc CF_x dẫn tới hạn chế quá trình polyme hóa. Như vậy, khi bổ sung khí O_2 vào khí phản ứng CF_4 (tăng tỷ lệ F/C), quá trình khắc Si sẽ được tăng cường và chiếm ưu thế hơn so với quá trình polyme hóa.

Trong trường hợp plasma của khí phản ứng được bổ sung khí H_2 , tốc độ khắc Si giảm do nồng độ gốc tự do F giảm (giảm tỷ lệ F/C). Khi đó, quá trình polyme hóa sẽ chiếm ưu thế so với quá trình khắc Si.

Bảng 3.2. Một số vật liệu được sử dụng làm bảo vệ trong quá trình khắc khô hóa – lý.

<i>Vật liệu bảo vệ</i>	<i>SF_6</i>	<i>CHF_3</i>	<i>CF_4</i>	<i>O_2</i>	<i>N_2</i>
Si	—	+/-	—	+	+
SiO_2	+/-	—	+/-	+	+
Si_3N_4	+/-	—	+/-	+	+
$\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$	+	+	+	+	+
W	—	—	—	+	+
Au	+	+	+	+	+
Ti	—	—	—	+	+
Cảm quang	+/-	+/-	+/-	—	+
CFs	+	+	+	+	—

Hiện nay, do vấn đề môi trường, các khí chlorofluorocarbon (CFC) đã được hạn chế sử dụng trong kỹ thuật khắc khô. Để thay thế các khí trên, các chất khí gốc F như SF_6 , NF_3 , các chất khí gốc Cl như Cl_2 , BCl_2 và khí Br_2 đã được đưa vào sử dụng.

Đối với quá trình khắc khô trong môi trường plasma của khí phản ứng nhất định, tốc độ khắc đối với vật liệu lớp bảo vệ cần có giá trị nhỏ hơn so với tốc độ khắc đối với vật liệu đế. Trong bảng 3.2, một số vật liệu sử dụng làm lớp bảo vệ trong quá trình khắc khô được trình bày. Dấu cộng trong bảng đó tương ứng với tốc độ khắc thấp và độ chọn lọc cao.

3.4.5. Một số quy tắc trong kỹ thuật khắc khô hóa – lý

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu ứng dụng kỹ thuật khắc khô, một số quy tắc như tỷ lệ F/C, độ chọn lọc, điện áp đế, khắc kim loại, màng mỏng hữu cơ và khí chứa cacbon đã được đưa ra nhằm giúp cho việc định hướng ứng dụng có hiệu quả.

a) Tỷ lệ flo trên cacbon (F/C)

Trong kỹ thuật khắc khô, quá trình khắc vật liệu và quá trình polyme hóa xảy ra đồng thời. Quá trình khắc được thực hiện do tác nhân gốc tự do F. Quá trình polyme hóa tạo lớp thụ động được thực hiện trên cơ sở hợp chất hydrocacbon. Sự chiếm ưu thế của một trong hai quá trình trên phụ thuộc vào loại khí bổ sung vào chất khí phản ứng, số lượng vật liệu cần khắc và điện áp cấp cho đế.

Sự bổ sung khí H_2 vào khí phản ứng sẽ hình thành hợp chất HF và dẫn tới giảm tỷ lệ F/C. Sự giảm nồng độ F có thể xảy ra khi lượng các vật liệu cần khắc đưa vào buồng phản ứng quá nhiều. Khi đó, lượng gốc tự do F bị sử dụng quá lớn cũng sẽ làm cho quá trình polyme hóa chiếm ưu thế.

Sự bổ sung khí O_2 vào chất khí phản ứng fluorine cacbon sẽ dẫn tới hình thành CO và CO_2 và khi đó, làm tăng tỷ lệ F/C. Trong trường hợp này, quá trình khắc vật liệu sẽ chiếm ưu thế so với quá trình polyme hóa do nồng độ gốc tự do F lớn hơn nồng độ chất hydrocacbon, thành phần liên quan đến quá trình polyme hóa tạo lớp thụ động.

b) Độ chọn lọc

Điểm polyme hóa của khí được định nghĩa là thành phần khí thích hợp cho quá trình polyme hóa. Điểm polyme hóa cho phép xác định độ chọn lọc. Quá trình khắc khô được thực hiện ở điều kiện càng gần với điểm polyme hóa, độ chọn lọc khắc càng cao. Mặt khác, tốc độ polyme càng lớn sẽ dẫn tới độ chọn lọc càng cao. Các yếu tố như nồng độ H_2 cao, nhiệt độ thấp, công suất nguồn thấp, áp suất cao và nồng độ các monome cao đều làm tăng tốc độ polyme hóa hay độ chọn lọc. Trong kỹ thuật khắc khô đối với vật liệu Si, hỗn hợp khí phản ứng như $CF_4 - O_2$ được sử dụng trong quá trình khắc không chọn lọc, bởi trong trường hợp này quá trình polyme hóa bị hạn chế do ôxy làm giảm nồng độ monome. Các khí phản ứng được sử dụng trong quá trình khắc chọn lọc đối với Si thường là Cl_2 , CCl_4 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , Br_2 và CF_3Br . Một sự bổ sung nhỏ khí halogen cũng sẽ làm tăng mạnh độ chọn lọc của chất khí phản ứng gốc flo trong quá trình khắc khô đối với Si và SiO_2 .

c) Điện áp đế

Trong quá trình khắc khô ở điều kiện tỷ số C/F không đổi, điện áp âm đặt lên đế sẽ làm cho quá trình khắc chiếm ưu thế so với quá trình polyme hóa. Hiệu ứng đó có thể được lý giải là do các ion với năng lượng lớn sẽ va đập bề mặt mẫu gây ra sự phún xạ đối với lớp polyme.

d) Khắc kim loại

Các chất khí phản ứng như chlorocarbon và fluorocarbon thường được sử dụng trong kỹ thuật khắc khô đối với kim loại bởi chúng có thể loại bỏ lớp ôxit kim loại tự nhiên do tương tác hóa học. Đối với quá trình khắc kim loại, chất khí O_2 và hơi nước cần được loại bỏ hoàn toàn trong buồng phản ứng do liên kết giữa kim loại và ôxit kim loại rất bền. Do liên kết bền đó, cơ chế bắn phá của các ion với bề mặt kim loại cũng nên được tính đến để tăng cường quá trình khắc kim loại. Đối với vật liệu Al, khí phản ứng gốc flo sử dụng trong quá trình khắc sẽ tạo ra hợp chất AlF_3 không bay hơi. Khi đó, để khắc vật liệu Al, khí phản ứng gốc Cl thường được sử dụng. Vật liệu vonfram thường được khắc trong môi trường plasma khí phản ứng gốc flo.

e) Màng mỏng hữu cơ

Để duy trì lớp bảo vệ hữu cơ (chất cảm quang) trong quá trình khắc vật liệu, điều kiện khắc cần được giữ ở lân cận điểm polyme hóa. Khi đó, sự suy hao của lớp cảm quang được bù trừ bởi chất polyme lắng đọng lên bề mặt mẫu. Trong trường hợp này, khí phản ứng như CF_4-O_2 và $CF_4-C_2H_4$ thường được sử dụng.

f) Khí chứa cacbon

Trong trường hợp khí chứa cacbon được đưa vào plasma của khí phản ứng chứa Cl và Br, tính chọn lọc khắc giữa Si và SiO_2 sẽ bị suy giảm.

3.4.6. Kỹ thuật khắc khô sâu – quy trình Bosch

Trong lĩnh vực công nghệ vi cơ điện tử, các cấu trúc có tỷ số cạnh cao thường được quan tâm chế tạo, chẳng hạn như cấu trúc điện cực răng lược trong linh kiện con quay vi cơ,... Các cấu trúc đó có vách thẳng đứng được khắc sâu trong phiến silic. Trong một số trường hợp, chúng ta cần phải khắc xuyên qua đế Si (bề dày $450 \div 500 \mu m$). Quá trình khắc trong môi trường plasma khí F đối với Si có tính đẳng hướng. Khi đó, hốc khắc có bề mặt cong do tốc độ khắc đối với các hướng tinh thể Si trong trường hợp lý tưởng là như nhau. Như vậy, để có thể chế tạo các cấu trúc có tỷ số cạnh cao trong phiến Si, quá trình khắc cần có tính dị hướng. Để đáp ứng yêu cầu trên, kỹ thuật khắc khô sâu trên cơ sở quy trình Bosch đã được phát triển ứng dụng.

Quy trình Bosch bao gồm hai bước:

- Khắc silic bằng phương pháp RIE.
- Phủ lớp bảo vệ trên cơ sở quá trình polyme hóa.

Các bước trên được lặp lại nhiều lần cho đến khi độ sâu hốc khắc đạt giá trị như thiết kế.

Sơ đồ nguyên lý quy trình Bosch được trình bày trên hình 3.19. Trong trường hợp cụ thể này, khí phản ứng SF_6 được sử dụng trong bước khắc RIE và khí phản ứng C_4F_8 được sử dụng trong bước phủ lớp bảo vệ.

Bước khắc silic được thực hiện trên cơ sở phản ứng hóa học sau:

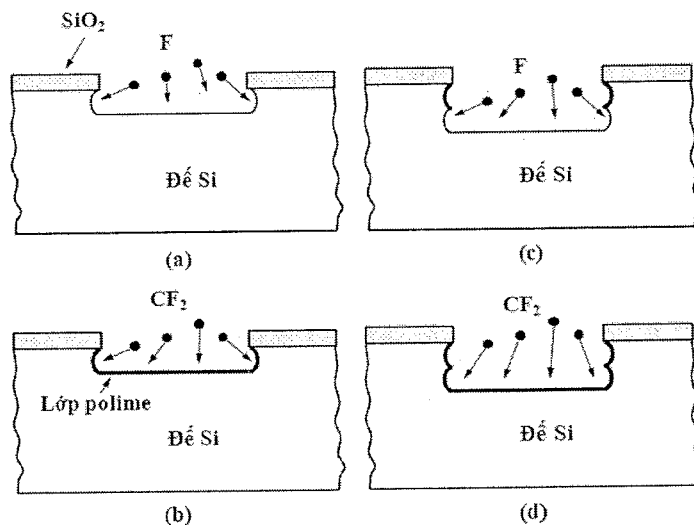


Bước phủ lớp bảo vệ liên quan đến quá trình polyme hóa:



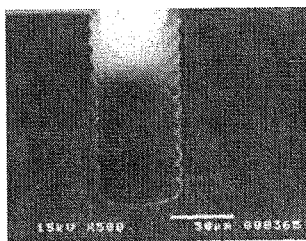
Trong bước khắc tiếp theo, lớp polyme ở đáy hốc khắc bị tẩy bỏ theo cơ chế vật lý liên quan đến quá trình va đập của các ion. Do tính định hướng của chùm ion, lớp polyme trên vách hốc khắc hầu như không bị khắc. Do quá trình khắc có tính đẳng hướng, bề mặt của vách hốc khắc có dạng nếp nhăn (scalloping) (hình 3.20).

Trong thực tế công nghệ, để khống chế độ mấp mô của vách hốc khắc chúng ta cần lựa chọn các thông số kỹ thuật thích hợp như lưu lượng khí SF_6 , công suất nguồn RF, thời gian khắc,...



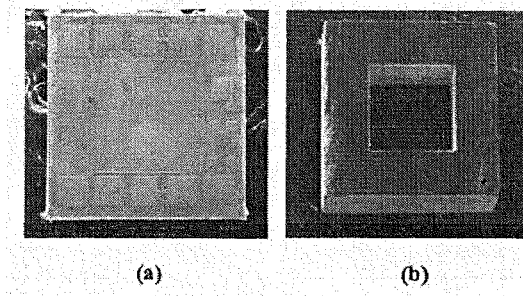
Hình 3.19. Sơ đồ nguyên lý quy trình Bosch:

(a) & (c) Quá trình khắc dùng khí SF_6 ; (b) & (d) Quá trình phủ lớp bảo vệ dùng khí C_4F_8 .

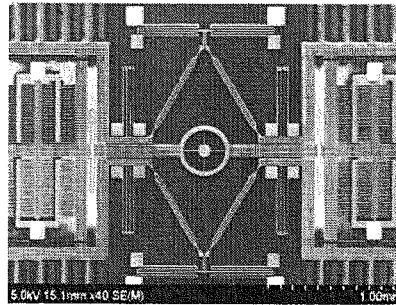


Hình 3.20. Ảnh SEM chụp hốc khắc được chế tạo theo quy trình Bosch.
(nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

Trên cơ sở kỹ thuật khắc khô sâu, cấu trúc ba chiều của các linh kiện MEMS như cảm biến áp suất (hình 3.21), con quay vi cơ (hình 3.22),... đã được nghiên cứu chế tạo.



Hình 3.21. Ảnh SEM chụp linh kiện cảm biến áp suất kiểu áp điện trở:
(a) Cầu điện trở và hệ thống dây dẫn; (b) Hốc khắc.
(Nguồn: PTN MEMS Viện ITIMS)



Hình 3.22. Ảnh SEM chụp con quay vi cơ kiểu âm thoa.
(Nguồn: PTN MEMS Viện ITIMS)

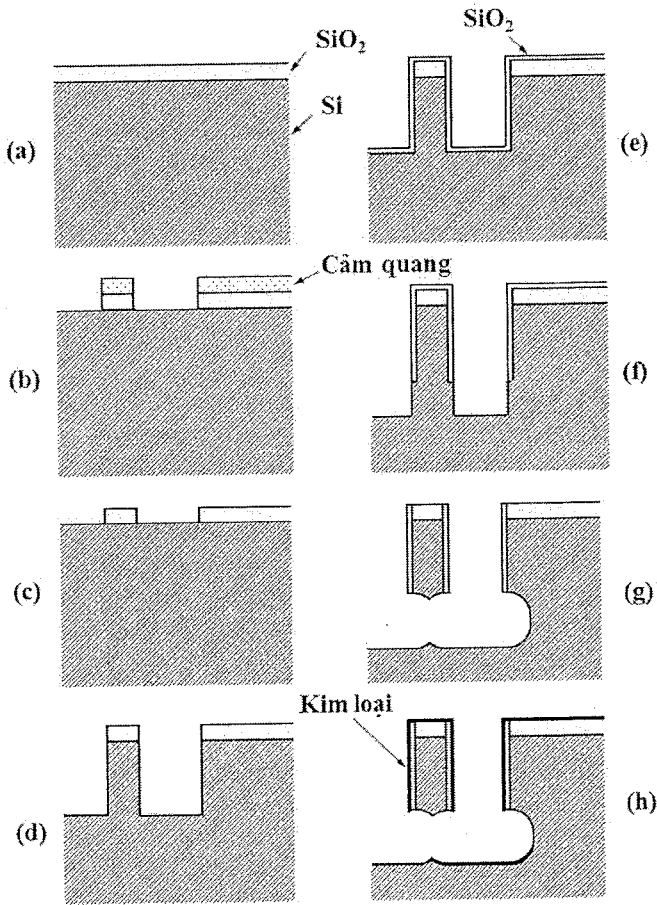
3.4.7. Công nghệ vi chế tạo SCREAM

Công nghệ vi chế tạo SCREAM (silicon single crystal reactive etching and metallization) là một công nghệ sử dụng kỹ thuật khắc khô trong chế tạo linh kiện MEMS. Trong công nghệ này, kỹ thuật khắc ion hoạt hóa (RIE) được sử dụng trong chế tạo cấu trúc cơ và tách rời cấu trúc cơ đó. SCREAM là một cách tiếp cận mới trong công nghệ vi chế tạo. Công nghệ SCREAM có các ưu điểm như chỉ sử dụng một mặt nạ quang trong quy trình chế tạo. Công nghệ này được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ thấp ($< 300^{\circ}\text{C}$) và thời gian thực hiện ngắn hơn 8 giờ.

Quy trình chế tạo cấu trúc thanh dầm treo Si trên cơ sở công nghệ SCREAM được trình bày trên hình 2.23. Để chế tạo thanh dầm, đế Si (100) được sử dụng. Các bước công nghệ trong quy trình chế tạo bao gồm:

- Lớp bảo vệ SiO_2 với bề dày $1 \div 2 \mu\text{m}$ được phủ lên đế Si bằng phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi plasma tăng cường (PECVD).

- Phủ lớp cảm quang và tiến hành quang khắc.
- Chuyển ảnh của cấu trúc linh kiện lên lớp SiO_2 trên cơ sở kỹ thuật khắc ion hoạt hóa sử dụng khí phản ứng CHF_3 .



Hình 3.23. Quy trình công nghệ Si-SCREAM:

- (a) Phủ lớp SiO_2 ; (b) Quang khắc và khắc lớp SiO_2 ; (c) Tẩy bỏ lớp cảm quang;
 (d) Khắc khô sâu RIE; (e) Phủ lớp SiO_2 ; (f) Khắc khô sâu RIE;
 (g) Khắc khô đẳng hướng; (h) Phủ lớp kim loại.

- Tẩy bỏ lớp cảm quang trong plasma oxy.
- Tiến hành khắc sâu đối với đế Si trong plasma Cl_2/BCl_3 . Độ sâu khắc có giá trị trong khoảng $4 \div 20 \mu\text{m}$, tùy thuộc vào cấu trúc cơ cần chế tạo.
- Phủ lớp SiO_2 có bề dày cỡ $0,3 \mu\text{m}$ bằng kỹ thuật PECVD. Lớp SiO_2 này có vai trò là lớp bảo vệ vách của rãnh trong bước tách rời cấu trúc cơ.

– Tiến hành tẩy bỏ lớp ôxit ở đáy, nhưng vẫn giữ lại lớp ôxit ở vách của rãnh, trên cơ sở quá trình khắc trong plasma $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ở áp suất 10 mTorr.

– Tiến hành khắc sâu lần thứ hai đối với đế Si trong plasma Cl_2/BCl_3 . Độ sâu khắc có giá trị trong khoảng $3 \div 5 \mu\text{m}$. Quá trình này tạo ra phần vách Si của rãnh bên dưới lớp ôxit bảo vệ.

– Tiến hành khắc đẳng hướng trong plasma SF_6 ở áp suất 90 mTorr. Quá trình này cho phép tẩy bỏ vật liệu Si khỏi cấu trúc thanh dầm, hay cấu trúc thanh dầm được giải phóng khỏi đế Si. Quá trình này có tính chọn lọc cao, bởi khí phản ứng SF_6 hầu như không có khả năng tẩy bỏ SiO_2 .

– Phủ lớp kim loại Al bằng kỹ thuật phún xạ magnetron DC. Lớp nhôm được sử dụng làm điện cực điều khiển đối với cấu trúc thanh dầm.

BÀI TẬP

- 3.1. Nêu loại khí phản ứng và lớp bảo vệ được sử dụng trong quá trình khắc khô đối với các vật liệu sau: Kim cương; SiC; GaN; GaAs; PbZrTiO₃; BCB (benzocyclobutadiene polymer).
- 3.2. Độ sâu khắc phụ thuộc vào thời gian khắc đối với silic đa tinh thể trong plasma khí Cl₂ được cho trong bảng 3.3. Xác định tốc độ khắc.

Bảng 3.3. Độ sâu khắc phụ thuộc vào thời gian khắc.

<i>Thời gian (s)</i>	<i>Độ sâu khắc (nm)</i>
20	50
40	185
60	325
80	455

- 3.3. Lớp vật liệu Mo có bề dày 300 nm được khắc trong plasma Cl₂/O₂ dẫn tới hình thành khí MoOCl₄. Giả sử rằng tốc độ khắc Mo là 300 nm/phút, độ không đồng nhất bề dày Mo và độ không đồng nhất quá trình khắc xuyên qua mẫu có cùng giá trị là 5%. Độ chọn khắc giữa Mo và ôxit là 20 : 1. Xác định sự mất mát ôxit là hàm của thời gian khắc quá.
- 3.4. Xác định tốc độ khắc đối với đơn tinh thể silic bằng phương pháp DRIE trên cơ sở số liệu của quá trình khắc như trong bảng 3.4.

Bảng 3.4. Các thông số khắc.

<i>Thời gian khắc (phút)</i>	<i>Độ sâu khắc (μm)</i>		
	<i>Rộng 80 μm</i>	<i>Rộng 40 μm</i>	<i>Rộng 12 μm</i>
20	109	104	85
40	205	193	156
60	292	278	215

- 3.5. Xét phiến Si kích thước 150 mm được khắc bằng phương pháp DRIE với tốc độ 10 μm/phút. Xác định lưu lượng khí SF₆ nếu diện tích có thể khắc là 20%.

Chương 4

KỸ THUẬT CHẾ TẠO MÀNG MỎNG

Trong công nghệ vi cơ điện tử MEMS, vật liệu được sử dụng để chế tạo linh kiện thường được phân loại gồm vật liệu đế và vật liệu màng mỏng bổ trợ (additive thin films). Trong chương này, kỹ thuật oxy hóa và các kỹ thuật chính tạo màng mỏng trên cơ sở phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý và phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học sẽ được trình bày.

4.1. KỸ THUẬT TẠO LỚP ÔXIT SILIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ÔXY HÓA NHIỆT

Trong công nghệ vi cơ điện tử, vật liệu SiO_2 thường được sử dụng trong chế tạo linh kiện với vai trò là lớp cách điện hay lớp bảo vệ trong quá trình khuếch tán. Mặt khác, lớp SiO_2 còn đóng vai trò rất quan trọng với chức năng là lớp bảo vệ trong quá trình khắc khô và khắc ướt. Ngoài ra, trong công nghệ vi cơ bề mặt, lớp SiO_2 còn có chức năng là lớp “hy sinh” để tạo cấu trúc ba chiều của linh kiện MEMS.

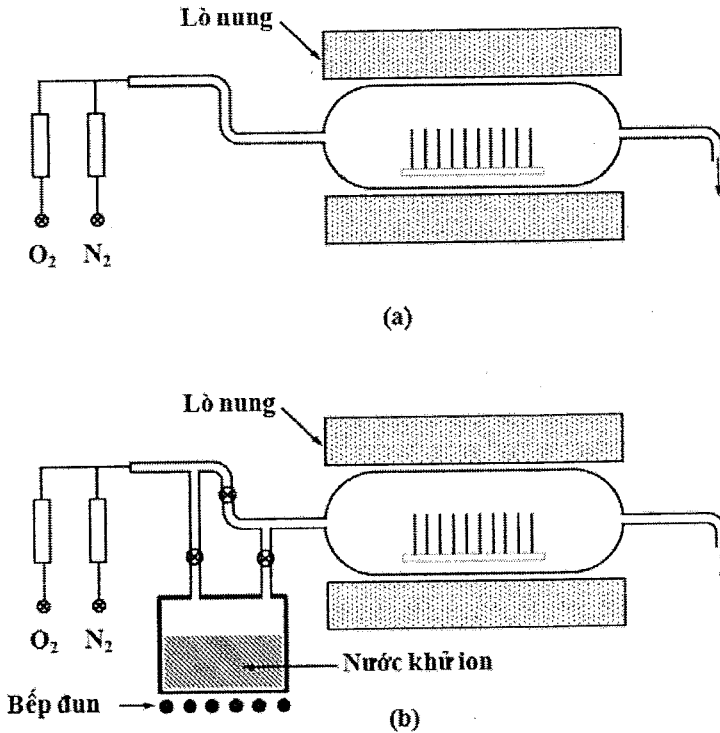
4.1.1. Giới thiệu phương pháp oxy hóa nhiệt

Trong kỹ thuật tạo lớp ôxit silic bằng phương pháp oxy hóa nhiệt, quá trình oxy hóa thường được tiến hành trong môi trường oxy khô, oxy ẩm hoặc hơi nước. Sơ đồ nguyên lý hệ thiết bị oxy hóa được trình bày trên hình 4.1.

Trong trường hợp oxy hóa khô, khí oxy sạch khô được đưa vào lò oxy hóa. Nhiệt độ oxy hóa có giá trị trong khoảng $900 \div 1200^\circ\text{C}$.

Đối với trường hợp oxy hóa ẩm, khí O_2 được sục qua nước khử ion. Khi đó, khí oxy mang theo các phân tử nước được đưa vào trong lò oxy hóa.

Trong trường hợp oxy hóa hơi nước, khí N_2 được sục qua nước khử ion. Khi đó, khí N_2 mang theo các phân tử nước được đưa vào trong lò oxy hóa.



Hình 4.1. Sơ đồ nguyên lý:
(a) Hệ oxy hóa khô; (b) hệ oxy hóa ẩm hoặc hơi nước.

4.1.2. Động học quá trình oxy hóa

Quá trình oxy hóa xảy ra theo các giai đoạn chính sau:

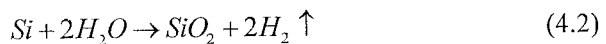
- Khuếch tán chất oxy hóa từ khối khí phản ứng tới bề mặt đế.
- Hấp phụ chất oxy hóa trên bề mặt đế.
- Khuếch tán chất oxy hóa qua lớp SiO_2 đã tạo thành trước đó.
- Phản ứng của chất oxy hóa với Si trên mặt phân biên Si– SiO_2 .

Đối với vật liệu Si, quá trình oxy hóa xảy ra ngay cả ở nhiệt độ phòng và tạo ra lớp ôxit tự nhiên có bề dày cỡ 20 Å.

Trong trường hợp oxy hóa khô, phản ứng oxy hóa có dạng:



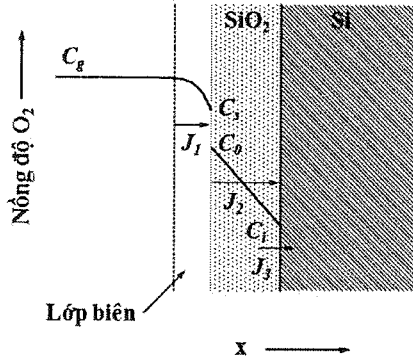
Quá trình oxy hóa ẩm hay trong hơi nước được biểu diễn như trong phản ứng sau:



Mô hình phân bố nồng độ chất oxy hóa được trình bày trên hình 4.2. Đối với mô hình này, chúng ta giả thiết rằng không có hiện tượng phân ly, kết hợp hay tích tụ chất oxy hóa trong lớp SiO_2 và mặt phân biên Si-SiO_2 .

Mật độ dòng chất khí oxy hóa khuếch tán từ thể tích khí phản ứng qua lớp biên tới bề mặt lớp ôxit, J_1 , tỷ lệ với độ chênh lệch giữa nồng độ khí phản ứng C_g và nồng độ khí trên bề mặt lớp ôxit C_s :

$$J_1 = h_g(C_g - C_s) \quad (4.3)$$



Hình 4.2. Phân bố nồng độ chất oxy hóa

Trong đó, h_g là hệ số chuyển khối của khí phản ứng tới bề mặt mẫu. Nồng độ khí phản ứng tỷ lệ với áp suất khí P_g trong buồng oxy hóa:

$$C_g = \frac{P_g}{k_B T} \quad (4.4)$$

Nồng độ chất oxy hóa cân bằng trên bề mặt lớp ôxit, C_s , tỷ lệ thuận với áp suất khí phản ứng:

$$C_s = k_H P_g \quad (4.5)$$

Trong đó, k_H là hệ số Henry có giá trị cỡ $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol/L.at}$ đối với khí O_2 .

Mật độ dòng khuếch tán của chất oxy hóa qua lớp SiO_2 tỷ lệ thuận với độ chênh lệch nồng độ giữa hai bề mặt lớp ôxit:

$$J_2 = D \frac{(C_0 - C_i)}{x_{ox}} \quad (4.6)$$

Trong đó, D là hệ số khuếch tán trong lớp ôxit, C_0 là nồng độ chất oxy hóa ở phân biên lớp ôxit và khí phản ứng, C_i là nồng độ chất oxy hóa ở phân biên $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ và x_{ox} là bề dày lớp ôxit.

Tốc độ phản ứng hóa học xảy ra trên phân biên $\text{SiO}_2\text{--Si}$ được đặc trưng bởi mật độ dòng J_3 và tỷ lệ thuận với nồng độ chất ôxi hóa C_i :

$$J_3 = k_i C_i \quad (4.7)$$

Trong đó, k_i là hệ số tốc độ ôxy hóa và là hàm của nhiệt độ, hướng tinh thể và nồng độ tạp chất.

Xét trường hợp trạng thái cân bằng:

$$J_1 = J_2 = J_3 = J \quad (4.8)$$

Từ các biểu thức trên ta có:

$$C_i = \frac{C_s}{\frac{1}{h_g} + \frac{x_{ox}}{D} + \frac{1}{k_i}} \quad (4.9)$$

Khi đó, biểu thức mật độ dòng J có dạng:

$$J = C_i k_i = \frac{k_i C_s}{\frac{1}{h_g} + \frac{x_{ox}}{D} + \frac{1}{k_i}} \quad (4.10)$$

Để hình thành một đơn vị thể tích SiO_2 cần N phân tử chất ôxy hóa. Mỗi phân tử SiO_2 ứng với một phân tử ôxy hay hai phân tử H_2O . Như vậy, nếu ôxy hóa khô, ta có $N = 2,2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (mật độ phân tử trong SiO_2). Đối với trường hợp ôxy hóa trong hơi nước, $N = 4,4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Tốc độ lớn lên của lớp SiO_2 được biểu diễn như sau:

$$\frac{dx_{ox}}{dt} = \frac{J}{N} = \frac{k_i C_s / N}{\frac{1}{h_g} + \frac{x_{ox}}{D} + \frac{1}{k_i}} \quad (4.11)$$

Giải phương trình trên, ta nhận được biểu thức bề dày lớp ôxit là hàm của thời gian ôxy hóa t :

$$x_{ox}(t) = \frac{A}{2} \left\{ \left[1 + \frac{(t + \tau)}{A^2} 4B \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (4.12)$$

Trong đó:

$$A = 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h_g} \right) \quad (4.13)$$

$$B = \frac{2DC_s}{N} \quad (4.14)$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad (4.15)$$

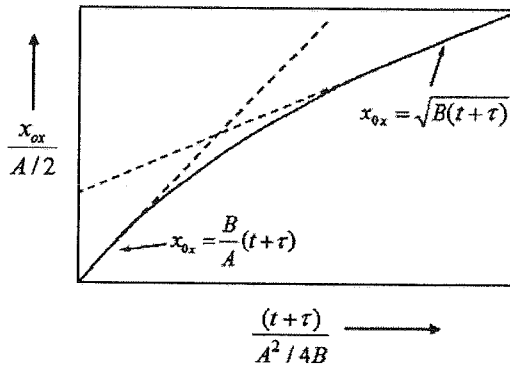
x_i là bề dày ban đầu của lớp ôxit.

Sự phụ thuộc của bề dày lớp ôxit vào thời gian ôxy hóa nhiệt được trình bày trên hình 4.3.

Xét trường hợp thời gian ôxy hóa ngắn, $(t + \tau) \ll A^2/4B$. Quá trình ôxy hóa bị khống chế chủ yếu bởi tốc độ phản ứng và biểu thức bề dày lớp ôxit trong trường hợp này có dạng:

$$x_{ox}(t) = \frac{B}{A}(t + \tau) = \frac{C_s}{N} \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h_g} \right)^{-1} (t + \tau) \quad (4.16)$$

Tỷ số B/A gọi là hằng số tốc độ tuyến tính.



Hình 4.3. Sự phụ thuộc của bề dày lớp ôxit vào thời gian ôxy hóa nhiệt.

Trong trường hợp thời gian ôxy hóa dài, $t \gg \tau$ và $t \gg A^2/4B$, quá trình ôxy hóa bị khống chế chủ yếu bởi quá trình khuếch tán và biểu thức bề dày lớp ôxit phụ thuộc vào thời gian ôxy hóa có dạng như sau:

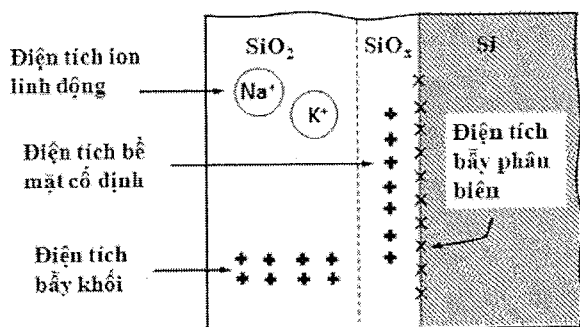
$$x_{ox}^2(t) = B(t + \tau) = 2D \left(\frac{C_s}{N} \right) (t + \tau) \quad (4.17)$$

Như vậy, tại thời điểm ban đầu của quá trình ôxy hóa, sự tăng bề dày của lớp SiO_2 theo thời gian tuân theo quy luật tuyến tính. Tốc độ phát triển của lớp SiO_2 chủ yếu bị khống chế bởi tốc độ phản ứng trên phân biên $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Khi thời gian ôxy hóa lớn, sự tăng bề dày của lớp SiO_2 theo thời gian tuân theo quy luật phi tuyến. Tốc độ ôxy hóa phụ thuộc vào các điều kiện như định hướng tinh thể của Si, nồng độ tạp chất trong Si, áp suất khí phản ứng hay việc sử dụng plasma trong quá trình ôxy hóa.

Tốc độ ôxy hóa nhiệt phụ thuộc vào định hướng của đế Si có thể được đánh giá thông qua hằng số tốc độ tuyến tính trong trường hợp quá trình ôxy hóa bị khống chế chủ yếu bởi tốc độ phản ứng bề mặt. Tỷ số giữa hằng số tốc độ tuyến tính của mặt Si (111) và hằng số tốc độ tuyến tính của mặt Si (100) có giá trị cỡ 1,7. Như vậy, đế Si (100) có tốc độ ôxy hóa chậm hơn 1,7 lần so với đế Si (111). Điều này có thể là

do sự khác biệt số lượng các liên kết chưa no trên bề mặt đế Si (100) và Si (111). Các kết quả nghiên cứu cho thấy, mật độ các liên kết đó trên bề mặt đế Si (100) và Si (111) tương ứng là $6,77 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ và $11,76 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Tốc độ oxy hóa tuyến tính đối với silic phụ thuộc vào định hướng tinh thể được biểu diễn theo trình tự (111) > (311) > (511) > (100).

Vật liệu ôxit silic được chế tạo bằng phương pháp oxy hóa nhiệt thường được sử dụng làm lớp điện môi, lớp bảo vệ và lớp hy sinh. Lớp SiO_2 có vai trò là lớp bảo vệ trong quá trình khuếch tán, quá trình khắc khô và quá trình khắc ướt. Lớp ôxit silic nhận được bằng phương pháp oxy hóa khô có những đặc tính nổi trội như mật độ cao và hầu như không chứa các lỗ xóp (pinhole). Phương pháp oxy hóa ẩm có tốc độ tạo lớp SiO_2 lớn hơn so với phương pháp oxy hóa khô. Tuy nhiên, lớp ôxit silic nhận được bằng phương pháp đó thường có chất lượng kém hơn, chẳng hạn như cấu trúc xốp hơn, nên dễ bị ảnh hưởng của sự khuếch tán tạp chất.



Hình 4.4. Sự phân bố điện tích trong cấu trúc SiO_2 – Si.

Các nghiên cứu cho thấy rằng, sự bổ sung hợp chất chứa Cl trong quá trình oxy hóa sẽ làm tăng cường điện áp đánh thủng và tốc độ oxy hóa. Tuy nhiên, nếu nồng độ hợp chất halogen lớn sẽ gây ra hiện tượng rỗ bề mặt của lớp SiO_2 . Nói chung, chất lượng của vùng phân biên SiO_2 – Si được thể hiện ở các tham số như nồng độ của tâm bắt phân biên, nồng độ điện tích cố định ở bề mặt vùng phân biên, nồng độ tâm bắt tích điện trong lớp SiO_2 và nồng độ các điện tích linh động (các ion tạp chất như Li^+ , Na^+ , K^+) (hình 4.4). Nồng độ các điện tích đó có giá trị càng nhỏ, chất lượng của vùng phân biên SiO_2 – Si càng tốt. Chất lượng của vùng phân biên rất quan trọng đối với linh kiện vi điện tử. Tuy nhiên, trong lĩnh vực MEMS, chất lượng của vùng phân biên ít được quan tâm hơn bởi lớp SiO_2 trong linh kiện MEMS thường có vai trò là lớp bảo vệ trong quá trình khắc khô/ướt hay còn gọi là lớp “hy sinh” trong công nghệ vi cơ bề mặt.

4.2. PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG PHA HƠI VẬT LÝ

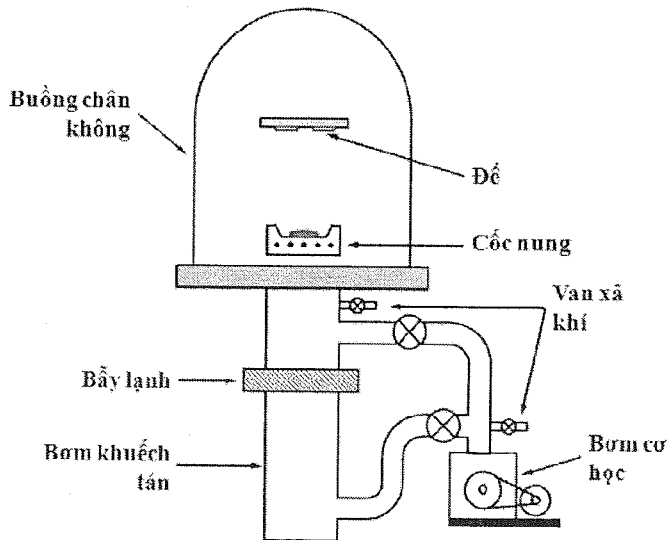
Trong công nghệ vi cơ điện tử MEMS, vật liệu màng mỏng được phân loại là vật liệu bổ trợ (additive materials). Màng mỏng thường được chế tạo trên cơ sở phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý (PVD) và phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD). Các kỹ thuật chế tạo màng mỏng trên cơ sở phương pháp lắng đọng pha hơi vật lý thường bao gồm kỹ thuật bốc bay chân không, kỹ thuật phun xạ và kỹ thuật laser xung.

4.2.1. Kỹ thuật bốc bay chân không

Bốc bay chân không là kỹ thuật chế tạo màng mỏng trong chân không trên cơ sở quá trình tách các nguyên tử hay phân tử khỏi nguồn vật liệu rắn nhờ sự nung nhiệt.

a) Hệ thiết bị bốc bay chân không nguồn điện trở nung

Hệ thiết bị bốc bay chân không được trình bày trên hình 4.5. Buồng chân không được tạo chân không có áp suất $10^{-5} \div 10^{-7}$ mmHg trên cơ sở sử dụng hệ thống bơm cơ học kết hợp với bơm khuếch tán hoặc bơm turbo phân tử.



Hình 4.5. Sơ đồ hệ bốc bay chân không.

Vật liệu tạo màng mỏng được đặt vào nguồn nung nhiệt. Nguồn nung nhiệt thường được phân loại theo cấu trúc hình học như là nguồn chén nung, nguồn thuyền nung và nguồn sợi nung. Vật liệu của nguồn nung là vật liệu có điện trở suất cao, không chứa tạp chất và không phản ứng hóa học với vật liệu tạo màng.

b) Các đặc trưng của quá trình bay hơi tạo màng

Quá trình bay hơi vật liệu tạo màng mỏng được đặc trưng bởi các đại lượng như tốc độ bay hơi và độ đồng đều màng mỏng.

– Tốc độ bay hơi

Tốc độ bay hơi phân tử được định nghĩa là số phân tử bay hơi từ một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian.

Tốc độ bay hơi phân tử ϕ_e tỷ lệ thuận với độ chênh lệch giữa áp suất hơi cân bằng P_e trên bề mặt vật liệu ở nhiệt độ T và áp suất thủy tĩnh P_h :

$$\phi_e = \frac{\alpha_e N_A (P_e - P_h)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (4.18)$$

Trong đó, α_e là hệ số bay hơi có giá trị trong khoảng $0 \div 1$, M là phân tử gam và N_A là số Avogadro.

Tốc độ bay hơi đạt giá trị cực đại khi $\alpha_e = 1$ và $P_h = 0$. Khi đó, biểu thức tốc độ bay hơi phân tử có dạng:

$$\phi_e = 3,513 \times 10^{22} \frac{P_e}{\sqrt{MT}} \quad \text{phân tử/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (4.19)$$

Tốc độ bay hơi khối lượng được định nghĩa là khối lượng vật liệu bay hơi từ một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian và được xác định như trong biểu thức sau:

$$\Gamma_e = \frac{M}{N_A} \phi_e = 5,834 \times 10^{-2} P_e \sqrt{\frac{M}{T}} \quad \text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (4.20)$$

Áp suất hơi cân bằng là hàm của nhiệt độ. Trên cơ sở phương trình Clausius–Clapeyron, người ta đã đưa ra biểu thức gần đúng, mô tả mối quan hệ giữa áp suất hơi cân bằng và nhiệt độ:

$$P_e = P_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_e}{RT}\right) \quad (4.21)$$

Trong đó, ΔH_e là ẩn nhiệt hóa hơi và P_0 là hệ số tỷ lệ. Như vậy, áp suất hơi cân bằng tăng mạnh cùng với sự tăng của nhiệt độ theo quy luật hàm mũ.

Vật liệu có thể bay hơi từ pha lỏng hoặc pha rắn (thăng hoa), tùy thuộc vào giá trị áp suất hơi cân bằng ở nhiệt độ nóng chảy.

Quá trình bay hơi từ pha lỏng xảy ra đối với vật liệu có áp suất hơi cân bằng lớn hơn 10^{-3} Torr ở điều kiện nhiệt độ nóng chảy. Trong công nghệ chế tạo màng mỏng, các vật liệu bay hơi từ pha lỏng thường là các kim loại Al, Au,...

Quá trình bay hơi kiểu thăng hoa xảy ra đối với vật liệu có áp suất hơi cân bằng lớn hơn 10^{-3} Torr ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy. Các vật liệu như Ti, Cr, Mo có cơ chế bay hơi kiểu thăng hoa.

– Độ đồng đều của màng mỏng

Trong kỹ thuật bốc bay nhiệt, quá trình lắng đọng của vật liệu lên đế phụ thuộc vào các yếu tố như loại nguồn bốc bay, vị trí và hướng của đế so với nguồn bốc bay.

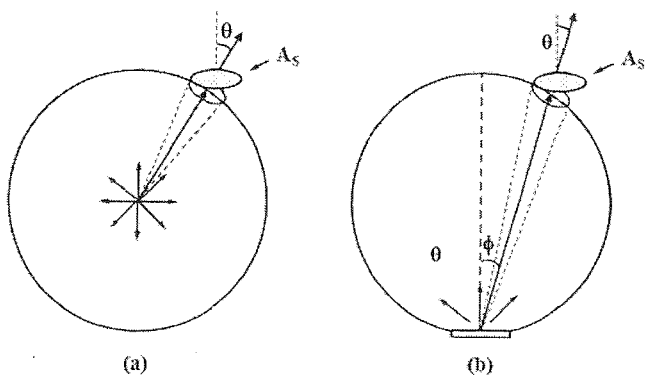
Nguồn bốc bay thường được phân loại gồm nguồn điểm và nguồn bề mặt. Trong trường hợp nguồn điểm, vật liệu bay hơi theo các hướng được phân bố trong góc khối 4π . Khi đó, vật chất bay hơi được phân bố dạng hình cầu xung quanh nguồn điểm (hình 4.6a). Đối với trường hợp nguồn bề mặt, vật liệu bay hơi được phân bố ở trên bề mặt nguồn (hình 4.6b).

Trong trường hợp bốc bay từ nguồn điểm, khối lượng vật liệu lắng đọng trên một đơn vị diện tích đế được xác định như trong biểu thức sau:

$$\frac{M_s}{A_s} = \frac{M_e \cos \theta}{4\pi r^2} \quad (4.22)$$

Trong đó, M_e là khối lượng vật liệu bay hơi tổng cộng trong thời gian t xác định, M_s là phần khối lượng vật liệu lắng đọng trên đế có diện tích là A_s và θ là góc lắng đọng (góc giữa pháp tuyến của đế và phương từ nguồn điểm tới đế). Khối lượng vật liệu lắng đọng trên một đơn vị diện tích đế tỷ lệ nghịch với bình phương khoảng cách từ nguồn tới đế và tỷ lệ thuận với cosin của góc lắng đọng.

Trong trường hợp bốc bay từ nguồn bề mặt, biểu thức khối lượng vật liệu lắng đọng trên một đơn vị diện tích đế có dạng như sau:



Hình 4.6. Sơ đồ nguyên lý bốc bay:
(a) Nguồn điểm; (b) Nguồn bề mặt.

$$\frac{M_s}{A_s} = \frac{M_e \cos \theta \cos \phi}{\pi r^2} \quad (4.23)$$

Trong đó, ϕ là góc bốc bay (góc giữa pháp tuyến của nguồn bề mặt và phương từ nguồn tới đế).

Trong trường hợp thực tế, khối lượng vật liệu lắng đọng trên một đơn vị diện tích để được xác định như sau:

$$\frac{M_s}{A_s} = \frac{M_e (n+1) \cos \theta \cos^n \phi}{2\pi r^2} \quad (4.24)$$

Trong đó, n là tham số hình học phụ thuộc vào dạng hình học phân bố của hơi vật liệu bên trên nguồn bốc bay và có giá trị trong khoảng $0 \div 6$. Biểu thức trên cho thấy rằng, ứng với $n = 1$, nguồn bốc bay là nguồn bề mặt.

Bề dày của màng nhận được bằng bốc bay nhiệt trong khoảng thời gian t phụ thuộc vào khối lượng vật liệu lắng đọng trên một đơn vị diện tích đế:

$$d = \frac{M_s}{\rho A_s} \quad (4.25)$$

Trong đó, ρ là khối lượng riêng. Như vậy, nếu M_s là khối lượng vật liệu lắng đọng lên đế trong một đơn vị thời gian, biểu thức trên sẽ cho phép xác định tốc độ tạo màng.

Trong trường hợp bốc bay từ nguồn điểm, bề dày của màng tại một điểm trên đế cách tâm đế một khoảng l được xác định như trong biểu thức sau:

$$d = \frac{M_e h}{4\pi\rho(h^2 + l^2)^{3/2}} \quad (4.26)$$

Trong đó, h là khoảng cách từ nguồn bốc bay tới tâm đế.

Độ đồng đều bề dày được định nghĩa là tỷ số giữa bề dày d tại một điểm bất kỳ cách tâm đế một khoảng l và bề dày của màng tại tâm đế d_0 :

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + (l/h)^2\right]^{3/2}} \quad (4.27)$$

Trong trường hợp bốc bay từ nguồn bề mặt, biểu thức mô tả độ đồng đều của bề dày có dạng:

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + (l/h)^2\right]^2} \quad (4.28)$$

Từ các biểu thức (4.26) và (4.28) ta có thể thấy rằng, màng mỏng bốc bay từ nguồn điểm có độ đồng đều tốt hơn so với trường hợp bốc bay từ nguồn bề mặt.

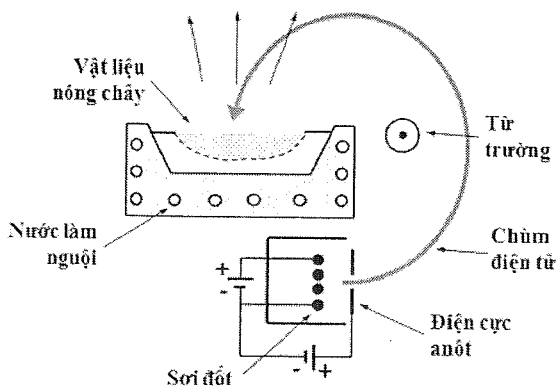
c) Bốc bay bằng chùm điện tử

Bốc bay bằng nguồn điện trở nung có các nhược điểm như:

- Sự nhiễm bẩn do vật liệu bốc bay tiếp xúc trực tiếp với nguồn điện trở nung.
- Nguồn điện trở nung không thể sử dụng để bốc bay các vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao do năng lượng nhiệt của nguồn thấp.

Phương pháp bốc bay bằng chùm điện tử là một giải pháp công nghệ cho phép khắc phục các nhược điểm đó.

Sơ đồ nguyên lý hệ nguồn bốc bay bằng chùm điện tử được mô tả như trên hình (4.7). Nguồn bốc bay bằng chùm điện tử (súng điện tử) có cấu tạo gồm tấm điện cực anốt nổi đất và điện cực catốt (sợi điện trở nung). Hiệu điện thế giữa điện cực anốt và điện cực catốt thường có giá trị cỡ $4 \div 20$ kV. Cốc chứa vật liệu được đặt ở điện cực anốt và được làm nguội bằng nước trong quá trình bốc bay. Các điện tử phát xạ được tăng tốc dưới tác dụng của điện trường giữa anốt và catốt. Chùm điện tử với năng lượng cao được điều khiển hướng tới cốc chứa vật liệu ở anốt dưới tác dụng của từ trường. Chùm điện tử làm nóng chảy vật liệu dẫn tới sự bay hơi vật liệu. Các nguyên tử/phân tử sẽ chuyển vận và lắng đọng trên đế, dẫn tới hình thành màng mỏng.



Hình 4.7. Sơ đồ nguyên lý hệ nguồn bốc bay bằng chùm điện tử.

Trong thực tế, súng điện tử thường có nhiều cốc (multi heart) dùng để chứa các vật liệu khác nhau. Trong quá trình bốc bay, các cốc sẽ được điều chuyển lên điện cực anốt với trình tự tùy thuộc lớp vật liệu nào cần được tạo trên đế. Như vậy, phương pháp bốc bay bằng chùm điện tử cho phép chế tạo màng mỏng đa lớp.

4.2.2. Kỹ thuật phún xạ

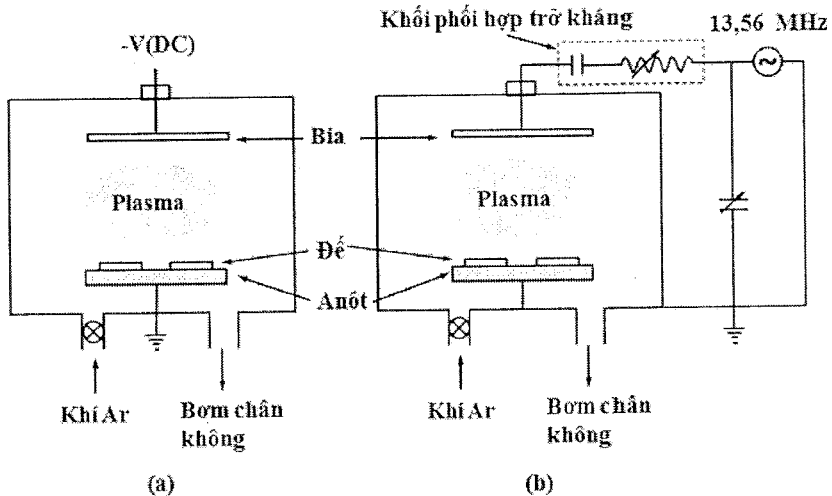
Trong kỹ thuật phún xạ, các nguyên tử được tách ra khỏi vật liệu nguồn (bia) trên cơ sở cơ chế va đập của các ion dương lên bề mặt bia. Nguyên lý của quá trình phún xạ và phân loại phún xạ sẽ được trình bày trong phần này.

a) Giới thiệu phương pháp phún xạ

Phương pháp phún xạ thường được sử dụng trong chế tạo màng mỏng bởi có ưu điểm như độ tương thích rộng đối với nhiều loại vật liệu và đặc biệt có thể tạo màng mỏng hợp kim với hợp phần xác định. Phương pháp này còn cho phép tạo màng có khả năng phủ bậc tốt và có độ bám dính tốt với đế.

Sơ đồ nguyên lý hệ thiết bị phún xạ được trình bày trên hình 4.8. Trong buồng chân không, hai tấm điện cực đặt đối diện song song được nối với nguồn điện áp một chiều DC (cỡ 5 kV) hoặc nguồn cao tần có tần số 13,56 MHz và điện áp cỡ 1,5 kV.

Trong trường hợp phún xạ DC, điện cực chứa bia vật liệu tạo màng được nối với cực âm nguồn DC. Đối với trường hợp phún xạ RF, điện cực chứa bia vật liệu tạo màng được nối với nguồn cao tần theo kiểu điện dung. Trong quá trình phún xạ, đế được đặt ở điện cực anốt và thường được nối đất.



Hình 4.8. Sơ đồ nguyên lý hệ thiết bị phún xạ:

(a) DC; (b) RF.

Khi áp suất trong buồng chân không đạt giá trị cỡ $10^{-5} \div 10^{-7}$ Torr, khí trơ như Ar chẳng hạn, được đưa vào buồng và áp suất khí trong buồng được giữ trong khoảng $10^{-1} \div 10^{-2}$ Torr. Dưới tác dụng của điện trường mạnh, quá trình ion hóa Ar xảy ra, dẫn tới hình thành plasma trong vùng giữa bia và đế. Khi đó, các ion dương Ar^+ sẽ chuyển dịch về phía điện cực catốt dưới tác dụng của điện trường. Các ion dương với

năng lượng cao va đập với bề mặt bia làm cho các nguyên tử bị bắn ra khỏi bề mặt bia. Các nguyên tử chuyển vận qua vùng plasma tới lắng đọng trên bề mặt đế.

Cơ chế tương tác va đập của ion dương với bia vật liệu khá phức tạp. Tùy thuộc vào năng lượng của các ion dương, khi va đập với bề mặt vật liệu, có thể xảy ra các trường hợp sau:

– Năng lượng ion $E_i < 10 \text{ eV}$: ion dương có thể phản xạ hoặc bị hấp thụ trên bề mặt đế và truyền năng lượng cho dao động phonon.

– Năng lượng ion $E_i > 10 \text{ keV}$: ion dương đi sâu vào trong vật liệu và quá trình truyền năng lượng làm thay đổi cơ chế vật lý (cơ chế cấy ion).

– Trường hợp trung gian $10 \text{ eV} < E_i < 10 \text{ keV}$: ion dương tham gia vào cả hai quá trình truyền năng lượng trên.

Năng lượng của ion dương trong quá trình phún xạ có giá trị nằm trong dải năng lượng trung gian trên. Các ion dương sẽ tương tác không chỉ với các nguyên tử trong lớp nguyên tử bề mặt, mà còn với các nguyên tử của các lớp nguyên tử ở bên dưới lớp bề mặt đó. Như vậy, các nguyên tử ở một số lớp gần bề mặt sẽ bị bắn ra khỏi bia và đóng góp vào quá trình phún xạ.

Như ta đã biết, sự va đập của ion dương với bề mặt bia có thể làm phát xạ điện tử thứ cấp. Mặt khác, hiện tượng va đập có thể kích thích nguyên tử dẫn tới sự phát sinh photon trong quá trình nguyên tử chuyển từ trạng thái kích thích xuống trạng thái cân bằng ban đầu.

b) Hiệu suất phún xạ

Hiệu suất phún xạ được định nghĩa là số nguyên tử/phân tử được tách ra khỏi bia bởi sự va chạm của một ion dương.

Trên cơ sở lý thuyết va chạm đàn hồi, hiệu suất phún xạ (S) liên quan đến các đại lượng sau:

– Số các nguyên tử tách ra khỏi bia bởi va chạm ban đầu:

$$\frac{\bar{E}}{2E_i} \quad (4.29)$$

Trong đó, $\bar{E}$ là năng lượng trung bình của nguyên tử bia, E_i là năng lượng ngưỡng cần thiết để tách nguyên tử ra khỏi bề mặt bia.

Năng lượng trung bình của nguyên tử bia được xác định như trong biểu thức sau:

$$\bar{E} = \frac{E_2 + E_i}{2} \quad (4.30)$$

E_2 là năng lượng của nguyên tử nhận được do va chạm đàn hồi với ion dương:

$$E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_i \quad (4.31)$$

Trong đó, M_I và M_2 là khối lượng tương ứng của ion và nguyên tử bia và E_I là năng lượng của ion dương.

– Số các lớp nguyên tử đóng góp vào quá trình phản xạ: các ion với năng lượng cao khi chuyển vận tới bề mặt bia có thể tiếp tục đi sâu vào các lớp nguyên tử ở bên dưới lớp nguyên tử bề mặt. Khi đó, do quá trình truyền năng lượng, nguyên tử nằm ở các lớp sâu dưới bề mặt bia nhận được năng lượng đủ lớn để có thể chuyển rời ra bên ngoài. Từ mô hình bước dịch chuyển ngẫu nhiên, số lượng trung bình các lớp nguyên tử tham gia vào quá trình phản xạ được xác định như trong biểu thức sau:

$$1 + \left[\frac{\ln \bar{E} / E_b}{\ln 2} \right]^{1/2} \quad (4.32)$$

Trong đó, E_b là năng lượng liên kết bề mặt.

– Số nguyên tử bia trên một đơn vị diện tích bề mặt: n_A .

– Tiết diện va chạm:

$$\sigma_0 = \pi a^2 \quad (4.33)$$

Trong đó, bán kính va chạm a liên quan đến bán kính Bohr a_b của nguyên tử bia, Z_1 và Z_2 là số thứ tự nguyên tử của ion tới va chạm và nguyên tử bia:

$$a = \frac{a_b}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \quad (4.34)$$

Bảng 4.1. Hiệu suất phản xạ của một số vật liệu.

<i>Khí phản xạ</i> <i>Năng lượng (keV)</i>	<i>Ne</i> <i>0,5</i>	<i>Ar</i> <i>0,5</i>	<i>Kr</i> <i>0,5</i>	<i>Xe</i> <i>0,5</i>	<i>Ar</i> <i>1,0</i>
Al	0,73	1,05	0,96	0,82	1,0
Au	1,08	2,4	3,06	3,01	3,6
Cu	1,8	2,35	2,35	2,05	2,85
Fe	0,88	1,1	1,07	1,0	1,3
Mo	0,48	0,8	0,87	0,87	1,13
Ni	1,1	1,45	1,3	1,22	2,2
Pt	0,63	1,4	1,82	1,93	
Si	0,48	0,5	0,5	0,42	
Ti	0,43	0,51	0,48	0,43	

Tổng hợp các phân tích trên, ta có biểu thức hiệu suất phản xạ:

$$S = \frac{\bar{E}}{2E_i} \left[1 + \left(\frac{\ln(\bar{E}/E_b)}{\ln 2} \right)^{1/2} \right] \sigma_0 n_A \quad (4.35)$$

Xét trường hợp phún xạ vật liệu Cu với ion Ar có năng lượng 1 keV. Đối với Cu, ta có: $M_2 = 63,5$; $Z_2 = 29$; $a_b = 1,17 \text{ \AA}$; $n_A = 1,93 \times 10^{15} \text{ nguyên tử/cm}^2$; $E_b = 3,5 \text{ eV}$. Đối với Ar, ta có: $M_1 = 39,9$; $Z_1 = 18$. Ở điều kiện $E_i = 17 \text{ eV}$, hiệu suất phún xạ S có giá trị cỡ 2,6.

Hiệu suất phún xạ của một số vật liệu được trình bày trên bảng 4.1. Ta có nhận xét rằng, hiệu suất phún xạ có giá trị trong khoảng $0,01 \div 4$, tăng theo khối lượng và năng lượng của ion.

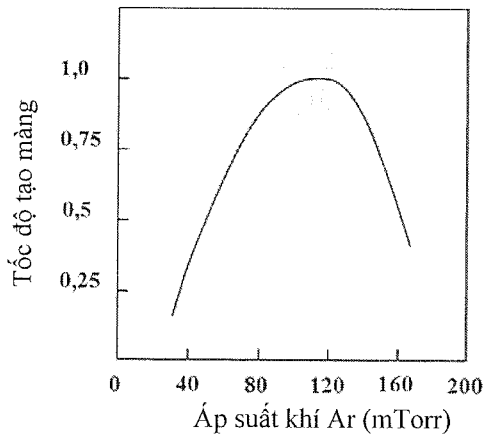
c) Phân loại phún xạ

Kỹ thuật phún xạ thường được phân loại gồm: phún xạ một chiều DC; phún xạ cao tần RF; phún xạ magnetron; và phún xạ phản ứng.

– Kỹ thuật phún xạ một chiều DC

Hệ thiết bị phún xạ một chiều hay phún xạ catôt và nguyên lý làm việc đã được đề cập ở phần trước. Đối với kỹ thuật phún xạ một chiều, ta sẽ xét kỹ hơn về ảnh hưởng của áp suất tới tốc độ tạo màng.

Hình 4.9 mô tả sự phụ thuộc của tốc độ tạo màng vào áp suất của khí phản ứng trong buồng làm việc.



Hình 4.9. Sự phụ thuộc tốc độ tạo màng vào áp suất khí Ar.

Ở điều kiện áp suất thấp, bề rộng vùng tối catôt lớn. Khi đó, các ion dương được hình thành ở khoảng cách khá xa bia dẫn tới khả năng tổn hao do khả năng chuyển vận của các ion đó tới thành bình là lớn. Mặt khác, ở điều kiện áp suất thấp, quãng đường tự do trung bình của điện tử lớn sẽ làm giảm hiệu suất ion hóa do va chạm. Kết quả là dòng ion dương chuyển vận tới va chạm với bề mặt bia có mật độ dòng nhỏ sẽ làm

ảnh hưởng tới quá trình phun xạ và do đó dẫn tới tốc độ tạo màng thấp. Mặt khác, cũng cần chú ý rằng, khi áp suất khí phản ứng thấp hơn 0,01 Torr, plasma hình thành do quá trình phóng điện hào quang cũng sẽ khó giữ được sự ổn định. Khi áp suất tăng lên, quãng đường tự do trung bình của điện tử giảm xuống dẫn tới quá trình ion hóa do va chạm tăng. Khi đó, dòng phun xạ tăng làm cho tốc độ lắng đọng tạo màng tăng.

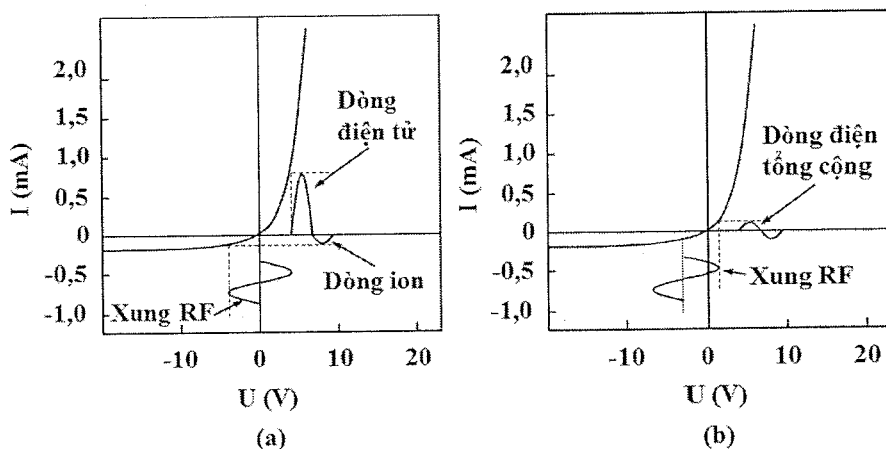
Trong trường hợp áp suất khí phản ứng quá lớn, sự va chạm của các nguyên tử phun xạ với phân tử khí được tăng cường. Điều này dẫn tới suy giảm hiệu suất lắng đọng tạo màng.

Như vậy, đối với quá trình phun xạ, tốc độ tạo màng đạt giá trị lớn trong vùng áp suất khí phản ứng có giá trị trong khoảng $8.10^{-2} \div 1,4.10^{-1}$ Torr.

– Kỹ thuật phun xạ RF

Kỹ thuật phun xạ RF đã được nghiên cứu phát triển nhằm chế tạo các màng mỏng điện môi. Giả định, chúng ta chế tạo màng mỏng SiO_2 bằng phương pháp phun xạ DC trên cơ sở sử dụng bia thạch anh có bề dày 0,1 cm và điện trở suất $\rho \approx 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. Khi đó, để mật độ dòng điện phun xạ có giá trị cỡ 1 mA/cm^2 , điện áp nguồn DC cần có giá trị rất lớn cỡ 10^{12} V . Đây là điều kiện rất khó khả thi trong thực tế.

Đối với phun xạ RF, tần số có giá trị thích hợp trong khoảng $5 \div 30 \text{ MHz}$. Khi đó, các electron dao động trong vùng hào quang âm có năng lượng đủ lớn để gây ra quá trình ion hóa do va chạm. Trong thực tế, các nguồn cao tần ứng dụng trong hệ phun xạ có tần số danh định là 13,56 MHz. Đây là tần số được Federal Communications Commissions quy định.



Hình 4.10. Đặc trưng I-V của hệ phun xạ RF giải thích hiện tượng tự phân cực âm:

- (a) Dòng tổng cộng khác không/điện áp tự phân cực bằng không;
- (b) Dòng tổng cộng bằng không/điện áp tự phân cực khác không.

Đặc điểm quan trọng của hệ phun xạ RF là hiện tượng tự phân cực âm. Khi đó, cơ chế hoạt động của phun xạ RF hoàn toàn tương tự như trường hợp phun xạ DC. Hiện tượng tự phân cực âm được lý giải là do sự khác biệt về độ linh động giữa điện tử và ion dương. Khi đó, đặc trưng I-V của hệ phun xạ có dạng bất đối xứng tương tự diốt do dòng các điện tử chuyển vận về phía anôt sẽ lớn hơn dòng chuyển vận của ion dương về phía catôt (hình 4.10). Nếu ta cấp cho điện cực bia một xung RF, ở nửa chu kỳ dương, một dòng lớn các điện tử bị kéo về phía bia. Trong khi đó, ở nửa chu kỳ âm, dòng các ion dương nhỏ hơn được kéo về phía bia bởi độ linh động của ion nhỏ hơn độ linh động của điện tử. Dòng điện tổng cộng khi đó có giá trị khác không. Tuy nhiên, do điện cực bia được ghép nối với nguồn cao tần kiểu điện dung, dòng điện tổng cộng phải bằng không. Để thỏa mãn yêu cầu đó, điểm làm việc của hệ phải dịch chuyển về phía điện áp âm.

Một vấn đề đặt ra là trong phun xạ RF, điện áp xoay chiều cấp cho hệ có thể gây ra sự phun xạ ở cả hai điện cực. Điều này có thể dẫn tới sự nhiễm bẩn của màng trong quá trình phun xạ. Để quá trình phun xạ chỉ xảy ra ở một điện cực, bia cần được nối với nguồn RF kiểu điện dung. Mạch tương đương của hệ phun xạ có thể được xem như gồm hai tụ điện mắc nối tiếp. Hai tụ điện này liên quan đến vùng tối phân bố gần điện cực ghép điện dung với nguồn RF và vùng tối phân bố gần điện cực ghép trực tiếp với nguồn RF. Do trở kháng của tụ tỷ lệ nghịch với điện dung hay diện tích bản cực của tụ, nên thiên áp chủ yếu rơi trên tụ có diện tích bản cực nhỏ. Như vậy, để quá trình phun xạ chỉ xảy ra ở một điện cực, diện tích của điện cực bia cần nhỏ hơn nhiều so với diện tích của điện cực còn lại. Trong thực tế, điện cực chứa đế được nối đất. Khi đó, diện tích tổng cộng của điện cực thứ hai sẽ bao gồm không chỉ diện tích của đế, mà còn gồm cả diện tích của tấm giữ đế và diện tích của thành buồng làm việc.

Tỷ số điện áp rơi trên vùng tối gần điện cực ghép điện dung V_c và điện áp rơi trên vùng tối gần điện cực ghép trực tiếp V_d liên quan đến tỷ số diện tích bản cực của hai tụ theo quy luật mũ bốn:

$$\frac{V_c}{V_d} = \left(\frac{A_d}{A_c} \right)^4 \quad (4.36)$$

Trong đó, A_c và A_d là diện tích của tụ, ứng với vùng tối gần điện cực ghép điện dung và vùng tối gần điện cực ghép trực tiếp.

– Kỹ thuật phun xạ magnetron

Như đã đề cập ở trên, tốc độ phun xạ phụ thuộc trực tiếp vào dòng các ion dương chuyển vận tới va đập vào bề mặt bia, nghĩa là phụ thuộc vào mật độ ion trong plasma. Tốc độ phun xạ tăng khi mật độ ion trong plasma tăng. Kỹ thuật phun xạ magnetron cho phép tăng mật độ ion trên cơ sở sử dụng từ trường trong các hệ phun xạ DC hoặc RF.

Dưới tác dụng của từ trường, các điện tử không chuyển vận thẳng về phía anôt mà bị khống chế trong vùng lân cận bia, dẫn tới tăng cường hiệu suất ion hóa do va chạm. Trong hệ phún xạ magnetron, từ trường song song với bề mặt bia và vuông góc với điện trường. Trong thực tế, để đạt được điều đó, các nam châm được đặt ở bên dưới bia. Khi đó, phân bố đường sức của từ trường trên bề mặt bia có dạng như trên hình 4.11. Các đường sức từ trường lúc đầu đi ra vuông góc với bề mặt bia, sau đó bị uốn cong (có thành phần song song với bề mặt bia) và cuối cùng quay trở lại vuông góc bề mặt để khép kín mạch từ. Các điện tử phát xạ từ catôt được tăng tốc về phía anôt có quỹ đạo chuyển động xoắn ốc dưới tác dụng của từ trường. Tuy nhiên, khi các điện tử đi vào vùng từ trường có thành phần song song, quỹ đạo chuyển động của chúng bị uốn cong ngược trở lại phía bề mặt bia. Phương trình chuyển động đặc trưng của điện tử có dạng như sau:

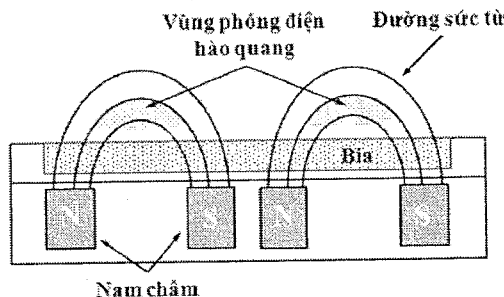
$$y = \frac{qE}{m\omega_c^2} (1 - \cos \omega_c t) \quad (4.37)$$

$$x = \frac{Et}{B} \left(1 - \frac{\sin \omega_c t}{\omega_c t} \right) \quad (4.38)$$

Trong đó, y và x là khoảng cách tương ứng ở bên trên và dọc theo bề mặt của bia, q là điện tích của điện tử, E là cường độ điện trường, B là cường độ từ trường trong bia, m là khối lượng của điện tử và $\omega_c = qB/m$. Các phương trình đặc trưng trên mô tả chuyển động theo quỹ đạo xycloit của điện tử trong vùng tới catôt khi có sự hiện diện của cả từ trường và điện trường. Bán kính quỹ đạo chuyển động của điện tử r tỷ lệ nghịch với cảm ứng từ B :

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (4.39)$$

Trong thực tế, bán kính r thường có giá trị cỡ vài milimét.



Hình 4.11. Sơ đồ nguyên lý hệ nguồn phún xạ magnetron.

Dưới tác dụng của từ trường, chuyển động của điện tử theo quỹ đạo xycloit sẽ làm tăng cường thời gian hiện diện của điện tử trong vùng tối catôt. Điều này dẫn tới sự tăng cường quá trình ion hóa do va chạm. Kết quả là, mật độ ion dương trong vùng plasma tăng dẫn tới quá trình phún xạ được tăng cường. Tốc độ phún xạ trong kỹ thuật phún xạ magnetron thường có giá trị lớn hơn cỡ 10 lần so với tốc độ phún xạ nhận được trong kỹ thuật phún xạ thông thường (có thể lên đến 1 $\mu\text{m}/\text{phút}$ đối với Al).

Trong kỹ thuật phún xạ magnetron, quá trình phún xạ chủ yếu xảy ra trên bề mặt bia ở phía bên dưới vùng có mật độ ion lớn, nghĩa là vùng có sự giam giữ điện tử. Đây chính là một ưu điểm nữa của kỹ thuật phún xạ magnetron, bởi nó có thể giảm thiểu sự phún xạ ở những vùng không cần thiết và tránh được sự nhiễm bẩn đối với màng mỏng được chế tạo. Mặt khác, trong phún xạ magnetron, plasma có thể được hình thành ở áp suất thấp cỡ $10^{-3} \div 10^{-5}$ Torr. Khi đó, tốc độ lắng đọng tạo màng cũng được tăng cường đáng kể.

d. Phún xạ phản ứng

Kỹ thuật phún xạ phản ứng thường được sử dụng trong chế tạo màng mỏng hợp chất. Trong kỹ thuật này, bia thường là vật liệu kim loại. Quá trình phún xạ được thực hiện trong môi trường plasma khí phản ứng. Khí phản ứng thường là hỗn hợp của khí có liên quan đến thành phần của màng cần chế tạo và khí trơ để duy trì sự ổn định của plasma. Các màng hợp chất sau đây thường được chế tạo bằng kỹ thuật phún xạ phản ứng:

- Màng ôxit: Al_2O_3 , SnO_2 , Ta_2O_3 , In_2O_3 . Khí phản ứng: Ôxy.
- Màng nitrit: TaN, TiN, AlN, Si_3N_4 . Khí phản ứng: Nitơ.
- Màng cacbit: TiC, SiC. Khí phản ứng: Methane, acetylene, propan.
- Màng sulfit: CdS, CuS, ZnS. Khí phản ứng: H_2S .

4.3. PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỌNG PHA HƠI HÓA HỌC

Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) là phương pháp chế tạo màng mỏng trên cơ sở phản ứng hóa học của một hợp chất dễ bay hơi chứa thành phần cần lắng đọng với các khí phản ứng khác để tạo ra pha rắn không bay hơi lắng đọng trên đế thích hợp.

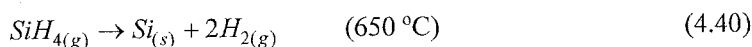
4.3.1. Giới thiệu các loại phản ứng

Trong phần này, một số loại phản ứng chính thường được sử dụng trong phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học để tạo màng mỏng.

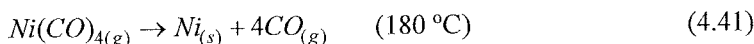
a) Phản ứng nhiệt phân

Phản ứng nhiệt phân liên quan đến quá trình tách hợp phần do cơ chế tác dụng nhiệt của các loại khí phản ứng như hợp chất hydride, hợp chất carbonyl và các hợp chất kim loại hữu cơ trên đế được gia nhiệt.

Trong thực tế, phản ứng nhiệt phân silan ở nhiệt độ cao được sử dụng để chế tạo silic đa tinh thể hoặc silic vô định hình:



Trong trường hợp chế tạo màng mỏng Ni, quá trình tách hợp phân đổi với khí nikel carbonyl ở nhiệt độ thấp thường được sử dụng:

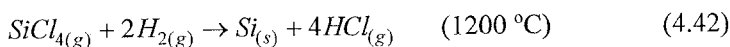


Trong thực tế, phản ứng trên là cơ sở của công nghệ Mond nhằm làm sạch Ni.

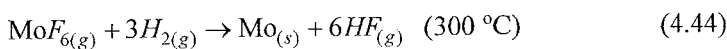
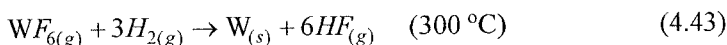
b) Phản ứng khử

Trong phản ứng khử, khí H_2 thường được sử dụng như chất khử để tạo phản ứng với các chất khí halogen hoặc các hợp chất chứa oxy.

Để chế tạo màng mỏng silic, phản ứng khử đối với chất khí SiCl_4 thường được sử dụng:

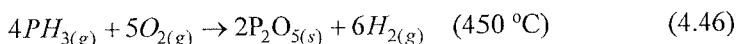
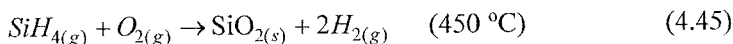


Các màng mỏng kim loại như W hay Mo có thể tổng hợp được trên cơ sở phản ứng khử của các khí halogen gốc Flo:



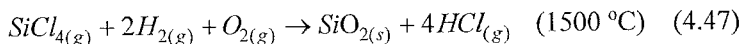
c) Phản ứng ôxy hóa

Hai phản ứng ôxy hóa thường được sử dụng để chế tạo màng mỏng ôxit là:



Phản ứng ôxy hóa (4.45) thường được sử dụng để chế tạo màng mỏng SiO_2 ở bước công nghệ trong quy trình chế tạo linh kiện vi điện tử mà ở đó nhiệt độ để cao là không thích hợp.

Vật liệu SiO_2 cũng thường được chế tạo trên cơ sở phản ứng ôxy hoá sau:

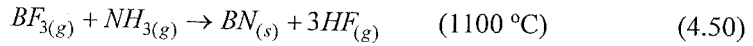
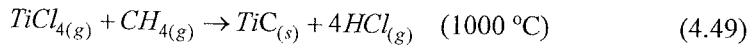
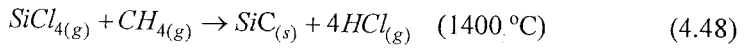


Phản ứng ôxy hóa trên được sử dụng trong chế tạo sợi quang được ứng dụng trong thông tin quang.

d) Phản ứng tạo hợp chất

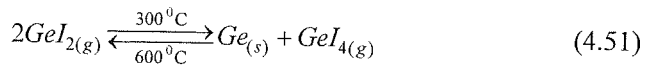
Các màng mỏng hợp chất như carbide, nitride hay boride có thể được chế tạo trên cơ sở phương pháp CVD.

Để phủ lớp bảo vệ bề mặt, các phản ứng tạo hợp chất thường được sử dụng gồm:



e) Phản ứng không tỷ lệ

Phản ứng không tỷ lệ có thể xảy ra, khi một kim loại khó bay hơi có thể tạo ra các hợp chất dễ bay hơi có các mức độ ổn định khác nhau, tùy thuộc vào điều kiện nhiệt độ nhất định. Phản ứng này thường xảy ra đối với hợp chất halogen, trong đó, kim loại có hai trạng thái hóa trị (ví dụ như GeI_4 và GeI_2). Đối với hợp chất này, trạng thái hóa trị thấp có độ ổn định hơn khi ở nhiệt độ cao. Như vậy, kim loại có thể chuyển thành pha hơi, khi nó phản ứng với hợp chất halogen hóa trị cao dễ bay hơi của chính nó ở nhiệt độ cao để tạo ra hợp chất halogen hóa trị thấp hơn, nhưng ổn định hơn. Ngược lại, hợp chất halogen hóa trị thấp, ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn, có thể tạo ra kim loại và tái phát sinh hợp chất có hóa trị cao. Quá trình khá phức tạp trên có thể được mô tả bằng phản ứng thuận nghịch như trong ví dụ sau:

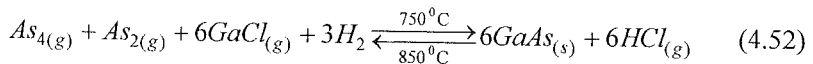


Phản ứng trên được thực hiện trong các hệ thống liên quan đến sự chuyển chất giữa các phần được nung nóng và các phần được làm nguội.

f) Phản ứng thuận nghịch

Các quá trình chuyển hóa có thể được đặc trưng bởi cơ chế thuận nghịch trong cân bằng phản ứng ở vùng nguồn và vùng lắng đọng trong buồng phản ứng được giữ ở nhiệt độ khác nhau.

Màng mỏng tinh thể GaAs có thể được chế tạo trên cơ sở phản ứng thuận nghịch sau:



4.3.2. Quá trình chuyển vận chất khí

Chuyển vận chất khí là quá trình dòng các phân tử chất khí chuyển vận từ một phần này sang phần khác của buồng phản ứng. Bản chất của hiện tượng chuyển vận chất khí trong các hệ CVD cần được sáng tỏ bởi các lý do sau:

- Độ đồng đều bề dày của màng mỏng phụ thuộc vào sự phân phối chất phản ứng là như nhau tới toàn bộ bề mặt của đế.

- Tốc độ lớn lên của màng mỏng phụ thuộc vào sự tối ưu hóa dòng chất phản ứng chuyển vận qua hệ công nghệ tối để.

– Mô phỏng quá trình công nghệ CVD được dễ dàng thực hiện, nhằm có thể hoàn thiện thiết kế cấu trúc lò phản ứng và khả năng dự đoán quá trình hoạt động của hệ thiết bị công nghệ.

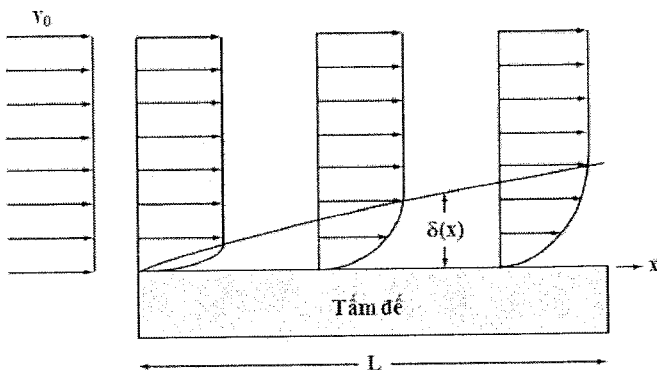
Đối với chuyển vận chất khí phản ứng, có hai quá trình liên quan: quá trình khuếch tán chất khí phản ứng và quá trình chuyển vận khối khí phản ứng. Quá trình khuếch tán liên quan đến chuyển động của các nguyên tử hoặc phân tử khí riêng biệt. Các quá trình chuyển vận khối như dòng nhớt hay còn gọi là dòng xoáy, liên quan đến chuyển vận của cả khối khí phản ứng.

a) Dòng nhớt

Chế độ dòng nhớt thường xảy ra khi quá trình chuyển vận khí phản ứng ở điều kiện áp suất trong lò phản ứng lớn hơn 0,01 atm. Giá trị áp suất trên cũng nằm trong dải áp suất đặc trưng của các hệ CVD. Khi tốc độ dòng khí cỡ vài chục cm/s, dòng khí phản ứng có dạng lớp song song (laminar).

Trong trường hợp dòng khí dạng dòng phẳng chảy trên tấm đế, phân bố vận tốc dòng khí được mô tả như trên hình 4.12. Giả sử, dòng khí phản ứng ở đầu vào trước đế có vận tốc đồng nhất là v_0 . Khi dòng khí phản ứng chảy trên đế, gradient vận tốc dòng khí được hình thành do hiện tượng ma sát giữa bề mặt đế với dòng khí. Trong vùng cách xa bề mặt đế, tốc độ dòng khí vẫn giữ được sự đồng nhất, nghĩa là tốc độ dòng khí như nhau trong khối khí. Trong khi đó, tốc độ dòng khí phản ứng giảm mạnh về không ở trên bề mặt đế. Kết quả là, ở trên bề mặt đế có sự hình thành một lớp biên. Lớp biên đó phát triển theo khoảng cách dọc theo tấm đế và có bề dày $\delta(x)$ được xác định như sau:

$$\delta(x) = \frac{5x}{\sqrt{Re_x}} \quad (4.53)$$



Hình 4.12. Sơ đồ dòng khí dạng dòng phẳng chuyển vận trên tấm đế.

Số Reynolds Re_x tỷ lệ thuận với tốc độ dòng chảy và tỷ lệ nghịch với độ nhớt của dòng khí phản ứng:

$$Re_x = \frac{v_0 \rho x}{\eta} \quad (4.54)$$

Trong đó, v_0 là tốc độ dòng khí, ρ là mật độ và η là độ nhớt của khí phản ứng. Độ nhớt là yếu tố chính gây ra lực ma sát dẫn tới làm giảm tốc độ dòng khí về giá trị bằng không trên bề mặt tấm đế.

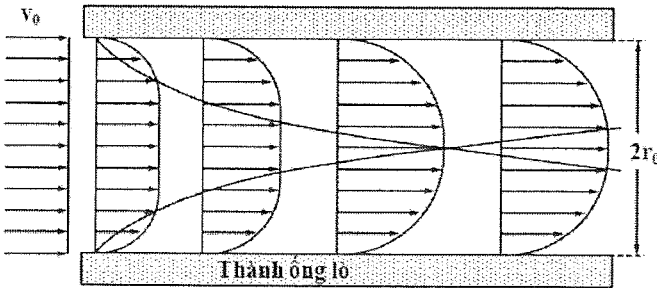
Bề dày lớp biên trung bình trên toàn bộ chiều dài tấm đế được xác định như trong biểu thức sau:

$$\bar{\delta} = \frac{1}{L} \int_0^L \delta(x) dx = \frac{10}{3} \frac{L \sqrt{\eta}}{\sqrt{v_0 \rho L}} = \frac{10}{3} \frac{L}{\sqrt{Re_L}} \quad (4.55)$$

Trong đó, số Reynolds Re_L tỷ lệ thuận với chiều dài của tấm đế:

$$Re_L = \frac{\rho v_0 L}{\eta} \quad (4.56)$$

Do chất khí phản ứng và sản phẩm khí hình thành sau phản ứng đều phải đi qua lớp biên, bề dày lớp biên trung bình cần có giá trị nhỏ để có thể tăng cường tốc độ chuyển chất. Điều này có thể được giải quyết nếu ta tăng tốc độ dòng khí phản ứng. Thông thường, số Reynolds trong hệ CVD có giá trị cỡ vài trăm. Tuy nhiên, nếu số Reynolds lớn hơn 2100, chế độ dòng khí dạng lớp song song sẽ chuyển sang dòng khí kiểu xoáy. Khi đó, độ đồng nhất của tốc độ tạo màng mỏng sẽ khó có thể đạt được.



Hình 4.13. Sơ đồ dòng khí dạng lớp song song chuyển vận qua ống lò dạng trụ.

Tiếp theo, ta xét trường hợp dòng khí chuyển vận qua lò dạng ống có tiết diện tròn. Ở đầu vào của lò phản ứng, tốc độ dòng khí phản ứng có phân bố đồng nhất với vận tốc v_0 . Khi dòng khí phản ứng đi vào lò dạng trụ, sự phân bố đồng nhất đối với tốc độ khí phản ứng bị thay đổi. Các lớp biên được hình thành trên bề mặt ống và phát triển theo khoảng cách dọc theo lò phản ứng (hình 4.13). Trong trường hợp này, số Reynolds tỷ lệ thuận với bán kính của ống lò phản ứng:

$$Re \approx \frac{2\rho v_0 r_0}{\eta} \quad (4.57)$$

Trong đó, r_0 là bán kính của ống lò phản ứng.

Phân bố tốc độ dòng khí phản ứng sẽ không thay đổi ở khoảng cách lớn hơn chiều dài cực trị L_e :

$$L_e \approx 0,07 r_0 Re \quad (4.58)$$

Tại điểm cực trị đó, các lớp biên sẽ hòa vào nhau và vào toàn bộ tiết diện của ống chứa lớp biên. Dòng khí phản ứng khi đó được đặc trưng bởi tốc độ dòng thể tích u và được mô tả như trong biểu thức Hagen–Poiseuille:

$$u = \frac{\pi r_0^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{\Delta x} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad (4.59)$$

Gradient áp suất $\Delta P/\Delta x$ được xem như là lực phát động đối với dòng nhớt.

Tốc độ dòng thể tích u được định nghĩa là thể tích khí đi qua tiết diện của ống trong một đơn vị thời gian. Tốc độ dòng thể tích u có mối quan hệ với tốc độ dòng khí trung bình:

$$u = \pi r_0^2 \bar{v} \quad (4.60)$$

Tốc độ dòng khí trung bình bên trong ống phản ứng là một hàm của bán kính và thường có dạng phân bố parabol:

$$\bar{v}(r) = v_{\max} (1 - r^2 / r_0^2) \quad (4.61)$$

Trong đó, $v_{\max}$ là tốc độ cực đại của khí phản ứng.

Mật độ dòng khí thành phần J_i tỷ lệ với tích của nồng độ khí phản ứng thành phần C_i và tốc độ dòng khí trung bình $\bar{v}_i$:

$$J_i = C_i \bar{v}_i \quad (4.62)$$

Nếu coi khí phản ứng là khí lý tưởng, khi đó biểu thức nồng độ khí có dạng:

$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (4.63)$$

Trong đó, P_i là áp suất riêng phần. Mặt khác, tốc độ dòng khí trung bình tỷ lệ thuận với tốc độ dòng khí thể tích:

$$\bar{v}_i = \frac{u}{\pi r_0^2} \quad (4.64)$$

Thay các biểu thức (4.63) và (4.64) vào biểu thức (4.62), ta có:

$$J_i = \frac{P_i}{RT} \frac{r_0^2}{8\eta} \frac{\Delta P_i}{\Delta x} \quad (4.65)$$

Dòng nhớt được đặc trưng bởi thông số độ nhớt η . Lý thuyết động học chất khí cho thấy rằng, độ nhớt thay đổi theo nhiệt độ với quy luật $T^{1/2}$, nhưng không phụ thuộc

vào áp suất. Độ nhớt của chất khí thường có giá trị cỡ 0,01 cP (centipoises) ở 0 °C và 0,1 cP ở 1000 °C.

b) Dòng khuếch tán

Hiện tượng khuếch tán của chất khí phản ứng xảy ra khi tồn tại một gradient nồng độ. Khi đó, chất khí phản ứng sẽ chuyển vận từ vùng nồng độ cao đến vùng nồng độ thấp, dẫn tới sự tăng entropy của hệ. Quá trình khuếch tán được đặc trưng bởi các định luật Fick. Lý thuyết động học chất khí cho thấy rằng, hệ số khuếch tán D phụ thuộc vào áp suất P và nhiệt độ T :

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (4.66)$$

Trong đó, n được xác định bằng thực nghiệm và có giá trị cỡ 1,8. D_0 là hệ số khuếch tán, được xác định ở điều kiện nhiệt độ tiêu chuẩn T_0 (273 K) và áp suất P_0 (1 atm).

Trường hợp khí phản ứng có thể được coi như là khí lý tưởng ($C = P/RT$), khi đó biểu thức mật độ dòng khí được biểu diễn như sau:

$$J_i = - \frac{D}{RT} \frac{dP_i}{dx} \quad (4.67)$$

Biểu thức trên có thể sử dụng cho trường hợp khuếch tán của khí phản ứng qua lớp biên có bề dày δ :

$$J_i = - \frac{D(P_i - P_{i0})}{\delta RT} \quad (4.68)$$

Trong đó, P_i là áp suất khí riêng phần bên trong khối khí và P_{i0} là áp suất khí trên bề mặt ống phản ứng.

Do hệ số khuếch tán D tỷ lệ nghịch với áp suất, tốc độ chuyển khối của khí phản ứng có thể được tăng cường bằng cách giảm áp suất trong ống phản ứng. Ưu điểm này đã được thể hiện trong hệ CVD áp suất thấp.

4.3.3. Động học lớn lên của màng mỏng

Động học lớn lên của màng mỏng trong kỹ thuật CVD phụ thuộc vào một số yếu tố liên quan đến phản biến giữa chất khí phản ứng và đế:

- Sự chuyển vận chất khí phản ứng đi qua lớp biên tới đế.
- Sự hấp phụ của chất khí phản ứng trên bề mặt đế.
- Khuếch tán bề mặt của nguyên tử hoặc phân tử chất khí và các phản ứng hóa học liên quan.
- Sự chuyển vận của các sản phẩm sau phản ứng ra khỏi đế.

a) Sự đồng đều tốc độ lớn lên của màng mỏng

Xét hệ lò phản ứng được mô tả như trên hình 4.14. Để xác định độ đồng nhất của màng mỏng như là hàm của khoảng cách dọc theo ống lò phản ứng, ta giả sử rằng:

- Khí phản ứng có thành phần tốc độ không đổi dọc theo trục của lò phản ứng.
- Nhiệt độ trong toàn hệ là như nhau.
- Kích thước của lò phản ứng theo phương z là rất lớn, nên ta có bài toán hai chiều.

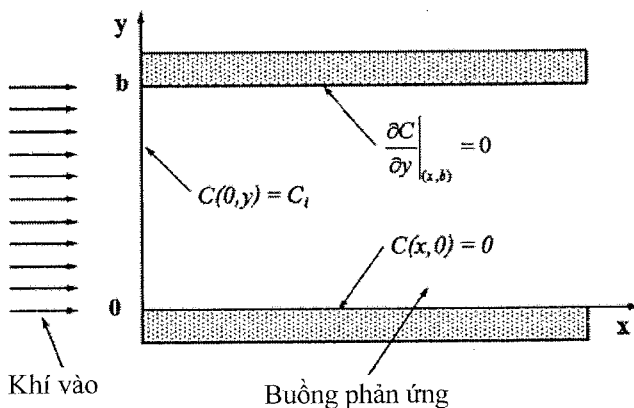
Biểu thức mật độ dòng khí phản ứng ở điểm bất kỳ trong lò phản ứng có dạng như sau:

$$J = C(x, y)\bar{v} - D\nabla C(x, y) \quad (4.69)$$

Trong biểu thức trên, số hạng đầu tiên biểu diễn thành phần dòng nhớt khối. Chất khí phản ứng với nồng độ $C(x, y)$ chuyển vận với cùng vận tốc $\bar{v}$. Số hạng thứ hai liên quan đến thành phần dòng khuếch tán của các phân tử khí với hệ số khuếch tán D dọc theo gradient nồng độ.

Trên cơ sở định luật Fick 2, ta có biểu thức tốc độ thay đổi nồng độ chất khí phản ứng như sau:

$$\frac{\partial C(x, y)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y)}{\partial y^2} \right) - \bar{v} \frac{\partial C(x, y)}{\partial x} \quad (4.70)$$



Hình 4.14. Sơ đồ nguyên lý hệ lò phản ứng.

Xét trường hợp trạng thái dừng, $\partial C(x, y)/\partial t = 0$ và giải phương trình trên ở các điều kiện biên như sau :

$$C = 0 \quad \text{khi } y = 0 \text{ và } x > 0 \quad (4.71a)$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0 \quad \text{khi } y = b \text{ và } x \geq 0 \quad (4.71b)$$

$$C = C_i \quad \text{khi } x = 0 \text{ và } b \geq y \geq 0 \quad (4.71c)$$

Điều kiện đầu tiên giả định rằng, phản ứng hóa học xảy ra hoàn toàn trên bề mặt để $y = 0$. Khi đó, nồng độ khí phản ứng trên bề mặt để bằng 0. Điều kiện thứ hai hàm ý rằng, mật độ dòng khuếch tán tổng cộng bằng không ở đỉnh của lò phản ứng. Khi đó, các phân tử khí va đập vào bề mặt đỉnh lò $y = b$ hầu như sẽ phản xạ ngược trở lại vào khối khí. Điều kiện cuối cùng cho rằng, nguồn khí ở đầu vào có nồng độ C_i không đổi.

Giải phương trình vi phân trên bằng phương pháp biến đổi Laplace, ta nhận được biểu thức nồng độ khí:

$$C(x, y) = \frac{4C_i}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \left[(2n+1) \frac{\pi y}{2b} \right] \times \exp \left\{ \frac{\bar{v}}{D} - \sqrt{\frac{\bar{v}^2}{D^2} + (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{b^2}} \right\} x \quad (4.72)$$

Xét trường hợp $\bar{v}b \geq D\pi$, biểu thức nồng độ khí phản ứng khi đó có dạng:

$$C(x, y) = \frac{4C_i}{\pi} \sin \left(\frac{\pi y}{2b} \right) \exp - \frac{\pi^2 Dx}{4\bar{v}b^2} \quad (4.73)$$

Mật độ dòng khí khuếch tán tới bề mặt để tỷ lệ với gradient nồng độ chất khí theo phương y :

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x, y)}{\partial y} \bigg|_{y=0} \quad \text{g/cm}^2\text{s} \quad (4.74)$$

Tốc độ lớn lên của màng mỏng liên quan đến mật độ dòng khuếch tán được thể hiện như trong biểu thức sau:

$$R(x) = \frac{M_f}{\rho M_g} J(x) \quad (4.75)$$

Trong đó, M_f và M_g là phân tử gam tương ứng của màng mỏng nhận được và khí phản ứng và ρ là khối lượng riêng của màng mỏng. Thay các biểu thức (4.73) và (4.74) vào biểu thức (4.75), ta nhận được biểu thức tốc độ lớn lên của màng mỏng là hàm của khoảng cách x dọc theo lò phản ứng:

$$R(x) = \frac{2C_i M_f}{b \rho M_g} D \exp - \frac{\pi^2 Dx}{4\bar{v}b^2} \quad (4.76)$$

Tốc độ lớn lên của màng mỏng giảm theo khoảng cách x dọc theo lò phản ứng theo quy luật hàm mũ. Điều này được lý giải là do hiện tượng nghèo chất phản ứng dọc theo lò phản ứng.

Trong quá trình tạo màng mỏng, tốc độ tạo màng lớn và độ đồng đều bề dày cao là hai yêu cầu quan trọng cần đạt được. Biểu thức tốc độ lớn lên của màng mỏng cũng là cơ sở có tính định hướng để đạt được các yêu cầu trên. Tuy nhiên, vấn đề hiện thực hóa không hoàn toàn đơn giản. Trong thực tế, để tăng cường độ đồng đều bề dày màng,

người ta thường đặt nghiêng giá đỡ để trong lò phản ứng. Để giảm bề dày lớp biên, tốc độ dòng khí phản ứng cần được tăng lên. Khi đó, sự tăng tốc độ chuyển khối sẽ bù trừ cho quá trình nghèo chất phản ứng.

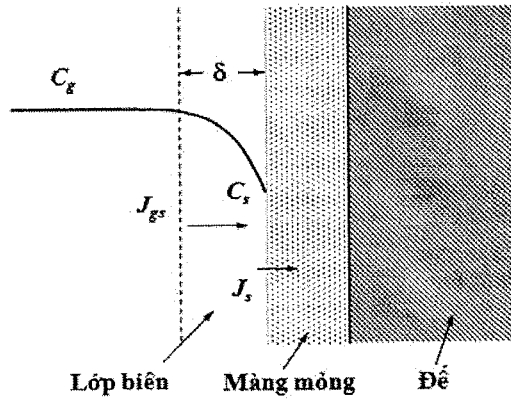
Sự ổn định của dòng khí phản ứng trong hệ buồng phản ứng CVD là rất quan trọng để đạt được sự đồng đều của màng mỏng nhận được. Điều kiện để đạt được sự đồng đều đó liên quan đến sự thiết lập dòng khí đầy đủ, nghĩa là hình thành dòng phẳng của khí phản ứng trước khi nó được chuyển vận tới đế. Dòng khí được thiết lập đầy đủ ở khoảng cách l_F tính từ đầu vào và được xác định như trong biểu thức sau:

$$l_F = 0,04HR_e \quad (4.77)$$

Trong đó, H là chiều cao của buồng phản ứng.

b) Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ tạo màng

Trên cơ sở lý thuyết động học lớn lên của màng mỏng của Grove, ta xét ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ tạo màng. Mô hình quá trình lớn lên của màng mỏng được trình bày trên hình 4.15.



Hình 4.15. Mô hình quá trình lớn lên của màng mỏng.

Mật độ dòng khí phản ứng tới bề mặt đế phụ thuộc vào sự chênh lệch nồng độ khí phản ứng trong khối khí C_g và trên bề mặt đế C_s :

$$J_{gs} = h_g(C_g - C_s) \quad (4.78)$$

Trong đó, h_g là hệ số chuyển khối của pha khí phản ứng.

Mật độ dòng khí phản ứng, đóng góp vào phản ứng bề mặt để hình thành màng mỏng trên đế, phụ thuộc vào nồng độ khí bề mặt C_s :

$$J_s = k_s C_s \quad (4.79)$$

Trong đó, k_s là hệ số tốc độ phản ứng bề mặt.

Trong điều kiện trạng thái dừng, $J_{gs} = J_s$, biểu thức nồng độ khí phản ứng trên bề mặt để có dạng:

$$C_s = \frac{C_g}{1 + k_s / h_g} \quad (4.80)$$

Biểu thức trên cho thấy, nồng độ khí phản ứng trên bề mặt bằng không khí $k_s \gg h_g$. Trong trường hợp này, quá trình lớn lên của màng mỏng bị khống chế bởi quá trình chuyển khối.

Ngược lại quá trình lớn lên của màng mỏng bị khống chế bởi phản ứng hóa học bề mặt khi $h_g \gg k_s$. Trong trường hợp này, nồng độ khí phản ứng trong khối khí C_g cỡ bằng nồng độ khí phản ứng trên bề mặt để C_s .

Tốc độ lớn lên của màng mỏng được xác định bằng tỷ số giữa mật độ dòng khí phản ứng bề mặt J_s và mật độ nguyên tử của màng mỏng N_0 được xác định như trong biểu thức sau:

$$R = \frac{k_s h_g}{k_s + h_g} \frac{C_g}{N_0} \quad (4.81)$$

Sự phụ thuộc của tốc độ lớn lên của màng mỏng vào nhiệt độ được thể hiện trong tính chất của k_s và h_g .

Hệ số tốc độ phản ứng bề mặt k_s tăng mạnh khi nhiệt độ tăng, như được trình bày trong biểu thức sau:

$$k_s \approx \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (4.82)$$

Trong đó, E_a là năng lượng hoạt hóa.

Từ các biểu thức (4.68) và (4.78) ta nhận thấy rằng, hệ số chuyển khối của pha khí phản ứng h_g liên quan đến tỷ số D/δ . Do hệ số khuếch tán thay đổi theo bình phương của nhiệt độ T^2 và bề dày lớp biên δ hầu như phụ thuộc yếu vào nhiệt độ, hệ số chuyển khối h_g ít nhạy với sự thay đổi của nhiệt độ.

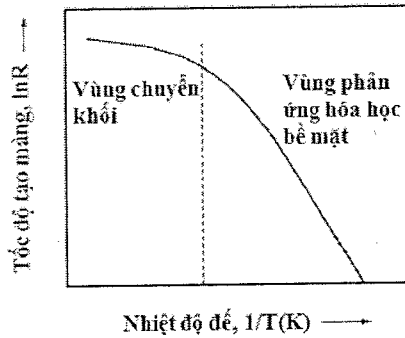
Ở vùng nhiệt độ thấp, quá trình lớn lên của màng mỏng bị khống chế bởi tốc độ phản ứng bề mặt:

$$R = \frac{k_s C_g}{N_0} \quad (4.83)$$

Như vậy, ở vùng nhiệt độ thấp, tốc độ lớn lên của màng mỏng tăng theo nhiệt độ với quy luật hàm mũ (hình 4.16).

Ở vùng nhiệt độ cao, quá trình lớn lên của màng mỏng bị khống chế bởi cơ chế chuyển khối hay khuếch tán:

$$R = \frac{h_g C_g}{N_0} \quad (4.84)$$



Hình 4.16. Tốc độ lớn lên của màng mỏng phụ thuộc vào nhiệt độ.

Từ sự phụ thuộc của hệ số h_g vào nhiệt độ, ta thấy rằng trong vùng nhiệt độ cao, tốc độ lớn lên của màng mỏng thay đổi không đáng kể khi nhiệt độ tăng.

4.3.4. Phân loại kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học

Trong phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), các kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học chính thường bao gồm: i. Kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học áp suất khí quyển (APCVD); ii. Kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học áp suất thấp (LPCVD); iii. Kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học plasma tăng cường (PECVD); iv. Kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học laze tăng cường (LECVD); v. Kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học kim loại hữu cơ (MOCVD).

Các hệ thiết bị công nghệ CVD cần đáp ứng một số tiêu chí như:

- Có khả năng cấp phối và đo lường dòng khí phản ứng và khí làm loãng tới lò phản ứng.
- Có khả năng cấp nhiệt cho để để cho quá trình phản ứng hóa học và lắng đọng tạo màng được thực hiện hiệu quả.
- Có khả năng đưa sản phẩm dư sau phản ứng và khí phản ứng có nồng độ thấp ra khỏi lò phản ứng.

a) Kỹ thuật APCVD

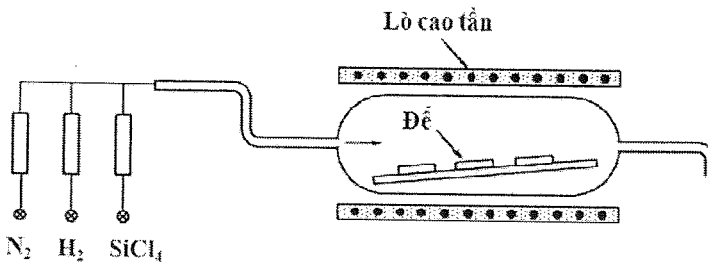
Trong kỹ thuật APCVD, áp suất khí trong buồng phản ứng có giá trị cỡ bằng áp suất khí quyển, 760 Torr. Trong kỹ thuật này, hệ thiết bị thường được phân loại gồm hệ APCVD nhiệt độ thấp và hệ APCVD nhiệt độ cao.

Trong hệ APCVD nhiệt độ thấp, nhiệt độ trong buồng phản ứng thường có giá trị thấp hơn 500 °C. Trong công nghệ vi điện tử, các màng mỏng như SiO₂, màng mỏng phosphosilicate (PSG), màng mỏng borophosphosilicate (BPSG) thường được chế tạo nhằm ứng dụng để tạo lớp cách điện hay lớp thụ động trên các chi tiết linh kiện vi mạch. Nhiệt độ trong quy trình công nghệ tạo các màng mỏng đó bị khống chế ở giá trị

cỡ 450 °C. Ở nhiệt độ lớn hơn 450 °C, màng mỏng nhôm được sử dụng để tạo điện cực cho linh kiện sẽ phản ứng với silic.

Kỹ thuật APCVD nhiệt độ cao thường được sử dụng để chế tạo các màng mỏng epitaxy bán dẫn như Si hay hợp chất bán dẫn có chất lượng cao. Hệ buồng phản ứng trong kỹ thuật APCVD thường bao gồm loại buồng phản ứng thành nóng và buồng phản ứng thành nguội.

Hệ buồng phản ứng thành nóng thường có dạng ống hình trụ và được nung nhiệt bởi lò điện trở. Nhiệt độ ở vùng vật liệu nguồn lớn hơn nhiệt độ ở vùng lắng đọng.



Hình 4.17. Hệ APCVD thành nguội.

Hệ buồng phản ứng thành nguội thường được sử dụng để tạo màng mỏng epitaxy như Si (hình 4.17). Đế được đặt tiếp xúc nhiệt tốt với giá đỡ bằng graphite được bao phủ bởi SiC. Khi đó, đế được nung nhiệt kiểu cảm ứng. Thành buồng phản ứng không dẫn điện sẽ được làm nguội bằng không khí hoặc nước. Giá đỡ đế được đặt nghiêng nhằm giảm thiểu ảnh hưởng của hiện tượng nghèo chất khí phản ứng dọc theo buồng phản ứng.

b) Kỹ thuật LPCVD

Kỹ thuật LPCVD có các ưu điểm như:

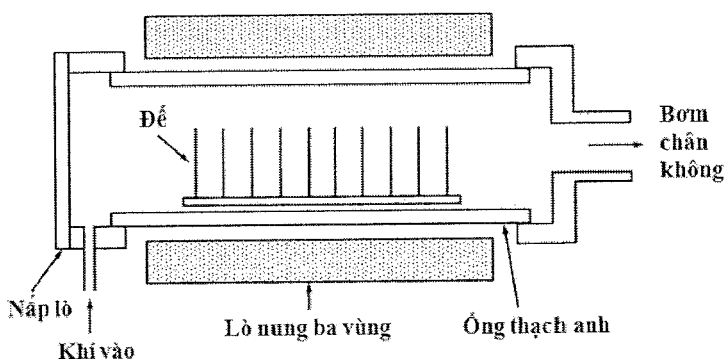
- Tốc độ tạo màng cao.
- Tăng cường độ đồng đều bề dày màng.
- Khả năng phủ cấu trúc bậc hiệu quả.
- Mật độ sai hỏng rỗng thấp.

Trong kỹ thuật LPCVD, áp suất khí trong buồng phản ứng có giá trị cỡ $0,5 \div 1$ Torr. Để bù cho áp suất thấp, nồng độ khí phản ứng đầu vào cần có giá trị cao hơn so với trường hợp APCVD. Áp suất khí trong buồng phản ứng thấp sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho dòng khí phản ứng và dòng chất sản phẩm sau phản ứng chuyển vận qua lớp biên giữa dòng khí lớp song song và đế. Như đã phân tích, mật độ dòng khối của khí phản ứng tỷ lệ thuận với D/δ . Do hệ số khuếch tán tỷ lệ nghịch với áp suất, hệ số khuếch tán D trong kỹ thuật LPCVD lớn hơn cỡ 1000 lần so với D trong kỹ thuật APCVD.

Khi áp suất khí trong buồng phản ứng giảm xuống, hệ số khuếch tán D tăng mạnh hơn sự tăng của δ . Trong kỹ thuật LPCVD, tốc độ dòng khí phản ứng thường lớn hơn cỡ $10 \div 100$ lần, mật độ khí thấp hơn 1000 lần, còn độ nhớt không đổi so với các đại lượng tương ứng trong trường hợp của kỹ thuật APCVD. Khi đó, hệ số Reynold Re có giá trị cỡ $10 \div 100$ nhỏ hơn và δ có giá trị $3 \div 10$ lần lớn hơn so với các đại lượng tương ứng trong kỹ thuật APCVD. Do sự thay đổi của D chiếm ưu thế so với sự thay đổi của δ , hệ số chuyển khối tăng cỡ một bậc trong kỹ thuật LPCVD. Như vậy, tốc độ lớn lên của màng trong kỹ thuật LPCVD sẽ lớn hơn tốc độ lớn lên của màng trong kỹ thuật APCVD.

Hệ thiết bị LPCVD thường có cấu hình là buồng phản ứng ngang thành nóng (hình 4.18). Hệ thiết bị này gồm ống thạch anh dạng trụ được nung nóng bởi hệ dây điện trở bao xung quanh.

Trong kỹ thuật LPCVD, tốc độ lớn lên của màng mỏng bị khống chế chủ yếu bởi quá trình phản ứng hóa học bề mặt. Như vậy, trong hệ buồng phản ứng, các đế có thể được bố trí kiểu dựng đứng và sắp xếp gần nhau. Điều này cho phép tăng số lượng đế trong quá trình tạo màng.



Hình 4.18. Sơ đồ nguyên lý hệ LPCVD thành nóng.

c) Kỹ thuật CVD plasma tăng cường (PECVD)

Trong kỹ thuật PECVD, quá trình phản ứng CVD được thực hiện trong môi trường plasma được hình thành trong buồng phản ứng. Plasma trong kỹ thuật này thường được tạo bởi nguồn RF có tần số trong khoảng từ 100 KHz tới 40 MHz và trong áp suất khí phản ứng cỡ từ 50 mTorr đến 5 Torr. Trong điều kiện đó, mật độ điện tử và ion dương có giá trị tương ứng là $10^9/\text{cm}^3$ và $10^{12}/\text{cm}^3$. Năng lượng điện tử trung bình có giá trị trong khoảng $1 \div 10$ eV. Các điện tử plasma với năng lượng cao đó có thể tương tác tách các phân tử khí phản ứng thành các thành phần như điện tử, ion, nguyên tử, gốc tự do,... Hiệu ứng tương tác tổng cộng giữa các thành phần khí phản ứng sẽ gây ra phản ứng hóa học ở nhiệt độ thấp hơn so với các trường hợp CVD không có sự hỗ trợ của plasma.

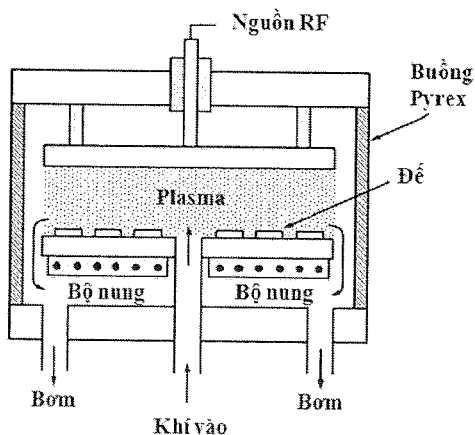
Hệ thiết bị PECVD được trình bày trên hình 4.19. Trong hệ thiết bị công nghệ đó, nguồn RF thường được sử dụng để tạo plasma, bởi phần lớn các màng mỏng được chế tạo là chất điện môi. Nguồn RF được nối với tấm điện cực theo kiểu điện dung. Điện thế đối xứng được thiết lập trên thành của buồng phản ứng. Trong trường hợp này, điện thế trên điện cực nối với nguồn RF và điện cực nối đất có giá trị như nhau so với plasma. Điện thế cao trên thành buồng phản ứng được loại bỏ sẽ hạn chế quá trình phun xạ các nguyên tử từ thành bình và giảm thiểu hiện tượng nhiễm bẩn màng mỏng được chế tạo.

Trong hệ thiết bị PECVD, bộ giá đỡ để được quay trong quá trình tạo màng. Bên dưới bộ giá đỡ có lắp đặt bộ cấp nhiệt cho đế.

Đối với các hệ PECVD, các yếu tố chính ảnh hưởng tới tính chất của màng mỏng bao gồm:

– *Áp suất tổng cộng trong buồng phản ứng:*

Do mật độ khí thay đổi theo áp suất, quãng đường tự do trung bình sẽ dài hơn ở điều kiện áp suất thấp hơn. Khi đó, các ion chuyển động tăng tốc về phía điện cực catốt ở điều kiện áp suất thấp sẽ có năng lượng lớn hơn.



Hình 4.19. Sơ đồ nguyên lý hệ PECVD.

Hiệu ứng va đập của các ion dương ở áp suất thấp được tăng cường, dẫn tới chất lượng của màng nhận được tốt hơn, chẳng hạn như ứng suất nén trong màng thấp. Thực nghiệm cho thấy, ứng suất trong màng mỏng thay đổi từ dạng kéo sang dạng nén, khi áp suất trong buồng phản ứng giảm xuống. Ứng suất trong màng mỏng thường thay đổi khi được đưa ra không khí và được xử lý nhiệt. Trong trường hợp màng ôxit, khi hơi nước trong màng được loại bỏ, ứng suất kéo sẽ giảm thiểu và ứng suất nén được tăng cường. Màng mỏng ôxit chịu ứng suất nén có khả năng chống chịu ẩm ướt tốt hơn.

Ngược lại, màng mỏng nitride không hấp thụ hơi nước nên thường chịu tác động của ứng suất nén.

– *Tần số của điện áp cao tần RF:*

Trong trường hợp tần số của điện áp cao tần thấp, sự thay đổi trạng thái của ion dương xảy ra tương ứng với sự thay đổi điện áp cao tần đặt vào hệ. Năng lượng của ion có thể đạt giá trị lớn nhất cỡ bình phương biên độ của điện áp RF. Trường hợp tần số RF lớn hơn 3 MHz, sự thay đổi trạng thái của ion dương không theo kịp với sự thay đổi của điện áp cao tần. Năng lượng của ion dương được xác định trên cơ sở giá trị trung bình của biên độ điện áp RF. Như vậy, ở điều kiện tần số RF càng thấp, năng lượng của ion dương càng cao. Sự va đập của các ion dương năng lượng cao sẽ làm tăng cường chất lượng của màng nhận được.

– *Công suất của nguồn RF:*

Khi tăng công suất nguồn RF, cường độ va đập của ion dương cũng tăng lên bởi dòng ion dương lớn. Dòng ion càng cao, tốc độ tạo màng càng lớn.

– *Nhiệt độ tạo màng:*

Nhiệt độ trong quá trình tạo màng ảnh hưởng mạnh tới chất lượng của màng mỏng nhận được. Trong điều kiện nhiệt độ thấp (tốc độ tạo màng cao), quá trình khuếch tán bề mặt chậm hơn quá trình chuyển vận của chất phản ứng tới đế. Khi đó, các phân tử hấp phụ có thể tương tác với các phân tử chất khí phản ứng đi tới đế trước khi chúng chuyển dịch và khuếch tán trên bề mặt đế. Trong trường hợp này, màng mỏng nhận được thường có dạng vô định hình. Ở điều kiện nhiệt độ cao (tốc độ tạo màng thấp), quá trình khuếch tán bề mặt diễn ra nhanh hơn quá trình chuyển vận của các phân tử chất phản ứng tới bề mặt đế. Các phân tử hấp phụ có thể khuếch tán trên bề mặt đế và tới liên kết với các nguyên tử hấp phụ khác, dẫn tới hình thành màng đơn tinh thể.

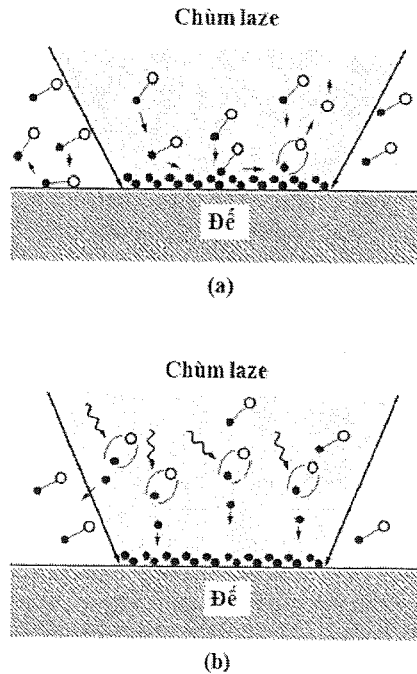
Như vậy, các yếu tố như tần số điện áp cao tần RF thấp, áp suất buồng phản ứng thấp và tốc độ tạo màng thấp ở điều kiện nhiệt độ cao sẽ giúp tăng cường chất lượng của màng mỏng nhận được.

d) Kỹ thuật CVD laze tăng cường (LECVD)

Trong kỹ thuật LECVD, laze được sử dụng để tăng cường và khống chế phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt đế (hình 4.20). Sự hỗ trợ của laze trong quá trình lắng đọng tạo màng liên quan đến cơ chế nhiệt phân và cơ chế quang phân.

Trong cơ chế nhiệt phân, chùm laze đốt nóng đế trực tiếp có thể hỗ trợ cho sự tách hợp phân khí phản ứng trên bề mặt đế. Như vậy, cơ chế này giúp tăng cường phản ứng hóa học trong quá trình tạo màng.

Trong cơ chế quang phân, các photon tương tác trực tiếp với phân tử khí phản ứng dẫn tới sự tách hợp phân.



Hình 4.20. Sơ đồ mô tả cơ chế LECVD:
(a) Nhiệt phân; (b) Quang phân.

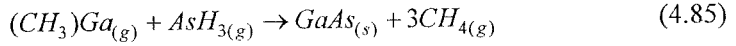
Trong ứng dụng thực tế, các khí phản ứng như SiH_4 , Si_2H_6 và Si_3H_8 thường được sử dụng. Khi đó, nguồn sáng cực tím cần được sử dụng bởi các khí này hấp thụ photon có bước sóng nhỏ hơn 220 nm.

Các kim loại như Al, Au, Cr, Ni, Pt, Ta và W đã được chế tạo bằng kỹ thuật LECVD. Để tạo màng kim loại trên cơ sở cơ chế nhiệt phân, các hợp chất kim loại hữu cơ gốc diakyl và triakyl thường được sử dụng. Ngược lại, để tạo màng kim loại trên cơ sở cơ chế quang phân, các hợp chất gốc carbonyl và hydride đã được sử dụng.

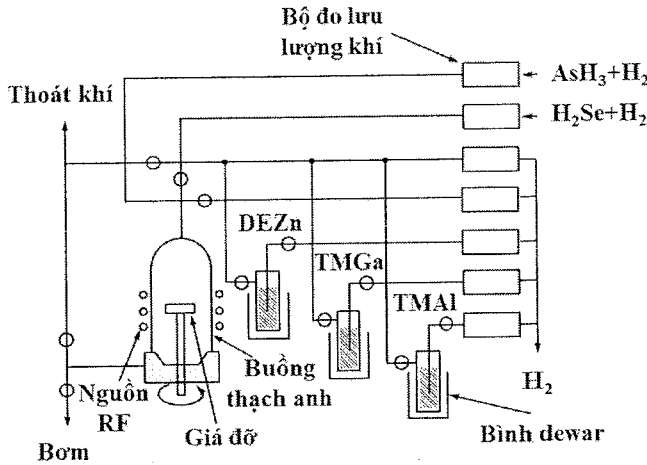
e) Kỹ thuật CVD kim loại hữu cơ (MOCVD)

Kỹ thuật MOCVD hiện nay thường được ứng dụng để chế tạo các màng mỏng epitaxy bán dẫn hợp chất. Khác với các kỹ thuật CVD đã xét, kỹ thuật MOCVD được đặc trưng bởi bản chất hóa học của các khí tiền chất và được thực hiện trên cơ sở phản ứng nhiệt phân. Sơ đồ nguyên lý hệ MOCVD áp suất khí quyển được trình bày trên hình 4.21.

Trong công nghệ này, các hợp chất kim loại hữu cơ như trimethyl-gallium (TMGa), trimethyl-indium (TMIn),... là những hợp chất thường được sử dụng. Các hợp chất đó phản ứng với các hợp chất hydride nhóm V dẫn đến màng mỏng hợp chất bán dẫn được hình thành trong quá trình nhiệt phân. Màng mỏng GaAs thu được trên cơ sở phản ứng sau:



Một ưu điểm nổi bật của kỹ thuật MOCVD là các chất kim loại hữu cơ dễ bay hơi ở nhiệt độ tương đối thấp. Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho việc điều khiển quá trình chuyển khối của chất phản ứng từ nguồn vật liệu ở dạng lỏng tới bề mặt đế. Do các chất thành phần ở dạng pha khí, các đại lượng như tốc độ dòng khí phản ứng hay áp suất riêng phần có thể điều khiển được một cách chính xác bằng các thiết bị điện tử. Phản ứng nhiệt phân trong kỹ thuật MOCVD cũng có ý nghĩa quan trọng bởi sự đóng góp vào tính hiệu quả và sự ổn định của công nghệ do nó ít chịu ảnh hưởng đối với sự thay đổi nhiệt độ.



Hình 4.21. Sơ đồ nguyên lý hệ MOCVD.

Tốc độ lớn lên của màng mỏng R phụ thuộc vào áp suất khí riêng phần và tốc độ dòng khí phản ứng v. Trong trường hợp màng mỏng $Al_xGa_{1-x}As$, biểu thức tốc độ lớn lên của màng có dạng như sau:

$$R = K(T) [P_{Ga}v_{Ga} + 2P_{Al}v_{Al}] \quad (4.86)$$

Trong đó, $K(T)$ là hệ số phụ thuộc vào nhiệt độ và hệ số 2 cho biết trimethyl – aluminum là chất nhị phân (dimer).

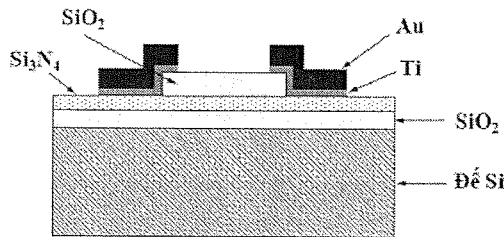
Hợp phần x được xác định như trong biểu thức sau:

$$x = \frac{2P_{Al}v_{Al}}{2P_{Al}v_{Al} + P_{Ga}v_{Ga}} \quad (4.87)$$

Trong thực tế, kỹ thuật MOCVD thường được sử dụng trong chế tạo các cấu trúc laze giếng lượng tử.

BÀI TẬP

- 4.1. Xét phiến Si có lớp ôxit dày 1 μm nhận được bằng phương pháp ôxy hóa nhiệt. Người ta tiến hành khắc để tạo các hốc trong lớp ôxit đó. Phiến Si sau đó được ôxy hóa ẩm ở nhiệt độ 1000 $^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ. Nếu lớp ôxit được khắc tẩy bỏ hoàn toàn, đánh giá cấu trúc bậc trong phiến Si.
- 4.2. Bằng phương pháp ôxy hóa ẩm, lớp ôxit SiO_2 có bề dày 1 μm được chế tạo trong khoảng thời gian 250 phút. Trong cùng điều kiện công nghệ, xác định thời gian cần thiết để nhận được lớp ôxit có bề dày: (a) 10 μm ; (b) 0,1 μm .
- 4.3. Lớp silic đa tinh thể pha tạp P (20 – 80 Ω/sq) được ôxy hóa ở nhiệt độ 1000 $^{\circ}\text{C}$ trong 30 phút. Bề dày lớp ôxit nhận được có độ lớn 50 nm. Ở điều kiện nhiệt độ 900 $^{\circ}\text{C}$, lớp ôxit nhận được có bề dày là 10 nm. So sánh các kết quả đó với trường hợp ôxy hóa phiến Si đơn tinh thể.
- 4.4. Nếu lưu lượng khí SiH_4 tới bề mặt phiến Si (đường kính 150 mm) đặt trong buồng phản ứng PECVD có giá trị là 1 sccm, xác định, về lý thuyết, tốc độ lắng đọng nhỏ nhất đối với silic vô định hình.
- 4.5. Thiết kế quy trình công nghệ chế tạo pixel vi mảng DNA được mô tả như trong hình 4.22.



Hình 4.22. Sơ đồ cấu trúc pixel vi mảng DNA.

- 4.6. Lớp silic đa tinh thể có điện trở vuông bằng 50 Ω/sq . Xác định bề dày của lớp silic đa tinh thể.
- 4.7. Vẽ sự phân bố của màng mỏng trên đế có dạng như trên hình 4.23 trong các trường hợp:
 - a. Phún xạ lớp Al với bề dày 300 μm .
 - b. Mạ điện Cu dày 0,5 μm .
 - c. Phủ lớp ôxit với bề dày 0,2 μm bằng phương pháp PECVD.
 - d. Bốc bay Al với bề dày 100 μm .



Hình 4.23. Đế.

Chương 5

CÔNG NGHỆ VI CƠ KHỐI ƯỚT

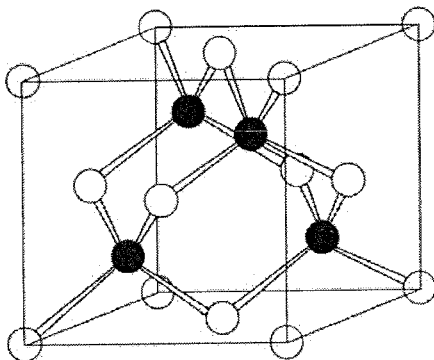
Công nghệ vi cơ khối ướt (wet bulk micromachining) được ứng dụng để chế tạo các cấu trúc MEMS ba chiều trên các đế vật liệu như silic, tinh thể thạch anh, SiC, GaAs, InP và thủy tinh. Tuy nhiên, cho đến nay, vật liệu Si là vật liệu quan trọng chủ yếu được sử dụng rộng rãi trong công nghệ chế tạo linh kiện MEMS bởi các tính chất điện và tính chất cơ học nổi trội. Công nghệ vi cơ khối ướt được thực hiện trên cơ sở quá trình khắc ướt đẳng hướng (tốc độ khắc không phụ thuộc vào định hướng của tinh thể) và quá trình khắc dị hướng (tốc độ khắc phụ thuộc vào định hướng của tinh thể). Trong chương này, các vấn đề về kỹ thuật khắc ướt đẳng hướng, kỹ thuật khắc ướt dị hướng, kỹ thuật khắc dừng đối với vật liệu silic sẽ được đề cập.

5.1. TINH THỂ SILIC: VẬT LIỆU MEMS

Đối với kỹ thuật khắc ướt Si trong dung dịch kiềm, tính dị hướng phụ thuộc vào định hướng của tinh thể. Mỗi quan hệ hình học giữa các mặt trong mạng tinh thể Si cho phép xác định dạng hình học của cấu trúc nhận được sau quá trình khắc. Trên cơ sở đó, kích thước của sô khắc sẽ được tính toán trong thiết kế quy trình công nghệ chế tạo linh kiện MEMS.

5.1.1. Cấu trúc tinh thể Si

Đơn tinh thể silic có cấu trúc mạng kim cương (hình 5.1) với nhóm không gian ($Fd3m$). Mỗi nguyên tử silic liên kết đồng hóa trị với bốn nguyên tử xung quanh và tạo thành một tứ diện đều.



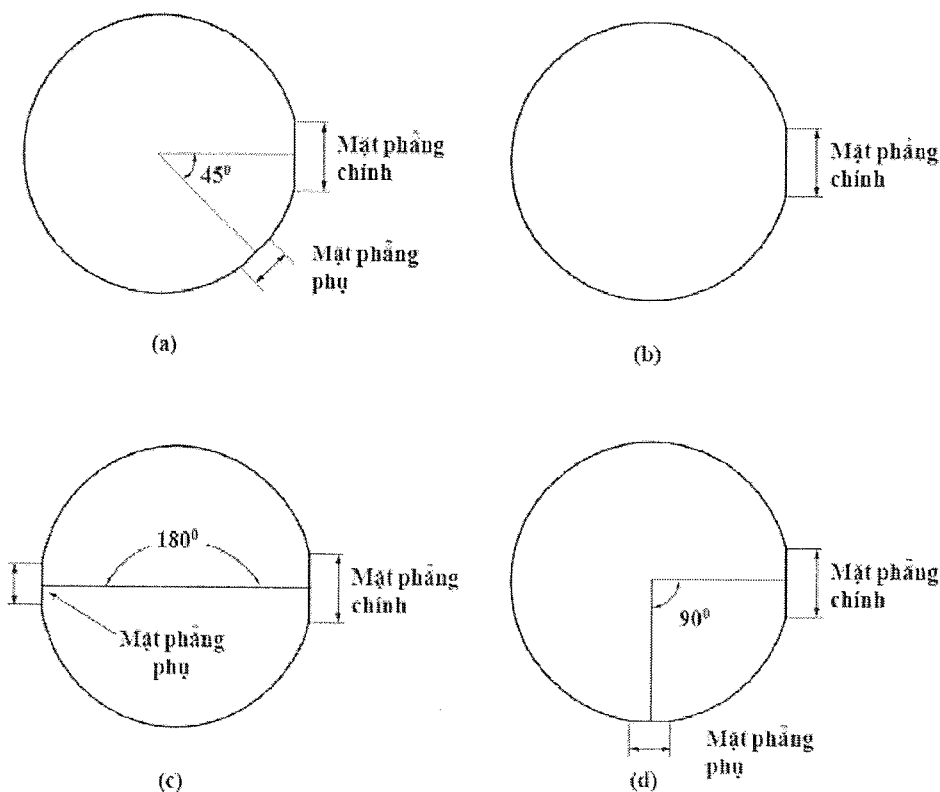
Hình 5.1. Mạng tinh thể của silic.

Hằng số mạng của silic $a = 5,43 \text{ \AA}$, khoảng cách giữa hai nguyên tử gần nhất là $\frac{a\sqrt{3}}{4} = 2,43 \text{ \AA}$. Mạng tinh thể silic có thể xem như gồm hai mạng lập phương tâm mặt

được xô dịch theo đường chéo của ô cơ bản và cách nhau một khoảng bằng $\frac{a\sqrt{3}}{4}$.

Ô cơ bản của của silic có số nguyên tử ứng với góc là 2.

Trong ứng dụng chế tạo linh kiện vi điện tử, các phiến silic được sử dụng thường có định hướng bề mặt (100) và (111). Tuy nhiên, trong công nghệ chế tạo linh kiện MEMS, các phiến (110) cũng thường được sử dụng. Định hướng của các phiến silic được thể hiện bởi các mặt phẳng đánh dấu chính và mặt phẳng đánh dấu phụ trong phiến (hình 5.2).



Hình 5.2. Các mặt phẳng chính và mặt phẳng phụ:

(a) Phiến Si (111) loại n; (b) Phiến Si (111) loại p;

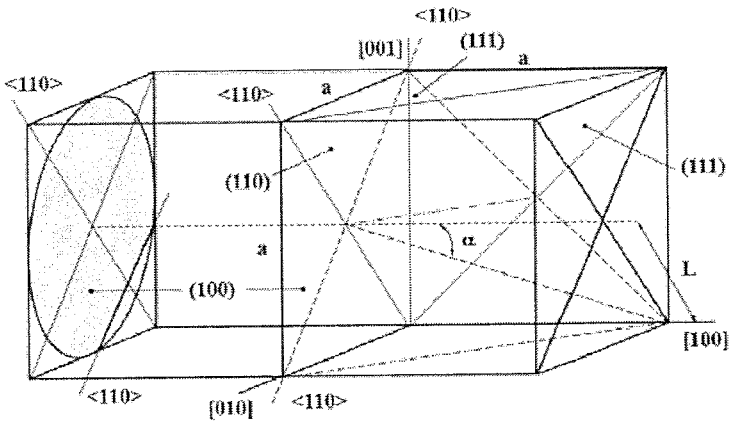
(c) Phiến Si (100) loại n; (d) Phiến Si (100) loại p.

5.1.2. Mối quan hệ hình học giữa các mặt trong mạng tinh thể Si

Mối quan hệ hình học giữa các mặt trong mạng tinh thể Si có ý nghĩa rất quan trọng trong việc đánh giá dạng cấu trúc hình học nhận được trên cơ sở quá trình khắc định hướng cũng như vấn đề bù góc trong quá trình khắc ướt (wet etching) đối với đế silic. Chúng ta quan tâm các đế Si (100) và (110) bởi đối với đế Si (111), các mặt $\{111\}$ hầu như không bị ảnh hưởng của quá trình khắc trong dung dịch kiềm. Điều này được giải thích là do các mặt $\{111\}$ có mật độ xếp chặt nguyên tử lớn nhất.

a) Đế silic [100]

Cấu trúc ô cơ bản của mạng Si cùng với các hướng tinh thể chính của phiên Si (100) được trình bày trên hình 5.3.



Hình 5.3. Cấu trúc ô cơ bản với các hướng tinh thể chính của phiên Si (100).

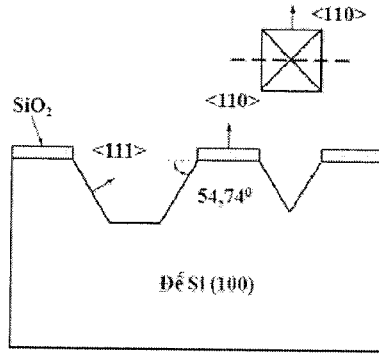
Giao tuyến của các mặt không bị khắc (111) với các mặt (100) vuông góc với hướng $\langle 110 \rangle$ hoặc nằm dọc theo hướng $\langle 110 \rangle$. Trong công nghệ MEMS, để chuyển ảnh cấu trúc lên đế Si, cửa sổ mặt nạ bảo vệ (màng ôxit SiO_2) dạng hình chữ nhật hoặc hình vuông cần được định vị chính xác theo hướng $[110]$. Khi đó, chỉ có các mặt $\{111\}$ ứng với thành bờ bên của hốc được tạo lập ngay từ đầu của quá trình khắc định hướng. Hốc nhận được trong quá trình khắc ướt có dạng hình chóp ngược, có nghĩa là càng khắc sâu xuống, đáy của hốc càng được thu nhỏ (hình 5.4). Trong cấu hình đó, hiệu ứng khắc ngang dưới lớp bảo vệ không xảy ra. Điều này cho thấy sự định vị hoàn hảo của cửa sổ khắc dọc theo hướng $\langle 110 \rangle$ trong lớp bảo vệ. Trong trường hợp ngược lại, đáy của hình chóp ngược sẽ bị mở rộng.

Góc nghiêng, tạo bởi mặt (111) và mặt (110), được xác định như sau:

$$\tan \alpha = \frac{L}{a} \quad (5.1)$$

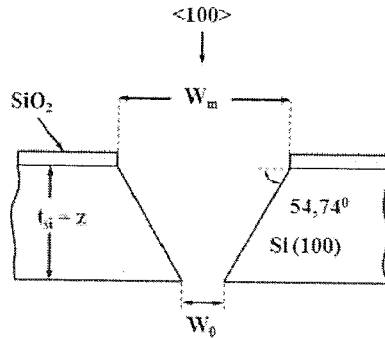
$$L = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad (5.2)$$

$$\alpha = \arctg \frac{\sqrt{2}}{2} = 35,26^\circ \quad (5.3)$$



Hình 5.4. Dạng cấu trúc hốc nhận được bằng kỹ thuật khắc ướt dị hướng.

Khi đó, góc giữa mặt (111) và bề mặt phiến (100) là góc bù của α và có giá trị bằng $54,74^\circ$.



Hình 5.5. Mối quan hệ giữa bề rộng W_0 của đáy hốc khắc và bề rộng của cửa sổ W_m mở trong lớp bảo vệ.

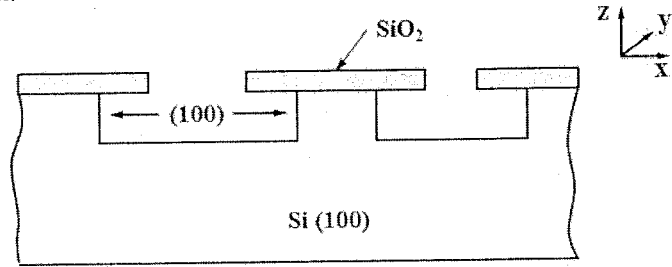
Chiều rộng của đáy hốc dạng hình chữ nhật hoặc hình vuông W_0 (hình 5.5) định vị theo hướng $\langle 110 \rangle$ phụ thuộc vào độ sâu khắc z và chiều rộng cửa sổ mở trong lớp bảo vệ W_m :

$$W_0 = W_m - 2 \cotg(54,74^\circ)z \quad (5.4)$$

Hay:

$$W_0 = W_m - \sqrt{2}z \quad (5.5)$$

Kích thước của sổ mở trong lớp bảo vệ càng lớn, điểm cắt của các mặt $\{111\}$ càng ở độ sâu hơn trong đế. Quá trình khắc sẽ dừng lại, khi các mặt $\{111\}$ cắt nhau. Khi đó, độ sâu khắc có giá trị cỡ bằng 0,7 lần kích thước của cửa sổ mở trong lớp ôxit bảo vệ. Như vậy, nếu kích thước cửa sổ mở trong lớp ôxit bảo vệ đủ lớn, quá trình khắc có thể xảy ra đối với toàn bộ bề dày phiến, khi đó cấu trúc hốc khắc có dạng đầu phun với kích thước nhỏ. Cấu trúc này có thể ứng dụng làm đầu phun mực trong thiết bị in hoặc linh kiện vi bơm.



Hình 5.6. Hốc khắc có vách thẳng đứng trong phiến Si (100).

Hốc có vách thẳng có thể tạo trong phiến Si (100) như được mô tả trên hình 5.6. Trong trường hợp này, các mặt $\{100\}$ vuông góc với bề mặt của đế và giao tuyến của chúng định hướng theo phương $\langle 100 \rangle$. Góc giữa các hướng $\langle 100 \rangle$ và $\langle 110 \rangle$ có giá trị bằng 45° . Trong thực tế, nếu cửa sổ khắc mở trong lớp bảo vệ được định hướng theo phương $\langle 100 \rangle$, vách của hốc khắc nhận được là các mặt $\{100\}$. Các mặt bên và mặt đáy của hốc khắc trong trường hợp này đều là $\{100\}$, dẫn tới tốc độ khắc ngang và khắc thẳng đứng là như nhau. Mối quan hệ giữa độ rộng của hốc khắc W_r sau khoảng thời gian khắc t_z với độ rộng của cửa sổ mở trong lớp bảo vệ W_m được mô tả như trong biểu thức sau:

$$W_r = W_m + 2R_{xy}t_z \quad (5.6)$$

Trong đó, R_{xy} là tốc độ khắc ngang trong mặt (x – y).

Độ rộng của hốc khắc cũng có thể được biểu diễn qua độ sâu khắc, z:

$$W_r = W_m + 2z(R_{xy} / R_z) \quad (5.7)$$

Trong đó R_z là tốc độ khắc theo phương z. Do $R_{xy} = R_z$ nên ta có:

$$W_r = W_m + 2z \quad (5.8)$$

Như vậy, độ rộng của hốc khắc trong trường hợp này có giá trị bằng tổng của độ rộng cửa sổ mở trong lớp bảo vệ với hai lần độ sâu khắc.

b) Đế silic [110]

Ô cơ bản của tinh thể silic được định vị cùng với bề mặt của phiến Si (110) được mô tả như trên hình 5.7. Sự biểu diễn hình học đó cho phép xác định dạng hình học của hốc khắc trên cơ sở hình học vật liệu tinh thể Si (110). Giao tuyến của các mặt $\{111\}$ với mặt (100) vuông góc với mặt (110). Góc tạo bởi hai giao tuyến đó trong mặt (110) được ký hiệu là γ . Các giao tuyến đó không song song ($\langle 110 \rangle$) hoặc vuông góc ($\langle 100 \rangle$) với mặt phẳng chính của phiến và làm với phương $\langle 110 \rangle$ một góc δ .

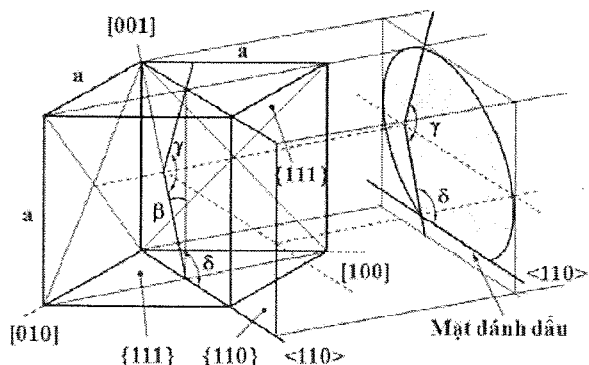
Biểu thức xác định góc β có dạng như sau:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\frac{1}{2}a \frac{\sqrt{2}}{2}}{\frac{a}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (5.9)$$

Khi đó, góc γ và δ được xác định qua góc β như trong các biểu thức sau:

$$\gamma = 180^\circ - 2\beta = 180^\circ - 2\arctg\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 109,47^\circ \quad (5.10)$$

$$\delta = 90^\circ + \beta = 90^\circ + \arctg\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 125,26^\circ \quad (5.11)$$



Hình 5.7. Cấu trúc ô cơ bản với các hướng tinh thể chính của phiến Si (110).

Từ hình (5.7), chúng ta nhận thấy rằng, các mặt $\{111\}$ vuông góc với bề mặt đế (110). Điều này cho thấy khả năng tạo hốc khắc có thành thẳng đứng trong phiến (110). Đáy của hốc khắc được bao bởi các mặt $\{110\}$ và các mặt $\{100\}$ tùy thuộc vào thời gian khắc. Trong trường hợp thời gian khắc ngắn, ta có mặt đáy $\{100\}$. Do tốc độ khắc của mặt $\{110\}$ nhanh hơn tốc độ khắc của mặt $\{100\}$, kích thước của mặt đáy

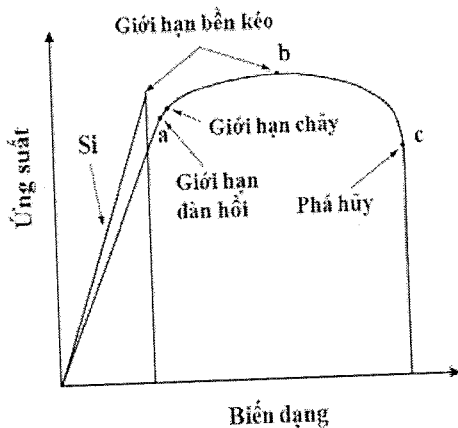
$\{110\}$ được thu hẹp dần theo thời gian khắc. Kết quả là đáy có dạng chữ V tạo bởi các mặt $\{100\}$ có thể được tạo lập. Góc tạo bởi mặt $\{100\}$ và mặt đáy $\{110\}$ có giá trị bằng 45° .

5.1.3. Vật liệu Silic trong MEMS

Trên cơ sở độ ổn định cơ học và khả năng tích hợp giữa cấu trúc cơ và cấu trúc điện trên cùng một chip, vật liệu tinh thể silic với vai trò là vật liệu để đã được ứng dụng trong chế tạo các linh kiện vi cảm biến và vi chấp hành MEMS. Mặt khác, vật liệu tinh thể Si thường được sử dụng để tạo các phần tử cấu trúc cơ học của linh kiện MEMS. Trong các cảm biến MEMS cơ, các phần tử cấu trúc tích cực có chức năng chuyển đổi tín hiệu đầu vào như lực, áp suất, gia tốc,... sang tín hiệu điện ở lối ra như điện áp, dòng điện hoặc tần số.

a) Tính chất cơ học của silic

Độ bền kéo, giới hạn đàn hồi, độ cứng và độ dẻo là các thông số cơ bản đối với tính chất cơ của vật liệu. Đường cong ứng suất – biến dạng được trình bày trên hình 5.8. Trong trường hợp độ biến dạng nhỏ, ứng suất σ tỷ lệ tuyến tính với biến dạng ε .



Hình 5.8. Giản đồ ứng suất – biến dạng.

Khi đó, mô đun đàn hồi E được xác định trên cơ sở độ nghiêng của đồ thị $\sigma - \varepsilon$. Vật liệu trong trường hợp này có biến dạng đàn hồi. Đối với các vật liệu đẳng hướng, chẳng hạn như vật liệu đa tinh thể hoặc vô định hình, mối quan hệ giữa ứng suất pháp σ_a (ứng suất vuông góc với mặt chịu lực) và biến dạng ε_a được mô tả như trong biểu thức sau (định luật Hooke):

$$\sigma_a = E\varepsilon_a \quad (5.12)$$

Trong đó, biến dạng ε_a được định nghĩa là tỷ số giữa độ thay đổi kích thước vật do ứng suất theo phương tác dụng của ứng suất pháp và kích thước ban đầu của vật. Môđun đàn hồi đặc trưng cho khả năng của vật liệu chống lại sự biến dạng nên cũng có thể được gọi là hệ số cứng (stiffness coefficient).

Hệ số Poisson được định nghĩa là tỷ số giữa biến dạng theo phương vuông góc với ứng suất pháp và biến dạng dọc theo phương của ứng suất đó:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_l}{\varepsilon_a} \quad (5.13)$$

Dấu trừ liên quan đến sự co lại của vật liệu. Đối với các vật liệu, hệ số Poisson có giá trị nhỏ hơn 0,5.

Ứng suất pháp gây ra sự kéo dài theo phương trục và sự co lại theo phương vuông góc với trục, dẫn tới sự thay đổi thể tích của vật. Ứng suất tiếp (ứng suất song song với mặt chịu lực) gây ra sự biến dạng trượt của vật nhưng không làm thay đổi thể tích. Biến dạng trượt γ gây bởi ứng suất tiếp τ và mối quan hệ của hai đại lượng này được mô tả trong biểu thức sau:

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \quad (5.14)$$

Trong đó, G là môđun đàn hồi trượt.

Biểu thức mô tả quan hệ giữa môđun đàn hồi trượt và môđun đàn hồi kéo/nén có dạng như sau:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (5.15)$$

Trong vật liệu đẳng hướng, để tính môđun đàn hồi cần có hai hệ số đàn hồi. Đối với vật liệu tinh thể, các tính chất đàn hồi có tính dị hướng. Khi đó các hệ số đàn hồi có số lượng lớn hơn hai. Số lượng các hệ số đàn hồi tăng khi tính đối xứng của tinh thể giảm. Số lượng hệ số đàn hồi cần thiết đối với tinh thể lập phương, tinh thể lục giác và vật liệu không có tính đối xứng có các giá trị tương ứng bằng 3, 5 và 21. Mối quan hệ giữa ứng suất và biến dạng trong tinh thể khá phức tạp. Nó phụ thuộc rất lớn vào định hướng không gian của các đại lượng đó so với các trục của tinh thể. Trong trường hợp tinh thể, định luật Hooke được mô tả như trong các biểu thức sau:

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (5.16)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (5.17)$$

Trong đó, σ_{ij} và σ_{kl} là tenxơ ứng suất bậc hai; ε_{ij} và ε_{kl} là tenxơ biến dạng bậc hai; E_{ijkl} là tenxơ môđun đàn hồi/độ cứng bậc 4; S_{ijkl} là tenxơ hệ số mềm (compliance coefficient) bậc 4.

Các phương trình tenxơ trên có thể được biểu diễn trong định dạng ma trận như sau:

$$\sigma_m = \sum_{n=1}^6 E_{mn} \varepsilon_n \quad (5.18)$$

$$\varepsilon_m = \sum_{n=1}^6 S_{mn} \sigma_n \quad (5.19)$$

Các phần tử tenxơ E_{ijkl} và S_{ijkl} được thay thế tương ứng bằng các phần tử ma trận E_{mn} và S_{mn} . Các chỉ số ij được chuyển sang chỉ số m và các chỉ số kl được chuyển sang chỉ số n theo sơ đồ quy tắc sau:

- Khi m và n lấy các giá trị 1, 2, 3: $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23$ và $32 \rightarrow 4, 13$ và $31 \rightarrow 5, 12$ và $21 \rightarrow 6, E_{ijkl} \rightarrow E_{mn}, S_{ijkl} \rightarrow S_{mn}$.
- Khi m hoặc n lấy các giá trị 4, 5, 6: $2S_{ijkl} \rightarrow S_{mn}$.
- Khi m và n nhận các giá trị 4, 5, 6: $4S_{ijkl} \rightarrow S_{mn}$.
- Khi m nhận các giá trị 1, 2, 3: $\sigma_{ij} \rightarrow \sigma_m$.
- Khi m nhận các giá trị 4, 5, 6: $\varepsilon_{ij} \rightarrow \varepsilon_m$.

Trên cơ sở các chỉ số được rút gọn đó, ta có sáu phương trình với kiểu dạng như sau:

$$\sigma_x = E_{11}\varepsilon_x + E_{12}\varepsilon_y + E_{13}\varepsilon_z + E_{14}\gamma_{yz} + E_{15}\gamma_{zx} + E_{16}\gamma_{xy} \quad (5.20)$$

Số lượng hệ số đàn hồi E_{mn} tổng cộng là 36.

Tương tự, ta có sáu phương trình đối với biến dạng với kiểu dạng như sau:

$$\varepsilon_x = S_{11}\sigma_x + S_{12}\sigma_y + S_{13}\sigma_z + S_{14}\tau_{yz} + S_{15}\tau_{zx} + S_{16}\tau_{xy} \quad (5.21)$$

Số lượng hệ số S_{mn} tổng cộng là 36.

Các ma trận E_m và S_m là các ma trận đối xứng gồm có 36 phần tử. Đối với các vật liệu đẳng hướng, số lượng các phần tử độc lập bằng 2 (E và ν).

Các ma trận của hệ số đàn hồi và hệ số độ mềm đối với tinh thể lập phương trong trường hợp vectơ ứng suất dọc theo phương [100] của tinh thể được biểu diễn như sau:

$$E_{mn} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{12} & 0 & 0 & 0 \\ E_{12} & E_{11} & E_{12} & 0 & 0 & 0 \\ E_{12} & E_{12} & E_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{44} \end{bmatrix} \quad (5.22)$$

$$S_{mm} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \quad (5.23)$$

Như vậy, trong tinh thể lập phương, ba môđun đàn hồi độc lập là E_{11} , E_{12} và E_{44} được lựa chọn. Các hệ số S_{mm} có thể xác định trên cơ sở môđun đàn hồi E_{mm} . Mỗi quan hệ giữa các hệ số đàn hồi với hệ số mềm được mô tả như trong các biểu thức sau:

$$E = \frac{1}{S_{11}} \quad (5.24)$$

$$\nu = -\frac{S_{12}}{S_{11}} \quad (5.25)$$

$$G = \frac{1}{S_{44}} \quad (5.26)$$

Trong trường hợp vật liệu đẳng hướng, chẳng hạn như dây kim loại, ta có biểu thức sau:

$$E_{44} = \frac{E_{11} - E_{12}}{2} \quad (5.27)$$

Trong tinh thể, hệ số dị hướng α được định nghĩa như sau:

$$\alpha = \frac{2E_{44}}{E_{11} - E_{12}} \quad (5.28)$$

Đối với tinh thể đẳng hướng, α có giá trị bằng 1. Tinh thể silic có tính chất đàn hồi dị hướng trung bình, $\alpha = 1,57$.

Đối với tinh thể Si, các hệ số đàn hồi và hệ số mềm được trình bày trên bảng 5.1.

Bảng 5.1. Hệ số đàn hồi và hệ số mềm của tinh thể Si.

Hệ số đàn hồi (GPa)	Hệ số mềm (m^2/N)
$E_{11} = 164,8 \pm 0,16$	$S_{11} = 7,68 \times 10^{-12}$
$E_{12} = 63,5 \pm 0,3$	$S_{12} = -2,14 \times 10^{-12}$
$E_{44} = 79,0 \pm 0,06$	$S_{44} = 12,6 \times 10^{-12}$

Đối với vật liệu silic đa tinh thể, mô đun đàn hồi có giá trị cỡ 161 GPa.

Từ đường cong σ - ε đối với silic ta thấy rằng vật liệu này không có biến dạng dẻo hoặc biến dạng dẻo ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn 800 °C. Đây chính là một đặc tính cơ quan trọng của vật liệu Si. Các cảm biến MEMS cơ trên cơ sở vật liệu Si không có tính mỏi khi được cấp tải liên tục. Các nghiên cứu cho thấy, hiện tượng mỏi không quan sát thấy đối với cảm biến Si khi số chu trình của tải tác động lên linh kiện vượt quá 10^8 . Đối với tinh thể silic ở nhiệt độ phòng, sự biến dạng thay đổi tuyến tính theo ứng suất trong điều kiện biến dạng nhỏ (các nguyên tử chỉ xê dịch xung quanh vị trí cân bằng khi bị tác động của ứng suất). Vật liệu bị phá hủy đột ngột tại điểm giòn gãy ở điều kiện có sự biến dạng lớn. Biến dạng dẻo trong vật liệu (kim loại) là do sự phát sinh của các khuyết tật mạng tinh thể như sự lệch mạng ở biên hạt và sự chuyển động của chúng trong tinh thể. Vật liệu tinh thể Si không có biên hạt nên lệch mạng chủ yếu xảy ra ngay trong mạng và chính vì vậy, số lượng của nó rất nhỏ. Như vậy, tinh thể Si có thể coi là vật liệu đàn hồi hoàn hảo ở nhiệt độ phòng. Do không có biến dạng dẻo, tổn hao cơ học trong tinh thể silic cực kỳ thấp. Khi đó, các bộ cộng hưởng được chế tạo trên cơ sở vật liệu Si tinh thể sẽ có hệ số phẩm chất (Q – factor) với giá trị rất lớn (cỡ 10^8 trong chân không). Ở điều kiện nhiệt độ lớn hơn 800 °C, biến dạng dẻo trong tinh thể Si bắt đầu xuất hiện bởi độ linh động của các sai hỏng lệch mạng tăng lên đáng kể.

b) Tính chất áp điện trở của silic

Hiệu ứng áp điện trở là sự thay đổi điện trở suất của vật liệu khi có tải ứng suất đặt vào. Phần lớn các vật liệu đều có tính áp điện trở. Tuy nhiên, hiệu ứng áp điện trở thể hiện mạnh trong vật liệu bán dẫn. Tinh thể Si có hiệu ứng áp điện trở rất mạnh, vì vậy khi kết hợp với các tính chất cơ và tính chất điện tử khác, vật liệu này thường được sử dụng để chuyển đổi biến dạng cơ sang tín hiệu điện. Hai nhóm cảm biến áp điện trở chính có cấu trúc dạng màng (cảm biến áp suất và cảm biến dòng chảy) và cấu trúc thanh dầm (cảm biến gia tốc) với các áp điện trở được cấy ở các vùng có ứng suất cực đại.

Đối với tinh thể dị hướng ba chiều, mối quan hệ giữa vectơ cường độ điện trường E và vectơ dòng điện i được biểu diễn thông qua tenxơ điện trở suất bậc ba và ta có phương trình sau:

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_1 & \rho_6 & \rho_5 \\ \rho_6 & \rho_2 & \rho_4 \\ \rho_5 & \rho_4 & \rho_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \end{bmatrix} \quad (5.29)$$

Đối với mạng lập phương Si có trục tinh thể hướng theo phương $\langle 100 \rangle$, sự phụ thuộc của cường độ điện trường vào dòng điện dọc theo hướng $\langle 100 \rangle$ được xác định trên cơ sở các thành phần điện trở suất ρ_1 , ρ_2 và ρ_3 . Các thành phần điện trở suất ρ_4 , ρ_5 và ρ_6 là các thành phần điện trở vuông góc đặc trưng cho mối qua hệ giữa cường độ

điện trường và thành phần dòng điện vuông góc. Sáu phần tử điện trở suất trong phương trình trên phụ thuộc vào ứng suất pháp và ứng suất tiếp.

Biểu thức mô tả hiệu ứng áp điện trở có dạng như sau:

$$\frac{\rho_{ik}^{\Pi} - \rho_{ik}^0}{\rho_{ik}^0} = \sum_{lm} \pi_{iklm} \sigma_{lm} \quad (5.30)$$

Trong đó, ρ_{ik}^{Π} và ρ_{ik}^0 là các phần tử của tenxơ điện trở suất khi tinh thể bị ứng suất và không bị ứng suất, π_{iklm} là các phần tử của tenxơ hệ số áp điện trở. Đối với tinh thể lập phương như Si, tenxơ hệ số áp điện trở chỉ có ba thành phần khác nhau:

$$\pi_{1111} = \pi_{11}; \pi_{1122} = \pi_{12}; \pi_{1212} = \pi_{44} \quad (5.31)$$

Đối với Si, điện trở suất và hệ số áp điện trở ở điều kiện nhiệt độ phòng được trình bày trên bảng 5.2.

Bảng 5.2. Điện trở suất và các hệ số áp điện trở ở nhiệt độ phòng.

Vật liệu	ρ (Ωcm)	$\pi_{11} \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$	$\pi_{12} \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$	$\pi_{44} \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$
p-Si	7,8	+6,6	-1,1	+138,1
n-Si	11,7	-102,2	+53,4	-13,6

Sự thay đổi của điện trở do ứng suất dọc và ứng suất ngang so với hướng của dòng điện được xác định như trong biểu thức sau:

$$\frac{\Delta R}{R} = \sigma_l \pi_l + \sigma_t \pi_t \quad (5.32)$$

Trong đó, σ_l là thành phần ứng suất song song với chiều của dòng điện, σ_t là thành phần ứng suất vuông góc với chiều của dòng điện, π_l là hệ số áp điện trở dọc và π_t là hệ số áp điện trở ngang.

Các hệ số hệ số áp điện trở dọc π_l và hệ số áp điện trở ngang π_t đối với Si (100) phụ thuộc vào phương tinh thể. Các áp điện trở loại p thường được sử dụng trong chế tạo cảm biến áp điện trở MEMS, bởi hệ số áp điện trở của nó đạt giá trị cực đại ở phương <110>. Đây chính là phương của các cạnh đối với các hốc khắc trong phiến Si (100). Mặt khác, hệ số áp điện trở dọc và hệ số áp điện trở ngang trong trường hợp này có cùng giá trị nhưng ngược dấu.

Hệ số áp điện trở dọc ứng với hướng <110> được xác định như trong biểu thức sau:

$$\pi_l = \frac{1}{2}(\pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{44}) \quad (5.33)$$

Tương tự, biểu thức hệ số áp điện trở ngang có dạng như sau:

$$\pi_t = \frac{1}{2}(\pi_{11} + \pi_{12} - \pi_{44}) \quad (5.34)$$

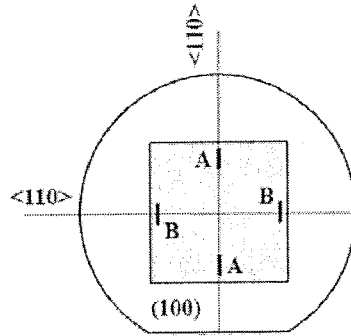
Do π_{44} có giá trị lớn hơn nhiều π_{11} và π_{12} , biểu thức (5.30) có thể biểu diễn ở dạng gần đúng:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\pi_{44}}{2}(\sigma_l - \sigma_t) \quad (5.35)$$

Đối với trường hợp áp điện trở loại n, hệ số π_{44} có thể bỏ qua và ta có biểu thức:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\pi_{11} + \pi_{12}}{2}(\sigma_l + \sigma_t) \quad (5.36)$$

Các biểu thức (5.35) và (5.36) chỉ đúng khi kích thước của áp điện trở nhỏ hơn nhiều kích thước của cấu trúc thanh dầm hoặc cấu trúc màng.



**Hình 5.9. Sơ đồ bố trí áp điện trở loại p trên màng Si (100):
Điện trở A chịu ứng suất dọc; Điện trở B chịu ứng suất ngang.**

Để chuyển tín hiệu cơ sang tín hiệu điện trên cơ sở hiệu ứng áp điện trở, các áp điện trở với cấu hình cầu Wheatstone được tạo ra trên đế Si. Hình (5.9) mô tả các áp điện trở loại p được bố trí dọc theo biên của màng Si. Các điện trở được thiết kế sao cho hai điện trở được định vị để có thể nhạy với ứng suất dọc theo dòng điện, hai điện trở còn lại nhạy với ứng suất vuông góc với dòng điện. Khi đó, hai điện trở A chịu tác động của ứng suất dọc ở trạng thái cân bằng với hai điện trở B chịu tác động của ứng suất ngang. Như vậy, khi có ứng suất, điện trở suất của hai điện trở sẽ tăng lên và đồng thời điện trở suất của hai điện trở còn lại giảm xuống. Trong trường hợp này, biểu thức xác định sự thay đổi điện trở có dạng:

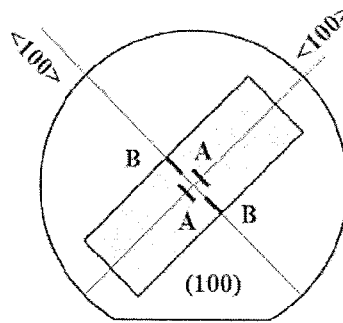
$$\frac{\Delta R}{R} \approx 70 \cdot 10^{-11}(\sigma_l - \sigma_t) \quad (5.37)$$

Trong trường hợp $\sigma_t = 10 \text{ Mpa}$ và $\sigma_r = 50 \text{ MPa}$, $\Delta R/R = 2,8\%$.

Trong trường hợp điện trở loại n, hệ số áp điện trở có giá trị cực đại theo phương $\langle 100 \rangle$ và lớn hơn hệ số áp điện trở của điện trở loại p ở bất cứ phương nào đối với silic (100). Tuy nhiên trong thực tế, hiệu ứng áp điện trở loại n ít được quan tâm, bởi định hướng của áp điện trở loại n theo phương $\langle 100 \rangle$ sẽ phải quay 45° so với hướng $\langle 110 \rangle$ của các cạnh biên hốc khắc, gây ra sự phức tạp trong công nghệ chế tạo. Mặt khác, các điện trở bị ứng suất dọc sẽ không thể cân bằng với các điện trở bị ứng suất ngang. Các vấn đề trên sẽ được tính đến trên cơ sở các điện trở loại n định hướng theo phương $\langle 100 \rangle$ trong phiến silic (100) được bố trí sao cho ứng suất đơn trục tác dụng dọc theo chiều dài của điện trở.

Cấu hình bố trí các điện trở loại n theo phương $\langle 100 \rangle$ để đạt hiệu ứng áp điện trở lớn nhất như mô tả như trên hình (5.10). Trong trường hợp này, biểu thức xác định sự thay đổi điện trở có dạng:

$$\frac{\Delta R}{R} \approx 53.10^{-11} \sigma_t - 102.10^{-11} \sigma_r \quad (5.38)$$



Hình 5.10. Điện trở loại n chịu ứng suất dọc trên màng Si (100):
Điện trở A chịu ứng suất kéo; Điện trở B chịu ứng suất nén.

Trong cấu hình trên, điều quan trọng là cần giảm thiểu ứng suất dọc để linh kiện thực sự là đơn trục.

Hiệu ứng áp điện trở thường còn được mô tả thông qua hệ số đo G (Gauge factor):

$$G = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Delta R}{R} \quad (5.39)$$

Hệ số G được định nghĩa là tỷ số giữa độ thay đổi tương đối của điện trở và biến dạng. Hệ số G của kim loại, đơn tinh thể silic và đa tinh thể silic có giá trị tương ứng cỡ bằng 2, 90 và 30.

c) Tính chất nhiệt của silic

Vật liệu đơn tinh thể silic có độ dẫn nhiệt cao và hệ số giãn nở nhiệt thấp. Hệ số giãn nở nhiệt của silic đơn tinh thể có thể đạt giá trị gần tương đương với hệ số giãn nở nhiệt của thủy tinh Pyrex. Độ giãn nở nhiệt của silic là hàm của nhiệt độ. Sự không tương thích về ứng suất giữa vật liệu silic đơn tinh thể và vật liệu thủy tinh Pyrex là một sự hạn chế trong việc chế tạo cấu trúc lai giữa hai vật liệu đó.

5.2. KỸ THUẬT KHẮC ỨT ĐẲNG HƯỚNG VÀ KHẮC ỨT DỊ HƯỚNG

Kỹ thuật khắc ướt Si thường được ứng dụng rộng rãi trong chế tạo các cấu trúc MEMS. Kỹ thuật khắc ướt hóa học có tính chọn lọc cao hơn so với kỹ thuật khắc khô. Tốc độ khắc ướt đẳng hướng và khắc ướt dị hướng đối với Si có thể đạt giá trị tương ứng cỡ vài chục micromet/phút và 1 micromet/phút. Tốc độ khắc đó là khá lớn nếu so với tốc độ khắc khô Si (cỡ 0,1 micromet/phút). Trong phần này, các vấn đề liên quan đến kỹ thuật khắc ướt silic sẽ được trình bày.

5.2.1. Kỹ thuật khắc ướt silic đẳng hướng

a) Quá trình khắc đẳng hướng

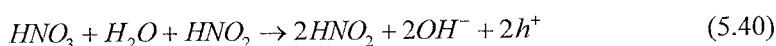
Kỹ thuật khắc ướt silic đẳng hướng được thực hiện trong dung dịch axit thích hợp. Bề mặt của hốc khắc trong trường hợp này có dạng mặt cong. Kỹ thuật khắc ướt đẳng hướng thường được sử dụng trong các trường hợp sau:

- Tẩy bỏ các sai hỏng bề mặt đế.
- Làm tù các góc nhọn của cấu trúc do quá trình khắc dị hướng (để loại bỏ sự tập trung ứng suất).
- Loại bỏ độ gồ ghề bề mặt mẫu do quá trình khắc ướt hoặc khắc khô dị hướng.
- Tạo các cấu trúc hai chiều hoặc ba chiều trong phiến silic.

Để khắc ướt đẳng hướng silic, dung dịch hóa học thường được sử dụng là hỗn hợp của axit HNO_3 với axit HF (HNA). Dung môi được sử dụng là nước hoặc axit axetic (CH_3COOH). Dung môi axit axetic thường được lựa chọn do có thể giảm thiểu quá trình phân ly đối với HNO_3 .

Trong môi trường axit, quá trình khắc silic thường liên quan đến sự phun lỗ trống vào vùng hóa trị của Si gây bởi chất oxy hóa, điện trường hoặc photon. Axit nitric HNO_3 trong hợp chất HNA đóng vai trò là chất oxy hóa. Quá trình oxy hóa xảy ra trên cơ sở tương tác của các lỗ trống với silic.

Quá trình oxy hóa được mô tả như trong phản ứng hóa học sau:



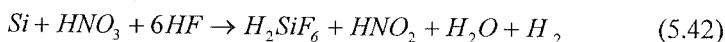
Các lỗ trống trong phản ứng trên được phát sinh trong quá trình tự tạo chất xúc tác (autocatalytic). Chất HNO_2 được sinh ra trong phản ứng trên lại tương tác tiếp với HNO_3 để tạo ra các lỗ trống mới.

Sau khi quá trình phun lỗ trống xảy ra, ion OH^- tương tác với silic bị oxy hóa để hình thành SiO_2 và làm phát sinh hydro:

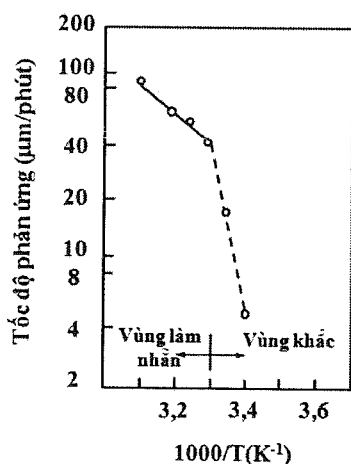


Axit hydrofluoric HF phản ứng với SiO_2 và tạo ra H_2SiF_6 có thể hòa tan trong nước.

Phản ứng tổng cộng của silic trong dung dịch HNA được biểu diễn như sau:



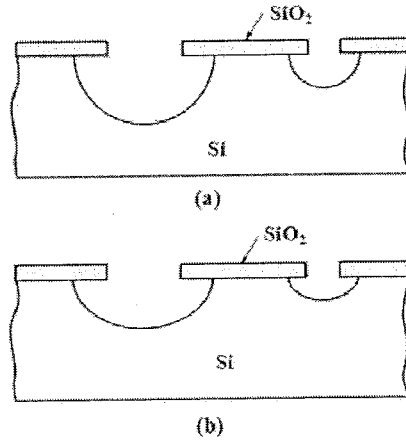
Tốc độ phản ứng hóa học của Si trong dung dịch HNA là hàm của nhiệt độ. Đồ thị phụ thuộc tốc độ khắc của silic trong dung dịch 45% HNO_3 , 20% HF và 35% $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ được trình bày trên hình 5.11.



Hình 5.11. Tốc độ khắc phụ thuộc vào nhiệt độ đối với Si trong dung dịch $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:4:3).

Đồ thị cho thấy tốc độ khắc silic tăng theo nhiệt độ. Mặt khác, đồ thị cũng cho thấy sự tồn tại của vùng ứng với năng lượng hoạt hóa cao hơn ở nhiệt độ dưới 30°C và vùng ứng với năng lượng hoạt hóa thấp hơn ở nhiệt độ lớn hơn 30°C . Trong vùng nhiệt độ thấp, quá trình khắc chiếm ưu thế và năng lượng hoạt hóa có liên quan đến phản ứng oxy hóa. Trong vùng nhiệt độ cao, quá trình khắc chủ yếu là quá trình làm nhẵn bề mặt và năng lượng hoạt hóa có giá trị thấp hơn. Trong trường hợp này, sự hòa tan oxit bị khống chế bởi quá trình khuếch tán.

Trong quá trình khắc ướt đẳng hướng, hiện tượng khắc ngang thường xảy ra. Khi đó, hốc khắc bị mở rộng so với kích thước thiết kế của cửa sổ mở trong lớp bảo vệ (hình 5.12). Trong trường hợp có sự hỗ trợ của quá trình khuấy, hình dạng của cửa hốc khắc sẽ đối xứng và tròn đều hơn.



Hình 5.12. Dạng hình học của hốc nhận được bằng kỹ thuật khắc ướt đẳng hướng đối với phiên Si trong dung dịch:
(a) Khuấy; (b) Không khuấy.

Kỹ thuật khắc ướt silic trong dung dịch axit thường xảy ra với tốc độ lớn. Mặt khác, năng lượng hoạt hóa đối với các mặt tinh thể khác nhau hầu như không có sự khác biệt. Như vậy, các mặt tinh thể bị khắc với tốc độ lớn như nhau là một thách thức đối với vật liệu bảo vệ.

Trong thực tế ứng dụng, mặc dù vật liệu SiO_2 có thể bị khắc trong dung dịch $\text{HF}:\text{HNO}_3$ với tốc độ từ 300 đến 800 Å/phút, màng dày SiO_2 vẫn thường được sử dụng để làm lớp bảo vệ silic không bị khắc trong dung dịch axit bởi khả năng dễ thực thi truyền ảnh cấu trúc linh kiện vào trong lớp ôxit. Đối với trường hợp khắc sâu trong silic, các vật liệu như Si_3N_4 hay Au thường được sử dụng để làm lớp bảo vệ. Vật liệu như chất cảm quang hay nhôm không chống chịu được trong môi trường oxy hóa mạnh như axit HNO_3 .

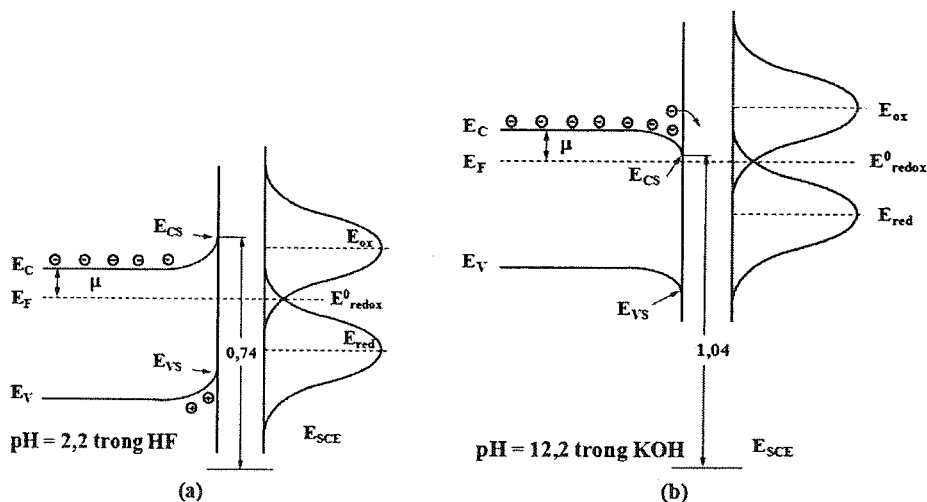
Trong dung dịch HF 48%, silic cũng có thể bị khắc nhưng với tốc độ nhỏ (cỡ 0,3% đối với Si (111) pha tạp đônô). Trong trường hợp này, sự hòa tan silic trong HF không phải do quá trình oxy hóa gây bởi oxy hòa tan vào trong dung dịch mà do nhóm OH^- có trong dung dịch.

Trong kỹ thuật khắc ướt đẳng hướng, tốc độ khắc phụ thuộc vào loại tạp chất cũng như nồng độ tạp chất có trong vật liệu. Trong dung dịch HNA (1:3:8), tốc độ khắc đối với silic loại n và p với nồng độ tạp lớn hơn 10^{18} cm^{-3} có giá trị trong khoảng $1 \div 3 \mu\text{m}$. Trong trường hợp nồng độ tạp chất nhỏ hơn 10^{17} cm^{-3} , tốc độ khắc có thể giảm xuống cỡ 150 lần. Điều này có thể lý giải là do nồng độ hạt dẫn linh động đóng góp cho cơ chế truyền điện tích có giá trị thấp hơn. Như vậy, để silic pha tạp mạnh có độ dẫn cao có thể bị khắc mạnh hơn so với vật liệu Si pha tạp thấp.

b) Mô hình cơ chế khắc đẳng hướng

Trong quá trình khắc đẳng hướng silic, các lỗ trống đóng một vai trò quan trọng. Một phiến Si loại n được đặt trong dung dịch HF ở trong tối sẽ không bị khắc do không có các lỗ trống. Cũng loại vật liệu đó, khi được đặt trong dung dịch kiềm sẽ bị khắc ngay tức thì. Phiến silic loại p được đặt trong dung dịch HF, nhờ có sự hiện diện của các lỗ trống, sẽ bị khắc ngay cả khi ở điều kiện không có chiếu sáng. Trong mô hình vùng năng lượng, vùng tiếp xúc giữa phiến silic và chất điện phân đối với trường hợp dung dịch axit có cấu hình khác biệt so với trường hợp dung dịch kiềm.

Mô hình vùng năng lượng của tiếp xúc giữa Si loại n và dung dịch điện phân axit được mô tả trên hình 5.13a. Các mức năng lượng ứng với bờ vùng dẫn E_{CS} và vùng hóa trị E_{VS} của điện cực bán dẫn trong môi trường axit với độ pH cố định là 2,2 (điểm điện tích không) có giá trị tương ứng bằng 0,74 eV và -0,36 (so với điện cực so sánh SCE).



Hình 5.13. Sơ đồ vùng năng lượng Si loại n trong dung dịch:

(a) HF có pH = 2,2; (b) KOH có pH = 12,2.

Vùng năng lượng được giả thiết bị uốn cong lên trong điều kiện mạch hở. Khi đó, các lỗ trống trong vùng hóa trị chuyển dịch đến phân biên và tương tác với các nguyên tử silic hoặc với phân tử chất khử đến từ dung dịch điện phân. Phản ứng của các lỗ trống với các phân tử chất khử có vai trò rất quan trọng đối với hoạt động của pin mặt trời quang điện hóa. Trong trường hợp silic loại n, các lỗ trống có thể phát sinh theo các cơ chế sau: i. Được phun vào từ chất oxy hóa có trong dung dịch HF (HNO_3 được bổ sung vào dung dịch HF); ii. Vùng tiếp xúc Si loại n với chất điện phân được chiếu sáng và chất bán dẫn được phân cực thích hợp; iii. Quá trình ion hóa do va chạm (điện cực bán dẫn được phân cực ngược mạnh). Trong trường hợp bán dẫn Si loại p, một điện áp phân cực thuận nhỏ đặt lên hệ mẫu sẽ tạo các lỗ trống cần thiết cho

quá trình oxy hóa. Độ dẫn điện trong trường hợp này liên quan đến sự chuyển dịch của các lỗ trống. Các nghiên cứu sự phụ thuộc của thể vùng băng vào độ pH cho thấy độ dịch của vùng năng lượng silic trên một độ pH có giá trị nhỏ hơn 59 mV. Khi độ pH tăng lên, các mức năng lượng của dung dịch cũng được tăng lên nhanh hơn các mức năng lượng của silic (hình 5.13b). Trong môi trường axit, các mức năng lượng được điền đầy của hệ khử sẽ phù hợp với vùng hóa trị dẫn tới hình thành điều kiện thích hợp cho phản ứng của lỗ trống. Mức năng lượng của cặp khử (redox) thấp hơn mức năng lượng của bờ vùng dẫn của silic E_{cs} cho phép lý giải sự cong lên của vùng năng lượng silic ở vùng tiếp xúc. Đối với quá trình khắc đẳng hướng trong dung dịch axit, phản ứng xảy ra của một lỗ trống trong bán dẫn tương ứng với sự đứt gãy của một liên kết Si – Si. Khi đó, vị trí tương đối của các liên kết chủ đạo (backbond) so với các trạng thái bề mặt đối với các mặt tinh thể khác nhau không đóng vai trò quan trọng cho nên tất cả các mặt tinh thể đều được khắc với tốc độ như nhau.

5.2.2. Kỹ thuật khắc ướt silic dị hướng

a) Quá trình khắc ướt dị hướng

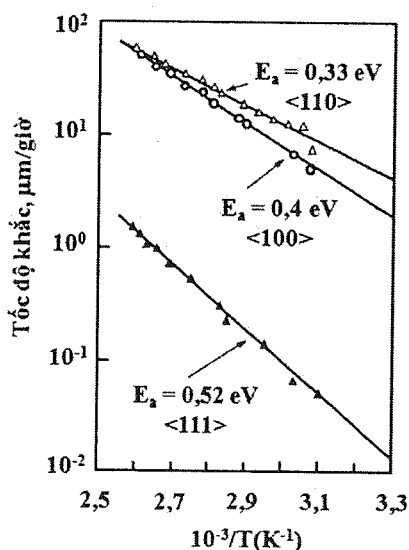
Trong kỹ thuật khắc ướt silic dị hướng, các dung dịch kiềm như KOH, NaOH, LiOH, CsOH và NH_4OH thường được sử dụng. Các chất kiềm hữu cơ như ethylenediamine, trimethyl-2-hydroxyethyl ammonium hydroxide và hydrazine có bổ sung pyrocatechol cũng thường được sử dụng. Các chất rượu như propanol và isopropanol butanol có tương tác hóa học yếu với silic. Pyrocatechole được sử dụng với vai trò tăng cường tốc độ khắc. Tốc độ khắc trong kỹ thuật khắc ướt dị hướng được khống chế bởi cơ chế tốc độ phản ứng hóa học và là một hàm của nhiệt độ. Tốc độ khắc đối với các mặt tinh thể tăng theo nhiệt độ. Ngược lại, độ ráp bề mặt giảm, khi nhiệt độ tăng. Như vậy, quá trình khắc ở nhiệt độ cao sẽ cho chất lượng tốt hơn. Trong thực tế, nhiệt độ khắc có giá trị trong khoảng $80 \div 85^\circ\text{C}$ thường được sử dụng để tránh ảnh hưởng trong quá trình bay hơi của dung môi.

Sự phụ thuộc của tốc độ khắc silic (100), (110) và (111) trong dung dịch ethylene diamine pyrocatechole (EDP) được trình bày trên hình (5.14). Tốc độ khắc phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ và ít phụ thuộc vào định hướng tinh thể. Độ dốc đồ thị có giá trị khác nhau đối với các mặt tinh thể theo quy luật $(111) > (100) > (110)$. Trường hợp năng lượng hoạt hóa thấp trong đồ thị Arrhenius sẽ tương ứng với tốc độ khắc cao.

Tỷ lệ dị hướng (AR) được định nghĩa là tỷ số tốc độ khắc đối với các mặt với định hướng khác nhau:

$$AR = \frac{R(hkl)_1}{R(hkl)_2} \quad (5.43)$$

Trong đó, $R(hkl)_1$ và $R(hkl)_2$ là tốc độ khắc tương ứng đối với các mặt $(hkl)_1$ và $(hkl)_2$.



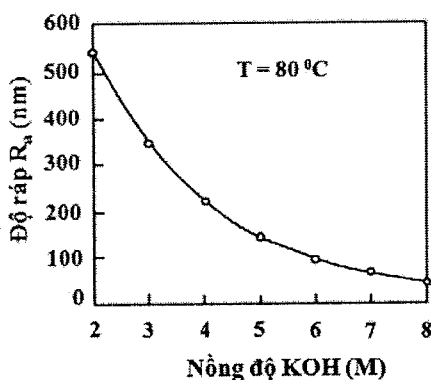
Hình 5.14. Tốc độ khắc phụ thuộc vào nhiệt độ dung dịch EDP đối với silic (110), (100) và (111).

Tỷ lệ dị hướng AR đối với khắc đẳng hướng có giá trị bằng 1. Tỷ lệ dị hướng đối với khắc dị hướng các mặt (110), (100) và (111) trong dung dịch 50 wt% KOH ở nhiệt độ 85 °C có giá trị tương ứng là 400, 200 và 1. Năng lượng hoạt hóa của tốc độ khắc trong dung dịch EDP nhỏ hơn năng lượng hoạt hóa của tốc độ khắc trong dung dịch KOH. Tốc độ khắc đối với mặt (111) có giá trị nhỏ nhất so với mặt (110) và (100). Trong dung dịch KOH tốc độ khắc silic (110) nhỏ hơn cỡ 8 lần so với tốc độ khắc trong ED/H₂O. Tuy nhiên, tốc độ khắc silic (100) là như nhau trong hai dung dịch trên. Trong trường hợp bổ sung isopropyl vào dung dịch KOH, tốc độ khắc silic (100) giảm cỡ 20%. Trong điều kiện đó, tốc độ khắc silic (110) giảm mạnh hơn, cỡ 90%.

Trong kỹ thuật khắc ướt dị hướng, một số tiêu chí đối với sự lựa chọn chất khắc cần được quan tâm: i. Dễ sử dụng; ii. Độ tốt; iii. Tốc độ khắc; iv. Tương thích công nghệ IC; v. Khắc dừng; vi. Tính khắc chọn lọc; vii. Vật liệu bảo vệ. Trong số các hóa chất dùng để khắc dị hướng, dung dịch KOH và EDP thường được sử dụng. Hiện nay, dung dịch tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) rất được quan tâm, bởi dung dịch này có khả năng tương thích công nghệ IC vì không gây nhiễm bẩn như dung dịch kiềm.

Dung dịch KOH được sử dụng rất rộng rãi trong kỹ thuật khắc ướt dị hướng. Silic khắc trong dung dịch KOH với tỷ lệ KOH : H₂O = 1:1 ở nhiệt độ 80 °C có cấu trúc đồng đều và bề mặt nhẵn bóng. Tốc độ khắc trở nên không ổn định ở điều kiện nhiệt độ cao hơn 80 °C. Khi tiến hành quá trình khắc silic trong dung dịch KOH, chúng ta có thể quan sát thấy sự xuất hiện rất nhiều bọt khí.

Tính khắc chọn lọc giữa Si và SiO₂ không cao trong KOH. Tỷ số tốc độ khắc giữa Si và SiO₂ có giá trị cỡ 400/1. Trong quá trình khắc ướt sử dụng dung dịch KOH, bề mặt phiến Si (100) thường trở nên gồ ghề hơn. Điều này được lý giải là do sự hiện diện của các bọt H₂ đã ngăn cản chất hóa học khuếch tán tới bề mặt đế. Độ ráp trung bình của bề mặt đế rất phụ thuộc vào quá trình khuấy dung dịch hóa học trong quá trình khắc. Quá trình khuấy sẽ làm giảm ảnh hưởng của bọt khí H₂ trên bề mặt đế và dẫn tới có thể làm giảm độ ráp trung bình xuống cỡ hơn 10 lần. Độ ráp bề mặt Si (100) là hàm của nồng độ dung dịch KOH. Hình 5.15 trình bày độ ráp của bề mặt silic (100) được khắc trong dung dịch KOH với các nồng độ khác nhau ở nhiệt độ 80 °C trong khoảng thời gian 60 phút. Độ ráp bề mặt tăng lên, khi nồng độ dung dịch KOH giảm.



Hình 5.15. Độ ráp bề mặt silic (100) phụ thuộc vào nồng độ dung dịch KOH.

Tốc độ khắc Si (100) là hàm của nồng độ dung dịch KOH được mô tả như trên hình 5.16. Tốc độ khắc Si đạt giá trị lớn nhất trong dung dịch KOH có nồng độ trong khoảng 20% hay 4 M. Tương quan giá trị tốc độ khắc trong dung dịch KOH 26% đối với các mặt tinh thể Si được mô tả như trong trình tự sau: $R(311) > R(144) > R(411) > R(133) > R(211) > R(122)$.

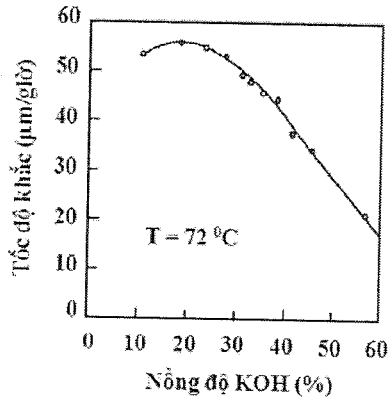
Tốc độ khắc silic trong dung dịch KOH với các nồng độ khác nhau có thể biểu diễn như trong biểu thức sau đây:

$$R = k[H_2O]^4 [KOH]^{1/4} \quad (5.44)$$

Trong đó, k là hệ số tỷ lệ.

Ngoài dung dịch KOH, các dung dịch có gốc -OH khác như NaOH, LiOH, CsOH và NH₄OH cũng được sử dụng trong kỹ thuật khắc ướt định hướng. Các ion kiềm có thể là nguồn tạp chất gây nhiễm bẩn các linh kiện điện tử và là một vấn đề cần được quan tâm trong quy trình công nghệ CMOS. Dung dịch tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) là một lựa chọn thích hợp để khắc phục nhược điểm trên của

dung dịch KOH. TMAH là chất hóa học không độc hại và không tách hợp phần ở nhiệt độ dưới 120 °C.



Hình 5.16. Tốc độ khắc silic (100) phụ thuộc vào nồng độ dung dịch KOH ở nhiệt độ 72 °C.

Trong dung dịch TMAH 22% wt với nhiệt độ 90 °C, tốc độ khắc có thể đạt giá trị cỡ 1,0 $\mu\text{m/phút}$ đối với silic (100) và 1,4 $\mu\text{m/phút}$ đối với silic (110). Tỷ số dị hướng AR (100)/(111) có giá trị trong khoảng $12,5 \div 50$. Trong thực tế, để giảm thiểu độ ráp bề mặt Si, nồng độ dung dịch TMAH thường có giá trị cao hơn 22%. Tuy nhiên, nồng độ dung dịch TMAH tăng lên sẽ làm giảm tốc độ khắc cũng như tỷ số dị hướng AR. Các nhiên cứu cho thấy, tốc độ khắc Si phụ thuộc vào độ pH của dung dịch TMAH. Trong dung dịch TMAH 22% có độ pH nhỏ hơn 12, tốc độ khắc của Si (100) có giá trị cỡ 0,7 μm . Trong điều kiện công nghệ này, vật liệu nhôm có tốc độ khắc thấp cỡ 0,01 μm .

Vật liệu với chức năng bảo vệ Si trong quá trình công nghệ khắc ướt là một vấn đề cần được quan tâm. Vấn đề này thực sự quan trọng, bởi với tốc độ khắc cỡ 1,1 μm trong dung dịch KOH, thời gian cần thiết để khắc xuyên qua đế Si với bề dày $400 \div 600 \mu\text{m}$ là khá dài, về lý thuyết cỡ 7 ÷ 10 giờ. Vật liệu SiO_2 , một vật liệu thường được lựa chọn để bảo vệ Si, có tốc độ khắc cỡ 80 nm/giờ trong dung dịch KOH 35% ở nhiệt độ 65 °C. Thực nghiệm cho thấy, màng SiO_2 với bề dày cỡ 1,5 μm cũng không thể sử dụng làm lớp bảo vệ để khắc đế Si có bề dày 150 μm , bởi trong lớp SiO_2 thường có sự hiện diện của các lỗ rỗng.

Tỷ số chọn lọc của Si/ SiO_2 trong dung dịch KOH 7M ở nhiệt độ 80 °C có giá trị cỡ 30 ± 5 . Khi nhiệt độ giảm từ 80 °C xuống 60 °C, tỷ số chọn lọc đó tăng từ 30 lên 95. Như vậy, tỷ số chọn lọc tăng khi nhiệt độ dung dịch KOH giảm.

Trong công nghệ vi cơ điện tử MEMS, quá trình khắc đế Si có thể được kéo dài hơn khi vật liệu Si_3N_4 được sử dụng để thay thế SiO_2 . Màng mỏng Si_3N_4 chất lượng cao thường được chế tạo trên cơ sở công nghệ LPCVD. Tốc độ khắc của màng Si_3N_4

trong dung dịch KOH có giá trị cỡ 0,1 nm/phút. Tỷ số chọn lọc của Si/Si₃N₄ trong dung dịch KOH 7 M ở nhiệt độ 80 °C có giá trị lớn hơn 10⁴. Để mở cửa sổ trong màng Si₃N₄, quá trình khắc trên cơ sở kỹ thuật khắc khô plasma CF₄/O₂ hoặc khắc ướt trong dung dịch H₃PO₄ ở nhiệt độ 180 °C thường được sử dụng.

Đối với trường hợp khắc sâu hoặc khắc xuyên qua đế, các màng mỏng kim loại như Au/Cr cũng đã được sử dụng.

Trong kỹ thuật khắc ướt Si, một vấn đề cũng cần được qua tâm, đó là bảo vệ mặt dưới của đế. Mặt dưới của đế có thể được bảo vệ bằng phương pháp cơ học hoặc phương pháp hóa học. Trong phương pháp cơ học, phiến Si được đặt trong bộ giữ đế, thường được chế tạo từ vật liệu Teflon. Đế Si được giữ kín bằng gioăng cao su chịu hóa chất và nhiệt độ. Gioăng được định vị sao cho không tạo ứng suất đối với phiến Si. Trong phương pháp hóa học, lớp bảo vệ mặt đáy đế Si là các màng hữu cơ như sáp (wax) chẳng hạn, được phủ lên mặt đáy.

Trong kỹ thuật khắc ướt đối với đế silic, dung dịch hydrazine 50% cũng đã được sử dụng. Ứng dụng dung dịch này trong kỹ thuật khắc ướt dị hướng cho thấy khả năng tạo các cấu trúc MEMS có bề mặt chất lượng cao và các góc có tính sắc nét. Mặt khác, dung dịch này có tốc độ khắc đối với SiO₂ thấp và không tương tác hóa học với phần lớn các kim loại ngoại trừ Cu và Zn.

Trong kỹ thuật khắc ướt hóa học, dung dịch ethylenediamine pyrocatecholate (EDP) cũng đã được nghiên cứu ứng dụng để tạo các cấu trúc MEMS. Mặc dù là loại hóa chất có tính độc hại, đặc biệt gây hiện tượng dị ứng đối với hệ thống hô hấp, EDP có đặc tính nổi trội là có độ khắc chọn lọc cao. Trong dung dịch EDP, tốc độ khắc của Si và SiO₂ tương ứng là 1 μm/phút và 2 Å/phút. Tỷ số tốc độ khắc giữa Si và SiO₂ có giá trị cỡ 5000/1, lớn hơn nhiều so với tỷ số khắc đó trong dung dịch KOH. Tương quan giá trị tốc độ khắc trong dung dịch EDP ở nhiệt độ 85 °C đối với các mặt tinh thể Si được mô tả như trong trình tự sau: R (110) > R (411) > R (311) > R (511) > R (211) > R (100) > R (331) > R (221) > R (111).

Trong kỹ thuật khắc ướt dị hướng silic, tốc độ khắc phụ thuộc vào nồng độ tạp chất. Tốc độ khắc phiến Si trong dung dịch KOH giảm mạnh, khi nồng độ tạp B lớn hơn 5 × 10¹⁹ cm⁻³. Các tạp chất P hay Ge cũng ảnh hưởng mạnh tới tốc độ khắc đối với Si, nhưng ở nồng độ cao hơn. Tốc độ khắc vật liệu Si trong dung dịch KOH giảm xuống từ 5 ÷ 100 lần, khi nồng độ tạp chất B lớn hơn 10²⁰ cm⁻³. Trong dung dịch TMAH, tốc độ khắc Si có giá trị cỡ 0,01 μm/phút đối với phiến Si pha tạp B với nồng độ 4 × 10²⁰ cm³. Như vậy, ở điều kiện nồng độ tạp chất cao, tốc độ khắc silic giảm mạnh xuống. Hiện tượng đó thường được gọi là hiện tượng dừng quá trình khắc (Khắc dừng). Hiện tượng này có thể giải thích trên cơ sở một số cơ chế dưới đây:

– Quá trình pha tạp có thể làm cho bề mặt silic có tính ôxy hóa cao hơn. Đối với phiến silic pha tạp mạnh, tạp B hoặc P, khi ở trong dung dịch KOH các lớp ôxit thụ động có thể được hình thành trên bề mặt đế. Các lớp ôxit thụ động như B₂O₃ ở trên bề

mặt để Si không bị hòa tan trong dung dịch KOH hoặc EDP. Tạp chất B thay thế vị trí của nguyên tử Si có thể gây ra ứng suất kéo trong tinh thể silic và dẫn tới hình thành các liên kết mạnh hơn. Khi đó, lớp ôxit thụ động được hình thành ở điều kiện nồng độ tạp B cao hơn. Vật liệu silic pha tạp B có nồng độ sai hỏng cao sẽ làm tăng cường quá trình oxy hóa.

– Các điện tử hình thành trong quá trình oxy hóa silic có vai trò quan trọng cho quá trình khử tiếp theo. Tuy nhiên, khi nồng độ lỗ trống vượt quá 10^{19} cm^{-3} , các điện tử đó tái hợp với các lỗ trống, dẫn tới quá trình khử bị dừng lại.

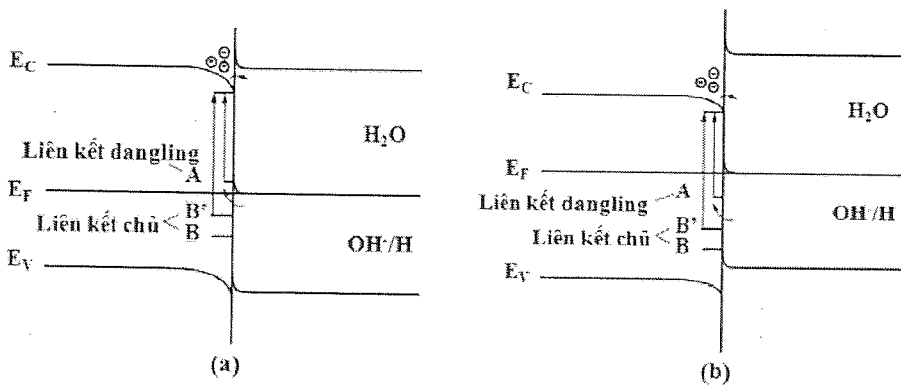
– Khi nguyên tử tạp B thay thế nguyên tử Si, trong mạng tinh thể silic xuất hiện ứng suất. Ứng suất kéo định xứ đó ở điều kiện pha tạp với nồng độ cao sẽ làm tăng cường quá trình diên kế đối với nguyên tử tạp. Các liên kết Si – B có năng lượng liên kết cao với số lượng lớn ở điều kiện pha tạp mạnh sẽ ngăn cản quá trình khắc silic, dẫn tới hiện tượng dừng khắc.

b) Một số mô hình giải thích quá trình khắc ướt dị hướng silic

*** Mô hình Seidel**

Mô hình Seidel được xây dựng trên cơ sở hiện tượng thăng giáng mức năng lượng ở phân biên giữa silic và dung dịch điện phân, giả thiết rằng có sự phun điện tử trong vùng dẫn của silic trong quá trình khắc.

Xét trường hợp phiên silic được đặt trong dung dịch ở điều kiện không có phân áp. Sau khi nhúng mẫu silic vào trong dung dịch điện phân kiềm, một lượng điện tích âm dư được hình thành trên bề mặt mẫu do mức năng lượng Fermi ban đầu của cặp redox $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ lớn hơn mức Fermi của mẫu silic. Sự tích tụ điện tích âm đó làm cho mức năng lượng của bán dẫn silic ở gần vùng tiếp xúc bị uốn cong xuống (hình 5.17).

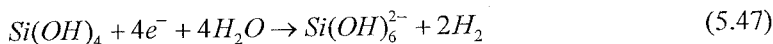
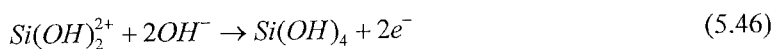


Hình 5.17. Mô hình vùng năng lượng tiếp xúc silic – chất điện phân:

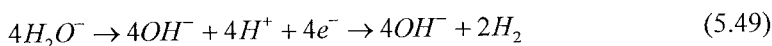
(a) Silic loại p; (b) Silic loại n.

Sự uốn cong xuống của mức năng lượng trong silic loại p mạnh hơn so với bán dẫn loại n. Hiện tượng này xảy ra là do sự chênh lệch mức Fermi giữa bán dẫn silic loại p và dung dịch điện phân lớn hơn sự chênh lệch mức Fermi giữa bán dẫn silic loại n và dung dịch điện phân.

Các ion OH^- sẽ oxy hóa silic và giải phóng ra khí H_2 . Quá trình đó được mô tả qua các bước phản ứng hóa học sau:



Phản ứng oxy hóa trên đã sử dụng bốn điện tử. Các điện tử đó đầu tiên được phun vào vùng dẫn và tập trung trên bề mặt do sự uốn cong của vùng năng lượng ở phân biên tiếp xúc giữa bán dẫn và dung dịch điện phân. Các điện tử đó tương tác phản ứng với phân tử nước, dẫn tới hình thành ion OH^- và H_2 :

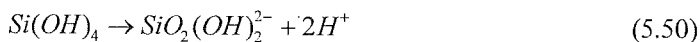


Các ion OH^- trong phản ứng (5.47) phát sinh trực tiếp trên bề mặt mẫu silic sẽ tiếp tục tham gia vào bước phản ứng oxy hóa. Các ion OH^- trong khối dung dịch dường như không có vai trò đáng kể trong phản ứng oxy hóa, bởi chúng bị đẩy khỏi bề mặt silic được tích điện âm. Điều này cho phép lý giải, tại sao tốc độ khắc silic trong dung dịch EDP với nồng độ OH^- là 0,034 mol/l có giá trị gần tương đương với tốc độ khắc Si trong dung dịch KOH với nồng độ OH^- có giá trị lớn hơn nhiều, cỡ $5 \div 10$ mol/l. Các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, sự phụ thuộc yếu của tốc độ khắc silic vào nồng độ dung dịch KOH cũng càng làm củng cố giả thuyết cho rằng, các ion OH^- được phát sinh chủ yếu từ dung môi H_2O . Lực phát động đối với phản ứng oxy hóa silic liên quan với năng lượng liên kết Si-SiO₂ có giá trị lớn cỡ 193 kcal/mol, nếu so sánh với năng lượng liên kết Si-Si (78 kcal/mol).

Bốn điện tử trong phản ứng (5.46) được phun vào vùng dẫn theo hai bước. Đối với silic (100), mỗi nguyên tử bề mặt có hai liên kết kiểu “đu đưa” (dangling). Như vậy, đầu tiên hai trong bốn ion OH^- sẽ tương tác với hai liên kết đó, dẫn tới hai điện tử được phun vào vùng dẫn. Do độ điện âm của nguyên tử oxy có giá trị lớn, hai liên kết của ion OH^- trong nguyên tử silic sẽ làm giảm cường độ liên kết của hai liên kết Si-Si (Si backbond). Khi đó, hai ion OH^- chuyển vận tới bề mặt sẽ tương tác với phức $\text{Si}(\text{OH})_2^{2+}$, dẫn tới thêm hai điện tử nữa được phun vào vùng dẫn của silic. Seidel cho rằng, sự kích hoạt hai điện tử từ liên kết đồng hóa trị Si-Si lên vùng dẫn là bước được điều khiển bởi tốc độ phản ứng với năng lượng hoạt hóa nhiệt có giá trị cỡ 0,6 eV đối với mặt (100). Các electron trong liên kết chủ (backbond) Si-Si liên quan với trạng thái bề mặt trong vùng cấm. Mức năng lượng của các trạng thái bề mặt thay đổi tùy theo

định hướng bề mặt của đế silic và có giá trị thấp nhất đối với mặt (111). Năng lượng hoạt hóa của các liên kết chủ tương ứng với sự kích thích điện tử ra khỏi trạng thái bề mặt và chuyển lên vùng dẫn. Do năng lượng ứng với trạng thái bề mặt ở mức thấp nhất trong vùng cấm đối với các mặt {111}, các mặt đó sẽ khó bị khắc trong dung dịch KOH. Các mặt {111} chỉ có một liên kết “đu đưa”. Khi đó, chỉ có một ion OH^- được gắn kết với liên kết “đu đưa” chưa no đó. Trong quá trình khắc, bước tiếp theo liên quan đến sự phá vỡ ba liên kết chủ Si-Si ứng với mức năng lượng thấp hơn trong vùng cấm. Như vậy, độ âm điện gây bởi một liên kết của ion OH^- trong trường hợp này sẽ yếu hơn độ âm điện gây bởi hai liên kết của ion OH^- với nguyên tử trên bề mặt片片 silic (110). Điều này cho phép lý giải, mức năng lượng của trạng thái backbond bề mặt có giá trị thấp hơn đối với nguyên tử silic của mặt (111). Tốc độ khắc đối với mặt (110) có giá trị cao có thể được giải thích tương tự là do mức năng lượng cao của trạng thái bề mặt ứng với liên kết chủ. Tuy nhiên, điều này sẽ khó chấp nhận, bởi số các liên kết chủ của các nguyên tử silic trên mặt (110) cũng tương tự như đối với các nguyên tử trên mặt (111). Seidel cho rằng, số lượng các liên kết chủ và mức năng lượng của các trạng thái bề mặt liên quan không nhất thiết phải như nhau đối với các mặt (110) và (111). Khi đó, mức năng lượng của trạng thái bề mặt còn bị ảnh hưởng của sự định hướng của các liên kết đó. Một kiến giải nữa đối với tốc độ khắc cao của silic (110) trong dung dịch KOH có sự liên quan với khả năng xâm nhập cao của các phân tử nước vào bề mặt (110).

Bước cuối cùng trong quá trình khắc định hướng là quá trình loại bỏ chất sản phẩm của phản ứng $\text{Si}(\text{OH})_4$ bằng cơ chế khuếch tán. Nếu quá trình tạo sản phẩm $\text{Si}(\text{OH})_4$ xảy ra quá nhanh, $\text{Si}(\text{OH})_4$ có thể dẫn tới hình thành phức SiO_2 trước khi nó có thể được khuếch tán ra xa khỏi bề mặt đế silic. Khi đó, độ pH cao trong quá trình khắc định hướng là cần thiết để tăng cường sự hòa tan đối với $\text{Si}(\text{OH})_4$ cũng như để loại bỏ lớp ôxit tự nhiên trên bề mặt silic. Trong trường hợp độ pH của dung dịch lớn hơn 12, các bước phản ứng hóa học đối với phức chất $\text{Si}(\text{OH})_4$ có thể diễn tả như sau:



Trong kỹ thuật khắc ướt định hướng, ảnh hưởng của thành phần rượu tới tốc độ khắc silic trong dung dịch KOH có thể được giải thích là do sự thay đổi lượng dung môi H_2O cũng như sự thay đổi độ pH.

Đối với quá trình khắc ướt SiO_2 , phương trình phản ứng được biểu diễn như sau:



Tốc độ khắc SiO_2 tăng tuyến tính theo nồng độ dung dịch KOH trong khoảng giá trị nồng độ dưới 35%. Trong vùng nồng độ dung dịch cao hơn, tốc độ khắc SiO_2 giảm theo lượng dung môi nước theo quy luật mũ 4. Điều này cho thấy vai trò quan trọng của nước trong dung dịch KOH đối với quá trình khắc ướt silic. Trong điều kiện

độ pH có giá trị lớn, điện cực silic được tích điện âm cao hơn dẫn đến sự tăng cường hiện tượng đẩy ion OH^- và ngăn cản chúng chuyển vận đến lớp phân biên. Khi đó, ion OH^- được hình thành từ nước sẽ ảnh hưởng mạnh tới quá trình oxy hóa. Sự giảm tỷ số tốc độ khắc giữa Si và SiO_2 khi nhiệt độ và độ pH của dung dịch tăng lên chủ yếu là do năng lượng hoạt hóa của SiO_2 có giá trị lớn (cỡ 0,85 eV) và sự phụ thuộc tuyến tính của tốc độ khắc SiO_2 vào nồng độ dung dịch KOH. Trong khi đó, tốc độ khắc silic phụ thuộc chủ yếu vào lượng dung môi nước của dung dịch KOH.

Trong dung dịch KOH có nồng độ trong khoảng 10 ÷ 60%, tốc độ khắc silic phụ thuộc vào nhiệt độ được biểu diễn như trong công thức thực nghiệm sau:

$$R = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^4 [\text{KOH}]^{1/4} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (5.53)$$

Trong đó, E_a là năng lượng hoạt hóa, k_0 là hệ số tỷ lệ. Đối với phiên silic (100), $E_a = 0,6$ và $k_0 = 4500 \mu\text{m/giờ} (\text{mol/l})^{-4,25}$.

Các nội dung chính trong mô hình của Seidel được tóm tắt lại như sau:

- Bước điều khiển tốc độ khắc liên quan với quá trình khử nước.
- Các ion OH^- cần thiết cho quá trình oxy hóa silic được phát sinh nhờ quá trình khử của nước ở bề mặt silic.
- Sự hòa tan của SiO_2 là do tương tác phản ứng với ion OH^- . Tốc độ khắc SiO_2 phụ thuộc vào độ pH trong khối dung dịch KOH.
- Trong trường hợp pha tạp B với nồng độ lớn hơn $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, silic bị suy biến và các điện tử sẽ không bị nhốt giữ ở bề mặt. Quá trình này làm ngăn cản ion OH^- hình thành trên bề mặt và gây ra hiện tượng dừng quá trình khắc silic.

*** Mô hình Elwenspoek**

Như đã đề cập, mô hình Seidel không giải thích rõ vấn đề về quá trình khắc với tốc độ lớn đối với silic (110). Các nguyên tử ở bề mặt silic (110) cũng có ba liên kết chủ tương tự như đối với nguyên tử ở bề mặt silic (111). Khi đó về nguyên tắc, tốc độ khắc trong dung dịch KOH của hai loại phiên đó phải có giá trị nhỏ như nhau, nghĩa là quá trình khắc diễn ra rất chậm. Năng lượng hoạt hóa đối với tốc độ khắc dị hướng phụ thuộc vào loại dung dịch được sử dụng. Tốc độ khắc silic trong dung dịch KOH lớn hơn tốc độ khắc silic trong dung dịch EDP, ngay cả khi độ pH của hai dung dịch là như nhau. Để giải thích hiện tượng đó, Seidel cho rằng, cơ chế điều khiển quá trình khắc bởi sự khuếch tán có vai trò chủ đạo quan trọng hơn trong dung dịch EDP so với trường hợp KOH. Elwenspoek lại cho rằng, nếu quá trình khắc diễn ra chậm, cơ chế điều khiển bởi phản ứng hóa học bề mặt sẽ chiếm ưu thế hơn so với cơ chế điều khiển quá trình khắc bởi sự khuếch tán thì sẽ thực sự hợp lý hơn.

Sự thay đổi năng lượng tự do ΔG do sự hình thành hốc trong quá trình khắc:

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 2\pi r\gamma \quad (5.54)$$

Trong đó, r là kích thước hốc khác, N là số nguyên tử được lấy khỏi hốc khác, $\Delta\mu$ là sự khác biệt thế hóa học của nguyên tử silic ở trạng thái rắn và trong dung dịch, và γ là năng lượng tự do bậc. Năng lượng tự do bậc có giá trị khác nhau đối với bề mặt tinh thể khác nhau.

Hệ số Jackson α được định nghĩa là tỷ số giữa năng lượng liên kết ΔE của nguyên tử ở mặt tinh thể và tích $k_B T$:

$$\alpha = \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (5.55)$$

Trong đó, k_B là hằng số Boltzmann và T là nhiệt độ.

Ở điều kiện nhiệt độ đủ thấp, hiệu ứng entropy có thể bỏ qua, tích $(k_B T \alpha)$ tỷ lệ với năng lượng tự do bậc γ và số lượng các cặp nguyên tử – hốc khác tỷ lệ với $\exp(-\alpha)$. Số lượng các cặp đó có giá trị rất nhỏ đối với các mặt Si $\{111\}$ ở điều kiện nhiệt độ thấp. Tỷ số đó có giá trị bằng 1 đối với các mặt Si $\{100\}$ ở bất kỳ giá trị nhiệt độ nào. Như vậy, ở mức nguyên tử và với điều kiện ở nhiệt độ thấp, các mặt $\{111\}$ có dạng phẳng nhẵn, còn các mặt $\{100\}$ có dạng ráp.

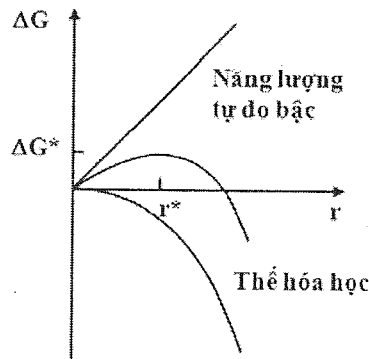
Số các nguyên tử N lấy ra khỏi hốc khác được xác định như trong biểu thức sau:

$$N = \pi r^2 h \rho \quad (5.56)$$

Trong đó, h là độ cao của bậc, r là bán kính của hốc khác và ρ là mật độ nguyên tử của vật rắn. Khi đó, ta có thể viết lại biểu thức độ thay đổi năng lượng tự do như sau:

$$\Delta G = -\pi r^2 h \rho \Delta\mu + 2\pi r \gamma \quad (5.57)$$

Trong đó, các đại lượng $\Delta\mu$ và γ luôn dương.



Hình 5.18. Đồ thị mô tả sự phụ thuộc của ΔG vào kích thước của hốc khác r .

Sự phụ thuộc của ΔG vào kích thước của hốc khắc r được trình bày trên hình 5.18. Trên cơ sở biểu thức trên, kích thước hốc tới hạn ứng với giá trị cực đại của năng lượng tự do được xác định như trong biểu thức sau:

$$r^* = \frac{\gamma}{h\rho\Delta\mu} \quad (5.58)$$

Khi đó, năng lượng tự do cực tiểu ứng với kích thước tới hạn r^* có dạng như sau:

$$\Delta G^* = \Delta G(r^*) = \frac{\pi\gamma^2}{h\rho\Delta\mu} \quad (5.59)$$

Kết quả là, hốc khắc có kích thước tới hạn được hình thành trên bề mặt phẳng nhẵn. Trường hợp kích thước của hốc hình thành trên bề mặt phẳng nhẵn nhỏ hơn r^* , hốc có xu hướng bị triệt tiêu hay bị lấp đầy trở lại, bởi đó là phương thức dễ dàng làm giảm năng lượng tự do. Trường hợp $r > r^*$, hốc khắc được mở rộng cho đến khi cả lớp nguyên tử bị tẩy bỏ. Lấy một nguyên tử ra khỏi các mặt tinh thể, chẳng hạn như Si $\{111\}$ là rất khó, do cấu trúc hốc khắc khi đó làm tăng năng lượng tự do của hệ, vì vậy khả năng hốc bị điền đầy bởi nguyên tử lân cận sẽ có xác suất cao hơn là quá trình lấy nguyên tử ra khỏi hốc. Tốc độ khắc R của các mặt phẳng phụ thuộc vào năng lượng tự do cực đại:

$$R \approx \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (5.60)$$

Do ΔG^* tỷ lệ thuận với γ^2 , năng lượng hoạt hóa có giá trị khác nhau đối với các mặt tinh thể và tốc độ khắc cũng như năng lượng hoạt hóa đều có tính dị hướng. Nếu tỷ số $\Delta G^*/k_B T$ lớn, tốc độ khắc sẽ có giá trị rất nhỏ. Các thông số $\Delta\mu$ và γ phụ thuộc vào nhiệt độ và loại dung dịch. Theo Elwenspoek, ngưỡng năng lượng phản ứng hóa học và sự chuyển vận chất phản ứng trong dung dịch mang tính đẳng hướng. Hiệu ứng dị hướng xảy ra phần lớn là do năng lượng tự do bề mặt. Năng lượng tự do bề mặt và năng lượng tự do của bậc có mối liên quan chặt chẽ. Các mặt tinh thể có năng lượng tự do bề mặt lớn sẽ có năng lượng tự do của cấu trúc bậc nhỏ và ngược lại, các mặt tinh thể có năng lượng tự do bề mặt nhỏ sẽ có năng lượng tự do cấu trúc bậc lớn. Điều khác biệt quan trọng nhất đối với hai thông số đó là trong khi năng lượng tự do của cấu trúc bậc bằng không đối với bề mặt ráp thì năng lượng tự do bề mặt vẫn có giá trị xác định.

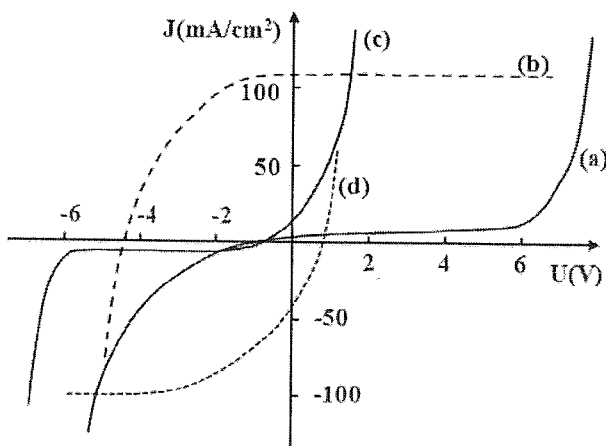
Các mặt phẳng lớn lên và tốc độ khắc tỷ lệ thuận với ΔG^* cho thấy rằng, các mặt tinh thể với năng lượng tự do lớn để tạo cấu trúc bậc sẽ phát triển lớn lên và được khắc chậm hơn so với các bề mặt có năng lượng tự do nhỏ hơn. Các phân tích cơ bản đã chỉ ra rằng, mặt phẳng nhẵn của mạng kim cương là mặt $\{111\}$. Các mặt phẳng $\{100\}$ và $\{110\}$ là các mặt có năng lượng kích hoạt thấp. Các mặt tinh thể ráp phát triển và được

khắc với tốc độ tỷ lệ thuận với $\Delta\mu$. Nhiệt độ mà ở đó, thông số γ có giá trị xác định và có sự chuyển bề mặt từ kiểu phẳng nhẵn sang bề mặt ráp, gọi là nhiệt độ chuyển độ ráp T_R . Ở điều kiện nhiệt độ lớn hơn T_R , tinh thể trở nên ráp ở mức độ vi mô. Do năng lượng tự do bậc bằng không, các nguyên tử silic có thể đưa thêm vào hoặc bị lấy ra dễ dàng nhưng không làm thay đổi số lượng các bậc.

Các mặt tinh thể ráp phát triển và hòa tan với tốc độ tỷ lệ với $\Delta\mu$ và vì vậy, quá trình đó diễn ra nhanh hơn so với các mặt nhẵn phẳng. Quá trình khắc đối với các mặt tinh thể có sai hỏng, chẳng hạn như lệch mạng xoắn, sẽ diễn ra nhanh hơn, với tốc độ khác tỷ lệ với $\Delta\mu^2$.

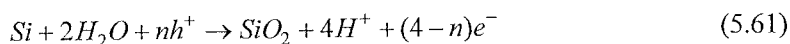
5.2.3. Kỹ thuật khắc vật liệu bán dẫn trong điều kiện có thiên áp và chiếu sáng

Kỹ thuật khắc vật liệu bán dẫn trong dung dịch khắc đẳng hướng và dị hướng ở điều kiện có cấp thiên áp hoặc chiếu sáng đã được quan tâm nghiên cứu. Đặc trưng/giản đồ quét thế vòng đối với bán dẫn Si loại n và Si loại p trong dung dịch HF được trình bày trên hình 5.19. Trong giản đồ quét thế vòng, thế hoạt động được định nghĩa là thế nghỉ (Rest potential), U_r . Ở điều kiện thế nghỉ, dòng điện anốt và dòng điện catốt có giá trị bằng nhau nhưng ngược dấu, dẫn tới dòng điện ở mạch ngoài bằng không.

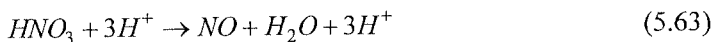


Hình 5.19. Giản đồ quét thế vòng cơ bản đối với n – Si và p – Si trong dung dịch HF đối với trường hợp không có sự phun lỗ trống từ chất oxy hóa:
 (a) n – Si trong tối; (b) n – Si được chiếu sáng; (c) p – Si trong tối;
 (d) p – Si được chiếu sáng.

Xét trường hợp khắc đẳng hướng silic trong dung dịch HF/HNO₃ ở điều kiện hở mạch. Khi đó, phản ứng liên quan đến quá trình ăn mòn (corrosion) đối với chất bán dẫn có dạng:



Phản ứng catôt liên quan đến quá trình khử đối với HNO_3 :



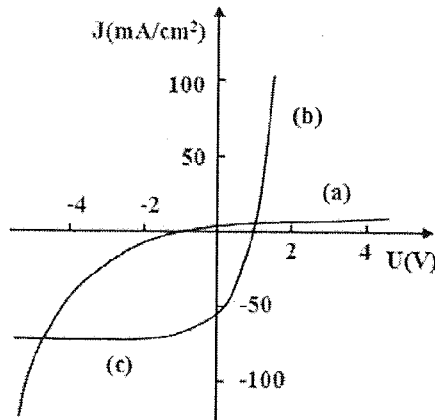
Xét trường hợp khắc Si ở điều kiện cấp thiên áp và chiếu sáng. Trước tiên để đơn giản, ta xét trường hợp dung dịch không có chất oxy hóa (oxidant – free solution). Khi đó, các lỗ trống có nguồn gốc từ chất bán dẫn.

Phản ứng anôt hòa tan n – Si trong dung dịch HF đòi hỏi sự cung cấp lỗ trống tới bề mặt mẫu. Đối với phiên Si loại n được cấp thiên áp ngược, chỉ có một lượng rất nhỏ lỗ trống hiện diện ở bề mặt. Lượng lỗ trống sẽ lớn khi quá trình ion hóa do va chạm hay hiện tượng đánh thủng Zener xảy ra bởi thiên áp ngược đủ lớn. Để có lượng lỗ trống lớn, một giải pháp khác liên quan đến chiếu sáng bề mặt mẫu đã được đưa ra. Khi đó, các lỗ trống được hình thành trong vùng điện tích không gian bị đẩy về phía mặt phân biên giữa bán dẫn và dung dịch điện phân dưới tác dụng của điện trường. Trong trường hợp phân áp ngược, điện tử là hạt dẫn cơ bản từ trong vùng dẫn của silic sẽ tương tác khử với chất oxy hóa trong dung dịch (ví dụ như sự khử proton thành H_2).

Trong trường hợp bán dẫn silic loại p, dòng anôt đạt giá trị lớn ở điều kiện phân áp thuận nhỏ ngay cả khi không được chiếu sáng. Đối với bán dẫn loại p ở điều kiện phân áp ngược, dòng catôt tăng khi được chiếu sáng. Ở điều kiện chiếu sáng với cường độ thấp, dòng quang dẫn thay đổi tuyến tính theo cường độ quang đối với cả hai loại bán dẫn n và bán dẫn p.

Trong trường hợp silic loại p, dòng quang dẫn là dòng catôt. Khi đó các chất sẽ bị khử bởi các điện tử được hình thành trên bề mặt do hấp thụ quang, chẳng hạn như sự hình thành H_2 . Đối với silic loại n, dòng quang dẫn là dòng anôt. Trong trường hợp này, các chất bị oxy hóa bởi các lỗ trống trên bề mặt được phát sinh bởi quá trình hấp thụ quang.

Xét trường hợp quét thế vòng đối với bán dẫn silic loại n và silic loại p ở điều kiện có sự phun lỗ trống từ chất oxy hóa trong dung dịch điện phân, chẳng hạn như HNO_3 . Giả sử quét thế vòng đối với các chất bán dẫn n–Si và p–Si trong dung dịch HF có chứa chất oxy hóa được trình bày trên hình 5.20. Đối với bán dẫn loại p, sự phun của lỗ trống vào vùng hóa trị làm tăng đáng kể dòng catôt trong tối. Trong trường hợp này, dòng catôt trong tối phụ thuộc vào nồng độ của chất oxy hóa trong dung dịch điện phân. Trong trường hợp bán dẫn loại n, ảnh hưởng của chất oxy hóa tới dòng catôt là không đáng kể.

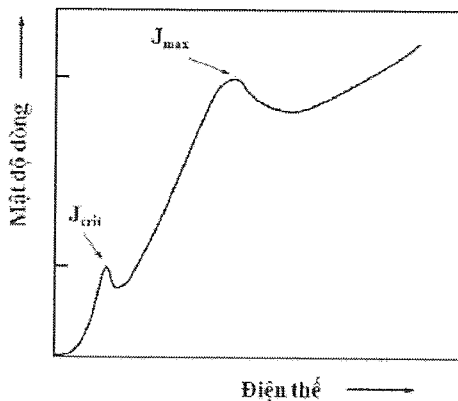


Hình 5.20. Giản đồ quét thế vòng cơ bản đối với n -Si và p -Si trong dung dịch HF trong trường hợp có sự phun lỗ trống từ chất ôxy hóa: (a) n -Si trong tối; (b) p -Si trong tối.

5.2.4. Đánh bóng bằng phương pháp điện và silic xốp

a) Đánh bóng bằng phương pháp điện

Kỹ thuật khắc quang điện hóa (photoelectrochemical etching) là quá trình ăn mòn quang (photocorrosion) trong dung dịch điện phân. Vật liệu bán dẫn thường bền hóa học trong tối, nghĩa là trong dung dịch không có sự phun lỗ trống từ chất ôxy hóa, chẳng hạn như dung dịch HF. Khi chiếu sáng với cường độ lớn, mật độ dòng anốt đối với n -Si và p -Si có dạng giống nhau gồm hai đỉnh cực đại, J_{cri} và J_{max} (hình 5.21).



Hình 5.21. Giản đồ quét thế vòng biểu diễn chế độ hình thành silic xốp và chế độ đánh bóng điện bề mặt silic.

Trong vùng mật độ dòng thấp hơn đỉnh cực đại thứ nhất J_{cri} , quá trình hòa tan silic dẫn tới hình thành silic xốp và H_2 được mô tả bằng phản ứng hóa học:



Silic xốp thường được hình thành ở điều kiện mật độ dòng thấp và nồng độ dung dịch HF cao. Như vậy, silic xốp được hình thành ở điều kiện hạn chế quá trình ôxi hóa silic do lỗ trống và thiếu OH^- . Ở điều kiện mật độ dòng lớn hơn J_{crit} , nghĩa là điều kiện chuyển tiếp từ quá trình bị khống chế bởi sự cung cấp điện tích sang quá trình bị khống chế bởi sự chuyển vận khối lượng, màng silic xốp trở nên mỏng hơn và quá trình đánh bóng bề mặt silic xảy ra ở điều kiện điện thế ứng với cực đại J_{max} .

Quá trình hòa tan của chất phản ứng dẫn đến hiện tượng nghèo HF ở bề mặt điện cực và một điện tích lỗ trống được hình thành ở vùng phân biên. Các điểm nhô cao của bề mặt sẽ hòa tan mạnh hơn các điểm bị trũng xuống, vì mật độ dòng điện ở các điểm nhô cao đó có giá trị lớn hơn. Kết quả là bề mặt trở nên nhẵn do hiện tượng đánh bóng bằng phương pháp điện.

Phương pháp đánh bóng điện thường được sử dụng để đánh bóng bề mặt silic và làm mỏng lớp silic epitaxy. Sự hình thành đỉnh dòng thứ hai J_{max} là do khi mật độ dòng lớn hơn J_{max} , màng ôxit được hình thành trên bề mặt phiến silic dẫn tới dòng quang anốt giảm cho đến khi trạng thái dừng được thiết lập. Khi đó, tốc độ quá trình hòa tan lớp ôxit trong dung dịch HF cho sản phẩm SiF_6^{2-} bằng tốc độ hình thành lớp ôxit.

b) Silic xốp

Các ống hình thành trong silic xốp thường được chia làm hai loại: vi ống và ống kích thước lớn. Hai loại ống này có kích thước rất khác nhau (cỡ ba bậc) và cơ chế hình thành chúng cũng có sự khác biệt. Silic xốp có các đặc điểm sau:

- Các ống có kích thước trong khoảng $20 \text{ \AA} \div 10 \text{ }\mu\text{m}$.
- Các ống hình thành phụ thuộc vào phương của tinh thể.
- Các ống trong silic có tỷ số giữa kích thước dài và kích thước rộng rất lớn (cỡ 250).
- Các ống có tính hóa học cao, tốc độ ôxy hóa và tốc độ khắc lớn.
- Độ xốp thay đổi tùy thuộc vào độ lớn của mật độ dòng điện.

* Silic xốp loại vi ống

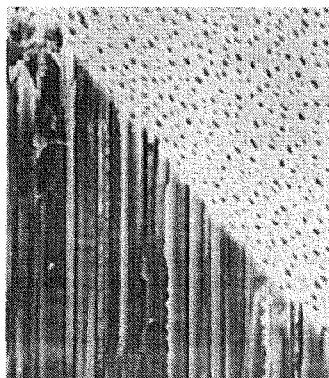
Quá trình hình thành silic xốp phụ thuộc vào mật độ dòng anốt và nồng độ HF. Hình thái bề mặt của silic tạo bởi quá trình hòa tan phụ thuộc vào cơ chế vận chuyển khối lượng hay còn gọi là cơ chế cung cấp lỗ trống. Sự hình thành silic xốp xảy ra ở điều kiện thích hợp như nồng độ HF cao và mật độ dòng thấp (điều kiện cường độ chiếu sáng thấp đối với $n-Si$). Trong trường hợp này, sự hình thành silic xốp bị khống chế bởi cơ chế cung cấp điện tích. Quá trình khắc xảy ra ở điều kiện nồng độ HF thấp

và mật độ dòng điện cao. Trong trường hợp này, quá trình khắc bị khống chế bởi cơ chế chuyển khối. Đối với trường hợp mật độ dòng nhỏ hơn J_{max} , các lỗ trống bị nghèo trên bề mặt mẫu và HF tích tụ ở phân biên bán dẫn và dung dịch điện phân. Sự hình thành lớp silic xốp (PSL) trong chế độ này là do phản ứng điện hóa tự điều chỉnh bởi sự nghèo lỗ trống do hiệu ứng nhốt lượng tử trong cấu trúc vi ống. Cấu trúc của lớp xốp phụ thuộc vào mức độ pha tạp của mẫu và vào cường độ chiếu sáng trong quá trình khắc. Kích thước của vi ống giảm, khi quá trình khắc được thực hiện trong điều kiện có chiếu sáng. Trong cùng điều kiện công nghệ, các vi ống trong p – Si có đường kính nhỏ hơn so với các vi ống trong n – Si. Đường kính của các vi ống có giá trị trong khoảng $40 \div 200 \text{ \AA}$.

*** Silic xốp loại ống kích thước lớn**

Silic xốp có ống kích thước lớn được hình thành khi silic được khắc trong dung dịch HF, với điều kiện có chiếu sáng và được cấp thiên áp. Các ống kích thước lớn thường có đường kính lớn nhất cỡ $10 \mu\text{m}$.

Đối với n – Si, quá trình khắc điện hóa tạo ống kích thước lớn được thực hiện trong dung dịch HF với nồng độ $2,5 \div 5\%$, điện thế lớn hơn 10 V , mật độ dòng thấp (10 mA/cm^2) và được chiếu sáng. Hình 5.22 biểu diễn silic xốp với ống có kích thước lớn. Các ống vuông góc với bề mặt để có tỷ số giữa kích thước sâu và kích thước rộng có thể đạt giá trị cỡ 250.

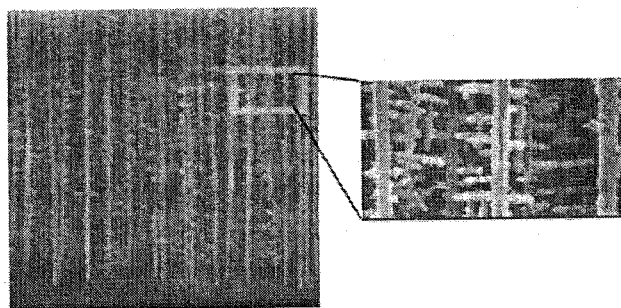


Hình 5.22. Silic xốp có các ống kích thước lớn.

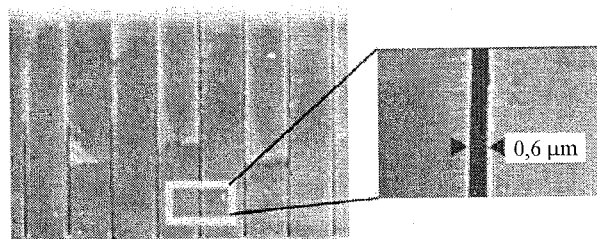
(Nguồn: Lehmann V., J. Electrochem. Soc., 140, 2836–2843, 1993.)

Đối với silic có cấu trúc ống kích thước lớn, hình thái bề mặt được hình thành trong quá trình hòa tan phụ thuộc vào sự chi phối chủ đạo của cơ chế vận chuyển khối lượng hay cơ chế cấp điện tích. Tương tự như đối với vi ống, sự hình thành ống kích thước lớn liên quan đến cơ chế điện hóa tự điều chỉnh. Hiện tượng nghèo lỗ trống trên thành ống trong bán dẫn n – Si gây ra sự thụ động đối với vật liệu. Trong khi đó, các lỗ trống tập trung ở đáy ống sẽ thúc đẩy quá trình hòa tan silic. Sự khác biệt về phân bố lỗ

trống trên thành ống và đáy ống quyết định kích thước hình học của ống. Các lỗ trống được phát sinh bởi quá trình chiếu sáng hay ở điều kiện đánh thủng Zener tập trung chủ yếu ở đáy ống. Bất cứ cấu hình lõm, hay còn gọi là hốc, trên bề mặt mẫu đều là cơ sở để ống phát triển, bởi vì cường độ điện trường ở đáy cong của ống lớn hơn rất nhiều so với cường độ điện trường ở bề mặt phẳng của đế silic. Điều này được lý giải là do hiệu ứng bán kính cong. Hiệu ứng đó dẫn tới dòng anốt có giá trị lớn và làm tăng cường quá trình khắc định xứ.



(a)



(b)

Hình 5.23. Silic xốp có các ống rỗng được hình thành trong điều kiện:

(a) Các lỗ trống được phát sinh do hiện tượng đánh thủng Zener;

(Nguồn: Lehmann V., J. Electrochem. Soc., 140, 2836 – 2844, 1993.)

(b) Các lỗ trống được phát sinh do quá trình chiếu sáng.

(Nguồn: Lehmann V. and Foll H., J. Electrochem. Soc., 137, 653 – 659, 1990.)

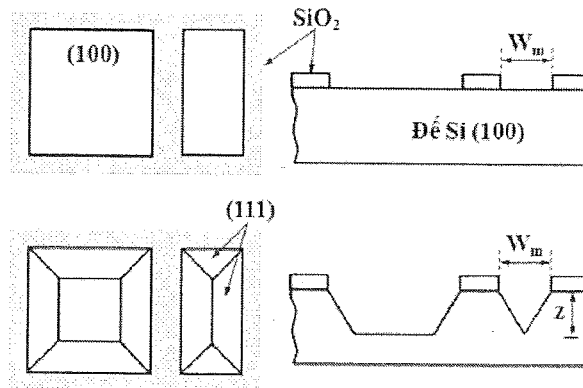
Các dạng hình học của ống phụ thuộc vào hiệu ứng đánh thủng Zener và quá trình chiếu sáng. Các ống dạng nhánh có đáy ống sắc nét được hình thành trong trường hợp các lỗ trống được phát sinh do cơ chế đánh thủng (hình 5.23a). Các ống không có cấu hình dạng nhánh với đáy có bán kính lớn được hình thành trong trường hợp các lỗ trống được phát sinh bởi quá trình chiếu sáng (hình 5.23b). Cường độ điện trường là hàm của thiên áp, nồng độ pha tạp và dạng hình học.

Nồng độ pha tạp lớn hoặc đáy của ống rỗng có dạng nhọn sẽ cản thiên áp đánh thủng thấp. Như vậy, silic xốp với ống kích thước lớn thường có xu hướng hình thành trên cơ sở các ống có đáy nhọn. Do mỗi đáy của ống có thể gây ra điện áp đánh thủng và sự phát sinh lỗ trống mới, vị trí khởi thủy của mỗi đáy ống không phụ thuộc vào sự hiện diện của các ống khác. Khi đó, sự phân nhánh của các ống có thể xảy ra dẫn tới khả năng hình thành các ống kiểu cây linh sam (fir tree). Trong trường hợp chiếu sáng, bán kính của ống có thể lớn hơn do cường độ điện trường đánh thủng không ảnh hưởng tới quá trình phát sinh hạt dẫn và vì vậy, các ống không bị phân nhánh.

5.2.5. Kỹ thuật khắc dừng silic

Trong ứng dụng thực tế chế tạo linh kiện MEMS, khi cấu trúc hốc khắc hoặc màng mỏng nhận được, với kích thước xác định trong phiến silic đã đạt được như thiết kế, quá trình khắc cần được dừng lại. Tuy nhiên, độ không đồng đều của cấu trúc MEMS, nhận được trên cơ sở kỹ thuật khắc, thường rất lớn, do sự không đồng nhất bề dày của phiến silic. Thông thường, các phiến silic có chất lượng tốt có độ đồng đều bề dày cỡ $2\ \mu\text{m}$. Mặt khác, độ sâu khắc phụ thuộc rất nhiều vào các yếu tố công nghệ như: i. Thành phần dung dịch; ii. Nhiệt độ dung dịch; iii. Hiệu ứng khuếch tán; iv. Ảnh hưởng của chiếu sáng; v. Trạng thái bề mặt đế. Trong trường hợp điều kiện công nghệ tối ưu, sai số của độ sâu khắc thường có giá trị cỡ 1%.

Trong giai đoạn phát triển ban đầu của công nghệ MEMS, độ sâu khắc trong phiến silic được khống chế bằng thời gian khắc. Tuy nhiên, đối với một số cấu trúc MEMS, chẳng hạn như màng được chế tạo từ phiến Si nhờ quá trình khắc, phương pháp khống chế bề dày thông qua thời gian khắc có nhiều bất cập, bởi độ chính xác không cao.



Hình 5.24. Phương pháp hốc dạng chữ V ứng dụng để chỉ thị bề dày màng silic trong kỹ thuật khắc định hướng.

Phương pháp này đặc biệt không phù hợp trong trường hợp chế tạo các màng Si có bề dày nhỏ hơn $10\ \mu\text{m}$.

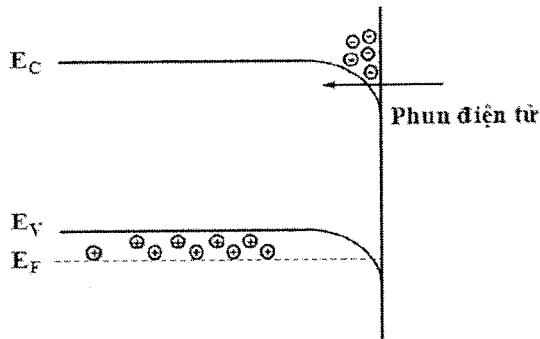
Để xác định độ sâu khắc, phương pháp hốc dạng chữ V đã được ứng dụng khá phổ biến (hình 5.24). Trong phương pháp này, hốc có dạng chữ V, với kích thước cửa sổ mở chính xác trong lớp bảo vệ SiO_2 sẽ được tạo ra trong quá trình khắc. Quá trình khắc sẽ kết thúc, khi hốc dạng chữ V được tạo lập. Khi đó, bề dày của lớp silic liên quan đến cấu trúc MEMS nhận được sẽ có giá trị đúng như thiết kế ban đầu. Độ chính xác của phương pháp này có thể đạt giá trị cỡ $1\ \mu\text{m}$.

Các cấu trúc MEMS với kích thước có độ sai số nhỏ thường được chế tạo trên cơ sở kỹ thuật khắc dùng: i. Kỹ thuật khắc dùng do pha tạp mạnh; ii. Kỹ thuật khắc dùng điện hóa.

a) Kỹ thuật khắc dùng do pha tạp mạnh

Kỹ thuật khắc dùng do pha tạp mạnh được phát triển trên cơ sở, các lớp silic pha tạp mạnh bởi các nguyên tử B không bị khắc (phản ứng hóa học) trong dung dịch khắc dị hướng (EDP, KOH). Các nghiên cứu cho thấy, tốc độ khắc trong dung dịch EDP giảm mạnh đối với đế silic được pha tạp B với nồng độ có giá trị cỡ $7 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$. Trong trường hợp dung dịch KOH, tốc độ khắc giảm mạnh đối với đế Si pha tạp B với nồng độ cỡ $5 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$.

Cơ chế khắc dùng do pha tạp mạnh được đưa ra trên cơ sở mô hình của Seidel. Trong trường hợp silic được pha tạp B với nồng độ trung bình, các điện tử phun vào vùng dẫn sẽ định xứ ở gần bề mặt silic do vùng năng lượng của bán dẫn bị uốn cong xuống. Các điện tử đó có xác suất rất nhỏ để tái hợp với các lỗ trống ở sâu trong thể tích đế silic, ngay cả đối với đế Si loại p. Trong trường hợp nồng độ tạp chất cao, silic trở nên suy biến và thể hiện giống như kim loại.



Hình 5.25. Sơ đồ vùng năng lượng tiếp xúc bán dẫn Si pha tạp mạnh – chất điện phân.

Đối với trường hợp bán dẫn suy biến loại p, bề dày vùng điện tích không gian bị thu hẹp lại và khi đó, mức Fermi hạ thấp sâu vào vùng hóa trị (hình 5.25). Khi đó, các

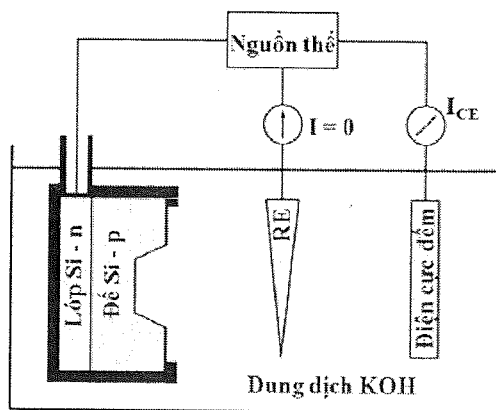
điện tử phun vào lớp chuyển tiếp sẽ có khả năng đi xuyên hầm (tunneling) qua lớp mỏng điện tích bề mặt, chuyển vận sâu vào trong tinh thể và tái hợp với các lỗ trống trong vùng hóa trị của bán dẫn. Kết quả là, các điện tử đó không tham gia vào quá trình tương tác phản ứng với phân tử nước.

Như đã đề cập, phản ứng khử này cần thiết để tạo ra các ion OH^- ở lân cận bề mặt silic tích điện âm. Các ion OH^- có vai trò quan trọng đối với sự hòa tan silic ở dạng hợp chất $\text{Si}(\text{OH})_4$. Như vậy, tốc độ khắc silic trong vùng khắc dừng được xác định bởi số lượng các điện tử còn lại trong vùng dẫn ở bề mặt silic. Số lượng các điện tử đó tỷ lệ nghịch với số lượng các lỗ trống, được xác định bởi chính nồng độ tạp chất B. Các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, sự giảm của tốc độ khắc hầu như không phụ thuộc vào định hướng mặt tinh thể. Tốc độ khắc silic trong dung dịch kiềm tỷ lệ nghịch với nồng độ tạp chất B theo hàm mũ bốn.

Trên cơ sở pha tạp mạnh B, các cấu trúc MEMS như thanh dầm hay màng silic nhận được có bề dày với độ chính xác cao. Bề dày của các cấu trúc trên được xác định chính bằng độ sâu khuếch tán. Các cấu trúc đó được chế tạo bằng cách thực hiện quá trình khắc trong dung dịch từ phía mặt đáy của đế. Quá trình khắc đó sẽ dừng lại tại thời điểm khi dung dịch tiếp xúc với phần silic được pha tạp mạnh.

b) Kỹ thuật khắc dừng điện hóa

Kỹ thuật khắc dừng do pha tạp mạnh có một số vấn đề khi ứng dụng trong chế tạo linh kiện MEMS. Đối với cảm biến MEMS có cơ chế hoạt động dựa trên hiệu ứng áp điện trở, nồng độ tạp chất thường nhỏ hơn 10^{19} cm^{-3} .

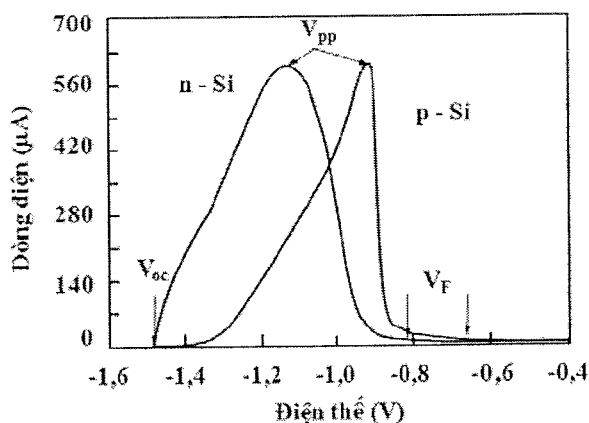


Hình 5.26. Sơ đồ hệ khắc dừng điện hóa kiểu ba điện cực.

Trong trường hợp pha tạp với nồng độ lớn hơn, hệ số áp điện trở giảm mạnh. Mặt khác, khi đó hiện tượng đánh thủng sẽ có nguy cơ lớn. Hơn nữa, sự pha tạp mạnh sẽ làm giảm chất lượng của silic, như khả năng tạo ra các mặt trượt lớn hay hình thành

các ứng suất kéo. Khi đó, kỹ thuật khắc dùng điện hóa sẽ là một sự lựa chọn thay thế thích hợp.

Trong kỹ thuật khắc dùng điện hóa, để có cấu trúc kiểu chuyển tiếp p-n. Trong đó, bề dày của miền bán dẫn loại n chính là bề dày của cấu trúc linh kiện cần chế tạo. Trong thực tế, lớp bán dẫn silic loại n với nồng độ tạp chất đônô cỡ 10^{15} cm^{-3} được phủ lên đế silic loại p bằng phương pháp epitaxy. Khi đó, lớp chuyển tiếp p - n tạo ra một cấu trúc điốt trên toàn bộ phiến silic. Sơ đồ hệ công nghệ khắc dùng điện hóa được trình bày trên hình 5.26. Một điện cực Ohmic trên lớp bán dẫn n được nối với một điện cực của nguồn thế. Đế silic loại p được nối với điện cực nguồn còn lại, thông qua điện cực đếm và đồng hồ đo dòng điện. Để xác định chính xác điện thế của silic so với dung dịch, điện cực so sánh RE được sử dụng trong hệ công nghệ (hệ ba điện cực). Khi đó, đế silic loại p sẽ bị khắc và quá trình khắc sẽ dừng lại tại chuyển tiếp p - n, dẫn tới màng Si nhận được có bề dày chính bằng lớp silic loại n.



Hình 5.27. Đặc trưng thế quét vòng của n - Si và p - Si trong dung dịch KOH tại nhiệt độ 60 °C.

Đặc trưng dòng điện hóa là hàm của điện thế quét được trình bày trên hình 5.27. Khi cấp điện thế âm so với điện thế hở mạch V_{oc} , điện tử trong vùng dẫn tăng lên, dẫn tới quá trình khắc được tăng cường. Khi điện thế cấp cho mẫu dương hơn điện thế hở mạch V_{oc} , lượng điện tử trong vùng dẫn sẽ giảm xuống. Tại giá trị điện thế thụ động V_{pp} , các điện tử bị ngăn không được phun vào vùng dẫn. Khi đó, phản ứng khử của nước bị khống chế bởi sự thiếu điện tử trên vùng dẫn và quá trình khắc bắt đầu bị dừng lại. Mặt khác, khi điện thế dương hơn điện thế V_{pp} , quá trình ôxy hóa silic bắt đầu diễn ra. Tại giá trị điện thế Flade, V_F , tốc độ khắc ôxit bằng tốc độ hình thành màng ôxit. Nếu điện thế tiếp tục tăng lên, dòng điện hóa giảm mạnh vì bề mặt silic bị thụ động hoàn toàn do sự hình thành lớp ôxit SiO_2 . Như vậy, ở giá trị điện thế dương hơn điện thế Flade, quá trình khắc bị dừng. Trong vùng điện thế thấp hơn điện thế Flade, dòng

điện hóa tăng khi điện thế dương hơn. Trong trường hợp này, tốc độ khắc lớp ôxit lớn hơn tốc độ hình thành lớp ôxit, dẫn tới vật liệu silic bị khắc.

Cơ chế khắc dùng điện hóa có thể xem xét trên cơ sở mô hình vùng bằng. Trong mô hình vùng bằng, vùng năng lượng được xem như là thẳng trong toàn bộ mẫu bán dẫn. Lớp ôxit thụ động bắt đầu hình thành ngay khi điện tích âm trên bề mặt silic bị loại trừ bởi điện thế dương, cấp từ nguồn bên ngoài, với điện áp tương ứng với điện thế vùng bằng. Ở điều kiện điện thế đó, sự hình thành phức chất $\text{Si}(\text{OH})_x$ không dẫn tới sự hòa tan của silic bởi hai nhóm chức gần kề $\text{Si} - \text{OH}$ $\text{HO} - \text{Si}$ sẽ tương tác với nhau do sự tách phân tử nước, dẫn tới sự hình thành các liên kết $\text{Si} - \text{OH} - \text{Si}$.

Như đã đề cập, giá trị của thế Flade phụ thuộc vào loại tạp chất trong silic. Xét trường hợp đế silic với hai miền p và n tiếp xúc trực tiếp với dung dịch điện phân, được cấp một điện thế ứng với vùng thụ động của bán dẫn loại n và vùng tích cực của bán dẫn loại p. Khi đó, miền silic loại p sẽ bị khắc, còn miền silic n không bị khắc. Xét trường hợp đế silic chỉ có miền p được tiếp xúc với dung dịch điện phân và miền n, được cấp điện thế dương. Khi đó chuyển tiếp p - n được phân cực ngược và có một dòng điện ngược đi qua mẫu. Trong trường hợp này, điện thế rơi trên miền p là âm so với thế vùng bằng, dẫn tới quá trình hòa tan tích cực của miền bán dẫn đó. Tại thời điểm vùng chuyển tiếp p - n tiếp xúc với dung dịch điện phân, dòng điện đi qua mẫu tăng mạnh và điện thế dương sẽ làm thụ động lớp bán dẫn loại n. Khi đó, quá trình khắc bị dừng lại và màng silic nhận được chính là lớp silic bán dẫn loại n.

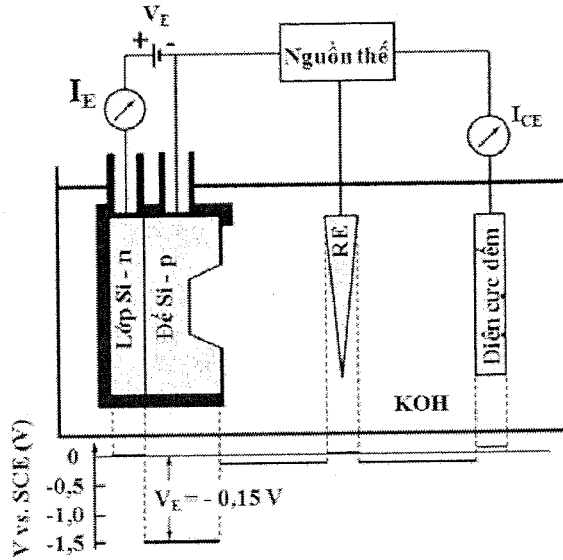
Trong kỹ thuật khắc dùng điện hóa, đặc trưng dòng điện đi qua chuyển tiếp p - n là hàm của thời gian khắc được sử dụng để theo dõi quá trình khắc. Dòng điện có giá trị nhỏ khi miền p đang được khắc, bởi khi đó dòng qua chuyển tiếp p - n là dòng điện ngược. Khi miền chuyển tiếp p - n tiếp xúc với dung dịch điện phân, dòng điện anốt đạt giá trị lớn cho đến khi toàn bộ miền p bị hòa tan hoàn toàn. Khi đó, miền silic n trở nên bị thụ động và dòng điện giảm mạnh xuống và đạt đến giá trị không đổi. Một cách định tính, quá trình khắc dừng lại khi các bọt khí H_2 không còn được quan sát thấy trên bề mặt đế.

Trong hệ khắc điện hóa ba điện cực, hiệu ứng dòng rò qua chuyển tiếp p - n chưa được tính đến. Nếu dòng điện ngược quá lớn, điện thế trên bán dẫn silic loại n, V_n , có thể đạt giá trị cỡ điện thế trên bán dẫn silic loại p, V_p . Khi đó, miền p sẽ trở nên bị thụ động và quá trình khắc bị dừng lại, trước khi mẫu bị khắc tới miền n.

Để khống chế điện thế trên lớp silic loại n và đế loại p, hệ khắc điện hóa bốn điện cực đã được đề xuất như trên hình 5.28. Bằng cách khống chế điện thế trực tiếp như trong trường hợp này, bề dày của màng silic thu được sẽ có độ chính xác cao hơn.

Trong hệ với cấu hình bốn điện cực, dòng điện ngược được đo riêng biệt thông qua điện cực tiếp xúc của miền p và dòng qua điện cực đếm sẽ cho phép xác định thời điểm kết thúc quá trình khắc. Hệ khắc điện hóa bốn điện cực có thể được sử dụng để

khắc phiến silic có đế là bán dẫn loại n và lớp silic tạo linh kiện (epilayer) là bán dẫn loại p.



Hình 5.28. Sơ đồ hệ khắc dùng điện hóa kiểu bốn điện cực.

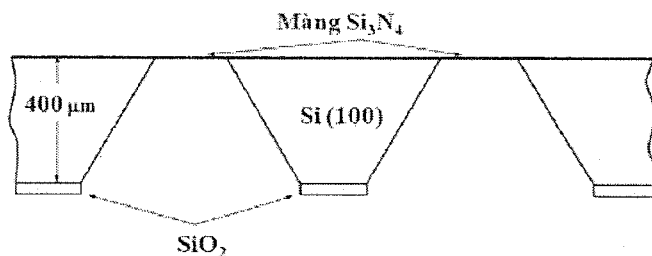
5.3. MỘT SỐ VẤN ĐỀ TRONG CÔNG NGHỆ VI CƠ KHỐI ƯỚT

Trong phần này, một số vấn đề liên quan đến công nghệ vi cơ khối ướt như hiện tượng lượng vật liệu bị loại bỏ quá lớn và hiện tượng góc lồi bị khắc vát sẽ được trình bày.

5.3.1. Hiện tượng lượng vật liệu bị loại bỏ quá lớn

Trong công nghệ vi cơ khối ướt, để chế tạo các cấu trúc MEMS, một lượng lớn vật liệu bị loại bỏ trong quá trình khắc. Vấn đề này liên quan đến kích thước của cấu trúc MEMS (màng, thanh dầm), thu được bằng quá trình khắc dị hướng, thường nhỏ hơn kích thước của cửa sổ mở trong lớp bảo vệ SiO₂. Điều này sẽ là vấn đề lớn trong chế tạo các cấu trúc MEMS ở dạng mảng (array). Xét trường hợp hai màng Si₃N₄ được chế tạo trên cơ sở khắc ướt đế silic (100) từ mặt dưới (hình 5.29). Khi đó, cấu trúc nhận được trở nên dễ gãy vỡ do một khối lượng lớn silic bị khắc bỏ.

Một trong các giải pháp để giảm thiểu khối lượng silic bị loại bỏ là sử dụng đế với bề dày nhỏ hơn. Tuy nhiên, giải pháp này không thể áp dụng trong thực tiễn công nghệ khi bề dày phiến silic nhỏ hơn 200 μm, bởi khả năng gãy vỡ có nguy cơ lớn trong quá trình thao tác công nghệ.

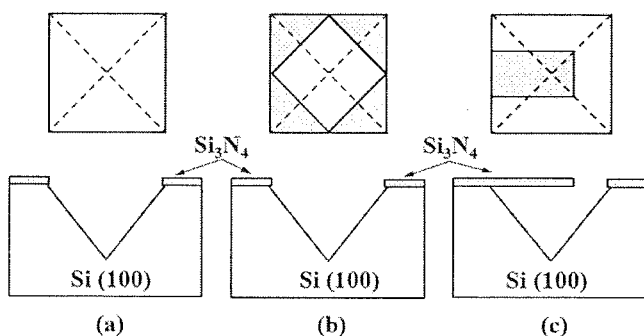


Hình 5.29. Màng Si_3N_4 tạo trên đế $\text{Si}(100)$ bằng kỹ thuật khắc ướt định hướng trong dung dịch KOH .

Để giảm thiểu khối lượng silic bị loại bỏ, quá trình khắc silic có thể được thực hiện từ phía bề mặt để thay vì tiến hành hành khắc từ phía dưới của đế. Quá trình khắc khi đó sẽ có hiện tượng khắc theo phương ngang ở bên dưới lớp vật liệu bảo vệ với kích thước tùy theo định hướng của phiến silic so với cấu trúc hình học tạo trên lớp bảo vệ. Khi đó, quá trình khắc sẽ xảy ra theo hướng $\langle 110 \rangle$ cho tới khi hình thành hốc dạng hình chóp ngược. Hốc khắc có mặt bên (111) làm với bề mặt đế (100) một góc $54,7^\circ$.

Bằng giải pháp này, cấu trúc thanh dầm Si_3N_4 có thể được chế tạo trên cơ sở khắc định hướng từ phía bề mặt đế silic. Trong trường hợp này, thanh dầm được treo trên hốc khắc dạng hình chóp ngược nhờ quá trình khắc theo phương nằm ngang ở dưới lớp Si_3N_4 . Khi hốc dạng chóp ngược được hình thành, quá trình khắc sẽ dừng lại do các mặt bên của hốc là các mặt (111) .

Hình 5.30 trình bày các dạng hình học của cửa sổ mở trong lớp Si_3N_4 : hình vuông; hình thoi; hình vuông có chứa một dải chắn hình chữ nhật.



Hình 5.30. Hốc khắc từ mặt trên của phiến Si với các cửa sổ mở trong lớp Si_3N_4 :
(a) Hình vuông; (b) Hình thoi; (c) Hình vuông có chứa một dải chắn hình chữ nhật.

Trong trường hợp cửa sổ mở dạng hình vuông, hốc khắc có dạng hình chóp ngược với bốn mặt (111). Đối với trường hợp cửa sổ mở dạng hình thoi, hốc khắc cũng có dạng hình chóp ngược với đáy có dạng hình vuông ngoại tiếp với cửa sổ mở hình thoi. Trong trường hợp thứ ba, quá trình khắc dị hướng đã tạo ra cấu trúc dầm treo, nằm bên trên hốc dạng hình chóp ngược do hiện tượng khắc ngang.

Trong thực tế, vấn đề giảm thiểu khối lượng silic bị loại bỏ có thể được giải quyết bằng cách sử dụng các phiên hàn ghép silic kiểu liên kết nung chảy (fusion bond). Trong trường hợp này, phiên silic với bề dày chuẩn cỡ 525 μm được sử dụng để tạo cấu trúc hốc dạng hình chóp ngược từ phía bề mặt đế. Sau đó, phiên silic có các cấu trúc đã được tạo bằng kỹ thuật khắc dị hướng được hàn ghép với phiên silic tạo cấu trúc linh kiện trên cơ sở kỹ thuật liên kết nung chảy.

5.3.2. Hiện tượng góc lồi bị khắc vát

Một số linh kiện MEMS (cảm biến gia tốc, con quay vi cơ) thường có thành phần cấu trúc khối gia trọng (dạng hình hộp) để nhạy với lực quán tính. Nếu sử dụng công nghệ vi cơ khối ướt để chế tạo linh kiện, các góc lồi của khối gia trọng thường bị khắc vát do hiện tượng khắc ngang ở bên dưới lớp bảo vệ (hình 5.31). Điều này ảnh hưởng rất lớn tới chế độ hoạt động của linh kiện. Độ khắc ngang là hàm của thời gian và liên quan trực tiếp với độ sâu khắc.

Để giảm thiểu hiện tượng khắc ngang góc lồi, dung dịch KOH thường được bổ sung thêm dung môi isopropanol (IPA). Tuy nhiên, dung dịch này lại làm giảm độ khắc dị hướng cũng như gây ra các sai hỏng, chẳng hạn như sự xuất hiện các đảo nhỏ (hilllock) nổi trên bề mặt hốc khắc.



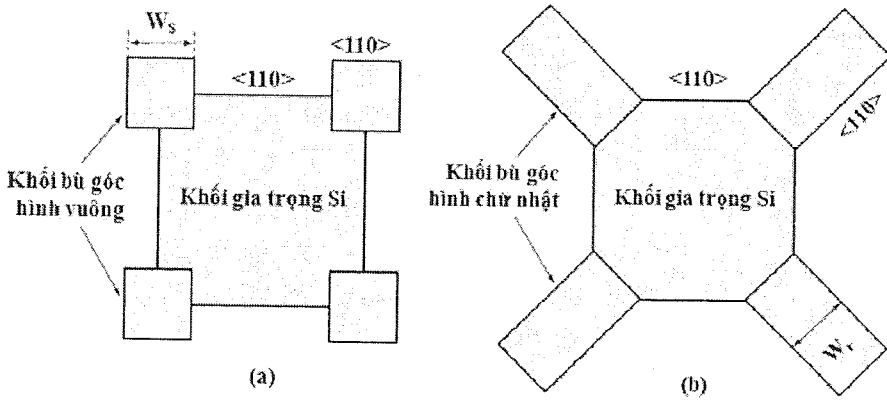
Hình 5.31. Ảnh chụp góc lồi bị vát do hiện tượng khắc ngang bên dưới lớp bảo vệ.
(Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

Hiện tượng khắc ngang góc lồi có thể được khắc phục bằng cách tạo các cấu trúc bù ở các góc lồi trên cơ sở thiết kế mặt nạ với cấu trúc thích hợp. Các cấu trúc bù có dạng hình học khác nhau, tùy thuộc vào loại dung dịch được sử dụng. Phương pháp bù góc kiểu hình vuông được sử dụng trong trường hợp loại dung dịch được dùng là

KOH hoặc EDP (hình 5.32a). Phương pháp bù góc kiểu hình chữ nhật “quay” được sử dụng đối với silic khắc trong dung dịch KOH (hình 5.32b).

Trong trường hợp bù góc kiểu hình vuông, các lớp bảo vệ SiO_2 dạng hình vuông được định vị ở bốn góc lồi của cấu trúc khối gia trọng. Các cạnh của cấu trúc khối gia trọng và lớp bảo vệ SiO_2 được định vị song song với phương $\langle 110 \rangle$. Khi đó, hai góc lõm được tạo ở góc lồi sẽ được bảo vệ.

Như vậy, hiện tượng khắc ngang trực tiếp được không chế. Ba góc lồi “hy sinh” của lớp bảo vệ hình vuông sẽ bị khắc ngang trong quá trình công nghệ. Kích thước của lớp bảo vệ hình vuông bù, w_s , đối với đế với bề dày 500 μm có giá trị cỡ 500 μm .



Hình 5.32. Phương pháp bù góc:
(a) Kiểu hình vuông; (b) Kiểu hình chữ nhật “quay”.

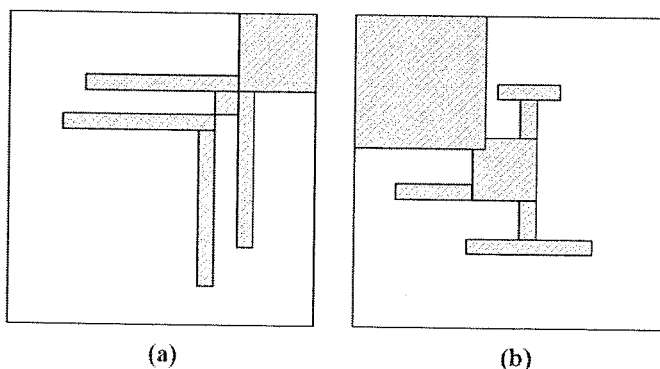
Trong trường hợp bù góc kiểu hình chữ nhật “quay”, lớp bảo vệ hình chữ nhật được tạo ở các góc lồi của cấu trúc gia trọng. Các cạnh của bề mặt hình vuông khối gia trọng được định vị song song với phương $\langle 110 \rangle$. Các cạnh của lớp bảo vệ hình chữ nhật bị quay đi một góc 45° sao cho chiều dài của hình chữ nhật song song với phương $\langle 100 \rangle$.

Phương pháp bù góc lồi đòi hỏi một không gian đủ lớn. Vì vậy, phương pháp này chủ yếu được sử dụng cho các cấu trúc MEMS có dạng hình học đơn giản.

Các nghiên cứu cho thấy rằng, hiện tượng khắc ngang góc lồi trong dung dịch KOH liên quan đến các mặt tinh thể bậc cao $\{411\}$. Các mặt phẳng đó định vị ở phần góc lồi bị khắc ngang và được mô tả như trên hình 5.33. Tỷ số tốc độ khắc mặt (411) và mặt (100) không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng $60 \div 100^\circ\text{C}$. Tỷ số đó giảm khi nồng độ dung dịch KOH tăng, từ 1,6 ở nồng độ 15% xuống 1,4 ở nồng độ dung dịch trên 40%.

Để giảm thiểu sự khắc vát của phần silic ở góc lồi, một trong những ý tưởng hay là tạo thêm các cấu trúc có góc lõm ngay trước góc lồi (hình 5.35a). Trong cấu hình bù này, sự tách đôi thanh dầm bù sẽ tạo ra các góc lõm và cấu trúc góc lồi nhận được có tính đối xứng hơn. Sử dụng thanh dầm bù kép như trên cho phép giảm độ khắc vát xuống $1,4 \div 2$ lần và góc nghiêng có giá trị nhỏ hơn 45° .

Phương pháp bù góc lồi bằng cấu trúc dạng vuông định hướng $\langle 110 \rangle$ đòi hỏi không gian cần thiết cho cấu trúc lớn hơn trường hợp thanh dầm bù định hướng $\langle 110 \rangle$.



Hình 5.35. Một số cấu hình bù góc lồi của khối hộp:
(a) Bổ sung góc lõm; (b) Bổ sung góc lồi.

Mặt khác, do hiện tượng khắc ngang cấu trúc bù dạng vuông bởi các mặt $\{411\}$, các cấu trúc góc lồi giới hạn bởi các mặt $\{111\}$ vẫn không hoàn toàn được sắc nét như thiết kế. Kích thước hình vuông bù góc lồi được xác định trên cơ sở công thức (5.63), trong đó L_1 có giá trị bằng một nửa chiều dài cạnh hình vuông và $B_{\langle 110 \rangle}$ có giá trị bằng chiều dài của cạnh hình vuông. Tất cả các mặt khắc với tốc độ nhanh đều đạt tới góc lồi trong cùng thời điểm. Yêu cầu về không gian của cấu trúc bù đó có thể giảm xuống, nếu có sự kết hợp với các thanh dầm $\langle 110 \rangle$ (hình 5.35b). Trong cấu hình này, ba góc lồi của cấu trúc bù dạng hình vuông được bảo vệ không bị khắc ngang bởi các thanh dầm hình chữ nhật $\langle 110 \rangle$. Trong giai đoạn đầu của quá trình khắc, các thanh dầm bù bị khắc ngang. Chỉ sau khi các thanh dầm bù bị khắc hoàn toàn, các góc lồi của tấm bảo vệ hình vuông mới bắt đầu bị khắc ngang. Kích thước của các cấu trúc bù được tính toán theo hai bước như sau:

- Trước tiên, kích thước của tấm hình vuông có cạnh theo phương $\langle 110 \rangle$ (liên quan kích thước khối gia trọng) được xác định trên cơ sở cấu trúc linh kiện MEMS. Khi đó, ứng với kích thước của cấu trúc trên, độ sâu khắc được xác định bằng công thức (5.63).

- Tiếp theo, kích thước của thanh dầm định hướng $\langle 110 \rangle$ được xác định trên cơ sở phần độ sâu khắc cần thiết còn lại.

BÀI TẬP

- 5.1. Xét phiến silic (100) khắc trong dung dịch KOH với các điều kiện: nồng độ dung dịch 25%, nhiệt độ 90 °C, tốc độ khắc là 2,5 $\mu\text{m}/\text{phút}$, năng lượng hoạt hóa có giá trị bằng 0,61 eV (59 kJ/mol) và độ sâu khắc bằng 340 μm . Nếu nhiệt độ thăng bằng trong khoảng giá trị ± 1 °C, xác định sự thăng giáng của thời gian khắc.
- 5.2. Xét Chip cảm biến áp suất MEMS. Màng nhạy áp suất của cảm biến có bề dày bằng 40 μm và diện tích bằng $(1 \times 1) \text{ mm}^2$. Xác định số chip có thể chế tạo được:
- Phiến Si loại 3 inch có bề dày 380 μm .
 - Phiến Si có đường kính 100 mm và bề dày 525 μm .
 - Phiến Si có đường kính 150 mm và bề dày 675 μm .
- 5.3. Độ chọn lọc khắc theo phương $\langle 110 \rangle$ giữa các mặt (110) và (111) được xác định bằng ảnh SEM chụp tiết diện mẫu. Kết quả cho thấy các mẫu bị khắc và có hiện tượng khắc ngang. Cho biết sự ảnh hưởng của tốc độ khắc lớp bảo vệ tới kết quả nhận được.
- 5.4. Thiết kế cấu trúc bù góc để khắc hốc tròn trong phiến Si (100).
- 5.5. Thiết kế quy trình công nghệ và mặt nạ cần thiết để chế tạo thanh dầm trong phiến Si (110) trên cơ sở công nghệ vi cơ khối ướt.
- 5.6. Trên cơ sở công nghệ vi cơ khối ướt, thiết kế quy trình công nghệ chế tạo van kiểu thú mỏ vịt được mô tả như trên hình 5.36.



Hình 5.36. Sơ đồ nguyên lý van kiểu thú mỏ vịt.

Chương 6

CÔNG NGHỆ VI CƠ BỀ MẶT

Công nghệ vi cơ khối như đã đề cập được ứng dụng để tạo các cấu trúc MEMS ba chiều trong các vật liệu để như tinh thể silic, tinh thể thạch anh, SiC, GaAs, InP và thủy tinh. Ngược lại, công nghệ vi cơ bề mặt (Surface micromachining) cho phép chế tạo các cấu trúc MEMS ba chiều trên bề mặt để bằng cách tạo các lớp màng mỏng linh kiện và màng mỏng “hy sinh”. Dạng cấu hình của linh kiện MEMS được thực hiện trên cơ sở kỹ thuật khắc khô. Để tạo cấu trúc ba chiều, các lớp màng “hy sinh” được tẩy bỏ nhờ sử dụng kỹ thuật khắc ướt. Trong chương này, các vấn đề liên quan đến ứng suất trong màng mỏng và các yếu tố kỹ thuật trong công nghệ vi cơ bề mặt sẽ được đề cập.

6.1. TÍNH CHẤT CƠ CỦA MÀNG MỎNG

Công nghệ vi cơ bề mặt liên quan đến quá trình tạo các màng mỏng trên bề mặt đế. Khi đó, hệ màng mỏng – để có thể bị uốn cong do ảnh hưởng của ứng suất hình thành trong màng mỏng. Trong phần này, các vấn đề về ứng suất và biến dạng của màng mỏng và một số mô hình giải thích sự hình thành ứng suất dư trong màng mỏng sẽ được đề cập.

6.1.1. Ứng suất trong màng mỏng

Ứng suất trong màng mỏng được phân loại gồm ứng suất nội và ứng suất ngoại.

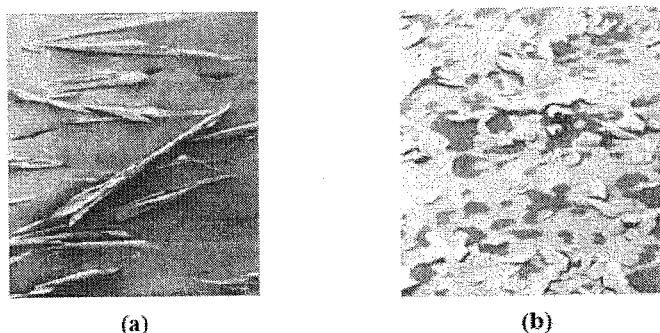
Ứng suất nội hay còn gọi là ứng suất dư, là ứng suất trong màng mỏng được hình thành trong quá trình tạo màng. Ứng suất nội tồn tại trong màng mỏng ngay cả khi không có tác động của các yếu tố từ bên ngoài.

Ứng suất ngoại là ứng suất được gây bởi các yếu tố bên ngoài như gradient nhiệt độ hay do ảnh hưởng của quá trình đóng vỏ linh kiện. Ứng suất nhiệt là kiểu ứng suất ngoại thường xảy ra đối với màng mỏng. Kiểu ứng suất này có thể xảy ra đối với hệ vật liệu có hệ số giãn nở nhiệt không đồng nhất được đặt trong môi trường nhiệt độ đồng nhất hoặc đối với hệ vật liệu đồng nhất ở trong môi trường có gradient nhiệt độ.

Ứng suất nội thường có giá trị lớn hơn ứng suất ngoại. Ứng suất nội hình thành do hiện tượng không cân bằng trong quá trình lắng đọng tạo màng. Trong quá trình tạo màng bằng phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi, các nguyên tử có thể chiếm các vị trí thích hợp ứng với điều kiện năng lượng thấp nhất có thể. Trong trường hợp tốc độ lắng đọng cao hay độ linh động của các nguyên tử hấp phụ trên bề mặt để có giá trị nhỏ, các nguyên tử hấp phụ có thể gắn kết với các nguyên tử chuyển vận tới bề mặt để dẫn tới hình thành ứng suất nội. Ứng suất nội thường bao gồm một số loại như: i. Ứng suất chuyển pha (transformation stress), hình thành do sự thay đổi thể tích của một phần

vật liệu trong quá trình chuyển pha; ii. Ứng suất sai lệch (misfit stress), xảy ra trong màng epitaxy do sự khác biệt hằng số mạng giữa màng và đế; iii. Ứng suất tạp chất, gây bởi sự giãn nở định xứ hoặc co lại định xứ do các sai hỏng điểm. Ứng suất nội trong màng không đủ để có thể tách màng ra khỏi đế, trừ trường hợp màng có độ dày lớn.

Ứng suất nội xuất hiện trong màng mỏng ở giai đoạn đầu hình thành màng thường là loại ứng suất nén. Trong trường hợp này, màng mỏng có xu hướng giãn nở song song với bề mặt đế. Khi đó, dưới tác dụng của ứng suất nén, các hiện tượng như vặn xoắn, phồng rộp hay tách lớp có thể xảy ra. Màng mỏng cũng có thể bị ứng suất kéo. Trong trường hợp này, màng mỏng có xu hướng bị co lại. Khi đó, màng có thể bị nứt gãy nếu ứng suất vượt quá giá trị ngưỡng phá hủy vật liệu. Sự phá hủy của màng AgLi, bị gây ra bởi ứng suất kéo trong quá trình tạo màng hoặc trong trường hợp già hóa ở điều kiện môi trường khí Ar, được trình bày trên hình 6.1.



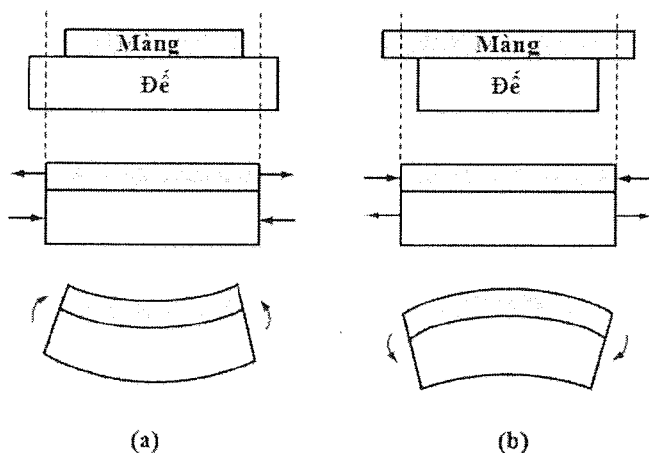
Hình 6.1. Màng mỏng AgLi bị phá hỏng do:

(a) Ứng suất kéo trong quá trình tạo màng; (b) Ứng suất nén do quá trình già hóa trong môi trường khí Ar. (Nguồn: PTN Quốc gia Sandia).

Trong trường hợp ứng suất dư thay đổi theo hướng phát triển của màng mỏng, mômen cong tổng cộng trong màng mỏng có thể gây ra sự uốn cong của cấu trúc đế – màng (hình 6.2). Mặt khác, ứng suất dư còn có thể làm thay đổi tần số cộng hưởng của các linh kiện cộng hưởng. Tính chất điện của màng mỏng cũng chịu ảnh hưởng của ứng suất dư, chẳng hạn như các đặc trưng sắt điện, áp điện hay áp điện trở.

Ứng suất trong màng mỏng nói chung có giá trị trong khoảng $10^8 \div 5 \times 10^{10}$ dyn/cm². Trong điều kiện nhiệt độ lắng đọng từ 50 °C đến vài trăm độ, ứng suất trong màng mỏng kim loại có giá trị trong khoảng $10^8 \div 10^{10}$ dyn/cm² và là loại ứng suất kéo. Các kim loại cứng (khó nóng chảy hoặc khó bào mòn) có ứng suất nội cao hơn các kim loại mềm như Cu, Ag, Au và Al. Trong điều kiện nhiệt độ thấp, màng mỏng kim loại thường có xu hướng chịu ứng suất kéo. Khi nhiệt độ tăng lên, ứng suất kéo giảm xuống tuyến tính, đạt giá trị bằng không và có thể chuyển sang ứng suất nén.

Màng kim loại mềm như Al có nhiệt độ nóng chảy thấp và có tốc độ khuếch tán của các nguyên tử hấp phụ cao ngay cả ở điều kiện nhiệt độ thấp nên thường có ứng suất nội khá nhỏ. Kim loại cứng như W có nhiệt độ nóng chảy khá cao và có tốc độ khuếch tán của các nguyên tử hấp phụ thấp thường có xu hướng tích tụ ứng suất lớn trong quá trình lắng đọng bằng phương pháp phún xạ.



Hình 6.2. Màng mỏng chịu tác động của ứng suất:
(a) Kéo dư; (b) Nén dư.

Các màng mỏng điện môi thường có ứng suất nén với giá trị nhỏ hơn ứng suất trong kim loại. Ứng suất kéo có thể xuất hiện trong màng mỏng khi vật liệu thứ cấp hình thành trong quá trình lắng đọng và vật liệu đó được đưa ra bên ngoài ở dạng khí trong bước tiếp theo. Khi đó, nếu các nguyên tử hấp phụ có độ linh động thấp sẽ không thể điền lấp các vị trí rỗng do vật liệu thứ cấp tách ra khỏi màng, dẫn tới màng bị co lại và hình thành ứng suất kéo dư. Các màng mỏng nitride được chế tạo bằng phương pháp CVD plasma tăng cường thường có ứng suất nén do có các nguyên tử hydro trong ô mạng. Khi nung ủ, các nguyên tử hydro trong màng mỏng bị đưa ra môi trường bên ngoài và dẫn tới xuất hiện ứng suất kéo trong màng. Quá trình nung ủ cũng ảnh hưởng mạnh tới trạng thái của các màng ôxit. Màng ôxit thường có các hốc rỗng nên có thể hấp thụ hoặc giải hấp thụ các phân tử nước. Trường hợp hấp thụ no phân tử nước, các màng ôxit thường chịu tác động của ứng suất nén. Trong trường hợp ngược lại, màng ôxit sẽ chịu tác động của ứng suất kéo khi các phân tử nước bị đẩy ra khỏi màng. Màng ôxit tạo bởi quá trình ôxy hóa nhiệt bị ứng suất nén ngay cả ở điều kiện được sấy khô.

Ứng suất tổng cộng trong màng mỏng bao gồm các thành phần như ứng suất ngoại, ứng suất nhiệt và ứng suất nội/dư:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{th} + \sigma_{int} + \sigma_{ext} \quad (6.1)$$

Trong đó, σ_{ext} là ứng suất ngoại, σ_{th} là ứng suất nhiệt và σ_{int} là các thành phần của ứng suất nội.

Các thành phần của ứng suất pháp và ứng suất tiếp được biểu diễn như sau:

$$\sigma_x = \sigma_x(x, y) \quad (6.2)$$

$$\sigma_y = \sigma_y(x, y) \quad (6.3)$$

$$\tau_{xy} = \tau_{xy}(x, y) \quad (6.4)$$

$$\tau_{xz} = \tau_{yz} = \sigma_z = 0 \quad (6.5)$$

Như vậy, ta có ba thành phần ứng suất độc lập là hàm của x và y . Trong trường hợp này, thành phần ứng suất pháp theo phương vuông góc với bề mặt màng bằng không.

Mối quan hệ giữa biến dạng và ứng suất trong màng mỏng được biểu diễn như sau:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu(\sigma_y + \sigma_z)}{E} \quad (6.6)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu(\sigma_z + \sigma_x)}{E} \quad (6.7)$$

Trong đó, E là môđun đàn hồi (hệ số độ cứng) và ν là hệ số Poisson.

Đối với trường hợp $\sigma_z = 0$ ta có:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \frac{\nu\sigma_y}{E} \quad (6.8)$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \frac{\nu\sigma_x}{E} \quad (6.9)$$

Đối với ứng suất tiếp hay ứng suất trượt, định luật Hook được biểu diễn như sau:

$$\tau_{xy} = \mu\gamma_{xy} \quad (6.10)$$

$$\tau_{xz} = \mu\gamma_{xz} \quad (6.11)$$

$$\tau_{yz} = \mu\gamma_{yz} \quad (6.12)$$

Trong đó, μ là môđun trượt; τ_{xy} , τ_{xz} , τ_{yz} và γ_{xy} , γ_{xz} , γ_{yz} là các thành phần ứng suất tiếp và biến dạng trượt tương ứng trong các mặt (x, y) , (x, z) và (y, z) . Chú ý rằng chỉ số thứ hai còn cho biết phương của ứng suất trượt.

Trong trường hợp ứng suất đẳng hướng, các thành phần biến dạng và ứng suất theo các phương x và y có giá trị như nhau:

$$\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y \quad (6.13)$$

$$\sigma = \sigma_x = \sigma_y \quad (6.14)$$

Khi đó mối quan hệ giữa ứng suất và biến dạng trong màng mỏng có dạng:

$$\sigma = \left(\frac{E}{1-\nu} \right) \varepsilon \quad (6.15)$$

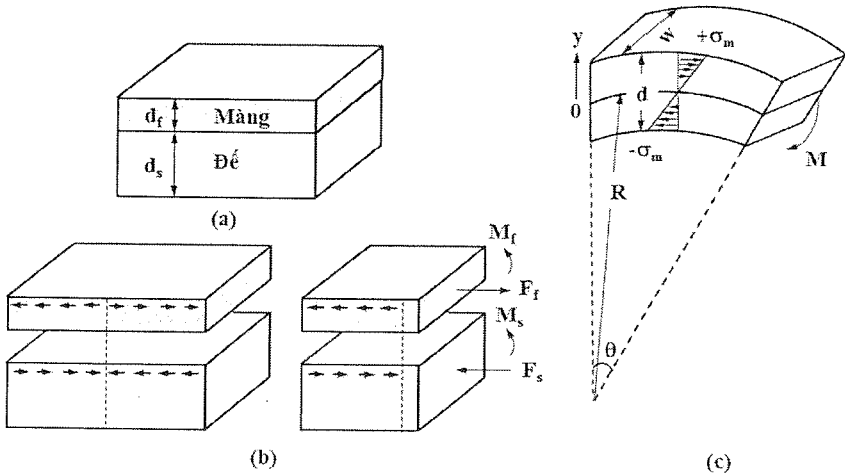
Trong biểu thức trên, tỷ số $E/(1-\nu)$ gọi là mô đun trục đôi.

Ngoài ra, trong trường hợp đẳng hướng, mối quan hệ giữa ba hệ số đàn hồi được thể hiện như trong biểu thức sau:

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (6.16)$$

6.1.2. Công thức Stoney

Xét hệ màng mỏng – đế được mô tả như trên hình 6.3. Do các yếu tố như sự khác biệt hằng số mạng, sự khác biệt hệ số giãn nở nhiệt, các hiệu ứng trong quá trình lắng đọng tạo màng, trong vùng phân biên giữa màng và đế xuất hiện lực tương tác. Tương tác giữa màng và đế ở vùng phân biên có thể được biểu diễn thông qua lực và mômen lực: F_f và M_f trong màng mỏng, F_s và M_s trong đế, với $F_f = F_s$.



Hình 6.3. Ứng suất trong hệ màng – đế:

- (a) Sơ đồ cấu trúc hệ màng – đế; (b) Sơ đồ cấu trúc khối tự do của màng và đế chịu sự tác dụng của lực liên tương tác và mômen lực gây uốn cong; (c) Sơ đồ cấu trúc của thanh dầm uốn cong đàn hồi dưới tác dụng của mômen lực.

Lực F_f tác dụng đồng nhất lên tiết diện màng ($d_f w$) gây ra ứng suất trong màng, d_f và w là chiều dày và bề rộng của màng. Các mômen lực gây ra sự uốn cong của hệ màng – đế.

Điều kiện để giữ cân bằng cơ học, mômen lực tổng cộng ở vùng phân biên phải bị triệt tiêu trong tiết diện của hệ màng – đế. Điều kiện đó được mô tả như trong biểu thức sau:

$$\left[\frac{(d_f + d_s)}{2} \right] F_f = M_f + M_s \quad (6.17)$$

Trong đó, d_s và d_f là bề dày của màng mỏng và đế.

Xét thanh dầm độc lập bị uốn cong bởi mômen lực M (hình 6.3c). Trong trường hợp này, biến dạng các phần của thanh dầm gây bởi ứng suất kéo và ứng suất nén tỷ lệ với khoảng cách tính từ mặt trung tâm. Mặt trung tâm là mặt không bị biến dạng. Khi đó, phân bố ứng suất cho thấy ứng suất thay đổi tuyến tính qua mặt tiết diện từ giá trị ứng suất kéo cực đại $+\sigma_m$ đến giá trị ứng suất nén cực đại $-\sigma_m$ ở các bề mặt bên ngoài của thanh dầm. Trong trường hợp này, định luật Hook được biểu diễn như sau:

$$\sigma_m = E \left[\frac{(R \pm d/2)\theta - R\theta}{R\theta} \right] = \pm \frac{Ed}{2R} \quad (6.18)$$

Trong đó, R là bán kính cong, d là bề dày và θ là góc chứa thanh dầm.

Mômen lực gây uốn cong thanh dầm được xác định như trong biểu thức sau:

$$M = 2 \int_0^{d/2} \sigma_m w \left(\frac{y}{d/2} \right) y dy = \frac{\sigma_m d^2 w}{6} = \frac{Ed^3 w}{12R} \quad (6.19)$$

Từ kết quả tính toán trên, ta có các biểu thức đối với mômen lực tác dụng lên màng mỏng, M_f , và mômen lực tác dụng lên đế, M_s :

$$M_f = \frac{E_f d_f^3 w}{12R} \quad (6.20)$$

$$M_s = \frac{E_s d_s^3 w}{12R} \quad (6.21)$$

Thay các biểu thức (6.20) và (6.21) vào biểu thức (6.17), ta có:

$$\left[\frac{(d_f + d_s)}{2} \right] F_f = \frac{w}{12R} \left[\left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) d_f^3 + \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \right) d_s^3 \right] \quad (6.22)$$

Trong biểu thức trên, ta cần lưu ý rằng do tính đến điều kiện ứng suất trục đôi nên E_f được thay bằng $E_f/(1-\nu_f)$ và E_s được thay bằng $E_s/(1-\nu_s)$.

Do $d_s \gg d_f$, ứng suất của màng σ_f được xác định gần đúng như trong biểu thức sau:

$$\sigma_f = \frac{F_f}{d_f w} = \frac{1}{6R} \frac{E_s d_s^2}{(1-\nu_s) d_f} \quad (6.23)$$

Công thức trên gọi là công thức Stoney, trong đó ứng suất của màng mỏng tỷ lệ nghịch với bán kính cong R .

6.1.3. Ứng suất nhiệt

Ứng suất nhiệt trong màng mỏng hình thành trong điều kiện lắng đọng tạo màng ở nhiệt độ cao hoặc màng được nung ủ. Ứng suất nhiệt thường không thể loại trừ được do tồn tại sự khác biệt hệ số giãn nở nhiệt của màng mỏng và đế.

Xét hệ màng mỏng – đế cứng ở điều kiện nhiệt độ cao được làm nguội xuống nhiệt độ phòng. Khi đó, kích thước của đế bị thu nhỏ lại là không đáng kể. Ngược lại, kích thước của màng mỏng giảm mạnh, khi hệ được làm nguội.

Ứng suất nhiệt tỷ lệ thuận với độ chênh nhiệt độ:

$$\sigma = E\alpha(T - T_0) \quad (6.24)$$

Trong đó, α là hệ số giãn nở nhiệt của vật liệu.

Xét hệ màng mỏng – đế trong trường hợp nhiệt độ thay đổi trong khoảng giá trị $\Delta T = T - T_0$. Khi đó, biến dạng của màng ε_f và đế ε_s được xác định như sau:

$$\varepsilon_f = \alpha_f \Delta T + F_f(1 - \nu_f) / E_f d_f w \quad (6.25)$$

$$\varepsilon_s = \alpha_s \Delta T - F_f(1 - \nu_s) / E_s d_s w \quad (6.26)$$

Trong đó, α_f và α_s là hệ số giãn nở nhiệt tương ứng của màng mỏng và đế.

Từ điều kiện $\varepsilon_f = \varepsilon_s$, lực gây ứng suất nhiệt được xác định như trong biểu thức sau:

$$F_f = \frac{w(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T}{(1 - \nu_f) / d_f E_f + (1 - \nu_s) / d_s E_s} \quad (6.27)$$

Nếu $d_s E_s / (1 - \nu_s) \gg d_f E_f / (1 - \nu_f)$, ứng suất nhiệt trong màng mỏng có dạng:

$$\sigma_f(T) = \frac{F_s}{d_f w} = \frac{(\alpha_s - \alpha_f)\Delta T E_f}{1 - \nu_f} \quad (6.28)$$

Dấu của ứng suất được định dạng tùy thuộc vào sự thay đổi kích thước của hệ màng – đế. Màng mỏng được chế tạo ở nhiệt độ cao sẽ bị nén ở nhiệt độ phòng ($\Delta T < 0$), nếu $\alpha_s > \alpha_f$. Trong trường hợp này, đế bị co lại mạnh hơn màng.

Từ biểu thức (6.23) và (6.28), ta nhận được biểu thức xác định bán kính cong:

$$\frac{1}{R} = \frac{6E_f(1 - \nu_s)d_f}{E_s(1 - \nu_f)d_s^2} (\alpha_s - \alpha_f)\Delta T \quad (6.29)$$

Đây là công thức Stoney cho trường hợp ứng suất gây bởi hiệu ứng giãn nở nhiệt.

Mặt khác, bán kính cong liên quan với đạo hàm bậc hai đối với chuyển vị của thanh dầm:

$$\frac{1}{R} = \frac{d^2 y(x)}{dx^2} \quad (6.30)$$

Sau khi tích phân ta có biểu thức:

$$y(x) = \frac{x^2}{2R} \quad (6.31)$$

Trong trường hợp thanh dầm có chiều dài l , nếu chuyển vị đối với đầu tự do của thanh dầm là δ , khi đó ta có:

$$\delta = \frac{l^2}{2R} \quad (6.32)$$

Công thức Stoney đối với trường hợp thanh dầm này có dạng:

$$\sigma_f = \frac{\delta E_s d_s^2}{3l^2 (1 - \nu_s) d_f} \quad (6.33)$$

6.1.4. Một số lý thuyết về ứng suất nội

Theo lý thuyết của Buckel, các yếu tố gây ra ứng suất nội bao gồm:

- Sự khác biệt về hệ số giãn nở nhiệt giữa màng và đế.
- Sự khác biệt về hằng số mạng giữa đế đơn tinh thể và màng mỏng trong quá trình tạo màng.
- Sự thay đổi khoảng cách giữa các nguyên tử theo kích thước màng.
- Quá trình tái kết tinh.
- Các sai hỏng rỗng vi mô và sai hỏng lệch mạng.
- Các quá trình chuyển pha.

Trong mô hình Klokholm & Berry, ứng suất được hình thành do quá trình ủ nhiệt và sự co lại của pha vô định hình nằm bên dưới bề mặt của màng đang lớn lên. Độ lớn của ứng suất liên quan đến mức độ mất trật tự của lớp nguyên tử bề mặt trước khi nó bị phủ bởi lớp nguyên tử lắng đọng tiếp theo. Nếu tốc độ lớn lên của màng mỏng là $\dot{G}$ (số đơn lớp nguyên tử/giây), thời gian trung bình tồn tại trên bề mặt màng của các nguyên tử sẽ là $\dot{G}^{-1}$. Trong khoảng thời gian đó, chuyển động nhiệt của các nguyên tử sẽ làm tăng cường quá trình tái kết tinh của bề mặt màng. Quá trình đó xảy ra với tốc độ r :

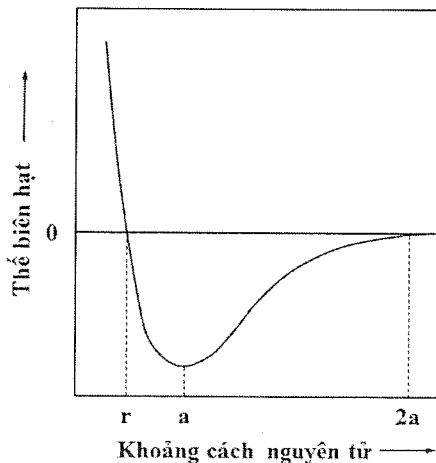
$$r = \nu_0 e^{-E_r/RT_s} \quad (6.34)$$

Trong đó, ν_0 là tần số dao động của nguyên tử, E_r là năng lượng hoạt hóa và T_s là nhiệt độ đế.

Ứng suất hình thành trong quá trình lớn lên của màng có giá trị lớn ở điều kiện $\dot{G} > r$. Ngược lại, trong trường hợp $\dot{G} < r$, ứng suất hình thành trong quá trình lớn lên của màng có giá trị nhỏ. Trong trường hợp chuyển tiếp giữa hai chế độ trên, ta có $\dot{G} = r$.

Theo lý thuyết của Hoffman, sự hình thành ứng suất là do sự liên kết các hạt đơn tinh thể trong quá trình hình thành biên hạt. Trong quá trình lắng đọng tạo màng, các hạt đơn tinh thể phát triển lớn lên cho đến khi hình thành khe hẹp/biên hạt giữa chúng. Lực liên tương tác qua khe hẹp đó gây ra quá trình hồi phục cưỡng bức của lớp bên trên bề mặt hạt tinh thể. Sự hồi phục cưỡng bức là do các hạt tinh thể dính bám với bề mặt đế và là kết quả của sự biến dạng. Năng lượng liên tương tác giữa các hạt tinh thể được biểu diễn như trên hình 6.4. Ở khoảng cách cân bằng a , năng lượng tự do bề mặt γ_s của hai hạt tinh thể được thay bằng năng lượng biên hạt γ_{gb} . Trong trường hợp biên hạt góc lớn, năng lượng biên hạt tỷ lệ với năng lượng tự do bề mặt của hạt tinh thể:

$$\gamma_{gb} \approx \frac{1}{3} \gamma_s \quad (6.35)$$



Hình 6.4. Thế biên hạt phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nguyên tử.

Khi đó, sự khác biệt giữa năng lượng bề mặt của hai hạt tinh thể và năng lượng biên hạt có dạng:

$$2\gamma_s - \gamma_{gb} \approx \frac{5}{3} \gamma_s \quad (6.36)$$

Sự khác biệt năng lượng đó đặc trưng cho độ sâu hố thế năng tại vị trí a . Trong quá trình lớn lên của màng, các nguyên tử sẽ chiếm các vị trí trong khoảng từ r

(bán kính vùng lõi) đến $2a$ (khoảng cách lân cận nhỏ nhất) với xác suất như nhau. Trong khoảng phân bố đó, hệ có năng lượng thấp. Một nguyên tử lắng đọng trong khoảng từ $r \div a$ có xu hướng làm giãn nở màng, nhằm có thể chiếm vị trí thích hợp nhất tại a .

Tương tự, các nguyên tử lắng đọng trong vùng từ $a \div 2a$ sẽ gây ra sự thu nhỏ kích thước của màng. Do sự phân bố không đối xứng của hồ thế năng, sự co lại của màng so với để chiếm ưu thế dẫn tới hình thành ứng suất kéo trong màng mỏng. Trong trường hợp này, ứng suất của màng được mô tả như trong biểu thức sau:

$$\sigma = \frac{EP\Delta}{1 - \nu \bar{d}_c} \quad (6.37)$$

Trong đó, $\bar{d}_c$ là kích thước hạt tinh thể, P là hệ số xếp chặt của màng và Δ là độ dài hồi phục cường bức, được xác định từ thế liên tương tác giữa các nguyên tử. Tỷ số $\Delta / \bar{d}_c$ được gọi là biến dạng hiệu dụng.

6.2. CÁC VẤN ĐỀ CƠ BẢN TRONG CÔNG NGHỆ VI CƠ BỀ MẶT

Các vấn đề liên quan đến công nghệ vi cơ bề mặt như quy trình cơ bản với các bước công nghệ chính, vấn đề dính của các phần tử linh kiện với bề mặt đế và một số trường hợp đặc biệt của công nghệ này sẽ được trình bày trong phần tiếp theo dưới đây.

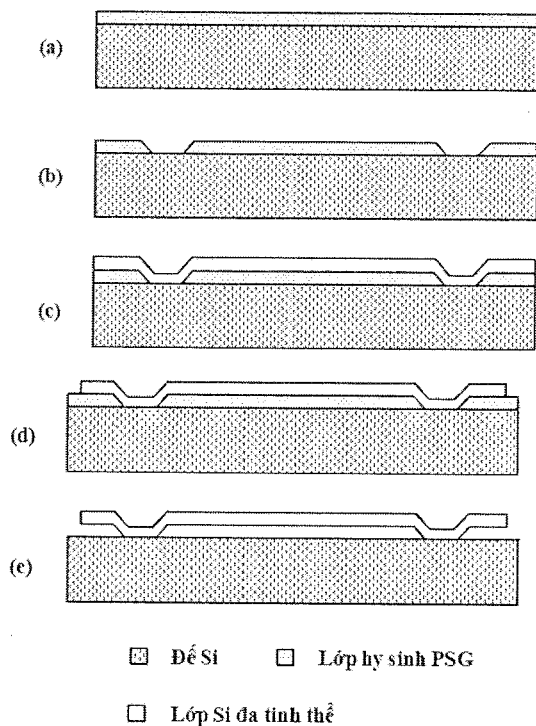
6.2.1. Giới thiệu quy trình cơ bản của công nghệ vi cơ bề mặt

Các bước chính trong công nghệ vi cơ bề mặt để tạo cấu trúc dầm treo tự do Si đa tinh thể được mô tả trên hình 6.5.

Trong bước đầu tiên, lớp hy sinh (sacrificial layer) hay còn gọi là lớp nền được phủ lên đế silic. Lớp vật liệu thủy tinh phosphosilicate (PSG) được lắng đọng trên đế bằng phương pháp LPCVD thường được lựa chọn là lớp hy sinh, vì nó có thể khắc tẩy bỏ trong dung dịch HF với tốc độ nhanh hơn nhiều so với lớp SiO_2 .

Để đạt được tốc độ khắc đồng nhất, lớp PSG cần được tăng cường mật độ trên cơ sở nung ủ mẫu trong vùng nhiệt độ $950 \div 1100^\circ\text{C}$. Trong bước tiếp theo, kỹ thuật quang khắc và kỹ thuật khắc ướt được thực hiện để tạo cấu trúc trong lớp hy sinh. Khi đó, cửa sổ được hình thành trong lớp hy sinh. Sau bước quang khắc truyền ảnh lên lớp hy sinh, lớp vật liệu cấu trúc như silic đa tinh thể, kim loại hoặc điện môi được lắng đọng lên lớp hy sinh. Để giảm thiểu ứng suất dư trong lớp linh kiện do sự khác biệt về hệ số giãn nở nhiệt giữa lớp đó và đế, mẫu được ủ trong lò nung điện trở hoặc lò nung nhiệt nhanh (RTA). Trong trường hợp đối với lớp silic đa tinh thể, quá trình ủ được thực hiện trong môi trường khí N_2 ở nhiệt độ 1050°C và trong khoảng 1 giờ.

Trong bước tiếp theo, lớp linh kiện được định dạng trên cơ sở kỹ thuật quang khắc và kỹ thuật khắc khô trong môi trường plasma khí phản ứng $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ hoặc $\text{CF}_3\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$. Bước cuối cùng, cấu trúc vi cơ treo tự do được tạo ra trên cơ sở tẩy bỏ lớp hy sinh bằng kỹ thuật khắc ướt chọn lọc trong dung dịch HF.



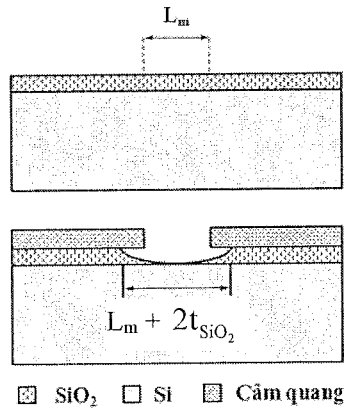
Hình 6.5. Sơ đồ quy trình công nghệ vi cơ bề mặt:
 (a) Tạo lớp hy sinh PSG; (b) Khắc lớp hy sinh; (c) Tạo lớp linh kiện silic đa tinh thể;
 (d) Khắc lớp silic đa tinh thể; (e) Khắc loại bỏ lớp hy sinh.

6.2.2. Các bước chính trong công nghệ vi cơ bề mặt

a) Tạo lớp đệm SiO_2 / lớp cách điện

Trong công nghệ vi cơ bề mặt, đế silic loại n^+ thường được sử dụng. Bước đầu tiên trong công nghệ vi cơ bề mặt liên quan đến việc thụ động hóa bề mặt để trên cơ sở phủ lớp silicon nitride (bề dày cỡ $0,15 \mu\text{m}$ bằng phương pháp LPCVD) hoặc lớp SiO_2 (bề dày cỡ $0,5 \mu\text{m}$ bằng phương pháp oxy hóa nhiệt). Để tạo cửa sổ cho chân điện cực tiếp xúc với đế, quá trình truyền ảnh cấu trúc lên lớp SiO_2 được thực hiện trên cơ sở kỹ thuật quang khắc và kỹ thuật khắc ướt đẳng hướng (hình 6.6).

Lớp SiO_2 được khắc đẳng hướng trong dung dịch HF đậm (BHF). Hỗn hợp dung dịch gồm năm phần NH_4F và một phần HF đậm đặc. Chú ý rằng, dung dịch HF tương tác hóa học khá mạnh với chất cảm quang. Tốc độ khắc SiO_2 trong dung dịch trên có giá trị cỡ 100 nm/phút . Quá trình khắc lớp ôxit có thể được theo dõi bằng cách quan sát quang học qua sự thay đổi màu của mẫu hoặc qua hiệu ứng ưa nước của lớp SiO_2 và kỵ nước của đế Si.



Hình 6.6. Hốc chân điện cực trên đế Si được chế tạo bằng kỹ thuật khắc ướt lớp SiO₂.

Do tính đẳng hướng của quá trình khắc ướt hóa học, kích thước của cấu trúc trong lớp SiO₂ sẽ bị mở rộng do hiện tượng khắc ngang:

$$L_{SiO_2} = L_R + 2t_{SiO_2} \quad (6.38)$$

Trong đó: L_{SiO_2} và L_R là kích thước tương ứng của cửa sổ mở trong lớp cảm quang và của cửa sổ trong lớp SiO₂; t_{SiO_2} là bề dày lớp ôxit.

Sau quá trình khắc đẳng hướng, lớp cảm quang được tẩy bỏ trong dung dịch Piranha. Để tẩy bỏ lớp ôxit SiO₂ hình thành do dung dịch piranha, mẫu được nhúng vào dung dịch HF.

Quá trình mở cửa sổ trong lớp SiO₂ cũng có thể thực hiện bằng kỹ thuật khắc khô trong môi trường plasma của khí phản ứng như CF₄ + H₂. Kỹ thuật này có thể hạn chế ảnh hưởng của quá trình khắc ngang, nhưng đòi hỏi thời gian thực hiện công nghệ dài hơn.

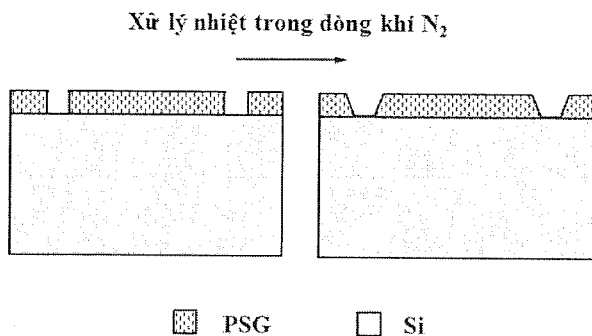
b) Tạo lớp hy sinh

Lớp thủy tinh phosphosilicate (PSG) được chế tạo bằng phương pháp LPCVD thường được lựa chọn để làm lớp hy sinh. Pha tạp phospho vào vật liệu SiO₂ sẽ làm tăng cường tốc độ khắc trong dung dịch BHF. Lớp vật liệu PSG thường có tốc độ khắc không đồng đều, vì vậy cần được tăng cường mật độ bằng cách xử lý nung nhiệt trong môi trường oxy ở nhiệt độ cỡ 950 °C với khoảng thời gian từ 30 ÷ 60 phút. Tốc độ khắc trong dung dịch BHF thể hiện độ lớn của mật độ màng.

Quá trình khắc tạo cửa sổ trong lớp PSG sẽ dừng ở lớp đệm cách điện, Si₃N₄ hoặc SiO₂. Lớp cách điện đó còn đóng vai trò là lớp thụ động của linh kiện.

Mặt biên của cửa sổ khắc trong lớp hy sinh cần có dạng hình nêm (tapered) để giảm thiểu vấn đề phù bậc đối với lớp vật liệu cấu trúc ở bước tiếp theo. Cấu trúc dạng

hình nôm của mặt biên cửa sổ được thực hiện nhờ tối ưu hóa điều kiện khắc khô plasma hoặc tạo ra gradient của tốc độ khắc hay quá trình xử lý nhiệt trong môi trường khí (N_2) (reflow) đối với lớp hy sinh đã được khắc (hình 6.7). Trong quá trình xử lý nhiệt, lớp hy sinh PSG sau khi được khắc khô được nung ủ trong dòng khí N_2 ở nhiệt độ cao cỡ $850 \div 900^\circ C$. Quá trình xử lý nhiệt đó sẽ làm nhẵn các mặt biên của hốc khắc.



Hình 6.7. Tạo mặt biên dạng nôm của hốc khắc trong lớp PSG bằng kỹ thuật xử lý nhiệt trong dòng khí N_2 .

c) Tạo lớp linh kiện

Để phủ lớp vật liệu linh kiện lên lớp hy sinh, kỹ thuật lắng đọng pha hơi hóa học thường được sử dụng. Trong trường hợp kỹ thuật lắng đọng pha hơi vật lý, phương pháp phún xạ được sử dụng nhằm làm tăng cường chất lượng phủ bậc. Mặt khác, cấu hình cửa sổ mở trong lớp hy sinh có mặt biên dạng hình nôm cần được tạo ra tại thời điểm trước quá trình lắng đọng tạo màng linh kiện.

Vật liệu silic đa tinh thể thường được sử dụng để tạo lớp linh kiện trong công nghệ vi cơ bề mặt. Lớp silic đa tinh thể được chế tạo bằng phương pháp LPCVD trong điều kiện áp suất thấp cỡ $25 \div 150$ Pa và nhiệt độ cỡ $600^\circ C$. Để tạo lớp silic đa tinh thể, khí phản ứng silan được nhiệt phân như trong phản ứng sau:



Trong điều kiện công nghệ $T = 605^\circ C$, $P = 550$ mTorr (73 Pa) và lưu lượng dòng khí SiH_4 là 125 sccm, tốc độ lắng đọng tạo màng silic đa tinh thể có giá trị cỡ 100 Å/phút. Trong một số trường hợp, khí silan được pha loãng với $70 \div 80\% N_2$. Để tạo màng silic đa tinh thể có hạt mịn, nhiệt độ để thường có giá trị trong khoảng $570 \div 580^\circ C$. Ngược lại, để tạo màng silic đa tinh thể có hạt thô hơn, nhiệt độ để được giữ trong khoảng $620 \div 650^\circ C$. Để giảm thiểu ứng suất dư, gây bởi sự khác biệt hệ số giãn nở nhiệt, màng mỏng silic đa tinh thể cần được ủ nhiệt ở nhiệt độ $1050^\circ C$ trong môi trường khí N_2 .

Để tạo màng silic đa tinh thể có khả năng dẫn điện tốt, quá trình pha tạp cần được thực hiện trên cơ sở đồng thời đưa khí chứa tạp chất cùng với khí silan vào buồng phản ứng hoặc từ nguồn tạp rắn hay bằng phương pháp cấy ion.

Trong trường hợp pha tạp từ pha khí, nồng độ tạp chất có thể khống chế trong khoảng giá trị $10^{19} \div 10^{21}$ nguyên tử/cm³. Quá trình pha tạp đồng thời từ pha khí có thể ảnh hưởng mạnh tới tốc độ tạo màng silic đa tinh thể. Các nghiên cứu cho thấy tốc độ tạo màng silic đa tinh thể giảm xuống cỡ 25 lần trong trường hợp pha tạp P hoặc As. Để hạn chế hiện tượng giảm tốc độ tạo màng, tỷ lệ giữa lượng khí phosphine và khí silan cần có giá trị cỡ 1/3. Ngược lại với pha tạp P và As, quá trình pha tạp B sẽ làm tăng cường tốc độ tạo màng silic đa tinh thể. Sự hiện diện của nguyên tử tạp chất B sẽ làm tăng khả năng hấp thụ silan, dẫn tới làm tăng tốc độ tạo màng silic đa tinh thể.

Silic đa tinh thể được pha tạp bằng cách đặt tấm silic đa tinh thể chứa tạp chất giữa hai tấm silic đa tinh thể chưa pha tạp. Ở điều kiện ủ nhiệt trong môi trường khí N₂ ở nhiệt độ cỡ 1050 °C trong khoảng thời gian một giờ, các phiến silic đa tinh thể được pha tạp nhờ quá trình khuếch tán của các nguyên tử tạp từ hai phía bề mặt của phiến chứa tạp chất. Trong trường hợp này, silic đa tinh thể thường có ứng suất nén, dẫn tới màng silic đa tinh thể bị uốn cong lên.

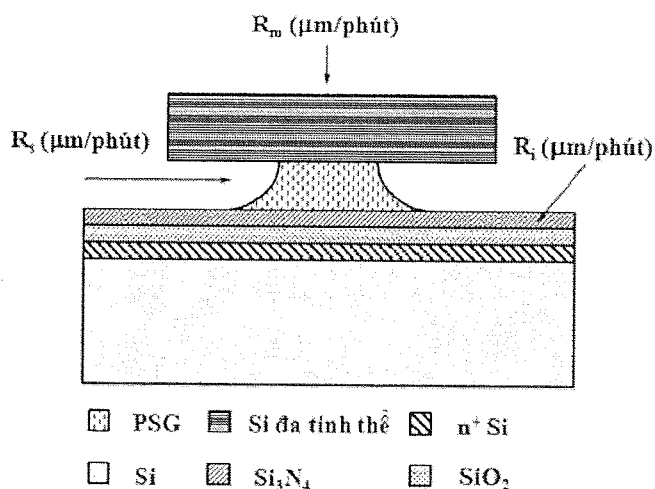
Màng silic đa tinh thể cũng có thể được pha tạp bằng phương pháp cấy ion. Trong trường hợp này, các ion tạp có năng lượng cao được đưa vào trong màng có thể gây ra ứng suất kéo. Khi đó, màng silic đa tinh thể bị uốn cong xuống.

Ngoài vật liệu silic đa tinh thể, một số loại vật liệu khác đã được sử dụng làm vật liệu cấu trúc trong công nghệ vi cơ bề mặt như Si₃N₄, Polyimide, SiC, α -Si:H, Ni, W, Al,...

Màng SiC đa tinh thể thường được tạo trên đế silic có phủ lớp silic đa tinh thể bằng phương pháp APCVD. Trong trường hợp này, lớp silic đa tinh thể được sử dụng như lớp vật liệu hy sinh. Vật liệu SiC đa tinh thể được sử dụng với chức năng là lớp linh kiện, đối với linh kiện MEMS làm việc ở nhiệt độ cao hoặc trong các môi trường khắc nghiệt. Mặt khác, vật liệu SiC đa tinh thể cũng được sử dụng để tạo cấu trúc chuyển động có hệ số ma sát nhỏ.

d) Khắc chọn lọc tẩy bỏ lớp hy sinh

Để chế tạo các cấu trúc vi cơ có khả năng dịch chuyển tự do, lớp hy sinh hay lớp đệm cần được tẩy bỏ (hình 6.8). Sau quá trình khắc lớp linh kiện silic đa tinh thể bằng kỹ thuật khắc khô DRIE trong môi trường khí phản ứng như SF₆, mẫu được xử lý khắc ướt trong dung dịch BHF nhằm loại bỏ lớp hy sinh PSG. Thông thường, lớp hy sinh có chiều dài cỡ $1 \div 2000$ μ m và bề dày có giá trị trong khoảng $0,1 \div 5$ μ m. Tốc độ khắc lớp hy sinh R_s cần có giá trị lớn hơn tốc độ khắc của lớp cấu trúc R_m và tốc độ khắc của lớp cách điện R_i.



Hình 6.8. Tạo mặt biên dạng nôm của hốc khắc trong lớp PSG bằng kỹ thuật xử lý nhiệt trong dòng khí N_2 .

Để có thể khắc ngang nhằm loại bỏ lớp hy sinh, chỉ có phương pháp khắc hóa ướt là thích hợp. Quá trình khắc đối với cấu trúc khe hẹp và có một diện tích lớn trong dung dịch BHF có thể phải thực hiện trong khoảng thời gian kéo dài nhiều giờ. Để giảm thời gian khắc, một số dạng cấu trúc đặc biệt cần được bổ sung cho cấu trúc linh kiện để tạo điều kiện thuận lợi cho dung dịch có thể tiếp cận nhiều hơn với lớp hy sinh. Trong thực tế, để giải quyết vấn đề trên, các cấu trúc thanh dầm hay khối gia trọng cần được đục lỗ trong quá trình khắc lớp linh kiện. Mặt khác, để giảm thời gian khắc lớp hy sinh, bề dày của lớp đó cần có giá trị đủ lớn. Pha tạp cũng là một giải pháp cần được tính đến do tốc độ khắc lớp hy sinh PSG tăng tuyến tính với nồng độ tạp chất.

Độ chọn lọc trong quá trình khắc ướt đối với silic đa tinh thể, lớp hy sinh và lớp cách điện cũng cần được quan tâm trong công nghệ vi cơ bề mặt. Các nghiên cứu cho thấy, để silic hay lớp silic đa tinh thể pha tạp mạnh bởi P cũng bị tương tác hóa học trong dung dịch BHF. Lớp Si_3N_4 được chế tạo bằng kỹ thuật LPCVD sẽ khắc với tốc độ chậm hơn trong dung dịch HF so với lớp SiO_2 nên thường được sử dụng làm lớp cách điện. Tốc độ khắc của lớp SiO_2 trong dung dịch 1:1 HF:H₂O và dung dịch 1:1HF:HCl có giá trị tương ứng là 617 nm/phút và 330 nm/phút. Đối với lớp Si_3N_4 , tốc độ khắc trong dung dịch 1:1 HF:H₂O và dung dịch 1:1 HF:HCl có giá trị tương ứng là 2 nm/phút và 3,6 nm/phút. Tốc độ khắc trong dung dịch 1:1 HF:HCl của một số loại vật liệu ôxit hy sinh được trình bày trong bảng 6.1.

Các vật liệu hy sinh ôxit trong thực tế thường được tẩy bỏ trong hơi HF. Phương pháp này có ưu điểm là hạn chế được ảnh hưởng của hiện tượng dính của các phần tử cấu trúc linh kiện với đế.

Bảng 6.1. Tốc độ khắc của một số loại ôxit trong dung dịch 1:1 HF:HCl.

<i>Màng ôxit</i>	<i>Tốc độ khắc ngang (Å/phút)</i>
1. CVD SiO ₂ (Ủ nhiệt ở T = 1050 °C và t = 30 phút)	6.170
2. CVD SiO ₂ pha tạp P (Nồng độ 8.10 ¹⁵ /cm ³)	8.330
3. Phosphosilicate (PSG)	11.330
4. Borophosphosilicate (BPSG)	41.670

Nghiên cứu cơ chế quá trình khắc vật liệu ôxit cho thấy, có sự chuyển từ quá trình khắc bị khống chế bởi phản ứng hóa học sang quá trình khắc bị khống chế bởi sự khuếch tán đối với các cấu trúc có kênh với kích thước dài.

Bảng 6.2. Tổ hợp của hệ vật liệu cấu trúc, vật liệu hy sinh và dung dịch khắc/loại kỹ thuật khắc được sử dụng trong công nghệ vi cơ bề mặt.

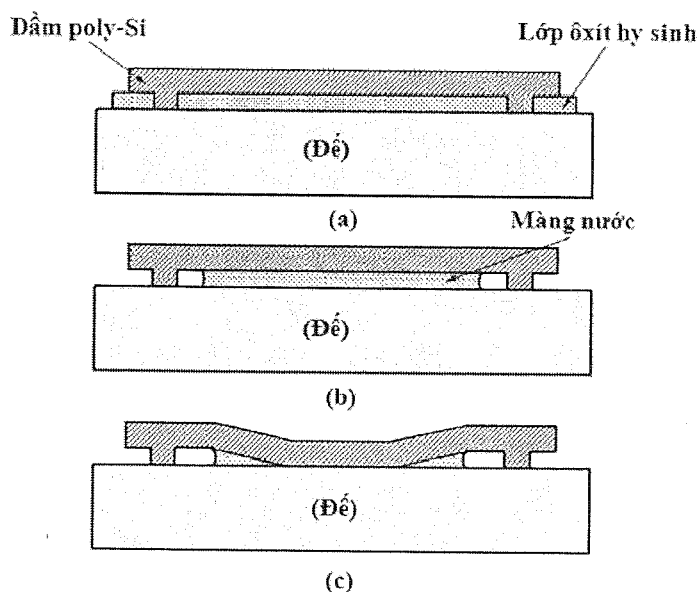
<i>Dung dịch khắc</i>	<i>Lớp đệm/lớp cách điện</i>	<i>Lớp hy sinh</i>	<i>Lớp linh kiện</i>
BHF (5:1, NH ₄ F:HF)	LPCVD Si ₃ N ₄ /SiO ₂ nhiệt	PSG	Poly-Si
RIE; khí CHF ₃	LPCVD Si ₃ N ₄	LPCVD SiO ₂	CVD W
KOH	LPCVD Si ₃ N ₄ /SiO ₂ nhiệt	Poly-Si	Si ₃ N ₄
Ferric chloride	SiO ₂ nhiệt	Cu	Polyimide
HF	LPCVD Si ₃ N ₄ /SiO ₂ nhiệt	PSG	Polyimide
Ammonium iodide	SiO ₂ nhiệt	Au	Ti
EDP	SiO ₂ nhiệt	Poly-Si	SiO ₂

Sau khi kết thúc quá trình khắc, mẫu được rửa và sấy khô. Để tạo lớp thụ động ôxit trên bề mặt lớp silic đa tinh thể, mẫu thường được nhúng trong dung dịch 30% H₂O₂.

Trong công nghệ vi cơ bề mặt, sự kết hợp giữa các vật liệu cấu trúc, vật liệu hy sinh và loại kỹ thuật khắc/dung dịch khắc đã được quan tâm (bảng 6.2). Trong trường hợp màng silic đa tinh thể được sử dụng làm lớp hy sinh (sử dụng trong chế tạo cảm biến dao động của hãng Nissan Moto), dung dịch khắc được sử dụng là KOH. Trong trường hợp này, vật liệu cấu trúc là màng silic đa tinh thể được kẹp giữa bởi hai lớp vật liệu Si_3N_4 . Để khắc lớp vật liệu silic đa tinh thể, hỗn hợp dung dịch HNO_3 và BHF thường được sử dụng. Tuy nhiên, vật liệu silic đa tinh thể khắc trong dung dịch NR_4OH , R là gốc alkyl, sẽ có độ chọn lọc cao so với vật liệu SiO_2 và thủy tinh phosphosilicate.

e) Vấn đề dính của lớp linh kiện với đế

Trong công nghệ vi cơ bề mặt, cấu trúc lớp linh kiện silic đa tinh thể chuyển dịch tự do được hình thành nhờ tẩy bỏ lớp hy sinh trên cơ sở kỹ thuật khắc ướt.



Hình 6.9. Hiện tượng cấu trúc vi cơ bị kéo xuống bề mặt đế do sức căng bề mặt của nước trong quá trình sấy khô:

(a) Thanh dầm trước khi loại bỏ lớp hy sinh; (b) Thanh dầm sau khi loại bỏ lớp hy sinh nhưng chưa sấy khô; (c) Thanh dầm bị kéo tiếp xúc với đế do lực căng bề mặt trong quá trình sấy khô.

Tuy nhiên, một hạn chế của công nghệ này là hiện tượng dính lớp linh kiện với đế. Lớp linh kiện silic đa tinh thể với diện tích lớn thường có xu hướng dịch chuyển về phía đế do lực căng bề mặt của dung dịch khắc và dính chạm với bề mặt đế hoặc lớp cách điện trong bước rửa và sấy khô. Hiện tượng dính bề mặt có thể liên quan tới liên kết hydro hay sự nhiễm bẩn.

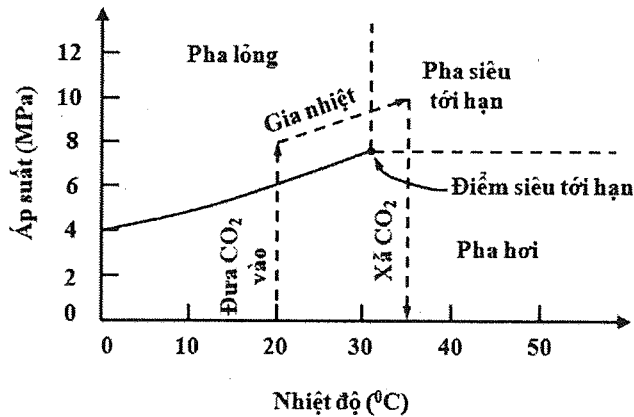
Như đã đề cập, bước cuối cùng trong công nghệ vi cơ bề mặt liên quan với công đoạn tẩy bỏ lớp hy sinh, thường là lớp ôxit đệm, rồi nhúng rửa trong nước khử ion và sấy trong bức xạ của đèn hồng ngoại. Khi mẫu được sấy khô, lực căng bề mặt của nước có xu hướng kéo các vi cấu trúc về phía đế. Dưới tác dụng của các lực như lực Van der Waals hay lực liên kết hydrô, lớp linh kiện được gắn kết chặt với bề mặt đế (hình 6.9). Khi đó, để tách lớp linh kiện khỏi bề mặt đế cần có một lực cơ học đủ lớn. Lực này có thể làm hỏng cấu trúc vi cơ.

Để giảm thiểu hiệu ứng dính bề mặt, một số giải pháp cơ học đã được đưa ra, chẳng hạn như việc thiết kế thêm các khối chặn ở những vùng thích hợp trên bề mặt lớp silic đa tinh thể hoặc tạo ra cấu trúc mặt khum ở rìa của lớp linh kiện. Để loại trừ hiệu ứng dính bề mặt, giải pháp sử dụng các cột chống polyme hy sinh đã được đưa ra. Trong giải pháp này, một phần của lớp hy sinh được thay thế bằng vật liệu đệm polyme. Vật liệu đệm polyme sẽ được giữ lại trong quá trình lớp hy sinh ôxit được khắc bỏ. Sau khi kết thúc quá trình loại bỏ lớp hy sinh, lớp đệm polyme sẽ ngăn cản hiện tượng dính cấu trúc linh kiện với đế trong quá trình bay hơi bằng sấy khô. Cuối cùng, quá trình khắc khô plasma ôxy được thực hiện nhằm loại bỏ vật liệu đệm polyme và giải phóng lớp linh kiện silic đa tinh thể.

Trong quá trình công nghệ, việc hạn chế hiện tượng tiếp xúc giữa lớp linh kiện và bề mặt đế là vấn đề được đặt ra. Tuy nhiên, trong môi trường chất lỏng, điều đó hoàn toàn không thể thực hiện được do hiệu ứng sức căng bề mặt lớn. Khi đó, giải pháp hạn chế hiện tượng dính bề mặt trên cơ sở giảm thiểu hiệu ứng sức căng bề mặt trong bước rửa mẫu được thực hiện sau quá trình tẩy bỏ lớp hy sinh đã được đặt ra. Để giảm sức căng bề mặt, mẫu có thể được rửa trong hỗn hợp dung dịch của nước khử ion với methanol.

Phương pháp sấy khô siêu tới hạn (supercritical drying) đã được nghiên cứu ứng dụng nhằm để hạn chế hiệu ứng dính lớp linh kiện với đế. Trong phương pháp này, mẫu sau khi rửa trong nước khử ion được nhúng trực tiếp vào trong dung dịch methanol. Mẫu được bao phủ bởi methanol, sau đó được đưa vào buồng làm việc chịu áp suất. Trong bước tiếp theo, chất lỏng CO₂ được đưa vào buồng với áp suất trong khoảng 7,5 ÷ 9 MPa. Hỗn hợp methanol và CO₂ lỏng được dẫn ra khỏi buồng làm việc từ phía dưới đáy buồng. Sau khoảng vài phút, trong buồng làm việc chỉ còn chứa CO₂ lỏng. Tiếp theo, buồng làm việc được gia nhiệt để nhiệt độ đạt giá trị cỡ 35 °C (hình 6.10). Khi đó, trạng thái của CO₂ vượt quá điểm tới hạn (31,1 °C và 7,39 MPa) và được phân bố trong vùng siêu tới hạn. Ở trạng thái siêu tới hạn, pha lỏng và pha khí cùng tồn tại.

Cuối cùng, CO₂ được xả ra bên ngoài. Khi áp suất trong buồng giảm mạnh, CO₂ trong buồng chuyển từ dòng siêu tới hạn sang dòng khí, nghĩa là chỉ còn tồn tại pha khí duy nhất. Chính trạng thái đó của CO₂ sẽ ngăn cản sự hình thành mặt cong của chất lỏng dẫn tới loại trừ hiện tượng dính lớp linh kiện với đế. Mẫu sau khi sấy khô được đưa ra khỏi buồng làm việc.



Hình 6.10. Giản đồ pha áp suất – nhiệt độ của CO₂ và các bước trong quá trình sấy khô siêu tới hạn.

6.3. MỘT SỐ TRƯỜNG HỢP ĐẶC BIỆT TRONG CÔNG NGHỆ VI CƠ BỀ MẶT

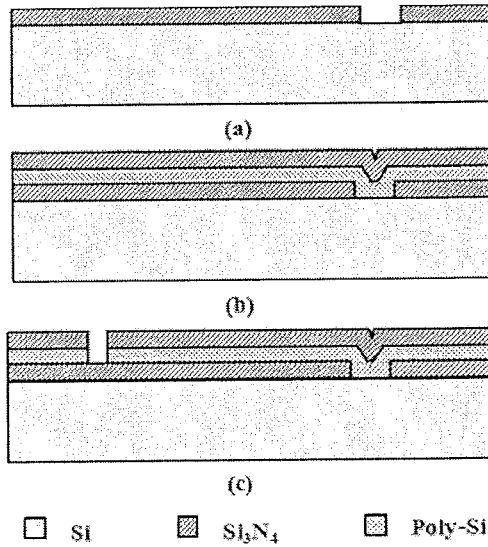
Một số trường hợp đặc biệt trong công nghệ vi cơ bề mặt như công nghệ vi cơ bề mặt sử dụng lớp silic xếp đa tinh thể, công nghệ vi cơ bề mặt trên cơ sở kỹ thuật vi đúc poly-Si và công nghệ vi cơ bề mặt sử dụng phiên SOI (silicon on insulator) sẽ được trình bày trong phần này.

6.3.1. Công nghệ vi cơ bề mặt sử dụng lớp Si xếp đa tinh thể

Trong công nghệ vi cơ bề mặt, màng silic xếp đa tinh thể đã được ứng dụng để chế tạo một số linh kiện MEMS, chẳng hạn như các cấu trúc hộp cộng hưởng.

Như đã đề cập đối với quá trình chế tạo silic xếp từ đế silic đơn tinh thể, kích thước của vi ống phụ thuộc vào mật độ dòng điện, loại pha tạp và nồng độ của dung dịch axit HF. Quá trình chuyển từ cơ chế hình thành các vi ống sang cơ chế đánh bóng điện được thực hiện trên cơ sở tăng mật độ dòng điện hoặc giảm nồng độ dung dịch HF. Các nghiên cứu cho thấy, silic xếp cũng có thể được chế tạo từ LPCVD Si đa tinh thể ở điều kiện công nghệ tương tự như đối với silic đơn tinh thể. Trong trường hợp này, các vi ống được hình thành ở vùng biên hạt của silic đa tinh thể.

Các bước công nghệ chuẩn bị đế, nhằm chế tạo màng mỏng silic xếp đa tinh thể được kẹp giữa hai lớp Si₃N₄, được biểu diễn trên hình 6.11. Đế sau khi được xử lý như trong quy trình công nghệ trên, được đặt vào trong hộp bằng Teflon nhằm giữ cho mặt đáy không bị dung dịch HF tác động. Hộp chứa đế được ngâm vào trong dung dịch điện phân HF. Điện cực được tạo ở mặt dưới của đế và được cấp một điện áp từ nguồn ngoài. Dung dịch HF có nồng độ trong khoảng 5 ÷ 49% được sử dụng làm chất điện phân. Mật độ dòng điện có thể thay đổi trong khoảng 0,1 ÷ 50 A/cm². Tốc độ hình thành silic xếp có thể đạt giá trị lớn nhất cỡ 15 μm/phút trong dung dịch HF 25%.



Hình 6.11. Sơ đồ quy trình chuẩn bị đế cho quá trình chế tạo lớp silic xốp đa tinh thể gồm các bước:
 (a) Tạo lớp CVD Si_3N_4 trên đế Si, quang khắc và khắc khô lớp Si_3N_4 ; (b) Tạo lớp CVD poly-Si và lớp CVD Si_3N_4 ; (c) Quang khắc và khắc khô lớp Si_3N_4 và lớp poly-Si.

Trong chế độ đánh bóng điện ở điều kiện mật độ dòng lớn, tốc độ khắc bị khống chế bởi quá trình khuếch tán. Trong chế độ phát triển silic xốp, quá trình khắc bị khống chế bởi động học phản ứng bề mặt.

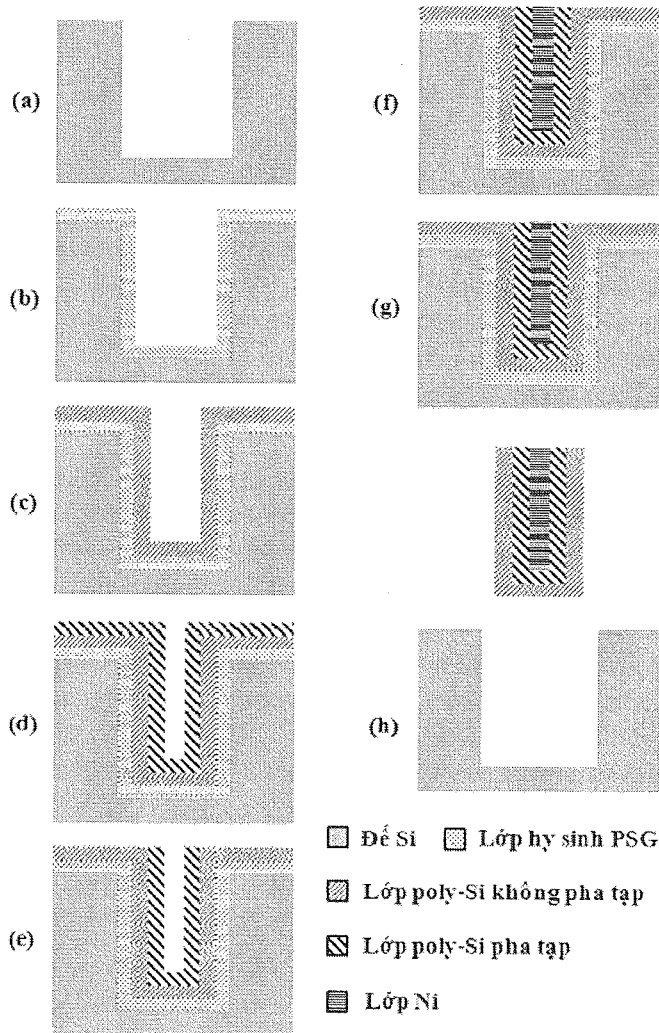
Sau khi silic xốp đa tinh thể được chế tạo, dung dịch HF có thể dẫn truyền qua các vi ống tới các vùng SiO_2 . Khi đó, HF có thể khắc lớp ôxit bên dưới để tạo ra các cấu trúc silic đa tinh thể treo tự do (freestanding poly-Si). Cấu trúc này thường được sử dụng để tạo vi hộp cộng hưởng chế tạo bằng kỹ thuật này có hệ số phẩm chất Q rất cao.

6.3.2. Kỹ thuật vi đúc poly-Si

Trên cơ sở phát triển công nghệ vi cơ bề mặt, một số vi cấu trúc MEMS với tỷ số cạnh (aspect ratio) cao được nghiên cứu chế tạo bằng kỹ thuật vi đúc poly-Si có quy trình công nghệ không đòi hỏi các bước lắp ráp các bộ phận được chế tạo trước đó (Keller, University of California). Kỹ thuật này bao gồm các bước:

- i. Khắc khô sâu tạo các vi rãnh trên đế silic.
- ii. Tạo lớp vật liệu hy sinh và lớp vật liệu linh kiện trong các vi rãnh bằng kỹ thuật CVD.
- iii. Giải phóng các cấu trúc linh kiện bằng kỹ thuật khắc loại bỏ lớp vật liệu hy sinh.

Như vậy, trên cơ sở kỹ thuật này, các vi cấu trúc MEMS có tỷ số phương khắc cao có thể được chế tạo thay vì phải sử dụng công nghệ LIGA. Quy trình công nghệ của kỹ thuật trên được trình bày trên hình 6.12.



Hình 6.12. Sơ đồ quy trình kỹ thuật vi đúc poly-Si:

- (a) Khắc khô sâu tạo vi rãnh/vi khuôn trong đế silic; (b) Tạo lớp ôxit hy sinh;
 (c) Tạo lớp poly-Si không pha tạp; (d) Tạo lớp poly-Si pha tạp; (e) Khắc tẩy bỏ lớp bề mặt; (f)
 Tạo lớp Ni bằng kỹ thuật mạ hóa học/mạ không điện; (g) Mài và đánh bóng bề mặt đến lớp ôxit;
 (h) Khắc ướt trong dung dịch HF để tẩy lớp hy sinh và lấy linh kiện ra khỏi vi rãnh/vi khuôn.

Trong bước đầu tiên, các vi rãnh sâu được tạo trong đế silic bằng kỹ thuật khắc khô sâu. Các vi rãnh có độ sâu bằng chiều cao của thanh dầm thiết kế và có giá trị

lớn nhất cỡ 100 μm , với tỷ số phương khắc cao cỡ bằng 10 (nếu chiều sâu của vi rãnh là 100 μm , chiều rộng nhỏ nhất của vi rãnh có giá trị bằng 10 μm). Các vi rãnh được khắc trong plasma Cl_2 ở điều kiện công nghệ: lưu lượng khí He và Cl_2 tương ứng bằng 200 sccm và 189 sccm; áp suất trong buồng phản ứng là 425 mTorr; công suất nguồn RF là 400 W. Trong điều kiện công nghệ đó, tốc độ khắc silic có giá trị cỡ 1 $\mu\text{m}/\text{phút}$. Lớp SiO_2 nhiệt hoặc lớp CVD SiO_2 có vai trò là lớp bảo vệ. Để khắc sâu xuống 20 μm trong đế Si, lớp bảo vệ SiO_2 cần có bề dày 1 μm . Trước khi tiến hành khắc trong plasma Cl_2 , bề mặt vùng mở cửa sổ trên đế silic cần được khắc trong plasma SF_6 trong khoảng 7 giây để loại bỏ lớp ôxit tự nhiên. Trong quá trình khắc sâu, bề mặt thành vi rãnh cần được thụ động hóa nhằm giữ cho thành vi rãnh thẳng đứng. Sau khi kết thúc quá trình khắc khô tạo rãnh, phiến được ngâm vào dung dịch axit để loại bỏ các chất dư. Trong trường hợp vi rãnh có độ sâu lớn hơn 100 μm , tiết diện của vi rãnh thường có dạng ellip do hiệu ứng khắc ngang có thể làm cho các vi cấu trúc được chế tạo khó lấy ra khỏi vi rãnh/khuôn. Để tạo nhẵn bề mặt của vi rãnh, phiến silic cần được khắc ướt đẳng hướng. Khắc tạo nhẵn bề mặt của vi rãnh cũng có thể thực hiện bằng cách ôxi hóa nhiệt phiến silic và sau đó lớp ôxit được khắc bỏ.

Trong bước thứ hai, lớp ôxit hy sinh PSG được chế tạo bằng kỹ thuật CVD ở điều kiện nhiệt độ 450 $^{\circ}\text{C}$. Lớp PSG sau khi chế tạo cần được xử lý nhiệt trong dòng khí N_2 ở nhiệt độ 1000 $^{\circ}\text{C}$ nhằm làm giảm độ gồ ghề bề mặt và làm tăng cường mật độ của lớp.

Trong bước thứ ba, lớp poly-silic không pha tạp được lắng đọng lên bề mặt các vi rãnh đã được phủ lớp ôxit hy sinh bằng phương pháp CVD. Lớp poly-silic không pha tạp có vai trò tạo ra các vùng cách điện trong linh kiện vi cơ. Lớp CVD poly-silic không pha tạp này được chế tạo ở điều kiện nhiệt độ 580 $^{\circ}\text{C}$, với lưu lượng dòng khí silan 100 sccm và áp suất buồng phản ứng 300 mTorr. Tốc độ tạo lớp poly-silic không pha tạp có giá trị cỡ 0,39 $\mu\text{m}/\text{giờ}$.

Trong bước thứ tư, lớp poly-silic pha tạp được lắng đọng lên bề mặt lớp poly-silic không pha tạp của các vi rãnh. Lớp poly-silic pha tạp có vai trò là lớp điện trở trong linh kiện chế tạo.

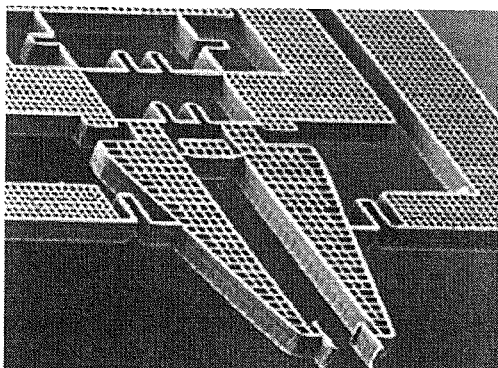
Để hạn chế sự khuếch tán của P từ lớp poly-silic pha tạp vào bề mặt của thanh dẫn không pha tạp, lớp phủ bề mặt chứa tạp chất được khắc tẩy bỏ trong bước thứ năm, trước khi tiến hành nung ủ lớp poly-silic pha tạp.

Trong bước thứ sáu, lớp kim loại Ni được phủ lên bề mặt lớp poly-silic bằng kỹ thuật mạ không điện (electroless plating) hay mạ hóa học nhằm tạo ra các phần tử dẫn điện của linh kiện.

Khâu tẩy và đánh bóng phẳng bề mặt mẫu trong dầu chứa bột kim cương kích thước cỡ 1 μm được thực hiện trong bước thứ bảy. Để loại bỏ ứng suất trong poly-silic, quá trình ủ nhiệt cần được thực hiện.

Trong bước thứ tám, lớp ôxit hy sinh được khắc bỏ bằng cách ngâm trong dung dịch HF49%. Để giảm thiểu ảnh hưởng của hiệu ứng dính ướt giữa bề mặt của các cấu trúc vi cơ với bề mặt của vi rãnh, chất hoạt tính bề mặt như Triton X100 được bổ sung vào dung dịch khắc. Sau khi lớp hy sinh được loại bỏ, các phần tử linh kiện có thể dễ dàng được lấy ra khỏi rãnh/khuôn.

Trên cơ sở kỹ thuật vi đúc poly-silic, một số linh kiện vi cơ, chẳng hạn như vi kẹp kích hoạt nhiệt, đã được chế tạo (hình 6.13).



Hình 6.13. Ảnh SEM chụp vi kẹp được chế tạo bằng kỹ thuật vi đúc poly-silic.
(Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

6.3.3. Kỹ thuật vi cơ sử dụng phiên SOI (Silicon On Insulator)

Để chế tạo phiên SOI, ba kỹ thuật chính được ứng dụng: i. SIMOX (separated by implanted oxygen); ii. Ghép nóng chảy phiên Si (Si fusion bonded – SFB); iii. Tái kết tinh lớp Si đa tinh thể bằng kỹ thuật nóng chảy vùng (zone melting recrystallizing–ZMR).

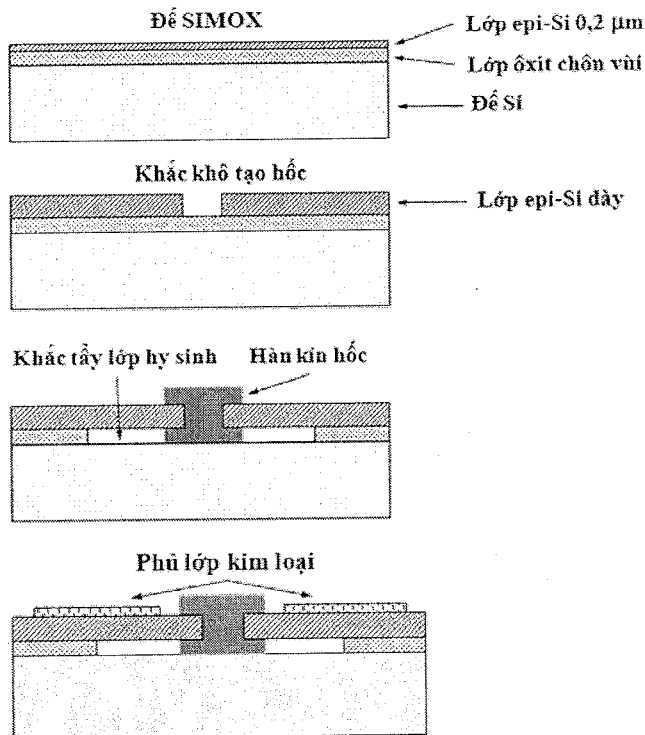
Trong trường hợp SIMOX, phiên silic được pha tạp ion ôxy bằng phương pháp cấy ion sau đó được ủ nhiệt ở điều kiện nhiệt độ cao (1300 °C). Sự liên kết của ôxy với silic dẫn tới sự hình thành lớp SiO_2 được phân bố ở bên dưới bề mặt phiên Si. Chiều dày và độ sâu của lớp ôxit được khống chế bằng sự thay đổi năng lượng và liều chiếu của chùm ion cũng như nhiệt độ ủ. Trong một số trường hợp, lớp silic epitaxy được phủ bổ sung lên bề mặt để bằng phương pháp CVD. Để tạo điều kiện cho hiệu ứng khắc dừng, phiên được pha tạp bổ sung nitơ bằng phương pháp cấy ion. Trong điều kiện năng lượng cao, các ion nitơ có thể pha tạp ở độ sâu cỡ 1 μm . Sau khi cấy ion, phiên cần được xử lý ủ nhiệt do cấu trúc tinh thể ở vùng bề mặt dễ bị phá hủy trong quá trình đó.

Trong trường hợp ghép phiên, phiên Si được phủ một lớp SiO_2 có bề dày cỡ 1 μm . Sau đó phiên có lớp SiO_2 được ghép với một phiên Si khác, trong đó lớp SiO_2 nằm kẹp giữa hai phiên Si. Hệ hai phiên Si được ủ ở nhiệt cao cỡ 1100 °C trong

khoảng thời gian 2 giờ và trong môi trường khí N_2 . Kết quả là hai phiến được liên kết chặt. Trong bước cuối cùng, một trong hai phiến được mài mòn và đánh bóng bằng phương pháp CMP (Chemical Mechanic Polishing).

Trong kỹ thuật thứ ba (ZMR), để chế tạo phiến SOI, phiến silic có lớp SiO_2 cần được phủ lớp silic đa tinh thể. Lớp silic đa tinh thể được tái kết tinh trên cơ sở sử dụng chùm laser hoặc chùm điện tử.

Trong chế tạo linh kiện MEMS, so với phiến Si thông thường, phiến SOI có các ưu điểm như: các bước công nghệ liên quan cần thiết để tạo lớp cách điện được giảm thiểu; điện dung ký sinh nhỏ; công suất tiêu hao thấp. Trong công nghệ vi điện tử, các phiến SOI thường được sử dụng để chế tạo các linh kiện như linh kiện tổ hợp CMOS tốc độ cao và linh kiện tổ hợp công suất thấp. Trong lĩnh vực vi cơ điện tử MEMS, các phiến SOI thường được sử dụng trong công nghệ chế tạo các linh kiện liên quan đến hiệu ứng khắc dừng như cảm biến áp suất và cảm biến gia tốc. Các phiến SOI còn được sử dụng trong chế tạo các cảm biến nhiệt độ cao và ISFET.

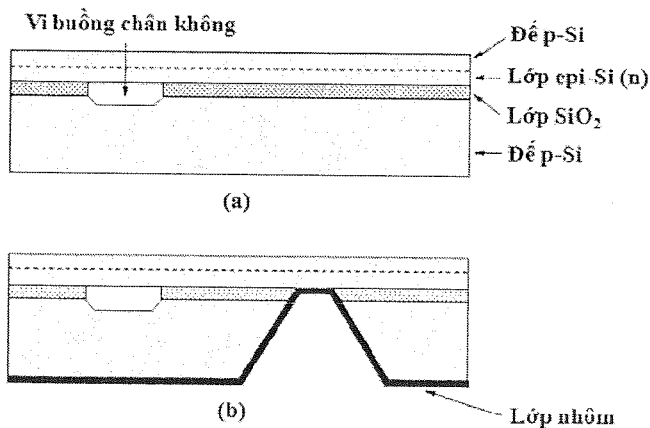


Hình 6.14. Sơ đồ quy trình công nghệ chế tạo cảm biến áp suất tuyệt đối sử dụng phiến SIMOX.

Trong công nghệ vi cơ điện tử MEMS trên cơ sở sử dụng phiên SOI, các cấu trúc tạo trong lớp silic linh kiện nằm bên trên lớp ôxit thường được thực hiện bằng kỹ thuật khắc khô. Các cấu trúc MEMS đó có thể tự do dịch chuyển sau khi lớp ôxit hy sinh chôn vùi bên dưới được khắc tẩy bỏ. Bề dày của lớp ôxit thường có độ đồng nhất cao ($< \pm 5$ nm), dẫn tới độ lặp lại cao đối với các linh kiện MEMS được chế tạo trên cơ sở sử dụng phiên SOI. Các vi thanh dầm hoặc vi tấm (micro membrane) có bề dày bằng chính bề dày của lớp silic đơn tinh thể linh kiện với giá trị từ vài micron (SIMOX) đến hàng trăm micron (SFB).

Trong ứng dụng thực tế, các cảm biến áp suất kiểu tụ và kiểu áp điện trở đã được nghiên cứu chế tạo trên đế SIMOX. Sơ đồ quy trình công nghệ chế tạo cảm biến áp suất tuyệt đối được trình bày trên hình 6.14. Trong quy trình này, lớp silic epitaxy với bề dày 4 μm được phủ lên lớp silic bề mặt (đầy cỡ 0,2 μm). Hốc dẫn khí được chế tạo bằng kỹ thuật khắc RIE trên lớp silic linh kiện. Buồng chân không và khe điện cực được hình thành trên cơ sở quá trình khắc tẩy bỏ lớp SiO_2 chôn ngầm.

Do bề dày của lớp ôxit hy sinh có độ đồng đều cao ($0,4 \mu\text{m} \pm 5$ nm), các phần tử như buồng chân không hay khe điện cực, nhận được sau quá trình khắc, có kích thước được kiểm soát hoàn toàn chính xác phù hợp với thiết kế. Các hốc khắc được hàn kín trong chân không bằng lớp vật liệu cách điện không có ứng suất dư trên cơ sở phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học.



Hình 6.15. (a) Hai phiên Si được ghép bằng nung chảy sau khi tạo hốc trên đế Si có lớp ôxit hy sinh; (b) Linh kiện nhận được sau quá trình khắc điện hóa trong dung dịch KOH; Lớp ôxit chôn vùi được tẩy bỏ và lắng đọng tạo lớp điện cực Al.

Kỹ thuật ghép nóng chảy phiên silic cho phép chế tạo các vi buồng rỗng nằm bên trong các lớp đơn tinh thể silic dày (hình 6.15). Linh kiện được chế tạo trên cơ sở sử dụng các phiên Si 4 inch loại $<100>$, trong đó một phiên làm đế và một phiên để tạo lớp linh kiện trong cấu trúc SOI. Lớp SiO_2 nhiệt dày 1 μm được tạo trên phiên Si đế. Trong trường hợp này, lớp SiO_2 nhiệt thường có bề dày lớn hơn lớp SiO_2 trong SIMOX.

Để tạo vi buồng rỗng chôn vùi, lớp ôxit được khắc bằng phương pháp khắc khô. Để nhận được vi buồng có kích thước lớn hơn, đế Si cũng cần được khắc. Trong trường hợp này, phiến silic ở trên là loại p-Si, tương tự như đối với phiến silic đế và được phủ lớp silic epitaxy loại n có bề dày $2 \div 30 \mu\text{m}$. Lớp Si epitaxy quyết định bề dày của linh kiện được chế tạo. Lớp Si epitaxy đó được ghép nóng chảy với mặt chứa vi buồng rỗng trên phiến Si đế ở điều kiện nhiệt độ 1100°C và trong khoảng thời gian 2 giờ.

Phiến Si bên trên được làm mỏng và đánh bóng. Vi hốc dẫn khí được chế tạo ở mặt đáy của phiến Si đế bằng phương pháp khắc ướt định hướng. Tiếp sau đó, lớp vật liệu điện môi được lắng đọng lên mặt đáy phiến có chứa vi hốc. Trong bước tiếp theo, lớp điện môi ở đáy vi hốc được khắc bỏ bằng kỹ thuật khắc ướt trong dung dịch BOE. Trên cơ sở phương pháp phun xạ, lớp kim loại nhôm được phủ lên lớp n-Si epitaxy nhằm làm điện cực trong quá trình khắc điện hóa để loại bỏ hết vật liệu p-Si còn lại.

Quy trình công nghệ sử dụng phiến SOI trong thực tế đã được ứng dụng để chế tạo các cảm biến quán tính như con quay vi cơ (micro gyroscope) và cảm biến gia tốc. Công nghệ vi cơ bề mặt sử dụng phiến SOI có các ưu điểm sau:

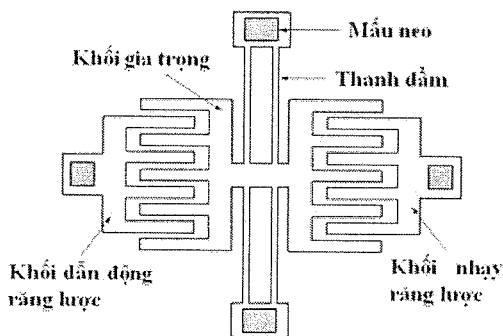
- Sự tương thích với công nghệ CMOS.
- Tính chất cơ nổi trội của lớp silic đơn tinh thể bề mặt.
- Sự lựa chọn bề dày lớp Si epitaxy bề mặt cho phép chế tạo linh kiện có bề dày chính xác.
- Lớp SiO_2 chôn vùi đóng vai trò là lớp hy sinh, lớp cách điện hay lớp dừng trong quá trình khắc.
- Giảm đáng kể các bước trong quy trình công nghệ chế tạo linh kiện MEMS.

BÀI TẬP

- 6.1. Xác định độ chọn lọc khắc cần thiết để giải phóng tấm linh kiện Si_3N_4 có bề dày $1\text{ }\mu\text{m}$ và bề rộng $50\text{ }\mu\text{m}$ bằng phương pháp khắc tẩy bỏ lớp ôxit hy sinh SiO_2 . Quá trình khắc lớp ôxit được thực hiện trong dung dịch HF 49% với tốc độ $2\text{ }\mu\text{m/phút}$. Giả thiết rằng sự thay đổi bề dày của tấm linh kiện trong quá trình khắc nhỏ hơn độ không đồng nhất bề dày của tấm trong quá trình lắng đọng là 3%.
- 6.2. Thiết kế quy trình công nghệ chế tạo dầm treo Si được trình bày trên hình 6.16. Xét hai trường hợp:
 - a. Dầm treo được chế tạo trên cơ sở vật liệu silic đa tinh thể LPCVD.
 - b. Dầm treo được chế tạo trên cơ sở lớp silic linh kiện của phiên SOI.
- 6.3. Xét bộ cộng hưởng vi cơ bề mặt (hình 6.16) có tần số cộng hưởng được xác định như trong biểu thức sau:

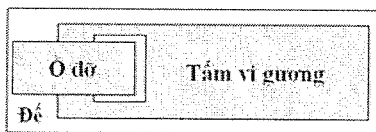
$$f_0 = (1/2\pi) \left[(4EtW^3 / ML^3) + (24\sigma_r Wt / 5ML) \right]^{1/2}$$

Trong đó: E là môđun đàn hồi; σ_r là ứng suất dư trong silic đa tinh thể; M là khối lượng của khung dao động chứa các răng lược (khối gia trọng); L là chiều dài của thanh dầm; W là chiều rộng của thanh dầm. Nếu hiệu ứng dung sai của quá trình chế tạo có thể ảnh hưởng tới tần số cộng hưởng.



Hình 6.16. Sơ đồ cấu trúc bộ cộng hưởng vi cơ bề mặt.

- 6.4. Nêu số các bước quang khắc cần thực hiện để chế tạo hệ vi gương kiểu bản lẻ (hình 6.17).



Hình 6.17. Sơ đồ nguyên lý hệ vi quang kiểu bản lề.

Chương 7

CÔNG NGHỆ LIGA

LIGA là chữ viết tắt của các từ tiếng Đức X – ray Lithographie (quang khắc tia X), Galvanoformung (mạ điện) và Abformtechnik (vi đúc). Công nghệ LIGA liên quan đến quá trình quang khắc tia X, trong đó lớp vật liệu cảm tia X dày cỡ từ micrô mét đến xăngti mét được chiếu xạ bởi chùm tia X năng lượng cao. Cấu trúc ba chiều trong lớp cảm bức xạ thu được sau quá trình hiện hình. Trên cơ sở quá trình mạ điện, cấu trúc trong vật liệu cảm bức xạ được điền đầy bởi vật liệu kim loại. Sau khi loại bỏ chất cảm bức xạ ta thu được cấu trúc kim loại như thiết kế. Cấu trúc kim loại có thể là sản phẩm cuối cùng hoặc được tiếp tục sử dụng như là vi khuôn để tạo ra các sản phẩm tiếp theo trên cơ sở quá trình đúc sử dụng vật liệu chất dẻo. Các cấu trúc chất dẻo thu được có thể được sử dụng làm vi khuôn để tạo ra các cấu trúc bằng kim loại ở dạng hàng loạt trên cơ sở tiến hành quá trình đúc lần thứ hai.

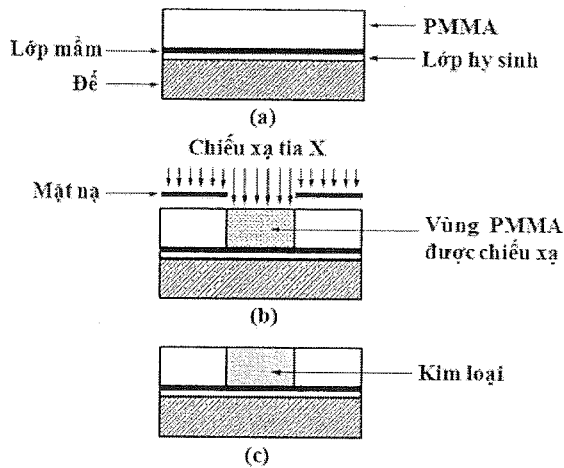
Các vấn đề quan trọng liên quan đến công nghệ LIGA sẽ được đề cập trong chương này.

7.1. GIỚI THIỆU CÔNG NGHỆ LIGA

Công nghệ LIGA là công nghệ MEMS, trong đó có sự kết hợp của phương pháp đúc sử dụng vật liệu sáp hy sinh, là phương pháp đã được biết đến từ thời Ai Cập cổ đại với kỹ thuật khắc tia X và kỹ thuật mạ điện. Romankiw và các cộng sự ở IBM lần đầu tiên (1975) đã kết hợp kỹ thuật mạ điện với kỹ thuật khắc tia X. Các nhà khoa học đó đã chế tạo ra các cấu trúc kim loại có tỷ số cạnh cao bằng phương pháp mạ điện để “nhồi” vật liệu Au vào trong cấu trúc ba chiều, được tạo bằng kỹ thuật khắc tia X đối với lớp cảm bức xạ tia X dày 20 μm . Như vậy, công nghệ “LIG” (công nghệ LIGA không có kỹ thuật đúc) đã ra được phát minh. Năm 1982, Ehrfeld và các cộng sự ở KfK (Kernforschungszentrum Karlsruhe) đã bổ sung kỹ thuật đúc vào kỹ thuật khắc tia X và kỹ thuật mạ điện. Bằng việc bổ sung kỹ thuật đúc, Ehrfeld và các cộng sự đã làm cho công nghệ này trở nên có giá thành thấp. Như vậy, các nhóm nghiên cứu đó đã khẳng định khả năng ứng dụng rộng rãi một công nghệ mới để chế tạo hàng loạt các cấu trúc vi cơ mà trước đó chưa được thực hiện.

Ở Đức, sự phát triển của công nghệ LIGA hầu như hoàn toàn không có liên quan đến lĩnh vực công nghiệp linh kiện bán dẫn. Công nghệ LIGA được bắt đầu phát triển tại trung tâm nghiên cứu hạt nhân Karlsruhe (KfK), với việc chế tạo bộ phận vòi (Nozzle) có kích thước micrôn để làm giàu vật liệu Urani 235. Nhóm nghiên cứu ở trung tâm trên đã sử dụng bức xạ synchrotron từ vòng trữ 2,5 GeV để chiếu xạ chất cảm bức xạ polymethylmethacrylate (PMMA).

Ngày nay, công nghệ LIGA đã được nghiên cứu ứng dụng ở nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới. Vấn đề phát triển các vi khuôn thích hợp cho chế tạo hàng loạt các vi cấu trúc cơ có độ chính xác cao đã rất được quan tâm nghiên cứu.



Hình 7.1. Sơ đồ quy trình công nghệ LIGA:

(a) Đế được phủ lớp hy sinh, lớp mỏng và lớp PMMA dày; (b) Chiếu xạ tia X từ nguồn synchrotron; (c) Mạ điện kim loại vào khuôn PMMA sau hiện hình.

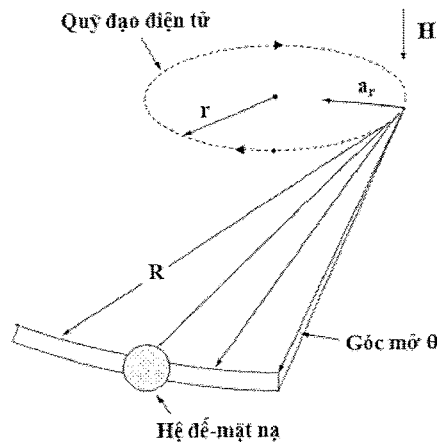
Quy trình công nghệ LIGA được trình bày trên hình 7.1. Trong bước đầu tiên, lớp hy sinh được phủ lên đế. Lớp hy sinh có vai trò hỗ trợ cho quá trình tách các cấu trúc LIGA khỏi đế. Lớp hy sinh này cần có các đặc điểm như dính bám tốt với đế và dễ tẩy bỏ theo yêu cầu của công nghệ. Trong thực tế, vật liệu polyimide thường được sử dụng để tạo lớp hy sinh. Trong bước tiếp theo, lớp vật liệu mỏng được phủ lên lớp hy sinh. Lớp vật liệu mỏng được sử dụng trong bước mạ điện đối với vật liệu kim loại nền LIGA. Trong thực tế, lớp vật liệu mỏng trên cơ sở hợp kim TiNi được chế tạo bằng phương pháp phun xạ. Tiếp theo lớp vật liệu cảm bức xạ dày, thường là polymethylmethacrylate (PMMA), được phủ lên đế. Quá trình chiếu xạ lớp vật liệu cảm bức xạ được thực hiện trên cơ sở sử dụng bức xạ tia X chuẩn trực năng lượng cao từ nguồn synchrotron. Các mẫu vi cấu trúc cơ có dạng thành đứng trong lớp PMMA sẽ thu được sau bước hiện hình. Trong bước tiếp theo, vật liệu kim loại (Ni) gốc/nền được lắng đọng lên đế trên cơ sở kỹ thuật mạ điện. Bề mặt của lớp kim loại nền được xử lý đánh bóng. Cuối cùng, vật liệu PMMA và vật liệu hy sinh được tẩy bỏ để nhận được cấu kiện LIGA.

7.2. CÁC VẤN ĐỀ TRONG KỸ THUẬT KHẮC TIA X

Trong phần này, các vấn đề cần được quan tâm trong kỹ thuật khắc tia X như bức xạ synchrotron, bộ mặt nạ tia X, sự lựa chọn đế nền, vật liệu cảm tia X, tối ưu hóa bước sóng cũng như liều chiếu và hiện hình sẽ được đề cập.

7.2.1. Bức xạ synchrotron

Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ bức xạ synchrotron được trình bày trên hình 7.2. Bức xạ điện từ được phát xạ bởi điện tử do gia tốc hướng tâm. Gia tốc hướng tâm giữ cho điện tử chuyển động trên quỹ đạo trong hệ synchrotron hay vòng trữ điện tử. Bức xạ điện từ trong hệ synchrotron có phương tiếp tuyến với quỹ đạo chuyển động của điện tử. Các nghiên cứu về hạt năng lượng cao cho thấy, bức xạ kiểu này thường hạn chế năng lượng cực đại có thể đạt tới của điện tử. Để giải quyết vấn đề này, người ta thường có xu hướng xây dựng các hệ synchrotron với kích thước lớn.



Hình 7.2. Sơ đồ nguyên lý phát xạ tia X từ nguồn synchrotron.

Đối với kỹ thuật khắc tia X, điều quan trọng cần đạt được là hệ synchrotron có kích thước nhỏ thích hợp (bán kính cong cỡ 2 m như trong hệ synchrotron siêu dẫn), nhưng cho bức xạ tia X cực đại. Góc mở của chùm bức xạ phụ thuộc vào năng lượng của điện tử:

$$\theta \approx \frac{mc^2}{E} = \frac{0,5}{E(\text{GeV})} (\text{mrad}) \quad (7.1)$$

Trong đó, E là năng lượng của điện tử trong vòng trữ (Ring storage).

Chùm sóng tia X với góc mở θ cắt phiến đế theo đường thẳng trong phương nằm ngang được tạo nên bởi chùm tia X tiếp tuyến với quỹ đạo tròn của điện tử. Trong phương thẳng đứng, cường độ của chùm tia X có phân bố Gauss. Bức xạ theo phương

thẳng đứng trên để có thể xác định, nếu biết góc mở θ và khoảng cách từ điểm phát bức xạ tia X đến R . Nếu $E = 1 \text{ GeV}$, $\theta = 1 \text{ mrad}$ và $R = 10 \text{ m}$, vùng được chiếu xạ theo phương thẳng đứng là có giá trị cỡ $0,5 \text{ cm}$. Để chiếu xạ đồng nhất lên để theo phương thẳng đứng trong một vùng rộng hơn, để cần được dịch chuyển thẳng đứng qua vùng bức xạ bằng thiết bị quét chính xác. Trong vùng quét 100 mm , tốc độ quét thường có giá trị cỡ 10 mm/s . Thông thường, để nhận được liều chiếu như dự kiến, để cần được dịch chuyển lên và dịch chuyển xuống với số lần xác định.

Năng lượng của điện tử tỷ lệ thuận với tích của cảm ứng từ B và bán kính quỹ đạo tròn r của điện tử trong hệ synchrotron:

$$E(\text{GeV}) = 0,29979 B \text{ (Tesla)} r(\text{m}) \quad (7.2)$$

Công suất bức xạ tổng cộng được xác định từ năng lượng suy hao của điện tử ứng với một vòng chuyển động của điện tử trong hệ synchrotron:

$$P(\text{kW}) = \frac{88,47 E^4 I}{r} \quad (7.3)$$

Trong đó, I là dòng điện gây bởi chuyển động của các điện tử trên quỹ đạo và r là bán kính quỹ đạo của điện tử trong vòng tròn của hệ synchrotron.

Phổ phát xạ của điện tử synchrotron có dạng phổ rộng không có các đỉnh đặc trưng hay vạch phổ tăng cường. Phổ phát xạ được phân bố trong dải từ vùng vi sóng qua các vùng hồng ngoại, vùng nhìn thấy, vùng tử ngoại đến vùng tia X. Bước sóng tới hạn, λ_c , được định nghĩa là bước sóng đáp ứng điều kiện công suất phát xạ tổng cộng ứng với các bước sóng $\lambda < \lambda_c$ bằng công suất phát xạ tổng cộng ứng với các bước sóng $\lambda > \lambda_c$:

$$\lambda_c(\text{\AA}) = \frac{5,59 r(\text{m})}{E^3(\text{GeV})} \quad (7.4)$$

Chúng ta có nhận xét rằng, công suất bức xạ tổng cộng tăng theo năng lượng của điện tử synchrotron theo quy luật hàm mũ bậc 4. Trong khi đó, sự dịch phổ bức xạ về phía bước sóng ngắn theo năng lượng của điện tử synchrotron có quy luật hàm mũ 3.

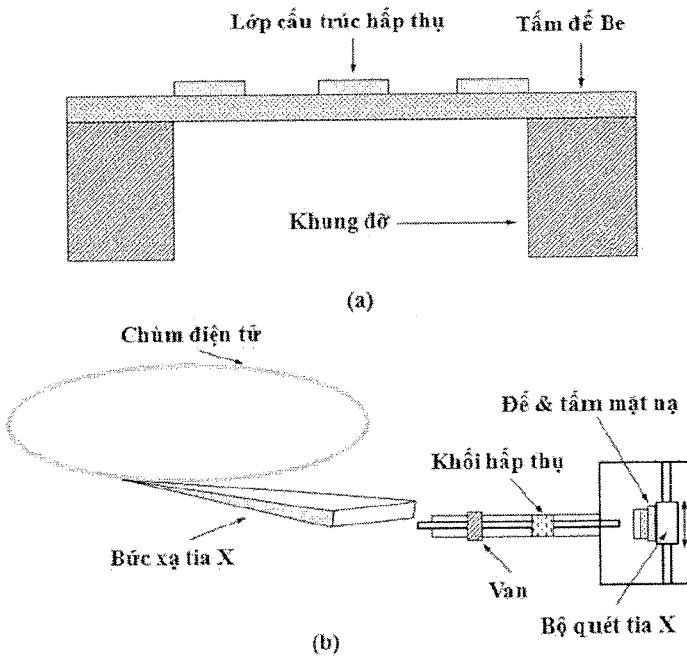
Trong kỹ thuật khắc tia X, sự thay đổi của liều chiếu hấp thụ ở mặt trên và mặt dưới của lớp cảm bức xạ cần có giá trị nhỏ, sao cho phần chất cảm bức xạ ở mặt trên chưa bị phá hỏng trước khi phần chất cảm bức xạ ở mặt dưới nhận được liều chiếu thích hợp.

Do độ sâu thâm nhập vào lớp cảm bức xạ của bức xạ tăng khi bước sóng giảm, bức xạ synchrotron cần có bước sóng rất ngắn để có thể khắc các lớp cảm bức xạ dày. Để chế tạo các cấu trúc LIGA có tỷ số cạnh cao (high aspect ratio), bước sóng tới hạn trong trường hợp lý tưởng cần có giá trị cỡ $2 \text{ \AA}$. Nhóm của Bley ở KfK đã tối ưu thiết kế hệ synchrotron cho công nghệ LIGA. Trong thiết kế đó, nhóm nghiên cứu đã đề xuất các thông số kỹ thuật của hệ synchrotron như sau: cảm ứng từ $B = 1,6285 \text{ T}$;

năng lượng $E = 2,3923 \text{ GeV}$; bán kính quỹ đạo $r = 4,9 \text{ m}$. Khi đó, từ biểu thức (7.4), bước sóng tới hạn λ_c được xác định bằng $2 \text{ \AA}$. Trong trường hợp này, góc mở θ được xác định trên cơ sở biểu thức (7.3) đạt giá trị bằng $0,2 \text{ mrad}$.

Chùm tia X phát xạ từ vòng chứa điện tử đến mẫu được giữ trong điều kiện chân không cao. Mẫu được đặt trong điều kiện môi trường không khí hoặc trong áp suất khí He. Môi trường khí trơ He sẽ hạn chế sự ăn mòn đối với buồng chiếu xạ, bộ mặt nạ và mẫu do phản ứng của các nguyên tử oxy. Mặt khác, khí trơ He sẽ giúp tản nhiệt nhanh hơn không khí, do độ dẫn nhiệt của He cao hơn so với không khí. Hơn nữa, trong môi trường khí He, sự suy hao của cường độ tia X thấp hơn so với không khí cỡ 500 lần. Cửa sổ bằng vật liệu Beryllium thường được sử dụng để ngăn cách vùng chân không cao với vùng khí trơ. Đối với bước sóng ngắn hơn 1 nm , vật liệu Be là hoàn toàn trong suốt.

Các hệ synchrotron ngày nay thường có giá thành khá đắt, hơn 30 triệu USD/hệ. Điều này là sự hạn chế cho sự phát triển ứng dụng công nghệ LIGA. Xu hướng thiết kế chế tạo các hệ synchrotron có giá thành thấp hơn đã và đang được quan tâm.



**Hình 7.3. (a) Sơ đồ cấu trúc hệ mặt nạ tia X;
(b) Đế và bộ mặt nạ được lắp đặt trong hệ quét tia X.**

Ở Nhật Bản, các công ty như Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI) đã chế tạo hệ synchrotron nhỏ gọn như hệ synchrotron 800 MeV có kích thước mỗi chiều

là 30 feet. Ở Mỹ, hệ synchrotron tư nhân đầu tiên được đưa vào hoạt động vào năm 1991 tại trung tâm công nghệ bán dẫn tiên tiến của IBM. Vào cuối năm 1993, ở Mỹ có tám hệ synchrotron do Nhà nước quản lý. Nhiều hệ synchrotron trong số đó đã được sử dụng trong công nghệ chế tạo các linh kiện vi cơ.

7.2.2. Bộ mặt nạ tia X

Như đã giới thiệu tóm tắt ở chương hai, bộ mặt nạ tia X cần đáp ứng một số yêu cầu như, chịu được tác động của chiếu xạ nhiều lần mà không bị biến dạng, có thể dễ dàng bố trí tương thích với đế. Sơ đồ cấu trúc của bộ mặt nạ tia X; đế và bộ mặt nạ được giữ trong hệ quét tia X được trình bày trên hình 7.3.

Bộ mặt nạ có ba bộ phận chính, gồm: lớp cấu trúc hấp thụ; tấm đế trong suốt với tia X; khung đỡ. Lớp hấp thụ chứa các mẫu cấu trúc/thông tin cần được chuyển lên lớp vật liệu cảm tia X. Lớp hấp thụ được chế tạo từ vật liệu có số thứ tự nguyên tử Z lớn, thường là Au. Lớp hấp thụ được phủ lên tấm đế làm bằng vật liệu có số thứ tự nguyên tử thấp. Như vậy, trong quá trình khắc tia X, lớp vật liệu có số thứ tự nguyên tử cao sẽ hấp thụ bức xạ tia X. Trong khi đó, tấm đế tạo bởi vật liệu có số thứ tự nguyên tử thấp sẽ cho phép bức xạ tia X truyền qua. Khung đỡ được sử dụng để giữ hệ lớp hấp thụ – tấm đế.

Bảng 7.1. So sánh thông số kỹ thuật của mặt nạ khắc bức xạ sử dụng trong công nghệ IC và công nghệ LIGA.

<i>Thông số kỹ thuật</i>	<i>Công nghệ IC</i>	<i>Công nghệ LIGA</i>
Độ truyền qua	$\geq 50\%$	$\geq 80\%$
Bề dày lớp hấp thụ	$\pm 1 \mu\text{m}$	$\geq 10 \mu\text{m}$
Kích thước trường chiếu	$50 \times 50 \text{ mm}^2$	$100 \times 100 \text{ mm}^2$
Độ ráp bề mặt	$< 0,1 \mu\text{m}$	$< 0,5 \mu\text{m}$
Độ mấp mô	$< \pm 1 \mu\text{m}$	$< \pm 1 \mu\text{m}$
Độ ổn định kích thước	$< 0,05 \mu\text{m}$	$< 0,1 \div 0,3 \mu\text{m}$
Ứng suất dư	$\sim 10^{18} \text{ Pa}$	$\sim 10^{18} \text{ Pa}$
Độ chịu bức xạ	$= 1$	$= 100$

Các yêu cầu đối với bộ mặt nạ tia X trong công nghệ LIGA khác hoàn toàn so với bộ mặt nạ sử dụng trong công nghệ vi điện tử (bảng 7.1).

Sự khác biệt chủ yếu có liên quan đến bề dày lớp cảm bức xạ. Để đạt được độ tương phản cao (> 200), bề dày của lớp nhạy tia X cần có giá trị lớn hơn $10\text{ }\mu\text{m}$ (bề dày lớp cảm quang trong công nghệ IC là khoảng cỡ $1\text{ }\mu\text{m}$) và tấm đế có độ truyền qua lớn ($> 80\%$). Yêu cầu trên là cần thiết, bởi độ nhạy của vật liệu cảm tia X có giá trị thấp và độ sâu thâm nhập vào lớp vật liệu đó là lớn. Sự khác biệt còn được thể hiện ở độ ổn định của bức xạ tia X ở trong tấm đế và lớp hấp thụ. Trong kỹ thuật quang khắc truyền thống, các tấm đế (thủy tinh hoặc thạch anh) của bộ mặt nạ thường khá dày nhưng vẫn có độ truyền qua lớn đối với các bước sóng quang. Trong trường hợp này, lớp hấp thụ thường là màng kim loại Cr có bề dày cỡ $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Ngược lại, bộ mặt nạ tia X thường có kết cấu gồm tấm đế rất mỏng ($2 \div 4\text{ }\mu\text{m}$), từ vật liệu có Z thấp và lớp hấp thụ dày, từ vật liệu có Z cao. Một lần chiếu xạ trong công nghệ LIGA thường có liều chiếu cao gấp hàng nghìn lần so với liều chiếu trong công nghệ IC.

Vật liệu tấm đế trong bộ mặt nạ tia X cần có độ truyền qua lớn hơn 80% đối với tia X có bước sóng tới hạn λ_c trong khoảng từ $0,2 \div 0,6\text{ nm}$. Mặt khác, vật liệu tấm đế không gây ra hiện tượng tán xạ đối với tia X.

Bảng 7.2. Các vật liệu sử dụng làm tấm đế của mặt nạ tia X.

<i>Vật liệu</i>	<i>Độ truyền qua tia X</i>	<i>Độ không độc hại</i>	<i>Độ ổn định kích thước</i>
Si	0	++	0
SiN _x	0	++	0
SiC	+	++	++
Kim cương	+	++	++
BN	+	++	0
Be	++	—	++
Ti	—	+	0

Để tránh hiện tượng méo lệch của các mẫu cấu trúc, ứng suất dư (σ_r) trong tấm đế cần có giá trị nhỏ hơn 10^8 dyn/cm^2 . Ứng suất cơ học trong các mẫu cấu trúc của lớp hấp thụ có thể gây ra sự méo lệch trong mặt phẳng đối với tấm đế mỏng nếu mô đun đàn hồi của tấm đế có giá trị lớn. Độ ẩm hay liều chiếu cao của tia X cũng có thể gây ra

sự méo lệch của tấm đế. Thông thường, trong mỗi lần khắc tia X, bộ mặt nạ bị chiếu với liều cỡ 1 MJ/cm². Do phần lớn các tấm đế cần phải mỏng để đạt hệ số truyền qua tối ưu, sự thỏa hiệp giữa độ truyền qua, liều chiếu và độ bền vững cơ học của đế cần phải được xem xét. Các vật liệu có thể sử dụng làm tấm đế được liệt kê trong bảng 7.2.

Liều chiếu cao của bức xạ tia X trong công nghệ LIGA đã không cho phép vật liệu BN được sử dụng làm tấm đế. Tấm đế trên cơ sở vật liệu Ti và Be đã được phát triển ứng dụng trong công nghệ LIGA do khả năng chống chịu tốt đối với bức xạ tia X. So với tấm đế Ti, tấm đế Be thường có bề dày lớn hơn nhưng vẫn đảm bảo độ truyền qua thích hợp. Để liều chiếu thích hợp đối với PMMA với bề dày 500 µm, tấm đế Ti với độ truyền qua 80% cần có chiều dày cỡ 2 µm. Trong khi đó, với các yêu cầu kỹ thuật tương tự, tấm đế Be có chiều dày cỡ 300 µm. Tấm đế Be với bề dày lớn sẽ cho phép dễ dàng thao tác trong quá trình công nghệ cũng như cầm giữ. Mặt khác, vật liệu Be có môđun đàn hồi E , 330 kN/mm², lớn hơn môđun đàn hồi của vật liệu Ti, 140 kN/mm². Do độ méo lệch của bộ mặt nạ tỷ lệ với tích của môđun đàn hồi với bề dày ($E.d$), độ méo lệch do ứng suất trong lớp hấp thụ gây ra sẽ nhỏ hơn trong tấm đế Be. Vật liệu tấm đế Be rất phù hợp cho công nghệ LIGA, bởi nó có độ truyền qua cao và khả năng chống chịu sai hỏng lớn. Loại mặt nạ trên cơ sở tấm đế Be có thể chịu được hơn 10.000 lần chiếu xạ tia X. Vật liệu Si₃N₄ sử dụng làm tấm đế thường có chứa các tạp ôxy. Do các tạp này khi hấp thụ tia X sẽ sinh nhiệt, tấm đế trên cơ sở vật liệu Si₃N₄ ít được sử dụng trong công nghệ LIGA.

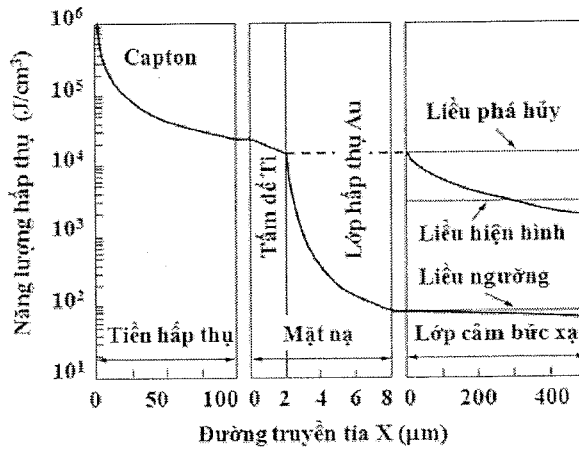
Bảng 7.3. Các vật liệu hấp thụ sử dụng trong mặt nạ tia X.

<i>Vật liệu</i>	<i>Thông tin</i>
Au	Độ bền không phải là tốt nhất; Ứng suất dư nhỏ; Chỉ sử dụng trong kỹ thuật mạ điện; Các sai hỏng có thể khắc phục.
W	Khó nóng chảy và bền; Ứng suất cần được khống chế; Có thể khắc khô; Có thể sửa chữa.
Ta	Khó nóng chảy và bền; Ứng suất cần được khống chế; Có thể khắc khô; Có thể sửa chữa.
Hợp kim	Dễ dàng khống chế ứng suất; Bề dày cần lớn để đạt 10 dB.

Bộ mặt nạ sử dụng vật liệu đơn tinh thể Si thường được chế tạo bằng kỹ thuật khắc điện hóa. So với vật liệu Si và Si_3N_4 , mô đun đàn hồi của vật liệu SiC có giá trị lớn hơn cỡ ba lần. Vật liệu SiC với hệ số độ cứng lớn có thể sử dụng để chế tạo tấm đế bởi khả năng hạn chế sự méo lệch gây bởi lớp hấp thụ.

Đối với lớp hấp thụ, một số yêu cầu kỹ thuật cần được đáp ứng như: hệ số suy hao lớn ($> 10 \text{ dB}$); độ bền vững cao trong điều kiện chiếu xạ với thời gian dài; độ méo lệch rất nhỏ (ứng suất nhỏ hơn 10^8 dyn/cm^2); phù hợp với quá trình khắc tia X; mật độ sai hỏng thấp. Các vật liệu hấp thụ điển hình được trình bày trên bảng (7.3). Trong số các vật liệu hấp thụ, kim loại vàng thường được sử dụng trong công nghệ LIGA.

Sự phân bố năng lượng tia X với bước sóng $0,55 \text{ nm}$ bị hấp thụ khi truyền qua bộ lọc tiền hấp thụ Kapton, bộ mặt nạ tia X và lớp cảm tia X được biểu diễn trên hình 7.4.

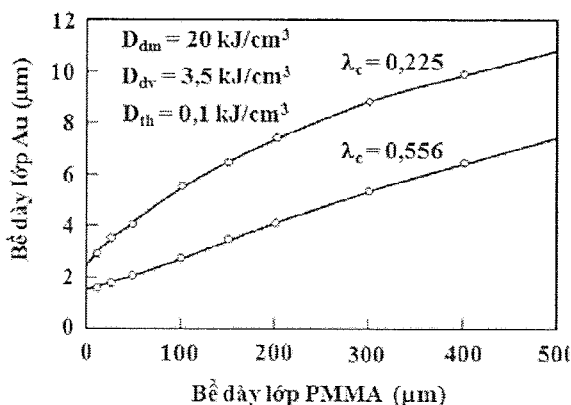


Hình 7.4. Phân bố năng lượng hấp thụ dọc theo đường truyền tia X bao gồm lớp PMMA $500 \mu\text{m}$, bộ mặt nạ tia X và lớp tiền hấp thụ Kapton.

Phần năng lượng thấp của bức xạ synchrotron bị hấp thụ chủ yếu trên vùng bề mặt lớp cảm tia X do độ hấp thụ tăng lên theo bước sóng. Bộ lọc tiền hấp thụ Kapton có chức năng hạn chế hiện tượng chiếu quá liều đối với vùng bề mặt của lớp cảm tia X. Liều chiếu tia X được phân loại gồm: liều chiếu gây phá hỏng lớp cảm tia X, D_{dm} ; liều chiếu đáp ứng quá trình hiện hình, D_h ; liều chiếu ngưỡng, D_{th} . Liều chiếu ngưỡng D_{th} được định nghĩa là liều chiếu để chất cảm tia X có thể bắt đầu bị hòa tan trong dung dịch hiện hình. Trong lớp hấp thụ của bộ mặt nạ tia X, liều hấp thụ cần có giá trị thấp hơn liều chiếu ngưỡng. Trong trường hợp ngược lại, các cấu trúc trong lớp cảm tia X chỉ bị hòa tan một phần, dẫn tới định dạng mẫu cấu trúc sẽ kém chất lượng.

Chúng ta nhận thấy rằng, độ dày của lớp hấp thụ Au cần lớn hơn $6 \mu\text{m}$ nhằm giảm liều bức xạ hấp thụ trong lớp cảm tia X xuống dưới liều chiếu ngưỡng, D_{th} . Bề dày cần thiết của lớp hấp thụ Au trong bộ mặt nạ là hàm của bề dày lớp cảm tia X được

trình bày trên hình 7.5. Bề dày của lớp hấp thụ Au tăng, khi bề dày lớp cảm tia X PMMA tăng. Lớp hấp thụ Au cần dày hơn, trong trường hợp bước sóng tới hạn λ_c ngắn hơn. Để thực hiện khắc tia X trong lớp PMMA dày 500 μm với bức xạ synchrotron có bước sóng tới hạn λ_c bằng 0,225 nm, lớp hấp thụ Au cần có bề dày lớn hơn 11 μm .



Hình 7.5. Bề dày lớp Au hấp thụ là hàm của bề dày lớp PMMA cảm tia X.

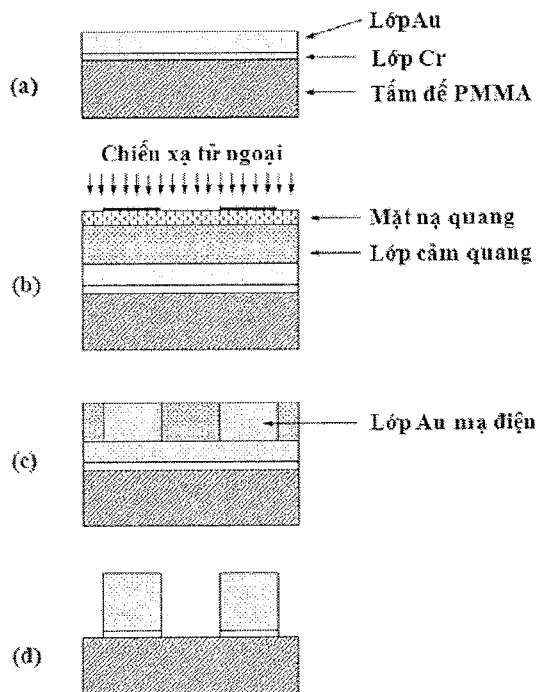
Để chế tạo bộ mặt nạ có lớp hấp thụ Au với bề dày lớn hơn 10 μm , lớp cảm bức xạ thường cần có bề dày tương đương. Trong thực tế, bề dày lớp cảm bức xạ cần có giá trị lớn hơn cỡ 20% so với bề dày lớp hấp thụ Au, để vật liệu hấp thụ có thể được lấp đầy các vùng xen giữa các mẫu cấu trúc của lớp cảm bức xạ bằng phương pháp mạ điện. Trong thực tế, để chế tạo bộ mặt nạ có lớp hấp thụ dày, kỹ thuật quang khắc gồm hai bước đã được ứng dụng.

KfK đã đưa ra giải pháp tạo bộ mặt nạ trung gian bằng kỹ thuật quang khắc hoặc kỹ thuật khắc bằng chùm điện tử. Để tạo bộ mặt nạ trung gian, lớp cảm quang cần có bề dày cỡ 3 μm . Sau khi lấp đầy các mẫu cấu trúc trong lớp cảm quang bởi vật liệu Au bằng phương pháp mạ điện rồi tẩy bỏ chất cảm quang, chúng ta thu được bộ mặt nạ trung gian. Trên cơ sở bộ mặt nạ trung gian, các mẫu cấu trúc được chuyển lên lớp nhạy bức xạ dày 20 μm , nhờ quá trình khắc tia X. Sau quá trình mạ điện và tẩy bỏ chất cảm bức xạ chúng ta thu được bộ mặt nạ tia X, hay còn gọi là bộ mặt nạ chủ.

Chất lượng của bộ mặt nạ trung gian quyết định chất lượng của bộ mặt nạ chủ hay chất lượng của các vi cấu kiện trong công nghệ LIGA. Trong trường hợp quang khắc sử dụng lớp cảm quang dày 3 μm , độ phân giải có thể đạt 2,5 μm . Ở điều kiện tối ưu, góc của vách lớp cảm quang có thể đạt được là 88° . Trong trường hợp khắc dùng chùm điện tử, độ phân giải có thể có giá trị cỡ 1 μm . Trong ứng dụng thực tế, để chế tạo bộ mặt nạ có chất lượng cao, kỹ thuật khắc ion phản ứng đã được ứng dụng trên cơ sở hệ cảm bức xạ ba mức (tri-level resist system). Trong trường hợp này, lớp cảm bức xạ polyimide dày 3 ÷ 4 μm được quay phủ lên tấm đế Ti hoặc Be. Sau đó, màng Ti có

bề dày $10 \div 15$ nm được phủ lên bề mặt lớp polyimide bằng phương pháp phun xạ magnetron. Màng Ti được sử dụng làm lớp bảo vệ đối với polyimide trong quá trình khắc khô. Trong điều kiện plasma oxy tối ưu, tốc độ khắc đối với Ti nhỏ hơn tốc độ khắc đối với polyimide cỡ 300 lần. Để khắc màng Ti, lớp cảm bức xạ với bề dày $0,1 \mu\text{m}$ đã được sử dụng. Sau quá trình khắc tạo mẫu cấu trúc trong lớp cảm bức xạ, màng Ti được khắc trong môi trường plasma Ar. Trong bước tiếp theo, lớp vật liệu polyimide được khắc trong môi trường plasma O_2 . Quá trình khắc lớp cảm bức xạ bằng chùm điện tử sẽ làm tăng độ chính xác của phương pháp cảm bức xạ ba mức. Sau quá trình mạ điện vật liệu Au lên tấm đế Ti hoặc Be và loại bỏ polyimide, ta thu được bộ mặt nạ trung gian trong công nghệ LIGA.

Để chế tạo bộ mặt nạ chủ, lớp PMMA có bề dày từ $10 \div 20 \mu\text{m}$ được phủ lên bộ mặt nạ trung gian rồi được chiếu xạ bởi bức xạ tia X. Bề dày của lớp PMMA thường lớn hơn bề dày lớp hấp thụ. Để chiếu xạ lớp PMMA với bề dày như trên, bức xạ tia X từ hệ synchrotron cần có bước sóng thích hợp cỡ $10 \text{ \AA}$. Các mẫu cấu trúc trong lớp PMMA nhận được sau quá trình hiện hình sẽ được lấp đầy bằng vật liệu Au trên cơ sở phương pháp mạ điện. Cuối cùng, bộ mặt nạ tia X thu được sau khi phân vật liệu PMMA còn lại đã tẩy bỏ.



Hình 7.6. Sơ đồ quy trình công nghệ chế tạo mặt nạ truyền tia X:

(a) Tấm đế được phủ lớp lót Cr 70 Å và lớp Au 500 Å; (b) Quang khắc; (c) Lắng đọng Au bằng kỹ thuật mạ điện; (d) Khắc tẩy bỏ lớp vàng 500 Å và lớp lót Cr.

Bộ mặt nạ tia X cần được ghép chặt với đế có phủ lớp vật liệu cảm tia X trước khi được đặt vào hệ quét tia X. Thực hiện quá trình so sánh mặt nạ với đế là một vấn đề, bởi ánh sáng nhìn thấy không thể truyền qua phần lớn các tấm đế của bộ mặt nạ. Để giải quyết vấn đề này, giải pháp khắc tạo của sổ trong tấm đế Ti đã được đề xuất. Mặt khác, các tấm đế sử dụng vật liệu kim cương là một lựa chọn thích hợp, bởi nó là vật liệu trong suốt quang học. Khi đó, quá trình so (định vị) mặt nạ tia X đối với đế hoàn toàn có thể thực hiện dễ dàng mà không cần phải tạo các hốc trên tấm đế của bộ mặt nạ.

Một giải pháp nhằm hạn chế sự cần thiết của tấm đế đối với bộ mặt nạ tia X đã được đề xuất. Không giống như các mặt nạ truyền thống, loại mặt nạ truyền tia X (X – ray transfer mask) không được xem là bộ mặt nạ độc lập. Trong quy trình chế tạo loại mặt nạ này, các mẫu cấu trúc của lớp hấp thụ được tạo trực tiếp trên bề mặt lớp cảm tia X. Các bước của quy trình chế tạo tấm mặt nạ truyền tia X được trình bày trên hình 7.6. Trong bước đầu tiên, lớp Cr dày 70 Å được phủ lên tấm đế PMMA bằng phương pháp bốc bay bằng chùm điện tử. Lớp Cr có vai trò là lớp lót, tạo sự dính bám tốt của lớp Au dày 500 Å, được phủ lên đế trong bước tiếp theo bằng phương pháp bốc bay bằng chùm điện tử. Lớp cảm quang loại AZ S1400 – 37 (shipley Co.) dày 3 µm được quay phủ lên tấm đế trên. Trong bước tiếp theo, quá trình quang khắc được thực hiện bằng cách chiếu ánh sáng tử ngoại qua một mặt nạ quang ở mode tiếp xúc. Sau khi hiện hình, lớp Au dày 3 µm được phủ lên mẫu cấu trúc bằng quá trình mạ điện. Chất cảm quang còn lại được tẩy bỏ bằng quá trình chiếu xạ rồi hiện hình. Trong bước tiếp theo, lớp Au dày 500 Å được loại bỏ bằng cách ngâm vào dung dịch KI (5%) và I (1,25%) trong khoảng thời gian 20 ÷ 30 giây. Lớp lót Cr (sử dụng để tăng cường khả năng dính bám với đế) được tẩy bỏ trên cơ sở quy trình khắc chuẩn đối với Cr.

7.2.3. Sự lựa chọn đế nền

Trong công nghệ LIGA, đế nền (base substrate) phải là vật liệu dẫn điện hoặc là vật liệu cách điện được phủ một lớp dẫn điện trên bề mặt. Sử dụng đế có tính dẫn điện cho phép thực hiện kỹ thuật mạ điện ở bước công nghệ tiếp theo. Các loại đế nền như: tấm kim loại sắt austenite; phiến Si được phủ lớp mỏng Ti hoặc Ag/Cr trên bề mặt; tấm đồng được mạ Au, Ti hay Ni, đã được sử dụng trong thực tế. Các đế có lớp mạ thường có độ dính bám cao đối với lớp vật liệu cảm tia X. Đối với mục đích tăng cường khả năng dính bám của đế nền Cu/Fe, bề mặt đế thường được gia công cơ học để tăng độ ráp bằng phương pháp thổi chùm vi hạt đơn tinh thể Al_2O_3 (corundum). Trong trường hợp xử lý bề mặt bằng phương pháp đó, độ ráp bề mặt trung bình đạt giá trị cỡ 0,5 µm. Đối với giải pháp đánh bóng bề mặt để tăng cường độ dính bám lên đế của lớp vật liệu cảm tia X, phương pháp hóa học thường được sử dụng. Trong quy trình đánh bóng hóa học, lớp Ti phủ lên bề mặt đế nền kim loại (Cu) đánh bóng sẽ được oxy hóa trong dung dịch 0,5 M NaOH và 0,5 M H_2O_2 ở nhiệt độ 65 °C. Lớp ôxit với bề dày cỡ 30 nm có độ ráp bề mặt rất phù hợp cho sự dính bám của lớp vật liệu cảm tia X với bề mặt đế nền. Lớp Ni mỏng (cỡ 150 Å) được phủ lên lớp lót Ti sẽ được sử dụng làm lớp “mảm”

cho quá trình phủ Ni để lấp đầy các phần trống phân bố giữa các vi mẫu cấu trúc trong lớp vật liệu cảm tia X, trên cơ sở phương pháp mạ điện hoặc mạ không điện.

7.2.4. Vật liệu cảm tia X

a) Các yêu cầu đối với vật liệu cảm tia X

Vật liệu cảm tia X cần đáp ứng các yêu cầu như: có độ nhạy cao đối với bức xạ tia X; độ phân giải cao; chịu được trong môi trường khắc khô và khắc ướt; độ bền nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn 140 °C. Ngoài ra, để chế tạo các vi cấu trúc cơ có tỷ số cạnh cao và mật độ lớn, một số các yêu cầu bổ sung cần được đặt ra. Vật liệu cảm tia X khi chưa bị chiếu xạ phải hoàn toàn không bị hòa tan trong dung dịch hiện hình. Điều này có nghĩa là vật liệu cảm tia X phải có độ tương phản (γ) cao. Mặt khác, vật liệu cảm tia X cần có độ dính bám tốt với đế cũng như phải tương thích đối với kỹ thuật mạ điện. Nhiệt độ thủy tinh hóa (glass transition), T_g , của vật liệu cảm tia X cần lớn hơn nhiệt độ của dung dịch điện phân trong quá trình mạ điện tạo lớp kim loại lên mẫu. Để tránh sai hỏng cơ học đối với các vi cấu trúc cơ gây bởi ứng suất trong quá trình công nghệ, lớp vật liệu cảm tia X cần có ứng suất nội/dư nhỏ. Trong trường hợp là sản phẩm cuối cùng trong quy trình công nghệ, vật liệu cảm tia X cần đáp ứng thêm các thông số kỹ thuật tùy theo mục đích ứng dụng như độ truyền qua, chiết suất đối với cấu kiện quang học hay độ bền kéo đối với các cấu kiện vòng bị chịu tải. Trong thực tế ứng dụng, để chế tạo các phần tử quang học, vật liệu PMMA thường được sử dụng, do có tính chất quang trong vùng nhìn thấy và vùng hồng ngoại thích hợp.

Do có độ tương phản cao và độ bền trong quá trình công nghệ, vật liệu PMMA thường được lựa chọn là vật liệu cảm tia X trong kỹ thuật khắc bức xạ synchrotron sâu. Trong công nghệ LIGA, hai vấn đề nổi lên đối với vật liệu PMMA cần được lưu ý: độ nhạy khắc khá thấp, cỡ 2 J/cm² ở bước sóng $\lambda_c = 8,34$ Å; dễ bị nứt do nhạy với ứng suất. Ngay khi được chiếu xạ tia X với bước sóng ngắn $\lambda_c = 5$ Å, thời gian cần thiết chiếu xạ thường phải dài hơn 90 phút để tạo các cấu trúc cơ trong lớp vật liệu PMMA dày 500 μm , với điều kiện dòng điện trung bình của vòng synchrotron là 40 mA và công suất tiêu hao là 2 MW (Trung tâm synchrotron ELSA, Born, Đức). Ứng suất dư xuất hiện do sự kết hợp giữa polyme và đế kim loại có thể gây ra sự nứt vỡ đối với các vi cấu trúc cơ trong quá trình hiện hình.

Nhằm đưa công nghệ LIGA vào ứng dụng trong công nghiệp, độ nhạy đối với bức xạ tia X của vật liệu cần được tăng cường. Giải pháp tạo co-polyme giữa PMMA với các polyme methacrylate có chuỗi ester dài đã cho độ nhạy tăng lên đến 32% (tertiary butylmethacrylate). Một giải pháp khác để làm tăng độ nhạy với bức xạ tia X liên quan đến việc sử dụng vật liệu có số thứ tự nguyên tử cao đối với lớp hấp thụ tia X đã được quan tâm. Trong công nghệ LIGA, một số vật liệu polyme nhạy tia X đã được nghiên cứu như: poly(lactide-co-glycolide) (PLG); polyoxymethylene (POM); polyalkensylphone (PAS); polymethacrylimide (PMI).

Vật liệu poly(lactide-co-glycolide) là vật liệu cảm tia X dương, có độ nhạy lớn hơn độ nhạy của PMMA cỡ $2 \div 3$ lần. So sánh với các vật liệu có thể sử dụng trong kỹ thuật khắc tia X sâu (bảng 7.4), vật liệu PLG là ứng viên tiềm năng nhất. Các vật liệu được trình bày trong bảng trên đều có độ nhạy cao hơn so với PMMA.

Bảng 7.4. Tính chất của một số vật liệu nhạy bức xạ được sử dụng trong khắc tia X sâu.

<i>Thông số kỹ thuật</i>	<i>PMMA</i>	<i>POM</i>	<i>PAS</i>	<i>PMI</i>	<i>PLG</i>
Độ nhạy	—	++	++	0	0
Độ phân giải	++	++	--	+	++
Độ nhăn vách	++	++	--	+	++
Ứng suất do ăn mòn	—	++	+	--	+
Độ dính bám với đế	+	++	+	—	+

Ghi chú: ++ = rất tốt; + = tốt; 0 = trung bình; — = kém; -- = rất kém.

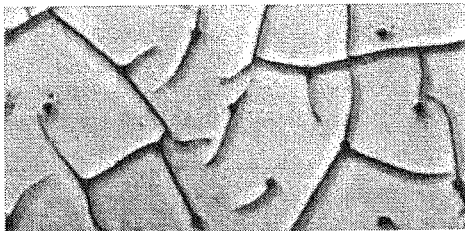
So với vật liệu cảm tia X dương, vật liệu cảm tia X âm có độ nhạy cao hơn. Tuy nhiên, độ phân giải của vật liệu cảm tia X âm thường bị hạn chế bởi hiện tượng trương nở (swelling). Vật liệu cảm tia X âm poly(glycidylmethacrylate-co-ethyl acrylate) đã được ứng dụng trong quá trình khắc tia X. Các nghiên cứu cho thấy, các vật liệu polyme nhạy với bức xạ chùm điện tử cũng nhạy với bức xạ tia X. Điều này cho thấy, cơ chế nhạy của vật liệu với hai loại nguồn bức xạ đó là khá giống nhau.

b) Các ứng dụng của vật liệu cảm tia X

*** Vật liệu cảm tia X đa lớp PMMA**

Để tạo lớp dày PMMA, phương pháp quay phủ tạo đa lớp đã được nghiên cứu. Trong trường hợp này, ứng suất ở vùng tiếp xúc giữa các lớp PMMA có thể gây ra hiện tượng nứt trong quá trình hiện hình. Hình 7.7 mô tả hiện tượng nứt của lớp PMMA dày 5 μm được tạo ra bằng cách quay phủ vật liệu PMMA năm lần liên tiếp lên đế. Trong quá trình hiện hình, hiện tượng nứt thường bắt đầu xảy ra đối với các vi cấu trúc cơ có kích thước nhỏ nhất. Kết quả nghiên cứu lớp dày PMMA có các mẫu cấu trúc cơ ở dạng các hốc với kích thước trong dải từ $1 \div 4 \mu\text{m}$ cho thấy, quá trình ủ nhiệt đối với lớp PMMA đã làm dịch chuyển hiện tượng nứt về phía các hốc có kích thước nhỏ hơn, khi so sánh với các lớp PMMA không ủ nhiệt. Phương pháp đa quay phủ có thể sử dụng

để chế tạo lớp PMMA đạt tới bề dày 15 μm không bị nứt ở điều kiện ủ nhiệt và hiện hình thích hợp.



Hình 7.7. Ảnh SEM chụp lớp PMMA cảm tia X bị nứt.
(Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

*** Tấm vật liệu cảm tia X PMMA**

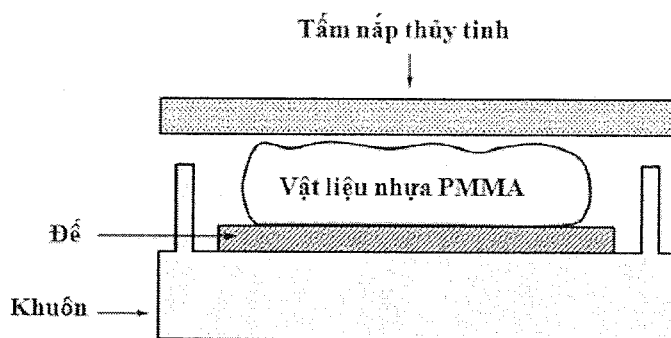
Vật liệu PMMA có trọng lượng phân tử lớn đã được sử dụng để chế tạo các tấm. Các tấm PMMA có thể sử dụng để chế tạo các cấu trúc LIGA trên cơ sở dán các tấm PMMA lên các đế kim loại. Điều quan trọng trong trường hợp này là các tấm PMMA có bề dày lớn hơn 3 mm không chứa các vết nứt sai hỏng.

*** Vật liệu PMMA đúc**

Trong ứng dụng thực tế, vật liệu PMMA có thể được chế tạo ở dạng nhựa đúc chẳng hạn như Plexit 60 và Plexit 74 là nhựa PMMA không chứa chất tạo kết nối chuỗi polyme. Nhựa PMMA được chế tạo trên cơ sở quá trình PMMA được polyme hóa trực tiếp trong dung dịch PMMA 35% với trọng lượng phân tử $10^5 \div 10^6$ g/mol trong methylmethacrylate (MMA). Quá trình polyme hóa ở nhiệt độ phòng được hỗ trợ của chất xúc tác benzoyl peroxide (BPO) để tăng cường quá trình đông rắn và chất dimethylaniline (DMA) có vai trò khởi động quá trình polyme hóa.

Thành phần oxy trong nhựa thường ngăn cản quá trình polyme hóa, quá trình tạo bọt khí và quá trình gây ra các sai hỏng cơ học. Thành phần oxy có thể giảm xuống bằng cơ chế khử khí trong quá trình trộn các thành phần vật liệu trong buồng chân không ở áp suất 100 mBar và ở điều kiện nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian 2 ÷ 3 phút.

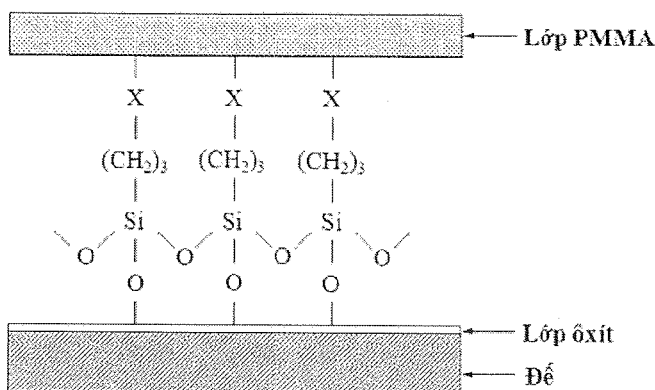
Trong ứng dụng thực tế, nhựa PMMA được dán trên bề mặt tấm đế đặt trong khuôn không chế kích thước. Khuôn được đầy bởi tấm thủy tinh để ngăn sự hấp thụ oxy. Sơ đồ nguyên lý hệ polyme hóa PMMA trên đế kim loại được trình bày trên hình 7.8. Do tác dụng của chất đông rắn, quá trình polyme hóa xảy ra sau khi trộn các chất thành phần được thực hiện vài phút. Tấm nắp thủy tinh thường được phủ một lớp vật liệu chống dính. Sau quá trình polyme hóa, lớp vật liệu chống dính được loại bỏ bằng kỹ thuật mài bằng bột kim cương và đánh bóng.



Hình 7.8. Sơ đồ nguyên lý hệ polyme hóa PMMA trên đế kim loại.

*** Sự dính bám của PMMA trên đế**

Trong trường hợp đế nền như đã đề cập, để tăng cường độ dính bám của chất cảm tia X, bề mặt đế cần được xử lý bằng phương pháp cơ học hoặc hóa học. Trong trường hợp đế Si, bề mặt nhẵn với độ ráp trung bình nhỏ hơn 20 nm là một trở ngại đối với vấn đề dính bám. Khi đó, để tăng cường dính bám của lớp cảm tia X với đế, chất tác nhân kết nối (coupling agent) cần được sử dụng, chẳng hạn như methacryloxypropyl trimethoxy silane (MEMO). Độ kết dính với đế được tăng cường, nếu nhựa đúc PMMA được bổ sung 1% MEMO. Sự kết dính liên quan tới cơ chế liên kết siloxane giữa silan và lớp ôxit kim loại. Sự tích hợp của chất tác nhân kết nối trong mạng polyme được thực hiện qua sự liên kết cặp nhóm methacryl của MEMO (hình 7.9).



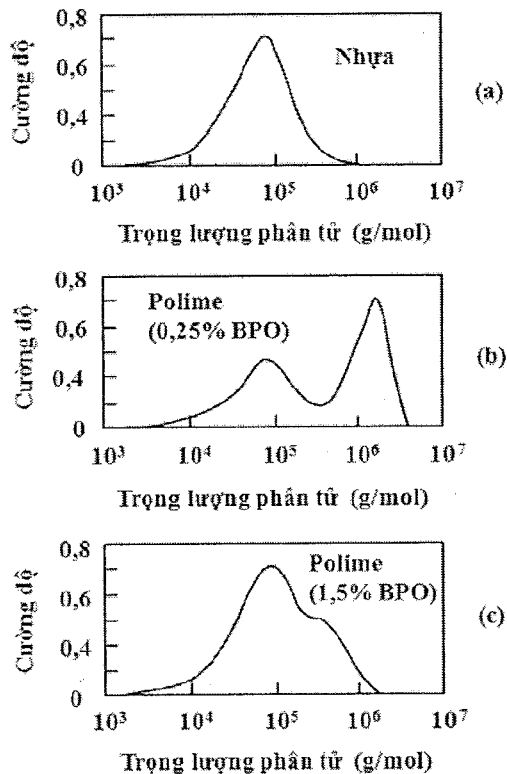
Hình 7.9. Sơ đồ cơ chế kết dính giữa lớp PMMA và đế trên cơ sở liên kết cặp nhóm methacryl của MEMO; $X = -O-CO-C(CH_3)_2-$.

Chất Hydroxyethyl methacrylate (HEMA) có thể tăng cường khả năng dính bám của PMMA với đế nhẵn, tuy nhiên cần phải có nồng độ cao. Silan hóa bề mặt trước khi

đúc PMMA thay vì bổ sung chất tác nhân kết nối không làm tăng cường khả năng dính bám của PMMA lên đế.

*** Hiện tượng nứt của PMMA gây bởi ứng suất nội**

Ứng suất nội do sự kết hợp giữa chất polyme với đế kim loại có thể gây ra hiện tượng nứt vỡ đối với các vi mẫu cấu trúc trong quá trình hiện hình. Để giảm thiểu hiện tượng nứt vỡ gây bởi ứng suất, vật liệu PMMA cảm tia X và quy trình hiện hình cần được tối ưu hóa. Kết quả nghiên cứu chỉ rõ, vật liệu PMMA có trọng lượng phân tử cao và chứa thành phần monome dư nhỏ sẽ ít có nguy cơ bị nứt vỡ.



Hình 7.10. Phân bố trọng lượng phân tử:

- (a) Nhựa PMMA đúc; (b) Lớp PMMA polyme hóa ở nồng độ đóng rắn thấp;
(c) Lớp PMMA polyme hóa ở nồng độ đóng rắn cao.

Hình 7.10 trình bày sự phân bố trọng lượng phân tử của PMMA được polyme hóa và PMMA ở dạng nhựa đúc, được xác định bằng phương pháp sắc phổ kế gel thẩm (gel permeation chromatography). Vật liệu nhựa đúc PMMA có phân bố đơn mode. Lớp vật liệu polyme PMMA có phân bố mode đôi với các đỉnh trọng lượng phân tử ở lân cận 10.000 g/mol và 300.000 g/mol. Đỉnh thứ nhất ứng với trọng lượng phân tử nhỏ

là do oligome PMMA bị hòa tan vào nhựa đúc. Đỉnh thứ hai ứng với phân bố của trọng lượng phân tử lớn hơn do quá trình polyme hóa các monome. Sự phân bố trọng lượng phân tử là như nhau trong toàn bộ bề dày của chất cảm bức xạ. Tuy nhiên, ở lớp phân biên với tấm đế nền, trọng lượng phân tử trung bình có giá trị cao hơn nhiều (cỡ 450.000 g/mol).

Lượng thành phần có trọng lượng phân tử cao trong vật liệu PMMA được polyme hóa phụ thuộc vào nồng độ của chất đóng rắn. Chất đóng rắn có nồng độ thấp cho phép chế tạo vật liệu PMMA có thành phần với trọng lượng phân tử cao là chủ yếu. Do trọng lượng phân tử cao sẽ hạn chế ứng suất nội, nồng độ chất đóng rắn benzoyl peroxide (BPO) cần có giá trị thấp hơn 1%. Trong trường hợp lý tưởng, để chất cảm tia X PMMA có ứng suất nội nhỏ, thành phần monome dư cần thấp hơn 0,5%. Lượng thành phần chứa monome giảm khi nồng độ chất đóng rắn tăng. Để thành phần monome dư thấp hơn 0,5%, nồng độ của chất BPO cần lớn hơn 1%. Để giải quyết mâu thuẫn đó, chất hỗ trợ kết nối polyme dimethacrylate (triethylene glycol dimethacrylate – TEDMA) có nồng độ 1% cần được bổ sung vào nhựa PMMA. Khi đó, vật liệu PMMA không nứt vỡ có thể nhận được với sự bổ sung 0,8% BPO.

Để loại bỏ dung môi và giảm thiểu sai hỏng gây bởi ứng suất, vật liệu nhựa polyme cần được lưu hóa ở nhiệt độ 110 °C trong khoảng thời gian là 1 giờ. Các nghiên cứu cho thấy, các phản ứng sau polyme hóa thường xảy ra ở nhiệt độ phòng và trong quá trình nung ở nhiệt độ thủy tinh hóa. Nhiệt độ lưu hóa thường thấp hơn nhiệt độ thủy tinh hóa (115 °C).

Một yếu tố quan trọng để giảm thiểu ứng suất trong lớp PMMA dày là sự cần thiết phải tối ưu hóa vật liệu hiện hình. Hiện tượng nứt vỡ gây bởi ứng suất có thể giảm thiểu, trên cơ sở sử dụng hỗn hợp dung dịch với các thông số hòa tan có giá trị ở gần phân biên với vùng hòa tan của PMMA.

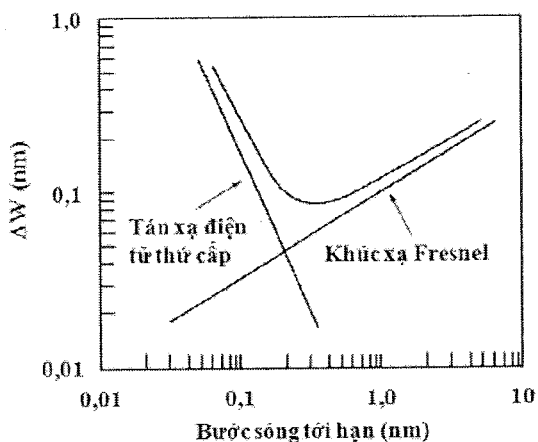
7.2.5. Tối ưu hóa bước sóng và liều chiếu

a) Tối ưu hóa bước sóng

Sự thay đổi kích thước ngang (lateral dimension variation) đối với các vi cấu trúc LIGA có thể khống chế trên cơ sở xem xét ảnh hưởng của một số yếu tố như khúc xạ Fresnel, vùng năng lượng cao của quang photon phát sinh bởi tia X, sự phân kỳ của bức xạ synchrotron, thời gian tiến triển thay đổi của chất cảm tia X trong quá trình hiện hình.

Hiệu ứng khúc xạ Fresnel (khúc xạ bờ) tăng, khi bước sóng tăng. Hiệu ứng nhiễu xạ điện từ thứ cấp tăng, khi bước sóng giảm. Kết quả tính toán lý thuyết cho thấy, hiệu ứng khúc xạ Fresnel và hiệu ứng nhiễu xạ điện từ thứ cấp trong PMMA có thể làm giảm độ thay đổi kích thước ngang, khi bước sóng tới hạn có giá trị trong khoảng $2 \div 3$ nm. Trong điều kiện đó, sự phân kỳ định xứ của bức xạ synchrotron trên mẫu có thể nhỏ hơn 0,1 mrad. Khi đó, sự thay đổi kích thước ngang giữa hai đầu của cấu trúc

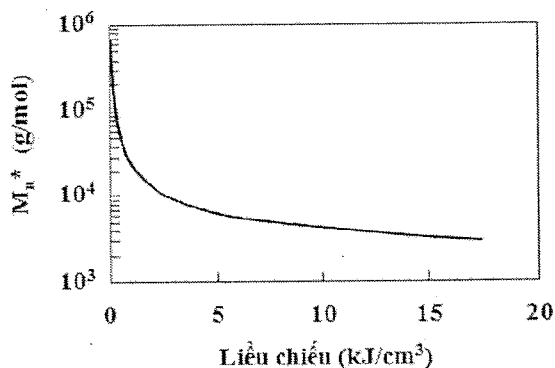
cao 500 μm do hiện tượng khúc xạ và nhiễu xạ điện từ thứ cấp có giá trị cỡ 0,2 μm . Độ thay đổi kích thước ngang gây bởi hiện tượng khúc xạ và nhiễu xạ điện từ thứ cấp là hàm của bước sóng tới hạn, được trình bày trên hình 7.11.



Hình 7.11. Độ thay đổi kích thước ngang, ΔW , gây bởi hiện tượng khúc xạ và nhiễu xạ điện từ thứ cấp là hàm của bước sóng tới hạn.

b) Liều chiếu tia X

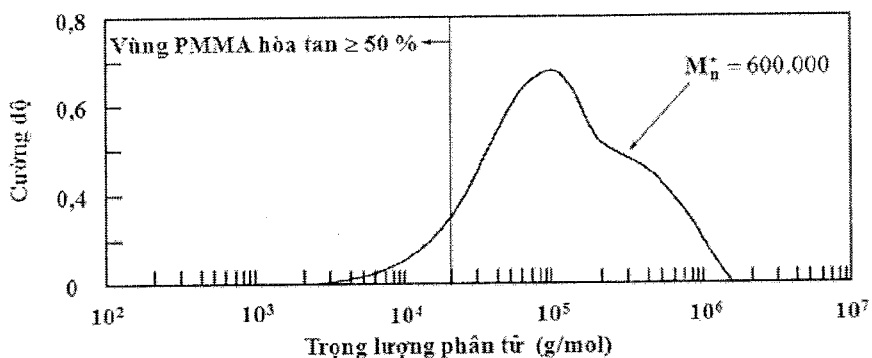
Trọng lượng phân tử trung bình M_n^* của PMMA là hàm của liều chiếu, được trình bày trên hình 7.12. Bức xạ tia X làm giảm trọng lượng phân tử trung bình của PMMA.



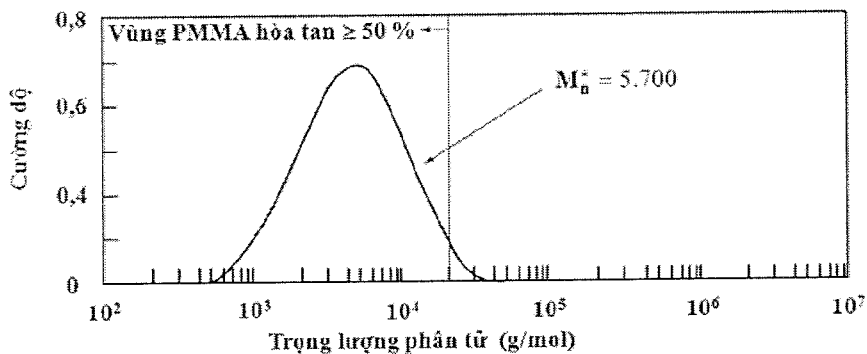
Hình 7.12. Trọng lượng phân tử trung bình M_n^* là hàm của liều bức xạ tia.

Như đã đề cập trong chương 2, đối với chất cảm quang dương một thành phần, sự giảm trọng lượng phân tử trung bình làm tăng mạnh độ hòa tan của chất cảm quang trong dung dịch hiện hình. Trọng lượng phân tử trung bình ảnh hưởng tới khả năng

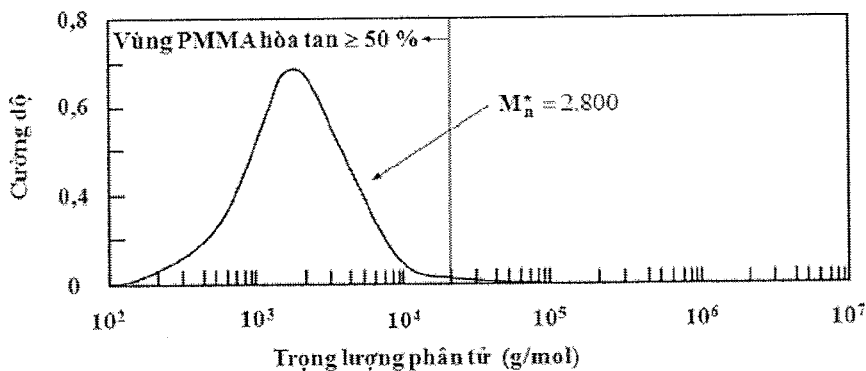
hòa tan phụ thuộc vào loại chất hiện hình và nhiệt độ hiện hình. Trọng lượng phân tử trung bình không giảm xuống đối với liều chiếu có giá trị lớn hơn $15 \div 20 \text{ kJ/cm}^3$ (hình 7.12). Điều này có thể lý giải trên cơ sở các thông số $G(s)$ và $G(x)$ của chất cảm quang. Thông số G thể hiện số lượng các chuỗi polyme bị đứt (trường hợp cảm quang dương), hay số lượng kết nối các chuỗi polyme (trường hợp cảm quang âm), ứng với năng lượng hấp thụ 100 eV . Trọng lượng phân tử trung bình giảm với liều bức xạ khi $G(s)$ lớn hơn $G(x)$. Khi các thông số G bằng nhau, trọng lượng phân tử trung bình của vật liệu sẽ không thay đổi. Điều này xảy ra khi liều bức xạ có giá trị trong khoảng $15 \div 20 \text{ kJ/cm}^3$, như đã chỉ ra trong trường hợp xét ở trên. Phân bố trọng lượng phân tử đối với chất cảm bức xạ bị chiếu xạ là đơn mode với đỉnh trọng lượng phân tử được phân bố trong khoảng từ $3000 \div 18.000 \text{ g/mol}$. Đỉnh trọng lượng phân tử tăng gần như tuyến tính với độ sâu bức xạ truyền trong lớp cảm bức xạ, nghĩa là giảm với liều hấp thụ. Ở đáy của lớp cảm bức xạ, liều hấp thụ cần lớn hơn liều hiện hình, D_{dv} , trong khi đó, ở trên vùng bề mặt của lớp cảm bức xạ, liều hấp thụ cần thấp hơn liều gây hồng, D_{dm} . Như đã đề cập, đối với sự hấp thụ tia X trong hệ từ nguồn bức xạ đến mẫu, thời gian chiếu xạ và bộ tiền hấp thụ cần được lựa chọn để đáy của lớp vật liệu PMMA $500\mu\text{m}$ có liều hiện hình cần thiết. Trong khi đó, ở vùng bề mặt của lớp cảm bức xạ, liều hấp thụ cần thấp hơn liều hiện hình. Quá trình chiếu xạ ứng với bước sóng dài hơn sẽ dẫn tới thời gian chiếu xạ lâu hơn. Khi đó, có thể xảy ra hiện tượng chiếu quá liều đối với vùng bề mặt, ở đó bức xạ năng lượng thấp bị hấp thụ là chủ yếu. Liều chiếu nói chung, ảnh hưởng tới chất lượng của các cấu trúc LIGA. Hình 7.13a biểu diễn phân bố trọng lượng phân tử của PMMA trước khi bị chiếu xạ. Trong trường hợp này, trọng lượng phân tử trung bình có giá trị cỡ 600.000 g/mol . PMMA có trọng lượng phân tử $< 20.000 \text{ g/mol}$ có độ hòa tan $\geq 50\%$. Do phần PMMA có trọng lượng phân tử 20.000 g/mol chiếm một lượng rất nhỏ trong PMMA không bị chiếu xạ, chất hiện hình hầu như không tác dụng với chất cảm bức xạ PMMA. Sau khi chiếu xạ với liều 4 kJ/cm^3 , trọng lượng phân tử trung bình đủ thấp để có thể hòa tan hầu hết chất cảm bức xạ PMMA (hình 7.13b). Trong trường hợp liều chiếu bằng 20 kJ/cm^3 , PMMA bị hòa tan hoàn toàn (hình 7.13c). Đối với liều chiếu lớn hơn liều hiện hình, D_{dv} , các vi cấu trúc cơ bị phá hỏng do sự hình thành các bọt khí. Như vậy, để hòa tan hoàn toàn PMMA và chế tạo các vi cấu trúc cơ không có sai hỏng, liều chiếu đối với PMMA cần có giá trị trong khoảng $4 \div 20 \text{ kJ/cm}^3$. Mặt khác như đã đề cập, tỷ số giữa liều bức xạ ở vùng bề mặt và vùng đáy cần có giá trị nhỏ hơn 5. Để có thể giảm tỷ số đó, phần bức xạ mềm của phổ bức xạ synchrotron thường phải được lọc bằng bộ tiền hấp thụ. Trong thực tế, bộ tiền hấp thụ là tấm polyimide dày $100 \mu\text{m}$ (kapton) thường được sử dụng để giảm sự khác biệt của liều chiếu lên lớp nhạy bức xạ.



(a)



(b)



(c)

Hình 7.13. Phân bố trọng lượng phân tử PMMA:

(a) Không chiếu xạ; (b) Chiếu xạ với liều 4 kJ/cm²; (c) Chiếu xạ với liều 20 kJ/cm².

7.2.6. Hiện hình trong khắc tia X

Bức xạ tia X làm thay đổi tính chất của vật liệu polyme ở các vùng không được bảo vệ. Khi đó, các vùng bị chiếu xạ sẽ bị khắc tẩy bỏ trong quá trình hiện hình.

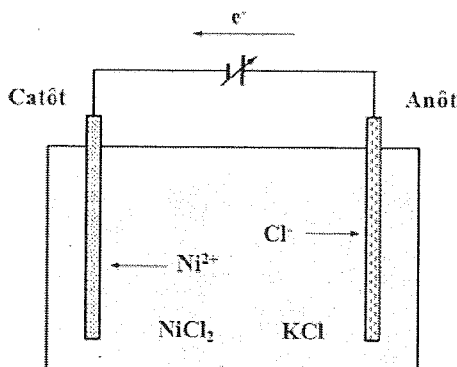
Đối với quá trình khắc dùng bức xạ synchrotron, hệ chất cảm bức xạ và chất hiện hình cần có tỷ số tốc độ hòa tan của vùng bị chiếu xạ và vùng không bị chiếu xạ bằng 1000. Trong ứng dụng tại KfK, chất hiện hình được sử dụng là hỗn hợp của 20% tetrahydro-1, 4-oxazine, 5% 2-aminoethanol-1, 60% 2-(2-butoxyethoxy)ethanol và 15% H₂O. Trong dung dịch hiện hình này, chất polyme PMMA với trọng lượng phân tử cao, khi không bị chiếu xạ, hầu như không bị hòa tan. Ngược lại, chất cảm bức xạ PMMA, khi được chiếu xạ, có tốc độ hòa tan lớn. Hiện tượng nứt vỡ khi hiện hình trong dung dịch hiện hình trên sẽ ít hơn rất nhiều so với trường hợp hiện hình màng PMMA mỏng ở trong dung dịch hiện hình truyền thống. Quá trình hiện hình được thực hiện ở nhiệt độ 35 °C. Để kết thúc quá trình hiện hình, dung dịch hiện hình với nồng độ thấp được sử dụng để tránh hiện tượng kết tủa vật liệu PMMA hòa tan.

Các nghiên cứu cho thấy, dung môi có các thông số hòa tan ở ngoài vùng hòa tan của PMMA có thể hòa tan PMMA được chiếu xạ với tốc độ chậm nhưng có độ chọn lọc và không gây nứt vỡ hay trương phồng đối với các vùng không bị chiếu xạ. Ngược lại, các dung môi có các thông số hòa tan gần với các thông số hòa tan của PMMA có tốc độ hòa tan đối với PMMA bị chiếu xạ cao hơn nhưng có thể gây ra nứt vỡ hay trương phồng đối với vùng không bị chiếu xạ.

7.3. QUÁ TRÌNH LẮNG ĐỘNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP MẠ ĐIỆN VÀ MẠ KHÔNG ĐIỆN

Phương pháp mạ điện và mạ không điện có ý nghĩa quan trọng hơn trong công nghệ vi cơ điện tử so với công nghệ IC. Trên cơ sở các phương pháp này, các cấu hình kim loại có tỷ số cạnh cao được chế tạo trong các vi khuôn của chất cảm bức xạ. Các vấn đề cơ bản của phương pháp mạ điện và phương pháp mạ không điện sẽ được trình bày trong phần này.

7.3.1. Cơ sở phương pháp mạ điện



Hình 7.14. Sơ đồ nguyên lý hệ điện phân.

Quá trình mạ điện được thực hiện trong buồng điện phân (hình 7.14). Xét quá trình lắng đọng của Ni từ NiCl_2 trong dung dịch KCl với điện cực anốt bằng than chì (không bị Cl ăn mòn) và điện cực catốt Au. Do catốt có điện thế âm hơn so với dung dịch và anốt có điện thế dương hơn so với dung dịch, các phản ứng sau được diễn ra:

– Phản ứng catốt:



– Phản ứng anốt:



Phản ứng tổng cộng lắng đọng Ni được biểu diễn như sau:



Lượng Ni lắng đọng được xác định trên cơ sở định luật Faraday:

$$m_{\max} = \frac{ItM}{Fz} \quad (7.8)$$

Trong đó, $m_{\max}$ là lượng vật liệu lắng đọng tổng cộng, t là thời gian lắng đọng và M là trọng lượng phân tử của chất lắng đọng. Dòng điện tổng cộng I tỷ lệ thuận với tích mật độ dòng điện lắng đọng j_{dep} và diện tích bề mặt A :

$$I = j_{\text{dep}} A \quad (7.9)$$

$$j_{\text{dep}} = j_a = j_c \quad (7.10)$$

Trong đó, j_a là mật độ dòng anốt và j_c là mật độ dòng catốt. Các phản ứng catốt và anốt xảy ra ở các điện cực riêng rẽ và quá trình khử chịu tác động của điện áp cấp.

Chúng ta xét vấn đề nhiệt động của phản ứng điện hóa.

Xét phản ứng xảy ra ở điện cực, ở đó các ion kim loại M^{z+} được chuyển thành kim loại M . Để đơn giản, chúng ta giả sử rằng các ion kim loại lắng đọng trên điện cực kim loại M . Trong quá trình đó, các ion kim loại rời khỏi vị trí trong dung dịch và chuyển dịch đến vị trí trên điện cực kim loại. Sự thay đổi năng lượng tự do liên quan đến quá trình đó được mô tả bằng biểu thức sau:

$$\Delta G_1 = G_m - G_e \quad (7.11)$$

Trong đó, G_m là năng lượng tự do của kim loại và G_e là năng lượng tự do của ion trong dung dịch.

Sự thay đổi năng lượng tự do có thể biểu diễn qua nồng độ ion hay độ hoạt hóa của ion:

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^0 - RT \ln a_{M^{z+}} = \Delta G_1^0 - RT \ln C_{M^{z+}} \nu_{M^{z+}} \quad (7.12)$$

Trong đó, $C_{M^{z+}}$ là nồng độ ion kim loại, $a_{M^{z+}}$ là độ hoạt hóa của ion và $\nu_{M^{z+}}$ là hệ số hoạt hóa của ion. Độ hoạt hóa của kim loại bằng 1 và không thay đổi trong quá trình

phản ứng. Sự thay đổi năng lượng tự do có mối liên quan với công của điện trường, w , ở điều kiện áp suất và nhiệt độ không đổi trong quá trình mạ điện:

$$\Delta G_1 = -w + P\Delta V \quad (7.13)$$

Trong quá trình điện phân, thể tích dung dịch không thay đổi, $\Delta V = 0$.

Công của điện trường sinh ra trong quá trình chuyển một điện tích zF culông dưới tác dụng của điện thế của điện cực U_1 bằng $U_1 zF$. Khi đó, biểu thức đối với sự thay đổi năng lượng tự do có dạng:

$$\Delta G_1 = -U_1 zF \quad (7.14)$$

Từ các biểu thức (7.12) và (7.14), điện thế của điện cực là hàm của nồng độ ion, được mô tả như trong biểu thức sau đây:

$$U_1 = U_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (7.15)$$

Đây chính là phương trình Nernst, trong đó U_1^0 là điện thế chuẩn của điện cực có giá trị bằng điện thế được xác định ở điều kiện $\ln a_{M^{z+}} = 0$.

Tương tự, chúng ta có thể nhận được biểu thức năng lượng tự do thay đổi đối với phản ứng anôt:

$$\Delta G_2 = -U_2 zF \quad (7.16)$$

Phản ứng tổng cộng trong buồng điện phân được xác định bởi sự thay đổi năng lượng tự do tổng cộng ở cả hai điện cực:

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad (7.17)$$

Hay là:

$$\Delta G = -(U_2 - U_1) zF = -U_{cell} zF \quad (7.18)$$

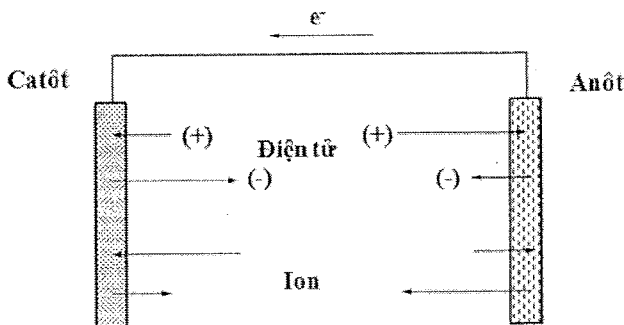
Trong đó, U_{cell} là suất điện động (EMS), có giá trị bằng hiệu điện thế giữa hai điện cực.

Nếu $U_2 > U_1$, năng lượng tự do tổng cộng đối với các phản ứng trong dung dịch điện phân có giá trị âm dẫn tới các phản ứng xảy ra một cách tự phát. Chẳng hạn như, trong buồng điện phân kiểu ắc quy, phản ứng của ion Cu xảy ra ở một điện cực còn phản ứng của ion Zn xảy ra ở điện cực còn lại. Tuy nhiên, trong trường hợp dung dịch điện phân NiCl_2 , phản ứng tự phát không xảy ra. Khi đó, các phản ứng catôt và phản ứng anôt chỉ có thể xảy ra nếu hệ được cấp điện áp ngoài, sao cho $U_{ext} > U_{cell}$. Các hóa chất của vùng anôt và vùng catôt trong ắc quy cần được tách riêng nhằm tránh ảnh hưởng qua lại giữa chúng. Để tách các vùng anôt và vùng catôt, một màng vật liệu được sử dụng để buộc các điện tử chạy trong mạch điện ngoài và sinh công. Trong quá trình mạ điện, công cần được thực hiện bởi nguồn ngoài để tác động đến quá trình lắng đọng kim loại.

Tiếp theo, chúng ta xét vấn đề động học của các phản ứng điện hóa.

Các quá trình nhiệt động học xét ở phần trước có thể xảy ra hoặc không xảy ra, tùy thuộc vào điều kiện động học thích hợp.

Xét dòng điện tử và dòng ion chuyển vận giữa điện cực và dung dịch điện phân (hình 7.15).



Hình 7.15. Dòng điện tử và dòng ion chuyển vận giữa điện cực và dung dịch điện phân.

Mật độ dòng điện tổng cộng j bằng tổng mật độ dòng anôt j_a và mật độ dòng catôt j_c . Nếu $|j_c| > |j_a|$, mật độ dòng điện tổng cộng có giá trị âm và ta có quá trình catôt tổng cộng. Trong trường hợp ngược lại, nếu $|j_c| < |j_a|$, mật độ dòng điện tổng cộng có giá trị dương và ta có quá trình anôt tổng cộng. Khi đó, đối với phản ứng catôt, $U < U^0$, còn đối với phản ứng anôt, $U > U^0$.

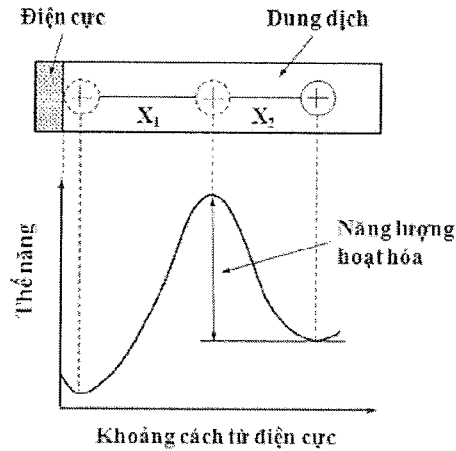
Sự khác biệt giữa U và U^0 được xác định bằng thông số điện thế “quá” (overpotential), η , ở điện cực. Thông số η có giá trị dương đối với dòng anôt và có giá trị âm đối với dòng catôt. Mật độ dòng điện tổng cộng bằng 0 cho thấy, ở điều kiện cân bằng, các mật độ dòng điện thành phần có giá trị như nhau, nghĩa là $U = U^0$ và $\eta = 0$.

Trong hệ điện phân, hiện tượng điện thế của điện cực bị lệch khỏi điện thế lý tưởng/thể thuận nghịch được gọi là sự phân cực. Chúng ta xét quá trình phân cực trên cơ sở sự chuyển vận của các ion trong vùng phân biên giữa điện cực và dung dịch điện phân khi không có tác dụng của điện trường. Trong điều kiện cân bằng, các phản ứng anôt và catôt vẫn xảy ra, tuy nhiên mật độ dòng điện tổng cộng trong hệ có giá trị bằng không.

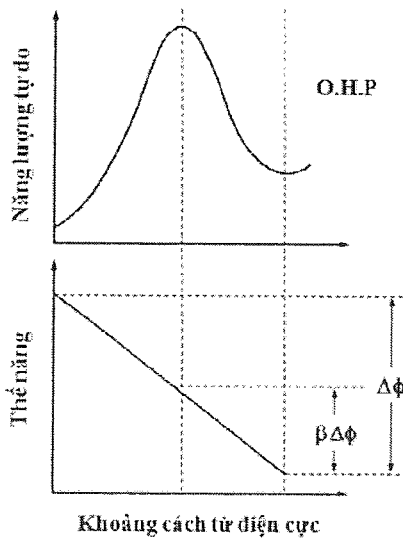
Xét trường hợp một ion dương chuyển vận qua lớp kép để tương tác với điện cực (hình 7.16). Trên cơ sở lý thuyết động học trong hóa lượng tử, các ion phải vượt qua rào thế năng hay năng lượng hoạt hóa trước khi tương tác với điện cực. Tần suất các ion, k , có thể vượt qua rào thế năng được xác định theo định luật phân bố Boltzmann:

$$k_c = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (7.19)$$

Trong đó, $\Delta G^\#$ là năng lượng tự do hoạt hóa chuẩn hay năng lượng hoạt hóa khi không cấp điện trường, k_B là hằng số Boltzmann và h là hằng số Planck.



Hình 7.16. Phân bố thế năng của ion dương trong vùng dung dịch điện phân và gần bề mặt điện cực.



Hình 7.17. Phân bố của năng lượng tự do và thế năng theo khoảng cách từ điện cực trong trường hợp điện trường đặt vào vùng phân biên giữa điện cực và dung dịch điện phân.

Trong trường hợp điện trường được đặt vào vùng phân biên điện cực – dung dịch điện phân, sự chuyển vận của các ion qua lớp kép sẽ chịu tác động của điện trường (hình 7.17). Điện trường sẽ cản trở chuyển vận của ion dương về phía điện cực, do ion có xu hướng chuyển động ngược với chiều của điện trường. Kết quả là rào thế năng đối với chuyển động của ion dương về phía điện cực sẽ cao hơn. Tác động của điện trường tới chuyển động của ion về phía điện cực sẽ khác so với tác động của điện trường tới chuyển động của ion từ điện cực đi vào dung dịch.

Giả sử rằng phần công của điện trường ngăn cản chuyển vận của ion dương về phía điện cực bằng $\beta F \Delta \phi$ và phần công của điện trường tác động để ion dương chuyển vận từ điện cực vào trong dung dịch bằng $(1 - \beta F \Delta \phi)$. Khi đó, sự thay đổi năng lượng hoạt hóa liên quan với quá trình chuyển vận của ion được xác định như sau:

$$\Delta G^* = \Delta G^\# + \beta z F \Delta \phi \quad (7.20)$$

Tần suất các ion có thể vượt qua rào thế năng trong trường hợp này được biểu diễn như sau:

$$k = k_c \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\beta z F \Delta \phi}{RT}} \quad (7.21)$$

Mật độ dòng điện liên quan đến quá trình chuyển vận của ion dương tới điện cực ($j = j_c = I_- / A$) phụ thuộc vào tần suất ion tương tác với điện cực (k), điện tích trong 1 mol ion dương (zF) và nồng độ ion dương ($C_{M^{z+}}$):

$$j_c = k z F C_{M^{z+}} = k_c z F C_{M^{z+}} \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\beta z F \Delta \phi}{RT}} \quad (7.22)$$

Tương tự, điện trường cũng ảnh hưởng tới quá trình chuyển vận của ion dương từ điện cực kim loại vượt qua rào thế năng đi vào dung dịch. Điện trường trong trường hợp này làm thấp rào thế năng một lượng bằng $(1 - \beta) z F \Delta \phi$. Khi đó sự thay đổi năng lượng hoạt hóa liên quan với quá trình chuyển vận của ion được xác định như sau:

$$\Delta G^* = \Delta G^\# - (1 - \beta) z F \Delta \phi \quad (7.23)$$

Mật độ dòng điện liên quan đến quá trình chuyển vận của ion dương đi vào dung dịch ($j = j_a = I_+ / A$) được xác định như trong biểu thức sau:

$$j_a = k z F C_{M^{z+}} = k_c z F C_{M^{z+}} \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(1-\beta) z F \Delta \phi}{RT}} \quad (7.24)$$

Mật độ dòng điện tổng cộng đi qua vùng phân biên được xác định bằng hiệu của hai mật độ dòng trên:

$$j = j_a - j_c \quad (7.25)$$

Ở điều kiện cân bằng nhiệt động, các phản ứng thuận và phản ứng nghịch tạo ra các mật độ dòng bằng nhau dẫn tới mật độ dòng tổng cộng đi qua vùng phân biên điện cực – dung dịch điện phân bằng 0.

Mật độ dòng ở điều kiện cân bằng J_e được biểu diễn như sau:

$$\begin{aligned} j_e = j_a = k_z FC_{M^{z+}} &= k_c z FC_{M^{z+}} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{(1-\beta)zF\Delta\phi_e}{RT}} \\ &= j_c = k_z FC_{M^{z+}} = k_c z FC_{M^{z+}} \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\beta zF\Delta\phi_e}{RT}} \end{aligned} \quad (7.26)$$

Trong đó, $\Delta\phi_e$ là điện thế trung bình ở phân biên điện cực – dung dịch, $j_c = I_- / A$ và $j_a = I_+ / A$.

Thông số điện thế “trên” η được định nghĩa là sự khác biệt giữa điện thế cân bằng và điện thế không cân bằng:

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad (7.27)$$

Mật độ dòng điện tổng cộng được biểu diễn trong phương trình Butler–Volmer:

$$j = j_e \left(e^{\frac{(1-\beta)zF\Delta\phi}{RT}} - e^{-\frac{\beta zF\Delta\phi}{RT}} \right) \quad (7.28)$$

Trong trường hợp điện thế “trên” η rất lớn (η có thể dương hoặc âm), phương trình Butler–Volmer có dạng đơn giản như sau:

$$\eta = a + b \log(j) \quad (7.29)$$

Như vậy ở điều kiện $|\eta|$ rất lớn, điện thế “trên” tỷ lệ tuyến tính với $\log(j)$. Biểu thức trên là sự mô tả của định luật Tafel.

Chúng ta xét các phản ứng bị khống chế bởi cơ chế khuếch tán.

Trong phần trên chúng ta đã xét mối quan hệ giữa mật độ dòng điện và điện thế “trên” đối với các phản ứng xảy ra trên bề mặt điện cực. Các ion trong dung dịch chuyển vận về phía điện cực và chuyển vận đi ra khỏi điện cực trước khi các phản ứng trên điện cực có thể xảy ra. Khi các ion được tiêu thụ hoặc phát sinh trên bề mặt điện cực thông qua các phản ứng điện hóa, nồng độ của các ion ở bề mặt điện cực có thể thấp hơn hoặc cao hơn tương ứng so với nồng độ ion trong thể tích dung dịch. Xét trường hợp ion bị tiêu thụ ở điện cực, gradient nồng độ ion ở bề mặt điện cực được xác định như sau:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_{x=\infty}^0 - C_{x=0}}{\delta} \quad (7.30)$$

Trong đó, $C_{x=\infty}^0$ và $C_{x=0}$ là nồng độ ion tương ứng ở trong thể tích dung dịch và trên bề mặt điện cực và δ là bề dày lớp biên. Trên cơ sở mối quan hệ nhiệt động giữa điện thế và nồng độ như trong biểu thức (7.28), từ biểu thức trên ta đưa ra một thông số điện thế “trên” khác:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{x=0}}{C_{x=\infty}^0} \quad (7.31)$$

Trong đó thông số điện thế “trên” η_c đặc trưng cho sự phân cực nồng độ và n là số điện tử tham gia vào phản ứng.

Trên cơ sở định luật Faraday, phương trình (7.30) được biểu diễn qua mật độ dòng điện như sau:

$$j = nFD_0 \frac{C_{x=\infty}^0 - C_{x=0}}{\delta} \quad (7.32)$$

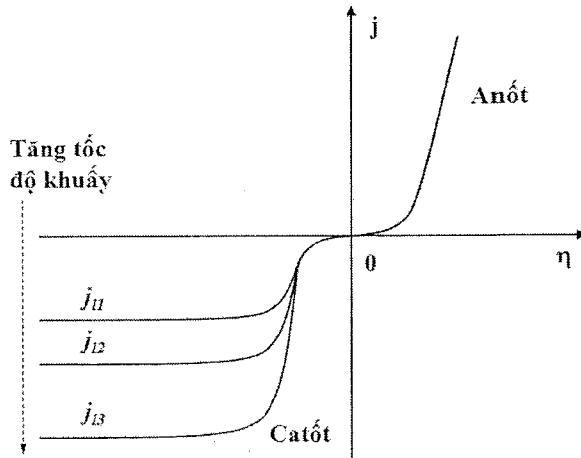
Trong đó, D_0 (cm²/s) là hệ số khuếch tán của ion và n là số điện tử chuyển vận. Ở điều kiện η_c có giá trị nhất định, các ion dương khi đạt tới điện cực sẽ bị tiêu thụ ngay tức thì và nồng độ ion trên bề mặt điện cực giảm ngay về 0. Khi đó mật độ dòng điện đạt giá trị giới hạn j_l :

$$j_l = nFD_0 \frac{C_{x=\infty}^0}{\delta} \quad (7.33)$$

Biểu thức trên cho thấy mật độ dòng giới hạn tỷ lệ thuận với nồng độ khối của ion.

Thay tỷ số $\frac{C_{x=0}}{C_{x=\infty}^0}$ trong biểu thức (7.31) bằng $(1 - j/j_l)$ ta nhận được biểu thức sau:

$$j = j_l \left(1 - e^{\frac{nF\eta_c}{RT}} \right) \quad (7.34)$$



Hình 7.18. Mật độ dòng tổng cộng trong vùng phân biên giữa điện cực và dung dịch điện phân phụ thuộc vào điện thế “trên” η .

Biểu thức trên đặc trưng cho phản ứng bị khống chế bởi quá trình khuếch tán catốt và được thể hiện bằng đồ thị như chỉ ra trên hình 7.18. Đồ thị cho thấy tốc độ khuấy dung dịch điện phân tác động mạnh tới mật độ dòng giới hạn. Tốc độ khuấy lớn

sẽ thúc đẩy chuyển vận đối lưu của ion về phía điện cực và dẫn tới bề dày lớp biên δ có giá trị nhỏ hơn.

Tiếp theo, chúng ta xét hiệu ứng khuếch tán phi tuyến trong các vi điện cực.

Các phản ứng điện hóa, chẳng hạn như lắng đọng điện hóa hay hòa tan điện hóa, chịu ảnh hưởng của kích thước điện cực trong sự tương quan với bề dày lớp khuếch tán.

Dòng điện khuếch tán giới hạn tổng cộng, I_l , đối với để có diện tích lớn được xác định như sau:

$$I_l = nFAD_0 \frac{C_\infty^0}{\delta} \quad (7.35)$$

Đối với một điện cực độc lập nhỏ với kích thước cỡ bề dày lớp khuếch tán, quá trình khuếch tán trở nên phi tuyến do hiệu ứng cong của điện cực. Các kết quả nghiên cứu cho thấy khi hiệu ứng cong lớn, quá trình khuếch tán ion từ mọi hướng tới điện cực sẽ được tăng lên đáng kể, dẫn tới làm tăng sự cung cấp các ion cho điện cực.

Bề dày lớp khuếch tán tăng lên do cơ chế khuếch tán tuyến tính là hàm của thời gian:

$$\delta = (\pi D_0 t)^{1/2} \quad (7.36)$$

Thay biểu thức (7.36) vào biểu thức (7.33), ta nhận được phương trình Cottrell:

$$I_l = nFAC_\infty^0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (7.37)$$

Phương trình trên biểu diễn sự phụ thuộc của dòng điện vào thời gian, khi điện cực được cấp điện thế dạng bậc đủ lớn để làm cho nồng độ ion ở điện cực giảm về không. Phương trình trên cho thấy trong khoảng thời gian ngắn ngay sau khi được cấp điện thế bậc, dòng điện giới hạn không phụ thuộc vào dạng hình học của điện cực hay tốc độ khuấy dung dịch, do bề dày lớp khuếch tán nhỏ hơn rất nhiều bề dày lớp biên thủy động lực học (hydrodynamic boundary layer). Sự khuếch tán phi tuyến ở các biên của vi điện cực dẫn tới phương trình Cottrell có thêm thành phần bổ chính:

$$I_l = nFAC_\infty^0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} + nFAD_0 \frac{C_\infty^0}{r} \quad (7.38)$$

Trong đó, r là bán kính của vi điện cực.

Ở điều kiện thời gian dài hơn và các điện cực có kích thước nhỏ, biểu thức trên cho thấy số hạng bổ chính có ảnh hưởng đáng kể tới dòng I_l .

Trong trường hợp thời gian rất lớn, dòng điện giới hạn đạt tới giá trị bão hòa $I_{l,m}$. Dòng điện giới hạn bão hòa đối với vi điện cực có dạng đĩa tròn, dạng bán cầu và dạng cầu được trình bày trong các biểu thức tương ứng như sau:

$$I_{l,m} = \pi r n F D_0 C_\infty^0 \quad (7.39)$$

$$I_{l,m} = 2\pi r n F D_0 C_\infty^0 \quad (7.40)$$

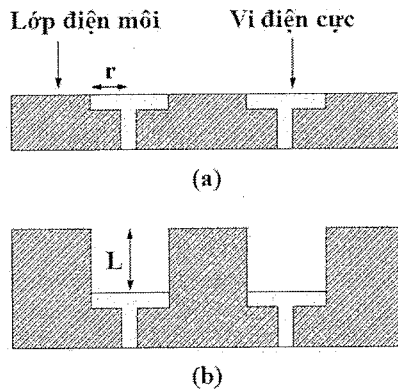
$$I_{l,m} = 4\pi r n F D_0 C_\infty^0 \quad (7.41)$$

Trong ứng dụng thực tế, các vi điện cực có các ưu điểm:

- Tốc độ chuyển vận khối lượng lớn đối với vi điện cực cho phép các điện cực đó có thể hoạt động với thời gian đáp ứng ngắn hơn (động học nhanh hơn).
- Cấu trúc màng các siêu vi điện cực phân bố lân cận nhau có thể thu nhận các ion rất hiệu quả.
- Các phép đo điện hóa trong môi trường điện trở cao, bao gồm cả môi trường không khí, có thể được hiện thực hóa.

Trong trường hợp vi điện cực dạng đĩa được phủ bởi lớp vật liệu nhạy bức xạ dày, quá trình khuếch tán phi tuyến có thể bỏ qua khi kích thước của điện cực lớn (r lớn hoặc $I_{l,m}$ nhỏ). Nếu bán kính của điện cực r nhỏ ($r < \delta$), sự đóng góp của $I_{l,m}$ vào dòng điện tổng cộng lớn hơn sự đóng góp của I_l . Khi đó, quá trình chuyển vận khối lượng tới điện cực kích thước nhỏ được tăng cường so với quá trình chuyển vận khối lượng tới điện cực kích thước lớn.

Như vậy, quá trình khuếch tán phi tuyến làm tăng tốc độ mạ điện đối với các cấu hình kích thước nhỏ so với các cấu hình kích thước lớn.



Hình 7.19. Phân bố của hệ vi đĩa điện cực kim loại:
(a) Trên bề mặt lớp điện môi; (b) Nằm sâu trong lớp điện môi.

Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới tốc độ mạ điện trên bề mặt nhỏ là sự phân bố của vi điện cực dẫn trong môi trường điện môi. Số hạng bổ chính trong biểu thức (7.38) được bổ sung trong trường hợp vi đĩa điện cực nằm trên bề mặt của lớp vật liệu điện môi (hình 7.19a). Trong trường hợp vi đĩa điện cực dẫn nằm sâu vào trong lớp vật liệu điện môi (hình 7.19b), quá trình khuếch tán trong vi hốc khi đó cần được tính đến. Khi đó, số hạng bổ chính có sự điều chỉnh:

$$I_{l,m} = nFAD_0 \frac{C_{\infty}^0}{r + L} \quad (7.42)$$

Trong đó, L là độ sâu của vi hốc. Trong trường hợp này, quá trình chuyển chất vẫn có ảnh hưởng tới tốc độ mạ điện. Tuy nhiên, mức độ ảnh hưởng bị giảm xuống khi độ sâu của vi hốc L lớn.

Trong công nghệ LIGA, lớp kim loại được đặt nằm sâu ($r \ll L$) trong lớp vật liệu điện môi PMMA do trong công nghệ LIGA các vi cấu trúc cơ thường có tỷ số cạnh cao (L/r lớn). Bề dày lớp khuếch tán được tăng lên do sự đóng góp của lớp vi cấu trúc cơ polyme. Như vậy, dòng đối lưu của dung dịch điện phân tới đáy của vi hốc sâu sẽ bị hạn chế.

7.3.2. Phương pháp mạ điện trong công nghệ LIGA

Trong quá trình mạ điện tạo vi cấu trúc cơ bằng công nghệ LIGA, để dẫn điện chứa các mẫu cấu trúc trong lớp cảm bức xạ được sử dụng làm điện cực catốt. Lớp kim loại lắng đọng trên đế sẽ lấp đầy các khoảng trống giữa các mẫu cấu trúc trong lớp vật liệu cảm bức xạ dẫn tới hình thành các cấu trúc kim loại. Trong thực tế ứng dụng, quá trình mạ điện kim loại Ni thường được thực hiện.

Kỹ thuật mạ điện là kỹ thuật hiệu quả để tạo các vi cấu trúc cơ không chỉ trên cơ sở công nghệ LIGA, trong đó khuôn vật liệu cảm bức xạ được chế tạo bằng kỹ thuật khắc tia X, mà còn được kết hợp sử dụng với các kỹ thuật khác như kỹ thuật khắc khô, kỹ thuật đúc silic đa tinh thể,...

Đối với quá trình mạ điện Ni, phản ứng của Ni xảy ra ở điện cực catốt được mô tả như sau:



Cũng tại điện cực catốt, phản ứng khử tạo hydro được biểu diễn như sau:



Lượng Ni được lắng đọng có thể tính toán trên cơ sở định luật Faraday. Do một phần dòng điện được giành cho phản ứng tạo H_2 , lượng Ni thực tế nhỏ hơn so với tính toán lý thuyết. Hiệu suất mạ điện, η , được định nghĩa là tỷ số khối lượng vật liệu lắng đọng thực tế, m_{act} , trên khối lượng lắng đọng lý thuyết, m_{max} :

$$\eta[\%] = \frac{m_{act}}{m_{max}} \times 100 = \frac{m_{act}}{\frac{1}{z} jAt \frac{1}{F} M} \times 100 \quad (7.45)$$

Trong đó, A là diện tích điện cực, t là thời gian mạ điện, F là hằng số Faraday (96487 A/s/mol), j là mật độ dòng điện, z là số điện tử tham gia vào phản ứng khử tạo Ni và M là trọng lượng nguyên tử của Ni.

Lượng H_2 được hình thành trong sự cạnh tranh với quá trình hình thành Ni phụ thuộc vào độ pH, nhiệt độ và mật độ dòng điện. Ba đại lượng trên cần được khống chế

chính xác trong quá trình mạ điện, do sự xuất hiện bọt H_2 là nguyên nhân chính gây ra các sai hỏng trong các vi cấu trúc cơ kim loại LIGA. Các chất bẩn tạo điều kiện để H_2 bám lên các vi cấu trúc của PMMA dẫn tới hình thành các lỗ rỗng trong vật liệu Ni. Bề mạ cần được giữ sạch và dung dịch mạ cần được khuấy và dẫn qua màng lọc với kích thước lỗ cỡ $0,3\ \mu m$. Ngoài các tạp chất điển hình như hạt bụi hay vật liệu anot bị hòa tan trong dung dịch điện phân, các tạp chất chính khác là $NiOH$ được hình thành do nồng độ pH lớn ở lân cận điện cực catốt và các sản phẩm do quá trình tách hợp phần của các chất hữu cơ. Các tạp chất này có thể giảm thiểu bằng cách khống chế độ pH và bằng quá trình hấp phụ các sản phẩm hữu cơ nhờ sử dụng vật liệu cacbon hoạt tính.

Một nguyên nhân khác gây sai hỏng trong vật liệu mạ điện là sự không hoàn toàn dính ướt của các vi kênh trong lớp vật liệu nhạy bức xạ. Góc tiếp xúc giữa PMMA và dung dịch mạ điện ở nhiệt độ $50\ ^\circ C$ có giá trị trong khoảng $70^0 \div 80^0$. Chất tác nhân làm ướt (wetting agent) là yếu tố rất cần thiết để làm ướt bề mặt của các cấu trúc chất dẻo để chất điện phân có thể thâm nhập vào các vi kênh. Trên cơ sở sử dụng các chất tác nhân làm ướt, góc tiếp xúc giữa PMMA và dung dịch điện phân có thể giảm từ 80^0 xuống cỡ 5^0 . Trong kỹ thuật mạ điện đối với các vi cấu trúc cơ, nồng độ chất làm ướt cần lớn hơn so với nồng độ của chất đó trong công nghệ mạ điện thông thường.

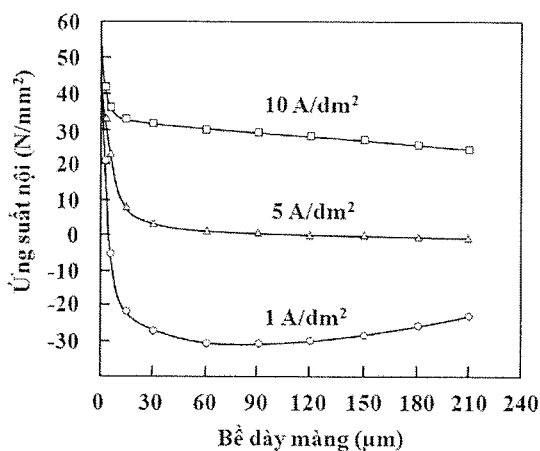
Bảng 7.5. Thành phần và điều kiện kỹ thuật của bể mạ nickel sulfamate.

<i>Thông số kỹ thuật</i>	<i>Số lượng</i>
Kim loại Ni	76 – 90 g/l
Axit boric	40 g/l
Chất gây ướt	10 ml/l
Mật độ dòng điện	1 – 10 A/dm ²
Nhiệt độ	50 – 62 °C
Độ pH	3,5 – 4,0

Trong kỹ thuật mạ điện Ni, các chất thành phần trong dung dịch điện phân nickel sulfamate $[Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ được trình bày trong bảng (7.5). Axit boric có vai trò là chất đệm. Một lượng nhỏ chất gây ướt được bổ sung vào dung dịch nickel sulfamate. Các viên Ni khử S được sử dụng làm vật liệu anot và được giữ trong giỏ Ti. Bể mạ nickel sulfamate cho phép tạo vật liệu có ứng suất nội thấp, dẫn tới các sai hỏng trong vật liệu mạ có số lượng thấp. Bể mạ được hoạt động ở điều kiện nhiệt độ trong khoảng $50 \div 62\ ^\circ C$ và độ pH trong khoảng $3,5 \div 4,0$. Quá trình lắng đọng kim loại Ni

được thực hiện ở mật độ dòng điện 10 A/dm^2 . Tốc độ mạ thay đổi từ $12 \text{ }\mu\text{m/giờ}$ (1 A/dm^2) đến $120 \text{ }\mu\text{m/giờ}$ (10 A/dm^2).

Độ cứng của vật liệu Ni có giá trị từ 200 đến 350 Vicker tùy thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo. Độ cứng giảm khi mật độ dòng điện mạ tăng. Để đạt độ cứng cỡ 350 Vicker, quá trình mạ điện cần được thực hiện ở điều kiện mật độ dòng điện cỡ 1 A/dm^2 . Mặt khác, để tạo vật liệu có ứng suất dư nhỏ ($< 20 \text{ N/mm}^2$), mật độ dòng cần phải thấp hơn nữa. Ứng suất dư trong lớp Ni chịu ảnh hưởng không chỉ bởi mật độ dòng điện mà còn bởi các yếu tố khác như bề dày lớp Ni, độ pH, nhiệt độ và quá trình khuấy dung dịch. Trong trường hợp mạ xung (Pulse plating), tần số của xung điện cũng ảnh hưởng lớn tới ứng suất dư. Ứng suất dư là hàm của bề dày được trình bày trên hình 7.20.



Hình 7.20. Ảnh hưởng của bề dày lớp Ni đến ứng suất nội.

Ứng suất nội/dư giảm mạnh theo chiều dày của lớp Ni và hầu như không thay đổi khi bề dày lớn hơn $30 \text{ }\mu\text{m}$. Ở điều kiện mật độ dòng điện 10 A/dm^2 , lớp Ni chịu ứng suất nén. Lớp Ni chịu ứng suất kéo ở điều kiện mật độ dòng điện bằng 1 A/dm^2 . Trong khi đó, ở điều kiện mật độ dòng điện bằng 5 A/dm^2 , ứng suất dư trong lớp Ni giảm xuống hầu như bằng không. Quá trình khuấy dung dịch điện phân làm giảm đáng kể ứng suất dư trong lớp Ni. Điều này cho thấy, quá trình chuyển khối vật chất tới catốt là yếu tố rất quan trọng ảnh hưởng tới ứng suất dư.

Trong kỹ thuật mạ điện tạo các vi cấu trúc cơ với tốc độ lắng đọng lớn hơn $120 \text{ }\mu\text{m/giờ}$, vấn đề giảm ứng suất nội chỉ có thể thực hiện bằng cách tăng nhiệt độ của bể dung dịch mạ hoặc bằng một giải pháp mạ thích hợp. Phương án tăng nhiệt độ của bể mạ là một giải pháp không thực sự thích hợp. Giải pháp mạ xung điện trên cơ sở sử dụng xung dòng điện (tần số $\geq 500 \text{ Hz}$) thay vì sử dụng dòng DC là một sự lựa chọn thông minh. Trên cơ sở thay đổi xung dòng, các tính chất của lớp Ni như kích thước hạt,

độ sạch và độ xốp có thể được khống chế mà không cần phải bổ sung các chất hữu cơ hỗ trợ.

Trong kỹ thuật mạ xung điện, xung dòng được đặc trưng bởi ba thông số chính: mật độ xung dòng, i_p ; độ dài xung, t_p ; độ cách xung, t_d . Trên cơ sở ba thông số độc lập đó, mật độ dòng trung bình, i_a , được xác định như sau:

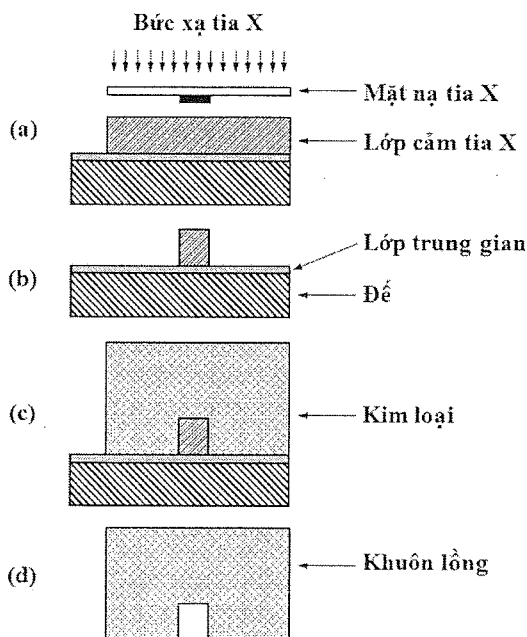
$$i_a = \frac{t_d}{t_d + t_p} i_p \quad (7.46)$$

So với kỹ thuật mạ DC, kỹ thuật mạ xung điện cho phép chế tạo lớp kim loại Ni có kích thước hạt nhỏ hơn và độ xốp thấp hơn do được thực hiện ở điều kiện điện thế cao. Trong kỹ thuật mạ xung điện, thời gian nghỉ giữa hai xung tạo điều kiện cho sự tập trung của ion Ni^{2+} ở vùng lân cận điện cực catốt và tăng cường quá trình khuếch tán các sản phẩm dư sau phản ứng. Khi đó, vật liệu Ni tổng hợp được sẽ có độ sạch cao hơn. Xung dòng tần số càng lớn trong kỹ thuật mạ xung điện, ứng suất dư trong lớp Ni càng nhỏ.

Trong công nghệ LIGA, các vi cấu trúc kim loại gốc (primary metal microstructure) được chế tạo bằng kỹ thuật mạ điện. Mặt dưới của các vi cấu trúc cơ chế tạo bằng kỹ thuật mạ điện được gắn với đế nền. Các cấu trúc cơ đó trong một số trường hợp cần được tách ra khỏi đế nền. Trong trường hợp đó, đế cần được xử lý hóa học hay điện hóa để tạo sự dính bám kém. Trong trường hợp lý tưởng, lớp vật liệu cảm bức xạ (PMMA) cần được dính bám tốt với đế nền, còn lớp cấu trúc mạ cần được dính bám kém với đế nền. Đây thực sự là vấn đề thách thức đối với công nghệ LIGA.

Trong kỹ thuật mạ điện, bề dày của lớp kim loại thường có sự khác biệt nhỏ. Quá trình mài các lớp kim loại bằng bột kim cương thường được thực hiện để làm phẳng các vi mấp mô và làm thay đổi ở mức độ nhỏ đối với chiều cao của cấu trúc cơ. Sau khi tẩy bỏ vật liệu cảm bức xạ còn dư, ta thu được các vi cấu trúc kim loại gốc.

Sơ đồ nguyên lý quy trình chế tạo khuôn đúc kim loại kiểu lồng (metal mold inserts) bằng công nghệ LIGA được trình bày trên hình 7.21. Để tránh gây hỏng khuôn đúc kim loại trong quá trình tách khuôn khỏi đế nền, lớp trung gian thường được tạo trên bề mặt đế nền nhằm đảm bảo sự dính bám tốt của các vi cấu trúc cơ polyme với đế nền, cũng như tạo điều kiện thuận lợi cho sự tách khuôn đúc khỏi bề mặt đế nền. Mặt khác, giải pháp tạo lớp trung gian còn hạn chế hình thành các gờ ở mặt trước của khuôn đúc do hiện tượng mạ vật liệu ở các vùng bên dưới các vi cấu trúc của lớp vật liệu PMMA (underplating). Hiện tượng đó xảy ra do chất nhạy bức xạ PMMA không bám dính tốt với đế nền. Khi đó, dung dịch điện phân có thể thâm nhập vào vùng giữa đế nền và lớp PMMA hay chất điện phân phá hủy vùng phân biên đế – PMMA. Ngoài ra, các vết nứt tế vi ở vùng phân biên cũng đóng góp vào hiện tượng lắng đọng kim loại Ni ở vùng nằm bên dưới lớp PMMA.



Hình 7.21. Quy trình chế tạo khuôn lỏng:

(a) Chiếu bức xạ tia X; (b) Hiện hình; (c) Mạ điện; (d) Tẩy bỏ đế và lớp trung gian.

Tiếp theo, chúng ta xem xét một số vấn đề đối với kỹ thuật mạ điện. Sự không tương thích hoá học và cơ học là khó khăn lớn đối với quá trình mạ điện để tạo cấu trúc có chiều cao lớn. Sự không tương thích hóa học thể hiện ở hiện tượng lớp vật liệu cảm bức xạ có thể bị dung dịch mạ điện ăn mòn. Trong khi đó, sự không tương thích cơ học liên quan tới hiện tượng ứng suất trong lớp mạ có thể làm cho lớp mạ bị tách ra khỏi bề mặt đế nền.

Trong trường hợp dung dịch mạ ăn mòn lớp vật liệu cảm bức xạ không đáng kể, sự phá hỏng đối với lớp đó có thể xảy ra ở thời điểm bề dày của cấu trúc vật liệu mạ đạt giá trị cỡ 200 μm . Sự hạn chế bề dày của cấu trúc mạ điện do tương tác hóa học phụ thuộc vào tính chất hóa học của chất cảm bức xạ và các điều kiện kỹ thuật của bể mạ. Bể mạ cần có độ pH trong khoảng $3 \div 9,5$ để tương thích với nhiều loại vật liệu cảm bức xạ đã được thương mại hóa. Dung dịch của bể mạ có tính chất quá axit hay quá kiềm đều có thể phá hỏng chất cảm bức xạ. Các cấu trúc mạ cần có ứng suất dư thấp để giảm thiểu nứt vỡ trong quá trình mạ. Ngoài ra, đối với các cấu trúc cơ có cấu hình hẹp, ứng suất cần thiết là loại ứng suất kéo bởi bất cứ ứng suất nén đều có thể gây ra sự võng của cấu trúc cơ. Để giảm thiểu ứng suất dư, các chất làm sáng (brightening agent) thường được bổ sung vào dung dịch mạ như: Se, As, Tl (thallium),... Các chất làm sáng có cấu trúc nguyên tử và kích thước khác so với các vật liệu sử dụng để mạ điện như: Cu, Au, Ni, FeNi, Pt, Ag, NiCo,...

Một vấn đề nữa được đặt ra đối với hệ mạ điện trong công nghệ LIGA là phần lớn các bề mặt không có định hướng sử dụng trong công nghiệp bán dẫn. Các thông tin liên quan như các thông số lắng đọng, độ đồng nhất, ứng suất, mức độ tương thích với các kỹ thuật trong bán dẫn,... thường không được cung cấp đầy đủ.

7.3.3. Kỹ thuật mạ không điện

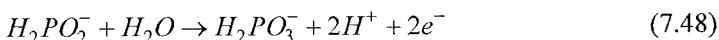
Xét phản ứng dịch chuyển kim loại xảy ra khi kim loại, chẳng hạn như Zn được nhúng vào trong dung dịch sulphat đồng CuSO_4 . Nguyên tử Zn cho hai điện tử và chuyển dịch vào dung dịch, trong khi đó ion Cu nhận hai điện tử và lắng đọng tạo thành kim loại Cu. Bề mặt của đế Zn bị khảm (mosaic) ở vị trí anốt (Zn) và vị trí catốt (Cu). Quá trình dịch chuyển diễn ra cho đến khi toàn bộ bề mặt đế Zn được Cu bao phủ. Tại thời điểm đó, quá trình oxy hóa (hòa tan) điện cực anốt Zn hoàn toàn dừng lại và quá trình lắng đọng Cu cũng kết thúc. Bề dày của lớp Cu nhận được thường có giá trị nhỏ cỡ $1 \div 3 \mu\text{m}$. Đây là một sự hạn chế để đưa cơ chế dịch chuyển vào ứng dụng.

Để có thể tạo màng có bề dày lớn hơn bằng phương pháp hóa học không tiêu thụ vật liệu đế, điều quan trọng là phản ứng oxy hóa được khai thác như là giải pháp thay thế cho cơ chế hòa tan đế. Trong trường hợp lắng đọng Ni, phản ứng oxy hóa thay thế phản ứng tiêu thụ vật liệu đế được thực hiện trên cơ sở axit H_2PO_2 .

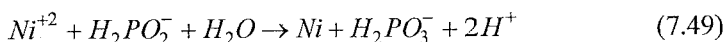
Phản ứng khử:



Phản ứng oxy hóa:



Phản ứng tổng hợp lắng đọng Ni có dạng:



Đồng thời với phản ứng khử ion Ni, phản ứng khử tạo hydro cũng được diễn ra. Sự hình thành số lượng lớn H_2 có thể ảnh hưởng tới tốc độ lắng đọng Ni. Tốc độ phát sinh H_2 không phụ thuộc vào tốc độ lắng đọng kim loại mà liên quan chủ yếu đến chất khử. Chất ổn định như thiourer, Pb^{2+} , thường được bổ sung vào dung dịch mạ không điện để hạn chế quá trình khử H^+ . Ngoài chất ổn định, muối kim loại và chất khử, dung dịch mạ không điện còn chứa các chất như phức chất (complexing agent), chất đệm và chất gia tốc. Các phức chất có vai trò ngăn sự giảm mạnh của độ pH. Chúng còn có tác dụng ngăn quá trình kết tủa của các muối kim loại và giảm nồng độ của các ion kim loại tự do. Các chất đệm có vai trò giữ cho phản ứng lắng đọng diễn ra trong vùng pH có giá trị thích hợp. Chất gia tốc có vai trò làm tăng tốc độ lắng đọng đến giá trị nhất định mà không làm mất sự ổn định đối với hoạt động của bề mặt. Chất gia tốc là các ion âm chẳng hạn như CN^- , có vai trò làm cho quá trình oxy hóa anốt được dễ dàng. Trong trường hợp lắng đọng đồng bằng kỹ thuật mạ không điện, các chất gia tốc thường được sử dụng là hỗn hợp dẫn suất của imidazole, pyrimidine và pyridine. Khi đó, tốc độ mạ

có thể đạt giá trị cỡ 40 μm /giờ. Quá trình lắng đọng trong kỹ thuật mạ không điện khởi thủy xảy ra ở trên bề mặt của đế hoạt tính, sau đó quá trình lắng đọng diễn ra trên lớp lắng đọng trước đó nhờ tác dụng xúc tác của chính lớp lắng đọng. Do chất lắng đọng gây xúc tác đối với phản ứng khử, thuật ngữ tự động xúc tác (autocatalytic) thường được sử dụng để mô tả quá trình mạ không điện.

Mạ không điện là kỹ thuật rẻ tiền, được sử dụng để mạ các vật liệu dẫn điện hoặc vật liệu không dẫn điện (polypropylene, teflon, polycarbonate,...). Cơ chế xúc tác là cần thiết đối với trường hợp mạ không điện trên các bề mặt để không hoạt tính như chất dẻo và gốm. Phương pháp để làm nhạy hóa các bề mặt không hoạt tính là tiến hành xử lý mẫu trong dung dịch SnCl_2/HCl hoặc PdCl_2/HCl . Quá trình xử lý hóa học đó tạo ra các vị trí thích hợp cho quá trình mạ.

Như vậy, kỹ thuật mạ không điện có thể được lựa chọn để lắng đọng tạo màng mỏng bởi kỹ thuật đơn giản, không đòi hỏi có bề mặt đặc biệt. Kỹ thuật này cho phép kết hợp các cấu trúc LIGA với các cấu trúc linh kiện điện tử do không có hiện tượng ngắn mạch gây bởi đế nền dẫn điện như trong kỹ thuật mạ điện. Lớp Ni mạ không điện thường có ứng suất nhỏ hơn lớp Ni mạ điện. Đối với kỹ thuật mạ không điện, vấn đề cần quan tâm chính là nhiệt độ của dung dịch mạ. Nhiệt độ trong công nghệ mạ không điện thường cao hơn nhiệt độ trong công nghệ mạ điện.

7.4. KỸ THUẬT ĐÚC

Các bước công nghệ LIGA trong chế tạo các vi cấu trúc PMMA gốc hay các khuôn kim loại gốc kiểu lồng (insert mold) đòi hỏi một quá trình dài phức tạp và khá đắt. Để công nghệ LIGA phát triển thành một loại công nghệ MEMS có tính kinh tế cao, vấn đề chế tạo các cấu trúc cơ mà không phải lặp lại các bước công nghệ LIGA như đối với các cấu trúc cơ gốc đã được đặt ra. Trong quy trình công nghệ đúc chất dẻo, cấu trúc kim loại được chế tạo bằng kỹ thuật mạ điện với vai trò là khuôn đúc kiểu lồng thường được sử dụng nhiều lần để tạo ra các cấu trúc mà không cần sử dụng quá trình quang khắc tia X.

Để chế tạo các cấu kiện chất dẻo ở dạng hàng loạt, một số kỹ thuật đúc đã được nghiên cứu và đưa vào ứng dụng như:

- Kỹ thuật đúc phun phản ứng (reaction injection molding – RIM).
- Kỹ thuật đúc phun nhiệt dẻo (thermoplastic injection molding).
- Kỹ thuật đúc nén (compression molding).

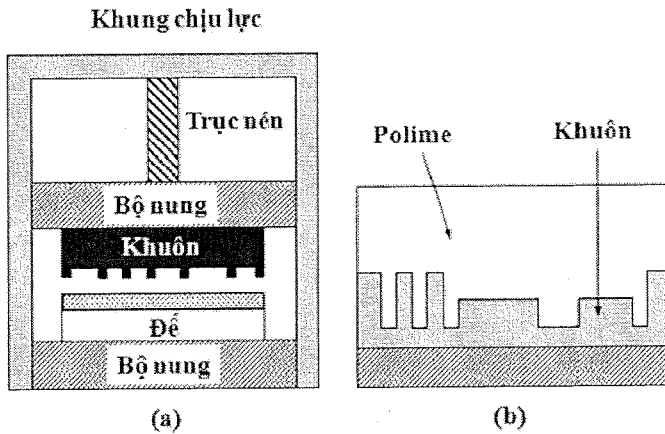
Trong kỹ thuật đúc phun phản ứng, các cấu tử vật liệu polyme (polyurethane hay PMMA) được trộn đều trước khi phun vào khuôn. Quá trình polyme hóa diễn ra ngay trong khuôn.

Trong kỹ thuật đúc phun nhiệt dẻo, chất polyme được nung nhiệt lên đến nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ thủy tinh hóa để đạt trạng thái dẻo rồi được đưa vào khuôn. Vật liệu sau đó được đông rắn bằng quá trình làm nguội. Các vật liệu hay

được sử dụng trong công nghệ này thường là PVC (polivinyllchloride), PMMA và ABS (polyacrylnitrilbutadienstyrol).

Trong kỹ thuật đúc nén, vật liệu được gia nhiệt để đạt đến nhiệt độ có giá trị cao hơn nhiệt độ thủy tinh hóa. Các cấu trúc cơ được in hay tạo vết hằn trên vật liệu đó nhờ sử dụng các khuôn đúc. Kỹ thuật này còn được gọi là kỹ thuật dập nóng (hot embossing). Chúng ta sẽ bàn kỹ hơn về kỹ thuật dập nóng.

Sơ đồ nguyên lý thiết bị của kỹ thuật dập nóng được trình bày trên hình 7.22. Quá trình dập nóng thường bao gồm các bước như: i. Đưa vật liệu polyme vào khuôn chủ (hình 7.22b); ii. Tiến hành dập để tạo cấu trúc với độ chính xác cao; iii. Tách khuôn và lấy sản phẩm.



Hình 7.22. (a) Sơ đồ nguyên lý hệ dập nóng; (b) Khuôn với các cấu trúc có tỷ số cạnh khác nhau được lắp đầy bằng vật liệu polyme.

Điều đặc biệt trong kỹ thuật này là không có sự vận chuyển vật liệu như trong kỹ thuật đúc phun. Sự thay đổi định xứ trong lớp vật liệu polyme trên đế được thực hiện nhờ quá trình in dấu (stamp).

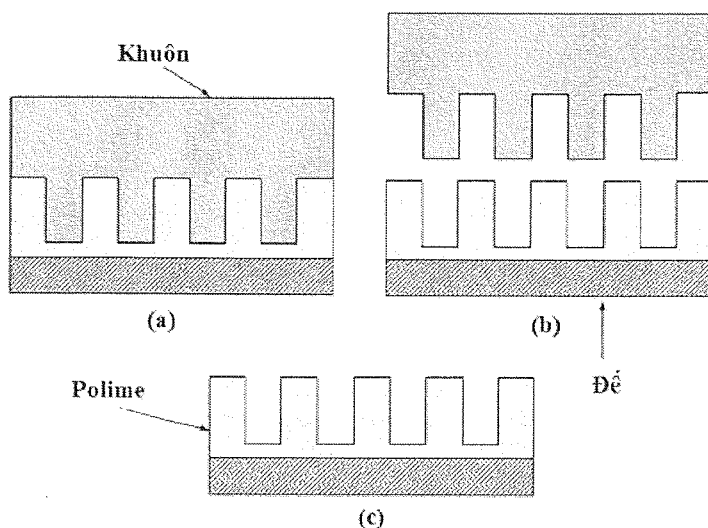
Trong công nghệ này, đế và khuôn chủ được nung nhiệt tới nhiệt độ cao hơn nhiệt độ thủy tinh hóa T_g của polyme. Đối với các vật liệu polyme như PMMA và polycarbonate (PC), nhiệt độ thủy tinh hóa có giá trị tương ứng là 106°C và 150°C . Để tạo cấu trúc, khuôn được nén lên vật liệu polyme. Lực nén thường có giá trị cỡ $20 \div 30 \text{ kN}$. Quá trình tách khuôn được tiến hành sau khi nhiệt độ của polyme được giảm xuống thấp hơn nhiệt độ thủy tinh hóa.

Hệ số giãn nở nhiệt của các polyme thường có giá trị cỡ $(20 \div 100) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Trong khi đó, hệ số giãn nở nhiệt của silic và Ni, các vật liệu được sử dụng để tạo khuôn, có giá trị tương ứng là $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ và $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Chu trình nhiệt trong kỹ thuật dập nóng cần được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ lân cận nhiệt độ thủy tinh hóa nhằm hạn chế hiện tượng nứt do sự khác biệt về hệ số giãn nở nhiệt của các vật liệu.

Bề dày của các cấu trúc được chế tạo trên cơ sở kỹ thuật dập nóng có giá trị trong khoảng rộng từ 150 nm đến 150 μ m. Do sự hạn chế về độ phân giải, kỹ thuật dập nóng cho phép tái tạo cấu trúc với kích thước nhỏ nhất là 10 nm. Trong trường hợp phủ lớp “giải phóng” đặc biệt lên bề mặt khuôn, tỷ số cạnh của các cấu trúc nhận được bằng kỹ thuật này có thể đạt giá trị cao cỡ từ 20:1 tới 50:1.

Kỹ thuật dập nóng thường được sử dụng để chế tạo các cấu trúc đơn giản liên quan đến quy trình công nghệ chỉ cần một bước khắc. Với mục đích tạo linh kiện với giá thành rẻ để chỉ sử dụng một lần, các linh kiện vi lưu và các linh kiện y – sinh thường được chế tạo trên cơ sở kỹ thuật này.

Một biến thể của kỹ thuật dập nóng là kỹ thuật khắc in dấu (imprint lithography) hay còn gọi là kỹ thuật khắc in dấu nano (nanoimprint lithography). Kỹ thuật này được thực hiện trên cơ sở quá trình nén vật lý của khuôn chủ lên để có phủ lớp polyme (hình 7.23). Trong kỹ thuật này, độ tương phản bề dày là một thông số quan trọng và được định nghĩa là tỷ số giữa bề dày của lớp polyme nguyên thủy và bề dày lớp polyme dư ở dưới đáy của cấu trúc. Tỷ số đó thường có giá trị trong khoảng từ 2:1 đến 6:1.



Hình 7.23. Sơ đồ quy trình khắc in dấu nano:

(a) Ép nóng; (b) Tách khuôn; (c) Mẫu được làm sạch bằng phương pháp RIE.

Kỹ thuật khắc in dấu là một kỹ thuật đơn giản và đặc biệt hiệu quả đối với việc chế tạo các cấu trúc kiểu đơn lớp. Trên cơ sở kỹ thuật này, các linh kiện ghi từ đã được chế tạo thành công.

BÀI TẬP

- 7.1. Khuôn in dấu PDMS (polydimethyl siloxane) có hệ số giãn nở nhiệt là $300 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ được tạo trên đế silic có đường kính 100 mm. Xác định độ chính xác của kỹ thuật khắc in dấu.
- 7.2. Thiết kế quy trình công nghệ tạo khuôn silic để chế tạo các cấu trúc kim cương bằng kỹ thuật đúc trên cơ sở phương pháp CVD.
- 7.3. Khuôn có dạng là các cột Ni kích thước 20 μm được chế tạo bằng phương pháp quang khắc. Xác định kích thước nhỏ nhất của cấu trúc có thể được chế tạo.
- 7.4. Vi thấu kính dạng bán cầu liệu có thể chế tạo bằng kỹ thuật đúc?

Chương 8

CÔNG NGHỆ ĐÓNG GÓI

Sau khi kết thúc quá trình chế tạo, linh kiện MEMS cần được lắp ráp, bảo vệ và thử nghiệm. Như vậy, để có thể đưa vào ứng dụng trong thực tế, các linh kiện MEMS cần được đóng gói. Đối với công nghệ đóng gói, một số vấn đề cần được quan tâm như sự tích tụ nhiệt trong linh kiện, ứng suất cơ, đóng vỏ và các yêu cầu liên quan đến quá trình vận chuyển của linh kiện.

Các vấn đề quan trọng liên quan đến công nghệ đóng gói sẽ được đề cập trong chương này.

8.1. CÁC VẤN ĐỀ TRONG CÔNG NGHỆ ĐÓNG GÓI

Các vấn đề trong công nghệ đóng gói như các bước công nghệ thực hiện sau chế tạo, sự lựa chọn công nghệ đóng gói, dán chip, hàn dây và gắn kín sẽ được trình bày trong phần này.

8.1.1. Giới thiệu công nghệ đóng gói

Công nghệ đóng gói bao gồm các quá trình kỹ thuật được thực hiện sau khi kết thúc khâu chế tạo linh kiện MEMS. Quá trình đóng gói được tiến hành nhằm cho phép các linh kiện MEMS có thể hoạt động với đầy đủ các chức năng cần thiết. Trong quá trình đóng gói, các linh kiện MEMS được lắp ráp để tạo ra sản phẩm cuối cùng hoặc tạo ra sản phẩm trung gian cho quá trình lắp ráp tiếp theo. Quá trình đóng gói cần đảm bảo một số yêu cầu sau:

– *Chống chịu cơ học*: Đóng gói cần đáp ứng yêu cầu về đảm bảo kết cấu cơ học sao cho linh kiện MEMS có thể tự vận hành hoặc hoạt động trong một hệ thống khác. Đóng gói cho phép bảo vệ về mặt vật lý đối với linh kiện MEMS.

– *Kết nối tín hiệu*: Đóng gói cần đảm bảo thông tin giữa kết nối vi mô và kết nối vĩ mô đối với linh kiện MEMS, nhằm đáp ứng chức năng giao tiếp của linh kiện. Sự kết nối liên quan đến nhiều hiện tượng vật lý khác nhau như điện học, quang học, dòng chảy, sinh học,...

– *Kiểm soát môi trường*: Đóng gói cần đáp ứng yêu cầu kiểm soát môi trường cần thiết đối với linh kiện MEMS để có thể hoạt động tốt trong thời gian quy định sử dụng. Các yêu cầu đối với kiểm soát môi trường được đưa ra bao gồm nhiệt độ danh định, nhiễu bẩn tạp chất, độ ẩm, áp suất,...

Công nghệ đóng gói linh kiện MEMS được thực hiện theo quy trình tương tự như đối với đóng gói linh kiện vi điện tử. Tuy nhiên, công nghệ đóng gói linh kiện

MEMS có những yêu cầu đặc thù riêng. Quy trình công nghệ đóng gói linh kiện MEMS bao gồm các bước chính như sau:

– *Thực hiện tiếp các bước công nghệ sau quá trình chế tạo linh kiện MEMS*: Các bước công nghệ được thực hiện nhằm đưa các linh kiện MEMS hoặc các cấu trúc MEMS vào hoạt động. Quá trình công nghệ thường bao gồm cắt mẫu, tách chip linh kiện và phủ lớp bảo vệ. Quá trình công nghệ này gọi là BEOL (back end of the line).

– *Lựa chọn và thiết kế đóng gói*: Đóng gói được thực hiện nhằm đáp ứng các yêu cầu về chống chịu cơ học, kết nối tín hiệu và kiểm soát môi trường đối với linh kiện MEMS. Tùy thuộc vào yêu cầu ứng dụng hay chu kỳ phát triển của linh kiện MEMS (sản phẩm chế thử, sản phẩm phát triển và sản phẩm thương mại), công nghệ đóng gói có thể được thiết kế đơn giản, như đối với linh kiện vi điện tử, hay công nghệ này được thiết kế một cách đặc biệt cho các sản phẩm dự kiến.

– *Gắn chip (die attach)*: Chip linh kiện MEMS có thể gắn cố định trên đế.

– *Hàn dây và đóng kín*: Hàn dây được tiến hành để kết nối tín hiệu giữa chip MEMS với các khối liên quan. Quá trình đóng kín được thực hiện nhằm bảo vệ chip MEMS tránh khỏi bị ảnh hưởng do cầm nắm hay nhiễm bẩn. Đóng gói kín có thể được thực hiện để tạo ra môi trường trơ cho chip MEMS nhằm ngăn chặn sự ăn mòn hay chống ẩm. Trong một số trường hợp đóng gói đối với linh kiện MEMS, điều kiện chân không đã được ứng dụng.

8.1.2. Các bước công nghệ thực hiện sau chế tạo

Quy trình công nghệ sau chế tạo (BOEL) bao gồm các khâu công nghệ cần tiếp tục được thực hiện để linh kiện có thể đưa được vào hoạt động. Các khâu công nghệ được lựa chọn tùy thuộc vào công nghệ chế tạo linh kiện MEMS đã được ứng dụng trước đó (công nghệ vi cơ khối, công nghệ vi cơ bề mặt hay công nghệ LIGA). Các khâu công nghệ thường bao gồm:

– *Giải phóng cấu trúc cơ*: Loại bỏ lớp vật liệu hy sinh đối với linh kiện MEMS được chế tạo bằng công nghệ vi cơ bề mặt.

– *Sấy khô*: Loại bỏ dung dịch khắc và dung môi làm sạch được sử dụng trong quá trình giải phóng cấu trúc cơ của linh kiện MEMS nhằm sấy khô linh kiện.

– *Phủ lớp ngoài*: Khâu công nghệ này được thực hiện để làm tăng cường chức năng hoạt động của linh kiện MEMS. Phủ lớp màng mỏng có thể làm bóng bề mặt hoặc giảm ma sát đối với linh kiện MEMS.

– *Lắp ráp*: Khâu lắp ráp linh kiện hay chip MEMS nhằm tạo điều kiện cho các bước lắp ráp tiếp theo.

– *Đóng vỏ*: Các chip MEMS được đóng vỏ nhằm tăng cường khả năng bảo vệ đối với linh kiện.

a) Quá trình công nghệ giải phóng cấu trúc cơ

Quá trình công nghệ giải phóng cấu trúc cơ đã được đề cập trong phần công nghệ vi cơ bề mặt. Quá trình này phụ thuộc vào loại vật liệu được lựa chọn sử dụng. Trong thực tế công nghệ, quá trình loại bỏ lớp hy sinh cần được thực hiện càng nhanh càng tốt, với tiêu chí giảm ảnh hưởng tối thiểu tới lớp vật liệu cấu trúc được giữ lại.

Trong quy trình công nghệ SUMMIT, vật liệu silic đa tinh thể được sử dụng làm lớp cấu trúc và vật liệu SiO_2 được sử dụng làm lớp hy sinh. Khi đó, để loại bỏ lớp hy sinh, quá trình khắc hóa trong dung dịch axit HF cần được thực hiện.

Trong cấu trúc linh kiện vi gương số của Texas Instrument, vật liệu nhôm được sử dụng làm lớp cấu trúc và chất cảm quang được sử dụng làm lớp hy sinh. Trong trường hợp này, kỹ thuật khắc khô trong môi trường plasma oxy đã được sử dụng.

Để tạo ra các cấu trúc cơ treo tự do, quá trình tẩy bỏ lớp hy sinh không được tạo ra các vi hạt do các vi hạt đó có thể gây cản trở chuyển động của cấu trúc thanh dầm treo hoặc tấm mỏng treo.

b) Quá trình sấy khô

Trong quá trình giải phóng cấu trúc cơ, một số dung dịch đã được sử dụng để tẩy bỏ lớp hy sinh cũng như làm sạch linh kiện. Như vậy, quá trình sấy khô linh kiện MEMS cần được thực hiện trong bước tiếp theo. Quá trình sấy thường dẫn tới hiện tượng dính các lớp linh kiện với nhau hoặc dính lớp linh kiện với đế do các linh kiện MEMS thường bao gồm các lớp vật liệu mỏng (cỡ $2 \div 4 \mu\text{m}$) và các khe hẹp. Hiệu ứng dính tăng mạnh do tỷ số diện tích bề mặt và thể tích có giá trị lớn dẫn tới lực căng bề mặt ở phân biên giữa pha lỏng và pha hơi có giá trị lớn. Trong quá trình sấy được thực hiện ngay sau khi tiến hành giải phóng cấu trúc cơ, sự bay hơi chất lỏng dẫn tới lực dính ướt do sức căng bề mặt ở phân biên giữa pha lỏng và pha hơi tăng lên. Các lực bề mặt ở phân biên đó có thể được loại trừ bằng cách ngăn chặn quá trình chuyển pha lỏng – hơi, chẳng hạn như áp dụng kỹ thuật sấy khô siêu tới hạn hoặc làm khô bằng đông lạnh.

Kỹ thuật sấy khô siêu tới hạn được đưa ra trên cơ sở loại bỏ phân biên lỏng – hơi bằng cách chuyển chất lỏng sang pha siêu tới hạn. Trong trường hợp này, chất lỏng ôxit carbon đã được sử dụng do chất lỏng này có nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn thấp ($T_c = 31,1^\circ\text{C}$, $P_c = 72,8 \text{ atm}$). Trong quá trình sấy khô siêu tới hạn, lực căng bề mặt bị loại trừ do không còn tồn tại phân biên lỏng – hơi.

Kỹ thuật sấy khô bằng đông lạnh được đưa ra trên cơ sở làm lạnh chất lỏng nhờ quá trình bay hơi trong buồng chân không. Vật liệu sau khi đông lạnh ở dạng rắn được đưa ra môi trường bên ngoài bằng quá trình thăng hoa. Kỹ thuật sấy khô bằng đông lạnh lần đầu tiên được nhóm Guckel thực hiện ngay sau quá trình giải phóng linh kiện vi cơ bề mặt trong dung dịch HF. Tiếp sau quá trình khắc trong dung dịch HF được ngâm trong hỗn hợp dung dịch methanol và nước. Dung dịch được đông lạnh trên cơ sở làm lạnh bằng quá trình bay hơi trong buồng chân không. Methanol được bổ sung

vào nước nhằm loại trừ hiện tượng siêu lạnh (supercooling) đối với nước và thúc đẩy quá trình đông lạnh đối với nước diễn ra nhanh hơn. Hỗn hợp methanol và nước ở thể rắn được thăng hoa ở điều kiện áp suất cỡ 0,15 mbar.

c) Phủ lớp bao ngoài

Quá trình phủ lớp bao ngoài để bảo vệ linh kiện MEMS được thực hiện nhằm đảm bảo chức năng hoạt động trong một số ứng dụng quan trọng và làm tăng cường hiệu suất hoạt động của linh kiện. Đối với linh kiện MEMS, nhiều loại lớp ngoài với chức năng khác nhau đã được sử dụng rộng rãi như: lớp thụ động bề mặt; lớp chống dính; lớp quang học; lớp sinh học;...

– *Phủ lớp chống ma sát/dính*: Trong linh kiện MEMS, phủ lớp ngoài kiểu đơn lớp tự lắp ráp (SAM) đã được nghiên cứu phát triển nhằm giúp giảm thiểu hiệu ứng dính hoặc ma sát. Hiện tượng dính xảy ra khi lực hồi phục nhỏ hơn các lực phân biên (lực Van der Waals, lực căng bề mặt, lực tĩnh điện). Trên cơ sở lớp SAM gồm các phân tử chuỗi dài, các đơn lớp kỵ nước có thể được tạo ra trên bề mặt linh kiện MEMS. Lớp kỵ nước đó giúp làm giảm hiệu ứng dính đối với linh kiện MEMS.

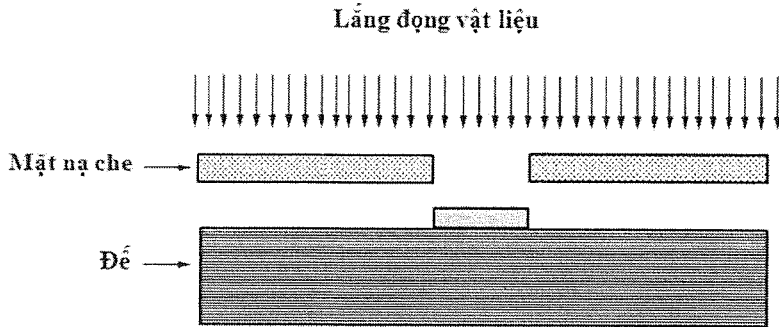
– *Phủ lớp quang học*: Các bề mặt trong linh kiện MEMS quang thường đòi hỏi có hệ số phản xạ cao ứng với dải có bước sóng quang nhất định. Vật liệu Au thường được sử dụng làm lớp phản xạ quang trong dải phổ hồng ngoại và ánh sáng nhìn thấy. Để tăng cường độ dính bám của lớp vàng với đế, các lớp lót Cr hoặc Ti thường được sử dụng. Trong dải phổ tử ngoại, lớp phản xạ thường được chế tạo trên cơ sở đa lớp Mo/Si. Các đa lớp Au/Ti, Au/Cr và Mo/Si được chế tạo bằng phương pháp bốc bay trong chân không hoặc phương pháp phun xạ.

– *Phủ các lớp nhạy sinh học hoặc hóa học*: Đối với các cảm biến MEMS sinh học hay cảm biến MEMS hóa học, bề mặt của linh kiện được phủ bởi các lớp nhạy thích hợp để tạo ra các hiệu ứng có thể đo được. Hiệu ứng có thể đo được trong các cấu trúc thanh rung liên quan đến sự thay đổi khối lượng. Trong linh kiện cảm biến MEMS sinh học kiểu dao động, lớp nhạy có thể là lớp chất kháng nguyên được phủ lên bề mặt thanh rung. Trong linh kiện cảm biến MEMS hóa học, lớp nhạy hóa học phủ lên linh kiện có chức năng hấp thụ loại hóa chất nhất định. Hóa chất hấp thụ đó làm thay đổi điện trở của linh kiện.

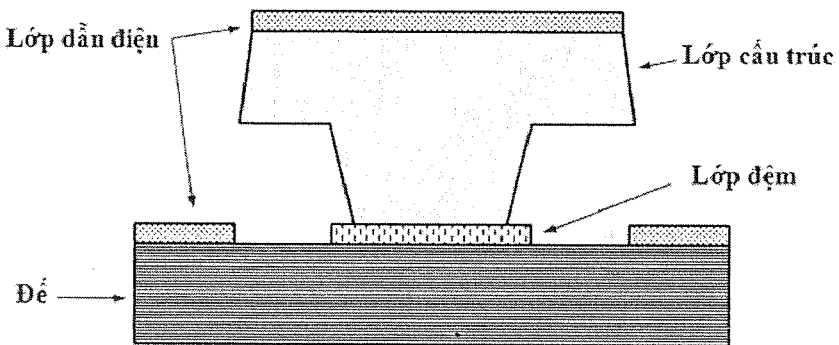
Lớp phủ bao ngoài có thể gây ra một số vấn đề như:

– *Hiện tượng ngắn mạch điện*: Rất nhiều lớp phủ quang học được chế tạo từ vật liệu dẫn điện. Để hạn chế hiện tượng ngắn mạch, quá trình phủ lớp quang học cần được thực hiện thích hợp. Một giải pháp thường được sử dụng để hạn chế sự ngắn mạch là tạo các cấu hình của lớp phủ quang học bằng kỹ thuật lift-off. Trong giải pháp thứ hai, bộ mặt nạ che được sử dụng trong quá trình lắng đọng lớp phủ quang học bằng phương pháp bốc bay hay phun xạ (hình 8.1). Sử dụng mặt nạ che cho phép quá trình lắng đọng chỉ xảy ra ở các vùng được lựa chọn. Các linh kiện MEMS cũng được thiết kế để có thể tự che (self-shadowing) (hình 8.2). Cấu trúc tự che có phần nhô ra. Phần cấu trúc nhô

ra đó sẽ hỗ trợ làm đứt gãy lớp phủ dẫn điện, dẫn tới linh kiện không bị ngắn mạch. Đối với loại linh kiện này, tuy có khó khăn trong khâu thiết kế nhưng ta có thể loại trừ hoàn toàn hiện tượng ngắn mạch trong linh kiện MEMS. Giải pháp dùng mặt nạ chắn bị hạn chế bởi sự cần thiết phải định vị chính xác của mặt nạ trên đế. Trong khi đó, giải pháp tự che sẽ có độ chính xác cao hơn do sử dụng kỹ thuật quang khắc.



Hình 8.1. Mặt nạ che được sử dụng trong quá trình bốc bay chân không hoặc phun xạ nhằm không chế vùng lắng đọng vật liệu trên đế.



Hình 8.2. Cấu trúc MEMS có mặt nạ tự che để chống sự ngắn mạch gây bởi lớp phủ dẫn điện.

– **Ứng suất dư:** Ứng suất dư trong lớp phủ ngoài là một vấn đề lớn, đặc biệt là đối với các lớp quang học. Các nghiên cứu đã tập trung phát triển kỹ thuật tạo màng có ứng suất dư thấp. Đối với các linh kiện MEMS quang, độ phẳng của bề mặt lớp phủ quang học có vai trò quan trọng ảnh hưởng tới chất lượng của linh kiện. Trong công nghệ chế tạo linh kiện MEMS quang, một số các yếu tố công nghệ cần được quan tâm như tốc độ lắng đọng, thành phần vật liệu hợp kim,... Đối với linh kiện MEMS quang, bề mặt gương cần có khả năng chống lại ảnh hưởng của ứng suất dư, phát sinh trong quá trình công nghệ chế tạo và ứng dụng. Để giảm thiểu ảnh hưởng của ứng suất dư,

các linh kiện MEMS quang cần được thiết kế với cấu trúc có bề dày lớn và gương có kích thước bề mặt nhỏ.

– *Hiện tượng sinh khí*: Lớp phủ có thể sinh khí ở điều kiện khi nhiệt độ tăng cao. Các khí được phát sinh có thể cản trở hoạt động của linh kiện MEMS như làm ảnh hưởng tới phản ứng hóa học hoặc làm thay đổi áp suất hay chân không trong quá trình đóng gói. Vấn đề này có thể khắc phục bằng cách thay đổi loại vật liệu phủ hoặc sử dụng các chất thu khí (getter) để loại bỏ khí không mong muốn. Sử dụng chất hóa học thu khí giúp hạn chế ảnh hưởng của hiện tượng sinh khí gây bởi lớp phủ, vật liệu dán linh kiện và sự rò khí do đóng gói. Chất thu khí là chất hóa học chọn lọc có thể bắt giữ chất không mong muốn như H_2 , O_2 ,... Trong công nghiệp điện tử, chất thu khí đã được sử dụng để loại bỏ khí O_2 trong đèn điện tử nhằm hạn chế ảnh hưởng của quá trình oxy hóa đối với sợi tóc W, dẫn tới làm hỏng đèn. Giải pháp trong trường hợp này là, sử dụng kim loại hoạt tính có khả năng phản ứng với khí oxy nhanh hơn so với sợi tóc W.

– *Môi trường nhiệt*: Môi trường nhiệt cao trong quá trình chế tạo có thể ảnh hưởng tới tính chất vật liệu của linh kiện MEMS. Linh kiện MEMS thông minh thường có các khối linh kiện vi điện tử để xử lý tín hiệu. Khi đó, quá trình phủ lớp ngoài lên linh kiện ở điều kiện nhiệt độ cao có thể ảnh hưởng tới tính chất điện tử hoặc làm chảy các lớp kết nối trong linh kiện.

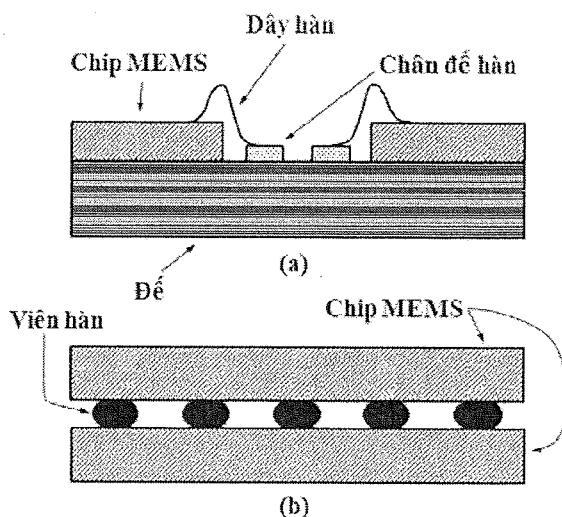
– *Độ ổn định của lớp phủ*: Một số lớp phủ có thể bị suy biến ở điều kiện nhiệt độ cao. Chẳng hạn như, sự thay đổi tính chất hóa học của lớp phủ làm cho lớp SAM không dính bám tốt với đế hay sự ăn mòn đối với lớp phủ bề mặt gương xảy ra khi nhiệt độ tăng lên.

d) Lắp ráp

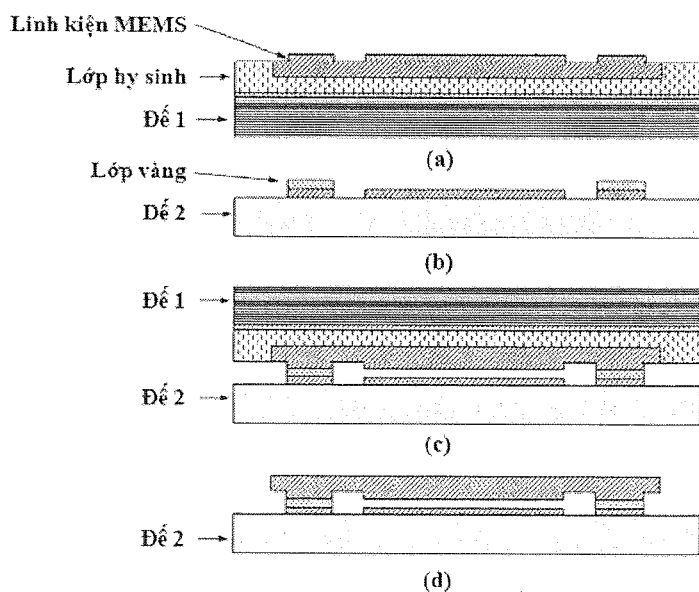
Quá trình lắp ráp thường bao gồm các công đoạn lắp ráp đối với các chip MEMS, các chip vi điện tử hay các cấu kiện MEMS.

*** Lắp ráp các chip MEMS**

Các chip MEMS có thể được lắp ráp để tạo hệ thống MEMS theo thiết kế. Sự kết nối giữa các chip có thể được thực hiện bằng một số phương pháp khác nhau. Chẳng hạn như, hàn dây nối các chip với đế chung. Trong khâu lắp ráp, phương pháp hàn flip-chip đã được nghiên cứu phát triển (hình 8.3). Phương pháp này có ưu điểm hơn so với phương pháp hàn chip trực tiếp bằng dây. Trong phương pháp flip-chip, các chip được hàn với nhau không phải bằng dây hàn, mà bằng các viên chất hàn (solder), với kích thước nhỏ hơn 200 μm . Sự tiếp cận này cho phép sản phẩm đóng gói đạt được kích thước nhỏ và làm giảm thiểu điện trở, điện dung và hiện tượng ký sinh điện do dây dẫn gây ra.



Hình 8.3. Sơ đồ trình bày kỹ thuật:
(a) Hàn dây; (b) Hàn flip-chip.



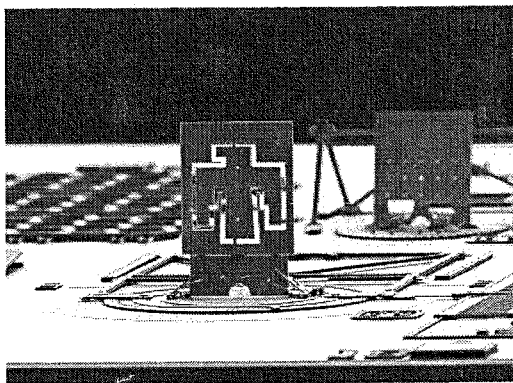
Hình 8.4. Sơ đồ mô tả phương pháp chuyển linh kiện MEMS sang đế khác thích hợp.

Phương pháp hàn flip-chip còn cho phép hàn ghép nhiều chip để tạo môđun đa chip, trong đó, sự kết nối chip được thực hiện theo chiều đứng. Giải pháp này giúp cải thiện sự hoạt động của hệ thống.

Trên cơ sở phương pháp hàn flip-chip, các cấu kiện MEMS được chế tạo bằng các phương pháp công nghệ khác nhau có thể kết hợp lại trong quá trình đóng gói. Giải pháp chuyển các linh kiện vi cơ bề mặt lên một đế khác đã được nghiên cứu phát triển (hình 8.4). Giải pháp này cho phép điều khiển hiệu quả và làm tăng cường chức năng hoạt động đối với hệ thống MEMS. Ngoài ra, giải pháp này cũng có thể được sử dụng để chế tạo các linh kiện RF- MEMS (MEMS tần số radio), chẳng hạn như bộ chuyển mạch, bộ lọc và tụ điện. Trong trường hợp này, các linh kiện vi cơ bề mặt được tách khỏi đế chủ Si, để không phù hợp với ứng dụng RF, rồi được chuyển sang đế khác phù hợp hơn.

**** Lắp ráp các cấu trúc MEMS***

Kỹ thuật lắp ráp các cấu trúc MEMS vẫn đang được quan tâm nghiên cứu. Sự phát triển công nghệ chế tạo và linh kiện MEMS cho phép phát triển các cấu trúc ba chiều, giúp mở rộng khả năng chế tạo hệ thống linh kiện MEMS. Quá trình lắp ráp được thực hiện trên cơ sở sử dụng các bộ vi chấp hành được tạo trên cùng một chip, hoặc các thiết bị ứng suất dư, hay lắp ráp thủ công nhờ các đầu dò. Hình 8.5 trình bày cấu trúc gương đứng, được lắp ráp thủ công nhờ sử dụng cấu trúc hỗ trợ kiểu giàn đỡ và ứng suất dư. Lắp ráp các cấu trúc MEMS cũng có thể được thực hiện bằng sức căng bề mặt của chất hàn hoặc chất lỏng. Trong trường hợp này, sự kết hợp giữa cơ chế lực căng bề mặt với yếu tố định vị chính xác của các cấu trúc MEMS sẽ cho phép tự động hóa đối với quá trình lắp ráp.

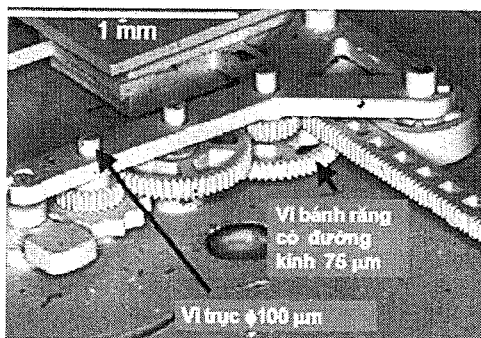


Hình 8.5. Vi gương kiểu đứng được lắp ráp thủ công nhờ cấu trúc giàn đỡ và ứng suất dư.
(Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

**** Lắp ráp các phần tử MEMS***

Trong thực tế, các phần tử MEMS thường được chế tạo trên cơ sở công nghệ MEMS khối hoặc công nghệ MEMS LIGA. Khi đó, quá trình lắp ráp cần được thực hiện để tạo ra các linh kiện MEMS chức năng. Hình 8.6 trình bày cơ cấu thiết bị cần

thiết để lắp ráp các phần tử khác nhau, được chế tạo bằng công nghệ LIGA như vi bánh răng và vi trục. Phương pháp lắp ráp cơ học thường ít được ứng dụng đối với các linh kiện kích thước nhỏ. Lĩnh vực lắp ráp vi mô đang ở giai đoạn phát triển ban đầu, do đó quy trình công nghệ lắp ráp và công cụ sử dụng chưa được chuẩn hóa. Kỹ thuật lắp ráp vi mô có thể ở dạng chuỗi hoặc song song. Các kỹ thuật này được thực hiện trên cơ sở lắp ráp bằng robot. Kỹ thuật lắp ráp vi mô kiểu chuỗi là quá trình lắp ráp các cấu trúc MEMS bằng các thao tác lần lượt để tạo ra hệ thống linh kiện MEMS. Ngược lại, trong kỹ thuật lắp ráp vi mô song song, các thao tác lắp ráp diễn ra đồng thời ở các vị trí khác nhau.



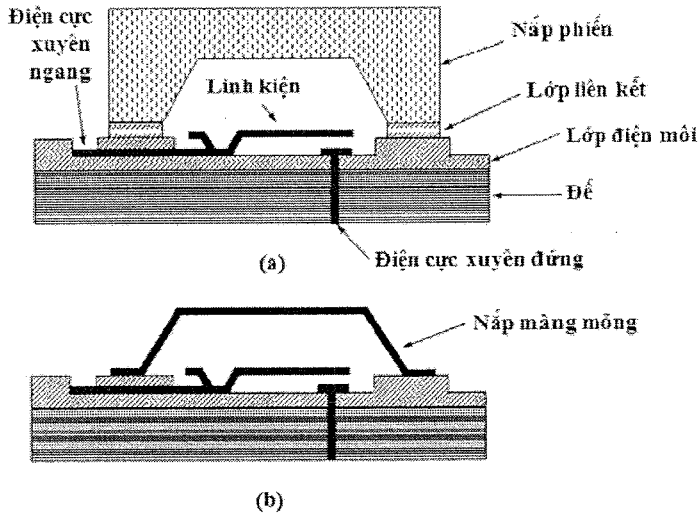
Hình 8.6. Cơ cấu thiết bị được sử dụng để lắp ráp các vi cấu kiện LIGA: Vi bánh răng và vi trục.
(Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

e) Đóng vỏ

Trong công nghệ MEMS, khâu đóng gói chiếm cỡ 70% giá thành sản phẩm. Chi phí cho khâu đóng gói chiếm một tỷ trọng lớn trong giá thành tổng thể của linh kiện MEMS là do cần thiết phải thực hiện công đoạn thủ công bằng tay đối với từng chip linh kiện. Quá trình đóng gói linh kiện MEMS sẽ hiệu quả hơn, nếu vấn đề xử lý từng chip linh kiện trong các khâu như giải phóng cấu trúc, sấy khô và phủ lớp ngoài được loại bỏ. Để giải quyết vấn đề trên, khâu giải phóng cấu trúc cần được thực hiện ở quy mô cả phiên linh kiện. Các khâu sấy khô và phủ lớp ngoài để bảo vệ linh kiện MEMS sẽ được tiến hành trong các bước tiếp theo trong quy trình công nghệ.

Khâu đóng vỏ sẽ tạo ra vỏ/hộp nhằm để bảo vệ các phần nhạy cảm của linh kiện MEMS. Dây dẫn cần được bố trí đi xuyên qua vỏ và để ra bên ngoài để kết nối với các phần tử linh kiện khác, hoặc để dẫn tín hiệu (hình 8.7). Dây dẫn có vai trò truyền tín hiệu vào ra giữa các vi cảm biến, vi chấp hành và mạch điện xử lý. Đối với dây dẫn, điện trở ký sinh hay điện dung ký sinh cần có giá trị nhỏ. Mặt khác, các dây dẫn cần được hàn gắn tốt để đảm bảo không gây ra dòng rò. Khâu đóng vỏ, như mô tả trên hình 8.7a, được thực hiện trên cơ sở hàn gắn nắp phiên với đế chứa linh kiện MEMS. Trong công nghệ MEMS, nhiều kỹ thuật hàn ghép khác nhau đã được phát triển,

như hàn ghép giữa Si và thủy tinh, hàn nóng chảy thủy tinh một phần, hàn bằng chất hàn (solder) và hàn cùng tinh.



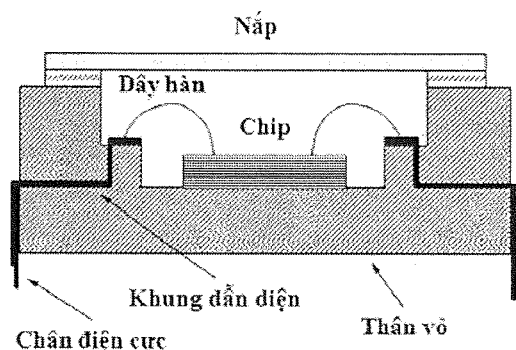
Hình 8.7. Đóng vỏ linh kiện MEMS:
(a) Nắp phiến; (b) Nắp màng mỏng.

Để khâu đóng gói có thể thực hiện ở quy mô phiến, các khâu như giải phóng cấu trúc cơ, sấy khô, phủ lớp ngoài bảo vệ và đóng vỏ cần phải phù hợp. Nhiệt độ trong quá trình đóng vỏ là mối quan tâm lớn nhất, vì nó ảnh hưởng trực tiếp tới tính chất của linh kiện. Để giải quyết vấn đề này, phương pháp hàn anốt (anodic bonding) được nghiên cứu và ứng dụng để hàn ghép phiến vỏ/nắp với phiến chứa chip MEMS.

Khâu đóng gói ở quy mô phiến có thể được thực hiện trên cơ sở sử dụng vỏ dạng màng mỏng (hình 8.7b). Vỏ dạng màng mỏng sử dụng trong khâu đóng gói rất được quan tâm, bởi diện tích cần thiết cho việc đóng gói có thể khá nhỏ. Nhiều kỹ thuật đóng gói dùng vỏ dạng màng mỏng đã được phát triển, đáp ứng yêu cầu đóng gói linh kiện MEMS ở quy mô toàn bộ phiến linh kiện. Tuy nhiên, vật liệu màng mỏng sử dụng trong đóng gói thường dễ vỡ. Kỹ thuật đóng gói dùng vỏ dạng màng mỏng có thể thực hiện trên cơ sở sử dụng vật liệu hữu cơ (epoxy, nhựa silicon hay polyme như Polyimide hoặc Parylene), hoặc vật liệu vô cơ (Si_3N_4 hoặc SiC). Việc sử dụng vật liệu hữu cơ sẽ có những thách thức như, khả năng xâm nhập của hơi ẩm qua lớp màng mỏng hữu cơ hay vật liệu này có thể bị tác động mạnh trong môi trường khắc nghiệt. Trong trường hợp vật liệu vô cơ, yêu cầu nhiệt độ cao trong quá trình công nghệ lắng đọng tạo màng là vấn đề cần được quan tâm.

8.1.3. Sự lựa chọn công nghệ đóng gói

Sau khi thực hiện các bước công nghệ tiếp theo đối với các linh kiện MEMS được chế tạo bằng công nghệ MEMS, sự lựa chọn loại đóng gói phù hợp với ứng dụng của linh kiện MEMS cần được quan tâm. Trong nghiên cứu phát triển linh kiện MEMS liên quan đến kết nối mạch điện, kỹ thuật đóng gói vi điện tử có thể được ứng dụng. Sơ đồ nguyên lý đóng gói linh kiện vi điện tử được trình bày trên hình 8.8.



Hình 8.8. Sơ đồ nguyên lý đóng gói linh kiện vi điện tử.

Trong kỹ thuật đóng gói này, hai kiểu kết nối đã được phát triển: i. Đóng gói linh kiện dùng lỗ khoan – THD (through-hole device); ii. Đóng gói linh kiện bằng phương pháp dán bề mặt – SMD (surface mount device).

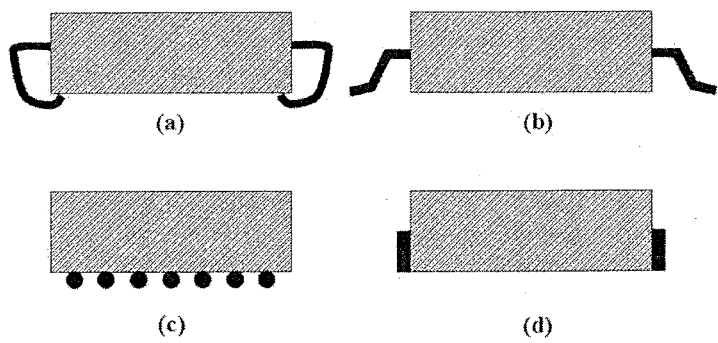
Môđun kiểu THD được ghép nối với bản mạch in thông qua các chân điện cực. Các chân điện cực này được cắm vào các lỗ khoan của bản mạch và được hàn lại. Kết nối đối với môđun SMD được phát triển với nhiều định dạng khác nhau. Đóng gói linh kiện bằng phương pháp dán bề mặt cho phép tạo kết nối trong không gian hẹp, dẫn tới số lượng đầu vào – đầu ra (I/O) trên một đơn vị diện tích tăng lên.

Hình 8.9 trình bày các kiểu kết nối như cánh mòng biển (gull-wing), kiểu J, lưới vật liệu hàn dạng quả cầu, được sử dụng trong công nghệ dán bề mặt nhằm tạo kết nối với mật độ cao. Kiểu kết nối sử dụng mảng/lưới các viên hàn dạng cầu (ball grid array – BGA) được nghiên cứu phát triển đã cho phép giảm điện trở ký sinh và điện dung ký sinh so với các kỹ thuật đóng gói kiểu hàn dây hay khung dẫn điện. Loại đóng gói BGA này cho phép tăng mật độ kết nối.

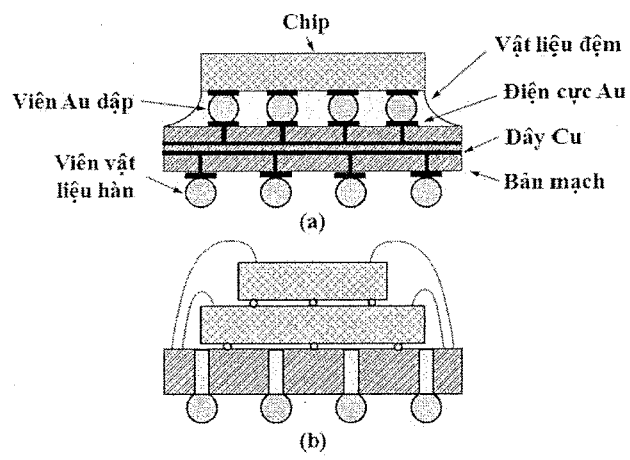
Đóng gói trên cơ sở sử dụng viên vật liệu hàn cho phép gắn các chip với nhau hoặc gắn các chip với bản mạch. Sử dụng viên vật liệu hàn sẽ hạn chế kiểu kết nối dây điện cực truyền thống dẫn tới giảm thiểu các hiện tượng ký sinh.

Các viên vật liệu hàn nhỏ với kích thước cỡ $0,1 \div 0,2$ mm đã được sử dụng trong kỹ thuật hàn flip – chip. Trong trường hợp này, các viên vật liệu hàn được gắn trực tiếp lên các chân điện cực kim loại ở mặt dưới của chip. Vật liệu hàn thường có thành phần

gồm 97% Pb và 3% Sn. Quá trình hàn flip-chip thường được gọi là C4 (controlled collapse chip connection) và đã được IBM đăng ký sáng chế năm 1969.



Hình 8.9. Một số loại chân điện cực kết nối:
 (a) Kiểu J; (b) Cánh mòng biển (Gull wing); (c) Lưới các viên hàn;
 (d) Điện cực không có chân cắm.



Hình 8.10. Sơ đồ nguyên lý đóng gói:
 (a) Quy mô chip CSP; (b) Mô đun đa chip MCM.

Đóng gói quy mô chip (chip scale packaging – CSP) là kỹ thuật đóng gói thuộc nhóm BGA (hình 8.10). Trong trường hợp này, hàn chip được thực hiện không phải bằng phương pháp hàn dây, mà là trên cơ sở sử dụng hàn dập viên Au để kết nối chip linh kiện với đế nền. Đế nền có cấu trúc đa lớp, cho phép truyền tín hiệu và nối đất. Lớp vật liệu đệm hay keo dán được đưa vào vùng giữa chip và đế nền, giúp tăng cường gắn kết và giảm ứng suất. Trong kỹ thuật đóng gói CSP, số lượng các viên chất hàn thường có giá trị trong khoảng 40 ÷ 200 viên. Đối với môđun CSP, chip linh kiện

chiếm cỡ 80% diện tích. Môđun đa chip (multichip module – MCM) có khả năng tích hợp một số chip trong cùng một gói. Giải pháp đóng gói này cho phép tạo môđun với kích thước nhỏ và có đường dẫn liên kết ngắn giữa các chip. Trong trường hợp này, các viên chất hàn cũng được sử dụng cho kết nối chip – chip.

8.1.4. Dán chip

Dán chip là kỹ thuật truyền thống được sử dụng để dán các chip lên vỏ/hộp bảo vệ. Mục đích của bước dán chip là dán kín các chip với vỏ bảo vệ và nhằm giảm thiểu quá trình sinh nhiệt. Mặt khác, bước công nghệ này không làm xuất hiện quá trình sinh khí dẫn tới làm nhiễm bẩn linh kiện MEMS.

Hai giải pháp đối với kỹ thuật dán chip đã được phát triển: dán chip bằng epoxy và dán chip bằng vật liệu eutectic.

Trong kỹ thuật dán chip bằng epoxy, tùy thuộc vào mục đích ứng dụng, các vật liệu epoxy có thể dẫn điện (keo bạc) hay không dẫn điện (keo silica). Nhiệt độ trong kỹ thuật dán này thường có giá trị thấp hơn 150 °C. Trong kỹ thuật dán chip bằng epoxy, sự nhả khí có thể gây nhiễm bẩn linh kiện MEMS. Sự nhiễm bẩn có thể dẫn tới hiện tượng dính linh kiện và ảnh hưởng đến độ tin cậy của linh kiện. Phát triển các loại keo dán epoxy có sự nhả khí thấp đáp ứng yêu cầu đối với linh kiện MEMS đã được quan tâm nghiên cứu. Trong quá trình dán, vật liệu epoxy có thể được phủ lên các vùng nhất định của hộp bảo vệ. Các chip được gắn và đưa đến các vùng có epoxy nhờ công cụ gắn chân không.

Trong kỹ thuật dán chip kiểu eutectic, lớp vật liệu eutectic, chẳng hạn như AuSi hay SnPb, đã được sử dụng để hàn chip linh kiện MEMS với vỏ bảo vệ. Vật liệu eutectic có khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt tốt. Quá trình dán chip eutectic được tiến hành ở nhiệt độ 183 °C trong trường hợp sử dụng vật liệu SnPb. Quá trình đó được tiến hành ở nhiệt độ cao hơn, cỡ 379 °C, nếu AuSi là vật liệu được sử dụng. So với kỹ thuật dán bằng epoxy, kỹ thuật dán kiểu eutectic có ưu điểm là khắc phục được hiện tượng nhiễm bẩn linh kiện do nhả khí.

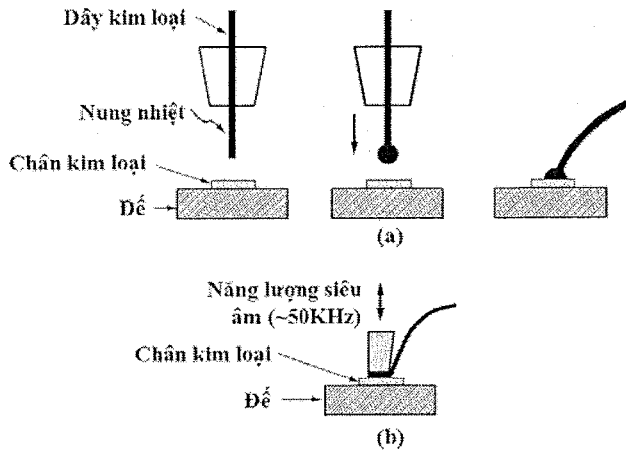
8.1.5. Hàn dây và gắn kín

Hàn dây là phương pháp truyền thống được sử dụng để kết nối chip với khung dẫn điện bên trong hộp linh kiện. Trong ứng dụng thực tế, dây vàng với đường kính 25 ÷ 50 μm và dây nhôm với đường kính 25 μm thường được sử dụng. Quá trình hàn dây được thực hiện bằng năng lượng nhiệt và năng lượng siêu âm sẽ tạo ra kiểu gắn kết nhiệt – siêu âm. Trong trường hợp chỉ sử dụng năng lượng siêu âm, chúng ta có kiểu gắn kết siêu âm. Quá trình hàn dây được thực hiện bằng năng lượng nhiệt và hiệu ứng nén sẽ tạo ra kiểu gắn kết nén – nhiệt.

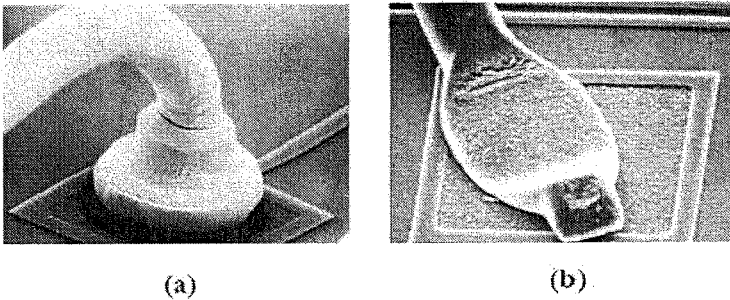
Quá trình hàn bằng phương pháp nén – nhiệt có thể được thực hiện bằng cách nén viên Au nung nóng được đặt ở trên chân điện cực kim loại. Để tạo các viên Au dạng cầu, đầu dây Au được đốt nóng ở nhiệt độ cỡ 400 °C. Khi đó các viên Au dạng

cầu được hình thành ở đầu dây Au do lực căng bề mặt. Thiết bị với khuôn kẹp sẽ nén viên Au lên chân điện cực kim loại (hình 8.11). Sự gắn kết được thiết lập nhờ áp lực nén và sự khuếch tán của vật liệu hàn.

Kỹ thuật hàn siêu âm được ứng dụng để hàn chip có mối hàn dạng hình nêm. Trong trường hợp này, dây Au hoặc dây Al được nén lên chân điện cực kim loại và được gia nhiệt bằng nguồn năng lượng siêu âm với tần số cỡ 50 kHz. Ảnh chụp các mối hàn dạng cầu và dẹt hình nêm được trình bày trên hình 8.12.



Hình 8.11. Sơ đồ nguyên lý thiết bị:
(a) Hàn dây đầu tròn nén nhiệt; (b) Hàn dây đầu dẹt siêu âm.



Hình 8.12. Ảnh SEM chụp mối hàn:
(a) Vàng đầu tròn trên chân điện cực nhôm; (b) Nhôm đầu dẹt trên chân điện cực nhôm. (Nguồn: PTN Quốc gia Sandia)

Gắn kín để chứa linh kiện MEMS với vỏ là khâu cuối cùng trong quy trình đóng gói linh kiện MEMS. Khâu gắn kín được thực hiện trên cơ sở sử dụng vật liệu hàn cùng tính. Vật liệu eutectic AuSn đã được sử dụng để gắn kín nắp với module chứa chip

linh kiện MEMS. Để gắn kín nắp, vật liệu epoxy có thể được sử dụng. Tuy nhiên đối với epoxy, sự gắn nắp có thể không hoàn toàn kín. Mặt khác, sự nở khí cũng là vấn đề cần được tính đến.

8.2. ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ ĐÓNG GÓI

Trong phần này, các vấn đề liên quan tới một số quy tắc được sử dụng trong đóng gói linh kiện MEMS và hai trường hợp ứng dụng công nghệ đóng gói đối với linh kiện vi gương số và đóng gói hệ vi lưu sẽ được trình bày.

8.2.1. Một số quy tắc trong đóng gói linh kiện MEMS

Một số quy tắc đóng gói đã được đưa ra nhằm hỗ trợ khâu đóng gói đối với linh kiện MEMS. Các quy tắc đó cũng là cơ sở cho sự phát triển các phương pháp đóng gói tiên tiến. Nội dung của các quy tắc bao gồm:

– *Kích thước của chân điện cực hàn*: Chân điện cực hàn cần có kích thước thích hợp. Kích thước của chân điện cực hàn thường có độ lớn $120 \times 120 \mu\text{m}$.

– *Khoảng cách thích hợp đối với dụng cụ kẹp chân không*: Sử dụng kẹp thông thường để gấp các chip có thể làm xảy ra tình trạng các hạt bụi bị đưa lên linh kiện. Để khắc phục vấn đề này, dụng cụ kẹp chân không đã được sử dụng để gấp chip MEMS. Để tránh việc gây hỏng linh kiện, dụng cụ kẹp cần có khoảng cách phù hợp so với linh kiện. Thông thường khoảng cách giữa dụng cụ kẹp và cấu trúc linh kiện cỡ $300 \mu\text{m}$ là phù hợp.

– *Khoảng cách thích hợp giữa các chân điện cực hàn*: Các chân điện cực hàn thường được bố trí xung quanh chip linh kiện. Sự bố trí các chân điện cực cần phù hợp để tạo thuận lợi cho khâu thử nghiệm đo lường.

– *Không bố trí các linh kiện MEMS và các đường dẫn điện ở vùng bên ngoài các chân điện cực hàn*: Điều này giúp giảm thiểu hiệu ứng điện ký sinh và hạn chế gây hỏng linh kiện trong quá trình hàn dây.

– *Cực tiểu hóa độ dài của dây dẫn*: Giảm độ dài dây dẫn sẽ hạn chế độ lớn của nhiễu. Độ dài của dây dẫn thường ngắn hơn $2,5 \text{ mm}$.

– *Dây dẫn không được bố trí giao cắt nhau*: Điều này giúp hạn chế hiện tượng chập ngắn mạch.

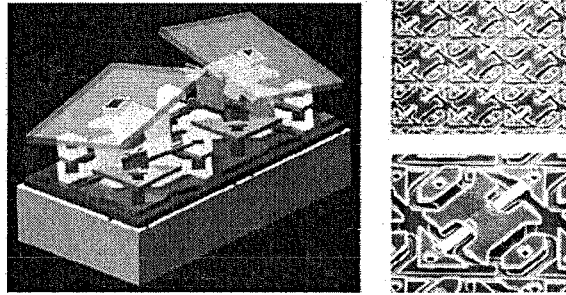
8.2.2. Đóng gói linh kiện vi gương số DMD

Linh kiện vi gương số DMD được hãng Texas Instruments nghiên cứu phát triển (hình 8.13). Linh kiện này đã được ứng dụng trong chế tạo máy chiếu số. DMD là hệ thống bao gồm các linh kiện MEMS quang.

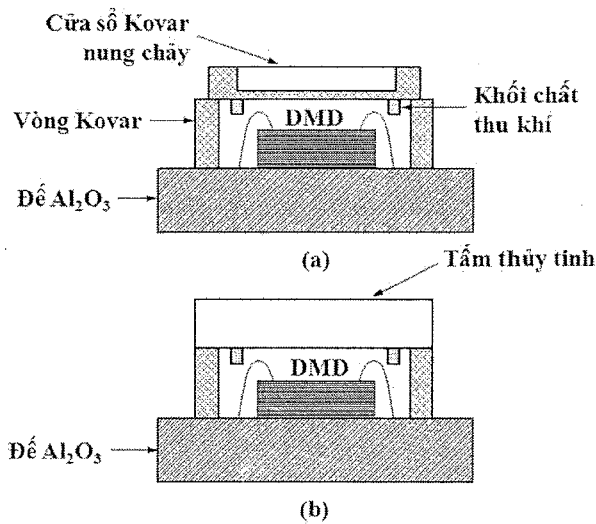
Linh kiện DMD có thể được đóng gói dạng hàn kín và không kín (hình 8.14). Trong trường hợp đóng gói dạng hàn kín, linh kiện được gắn lên để gồm điện tử. Trong

bước tiếp theo, tấm thủy tinh có vai trò là cửa sổ quang được hàn kín với khung để tạo nắp bằng phương pháp nóng chảy. Cuối cùng, nắp được hàn gắn chặt với đế.

Trong trường hợp đóng gói dạng không hoàn toàn kín, linh kiện cũng được gắn lên đế gốm điện tử. Tấm thủy tinh cửa sổ quang trong trường hợp này được dán trực tiếp với đế. Chi phí cho đóng gói dạng không hoàn toàn kín sẽ thấp hơn so với đóng gói dạng hàn kín do không phải thực hiện khâu hàn nóng chảy thủy tinh – kim loại.



Hình 8.13. Linh kiện vi gương số DMD.
(Nguồn: Texas Instruments)



Hình 8.14. Sơ đồ nguyên lý đóng gói kiểu:
(a) Kín; (b) Không kín.

Chất lượng cửa sổ quang có vai trò quan trọng đối với chất lượng hình ảnh của linh kiện DMD. Số lượng các sai hỏng của cửa sổ quang, độ chính xác đối với định vị của mảng các linh kiện DMD và độ song song trong hệ thống quang là những yếu tố

chính ảnh hưởng tới chất lượng của cửa sổ quang học. Do ảnh phẳng được tạo bởi mảng các vi gương, khoảng cách h giữa mảng các vi gương và cửa sổ quang là thông số rất quan trọng, có ảnh hưởng lớn tới chất lượng của ảnh. Kết quả thử nghiệm cho thấy, nếu khoảng cách có giá trị cỡ 1 mm, các sai hỏng của gương với kích thước nhỏ hơn 24 μm sẽ không thể phát hiện bằng mắt thường.

Các mảng vi gương rất nhạy với độ ẩm và sự nhiễm bẩn. Tốc độ thẩm thấu vào trong gói linh kiện được khống chế bởi lớp dán cửa sổ. Chất lượng của lớp dán phụ thuộc vào loại lớp dán, nhiệt độ, độ rộng đường dán, độ dày đường dán và độ đồng nhất. Tốc độ thẩm thấu cũng bị ảnh hưởng của áp suất bên trong gói linh kiện cũng như áp suất, nhiệt độ và độ ẩm của môi trường bên ngoài. Kết quả thử nghiệm đánh giá hoạt động của linh kiện DMD cho thấy, linh kiện DMD được đóng gói không hoàn toàn kín có thời gian sống lên đến 20 năm trong điều kiện thông thường.

8.2.3. Đóng gói linh kiện điện – vi lưu

Nhóm nghiên cứu ở phòng thí nghiệm quốc gia Sandia, Mỹ, đã phát triển kỹ thuật đóng gói hai mức cho các linh kiện kiểu điện – vi lưu. Kỹ thuật này được phát triển với các tiêu chí:

- Tương thích với các ứng dụng khác nhau của linh kiện điện – vi lưu;
- Có thể đưa vào sản xuất với chi phí thấp;
- Lắp ráp kiểu lớp;
- Dòng chảy tối ưu thích hợp với vật liệu sử dụng;
- Linh kiện và dây dẫn được bảo vệ để tránh bị ảnh hưởng của môi trường bên ngoài;
- Hàn kín;
- Tương thích với các linh kiện quang học;
- Phù hợp với lấy mẫu môi trường;
- Chứa các vi kênh làm nguội;
- Được môđun hóa;
- Tương thích giữa đa kênh vi lưu độc lập và mạch điện kết nối.

Đóng gói dây kép đối với linh kiện điện – vi lưu (electromicrofluidic dual in – line package – EMDIP) là kiểu đóng gói mức một đã được phát triển cho các linh kiện điện–vi lưu chế tạo trên cơ sở vật liệu Si. Môđun EMDIP được thiết lập ở dạng các lớp. Trong trường hợp này, để có dây dẫn với cấu hình chuẩn kiểu môđun DIP 24 chân. Tám lỗ với đường kính 1 mm được tạo trong đế nhằm cung cấp giao diện chất lưu với gói mức hai. Khung điện cực có vai trò tạo kết nối điện với các chân điện cực của môđun DIP. Khung điện cực còn có các chân điện cực kim loại được bố trí xung quanh môđun DIP. Trên cơ sở các chân điện cực đó, dây dẫn được hàn kết nối với mặt trên của chip điện–vi lưu. Các ống dẫn lưu tạo bởi băng dính hai mặt được sử dụng để

dẫn chất lỏng từ lỗ dẫn có đường kính 200 μm trong chip điện – vi lưu tới lỗ dẫn kích thước 1 mm trong môđun DIP. Việc sử dụng băng dính hai mặt sẽ giúp hạn chế tạp chất đi vào vi kênh, gây ra hiện tượng tắc kênh dẫn.

Bảng in dây dẫn chất lưu (fluidic printed wiring board – FPWB) là kiểu đóng gói mức hai đã được thiết kế để tạo giao diện với các môđun EMDIP và với các cấu kiện điện tử chuẩn hóa. Vật liệu được sử dụng để chế tạo MPWB có thể là chất dẻo chịu nhiệt độ cao hoặc thủy tinh. Môđun FPWB bao gồm hai phần: tấm kênh và tấm nắp. Tấm kênh chứa các kênh vi lưu. Bộ kết nối vi lưu đã được sử dụng để nối dẫn dòng vi lưu với tấm kênh. Lỗ dẫn kích thước 1 mm được thiết kế trong tấm nắp để gắn với bộ kết nối trong môđun EMDIP. Tấm nắp còn chứa các đường dây dẫn điện để kết nối tín hiệu của EMDIP với các khối liên quan. Như vậy giao diện giữa EMDIP và FPWB tạo sự kết nối điện và kết nối chất lưu giữa chúng.

BÀI TẬP

- 8.1. Trình bày các chức năng của kỹ thuật đóng gói.
- 8.2. Nêu các chức năng của quá trình giải phóng lớp linh kiện và sấy khô. Các quá trình đó thường được sử dụng trong loại công nghệ MEMS nào?
- 8.3. Trình bày các vấn đề đối với kỹ thuật cắt phiến sau quá trình chế tạo bằng công nghệ vi cơ bề mặt.
- 8.4. Trình bày những vấn đề cần được quan tâm trong kỹ thuật hàn chip đối với linh kiện MEMS.
- 8.5. Nêu ba phương pháp được sử dụng để hạn chế hiện tượng ngắn mạch điện do phủ lớp ngoài bảo vệ có tính dẫn điện.
- 8.6. Mục đích của khâu đóng gói là gì? Mô tả quy trình đóng gói đối với linh kiện DMD.
- 8.7. Tại sao nhiệt độ trong quá trình đóng gói ảnh hưởng tới hoạt động của linh kiện MEMS? Nhiệt độ trong bước công nghệ nào của quá trình đóng gói có tác động mạnh tới hoạt động của linh kiện?
- 8.8. Đưa ra ba trường hợp linh kiện MEMS cần được phủ lớp bảo vệ.
- 8.9. Trình bày hai kiểu hàn dây được ứng dụng trong công nghệ đóng gói.
- 8.10. Tìm hiểu và trình bày quy trình đóng gói đối với một linh kiện MEMS đã được đưa ra thị trường.