



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Físico Matemáticas

Grabado electroquímico de silicio en electrolitos a base de KOH

Tesis presentada para obtener el título de:
Licenciatura en Química

Presenta:

Alejandra Ruiz Hernández

Asesor:

Dr. Enrique Quiroga González
Instituto de Física

Co-Asesora:

Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero
Facultad de Ciencias Químicas

Puebla, Pué. Julio de 2016



Agradecimientos

Agradezco a mi asesor de tesis: el Dr. Enrique Quiroga González por haberme elegido para ser la parte protagónica de este trabajo. No solo me otorgó su confianza, sino que, además, me brindó la oportunidad de realizar de forma agradable y provechosa mi última faceta universitaria.

También le doy las gracias mi co-asesora: la Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero, quien puso plena atención para que el proyecto concluyera de forma adecuada y eficiente.

A los Drs.: Reina Galeazzi Isasmendi, Miguel Ángel González Fuentes y Salvador Alcántara Iniesta por el esfuerzo que conlleva el haber revisado este escrito en un tiempo relativamente corto.

Mi estancia en el laboratorio no hubiese sido tan amena de no ser por las cortas pero divertidas pláticas con mis compañeros, a los cuales les agradezco la compañía. Les deseo éxito en todas sus actividades, en especial, las académicas.

Estoy profundamente agradecida con la vida porque ha sido benevolente conmigo al rodearme de personas incondicionales en este largo camino. Agradezco las críticas y los consejos de mis hermanos: Luis Antonio y Alán, son lo más valioso con lo que cuento y el amor que les tengo está totalmente justificado, gracias por todo. Mis padres: Maribel y José Antonio que, si bien no son perfectos, han estado presentes de forma positiva en la mayor parte del tiempo, gracias por el apoyo.

A mis abuelos tanto paternos como maternos porque en diferentes tiempos de esta etapa han estado presentes, en especial mi abuelo Guillermo y una mujer excepcional de gran corazón: mi abuelita Conchita, en verdad gracias, los quiero mucho.

A mis amigos les agradezco el cariño, los años de convivencia y que a pesar de las agendas y la distancia me tienen presente, así como yo a ustedes.

Finalmente, muchísimas gracias a Jesús, por haber formado parte esencial en esta etapa, te agradezco el apoyo que me proporcionaste, eres un buen hombre y un gran ejemplo.

Dedicatoria

Le dedico este trabajo a mis hermanos, padres, abuelos y amigos, entre otras porque:

“Ya era justo y más que necesario”.

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio del comportamiento del electrodo de Si delimitado por fotolitografía bajo condiciones de grabado electroquímico alcalino en presencia de campo eléctrico.

A partir de lo anterior se muestra cómo se modifica la morfología del grabado selectivo en muestras de Si tipo p (100), aplicando valores de voltaje diferentes. También se infirió una dependencia de la velocidad de grabado con la polarización del electrodo de Si y el comportamiento físico-químico en la interfaz Si/electrolito.

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Dedicatoria	ii
Resumen.....	iii
Capítulo 1.	1
Introducción	1
Capítulo 2.	4
Marco teórico	4
2.1 Procesos de micromaquinado de Si	4
2.1.1 Oxidación	5
2.1.1.1 Óxido nativo de Si.....	5
2.1.1.2 Oxidación térmica de Si.....	6
2.1.1.3 La naturaleza de la interfaz de Si-SiO ₂	7
2.1.2 Grabado químico de SiO₂	9
2.1.2.1 Disolución de óxidos de Si en HF.....	9
2.1.2.2 Disolución de óxidos de Si en medio básico	9
2.1.3 Litografía óptica	11
2.1.3.1 Fotorresina.....	11
2.1.4 Técnicas de grabado de Si	13
2.1.4.1 Grabado químico isotrópico	14
2.1.4.2 Grabado químico anisotrópico	15
2.1.4.3 Grabado Electroquímico	16
2.2 Sistema electroquímico	16
Capítulo 3.	18
Detalles experimentales	18
3.1 Etapas del proceso de preparación de muestras	18
3.2 Equipo de caracterización	23

Capítulo 4.	24
Resultados y Discusión	24
4.1 Preparación de muestras para grabado electroquímico	24
4.1.1 Crecimiento de capa de óxido enmascarante	24
4.1.2 Fotolitografía sobre la capa de SiO₂	24
4.2 Grabado a potencial de circuito abierto (OCP) en muestras sin SiO₂	26
4.3 Grabado electroquímico	29
Capítulo 5.	42
Conclusiones	42
Referencias	43

Capítulo 1.

Introducción

La técnica de grabado alcalino anisotrópico es extensamente empleada para el grabado y texturizado de obleas de Si monocristalino con orientación (100). El grabado de obleas de Si (100) en soluciones alcalinas a bajas concentraciones (< 2 M) y altas temperaturas (> 50 °C), forma montículos piramidales sobre la superficie. [1]

Los agentes atacantes anisotrópicos de Si más comunes incluyen al NaOH, KOH, CsOH, NH_4OH , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ y etilendiamina con pirocatecol mezclados en agua. De los cuales, el KOH es el más popular.

El grabado de Si en KOH acuoso es tanto de interés fundamental como tecnológico. La interfaz Si/KOH ha sido objeto de numerosos estudios debido a dos fenómenos importantes:

- Las velocidades de grabado dependientes de la orientación cristalográfica del Si y
- La disminución de las velocidades de grabado en materiales altamente dopados.

Estos dos fenómenos son la base de la importancia tecnológica del sistema semiconductor/electrolito. En ambos casos, el grabado se lleva a cabo sin ningún potencial aplicado, es decir, a potencial de circuito abierto (OCP). [4]

Primeramente, la velocidad de grabado de la cara (111) puede ser menor en varios órdenes de magnitud que la (110), (100) y cualquier otro plano de grabado rápido. Segundo, el dopaje pesado de fósforo o boro ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) inhiben el grabado. [5]

Como resultado de dicho efecto, es posible fabricar microestructuras empleando KOH acuoso en conjunto con técnicas estándar de procesamiento de semiconductores. Aspectos altamente relacionados a esto son la construcción rutinaria de surcos en V y pirámides de dimensiones micrométricas. [5]

Por otra parte, respecto al sistema de grabado Si/KOH se han realizado varios estudios de corriente-voltaje, capacitancia, velocidad de grabado dependiente del pH y efectos de iluminación sobre dicho sistema. En cuanto al primer punto, se ha observado que el comportamiento de grabado del Si es dependiente de su polarización y pasivación en KOH.

El potencial anódico tipo portador, detiene el grabado debido a la pasivación de la superficie. El interés fundamental en la detención de grabado (“etch-stop”) y grabado dependiente de la orientación cristalográfica de Si en KOH, así como en algunas otras soluciones alcalinas, se remonta hace ya varios años. [5]

Y aunque las soluciones alcalinas son baratas, fáciles de manipular durante el proceso y amigables para el ambiente, ésta técnica de grabado anisotrópica no es suficientemente efectiva para obleas de Si multicristalino; la morfología de la superficie se vuelve gruesa y no uniforme. Adicionalmente, el grabado puede formar pasos no deseados en los límites de grano.

Actualmente, el grabado ácido en HF/HNO₃ es empleado con la finalidad de lograr las texturas deseadas en obleas de Si multicristalinas. La técnica de grabado ácido es adecuada para obleas de Si multicristalino para la formación de texturas isotrópicas. Sin embargo, el proceso es difícilmente controlable debido a su naturaleza vigorosa de grabado, donde, tanto los límites de grano como los defectos superficiales son atacados y de ese modo, las obleas son propensas al daño. Además, algunos otros inconvenientes del grabado en medio ácido incluyen a su manipulación peligrosa, el gasto de disposición química debido al contenido de fluoruros y, por ende, el impacto ambiental.

[1]

Es deseable superar los problemas con grabados alcalinos y ácidos convencionales, siendo una posible alternativa el grabado electroquímico de Si en medio alcalino. Así, en este trabajo se desarrolla la posibilidad de obtener isotropía sobre Si de forma selectiva mediante la aplicación de potenciales eléctricos en presencia de KOH.

Dicho método electroquímico en soluciones alcalinas podría reemplazar eficazmente al método vía soluciones ácidas para obtener pozos isotrópicos, reduciendo así drásticamente el uso peligroso del ácido fluorhídrico.

De ese modo, se tiene como objetivo fundamental obtener pozos isotrópicos grabados selectivamente sobre la superficie de muestras de Si multicristalino tipo p mediante la técnica de grabado húmedo empleando KOH como electrolito, aplicando campo eléctrico. A su vez, se pretenden determinar las condiciones experimentales óptimas para obtener dichas muestras considerando: el pretratamiento de la oblea, la concentración de la solución y el voltaje aplicado al sistema para posteriormente analizar los resultados de la morfología de grabado obtenida sobre las muestras de Si empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) y perfilometría.

Capítulo 2.

Marco teórico

2.1 Procesos de micromaquinado de Si

A mediados del siglo XX inicia la revolución de la microelectrónica, la cual, con el desarrollo de los procesos de microfabricación permite producir dispositivos electrónicos cada vez más pequeños y más baratos.

En 1960 el Dr. Richard Feynman presenta su artículo “There is Plenty of Room at the Bottom”, en el cual habla de las ventajas de producir micromaquinas y especula sobre algunos de sus posibles usos, además de motivar y desafiar a la sociedad para desarrollar micromáquinas. Es así como la tecnología de los Sistemas Microelectromecánicos (del inglés Microelectromechanical Systems, MEMS; en Europa es llamada Tecnología de Microsistemas, del inglés Microsystems Technology, MST), ha sido inspirada por el desarrollo de la microelectrónica. [14]

Muchas de las herramientas usadas en el diseño y manufacturación de productos MEMS, son tomadas de la industria de los circuitos integrados (CI), dicha industria ha jugado un papel importante en promover un ambiente adecuado para el desarrollo y crecimiento de las tecnologías de micromaquinado.

Mediante técnicas de grabado para la fabricación de dispositivos de Si podemos obtener estructuras, posteriores a los pasos de fotolitografía en los circuitos integrados (CI) más habituales, así como fabricar las estructuras tridimensionales más complejas en los dispositivos microelectromecánicos (MEMS). Algunos de los dispositivos mencionados, integran elementos mecánicos, sensores, actuadores y electrónica en un mismo sustrato.

El micromaquinado es el fundamento básico en la fabricación de MEMS y cuenta con el Si como material primario. Es un proceso, mediante el cual se fabrican cientos o posiblemente miles de elementos idénticos (estructuras) sobre la misma oblea de Si.

En otras palabras, el micromaquinado se refiere al conjunto de herramientas para el diseño y fabricación que, precisamente maquina y forma estructuras en una escala muy por debajo de nuestras facultades de percepción humana, la microescala.

De manera general, el proceso de microfabricación se divide en tres pasos básicos: depositar películas delgadas de material fotosensible sobre un sustrato, aplicar un estampado (diseño) encima de las películas por fotolitografía y posteriormente atacar las películas de material de forma selectiva.

2.1.1 Oxidación

2.1.1.1 Óxido nativo de Si

El Si es termodinámicamente inestable en agua o aire y reacciona espontáneamente (incluso a temperatura ambiente) para formar sobre su superficie una capa de óxido nativo, capa delgada de óxido (1.0 – 2.0 nm). El óxido puede ser no estequiométrico (Fig.2.1) e hidratarse en varios grados, aunque su fórmula empírica sea dióxido de silicio, SiO_2 .

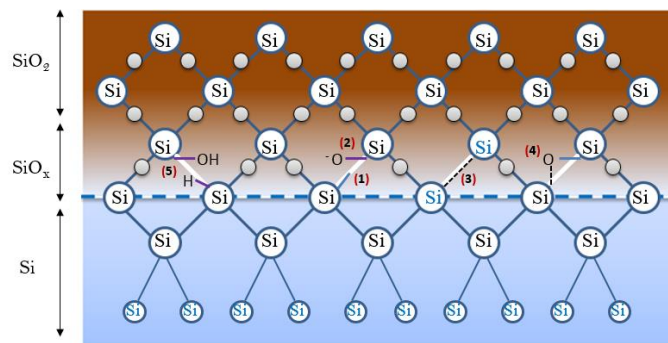


Fig. 2.1 Capa de óxido de Si nativo- no estequiométrico (SiO_x) [15]

El crecimiento de SiO_2 (Fig. 2.2) puede lograrse al proporcionar oxígeno al sustrato de Si en presencia o ausencia de humedad a temperaturas entre 850°C y 1150°C . Cuando el ambiente oxidante contiene vapor de agua, el proceso que forma SiO_2 es conocido como oxidación húmeda (Ecuación 2.1) y, cuando el ambiente es puramente O_2 , se le conoce como oxidación seca (Ecuación 2.2).

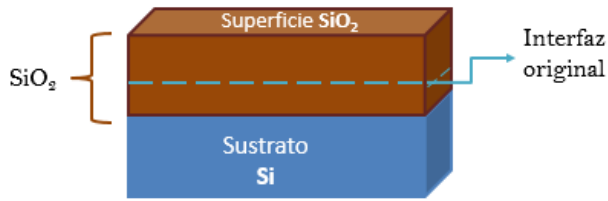
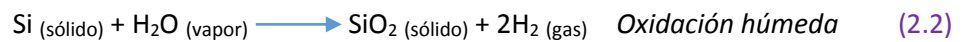
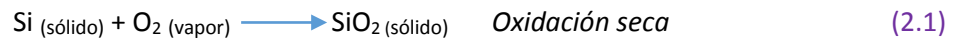


Fig. 2.2 Ilustración del crecimiento de la capa de óxido sobre el sustrato de Si [12]

El SiO₂ es la llave termodinámica clave en el sistema de Si.



2.1.1.2 Oxidación térmica de Si

Cuando una superficie de Si se expone a temperaturas elevadas en un ambiente oxidante (p.e., O₂ o H₂O) se forma un óxido estable y tenaz. Este proceso es conocido como oxidación térmica; la habilidad para formar un óxido (SiO₂) que sea químicamente estable a altas temperaturas y que se adhiera al Si. La estabilidad eléctrica de la interfaz Si/SiO₂ (Figura 2.3) es base de información confiable en los dispositivos de Si conocidos como MOS (Semiconductor de Óxido Metálico). [12]

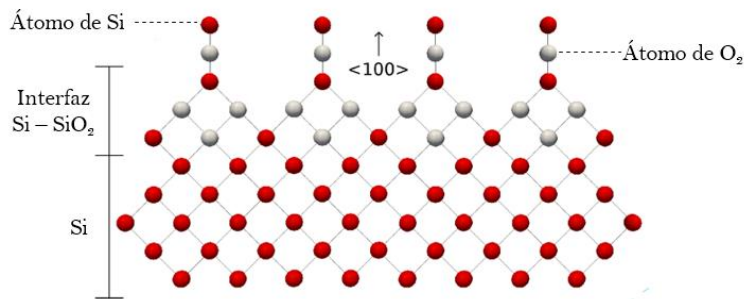


Fig. 2.3 Arreglo atómico general de la interfaz Si/SiO₂ [16]

La oxidación térmica es un método que produce óxidos con el menor número de defectos tanto en volumen, como en la interfaz con el Si subyacente. [11] La tabla siguiente enlista algunos valores típicos de las propiedades físicas del crecimiento térmico de SiO₂. (Tabla 1)

Propiedades (unidades)	Valor
Densidad (g/cm ³)	2.27
Constante dieléctrica	3.9
DC resistividad @ 25 °C (Ω-cm)	10 ¹⁶
Gap de energía (eV)	≈ 9
Conductividad térmica (W/cm ² °C)	.014
Coefficiente de expansión lineal (ppm/ °C)	0.05
Índice de refracción	1.46
Punto de fusión (°C)	≈ 1700
Peso molecular	60.08
Moléculas/cm ³	2.3x10 ²²
Calor específico (J/g °C)	1.0
Tensión de película (a 25 °C) dinas/cm ²	2-4x10 ⁹
Pico de absorción IR (mm)	9.3
Velocidad de grabado BHF (49%) nm/min	100

Tabla 1. Valores típicos de las propiedades físicas del crecimiento térmico de SiO₂ [12]

El SiO₂ es útil para un gran número de funciones diferentes en la fabricación de estructuras sobre dispositivos de Si. Desde el punto de vista de la fabricación, varias formas de óxidos de Si (SiO₂, SiO₄ entre otros) son ampliamente utilizadas en micromaquinado debido a sus excelentes propiedades de aislamiento térmico y eléctrico.

Además, estos óxidos también son usados como capas de sacrificio en procesos de micromaquinado de superficie, ya que pueden ser atacados con una gran selectividad utilizando ácido fluorhídrico (HF) [14] cuya velocidad de ataque sobre el SiO₂ se encuentra alrededor de 20-30 nm/min a una temperatura de 25°C [17].

2.1.1.3 La naturaleza de la interfaz de Si-SiO₂

La interfaz entre SiO₂ y Si (y el mismo óxido de silicio) contienen tanto cargas como trampas. Estas cargas y trampas tienen un efecto profundo en las propiedades de los dispositivos fabricados en el Si subyacente.

Las mediciones eléctricas en estructuras de dispositivos reales, son el método más efectivo y disponible para caracterizar las propiedades del SiO_2 y la interfaz Si/SiO_2 . Hay cuatro tipos de cargas relacionadas con el óxido y la interfaz, se muestran esquemáticamente en (Fig. 2.4). El total la carga neta por unidad de área, Q_{tot} que está dado por la suma algebraica de todas las cargas presentes en el óxido, tiene unidades de (C/cm^2) , mientras que el número de cargas por unidad de área (Q_{tot}/q) es denotado por N_{tot} . La terminología estandarizada y los símbolos empleados para representar los diversos tipos de cargas individuales, son los siguientes:

1. Óxido de carga fija por unidad de área, Q_f (C/cm^2), y el número fijo de cargas por unidad de área, N_f ($\#/\text{cm}^2$).
2. Carga iónica móvil por unidad de área, Q_m (C/cm^2), y número de cargas móviles por unidad de área, N_m ($\#/\text{cm}^2$).
3. Carga de la trampa de interfaz por unidad de área, Q_i (C/cm^2), y número de cargas trampa de interfaz por unidad de área, N_{it} ($\#/\text{cm}^2$), número de cargas fijo por unidad de área y energía, D_{it} ($\#/\text{cm}^2 \text{ eV}$).
4. Carga de óxido atrapado por unidad de área, Q_{tot} , y número de cargas de óxido atrapado por unidad de área N_{tot} ($\#/\text{cm}^2$). [12]

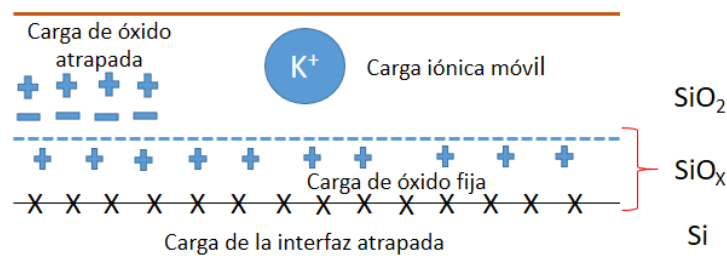


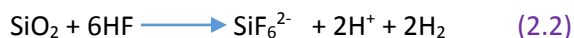
Fig. 2.4 Terminología estándar para las cargas de óxido asociadas con Si oxidado térmicamente [12]

2.1.2 Grabado químico de SiO₂

2.1.2.1 Disolución de óxidos de Si en HF

El SiO₂ es un aislante eléctrico que forma capas pasivantes sobre el Si cristalino, por ello, el grabado de Si selectivo emplea dicha capa para proteger ciertas regiones de la muestra que no se desea, sean atacadas. A su vez, las zonas que se requieren grabar pueden ser descubiertas previamente por HF; esto permite que en la solución la oxidación propia del fenómeno de grabado, se efectúe.

El enlace Si – F es el único enlace que es más fuerte que el enlace Si – O, y es la entalpía de enlace Si – F quien dirige la reacción química de disolución empleada para remover la capa pasivante. En presencia de HF acuoso, el SiO₂ es disuelto espontáneamente como SiF₆²⁻. (Ecuación 2.2)

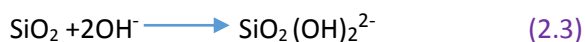


La reacción de SiO₂ con HF es una reacción industrial común. Es usada para preparar vidrio esmerilado y quitar capas de enmascaramiento de SiO₂ en el procesamiento de obleas de Si en microelectrónica.

El ion hexafluoruro de Si (SiF₆²⁻) es un anión estable que es altamente soluble en agua. Por lo tanto, el fluoruro es el ion más importante usado para disolver el óxido aislante. [13]

2.1.2.2 Disolución de óxidos de Si en medio básico

En ausencia del ion fluoruro, el SiO₂ en la superficie de la oblea de Si, protege al Si subyacente de la oxidación adicional. Si bien esto es cierto en soluciones acuosas ácidas o neutras, en soluciones básicas los iones OH⁻ atacan y disuelven el óxido mediante la Ecuación 2.3:

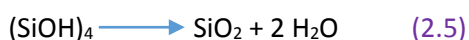


La reacción neta de disolución para el Si en medio básico entonces se convierte en:



La reacción representada en la Ecuación 2.4 es altamente simplificada. Las especies $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, la doble protonación del ácido silícico, es únicamente una de las varias formas solubles en agua del óxido de Si. El óxido fundamental (*nativo*) contiene unidades tetraédricas de SiO_4^{4-} , conocido como ion ortosilicato. El ortosilicato por sí mismo es muy básico y en soluciones acuosas, nunca se presenta como el ion SiO_4^{4-} . La especie totalmente protonada es el ácido ortosilícico $\text{Si}(\text{OH})_4$, y esta es la fórmula general que usualmente se presenta en la literatura para indicar todas las formas solubles en agua del ácido silícico. La primera constante de ionización (pK_a) del $\text{Si}(\text{OH})_4$ se encuentra alrededor de 10, y la segunda (pK_a) alrededor de 12. Así, el ion $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ representado en la Ecuación 2.4 está presente únicamente en soluciones altamente básicas ($\text{pH} > 12$). En soluciones neutras o ácidas, el $\text{Si}(\text{OH})_4$ es la forma monomérica predominante.

Cuando la concentración de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en la solución es lo suficientemente elevada, el ácido silícico se condensa en oligómeros. Algunos “ácidos polisilícicos” con la fórmula general $[\text{SiO}_x(\text{OH})_{4-2x}]_n$ donde $2 > x > 0$, están presentes en la solución. En soluciones neutrales o ácidas estos oligómeros pueden condensarse hasta el punto de precipitar, esto es esencialmente la Ecuación 2.3 a la inversa:



La reacción representada en la Ecuación 2.5 es la llave del proceso “sol-gel”, usualmente empleado para obtener coloides, capas, o monolitos de sílice porosa desde soluciones precursoras. La insolubilidad del SiO_2 en soluciones ácidas explica por qué el Si elemental no corroe apreciablemente a $\text{pH} < 7$; el óxido provee de una capa pasivante protectora. Lo mismo no se cumple en soluciones básicas; aquí la solubilidad del SiO_2 conduce a la oxidación del Si y su disolución mediante la Ecuación 2.4. La gran área superficial y la naturaleza relativamente tensa de los enlaces Si-Si en el Si hacen la reacción bastante rápida con el ion hidroxilo (OH^-). En este trabajo utilizaremos dicha reacción con KOH.

El enlace Si-Si en Si a granel es menos tenso y el Si se disuelve más lentamente en soluciones básicas. En estas y otras situaciones en las que el óxido es soluble, la disolución de Si se ve limitada por la superficie de las especies Si – H. [13]

2.1.3 Litografía óptica

El micromaquinado de semiconductores requiere cantidades de impurezas controladas con precisión para ser introducidas dentro de pequeñas regiones del sustrato de Si. Posteriormente estas regiones son definidas por patrones. Los patrones que definen dichas regiones son creados por procesos de fotolitografía. Esto es, una capa de material fotosensible como primer recubrimiento de la muestra de Si, el cual, posteriormente se expone selectivamente a una forma de radiación como: luz ultravioleta, electrones o rayos x. Como herramienta adicional se emplea una máscara de un patrón definido para efecto de la exposición selectiva deseada. El patrón que fue formado en la fotorresina es resultado de someter la muestra de Si a una etapa de “desarrollo” posterior. Las áreas de fotorresina restante protegen las regiones del sustrato que cubren. Las ubicaciones en las cuales la fotorresina ha sido removida, pueden someterse a procesos de sustracción (p.e. grabado) o adición (p.e. implantación iónica).

En resumen, las técnicas de fotolitografía se usan para definir estructuras, empleando a su vez ataques selectivos tanto húmedos como secos para atacar determinadas partes de la oblea de Si o añadir nuevas capas sobre la misma oblea.

La litografía óptica (fotolitografía), al igual que el haz de electrones y la tecnología de patrón de rayos x, emplean un material fotosensible (fotorresina) que protege o delimita áreas de ataque sobre la oblea de Si. En general, los usuarios de las fotorresinas no están demasiado interesados por la complejidad química de estos, sino de lo bien que van a funcionar en el proceso de proteger.

2.1.3.1 Fotorresina

La fotorresina fue empleada en la industria de la impresión para hacer el pre-recubierto de placas de impresión litográfica por más de un siglo. En 1920 los fotoprotectores encontraron una

amplia aplicación en el circuito abierto de la industria del cartón. La industria de los semiconductores adaptó esta técnica para la fabricación de obleas en 1950.

Los pasos básicos del proceso de fotolitografía se muestran en la Fig. 2.5. La fotorresina o simplemente “protector”, es aplicada sobre el sustrato como una capa delgada (p.e. como el SiO_2 sobre el Si) y subsecuentemente es expuesta colocándose una máscara (o retícula en sistemas de proyección de paso y repetición). La máscara contiene características claras y opacas que definen el patrón a ser creado en la capa de fotorresina. Las áreas en las que la fotorresina es expuesta a la luz son solubles o insolubles en un solvente específico conocido como revelador. En el caso en que las regiones irradiadas (expuestas) son solubles, se produce en la fotorresina una imagen positiva.

Si las regiones no irradiadas se disuelven por el revelador, se produce una imagen negativa. La resina en este caso es denominada de tipo negativa. Siguiendo el desarrollo, las regiones de SiO_2 que no fueron cubiertas por la resina, son removidas mediante grabado, replicándose así el patrón de la máscara en esa capa de óxido.

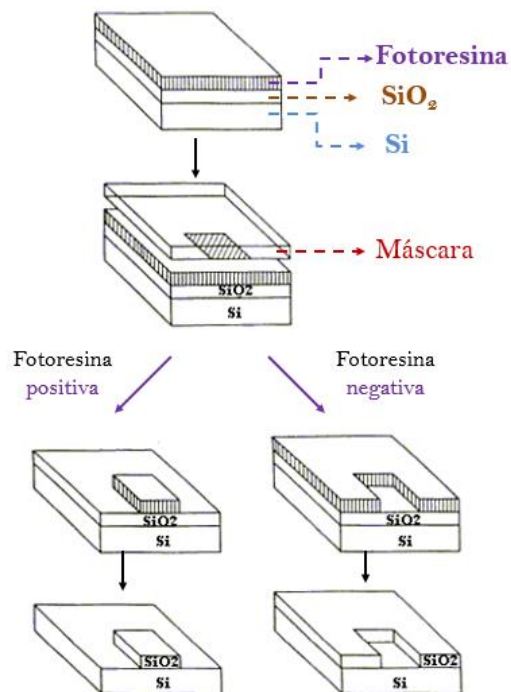


Fig. 2.5 Desarrollo y exposición de fotorresina positiva y negativa con sus patrones de grabado resultantes [18]

La fotorresina es considerada para realizar dos roles en el proceso de fotolitografía. Primero, debe responder a la exposición de la radiación de tal manera que la imagen de la máscara pueda ser replicada en la resina. Segundo, las áreas de resina restantes deben proteger al sustrato subyacente durante el proceso subsecuente.

Como ya se mencionó, la fotorresina lleva a cabo dos funciones primordiales: 1) la formación precisa del patrón, y 2) la protección del sustrato durante el grabado o implantación iónica. Las propiedades que posee la resina juegan un papel en la alta eficiencia de las funciones a realizar.

Los parámetros del material pueden ser agrupados dentro de tres categorías: 1) propiedades ópticas, incluyendo: resolución, fotosensibilidad e índice de refracción; 2) propiedades químico-mecánicas, incluyendo: contenido sólido, viscosidad, adhesión, resistencia al grabado, estabilidad térmica, características de flujo y sensibilidad a los gases del ambiente (p.e. oxígeno); 3) procesamiento y las propiedades relacionadas con la seguridad, incluyendo: la limpieza (conteo de partículas), contenido de metales, proceso de latitud, vida de anaquel, punto de inflamabilidad, valor límite de umbral (TLV, una medición de toxicidad). Estos parámetros no son discutidos en dicho capítulo, pero se hace una mención de los mismos para tener un mejor entendimiento acerca de la selección de la fotorresina en relación a sus aplicaciones en particular.

2.1.4 Técnicas de grabado de Si

El grabado es una técnica que elimina selectivamente áreas de un material semiconductor no protegidas por una capa enmascarante, ya sea por procesos químicos o físicos. El grabado selectivo se puede realizar sobre una capa de metal o de óxido. El tipo de agente atacante y de proceso para el grabado son en su mayoría determinados con base en el material a ser removido, tipo de aplicación deseada, velocidad de ataque, selectividad del ataque químico hacia otros materiales (ya incorporado en la estructura para ser grabada) y su isotropía.

Existen dos tipos de procesos de grabado: húmedos y secos. En los primeros, el material se disuelve cuando se sumerge en una disolución química. En los últimos, el material se arranca o se disuelve utilizando iones o un elemento químico en fase vapor.

Dentro de los grabados húmedos, podemos distinguir: isotrópicos y anisotrópicos. Un ataque isotrópico se produce a la misma velocidad en todos los planos cristalográficos, mientras que un ataque anisotrópico se produce más deprisa en determinados planos del cristal. El efecto que se produce al realizar estos dos tipos distintos de grabado en una oblea de Si a través de una apertura en la máscara se puede ver en la Fig. 2.6.

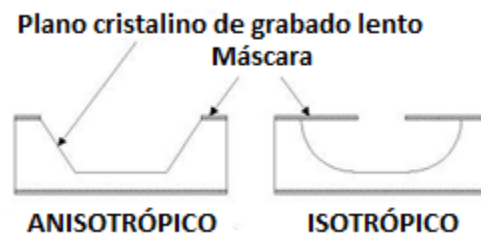


Fig. 2.6 Diferencia entre grabado húmedo anisotrópico e isotrópico [19]

Dos cuestiones importantes para el mérito de cualquier proceso de grabado son: la selectividad y la direccionalidad. La selectividad es el grado con el que la solución de grabado puede distinguir entre la capa de enmascaramiento y las regiones a ser grabadas. La direccionalidad relaciona el perfil de grabado bajo la máscara.

2.1.4.1 Grabado químico isotrópico

El tipo de solución para llevar a cabo el grabado isotrópico, está compuesta básicamente de la combinación de ácido fluorhídrico (HF) más ácido nítrico (HNO_3) y ácido acético (HCH_3COO), llamada HNA. La velocidad de grabado se puede controlar cambiando la fracción en volumen de los tres ácidos en la solución. Esto permite que las tasas de grabado se encuentren en el intervalo de

0.1-100 mm/min. En el ataque isotrópico, el material se elimina de manera uniforme en todas las direcciones sin ataque químico preferencial en cualquier dirección particular.

2.1.4.2 Grabado químico anisotrópico

El grabado húmedo anisotrópico es empleado si se desea la eliminación direccional del material. Los reactivos de ataque son dependientes de la orientación (ODE) y grabarán más rápido ciertos planos cristalográficos que otros, dejando superficies planas que pueden estar inclinadas con respecto a la superficie de la oblea.

Los ODE utilizados para el grabado anisotrópico de Si incluyen NaOH, KOH, CsOH, NH₄OH, N(CH₃)₄OH, y etilendiamina mezclado con pyrochatechol (EDP) en agua. Generalmente el proceso de grabado se realiza entre 70 – 1000 °C. Para Si, el reactivo de ataque más popular es el KOH, cuya tasa de grabado en (100) es 50 veces mayor que en (110) misma que es a su vez, dos veces mayor respecto al plano (111). Cuando se utilizan obleas de tipo (100), las paredes laterales de las áreas grabadas crean un ángulo de 54.748 con respecto a la superficie superior de la oblea.

La química bajo la acción de estas soluciones de grabado aún no es muy clara, pero podemos ver que la oxidación de átomos de Si en la superficie y la reacción del Si con los iones hidroxilo (OH⁻) son responsables de la formación del complejo soluble de Si (SiO₂(OH)²⁻). La velocidad de grabado depende de la concentración y la temperatura que usualmente está alrededor de 1 μm/min a temperaturas de 85-115 °C.

Los enmascarantes más comunes para realizar grabados húmedos anisotrópicos son dióxido y nitruro de silicio, siendo este último superior para tiempos de grabado más largos. El plano cristalográfico que muestra la velocidad de grabado menor es el plano (111).

A pesar de que se ha especulado que la concentración atómica a lo largo de estos planos es la razón de este fenómeno, la evidencia es poco concluyente y se deben incluir otros factores para considerar esta notable propiedad de detención de grabado. El comportamiento anisotrópico de estas

soluciones de grabado con respecto a los planos (111) ha sido extensamente usado para crear vigas, membranas y otros componentes estructurales y mecánicos. La Fig. 2.9 muestra las típicas secciones cruzadas de las obleas de Si (100) y (110) con grabado húmedo anisotrópico.

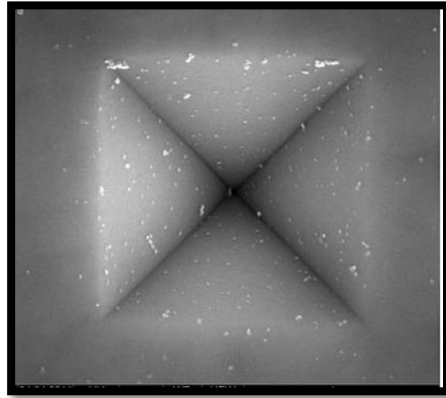


Fig 2.9 Grabado húmedo anisotrópico [20]

2.1.4.3 Grabado Electroquímico

El grabado electroquímico de Si tipo p es un proceso complejo que implica la comprensión de los principios de dispositivo de semiconductor, la interfaz de Si-electrolito y la electroquímica involucrada.

El grabado electroquímico se efectúa normalmente en ácido fluorhídrico (HF), técnica bien conocida para fabricar estructuras diferentes en el Si para una amplia gama de aplicaciones tales como en el área de fotónica, de estado sólido, ingeniería de microsistemas y biosensores.

2.2 Sistema electroquímico

Un sistema electroquímico está constituido por un conductor de primera especie (metal o semiconductor) y un conductor de segunda especie (disolución electrolítica). En una reacción

electroquímica se necesitan dos electrodos, uno que funge como el suministro de electrones a la solución (cátodo) y otro que elimine los electrones de la solución (ánodo).

Es importante tener en cuenta que los dos electrodos están obligados a mantener la neutralidad de carga y para completar el circuito eléctrico e independientemente de las reacciones de oxidación o reducción que se producen en los electrodos, no se puede realizar la electroquímica si no completa el circuito. Esto significa que al menos dos reacciones están ocurriendo simultáneamente en una celda electroquímica, la reacción del ánodo (oxidación) y la reacción del cátodo (reducción).

El sistema electroquímico empleado para el desarrollo experimental de este trabajo, es como el que se muestra en la Fig 2.10, donde el electrodo de Pt está conectado a una fuente de voltaje y la corriente circula desde una de las entradas a la otra, a través de la oblea de Si. El lado posterior de la oblea de Si actúa como un cátodo donde la reducción del protón toma un sitio para dirigir la evolución del hidrógeno. El lado frontal de la oblea actúa como un ánodo donde se ataca a la superficie de Si.

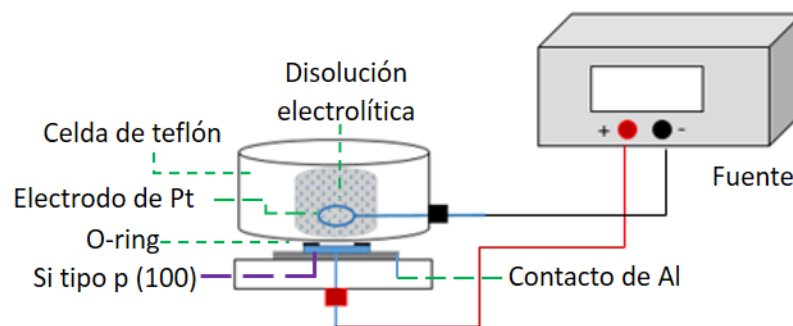


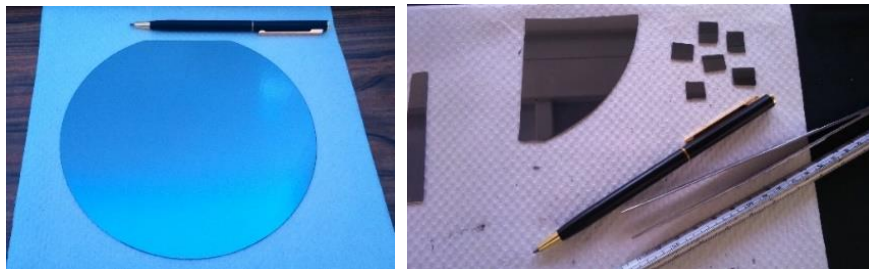
Fig.2.10 Esquema del sistema electroquímico de dos electrodos

Capítulo 3.

Detalles experimentales

3.1 Etapas del proceso de preparación de muestras

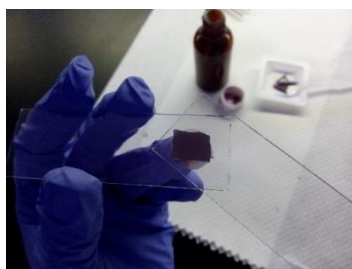
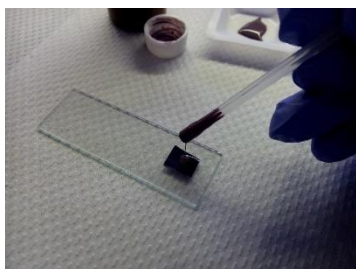
1. Se realiza el clivaje de obleas de Si para obtener segmentos de aproximadamente 1 cm^2 . Las obleas usadas en este trabajo son de Si tipo p (100), con resistividad $15\text{-}25 \Omega \text{ cm}$, de 150 mm de diámetro. Los pedazos de Si obtenidos se limpian con agua destilada y secan con aire comprimido.



2. Posteriormente el Si se oxida a SiO_2 mediante calentamiento térmico en un horno eléctrico durante 5h a $850 \text{ }^\circ\text{C}$.



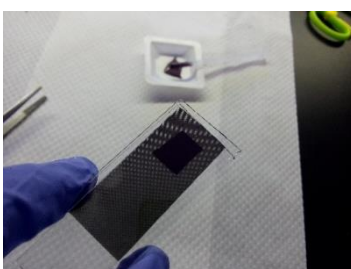
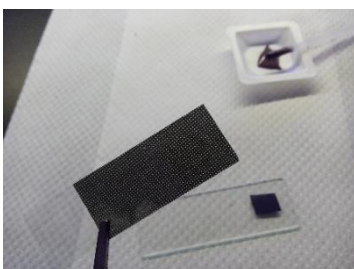
3. Después, se lleva a cabo la técnica de fotolitografía sobre las muestras. Primero, la superficie de SiO_2 es cubierta con una capa delgada de fotorresina tipo negativa cuyo espesor se encuentra entre los 5 y $7 \mu\text{m}$ aproximadamente.



4. La fotorresina se deja secar al ambiente durante 2-3 min, después, se coloca en una parrilla a 70 °C de 15 a 20 s para que seque y se adhiera completamente sobre la muestra.



5. Con la finalidad de colocar un patrón definido sobre cada una de las muestras, se coloca encima de la fotorresina una imagen de red punteada (previamente impresa en papel acetato); el tamaño de los puntos es de 360 μm . Posteriormente, se incide luz UV sobre la superficie durante 1 min para que el patrón deseado quede revelado.



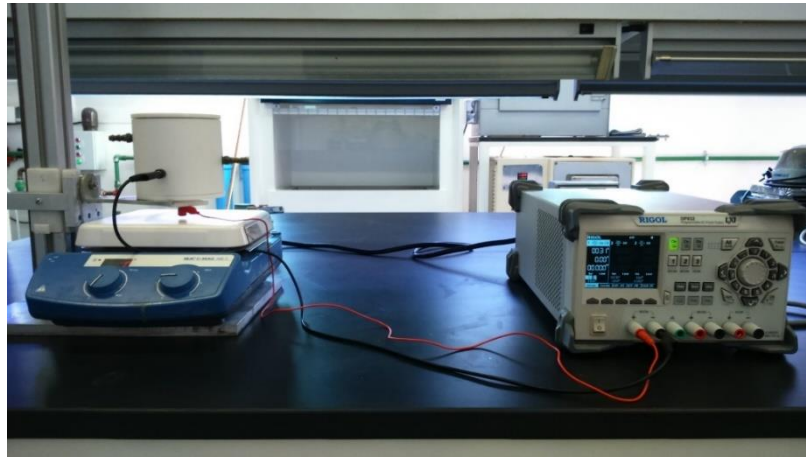
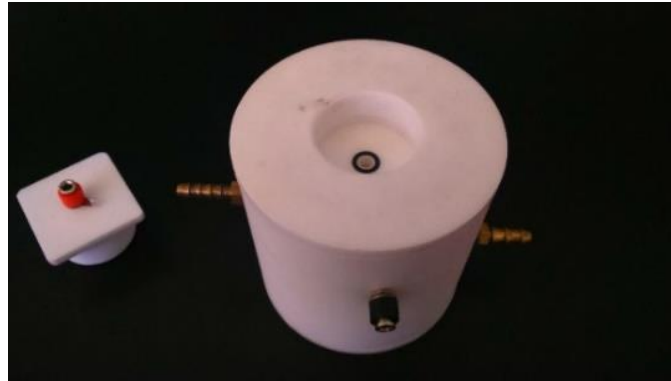
- Después, las muestras de Si son sumergidas en un vaso de precipitado con agua y llevadas al baño ultrasónico para ser sonicadas y de ese modo desprender la resina en las áreas requeridas. Se obtiene visiblemente el patrón deseado y lo que procede es secarlas en una parrilla que se encuentra a 110-112 °C durante 15 min.



- Una vez realizada la fotolitografía, las muestras se sumergen de 2 a 5 min en una solución de HF al 10% con la finalidad de eliminar el SiO₂ de las áreas a grabar (donde ya no hay resina).



- Debido a que el SiO₂ restante (que se encuentra debajo de la resina) funge como máscara protectora para la etapa de grabado, no es necesario conservar la resina remanente y con ayuda de pinzas se toma de una esquina la resina y se desprende cuidadosamente de la superficie de la muestra.
- En este punto la muestra tiene un patrón delimitado por la máscara de SiO₂. Dicha muestra se coloca dentro de la celda electroquímica que a su vez está conectada a una fuente.
- Se vierte el electrolito (KOH 30%) dentro de la celda, el sistema se cierra y posteriormente se aplica al mismo un campo eléctrico, cuyos valores de voltaje son detallados en el capítulo 4 de acuerdo a la muestra en competencia.



11. Finalmente, la muestra se enjuaga con agua destilada, se seca con aire comprimido y es analizada en el SEM.

Los pasos del proceso se resumen en el esquema de la [Fig.3.1](#).



Fig. 3.1 Esquema general del desarrollo experimental

3.2 Equipo de caracterización

Para realizar el análisis superficial de las muestras, se empleó el siguiente equipo:

- SEM JSM 5400LV JEOL
- Microscopio estándar
- Perfilómetro de superficie bidimensional Dektak 150; reproducibilidad de paso de altura de 0.6 nm (6 Å); resolución vertical del rastreo de 1 Å; punta de diamante (stylus) en forma de "L" ajustable desde 1 a 15 mg; sensor de baja inercia LIS 3.

Capítulo 4.

Resultados y Discusión

4.1 Preparación de muestras para grabado electroquímico

4.1.1 Crecimiento de capa de óxido enmascarante

Se realizó la oxidación térmica de muestras de Si sin ambiente controlado (en aire) a 850 °C y diferentes tiempos (0.5, 3 y 5h). Las muestras obtenidas se utilizaron para experimentos diversos. El grosor aproximado de las capas, de acuerdo a la Fig. 4.3 [21], es de 30, 240 y 350 nm respectivamente.

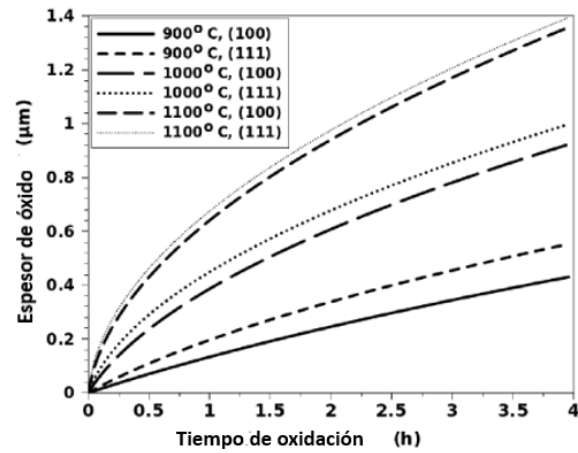


Fig. 4.3 Gráfica de crecimiento de SiO₂ en el tiempo a diferentes temperaturas [21]

4.1.2 Fitolitografía sobre la capa de SiO₂

Como sabemos, uno de los pasos esenciales para que el ataque sobre las muestras de Si sea selectivo es: la técnica de fotolitografía. La Fig. 4.4 ilustra a través de una micrografía SEM, el grosor de la fotorresina de aproximadamente 6 µm sobre la superficie de SiO₂. Posteriormente, una vez realizada la fotolitografía, las superficies de las muestras lucen como en la Fig. 4.5; realizando un acercamiento a una de las muestras de la Fig. 4.5, la superficie luce como en Fig. 4.6.

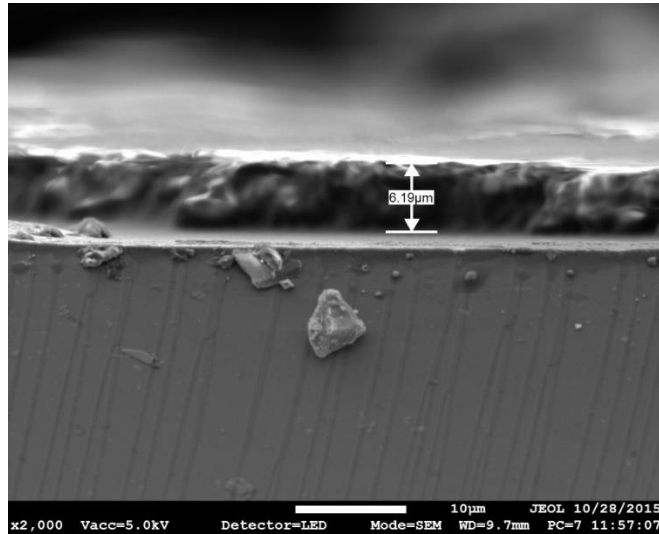


Fig. 4.4 Espesor de la fotorresina sobre la superficie de la muestra de Si tipo p

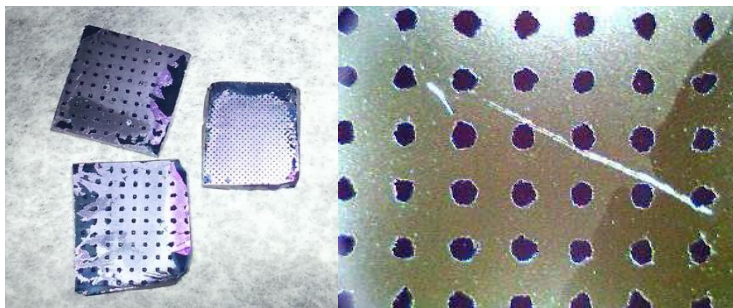


Fig. 4.5 Fotolitografía de las muestras

Fig. 4.6 Acercamiento a una de las muestras de la Fig. 4.5

Debido a que en la etapa electroquímica del proceso se pretende que la capa de SiO_2 funja como una máscara protectora (enmascarante) que delimite las zonas a ser atacadas por KOH , se procura obtener un patrón definido similar a la Fig. 4.6.

Realizando una analogía: el SiO_2 se encontrará justo en la zona donde la resina y, las áreas circulares descubierta serán zonas sin óxido. Puesto que no fue viable el implemento de técnicas cuantitativas (e.g. elipsometría) para asegurar que las zonas deseadas se encontraran descubiertas de óxido (después de la reacción con HF), se procedió a hacer un análisis cualitativo de la superficie.

Una evidencia observable respecto a la diferencia de polaridad entre una superficie de SiO_2 y Si es que: mientras la superficie de SiO_2 es hidrofílica, la superficie de Si es hidrofóbica. De ese modo, se

determinó cualitativamente el tiempo necesario que debe estar sumergida una muestra de SiO₂ en HF para volverse hidrofóbica. Lo anterior se reduce a inferir que lo que antes estaba conformado en su mayoría por enlaces Si-O, ahora esté conformado por enlaces Si-H y Si-Si, lo cual, en teoría hace que el ⁻OH pueda atacar con mayor facilidad y selectividad a las zonas hidrofóbicas.

Por otro lado, para algunas muestras como, por ejemplo: AR2, sabemos que el espesor aproximado de la capa de SiO₂ presente sobre la muestra de Si tipo p es de 30 nm, decidimos establecer un rango de tiempo estimado para eliminar el óxido de las áreas requeridas considerando la velocidad de ataque del HF sobre SiO₂. Los resultados se discuten a detalle en el apartado 4.3 Grabado electroquímico.

4.2 Grabado a potencial de circuito abierto (OCP) en muestras sin SiO₂

Se efectuaron pruebas de grabado químico (sin aplicar campo eléctrico), sobre muestras de Si con fotolitografía, pero sin oxidar. La Tabla 2 resume las condiciones experimentales a las que se sometieron las muestras A1, A2 y A3 (Fig. 4.7, Fig. 4.8, Fig. 4.9-10) respectivamente.

Tabla 2. Parámetros experimentales

Muestra	[KOH] %w	Temperatura °C	Tiempo h	Velocidad μ/min
A1	20	50	2	---
A2	30	50	2	---
A3	30	50	2	---

Fig. 4.7 muestra una micrografía de la muestra 3 tomada de un microscopio estándar. Es posible observar que el ataque sobre la superficie se extiende en gran medida fuera de la circunferencia definida por fotolitografía.

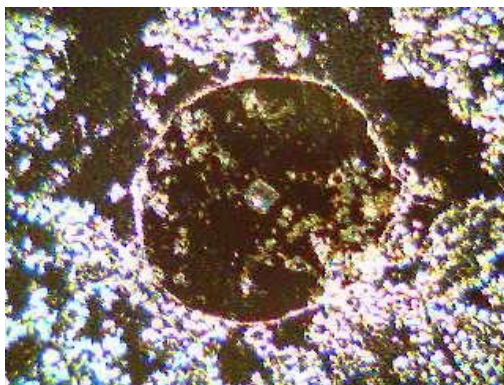


Fig. 4.7 Ataque no selectivo de KOH sobre Si

Fig. 4.8 muestra que al igual que en Fig 4.7, que el ataque es general en toda la muestra. Sin embargo, el ataque es preferencial en las zonas sin resina, definidas por fotolitografía.

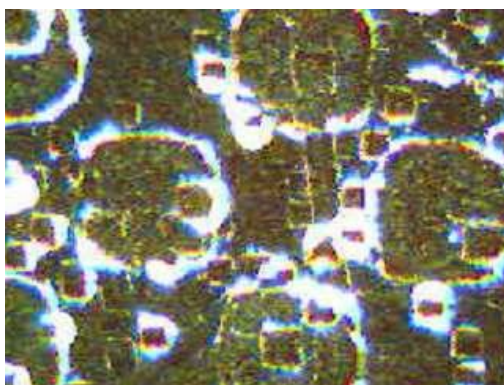


Fig. 4.8 Superficie de Si atacada arbitrariamente por KOH 30%

Fig. 4.9 y Fig. 4.10 corresponden a diferentes zonas de la misma muestra (A3), en la primera imagen puede observarse un patrón definido que está compuesto por una parte opaca café-grisácea que delimita zonas circulares oscuras. Por su parte, en la segunda imagen sólo se observa la parte opaca extendida sobre la superficie.



Fig. 4.9 Superficie de Si después de ser atacada por KOH de forma selectiva

Fig. 4.10 Superficie de Si después de ser atacada por KOH

De acuerdo a las muestras A1 y A2 (Fig. 4.7 y Fig. 4.8), la concentración del electrolito es importante, no sólo porque repercute en la velocidad de grabado, sino porque según lo observado, las características con las que ataca son mejores para nuestros fines a una concentración de 30% (Fig. 4.8) que a 20 % (Fig. 4.7).

Además, es primordial que haya una capa protectora que delimite las áreas a ser atacadas para que ocurra un grabado selectivo como se expone en A3 (Fig. 4.9); resultado de la permanencia prolongada de la fotorresina sobre la superficie de Si sumergida en KOH. Desafortunadamente, la técnica de fotolitografía empleada en este trabajo, no garantiza que la fotorresina permanezca adherida durante todo el tiempo de ataque (proceso de grabado). La Fig. 4.9 evidencia el resultado sobre una zona de A3 que al principio se encontraba delimitada por fotorresina pero que, posteriormente, cuando esta última se desprendió, el electrolito atacó con menor precisión las zonas deseadas, es decir, de forma indistinta, observándose así un mismo fenómeno de ataque.

4.3 Grabado electroquímico

Las siguientes imágenes exponen los resultados de las pruebas de grabado electroquímico de muestras de Si tipo p oxidadas durante 0.5 y 5 h a 850 °C, provistas de un patrón de fotolitografía de alrededor de 320 μm . Todas las muestras fueron sometidas a condiciones experimentales similares, donde, para cada una de ellas se aplicó un valor de voltaje diferente.

En la Tabla 3 se presentan las condiciones experimentales de las pruebas. Posteriormente se exponen tanto las micrografías SEM e imágenes obtenidas de un microscopio estándar, que ilustran la morfología obtenida, como un análisis de superficie de las muestras.

Tabla 3. Condiciones experimentales, grabado electroquímico

Muestra	HF 10 % min	KOH %w	Voltaje V	Tiempo h	Velocidad μ/min
A4	3	30	- 0.9	3	---
A5	3	30	- 0.9	4	---
A6	3	30	- 0.7	2	---
A7	3 1/2	30	- 0.6	4	---
A8	5	30	- 0.7	4	---
J9	3 1/2	30	- 0.7	4	---
A10	2 1/2	30	25	4	0.06
A11	5	25	30	1	---
A12	3	30	30	2	4

Fig. 4.10 (muestra A4), expone una morfología anisotrópica sobre su superficie a circuito abierto (OCP). Para obtener esta condición se hizo el grabado en forma galvanostática, a cero corriente.

Cabe mencionar que el valor de OCP no fue monitoreado o constante durante el tiempo que duró la prueba. Como se esperaba, se obtienen estructuras piramidales con superficies que son planos 111 [8].

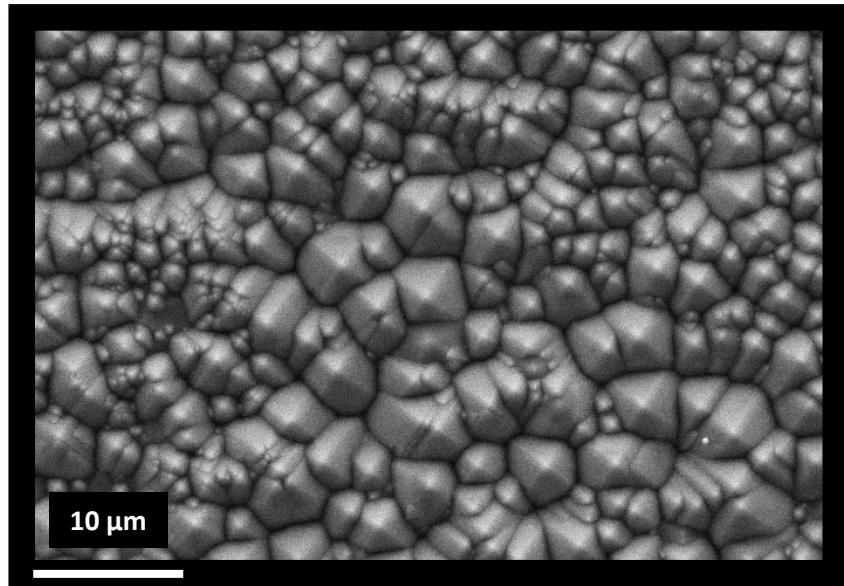


Fig. 4.10 Superficie de Si anisotrópica

Para todas las pruebas de grabado electroquímico, el voltaje de circuito abierto tiene un valor de -0.9 V. El análisis de superficie siguiente corresponde a la muestra A5, a la cual se le suministró un voltaje constante de -0.9 V durante 4 h. Como se puede apreciar en Fig. 4.11, aplicando un valor de voltaje equivalente al de circuito abierto obtenemos cavidades de 4 μm de profundidad, aproximadamente.

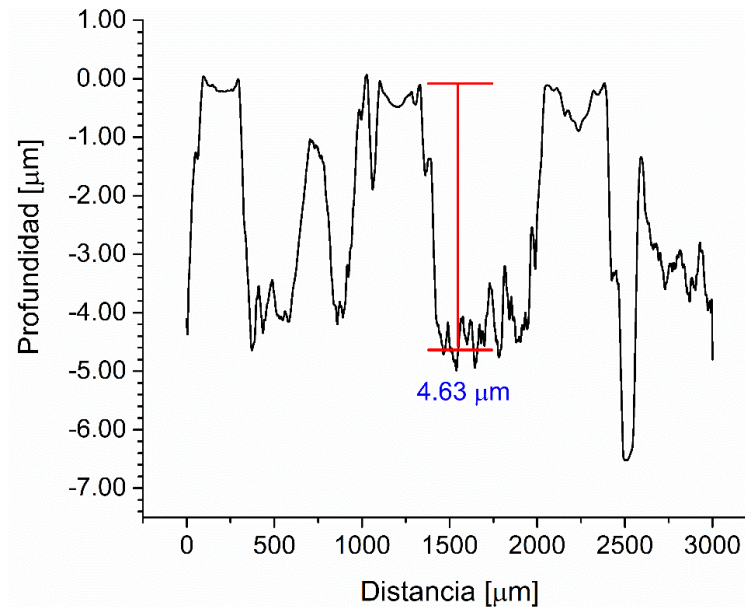


Fig. 4.11 Análisis de superficie A5

La Fig. 4.12 corresponde a la muestra A6; la micrografía SEM exhibe la superficie de Si tipo p atacada por KOH a -0.7 V, voltaje más positivo respecto al voltaje de circuito abierto. Las estructuras sobre la superficie se vuelven isotrópicas debido a la presencia de campo eléctrico [1].

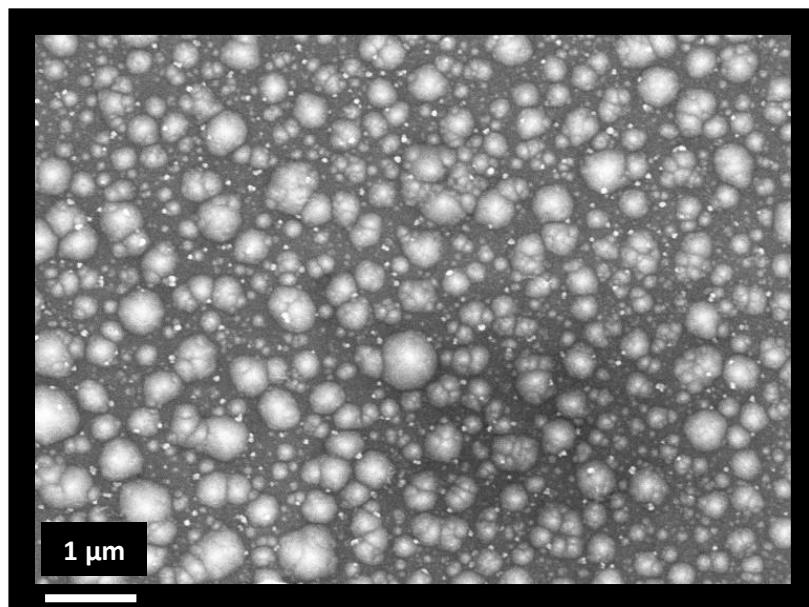


Fig. 4.12 Superficie de Si isotrópica

Las micrografías SEM siguientes, corresponden a muestras sometidas a 2 zonas de voltaje específicas: grabado y electropulido, durante tiempos prolongados de reacción (mayores a 2 horas).

Adicionalmente, se presentan gráficos de perfilometría que forman parte del análisis de superficie para cada muestra. Los gráficos fueron obtenidos mediante un escáner estándar, haciéndose pasar una aguja de 12.5 μm de radio a lo largo de 3000 μm de longitud sobre la muestra durante un lapso de 60 s.

Las 4 micrografías posteriores pertenecen a la muestra A7, en la primera imagen (Fig. 4.13) se aprecian dos áreas “circulares”. Realizando un acercamiento a la zona inferior de la Fig. 4.13, puede verse (Fig. 4.14) que las áreas “circulares” manifiestan algún tipo de depósito relacionado con los productos formados en la interfaz Si/KOH.

Tanto Fig. 4.15 como Fig. 4.16 evidencian la formación de montículos “circulares” sobre la superficie del material y únicamente en zonas delimitadas.

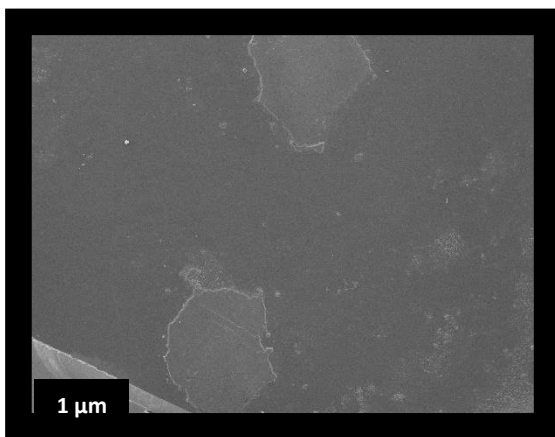


Fig. 4.13 Depósitos sobre Si

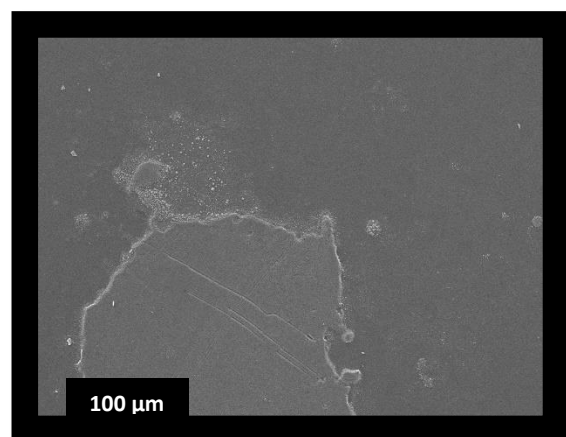


Fig. 4.14 Acercamiento inferior de la Fig. 4.12

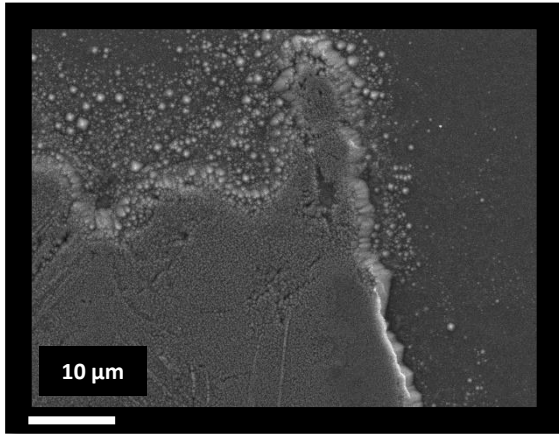


Fig. 4.15 Acercamiento superior del depósito de la Fig. 4.15

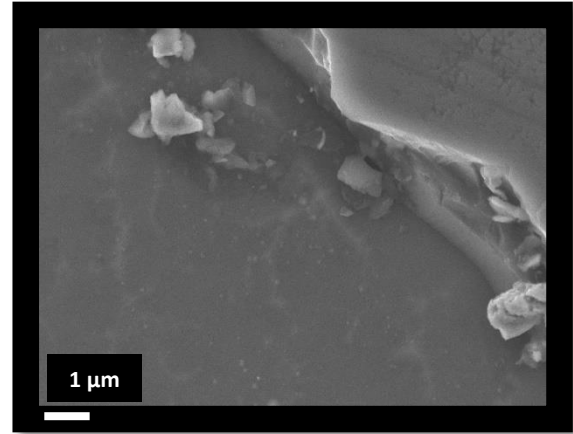


Fig. 4.16 Acercamiento a la periferia de uno de los depósitos

La Fig. 4.17 confirma la obtención de montículos sobre la superficie de Si, cada uno de ellos mide alrededor de 2.6 μm de alto por 300 μm de ancho y se encuentran separados por una distancia de 350 μm, aproximadamente.

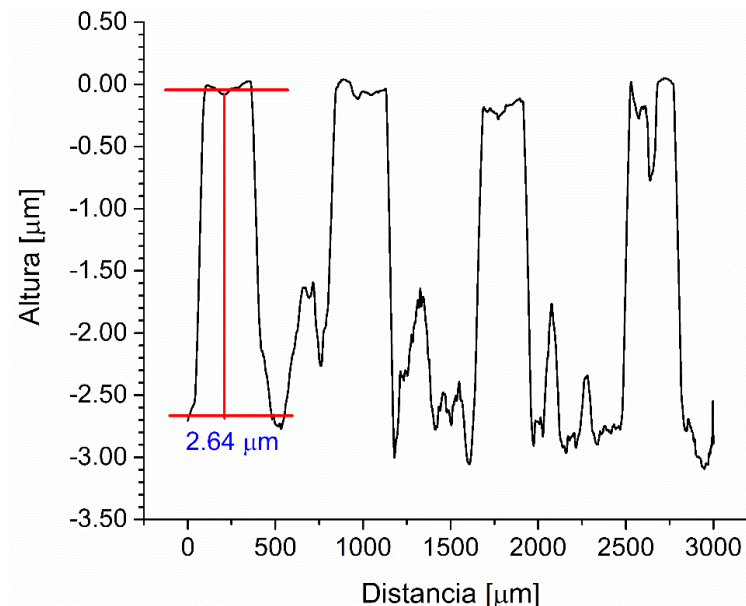


Fig. 4.17 Análisis superficial muestra A7

El resultado experimental, se corroboró por medio de réplicas y la realización del experimento a condiciones ligeramente distintas respecto a las ya establecidas en A7; de esto último se proporciona un ejemplo, A8.

El siguiente análisis de superficie (Fig. 4.18) corresponde a la muestra A8. Resulta evidente la formación de montículos sobre la superficie de Si; tamaño: 3 μm de altura por 300 μm de ancho, separadas por una distancia de 400 μm aproximadamente, características similares se observaron en la muestra A7, confirmándose así, la obtención de montículos sobre la superficie a voltajes cercanos a OPC.

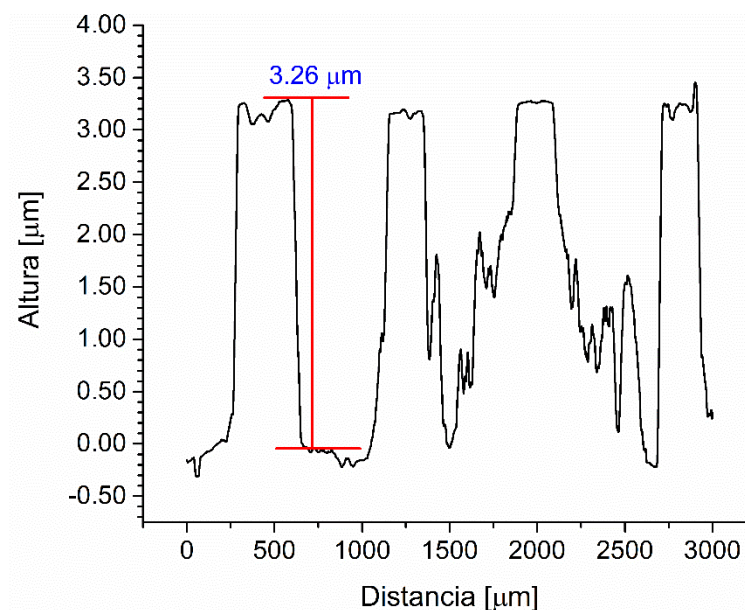


Fig. 4.18 Análisis superficial A8

La muestra J9, se realizó bajo las mismas condiciones experimentales que A8, con cambio en el patrón empleado como máscara en la técnica de fotolitografía, Fig. 4.19.

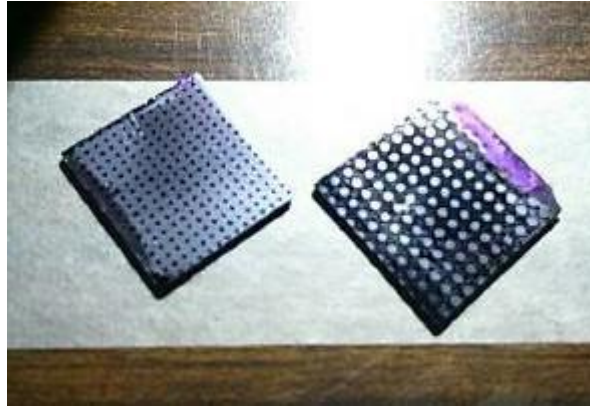


Fig. 4.19 Litografía “inversa” (derecha) respecto al patrón empleado originalmente (izquierda)

Fig. 4.20 confirma la selectividad con que las especies reactivas son traídas hacia la superficie donde el SiO_2 se encuentra en menor proporción. La línea base de análisis superficial no sufre cambios significativos, por lo que se concluye que el material difícilmente es atacado a un voltaje cercano a circuito abierto.

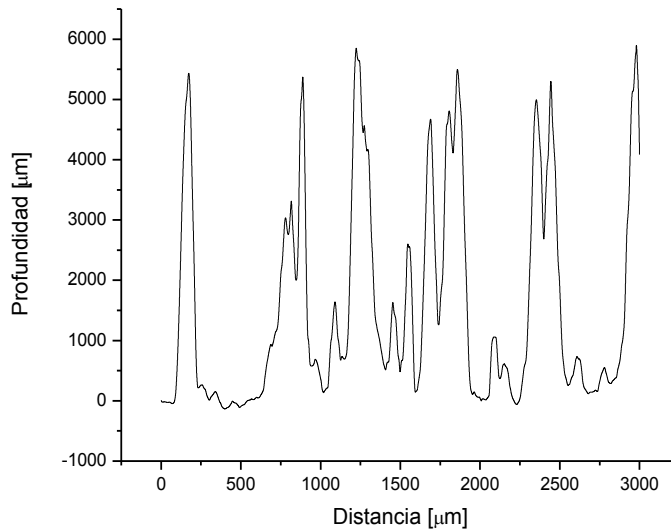


Fig. 4.20 Análisis de superficie J9

Se pretendió con anterioridad que el SiO_2 se encontrase en menor proporción respecto a la superficie restante para favorecer un ataque preferencial del electrolito en dichas áreas, pero se observó que para A7, A8 y J9, el SiO_2 “delimita” áreas de reacción. Aumentar la exposición en HF

para descubrir las zonas a ser atacadas, no fue determinante para que el ataque corresponda a la remoción de material sobre la superficie, sino que, como se ha explicado: las muestras presentan la formación de montículos correspondientes al depósito de los productos de reacción insolubles.

Para cada una de las muestras, los parámetros de interés fueron: el pre-tratamiento de la oblea, la alcalinidad de la solución y el voltaje aplicado, siendo el último influyente en el fenómeno de ataque. Sin embargo, la sensibilidad de algunos parámetros no es crítica; a -0.6 V y -0.7 V empleando KOH al 30 %, se obtiene alrededor el mismo resultado. No así, a voltajes considerablemente superiores y positivos, el efecto de grabado es distinto.

El efecto de exponer el SiO₂ en HF, son superficies de Si conformadas de enlaces Si-H, Si-Si, Si-F y Si-O remanentes, suponemos que en su mayoría la superficie está conformada por enlace Si-H, SiH₂, SiH₃, Fig. 4.26.

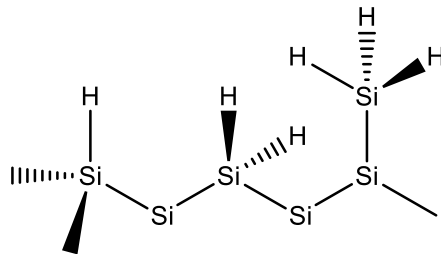


Fig. 4.26 Representación de tres tipos de hidruros sobre la superficie

Las especies Si-H tienden a ser oxidadas para permitir que la reacción de pasivación de Si se efectúe. En soluciones alcalinas, el ⁻OH es capaz de atacar a estas especies porque es un buen nucleófilo. El ataque nucleofílico es una reacción importante en el sistema de Si estudiado.

El ataque de Si se produce a través de una serie de reacciones de oxidación y reducción, en las cuales, la superficie de Si es primeramente oxidada y luego reducida para formar un producto que pueda ser disuelto. El proceso de oxidación suele ser expresado como:



Y el proceso de reducción:



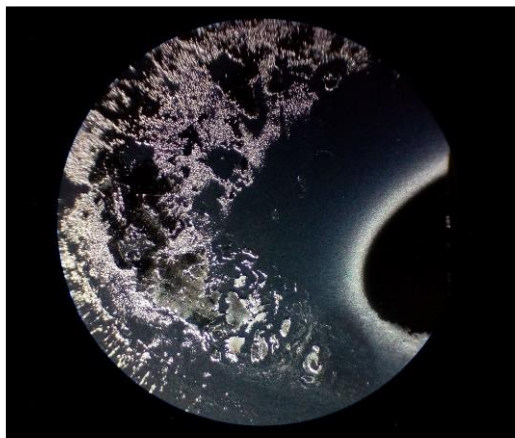
La reacción total se puede resumir de la siguiente forma:



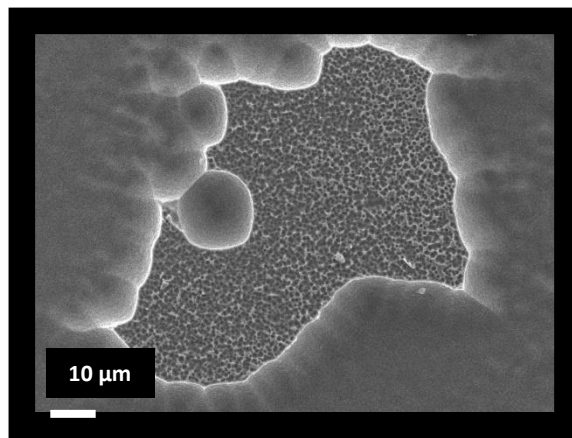
En la superficie las especies $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ no se disuelven apropiadamente, son atraídas hacia las regiones hidrofóbicas y forman cúmulos (una capa de especies oxidadas), producto de una acumulación de las mismas, lo cual puede ser la razón de obtener montículos.

Por otro lado, fue posible obtener zonas de grabado isotrópico y pozos empleando voltajes pertenecientes a la zona de electropulido. Imágenes de ello se presentan en las muestras A10 y A11. De A10: [Fig. 4.21](#) y [4.22](#) prueban la formación de cavidades en Si tipo p con poco control de grabado selectivo para tiempos prolongados (mayores a 2h).

La [Fig. 4.21](#) indica que, a 25 V y tiempos prolongados: la superficie de la muestra comienza a pulirse dado que el voltaje influye en la velocidad del fenómeno de grabado, a su vez, en la misma muestra podemos encontrar cavidades atacadas de forma isotrópica.



[Fig. 4.21](#) Muestra electropulida y grabada isotrópicamente



[Fig. 4.22](#) Zona de grabado isotrópico

Fig. 4.23 muestra el perfil superficial correspondiente a las zonas donde se formaron cavidades. La profundidad máxima es de 15 μm .

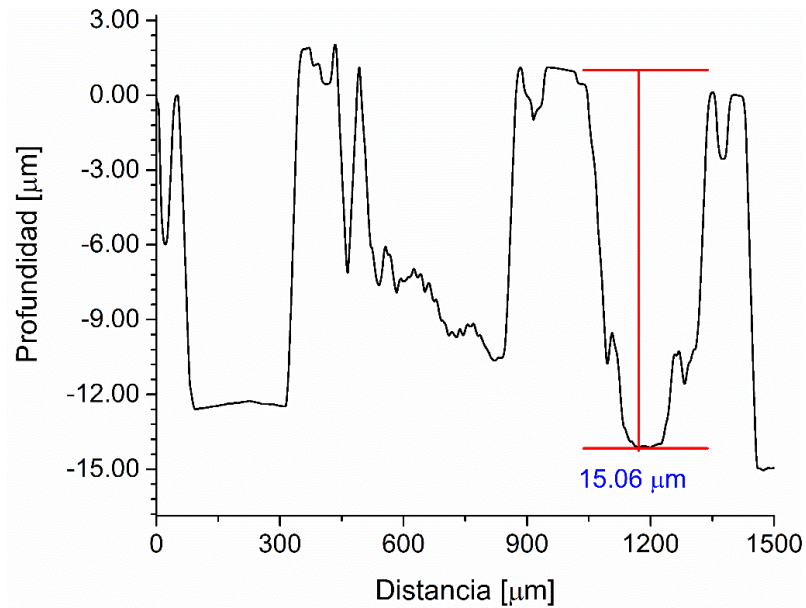


Fig. 4.23 Análisis superficial A10

Para la muestra A11 siguiente, se obtuvieron pozos isotrópicos medianamente uniformes al reducir el tiempo de exposición a 1 h. De las condiciones de Tabla 3., la muestra A11 se exhibe como aparece en la siguiente imagen (Fig. 4.24). El análisis de superficie (Fig. 4.25), confirma las cavidades sobre el material.

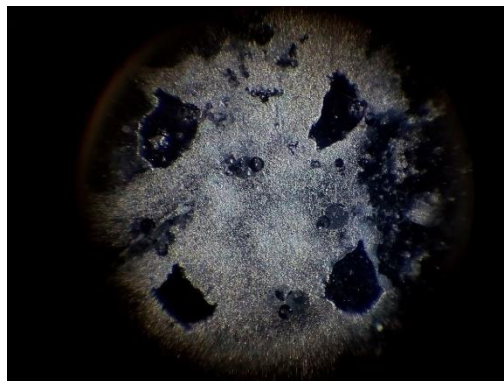


Fig. 4.24 Pozos isotrópicos

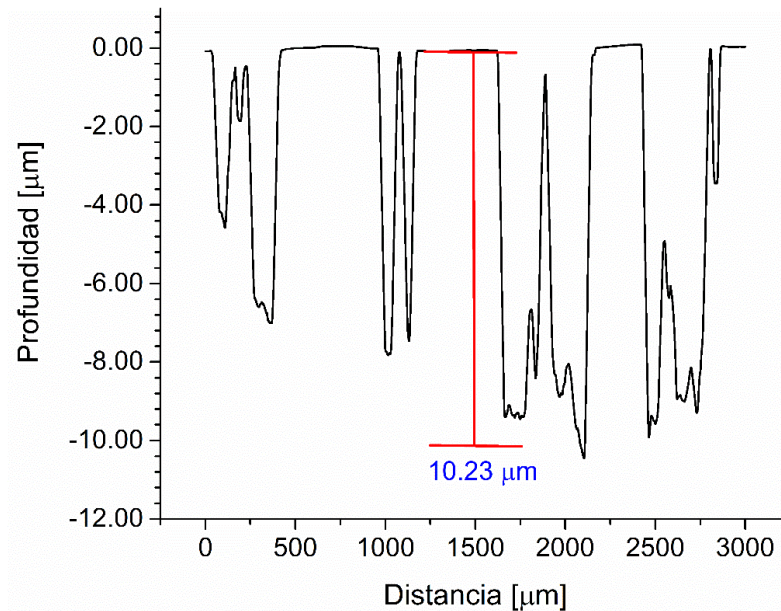


Fig. 4.25 Análisis de superficie A11

En la siguiente y última muestra, A12, se produjo un agujero que atraviesa el material (Fig. 4.26).

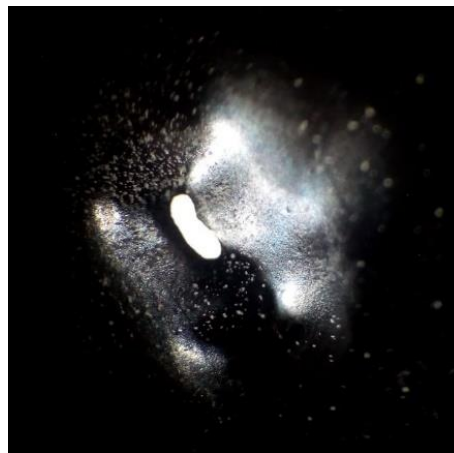


Fig. 26 Perforación de la superficie de Si tipo p, 30 V

La profundidad de las cavidades obtenidas en las condiciones de reacción se encuentra entre 10 y 15 μm . Los pozos están grabados de forma alisada sin protuberancias para el caso de la muestra A11; la medición del análisis superficial indica que la medida de los pozos se encuentra dentro del patrón de la máscara de óxido descubierta.

El grabar a voltajes altos, alrededor de 20-30 V durante más de 1 h, da como resultado superficies desgastadas y electropulidas.

A 25 V parte de la superficie de la muestra A10, se encuentra grabada tanto con protuberancias en forma de montículos piramidales, como por cavidades grabadas de forma isotrópica, así mismo ocurre el electropulido en una zona de la muestra, las cavidades cubren un buen porcentaje de la superficie.

A 30 V ocurre un desgaste del material, producto del grabado vigoroso al que se somete, en la región restante (alrededor del agujero) la muestra es atacada de forma isotrópica.

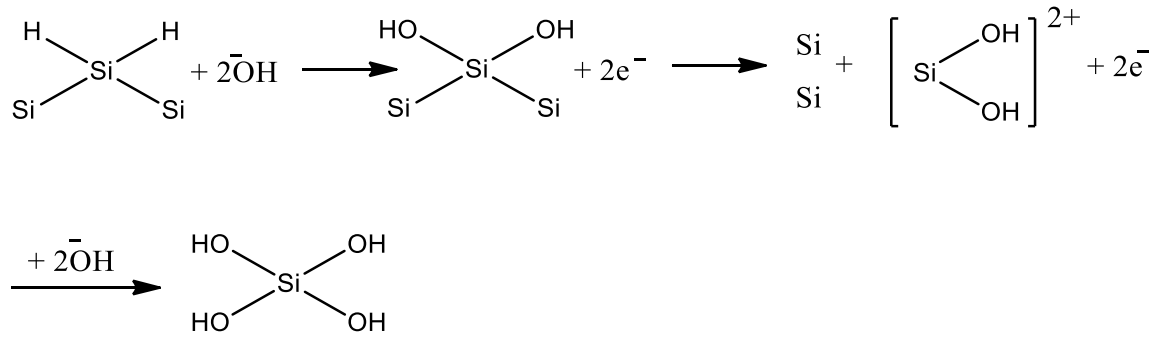
El pretratamiento de las muestras es un parámetro determinante para obtener un patrón de grabado definido sobre las muestras. Se observa que no es posible obtener cualquier tipo de grabado, ya sea selectivo o no, anisotrópico o isotrópico si la capa de SiO₂ térmico se encuentra recubriendo totalmente la superficie de la muestra.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie, corresponden a la disolución anódica del Si y la oxidación del agua a oxígeno.



El tratamiento tiene que hacerse en soluciones fuertemente alcalinas donde el SiO₂ no es químicamente estable. En soluciones alcalinas acuosas como KOH, los compuestos estables son silicatos solubles. [1] Este tratamiento cubre un buen porcentaje la superficie de textura isotrópica.

El enlace sobre la superficie del Si con el H puede perder un hueco si se aplica un potencial, pero sólo si los enlaces Si-H son relativamente estables en soluciones acuosas considerando la química general del enlace hídrico de Si.



A continuación, se muestra en la Fig. 4.27 una curva de corriente-potencial en presencia de KOH como electrolito. La curva expone el comportamiento del sistema Si/KOH mediante un aumento exponencial de la corriente inicial con el potencial aplicado que alcanza un máximo, disminuye y aumenta más lentamente a potenciales cada vez más positivos.

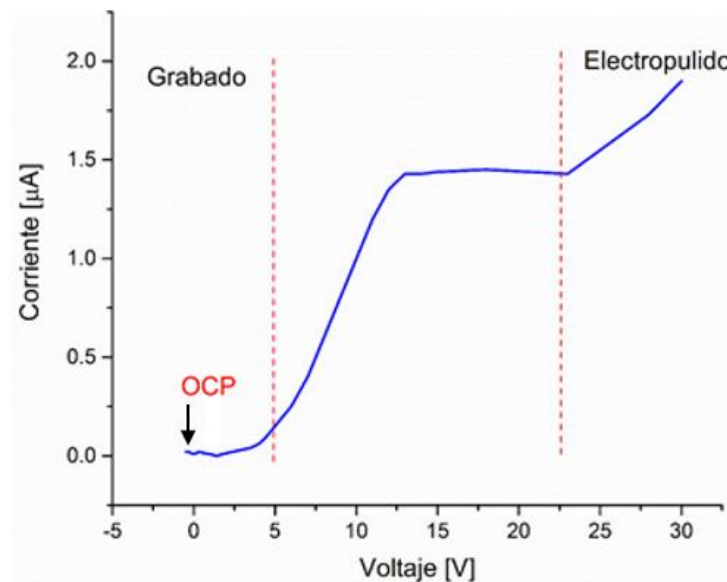


Fig. 2.11 Curva de potencial aplicado frente corriente de grabado electroquímico de Si en KOH, mostrando los regímenes para la formación de Si grabado y electropulido.

Capítulo 5.

Conclusiones

Este estudio demostró que es posible obtener texturas isotrópicas en Si monocristalino en presencia de campo eléctrico y soluciones alcalinas. Los reactivos empleados en el proceso son tanto biológicamente amigables con el ambiente como con los humanos.

Estos resultados son empleados para caracterizar los pasos determinantes de la velocidad de las reacciones químicas o electroquímicas que toman lugar en la superficie del semiconductor a diferentes voltajes.

Referencias

1. M. Abburi, T. Boström, I. Olefjord, **Electrochemical isotropic texturing of mc-Si wafers in KOH solution**, Materials Chemistry and Physics 139 (2013) 756-764.
2. K Mathwig, M G eilhufe, F Müller and Gösele, **Bias-assisted KOH etching of macroporous silicon membranes**, J. Micromech. Microeng. 21 (2011) 035015 (4pp).
3. Yuhong Long, Tielin Shi, Liangcai Xiong, **Excimer laser electrochemical etching n-Si in the KOH solution**, Optics and Lasers in Engineering 48 (2010) 570-574.
4. E. D. Palik, O. J. Glembocki, and I. Heard, Jr, **Study of Bias-Dependent Etching of Si in Aqueous KOH**, J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology, 134 (2) (1987) 404-409.
5. Orest J. Glembocki and Robert E. Stahlbush, **Bias-Dependent Etching of Silicon in Aqueous KOH**, J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology 132 (1) (1987) 145-151.
6. Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in the Netherlands, **The potential Dependence of Silicon Anisotropic Etching in KOH at 60°C**, J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 103-113
7. Vincent M. McNeil, Simon S.Wang, Kay-Yip Ng and Martin A. Schmidt, **An Investigation of the Electrochemical Etching of (100) Silicon in CsOH and KOH**
8. Minhee Yun, **Investigation of KOH Anisotropic Etching for the Fabrication of Sharp Tips in Silicon-on-Insulator (SOI) Material**, Journal of the Korean Physical Society, 37(5) (2000) 605-610.
9. P.A. Alvi, V.S. Meel, K. Sarita, J. Akhtar, K.M. Lal, A. Azam, S.A.H. Naqvi, **A Study on Anisotropic Etching of (100) Silicon in Aqueous KOH Solution**, Int. J. Chem. Sci., 6(3) (2008) 1168-1176.
10. H. G. G. Philipsen, F. Ozanam, P. Allongue, J. J. Kelly, and J.-N. Chazalviel, **Oxide Formation and Dissolution on Silicon in KOH Electrolyte: An In-Situ Infrared Study**, Journal of The Electrochemical Society, 163 (5) (2016) H327-H338.
11. Stephen A. Campbell, **The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication**, Segunda Edición, [New York Oxford], Oxford University Press, 2001. [Consulta Noviembre 2015].
12. Stanley Wolf Ph.D., Richard N. Tauber Ph.D., **Silicon Processing for the VLSI Era.**, Process Technology, 2da. Edición, Sunset Beach California Lattice Press, Vol. 1

13. Michael J. Sailor, ***Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications***, [en línea] Primera Edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. [Consulta Febrero 2016]. http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527313788_c01.pdf
14. ***Aspectos Generales Sobre Micromaquinado***, (n.d.), Obtenida el 10 de Diciembre de 2015 de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/311/A4.pdf?sequence=4>
15. Jen-Hao Cheng, Brian Conaghan, Karthik Krishnan, Weifeng Liu, Percy Wadia, ***Atomic configuration at the Si/SiO₂ interface***, [Fig. 7]. Recuperado de <http://www.isr.umd.edu/Courses/ENMA659S/oxide/index.html#abstract>
16. ***Atomistic configurations of the Si-SiO₂ interface***, [Fig. 2.4]. Recuperado de <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node27.html>
17. ***Wet Etch Overview Table***, (n.d.), Obtenida el 15 de Abril de 2016 de https://en.wikibooks.org/wiki/Microtechnology/Etching_Processes#cite_note-37
18. ***Photolithography***, (n.d.), Obtenida el 5 de Febrero de 2016 de <http://www2.ece.gatech.edu/research/labs/vc/theory/photolith.html>
19. ***Difference between anisotropic and isotropic wet etching***, Obtenida el 5 de Febrero de 2016 de <https://www.memsnet.org/mems/processes/etch.html>.
20. E. Quiroga-González, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen, and H. Föll, Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, pp. E119-E123, (2011).
21. ***Oxide thickness versus oxidation time for (100) and (111) oriented silicon by wet oxidation at various temperatures***, [Fig. 2.11]. Obtenida el 2 Junio de 2016 de <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node29.html>