

Hilarakenteen periodin, etsausajan ja käytetyn jäähdytyksen merkitys piidioksidin reaktiivisessa ionietsauksessa

Paavo Julkunen

Pro gradu -tutkielma
Syyskuu 2014
Fysiikan ja matematiikan laitos
Itä-Suomen yliopisto

Paavo Julkunen

Hilarakenteen periodin, etsausajan ja käytetyn jäähdityksen merkitys piidioksidin reaktiivisessa ionietsauksessa, 51 sivua

Itä-Suomen yliopisto

Fysiikan koulutusohjelma

Fyysikkokoulutus

Työn ohjaajat

Prof. Markku Kuittinen

FT Janne Laukkanen

Tiivistelmä

Viime vuosikymmenten aikana tapahtuneen nanoteknologian yleistymisen vuoksi nanorakenteiden valmistusmenetelmistä on tullut eräs tieteen kiinnostavimmista tutkimuskohteista. Nanorakenteiden litografiset valmistusprosessit voidaan jakaa kahteen vaiheeseen, eli kuviointiin ja kuvion siirtoon. Näissä menetelmissä kuviointi suoritetaan usein jollain litografisella menetelmällä. Eräs merkittävä kuvionsiirtomenetelmä on reaktiivinen ionietsaus, joka yhdistää hyvän nopeuden suureen tarkkuuteen. Reaktiivisen ionietsauksen yleisyydestä huolimatta sen teoreettista puolta ei tunneta riittävän hyvin, jotta prosessin kulkua voitaisiin simuloida tarkasti. Siksi ei yleensä tiedetä, kuinka etsatessa käytettäviin asetuksiin tehdyt muutokset vaikuttavat lopputulokseen.

Tämän tutkielman kokeellisessa osassa tutkittiin etsausajan, etsattavan näytteen jäähdityksen ja valmistettavan hilarakenteen periodin vaikutusta reaktiivisen ionietsausprosessin kulkuun. Työ suoritettiin valmistamalla kahta erilaista hilarakennetta sisältäviä SiO₂-näytteitä erilaisia asetuksia reaktiivisen ionietsauksen aikana käyttäen. Tuloksista havaittiin, että suurin vaikutus etsausnopeuteen on hilarakenteen periodilla, jonka suurempi arvo johti selvästi nopeampaan etsaukseen. Näytteen jäähdityksen havaittiin laskevan etsausnopeutta, mutta myös parantavan etsauksen anisotrooppisuutta, mikä näkyi hilarakenteen urien suurempina seininä.

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Johdanto | 1 |
| 2 | Nanorakenteiden valmistaminen | 3 |
| 2.1 | Kuviointi litografialla | 5 |
| 2.1.1 | Valotus | 6 |
| 2.1.2 | Kehitys | 7 |
| 2.2 | Kuvion siirtäminen | 7 |
| 3 | Etsausmenetelmät | 9 |
| 3.1 | Märkäetsaus | 9 |
| 3.2 | Kuivaetsaus | 10 |
| 3.2.1 | Fysikaalinen etsaus | 10 |
| 3.2.2 | Kemiallinen etsaus | 10 |
| 3.2.3 | Fysikaalisen ja kemiallisen etsauksen yhdistävät menetelmät . | 11 |
| 3.3 | Reaktiivinen ionietsaus | 11 |
| 3.3.1 | Kahden elektrodin reaktiivinen ionietsaus | 12 |
| 3.3.2 | Piidioksidin etsaaminen CHF ₃ /Ar-kaasuilla | 14 |
| 3.3.3 | Induktiivisesti kytketty plasma | 15 |
| 3.3.4 | Bosch-prosessi | 17 |
| 3.4 | Reaktiivisen ionietsausprosessin ominaisuudet | 18 |
| 3.4.1 | Selektiivisyys | 18 |
| 3.4.2 | Isotrooppisuus | 19 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.4.3 | Etsausnopeus | 19 |
| 3.4.4 | Saanto | 19 |
| 3.4.5 | Laatu | 19 |
| 3.5 | Reaktiivisen ionietsausprosessin hallinta | 20 |
| 3.5.1 | Reaktiokaasun virtausnopeus | 20 |
| 3.5.2 | Sähkökentän voimakkuus | 20 |
| 3.5.3 | Kammion paine | 21 |
| 3.5.4 | Näytteen lämpötila | 21 |
| 3.5.5 | Käytettävät kaasut | 22 |
| 3.5.6 | Fluori- ja hiiliatomien suhde | 22 |
| 3.6 | Etsausjäljen virheet | 22 |
| 4 | Näytteiden valmistaminen ja kuvaaminen | 26 |
| 4.1 | Valmistusprosessi | 26 |
| 4.1.1 | Substraatin puhdistaminen | 28 |
| 4.1.2 | Pinnoittaminen kromilla | 28 |
| 4.1.3 | Resistikerroksen levittäminen | 29 |
| 4.1.4 | Kuvion valotus | 30 |
| 4.1.5 | Resistin kehittäminen | 30 |
| 4.1.6 | Kromin etsaaminen | 30 |
| 4.1.7 | Kiekon pilkkominen | 30 |
| 4.1.8 | SiO ₂ -kerroksen etsaaminen | 30 |
| 4.1.9 | Rakenteiden kuvaaminen | 31 |
| 5 | Kuvien tarkastelu ja tulkinta | 32 |
| 5.1 | Syvyys | 32 |
| 5.2 | Etsausnopeus | 34 |
| 5.3 | Kanavan muoto | 38 |
| 5.4 | Materiaalijäännökset | 43 |
| 5.5 | Maskin kuluminen | 44 |
| 6 | Yhteenveto | 46 |
| | Viitteet | 48 |

Liitteet

| | | |
|---|---|----|
| A | Erän 1 näytteistä mitatut arvot | 52 |
| B | Erän 2 näytteistä mitatut arvot | 54 |
| C | Erän 3 näytteistä mitatut arvot | 56 |

Nanoteknologian, eli alle yhden mikrometrin kokoluokkaan lukeutuvan tutkimuksen ja rakenteiden valmistuksen historia ulottuu 1970-luvulle. Sen aikaisen teknologian asettamien rajoitteiden takia varsinaisen nanometriluokan mittakaavan parissa työkentely ei kuitenkaan onnistunut. Teknologian kehittymisen myötä entistä pienempään mittakaavaan siirtyminen on tullut mahdolliseksi muutenkin kuin teoreettisella tasolla. [1]

Nykyään nanoteknologia on kasvanut yhdeksi suurimmista kiinnostuksen kohteista niin tieteen kuin teollisuudenkin parissa. Erilaisia nanorakenteita löytyy esimerkiksi tietokoneiden prosessoreista, älypuhelimien näytöistä ja vettä hylkivistä hydrofobisista pinnoista [2, 3]. Lääketieteessä nanorakenteet mahdollistavat yksittäisten solujen tarkkailun, mikä on ollut tärkeää erityisesti DNA-tutkimuksen kannalta. DNA-molekyylit voidaan eristää nanokanavaan, jossa niitä on mahdollista tarkkailla ja manipuloida esimerkiksi venyttämällä [4, 5]. Nanorakenteita voidaan hyödyntää myös esimerkiksi lääkkeissä, sillä nanometriluokan kokoiset lääkeannokset saadaan kulkeutumaan elimistön hankalasti saavutettaviin paikkoihin, kuten aivoihin [6]. On siis selvää, ettei kiinnostus nanoteknologiaan tule lähitulevaisuudessa ainakaan vähentymään.

Nanoteknologian yleistymisen takia myös nanorakenteiden valmistukseen kiinnittyvä huomio on kasvanut. Erilaisia valmistusmenetelmiä pyritään kehittämään jatkuvasti. Tavoitteena on entistä pienempien rakenteiden valmistaminen teknologian ja tieteen kehityksen edistämiseksi, sekä valmistusmenetelmien nopeuden parantaminen ja hinnan laskeminen, jotta tarjonta pystyy vastaamaan alati kasvavaan kysyntään.

Useista erilaisista nanorakenteiden valmistusprosesseista suosituimmat hyödyn-
tävät erilaisia litografiamenetelmiä, kuten optista litografiaa ja elektronisädelitogra-
fiaa. Litografiamenetelmiä käyttämällä haluttu rakenne valmistetaan erilliseen ker-
rokseen, jota käytetään myöhemmin maskina, kun kuvio siirretään tästä kerroksesta
haluttuun kappaleeseen.

Juuri tämä kuvion siirtäminen on lopputuotteen laadun kannalta kenties tärkein
vaihe. Eräs tärkeä menetelmä tämän tekemiseksi on reaktiivinen ionietsaus, jossa
kuvio tehdään etsaamalla, eli poistamalla ainetta, käyttäen hyväksi sekä kemialli-
sia reaktioita että nopeasti liikkuvien hiukkasten kineettisiä törmäyksiä. Reaktiivi-
nen ionietsaus on nopeaa ja mahdollistaa hyvän tarkkuuden. Ongelmia aiheuttavat
kuitenkin aukot prosessin teoreettisessa tuntemuksessa. Reaktiivisen ionietsauksen
nopeuteen ja laatuun vaikuttaa moni asia, kuten lämpötila, paine ja käytetyt ma-
teriaalit. Näihin parametreihin tehtyjen muutosten vaikutuksia on kuitenkin vaikea
arvioida etukäteen. [1, 7, 8]

Tämän tutkielman tavoitteena on selittää nanorakenteiden valmistamiseen ja
reaktiiviseen ionietsaukseen liittyvää teoriaa. Lisäksi kokeellisten tulosten avulla py-
ritään tutkimaan, kuinka valmistettavien rakenteiden mittasuhteet, etsattavan näyt-
teen jäähdytys ja etsausaika vaikuttavat reaktiivisen ionietsausprosessin kulkuun.

Nanorakenteiden valmistaminen

Nimensä mukaisesti nanorakenteilla tarkoitetaan rakenteita, joiden koko ainakin joiltain osin on alle yhden mikrometrin suuruinen. Nanorakenteet voidaan laskea yhdeksi osaksi nanoteknologiaa, joka puolestaan sisältää kaiken nanometriluokan parissa tehtävän tieteen, kuten esimerkiksi nanofotoniikan, nanobiologian ja nanorobotiikan [1]. Toisen näkemyksen mukaan nanoteknologian voidaan katsoa myös kattavan ainoastaan alle 100 nm mittaluokan parissa tehdyn tutkimuksen, sillä tätä pidetään rajana, jota pienempään kokoluokkaan siirtyessä aineiden käyttäytyminen ja ominaisuudet muuttuvat selvästi [9].

Nanoteknologia-termiä käytettiin jo 1970-luvulla, mutta lähinnä tieteen tulevaisuutta spekuloidessa, sillä sen ajan laitteisto ei ollut riittävän kehittynyttä varsinaiseen käytännön tutkimustyöhön [1]. Nanometriluokan ilmiöihin keskittyvää tutkimustyötä alettiin tehdä vasta sen jälkeen, kun tunnelointimikroskooppi (scanning tunneling microscope, STM) keksittiin vuonna 1981 [10]. Mikroskooppi kykeni niin suureen tarkkuuteen, että se mahdollisti yksittäisten atomien tarkkailun. Tunnelointimikroskoopin kehittäjät Gerd Binnig ja Heinrich Rohrer saivat työstään Nobelin fysiikan palkinnon vuonna 1986.

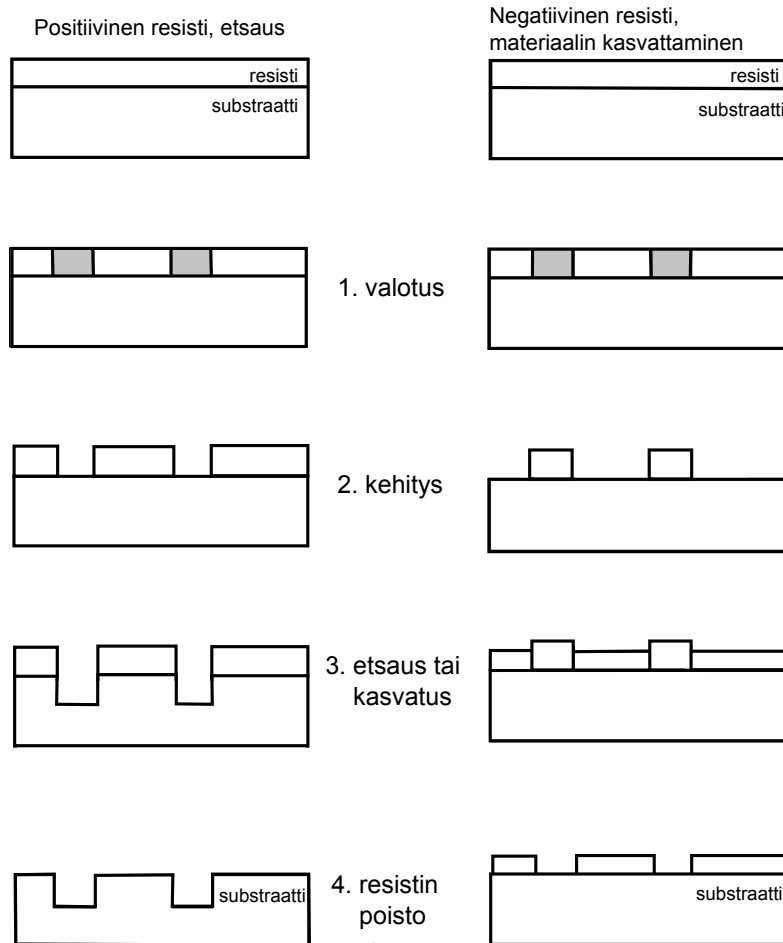
Teknologian kehittymisen myötä myös kiinnostus nanoteknologiaan on kasvanut jatkuvasti. Nanorakenteita tarvitaan runsaasti esimerkiksi elektroniikan valmistuksessa, lääketieteessä, biologiassa, fysiikassa ja kemiassa. Nanorakenteiden kysynnän kasvaminen vaatii myös nanorakenteiden valmistustapojen jatkuvaa kehittämistä. Entistä tarkemmille, nopeammille ja halvemmille valmistusmenetelmille on aina ostajia, minkä takia valmistustapoja kehitetään siinä missä tuotteiden sovelluksiakin. Samalla valmistusmenetelmien parempi saatavuus ja halvemmat hinnat entisestään

kiihdyttävät nanoteknologian käyttöä erilaisissa kohteissa.

Nanorakenteiden mieluisin valmistustapa riippuu siitä, millaisia rakenteita halutaan. Esimerkiksi nanometriluokan paksuisia johtimia (nanowire) voidaan valmistaa höyrystämällä ainetta, jolloin kaasumolekyylit kiinnittyvät matalassa lämpötilassa pidettävään pintaan. Jos käytettävän materiaalin kiderakenne on luonnostaan riittävän anisotrooppinen, eli erilainen eri suuntiin, molekyylit kiinnittyvät toisiinsa muodostaen yksiulotteisen rakenteen. Nanojohtimia puolestaan voidaan hyödyntää nanoputkien valmistuksessa kasvattamalla johtimen ulkopinnalle uusi materiaalikerros [9]. Tasaiseen pintaan tehtyjen urien eli nanokanavien tai hilarakenteiden tapauksessa puolestaan hyödynnetään usein erilaisia litografiamenetelmiä. Litografiamenetelmistä suosituimpia ovat UV-valotukseen ja elektronisuihkuun perustuvat menetelmät, mutta myös laseria tai röntgensäteitä voidaan käyttää [11,12]. Nanorakenteita voidaan valmistaa myös painamalla halutun kuvion sisältävä muotti aineeseen, jolloin muotissa olevan kuvion negatiivi siirtyy haluttuun aineeseen [13]. Tällaisia menetelmiä kutsutaan nanopainomenetelmiksi. Muita menetelmiä ovat ”self-assembly” ja kemiallinen synteesi [14,15].

Useimmat nanorakenteiden litografiset valmistusprosessit voidaan jakaa kuviointiin ja kuvion siirtoon. Kuvioinnissa luodaan haluttu kuvio resistikerrokseen tai maskeihin, ja kuvion siirtämisessä tämä kuvio siirretään substraattiin. Erilaisia kuviointimenetelmiä ja kuvionsiirtomenetelmiä voidaan yhdistellä, joten niistä muodostuvia nanorakenteiden valmistusprosesseja on suuri määrä.

Tässä luvussa on kuvattu esimerkki tyypillisestä nanorakenteiden valmistusprosessista, jossa kuviointi tapahtuu litografialla ja kuvion siirtäminen joko etsaamalla tai uuden ainekerroksen kasvattamisella. Prosessin kulku vaihe kerrallaan on esitetty kuvassa 2.1. Käytännössä rakenteita valmistaessa osa vaiheista saattaa olla hieman erilaisia tai puuttua kokonaan. Esimerkiksi tämän tutkielman kokeellisessa osiossa substraattina toimivan piidioksidikerroksen pintaan kasvatettiin kromikerros, jonka päälle resisti levitettiin. Kromikerroksesta tehtiin hilarakenteita sisältävä maski elektronisädelitografian ja etsauksen avulla, ja tätä maskia käytettiin etsattaessa lopullinen tuote substraattiin. Kokeellisessa osassa käytetyn prosessin kulku on selitetty tarkemmin luvussa 4.1.



Kuva 2.1: Nanorakenteiden valmistusprosessin kulku negatiivisen ja positiivisen resistin tapauksessa. Vasemmanpuoleisessa prosessissa kuvio siirretään substraattiin etsaamalla, oikeanpuoleisessa sen sijaan kasvattamalla uusi ainekerros. Kuvinsiirtomenetelmän voisi valita molemmissa tapauksissa toisinkin, sillä se ei riipu prosessin aikaisemmista vaiheista.

2.1 Kuviointi litografialla

Erlaisista kuviointimenetelmistä suosituimpia ovat litografiamenetelmät, tarkemmin sanottuna optinen litografia ja elektronisädelitografia. Litografiaprosessin alussa substraatti, eli materiaalikerros, johon nanorakenne halutaan valmistaa, päällyste-

tään resistillä. Resisti on ainetta, jonka rakenne muuttuu sen altistuessa esimerkiksi valolle tai elektronisuihkulle. Resistit voidaan jakaa tämän mukaan valolle herkkiin resisteihin, joita käytetään optisessa litografiassa, ja elektronisuihkulle herkkiin resisteihin, joita käytetään elektronisädelitografiassa. Tämän lisäksi resistit voidaan jakaa myös positiivisiin ja negatiivisiin resisteihin sen mukaan, millaisia muutoksia valotus niissä aiheuttaa. Positiivisen resistin sisältämät sidokset heikentyvät valotettaessa, jolloin resistikerros muuttuu näiltä alueilta helpommin liukenevaksi. Kun positiivinen resisti kehitetään, eli sen herkimmin liukenevat alueet poistetaan käyttäen liuotinta, valotetut alueet liukenevat pois. Negatiivinen resisti reagoi valotukseen muodostamalla vahvempia sidoksia. Näin resisti muuttuu valotetuilta alueilta huonommin liukenevaksi. Kun negatiivinen resisti kehitetään, kaikki paitsi valotetut alueet liukenevat.

2.1.1 Valotus

Resistiä valotettaessa halutut alueet altistetaan joko valolle tai elektronisuihkulle. Erilaiset litografiamenetelmät luokitellaan yleensä prosessin tämän vaiheen perusteella. Optisessa litografiassa valotus tapahtuu sähkömagneettisella säteilyllä, ja elektronisädelitografiassa elektronisuihkulla. Riippuen siitä, onko kyseessä positiivinen vai negatiivinen resisti, valotetaan joko ne alueet, jotka halutaan myöhemmin poistaa, tai ne alueet, jotka halutaan säilyttää.

Optinen litografia puolestaan voidaan jakaa ultraviolettivalotusta käyttävään litografiaan ja lasersädetä käyttävään niin sanottuun suoravalotukseen (direct laser writing). UV-valotuksessa käytetään valoa, jonka pääsyä resistin pinnalle rajoitetaan maskilla, sillä muuten UV-valo valottaisi koko resistin peittämän alueen [12]. Maski päästää valon läpi vain halutuilta alueilta, jolloin maskissa oleva kuvio koproioituu resistiin. UV-valotus on nopea tapa valottaa suuria määriä kuvioita, kunhan maski on valmiiksi olemassa. UV-valotuksessa rajoituksia syntyy käytetystä aallonpituudesta, joka on noin 200 - 300 nm suuruinen. Aallonpituuden takia jo 100 nm suuruisten yksityiskohtien valottaminen vaatii erikoisjärjestelyjä. Sopivia järjestelyjä käyttäen UV-valolla on kuitenkin mahdollista valottaa kymmenien nanometrien kokoluokan rakenteita. Suoravalotuksessa kuvio valotetaan käyttämällä kapeaa lasersädetä. Koska kapeakin lasersäde on yleensä liian suurikokoinen nanometriluokan kuvioden valotukseen, käytetään tässä menetelmässä resistiä, joka reagoi vain lasersäteiden keskellä sijaitsevaan suurimman intensiteetin alueeseen [16]. Näin valo-

tettu jälki on kapeampi kuin resistin pinnalle osuvan lasersäteen koko. Resistin toiminta perustuu kahden fotonin absorptioon, joka on kvanttimekaaninen ilmiö, jonka tapahtumisen todennäköisyys riippuu vahvasti valon intensiteetistä, eli resistin pintaan osuvien fotonien määrästä. Ilmiötä ei tapahdu juuri ollenkaan lasersäteiden reunoilla, joten niille altistuminen ei aiheuta resistissä reaktioita.

Elektronisädelitografiassa haluttu kuvio piirretään resistiin elektronisuihkulla. Elektronisuihkun tarkkuus on hyvin suuri ja sen osumakohtaa voidaan ohjata tarkasti, joten tällä menetelmällä saadaan valotettua halutunlaisia kuvioita hyvin suurella resoluutiolla. Haittapuolena valotus on hidasta, ja suuren pinta-alan valottaminen voi kestää useita tunteja tai jopa päiviä. Elektronisädelitografia soveltuu hyvin optisessa litografissa käytettävän maskin tai prototyyppien valmistamiseen, mutta massatuotannossa menetelmän hitaus on ongelma. [1, 12]

2.1.2 Kehitys

Valotuksen jälkeen resisti kehitetään siihen tarkoitetuilla kemikaaleilla, jolloin sen herkimät alueet liukenevat. Kuten aiemmin mainittiin, liukeneva alue riippuu käytetyn resistin tyypistä. Positiivisen resistin tapauksessa valotetut alueet liukenevat, ja negatiivisen resistin tapauksessa kaikki alueet, joita ei valotettu, liukenevat.

2.2 Kuvion siirtäminen

Kuvion siirtäminen aloitetaan, kun kuviointi on suoritettu. Tässä vaiheessa substraattikerros on tavallisesti näkyvissä niiltä alueilta, joilta resisti liukenei kehitettäessä. Haluttu rakenne on nyt resistissä, mutta se halutaan siirtää substraattiin. Kuvion siirtämiseen (pattern transfer) on olemassa useita eri tapoja. Nämä voidaan jakaa additiivisiin ja subtraktiivisiin tapoihin sen perusteella, siirretäänkö kuvio lisäämällä vai poistamalla ainetta.

Subtraktiiviset menetelmät ovat erilaisia etsausmenetelmiä, joissa resistin alta paljastunutta ainetta poistetaan joko kemiallisten reaktioiden, mekaanisten törmäysreaktioiden, tai näiden yhdistelmän avulla. Etsauksen jälkeen jäljellä olevat resistikerroksen alueet poistetaan liuottamalla. Erilaisista etsausmenetelmistä on kerrottu tarkemmin luvussa 3, jossa syvennytään erityisesti reaktiiviseen ionietsaukseen (RIE). Reaktiivinen ionietsaus on tämän tutkielman kannalta tärkein kuvionsiirtomenetelmä, sillä ainoastaan sitä tutkittiin kokeellisessa osiossa.

Additiivisissa menetelmissä rakenteen päälle kasvatetaan uusi kerros ainetta. Tämä ainekerros peittää jäljellä olevan resistin ja substraatin niiltä alueilta, joissa ei resistiä enää ole. Tämän jälkeen jäljellä oleva resisti liuotetaan, jolloin myös sen päälle kasvatettu aine irtoaa. Lopputuloksena kasvatetusta aineesta on muodostunut muita osia korkeammat seinät niille alueille, joista resisti poistettiin ensimmäisen kehityksen aikana. Tämä menetelmä tunnetaan nimellä ”lift off.”

Tässä luvussa kerrotaan tarkemmin kuvion siirtämisessä käytettävistä etsausmenetelmistä, joiden avulla kuvio siirretään maskista tai resististä substraattiin. Etsausmenetelmät jaetaan märkäetsaukseen ja kuivaetsaukseen sen mukaan, käytetäänkö etsauksessa nestemäisiä kemikaaleja vai ei. Luvun pääpaino pidetään kuivaetsauksiin lukeutuvassa reaktiivisessa ionietsauksessa (reactive ion etching, RIE), koska se on tutkielman kokeellisen osan aihe.

3.1 Märkäetsaus

Märkäetsaukseksi kutsutaan etsausmenetelmiä, joissa etsaus tapahtuu nestemäisten kemikaalien avulla. Nesteen pääsyä etsattavan substraatin pintaan voidaan rajoittaa maskilla, mutta etsaus etenee silti substraatissa isotrooppisesti. Tällöin substraattia kuluu myös maskin alta. Isotrooppisuuden takia märkäetsaus ei yleensä ole hyvä menetelmä nanometriluokan rakenteita valmistettaessa. Isotrooppisuus ei kuitenkaan välttämättä ole ongelma, jos halutaan etsata matalia rakenteita. Etsatun jäljen syvyys on verrannollinen etsausaikaan, joten matalien rakenteiden tapauksessa lyhyen ajan kestävä etsaus ei ehdi edetä pitkälle myöskään sivuttaisessa suunnassa. Joissain tapauksissa etsauksen isotrooppisuus on myös haluttu ominaisuus. Esimerkki tällaisesta on mikrometriluokan kokoisten linssien valmistus, jossa etsausjäljen halutaan olevan pyöreä [17]. Vain haluttuun suuntaan etenevä anisotrooppinen märkäetsaus on mahdollista esimerkiksi piin tapauksessa. Emäksisiä liuottimia käytettäessä piin liukenemisnopeus riippuu sen kiderakenteen asennosta, minkä ansiosta piin liukeminen tapahtuu eri nopeudella eri suunnissa. [1, 5]

3.2 Kuivaetsaus

Kuivaetsaukseksi kutsutaan etsausmenetelmiä, joissa ei käytetä nestemäisiä kemikaaleja. Käytännössä kuivaetsaus tapahtuu aina plasman avulla, vaikka itse substraattiaineen poistaminen perustuukin erilaisiin reaktioihin eri menetelmissä. Kuivaetsausmenetelmät voidaan jakaa kolmeen kategoriaan sen mukaan, käyttävätkö ne hyödykseen kemiallisia vai fysikaalisia reaktioita, vai näiden molempien yhdistelmää.

Kuivaetsauksessa on useita etuja märkäetsaukseen verrattuna. Kuivaetsauksella voidaan saavuttaa parempi anisotrooppisuus, eli ainetta saadaan etsattua pääasiassa haluttuun suuntaan. Anisotrooppisuuden ansiosta substraatin etsautumista maskin alapuolelta esiintyy vähemmän, ja kanavan muotoa ja mittasuhteita saadaan hallittua paremmin. Kuivaetsaus aiheuttaa myös vähemmän maskin kulumista. Valmistetuille rakenteille saadaan lisäksi tasaisempi pinta kuin kemikaaleja käyttämällä. [1]

3.2.1 Fysikaalinen etsaus

Fysikaalisessa etsauksessa (ion milling, myös ion sputtering) käytetään raskaista alkuaineista muodostuvaa kaasua plasman valmistamiseen. Eräs tällainen yleisesti käytetty kaasu on argon. Fysikaaliset etsausmenetelmät luottavat sähkökentän kiihdyttämien raskaiden ionien suureen liike-energiaan. Kun suurella nopeudella liikkuva ioni törmää substraattiin, törmäyksessä siirtyvä liike-energia pystyy rikkomaan substraatin sidoksia ja irrottamaan siitä molekyyliä. Irronneet molekyylit sinkoutuvat pois päin substraatista, joten ne eivät kiinnity takaisin näytteen pintaan. Koska kiihdytettyjen ionien suuntaa voidaan hallita melko hyvin, saavutetaan ionietsauksella hyvä anisotrooppisuus. Etsausnopeus on kuitenkin pieni, tavallisesti vain satoja ångströmejä ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$) minuutissa. [1, 7]

3.2.2 Kemiallinen etsaus

Kemiallinen etsaus tapahtuu puhtaasti plasman ja substraatin välisten kemiallisten reaktioiden avulla. Plasman muodostamisessa käytetään kaasua, joka sisältää herkästi substraatin kanssa reagoivia aineita. Kaasun sisältämät aineet eivät reagoi substraatin kanssa normaalissa olomuodossaan, mutta plasman muodostamisessa syntyvät varautuneet ionit reagoivat. Kun nämä ionit osuvat substraattiin, aineet reagoivat keskenään muodostaen helposti haihtuvia yhdisteitä. Yhdisteiden haihtuessa substraatista poistuu ainetta. Plasmaetsaus on siis riippuvainen lämpötilasta, sil-

lä sen on oltava riittävä syntyneiden yhdisteiden haihtumiseen. Kemiallinen etsaus kärsii huonosta anisotrooppisuudesta, sillä reaktiot tapahtuvat herkästi, eivätkä ole niin riippuvaisia substraattiin osuvien ionien tulosuunnasta kuin fysikaalisessa etsauksessa. [1, 7]

3.2.3 Fysikaalisen ja kemiallisen etsauksen yhdistävät menetelmät

Eräät kuivaetsausmenetelmät yhdistävät fysikaalisen etsauksen fysikaaliset reaktiot ja kemiallisen etsauksen kemialliset reaktiot. Tällaisia menetelmiä kutsutaan reaktiiviseksi ionietsaukseksi (reactive ion etching, RIE). Reaktiivisessa ionietsauksessa käytetään sekä raskaita alkuaineita, kuten argonia, että herkästi reagoivia ioneja tuottavaa kaasua, joka sisältää jotain halogeenia. Raskaiden hiukkasten tehtävänä on heikentää substraattia fysikaalisilla törmäysreaktioilla ja näin tehdä siitä herkemmin reagoivaa. Kemiallisesta etsauksesta huolehtivat halogeeni-ionit pystyvät helpommin reagoimaan heikennetyn substraatin kanssa. Reaktiivisella ionietsauksella saavutetaan fysikaalista etsausta suurempi etsausnopeus ja kemiallista etsausta parempi anisotrooppisuus. Tämän tutkielman kokeellisessa osassa tutkittiin juuri reaktiivista ionietsausta, ja siksi menetelmän periaatteita selitetään yksityiskohtaisemmin sille omistetussa luvussa 3.3. [1, 7]

3.3 Reaktiivinen ionietsaus

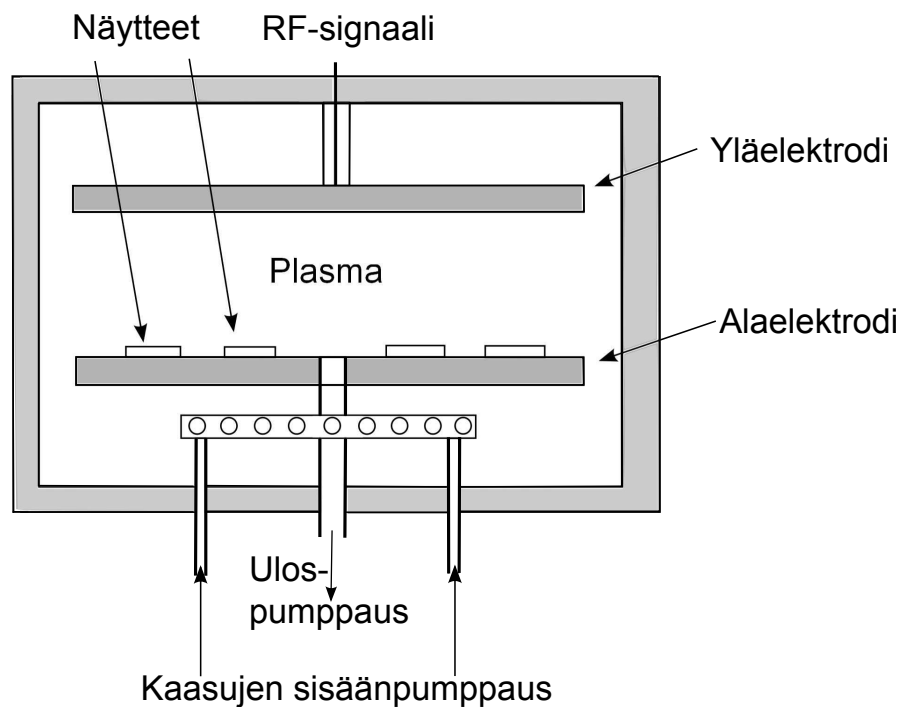
Reaktiivisella ionietsauksella tarkoitetaan kuivaetsausmenetelmiä, joissa hyödynnetään niin fysikaalista kuin kemiallistakin etsausta. Mekaaniset reaktiot tarkoittavat tässä yhteydessä substraatin pintaan törmääviä raskaita ioneja, joiden substraattiin siirtämä liike-energia riittää irrottamaan substraatista molekyylijä ja rikkomaan sen sidoksia, tehden substraatin pinnasta paljon alttiimman kemiallisille reaktioille. Reaktiivisen ionietsauksen kemiallisissa reaktioissa substraatin pintaan osuvat halogeeni-ionit reagoivat kemiallisesti substraatin kanssa käyttäen substraatin molekyylijä uusien yhdisteiden muodostamiseen.

Reaktiivista ionietsausta voidaan tehdä hieman eri tavoilla. Vaikka itse etsaus perustuu samanlaisiin reaktioihin, voivat prosessit kokonaisuutena poiketa toisistaan. Selkein ero erilaisten RIE-prosessien välillä syntyy siihen käytetystä laitteistosta. Yksinkertaisimmassa laitteistossa on yksi tyhjiöön pumpattu kammio, jossa plasma muodostetaan kahden elektrodin väliin. Elektrodien luomaa sähkökenttää käytetään

niin plasman muodostamiseen kuin ionien kiihdyttämiseenkin [1]. Kehittyneempi menetelmä on ICP-RIE, jossa plasman luomiseen käytetään eri sähkökenttää kuin ionien kiihdyttämiseen [18].

3.3.1 Kahden elektrodin reaktiivinen ionietsaus

Yksinkertaisin RIE-prosessi tapahtuu matalaan paineeseen pumpatussa kammiossa, jonka kahdella vastakkaisella seinällä sijaitsee elektrodit. Esimerkki tällaisesta kammioista on kuvassa 3.1. Etsattavat näytteet asetetaan alaelektrodin päällä olevalle näytetasolle. Alaelektrodin jännitettä vaihdellaan suurella taajuudella (yleensä 13,56 MHz), jolloin kammioon muodostuu suuntaansa jatkuvasti edestakaisin vaihteleva sähkövirta. Elektrodien välissä siis liikkuu elektroneja, jotka muuttavat kulkusuuntaansa sähkökentän suunnan mukaan.



Kuva 3.1: Kuva tyypillisestä RIE-prosessikammioista. Kuva perustuu viittees-tä [19] löytyvään kuvaan.

Kammion yläosasta pumpataan jatkuvasti sisään reaktiokaasuja. Käytettävät kaasut valitaan etsattavan materiaalin perusteella, sillä eri substraattimateriaalit

reagoivat eri tavalla erilaisten ionien kanssa. Piidioksidia etsatessa voidaan käyttää esimerkiksi CHF_3 - ja argon-kaasujen seosta, joista ensimmäistä tarvitaan kemiallisiin reaktioihin ja jälkimmäistä mekaanisiin reaktioihin [20]. Kammion vakiopaineen ylläpitämiseksi kaasua pumpataan myös jatkuvasti ulos kammioista yhtä nopeasti kuin sisäänkin. Ulos pumpattavan kaasun seassa kammioista poistuvat etsausprosessissa syntyneet tuotteet. Tämä on tärkeää, sillä kammioon jäädessään nämä hiukkaset voivat kiinnittyä takaisin näytteen pintaan ja huonontaa etsausjälkeä huomattavasti [21].

Elektrodien välissä liikkuvat elektronit saavuttavat pienen massansa ansiosta lyhyessä ajassa suuren nopeuden. Nopeasti liikkuvat elektronit törmäilevät kammiossa oleviin kaasumolekyyleihin. Osa näistä törmäyksistä johtaa kaasumolekyylin ionisoitumiseen, jolloin törmäys irrottaa kaasumolekyylistä elektronin. Jäljelle jää positiivisesti varautunut kaasuioni, sekä yksi uusi vapaa elektroni. Nämä ionisaatiossa irronneet elektronit alkavat myös liikkua sähkökentän mukana. Ionisaatiossa vapautuneet elektronit törmäilevät neutraaleihin kaasumolekyyleihin kiihdyttäen ionisaatiota entisestään. Tarpeeksi tiheään tapahtuvan ionisaation seurauksena kammioon muodostuu neutraaleja hiukkasia, positiivisesti varautuneita hiukkasia ja negatiivisesti varautuneita hiukkasia sisältävä, mutta kokonaisvaraukseltaan neutraali kaasu, eli plasma. Elektronit voivat törmätä myös aiemmin muodostuneisiin ioneihin. Tällöin on mahdollista tapahtua rekombinaatio, jossa elektroni kiinnittyy positiiviseen ioniin muodostaen neutraalin molekyylin. Rekombinaatiossa osa energiasta vapautuu näkyvän aallonpituuden omaavana fotonina, minkä takia reaktiivisen ionietsauksen aikana kammiossa nähdään hohtavaa valoa. Plasman ylläpitämiseksi rekombinaatiota on tapahduttava vähemmän kuin ionisaatiota. [1, 7]

Suuritaajuuksinen sähkökenttä kiihdyttää plasman sisältämiä ioneja selvästi hitaammin kuin pienemmän massan omaavia elektroneja. Sähkökentän kiihdyttämät elektronit ehtivät siksi törmätä kammion laidoilla sijaitseviin elektrodeihin ennen ioneja. Tällöin elektrodit saavat negatiivisen varauksen, joka vetää puoleensa positiivisia ioneja. Koska etsattava näyte sijaitsee alemman elektrodin päällä, kiihdyttää elektrodin negatiivinen varaus kammiossa olevia positiivisia ioneja kohti näytettä. Kun raskaat ionit, kuten Ar^+ -ionit, törmäävät substraattiin, voi substraatista irrota molekyylejä. Tämä on sama reaktio, johon kappaleessa 3.2.1 kuvattu fysikaalinen etsaus perustuu. Tärkeämpi mahdollinen seuraus törmäyksestä kuitenkin on, että törmäys rikkoo substraatin sidoksia tehden siitä paljon reaktiivisempaa. Heikenty-

nyt substraattikaan ei reagoi kemiallisesti näiden raskaiden ionien kanssa, mutta se reagoi herkästi halogeeni-ionien kanssa. [1, 7, 22]

Halogeenikaasun ionisoituessa kammioon syntyy reaktiivisia halogeeni-ioneja, kuten CHF₃-kaasun tapauksessa CF_x-ioneja [1]. Halogeeni-ionit reagoivat substraatin kanssa kemiallisesti muodostaen herkästi haihtuvia yhdisteitä. Tämän seurauksena substraatista irtoaa molekyyliä. Reaktiossa syntyneet tuotteet poistuvat kammiosta ulos pumpattavan kaasun mukana. Tämä kemiallinen osa reaktiivisesta ionietsausprosessista on isotrooppista, eli se etenee myös sivuille. Etsaaminen halogeeni-ionien avulla on kuitenkin hidasta substraatin niillä alueilla, joita ei ole heikennetty raskaampien ionien törmäyksillä.

Negatiivisesti varautuneen elektrodin kiihdyttämät raskaat ionit saapuvat substraattiin lähes kohtisuorasti. Siksi ne heikentävät pääasiassa etsattavan uran pohjaa, mutta eivät seiniä. Halogeeni-ionit reagoivat eniten juuri näiden heikennettyjen alueiden kanssa, joten oikeilla järjestelyillä suoritettu etsausprosessi on kokonaisuutena hyvin anisotrooppinen. [1]

3.3.2 Piidioksidin etsaaminen CHF₃/Ar-kaasuilla

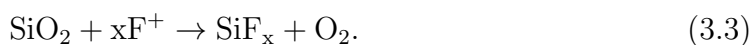
Kuten edellisessä kappaleessa mainittiin, piidioksidia voidaan etsata käyttäen esimerkiksi CHF₃/Ar -kaasuja, kuten tämän tutkielman kokeellisessa osassa tehtiin. Argon-atomit ovat raskaita, ja niiden tehtävänä on heikentää substraattia törmäyksen aiheuttaman liike-energian siirtymisen avulla. Argon-atomeista muodostuu positiivisia argon-ioneja, kun elektronin ja argon-atomin törmätessä tapahtuu ionisaatioreaktio



Etsausprosessin kemiallisesta osuudesta vastaavan CHF₃-kaasun molekyylit hajoavat niihin törmäävän elektronin aiheuttamassa ionisaatiossa reaktion



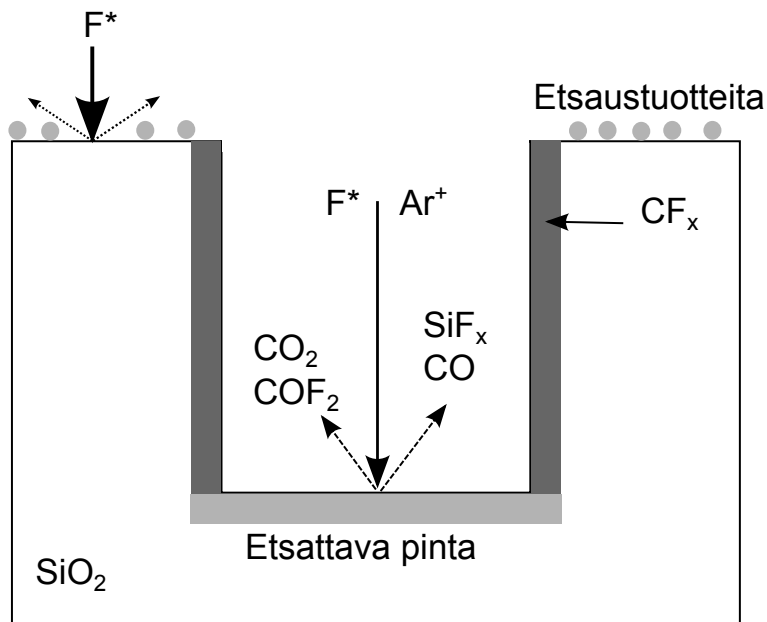
mukaan. Syntyneet fluoriradikaalit reagoivat argon-pommituksen heikentämän SiO₂-substraatin kanssa. Substraatin ja radikaalien välillä tapahtuu reaktio



SiO₂-etsauksessa vapautuneet happimolekyylit reagoivat CF_x-radikaalien kanssa muodostaen helposti haihtuvia CO, CO₂ ja COF₂ -molekyylejä reaktion



mukaan. Jos CF_x-radikaalit eivät ehdi reagoida hapen kanssa, ne voivat kiinnittyä etsattavan uran seiniin muodostaen passivoivan ainekerroksen. Tämä ainekerros parantaa etsauksen isotrooppisuutta, sillä se suojaa uran seiniä niihin törmäävien ionien vaikutuksilta. Passivoivaa ainetta kertyy myös uran pohjalle, mutta jatkuvien etsausreaktioiden takia siitä ei ehdi muodostua suojaavaa kerrosta (kuva 3.2). [8]



Kuva 3.2: SiO₂-substraatin etsaus CHF₃ ja Ar-kaasuilla. Kuva perustuu viitteestä [8] löytyvään kuvaan.

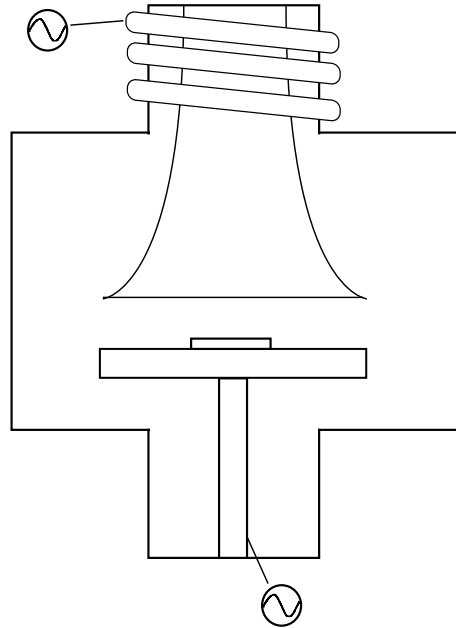
Reaktiossa muodostuneet SiF_x, CO ja CO₂ -molekyylit poistuvat kammiosta ulos pumpattavan kaasun mukana.

3.3.3 Induktiivisesti kytketty plasma

Kahden elektrodin RIE-systeemissä plasman ionitiheyttä, ja täten myös etsausnopeutta, kasvatetaan nostamalla elektrodien välistä jännitettä. Jännitteen nosto ai-

heuttaa myös näytteen pinnalle osuvien ionien energian kasvamista, sillä samaa sähkökenttää, jonka avulla plasma luodaan, käytetään myös ionien kiihdyttämiseen. Tämä on ongelmallista, sillä ionien suurempi energia tarkoittaa, että reaktioita tapahtuu helpommin sielläkin, missä ei haluttaisi. Tästä aiheutuu nopeampaa maskin kulumista, eli huonompaa selektiivisyyttä, sekä isotrooppisuuden kasvua, kun myös etsattavan uran seiniin törmäävät ionit kykenevät irrottamaan molekyylejä. [1, 7]

Induktiivisesti kytkettyyn plasmaan perustuvassa systeemissä (inductively coupled plasma, ICP) etsauskammion yläosassa sijaitsee käämi, jossa kulkee vaihtovirta. Muilta osin järjestely vastaa kahden elektrodin RIE-laitteistoa, kuten kuvassa 3.3 on esitetty. Virran taajuus voi poiketa huomattavasti elektrodien taajuudesta, joka on yleensä 13,56 MHz [1]. Plasma luodaan käämin avulla kammion yläosassa, josta se kulkeutuu kammion alempiin osiin [18]. Alempana olevien plasmaionien kiihdytystä voidaan kontrolloida kammion alaosassa sijaitsevan vaihtovirtaan kytketyn alaelektrodin avulla. Näin plasman tiheyttä ja näytteelle osuvien ionien liike-energiaa pystytään säätelemään toisistaan riippumatta. Tämä mahdollistaa plasman tiheyden kasvattamisen suureksi ilman, että etsauksen selektiivisyys tai anisotrooppisuus kärsii. Näin etsausnopeus saadaan kasvatettua suuremmaksi kuin kahden elektrodin systeemissä lopputuotteen laadun huonontumatta. [1, 7, 23]

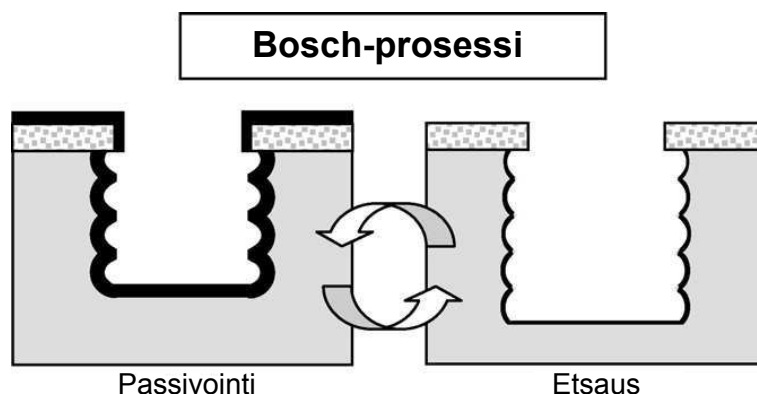


Kuva 3.3: ICP-laitteiston etsauskammio. Kuva perustuu viitteestä [18] löytyvään kuvaan.

3.3.4 Bosch-prosessi

Bosch-prosessi on yleisesti käytetty menetelmä piiyhdisteiden syvään reaktiiviseen ionietsaukseen (Deep Reactive Ion Etching, DRIE). Bosch-prosessi perustuu näytteen etsaamisen ja etsatun alueen passivoinnin vuorotteluun, joka tapahtuu vaihtamalla kammioon pumpattavaa kaasua muutaman sekunnin jaksoissa. Vaiheet on esitetty kuvassa 3.4. Aluksi näytettä etsataan käyttäen SF_6 -kaasua. Tämän jälkeen näyte passivoidaan C_4F_8 -kaasun avulla, jolloin substraatin kuluminen keskeytyy ja näytteen pinnalle muodostuu suojaava polymeerikerros. Kun tämän jälkeen siirrytään jälleen etsausvaiheeseen, SF_6 -kaasu reagoi etsatun alueen pohjalla olevan suojakerroksen kanssa poistaen sen. Suojakerroksen poistuttua SF_6 -kaasu pääsee jälleen reagoimaan substraatin kanssa, mutta ainoastaan uran pohjalla. [1, 7, 24]

Bosch-prosessilla voidaan valmistaa kapeita ja syviä kuvioita, joissa uran syvyys voi olla jopa yli satakertainen sen leveyteen verrattuna [25]. Tavallisesti syvyyden ja leveyden suhde on useita kymmeniä, joten muutaman sadan nanometrin leveyksisen uran syvyys voi olla selvästi yli mikrometrin. Substraatin etsaus on kuitenkin mel-



Kuva 3.4: Bosch-prosessin kaksi vaihetta. Kuva perustuu viitteestä [24] löytyvään kuvaan.

ko isotrooppista, minkä takia seinistä ei tule täysin suoria, vaan jokainen prosessin aikana tehty passivointi-etsaus-sykli jättää seinämiin epätasaisuutta. Tätä epätasaisuutta voidaan vähentää esimerkiksi lisäämällä passivoinnin ja etsauksen väliin kolmas vaihe, jonka aikana pohjalle kertynyt passivoiva kerros poistetaan [26].

3.4 Reaktiivisen ionietsausprosessin ominaisuudet

Reaktiivista ionietsausta voidaan tarkkailla ja kuvailla useiden eri ominaisuuksien avulla. Osa näistä ominaisuuksista liittyy lopputuloksen laatuun, osa taas kuvaa itse etsausprosessia. Jaottelun hankaloittamiseksi esimerkiksi isotrooppisuus sopii kumpaankin kategoriaan.

3.4.1 Selektiivisyys

Selektiivisyys on ominaisuus, joka kuvaa kuinka nopeasti maski kuluu etsauksen kohteena olevaan aineeseen verrattuna. Korkeampi selektiivisyys tarkoittaa hitaampaa maskin kulumista. Mitä korkeampi selektiivisyys prosessilla on, sitä kauemmin substraattia voidaan etsata tietyn paksuisella maskilla. Selektiivisyyden on tärkeää olla tarpeeksi suuri, sillä etsaamista ei voida jatkaa sen jälkeen, kun maski on kulunut kokonaan pois.

3.4.2 Isotrooppisuus

Isotrooppisuus kuvaa etsausnopeuden riippuvuutta suunnasta. Täysin isotrooppinen etsaus etenee substraatissa yhtä nopeasti jokaiseen suuntaan, kun taas ideaalinen, täysin anisotrooppinen etsaus etenee vain yhteen suuntaan. Etsausprosessissa pyritään yleensä mahdollisimman hyvään anisotrooppisuuteen, sillä isotrooppisuus aiheuttaa etsautuneen kuvion levenemistä. Isotrooppisessa prosessissa ainetta etsaantuu myös huomattavia määriä maskin alta. Reaktiivisessa ionietsauksessa isotrooppisuuteen vaikuttaa eniten etsattavan näytteen pinnalle saapuvien ionien suunta. Jos ionit eivät osu pintaan kohtisuoraan ylhäältä päin, etsaantumista tapahtuu myös sivusuunnassa, ja isotrooppisuus kasvaa.

3.4.3 Etsausnopeus

Etsausnopeudella tarkoitetaan yksinkertaisesti nopeutta, jolla etsattava aine kuluu. Nopeus on perinteisessä RIE-järjestelyssä yleensä satoja ångströmejä minuutissa, mutta vaihtelua ilmenee. Nopeuteen vaikuttavat lukuisat eri tekijät, joten sitä ei yleensä tiedetä etukäteen, jos etsauksessa käytettävä järjestely on uusi. Hidaskaan nopeus ei ole välttämättä suuri ongelma yksittäisiä kappaleita valmistessa, mutta esimerkiksi massatuotannon kannalta mahdollisimman suureen nopeuteen pyrkiminen on perusteltua.

3.4.4 Saanto

Saannolla (yield) tarkoitetaan keskimääräistä arvoa sille, montako atomia etsattavan kappaleen pinnalta irtoaa yhtä pinnalle saapuvaa ionia kohden. Suurempi saanto tarkoittaa siis suurempaa etsausnopeutta, jos kappaleen pinnalle osuvien ionien lukumäärä aikaa kohden pysyy vakiona. [27]

3.4.5 Laatu

Etsatun jäljen laatu sisältää monia asioita. Yleisesti halutaan, että etsattava materiaali kuluu ainoastaan maskin tai resistin alta paljastuneilta alueilta. Lisäksi aineen pitäisi kulua tältä alueelta mahdollisimman tasaisesti, jotta etsatun jäljen pohja olisi tasainen ja seinät pystysuoria. Kaikkien kulmien tulisi myös olla mahdollisimman suoria. Laatua voi heikentää myös etsattujen alueiden seinämien rosoisuus tai aineen

halkeilu, sekä etsattuun uraan kerääntynyt materiaali. Reaktiivisessa ionietsauksessa esiintyvistä etsausjäljen virheistä on kerrottu tarkemmin luvussa 3.6.

3.5 Reaktiivisen ionietsausprosessin hallinta

Vaikka reaktiivinen ionietsaus on suosittu menetelmä nanorakenteita valmistaessa, on sen teoreettisessa tuntemuksessa paljon aukkoja [1]. Prosessia voidaan säädellä muuttamalla useita eri parametreja, mutta näiden parametrien tarkkaa vaikutusta ei osata täysin ennustaa. Prosessin hienosäätäminen eteneekin usein jotain parametria muuttamalla ja sen aiheuttamien vaikutusten empiirisellä havainnoinnilla.

Kuitenkin tiedetään, mihin prosessin ominaisuuksiin muutokset vaikuttavat, vaikka niiden suuruutta ei välttämättä osatakaan etukäteen arvioida. Prosessin etsausnopeuden halutaan yleensä olevan mahdollisimman suuri. Nopeampi etsaus tarkoittaa yleensä myös nopeampaa maskin kulumista ja huonompaa anisotrooppisuutta, mikä heikentää lopputuloksen laatua. Käytännössä parametreja muuttamalla etsitään kompromissia mahdollisimman hyvän selektiivisyyden, pienen isotrooppisuuden ja suuren etsausnopeuden välillä. Tässä luvussa kerrotaan etsausprosessin ominaisuuksiin vaikuttavista parametreista.

3.5.1 Reaktiokaasun virtausnopeus

Etsausnopeus riippuu tunnetusti substraatin pintaan osuvien ionien määrästä. Ionien määrä puolestaan riippuu mm. siitä, paljonko ionisoituvia kaasumolekyylejä kammiossa on. Kammioon pumpattavan kaasun määrää nostamalla etsausnopeuden pitäisi siis kasvaa. Liian suuri virtausnopeus saattaa kuitenkin hidastaa etsausta, sillä kammion paine pyritään pitämään vakiona nostamalla ulospumppausnopeutta sisään tulonopeuden tasolle. Jos tämä nopeus on liian suuri, ei kaasu välttämättä ehdi ionisoitua ja reagoida substraatin kanssa ennen kuin se jo poistuu kammioista. On siis löydettävä virtausnopeus, joka ei ole liian suuri, mutta ei myöskään liian pieni. [1]

3.5.2 Sähkökentän voimakkuus

Mitä suurempi elektrodien luoman sähkökentän teho on, sitä suuremman nopeuden kammiossa liikkuvat elektronit saavat. Elektronien suurempi liike-energia tarkoittaa myös lisääntynyttä kaasumolekyylien ionisoitumista. Ionisaatiossa muodostuneiden

ionien lukumäärä vaikuttaa etsausnopeuteen, joten tehoa nostamalla myös etsausnopeus paranee. Voimakkaamman sähkökentän takia elektronit myös varaavat alaelektrodi vahvemmin, jolloin alaelektrodi vetää positiivisia ioneja puoleensa vahvemmin. Tämän ansiosta ionien liike-energia on suurempi niiden törmätessä substraattiin, ja etsauksen fysikaaliset prosessit vahvistuvat. [1]

3.5.3 Kammion paine

Matalampi paine tarkoittaa, että kammiossa on kullakin ajanhetkellä pienempi määrä kaasumolekyylejä. Tämä on kuitenkin erotettava kaasun virtausnopeudesta, sillä virtausnopeus voi olla pieni tai suuri paineen pysyessä samana, kunhan kaasun ulospumppausnopeus on yhtä suuri kuin sisäänpumppausnopeus. Matalan paineen ansiosta elektronit voivat liikkua pidempiä matkoja törmäämättä kaasumolekyyleihin, minkä ansiosta ne ehtivät saavuttaa suuremman nopeuden. Tällöin elektronien liike-energia on suurempi niiden törmätessä kaasumolekyyleihin, minkä ansiosta ionisaatio tapahtuu todennäköisemmin. Vaikutus on siis samanlainen kuin sähkökentän tehoa nostettaessa. Elektronien lisäksi myös ionit saavat liikkua vapaammin. Koska ionien törmäykset muiden hiukkasten kanssa saattavat muuttaa ionien kulkusuuntaa, auttaa matala paine myös etsauksen anisotrooppisuuden parantamisessa, sillä ionit pääsevät liikkumaan vapaammin sähkökentän suuntaan. Liian matalalla paineella plasmaa ei kuitenkaan saada pidettyä yllä, sillä neutraalien molekyylien vähäisen määrän takia ionisaatiota ei tapahdu riittävän suurella tahdilla. [1]

3.5.4 Näytteen lämpötila

Näytteen lämmitessä sen molekyylit alkavat liikkuvat nopeammin ja myös reagoivat herkemmin muiden aineiden kanssa. Suurempi lämpötila siis kasvattaa etsausnopeutta. Samalla tämä saattaa myös huonontaa anisotrooppisuutta, sillä substraatti on herkempi kulumaan myös sivuille päin. Näytteen lämpötila nousee näytteen altistuessa ionipommitukselle, mikä on etsattaessa jatkuvaa. Mitä pidempään näytettä etsataan, sitä enemmän näyte myös lämpenee, ja sitä enemmän substraattiin osuvat ionit irrottavat siitä ainetta. Lämpenemistä tapahtuu myös maskissa, minkä seurauksena maski alkaa kulua nopeammin ja prosessin selektiivisyys huononee. Koska näytteen lämpötilan nousulla ei ole ainoastaan positiivisia vaikutuksia, yleensä etsattavaa näytettä jäähdytetään koko etsausprosessin ajan. Alaelektrodi pidetään etsatessa matalassa lämpötilassa, joten näytteen jäähdytys onnistuu lisäämällä

elektrodin ja näytetason väliin hyvin lämpöä johtavaa kaasua, kuten heliumia. Jos halutaan päästä matalampiin lämpötiloihin kuin helium-kaasun avulla on mahdollista, voidaan näytettä jäähdyttää esimerkiksi nestemäisellä tyypellä. [1, 28]

3.5.5 Käytettävät kaasut

Kuten aiemmin on mainittu, kaasujen valinnalla on suuri merkitys etsausnopeuteen, selektiivisyyteen ja anisotrooppisuuteen. Halogeenikaasu valitaan etsattavan materiaalin mukaan, ja lisäksi käytetään jotain raskaampaa kaasua tarpeeksi voimakkaiden mekaanisten törmäysreaktioiden aikaansaamiseksi. Piidioksidia etsatessa halogeenikaasuksi voidaan valita esimerkiksi CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 tai C_3F_6 . Käytetystä kemiasta riippumatta reaktiotuotteet ovat samat, vaikka etsatessa tapahtuvat reaktiot saattavatkin erota toisistaan [1, 7]. Lisäksi kammioon voidaan lisätä jotain muuta kaasua, joka vaikuttaa etsausprosessin kulkuun. Esimerkiksi happikaasun lisäämisellä SiO_2 -substraattia etsatessa on havaittu olevan positiivisia vaikutuksia etsatun uran sivuseinien tasaisuuteen [20].

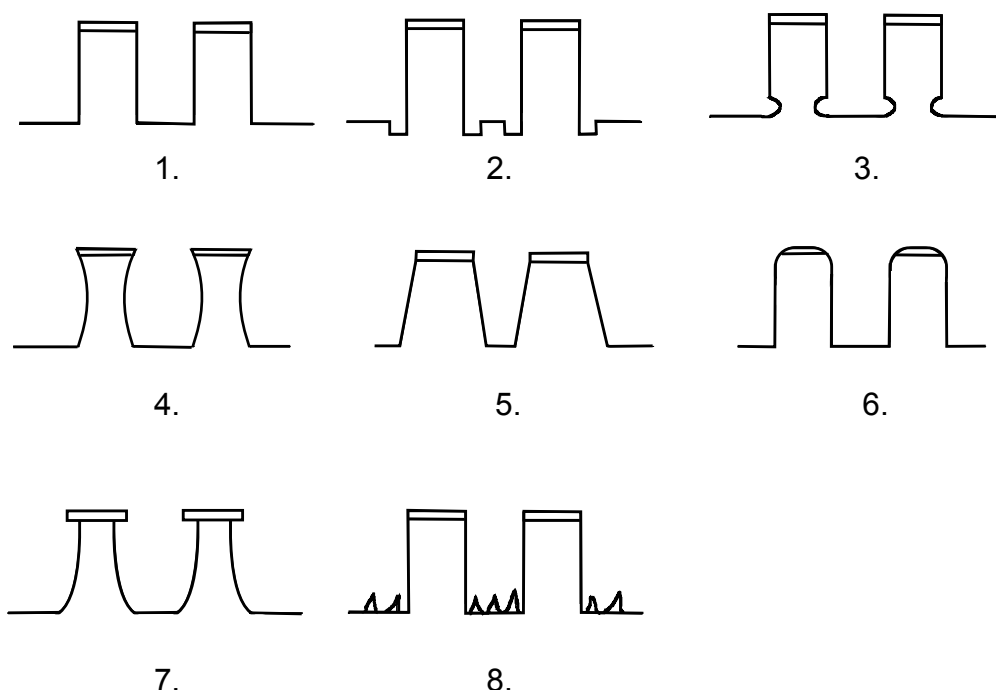
3.5.6 Fluori- ja hiiliatomien suhde

Etsauskammiossa olevien fluori- ja hiiliatomien suhde, eli F/C-suhde, riippuu käytettyjen kaasujen valinnasta. RIE-prosessissa fluoriyhdisteet reagoivat substraatin kanssa ja ovat vastuussa kemiallisesta etsauksesta. Hiiliyhdisteet puolestaan aiheuttavat polymerisaatiota, jolloin etsausjäljen seinämiin muodostuu suojaava polymeerikerros. Tämä kerros hidastaa substraatin etsautumista. F/C-suhteen on siis oltava niin suuri, että etsautumista tapahtuu nopeammin kuin polymerisaatiota, jotta etsaaminen on ylipäättään mahdollista. Suhdetta kasvattamalla päästään parempiin etsausnopeuksiin. Polymerisaatiota on mahdollista vähentää myös lisäämällä etsauskammioon happea. O_2 -molekyylit voivat reagoida hiiliatomien kanssa muodostaen CO- ja CO_2 -molekyylejä polymerisaation sijaan. [7]

3.6 Etsausjäljen virheet

Ideaalisessa tilanteessa substraatin etsaaminen tapahtuisi täysin anisotrooppisesti. Tällöin etsatun uran seinät olisivat pystysuorat, sillä etsaus etenisi suoraan alaspäin ja ainoastaan niiltä alueilta, joissa substraatin suojana ei ole maskia. Lisäksi ideaalisen etsausjäljen kaikki kulmat olisivat 90° ja pohja tasainen. Jos myös selek-

tiivisyys olisi täydellinen, ei maskia kuluisi etsauksen aikana lainkaan. Käytännössä mikään näistä ei toteudu. Etsausjäljessä on aina havaittavissa ainakin jonkin verran virheitä. Erilaisten virheiden syyt vaihtelevat, eikä kaikkia niihin vaikuttavia asioita välttämättä tunneta. Etsauksessa syntyneitä virheitä tarkastelemalla on silti yleensä mahdollista päätellä, mitä parametreja etsausprosessissa tulisi säätää lopputuloksen parantamiseksi. Erilaisia RIE-etsauksessa syntyviä virheellisiä profileja on esitetty kuvassa 3.5.



Kuva 3.5: RIE-prosessin ideaalinen lopputulos ja tyypillisiä virheellisiä profileja.

Seuraavaksi selitetään kuvan 3.5 profileja ja niiden aiheuttajia.

1. Ideaalisessa lopputuloksessa kaikki kulmat ovat suoria eikä pinnoissa esiinny minkäänlaista epätasaisuutta.
2. Jos etsaantuminen on nopeampaa etsatun uran seinien lähellä kuin keskiosassa, muodostuu pohjalle hieman syvemmät urat kanavan ulkoreunoille. Tämä tunnetaan nimellä ”trenching”. Ilmiö voi johtua esimerkiksi uran seiniin pienillä kulmilla saapuvien ionien kimpoamisesta. Seiniin osuvat ionit kimpoavat pienellä kulmalla osuen pohjaan seinän lähellä. Ilmiötä voi aiheuttaa myös seiniin kerääntyvä negatiivinen varaus, joka vetää positiivisia ioneja puoleensa. Näin pohjan keskikohtaa lähestyvät ionit ohjautuvatkin reunoille. [1]
3. Ura voi etsaantua pohjasta leveämmäksi kuin ylhäältä. Tätä aiheuttaa uran pohjan positiivinen varautuminen. Positiivisesti varautunut pohja hylkii positiivisia ioneja, jolloin osa niistä kääntyy sivuille. Ilmiö tunnetaan nimellä ”footing”. [1]

4. Pulloutumisessa (bottling) etsauksen isotrooppisuus on suurinta kanavan puolivälin korkeudella. Lopputuloksena seinät ovat leveimmillään kanavan yläosassa ja pohjassa, mutta ohuet keskeltä [29]. Pulloutumista aiheuttaa tavallisesti substraatin liian korkea lämpötila, mikä tekee substraatista reaktiivisempaa. Sitä voidaan ehkäistä jäähdyttämällä näytettä etsausprosessin aikana.
5. Jos seinät eivät etsaudu tasaisesti tai niihin kiinnittyy ainetta, voi seinien muoto muuttua viistoksi (positive slope). Ainetta kiinnittyy sitä enemmän, mitä syvempi kanava on, minkä takia etsattu ura kapenee pohjaa kohti. Ilmiötä voidaan vähentää laskemalla näytteen lämpötilaa tai ehkäisemällä polymerisaatiota esimerkiksi happikaasun avulla, kuten kappaleessa 3.5.6 mainittiin. [30]
6. Maskikerros voi kulua etsattavan alueen reunoilta nopeammin kuin muilta alueilta, jolloin etsatun uran seinien yläosat pääsevät kulumaan alueilta, joiden pitäisi olla maskin peitossa. Ilmiö tunnetaan nimellä ”mask erosion”. Maskin reunat ovat näkyvissä uran reunoilla, joten ionien on helpompi törmätä maskiin näillä alueilla. [1]
7. Joskus substraatti etsautuu myös maskin alta. Tämä ilmiö tunnetaan nimellä ”undercut”. Se aiheutuu liian suuresta isotrooppisuudesta, jonka takia substraatti etsautuu myös sivusuunnassa. Isotrooppisuuden takia myös kanavan pohjasta tulee usein kovera tasaisen sijaan. Isotrooppisuus johtuu yleensä liian voimakkaasta kemiallisesta etsauksesta. Ongelmaa voidaan korjata esimerkiksi muuttamalla prosessikaasuja sellaisiksi, että kemiallisia reaktioita tapahtuu vähemmän, tai lisäämällä substraatin jäähdytystä. [1]
8. Kanavan pohjalle muodostuva ”ruoho” on ainetta, jonka olisi pitänyt poistua etsauskammioista ulos pumpattavan kaasun mukana, mutta sen sijaan se kiinnittyy kanavan pohjalle. Aine voi olla esimerkiksi maskista tai resististä irronneita jäänteitä [21].

Näytteiden valmistaminen ja kuvaaminen

Tutkielman kokeellinen osa koostui näytekappaleiden valmistamisesta, niiden etsämisestä erilaisia parametreja käyttäen ja lopullisten tuotteiden kuvaamisesta. Näytteitä valmistettiin kolme erää, joista jokaiseen kuului 10 – 13 näytettä. Jokainen näyte koostui yhdestä SiO_2 -kiekon kappaleesta, johon tehtiin kaksi hilarakennetta, joista toisen periodi oli 200 nm ja toisen 500 nm. Molempien hilarakenteiden täytösuhde oli 0.5.

Ensimmäisen erän näytteet etsattiin ilman näytteen jäädytystä. Toisen erän näytteet etsattiin jäädyttäen näytettä sekä helium-kaasun että näytteen ja näyte-tason väliin lisättävää lämpöä johtavaa öljyä käyttäen. Kolmannen erän näytteet etsattiin käyttäen helium-jäädytystä ilman öljyä. Etsausaikaa nostettiin jokaisen erän sisällä kahden minuutin askeleilla alkaen kahdesta minuutista. Kunkin erän ensimmäistä näytettä etsattiin siis kaksi minuuttia, toista näytettä neljä minuuttia ja niin edelleen. Muut parametrit pyrittiin pitämään jokaista näytettä etsatessa samana, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia.

Valmistettujen näytteiden avulla voidaan tutkia etsausajan, jäädytyksen ja hylan periodin vaikutusta etsausnopeuteen ja tuotteen laatuun.

4.1 Valmistusprosessi

Työssä suoritettuun valmistusprosessiin sisältyi useita vaiheita lähtien SiO_2 -kiekon puhdistamisesta ja päättyen valmistettujen hilarakenteiden kuvaamiseen. Tässä osiossa selitetään jokaisen vaiheen kulku. Kuvassa 4.1 on esitetty kaavio prosessin vaiheista.



Kuva 4.1: Näytteiden valmistusprosessin kulku. 1. SiO_2 -kiekko päällystettiin kromilla, jonka päälle levitettiin positiivinen resisti. 2. Resistiin valotettiin hilarakenteet elektronisuihkulla. 3. Resisti kehitettiin, jolloin valotetut alueet liukenivat. 4. Liunneen resistin alta paljastunut kromi etsattiin Plasmalab 100 –laitteistolla. 5. Kromin alta paljastuneet SiO_2 -substraatin alueet etsattiin Plasmalab 80 –laitteistolla.

4.1.1 Substraatin puhdistaminen

Valmistusprosessi aloitettiin SiO₂-kiekon puhdistamisella. Kiekko asetettiin asetonilla (C₃H₆O) täytettyyn astiaan niin, että kiekko oli kokonaan pinnan alla. Tämän jälkeen astia siirrettiin ultraäänipuhdistimeen kolmen minuutin ajaksi. Astia poistettiin puhdistimesta, jonka jälkeen SiO₂-kiekko siirrettiin isopropanolilla C₃H₈O täytettyyn astiaan niin, ettei kiekko ehtinyt kuivua siirron aikana. Kiekkoa huljuteltiin isopropanolissa hetken ajan. Kiekko poistettiin astiasta ja kuivattiin typpikaasulla.

4.1.2 Pinnoittaminen kromilla

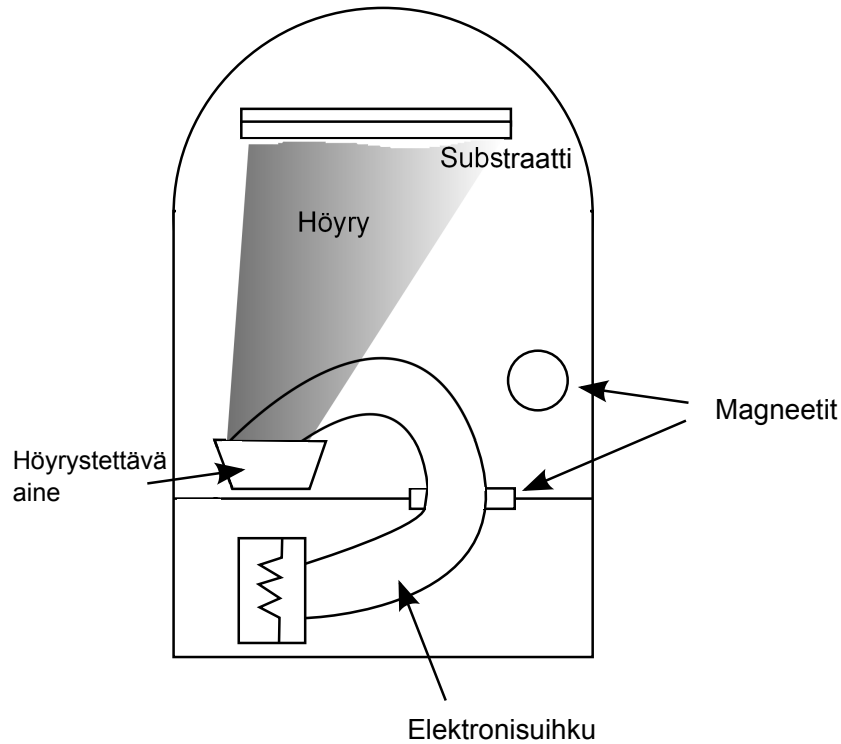
Puhdistettu kiekko pinnoitettiin 50 nm paksuisella kromikerroksella. Pinnoitus tehtiin Kurt J. Lesker Companyn Lab 18 –laitteistolla, joka käyttää höyrystysprosessia (physical vapor deposition, PVD). PVD on yleisesti käytetty menetelmä ohuen ainekerroksen kasvattamiseen. Lyhyesti sanottuna PVD-prosessissa päällystämiseen käytettävä aine höyrystetään, ja höyrystynyt aine härmistyy tasaisesti näytteen pintaan.

Prosessi tapahtuu tyhjiöön pumpatussa kammiossa. Höyrystettävä aine asetetaan kammion pohjalla sijaitsevaan pidikkeeseen ja päällystettävä näyte asetetaan kammion yläosaan niin, että päällystettävä pinta osoittaa alaspäin. Kuvassa 4.2 on esitetty kuva tyypillisestä PVD-prosessin järjestelystä, kun höyrystykseen käytetään elektronisuihkua.

Muodostuneen kerroksen paksuutta mitataan kammion ylälaidassa sijaitsevan sensorin ominaistajuuden avulla. Kun tunnetaan sensorin värähtelytaajuus prosessin alussa ja tarvittavat höyrystettävän aineen ominaisuudet, voidaan pinnalle muodostuneen kerroksen paksuus laskea värähtelytaajuuden muutoksesta.

Erilaisten PVD-menetelmien erot liittyvät pääasiassa tapaan, jolla päällysteainetta irrotetaan. Yleisin keino metalleja käytettäessä on materiaalin lämmittäminen kiehumispisteeseen. Kuumennus voidaan tehdä metallien tapauksessa johtamalla voimakas sähkövirta metallikappaleen läpi, tai vaihtoehtoisesti esimerkiksi altistamalla metallikappale lasersäteelle tai elektronisuihkulle. Tämän työn kokeellisessa osassa käytettiin elektronisuihkua.

Ainetta voidaan irrottaa kuumentamisen sijaan myös pommittamalla kappaleen pintaa suuren nopeuden omaavilla raskailla ioneilla. Jos törmäyksessä siirtynyt liikeenergia on suurempi kuin päällysteaineen irrottamiseen vaadittava irrotustyö, irtoaa



Kuva 4.2: PVD-prosessikammio. Kuva perustuu viitteestä [31] löytyvään kuvaan.

pinnasta hiukkasia jotka sinkoavat poispäin pinnasta, kohti päällystettävää näytettä. Tämän menetelmän etu lämmitykseen verrattuna on, että se toimii hyvin muidenkin aineiden kuin metallien kanssa. Kyseessä on sama menetelmä, jota voidaan käyttää myös fyysisessä kuivaetsauksessa, josta on kerrottu luvussa 3.2.

4.1.3 Resistikerroksen levittäminen

Kromipinnoitteen päälle levitettiin resisti. Resistiksi valittiin ZEP 7000, joka on positiivinen elektronisuihkulle altis resisti. Resistin levitettiin asettamalla kiekko spinneriin, jolloin kiekon päälle tiputettu resisti levisi tasaisesti koko kiekon pinta-alalle. Spinneriä käytettäessä resistikerroksen paksuus t riippuu resistin viskositeetista η , konsentraatiosta C , laitteen pyörimisnopeudesta ω ja kalibraatiovakiosta K kaavan

$$t = \frac{KC^\beta\eta^\gamma}{\omega^\alpha} \quad (4.1)$$

mukaan [7]. Kaavassa (4.1) α , β ja γ ovat järjestelyistä riippuvia kertoimia.

Levityksen jälkeen resisti kovetettiin asettamalla SiO₂-kiekko 180°C levyn päälle kolmen minuutin ajaksi.

4.1.4 Kuvion valotus

Hilarakenne piirrettiin resistiin elektronisuihkulitografialla käyttäen Vistecin valmistamaa EBPG 5000 Plus –laitteistoa. Kiekon pintaan valotettiin 16 hilaparia 4 × 4 –ruudukon muotoon. Kukin hilaparit koostui kahdesta hilarakenteesta, joista toisen hilavakio oli 200 nm ja toisen hilavakio oli 500 nm.

4.1.5 Resistin kehittäminen

Resisti kehitettiin, jolloin elektronisuihkulla valotetut resistialueet liukenivat. Kehittäminen tapahtui käyttäen 60 sekunnin etyyli-3-etoksipropionaattiohjelmaa (ethyl 3-ethoxypropionate, EEP), jonka jälkeen näyte huuhdeltiin 30 sekunnin isopropyylialkoholiprosessilla (isopropyl alcohol, IPA). Kehityksen jälkeen kiekko kuivattiin typpikaasulla. Liunneen resistin alta paljastui SiO₂-kiekkoa peittävä 50 nm paksuinen kromikerros.

4.1.6 Kromin etsaaminen

Resistin alta paljastuneet kromikerroksen alueet etsattiin käyttäen Plasmalab 100 –laitteistoa. Etsausprosessissa kaasujen virtausnopeudet olivat 54 sccm Cl₂-kaasulle ja 4 sccm O₂-kaasulle. Etsausaika oli 3,5 minuuttia. Etsauksen jälkeen SiO₂-kiekon pinta paljastui kromin alta niiltä alueilta, jotka oli aiemmin valotettu elektronisuihkulla, ja joilta resisti myös liukeni kehityksen aikana.

4.1.7 Kiekon pilkkominen

Kiekko pilkottiin lasileikkuria käyttäen osiin niin, että jokaiselle syntyneelle näytepalalle jäi yksi hilapari. Näin jokainen hilapari on mahdollista etsata erikseen ja etsausolosuhteita voidaan säädellä halutulla tavalla jokaisen yksittäisen näytteen kohdalla. Levyä pilkkoessa osa hilapareista jouduttiin hylkäämään, sillä SiO₂-kiekko halkesi hilarakenteen keskeltä tehden sen käyttökelvottomaksi.

4.1.8 SiO₂-kerroksen etsaaminen

Hilaparit etsattiin Plasmalab 80 –laitteistolla yksi pari kerrallaan. Etsausasetuksia muutettiin jokaisen parin kohdalla. Jokaisesta erästä valittiin yksi hilapari, jota ei

etsattu. Näistä näytteistä kuvattiin myöhemmin kromikerroksen paksuudet, jotta tuloksia voidaan verrata etsattujen kappaleiden kromikerroksiin. Näin saadaan tietoa kromimaskin kulumisesta etsauksen aikana.

Etsauksessa käytettiin CHF_3/Ar -kemialla, jonka teoriaa on selitetty kappaleessa 3.3.2. CHF_3 -kaasun virtausnopeus oli 12 sccm ja argon-kaasun 38 sccm. Etsaaminen suoritettiin useana eri ajankohtana. Ennen jokaisen etsauskerran aloittamista etsauskammio puhdistettiin 30 minuuttia kestäväällä O_2 -puhdistuksella. Tämän jälkeen ajettiin etsausprosessia 15 minuuttia ilman etsattavaa näytettä. Valmistelujen tarkoituksena oli varmistaa, että etsausolosuhteet ovat joka kerralla samat.

Ensimmäisen erän 12 hilaparia etsattiin ilman alaelektrodin jäähdystystä. Etsausaika oli ensimmäiselle näytteelle 2 minuuttia, josta sitä nostettiin jokaisen näytteen kohdalla kahdella minuutilla. Toisen näytteen etsausaika oli siis 4 minuuttia ja viimeisen, 12. palan 24 minuuttia. Toisen erän 10 paria etsattiin niin, että alaelektrodia jäähdystettiin helium-kaasulla. Heliumin paineeksi valittiin 10 torria, eli noin 1.3 kPa. Lämmönjohtavuuden parantamiseksi kvartsilevyn ja alaelektrodin väliin laitettiin ohut öljykerros. Kolmas erä etsattiin käyttäen helium-jäähdystystä, mutta näytteen ja näytetason välinen öljykerros jätettiin pois.

4.1.9 Rakenteiden kuvaaminen

Kun palat oli etsattu, ne katkaistiin hilarakenteiden keskeltä niin, että syntyneiden palojen reunoilta nähtiin sekä 200 nm että 500 nm periodisten hilojen poikkileikkaukset.

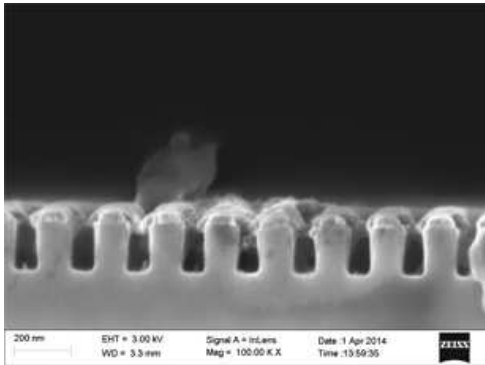
Paloista kuvattiin hilojen poikkileikkaukset käyttäen SEM LEO 1550 Gemini –elektronimikroskooppia (scanning electron microscope). Hilojen kuvaamisessa pyrittiin käyttämään 100000-kertaista suurennosta, mutta suurimpien etsausaikojen tapauksessa tämä ei ollut järkevää, sillä rakenteet olivat kokonsa puolesta liian suuria. Kuvien laadussa esiintyi vaihtelua, sillä kuvat otettiin useana eri ajankohtana, eikä täysin samanlaisia kuvausasetuksia pystytty löytämään.

Kuvien tarkastelu ja tulkinta

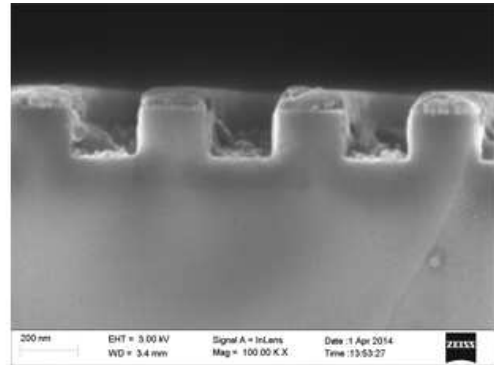
Valmistetuista hiloista otettuja kuvia tarkkailemalla saadaan tietoa etsausajan vaikutuksesta etsatun jäljen syvyyteen, muotoon, etsausnopeuteen ja kromimaskin kulumisnopeuteen. Koska työssä etsattiin kolmeen erään jaettuja näytteitä, joita etsattiin erilaisilla jäähdytysjärjestelyillä, voidaan tarkkailla myös jäähdytyksen vaikutusta samoihin ominaisuuksiin. Kaikilla eri etsausjärjestelyillä etsattiin sekä 200 nm periodisia hiloja että 500 nm periodisia hiloja, joten myös eri suuruisten periodien vaikutuksesta saadaan tietoa. Valmistettujen näytteiden etsausajat, kromikerroksen paksuudet, substraattiin etsatun uran syvyydet ja leveydet sekä syvyydestä ja etsausajasta määritetyt etsausnopeudet ovat taulukoituna liitteessä A erälle 1, liitteessä B erälle 2 ja liitteessä C erälle 3. Jos leveyksissä ilmeni huomattavaa vaihtelua, taulukoituna on samasta urasta mitattu pienin ja suurin leveyden arvo.

5.1 Syvyys

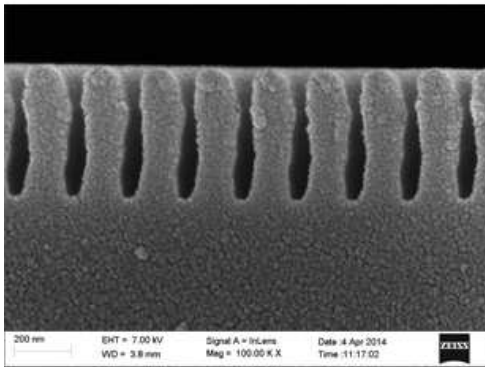
Kuvassa 5.1 esitetään ilman jäähdytystä etsattujen ensimmäisen erän näytteiden SEM-kuvia kolmella eri etsausajan arvolla. Etsausajan kasvu näkyy kanavien syvyyden kasvamisena. Lisäksi nähdään, että hilat, joiden periodi on 200 nm, jäävät matalammiksi kuin ne hilat, joiden periodi on 500 nm, vaikka etsausaika on yhtä suuri. Etsausajan kasvaessa suuremmaksi kuin 6 minuuttia voidaan nähdä, että periodin vaikutus uran syvyyteen korostuu entisestään. 20 minuutin etsausajalla eri periodisten hilojen syvyyksien ero on jo yli 150 nm. Eri asetuksia käyttäen etsattujen hilarakenteiden syvyydet etsausajan funktiona on esitetty kuvassa 5.2.



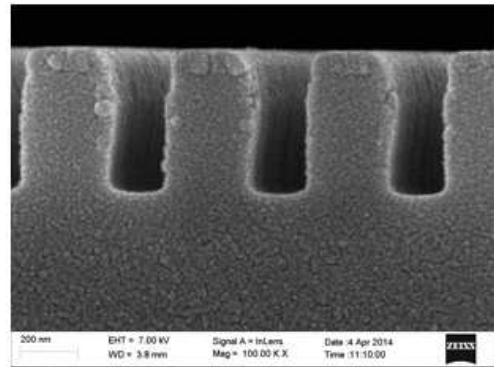
a) etsausaika 4 min, d = 200 nm



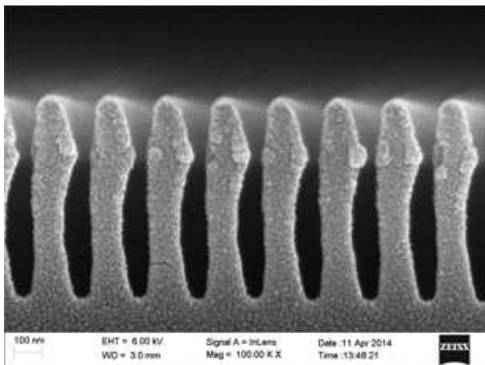
b) etsausaika 4 min, d = 500 nm



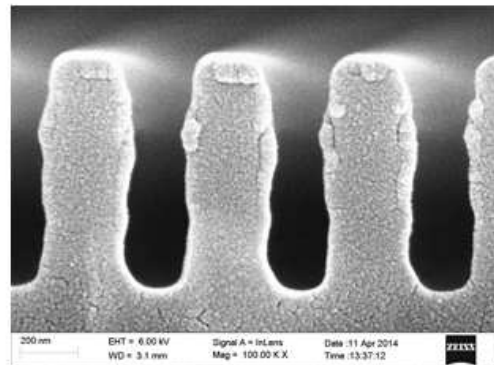
c) etsausaika = 10 min, d = 200 nm



d) etsausaika = 10 min, d = 500 nm

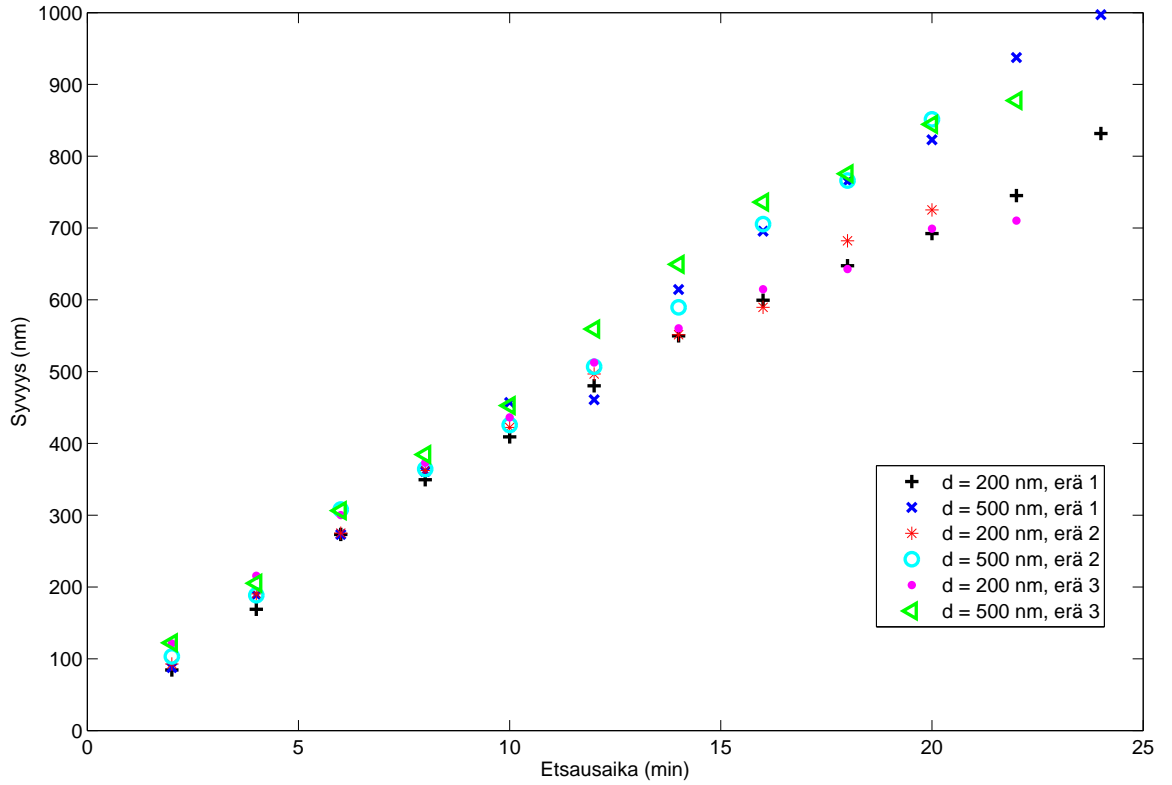


e) etsausaika = 18 min, d = 200 nm



f) etsausaika = 18 min, d = 500 nm

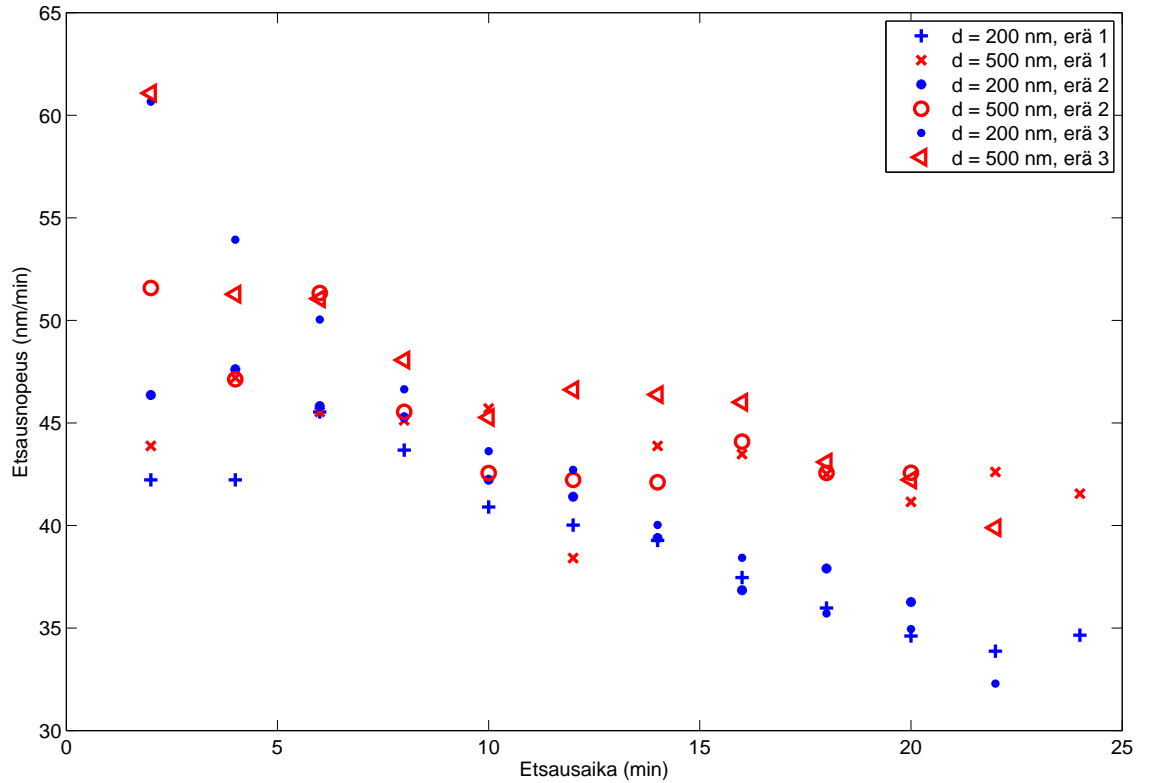
Kuva 5.1: Ilman jäähdtytystä etsattuja näytteitä kolmella eri etsausajalla.



Kuva 5.2: Etsattujen hilarakenteiden syvyydet etsausajan funktiona.

5.2 Etsausnopeus

Etsatun jäljen syvyys ei ole lineaarisesti verrannollinen etsatun jäljen syvyyteen, kuten kuvasta 5.2 voidaan havaita, mikä tarkoittaa, että etsausajan kasvaessa myös etsausnopeudessa on tapahduttava muutoksia. Etsausnopeudet erilaisia etsausasetuksia käyttäen näkyvät kuvassa 5.3.

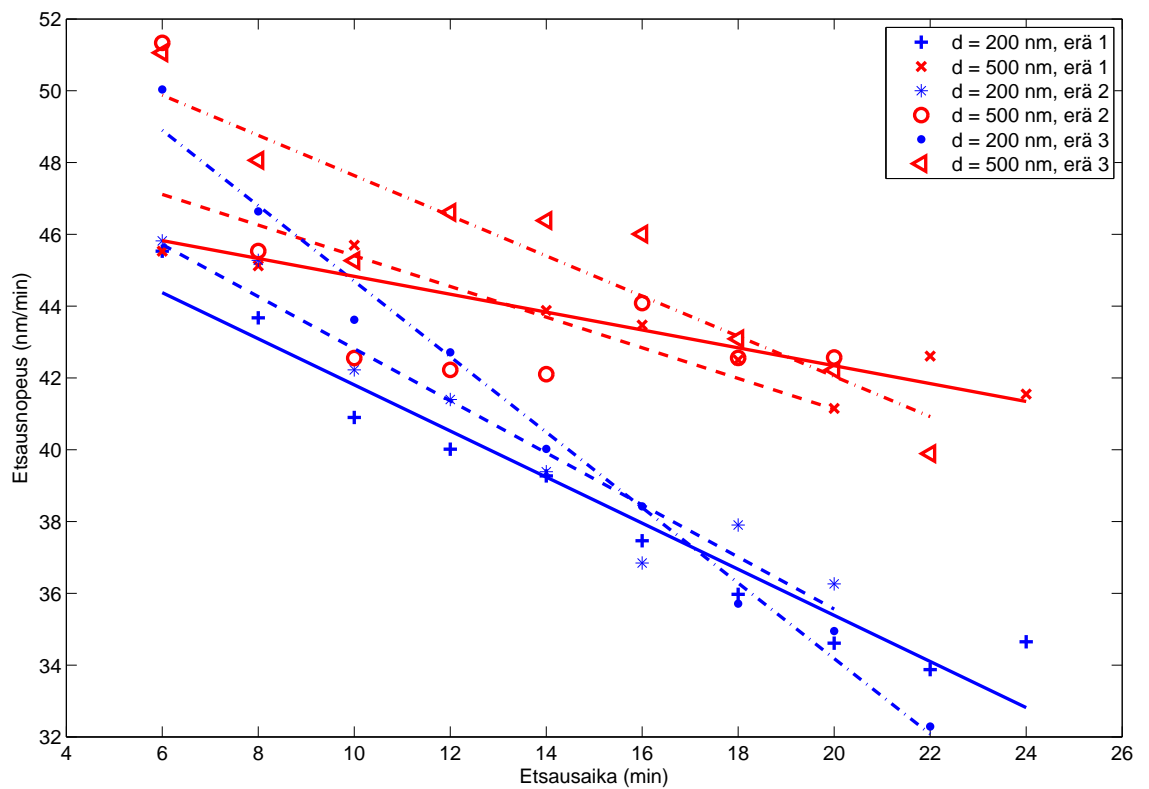


Kuva 5.3: Etsausnopeudet etsausajan funktiona.

Etsausajan kasvaessa kahdesta minuutista neljään minuuttiin etsausnopeus kasvaa kolmessa tapauksessa kuudesta. Tämä johtuu todennäköisesti näytteen lämpötilan kasvamisesta, sillä SiO_2 :n kuumeneminen nostaa sen reaktiivisuutta, kuten kappaleessa 3.5.4 kerrottiin. Etsausnopeuden kasvu havaitaan selkeimmin tapauksissa, joissa jäähdytystä ei käytetty lainkaan. Jäähdytystä käytettäessä etsausnopeuden kasvua havaitaan vain etsattaessa 200 nm periodin hilaa käyttäen sekä heliumjäähdytystä että lämmönjohtavuutta parantavaa öljyä. Tällöinkään etsausnopeuden nousu ei ole yhtä voimakasta kuin kokonaan ilman jäähdytystä etsattaessa. Tuloksista voidaan päätellä, että jäähdytyksen käyttäminen hillitsee näytteen lämpötilan kasvua, mikä puolestaan ehkäisee etsausnopeuden kasvamista. Jäähdytyksen tärkein tehtävä on etsattavissa rakenteissa esiintyvien virheiden vähentäminen, joten jäähdytyksen käyttö on yleensä perusteltua. Jäähdytyksen vaikutusta etsattujen hi-

larakenteiden muotoon on tarkasteltu kappaleessa 5.3.

Neljän minuutin jälkeen etsausajan kasvattaminen ei kuitenkaan aiheuta etsausnopeuden kasvamista edes silloin, kun jäähtytystä ei käytetä. Kasvun sijaan etsausnopeus kääntyy laskuun kaikissa tapauksissa. Etsausajan kehitystä yli kuuden minuutin etsausajoilla tarkastellaan kuvassa 5.4. PNS-menetelmällä määritetyt etsausajan muutosnopeudet on esitetty taulukossa 5.1.



Kuva 5.4: Etsausnopeudet etsausajan funktiona, kun etsausaika on vähintään 6 minuuttia.

Kuvaa tarkastelemalla havaitaan, että etsausajan kasvattaminen vaikuttaa etsausnopeuteen negatiivisesti etsausjärjestelyistä riippumatta. Etsausajan kasvattaminen nostaa substraatin lämpötilaa, mikä tekee siitä reaktiivisempaa, ja täten etsausnopeuden voisi olettaa nousevan. Tulokset eivät näytä tukevan tätä, mutta ovat

TAULUKKO 5.1

Etsausnopeuden muutosnopeudet erilaisilla etsausjärjestelyillä. Arvot on määritetty PNS-menetelmällä.

| Asetukset | Etsausnopeuden muutosnopeus [nm/min ²] |
|---------------------------------------|--|
| Ei jäähdystystä, $d = 200$ nm | -0.64 |
| Ei jäähdystystä, $d = 500$ nm | -0.25 |
| He-jäähdystys ja öljy, $d = 200$ nm | -0.73 |
| He-jäähdystys ja öljy, $d = 500$ nm | -0.43 |
| He-jäähdystys, ei öljyä, $d = 200$ nm | -0.11 |
| He-jäähdystys, ei öljyä, $d = 500$ nm | -0.56 |

silti selitettävissä seuraavasti: Etsausajan kasvaessa myös etsatun uran syvyys kasvaa. Kun uran syvyys on tarpeeksi suuri sen leveyteen verrattuna, on etsaukseen käytettävien plasmaionien hankalampi päästä uran pohjalle asti. Ideaalitulanteessa ionit liikkuisivat sähkökentän mukana täysin kohtisuorassa näytetasoon nähden, mutta käytännössä törmäykset muihin hiukkasiin aiheuttavat muutoksia ionien etenemissuunnassa. Tämän takia ionit saattavat törmätä uran seiniin ennen pohjalle pääsyä. Tämä on sitä todennäköisempää, mitä syvempi ura on. Samoin substraatista irronneiden hiukkasten on vaikeampi päästä kulkeutumaan pois etsatusta urasta. Syvempi kanava siis tarkoittaa, että etsattavan uran pohjalla tapahtuvien fysikaalisten ja kemiallisten reaktioiden määrä vähenee, mikä näkyy hidastuneena etsausnopeutena. Ilmiö tunnetaan yleisesti nimellä RIE lag, tai aspect ratio dependent etching (ARDE). [1, 7]

Etsausnopeus on huomattavasti parempi hilan periodin ollessa suurempi, ja myös nopeuden lasku etsausajan funktiona on hitaampaa. Molemmat asiat voidaan nähdä vertailemalla 200 nm periodisten ja 500 nm periodisten hilojen etsausnopeuksien kuvaajia kuvasta 5.4 tai muutosnopeuden arvoja taulukosta 5.1.

Kanavan leveyden ja etsausnopeuden välisen yhteyden lisäksi havaitaan selvä yhteys etsausnopeuden ja käytetyn jäähdystyksen välillä. Helium-jäähdystystä käytettäessä etsausnopeus laskee hieman nopeammin kuin ilman jäähdystystä, jos hilan periodi pysyy samana. Tulos on odotettu, sillä kuten edellisessä kappaleessa mainittiin, substraatin lämpötila vaikuttaa sen reaktioherkkyyteen. Kun näytteen läm-

pötilaa pyritään pitämään matalana heliumin avulla, reaktion saanti huononee, eli substraatin pintaan osuvat ionit irrottavat siitä vähemmän hiukkasia.

Etsausnopeuden kasvaessa siis lämpötilan nousu pyrkii parantamaan etsausnopeutta tekemällä substraatista reaktiivisempaa. Samaan aikaan kanavien syvenemisen aiheuttama RIE lag hidastaa etsausnopeutta, sillä aina vain harvemmat ionit pääsevät uran pohjalle asti. Jälkimmäinen ilmiö on voimakkaampi kaikissa tapauksissa, mikä nähdään etsausnopeuden tasaisena laskuna etsausajan – ja täten myös uran syvyyden – kasvaessa.

Jäähdytyksen vaikutus etsausnopeuteen ei ole yhtä voimakas kuin kanavan leveyden. Suurempiperiodisten ($d = 500$ nm) hilojen etsausnopeus laskee hitaammin kuin pienempiperiodisten ($d = 200$ nm) hilojen, vaikka kapeampia uria etsattaessa käytettäisiin jäähdytystä, ja leveämpiä etsattaessa ei.

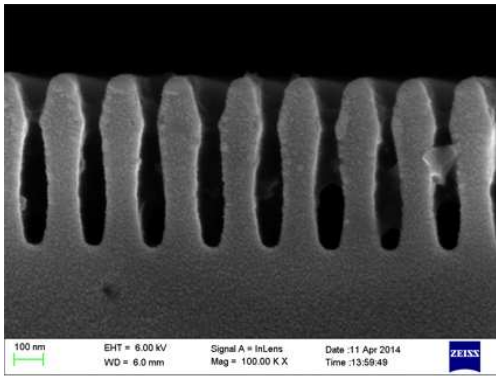
Etsattavan näytteen ja näytetason väliin lisätyn öljyn vaikutusta voidaan tutkia tarkastelemalla kuvaajia, joissa käytettiin sekä Helium-jäähdytystä että öljyä, ja kuvaajia, joissa käytettiin Helium-kaasua ilman öljyä. Helium-kaasun tehtävänä oli pitää näytetaso viileänä. Öljyn tarkoitus oli parantaa näytteen ja tason välistä lämmönjohtavuutta, jotta näyte pysyisi paremmin Heliumin avulla jäähdytetyn näytetason lämpöisenä. Öljyn pitäisi siis tehostaa näytteen jäähdytystä, minkä takia etsausnopeuden pitäisi olla pienempi. Kokeelliset tulokset tukevat tätä oletusta. Helium-jäähdytyksen ja öljyn yhteiskäyttö pitää etsausnopeuden matalana, kun taas öljyn pois jättäminen nostaa etsausnopeutta. Vaikka etsausnopeus on suurempi kun öljyä ei käytetä, se myös laskee nopeammin kuin öljyä käytettäessä. Nopein etsausnopeuden lasku havaitaan etsattaessa 200 nm periodisia hiloja helium-jäähdytyksen kanssa ilman öljyä.

5.3 Kanavan muoto

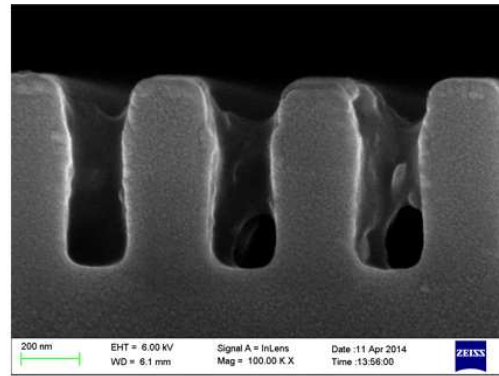
Kuvassa 5.7 on esitetty yksittäisten kanavien sisällä tapahtuvan leveyden vaihtelun suuruus erilaisia etsausparametreja käytettäessä. Etsatut urat olivat leveimmillään pystysuunnan puolivälin kohdalla ja kapenivat siitä ylös- ja alaspäin siirryttäessä. Muotoa tarkasteltiin mittaamalla kuvista yhden uran kapein kohta ja levein kohta uran alalaidasta kuvassa 5.6 esitetyllä tavalla.

Kanavien muodoissa on heittäilyä, eivätkä leveyksien erotusten arvot käyttäydy aivan lineaarisesti. Alle kuuden minuutin etsausajoilla kanavien seinät pysyivät melko suorina, jolloin huomattavaa vaihtelua ei esiintynyt. Siksi näitä näytteitä ei ole otettu huomioon kuvassa 5.7. Syvempiä uria etsattaessa seinien koveruus, eli uran pulloutuminen, alkoi näkyä selvästi. Näytteistä otettuja kuvia on esitetty kuvassa 5.5.

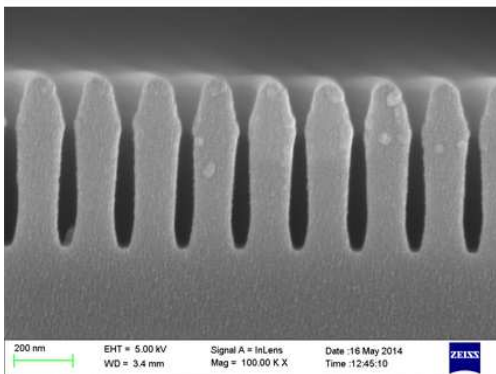
Jäähdytyksen vaikutus pulloutumisen voimakkuuteen on selkeä. Kun käytettiin sekä helium-jäähdytystä että öljyä, seinien koveruus on pienempää kuin muissa järjestelyissä. Kanavien leveyksien vaihtelun maksimiarvot 20 minuutin etsausajalla ovat 46 nm, kun periodi on 200 nm ja 38 nm kun periodi on 500 nm. Ilman mitään jäähdytystä vastaavat arvot ovat 56 nm ja 60 nm. Käyttämällä Helium-jäähdytystä ilman öljyä saadaan arvot 67 nm ja 71 nm. Jäähdytyksellä on siis merkittävä vaikutus lopullisen tuotteen laatuun, joten sen käyttäminen on perusteltua, vaikka se laskeekin etsausnopeutta. Mahdollisimman pystysuorat ja tasaiset seinät saavutetaan käyttämällä sekä helium-jäähdytystä että öljyä. Öljyn poisjättäminen näyttää poistavan jäähdytyksen hyödyt käytännössä kokonaan.



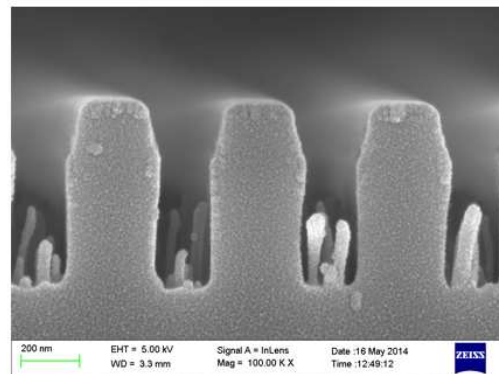
1) $d = 200$ nm, ei jäähdystä



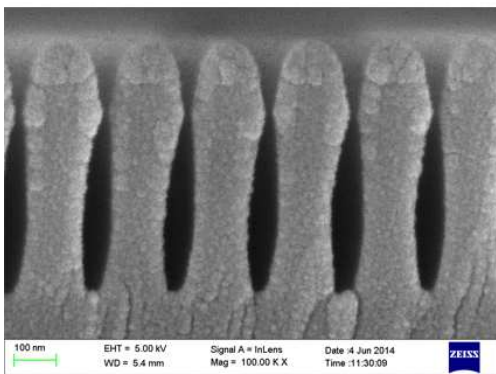
2) $d = 500$ nm, ei jäähdystä



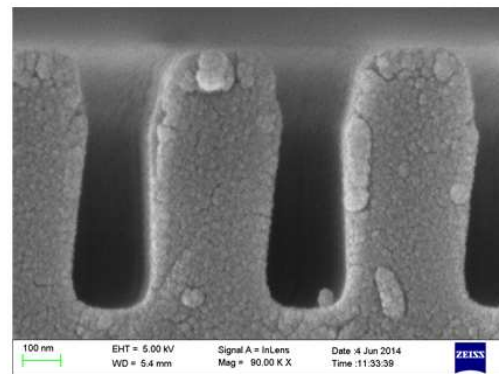
3) $d = 200$ nm, jäähdys Helium-kaasulla ja öljyllä



4) $d = 500$ nm, jäähdys Helium-kaasulla ja öljyllä

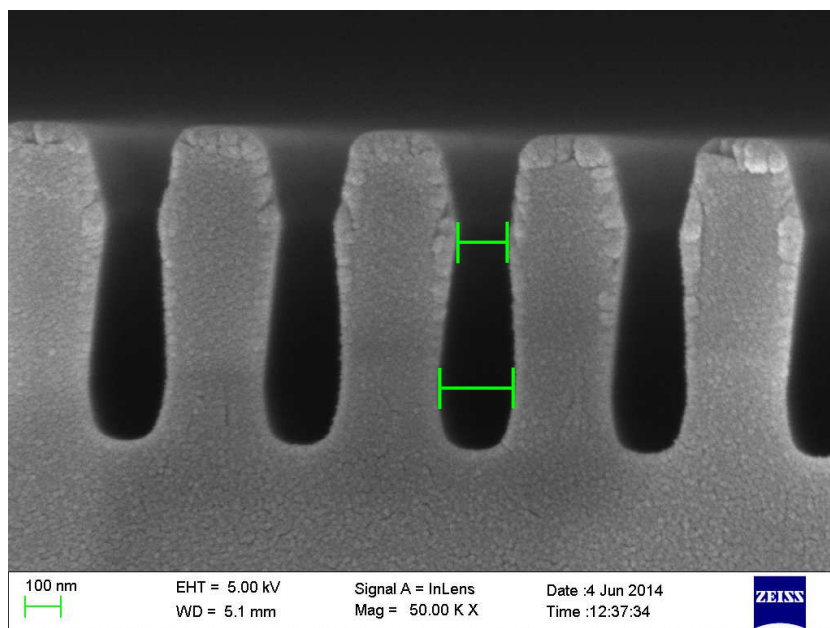


5) $d = 200$ nm, jäähdys Helium-kaasulla ilman öljyä

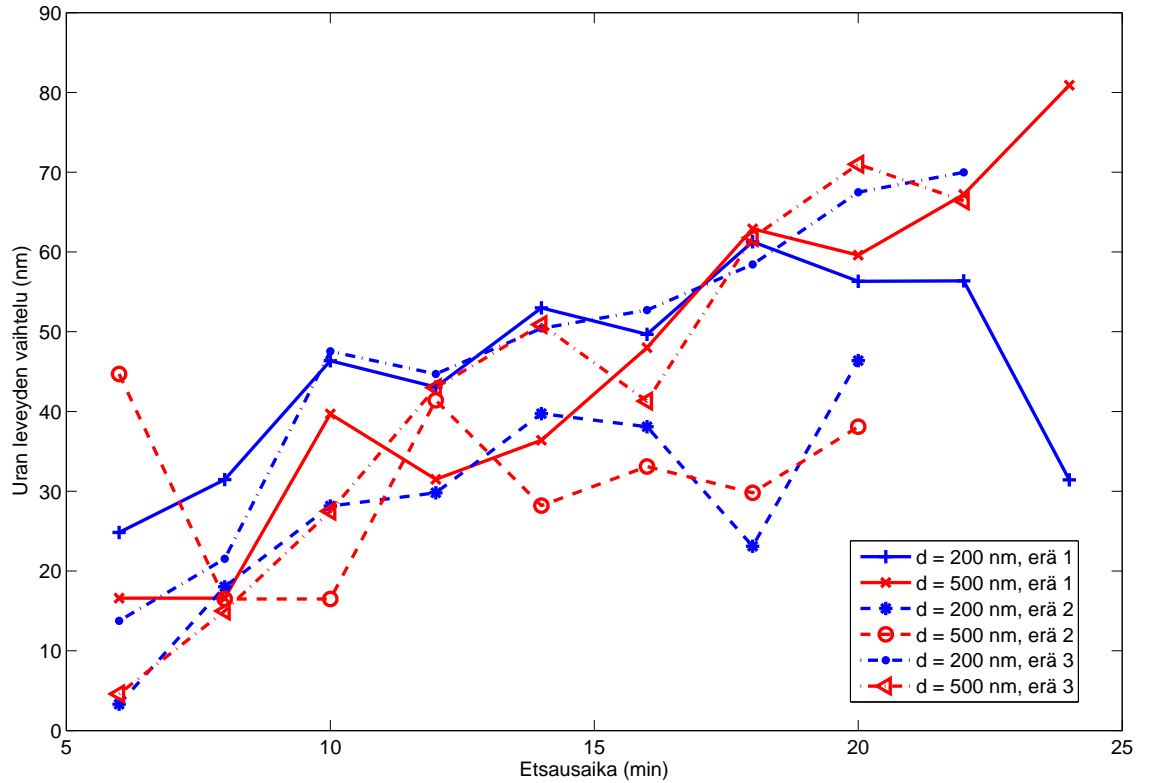


6) $d = 500$ nm, jäähdys Helium-kaasulla ilman öljyä

Kuva 5.5: Etsattuja hilarakenteita etsausajan ollessa 14 minuuttia. Erilaisilla parametreilla havaitaan eroja leveyden vaihtelun voimakkuudessa.



Kuva 5.6: Esimerkkikuva leveyden vaihtelun mittaamisesta. Leveyden vaihtelu laskettiin kuvaan merkittyjen leveyksien erotuksesta. Kuvassa esiintyvän erän 3 hilan periodi oli 500 nm ja etsausaika 20 minuuttia.



Kuva 5.7: Etsattujen kanavien leveyden vaihtelun suuruus yksittäisen kanavan sisällä eri etsausasetuksilla.

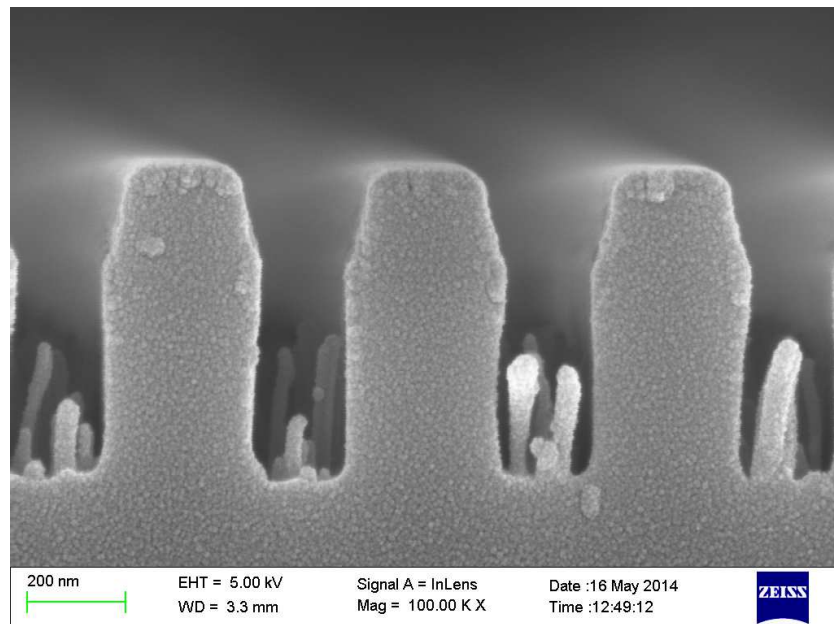
Hilan periodilla on pieni vaikutus etsattujen kanavien muotoon. Periodin ollessa 500 nm yksittäisen kanavan leveyden vaihtelu on muutaman nanometrin verran suurempaa, kuin periodin ollessa 200 nm. Pienemmän periodin kanavissa seinien paksuus on kuitenkin alle puolet leveämpien kanavien seinien paksuudesta, joten muutamankin nanometrin vaihtelut ovat seinän paksuuteen suhteutettuna paljon voimakkaampia. Tästä johtuen kapeiden kanavien muoto on huonompi kuin leveiden, vaikka leveyden muutosten absoluuttinen arvo on molemmissa tapauksissa samaa suuruusluokkaa.

Pulloutumisen lisäksi etsattujen urien yläosissa havaitaan reunojen pyöristymistä. Tämä aiheutuu yleensä maskin liian nopeasta kulumisesta uran reunojen lähellä.

Ilmiötä havaitaan kaikissa etsatuissa hiloissa periodista, etsausajasta tai jäähdytyksen käytöstä riippumatta. Etenkin 200 nm periodisten hilojen harjanteet ovat päältä lähes pyöreät. Etsausajan kasvattaminen pahentaa ongelmaa, sillä tällöin sekä maski että sen alta paljastunut piidioksidi ehtivät kulua enemmän.

5.4 Materiaalijäännökset

Kanavan muodon lisäksi lopputuotteen laatua heikentää urien pohjalle kerääntyvä ruohomaisia rakenteita muodostava materiaali, jollaista voidaan nähdä kuvassa 5.8. Tätä havaittiin ainoastaan erän 2 näytteissä, joita etsattiin käyttäen heliumjäähdytystä ja öljyä.



Kuva 5.8: Erän 2 näyte, jota etsattiin 14 minuuttia. Hilan periodi on 500 nm. Etsausjäljen pohjalla on havaittavissa selkeää kasvustoa.

Ruohon kasvamisesta on havaittavissa kaikissa 500 nm periodisissa erän 2 hiloissa. Näytteissä, joita ei jäädytetty etsauksen aikana lainkaan, tai joiden jäähdytyksessä ei käytetty öljyä, ei myöskään esiinny ruohoa. Ruohon kasvaminen johtuu siis erittäin todennäköisesti etsattavan näytteen matalasta lämpötilasta. Jäähdytyksen

takia etsausreaktioissa vapautuneet hiukkaset menettävät liike-energiaansa nopeammin, eivätkä ehdi poistua etsatusta urasta, vaan sen sijaan kiinnittyvät takaisin sen pohjalle. Kuten kanavien pulloutumisen tapauksessa, myös tässä jäähdytyksen vaikutus näyttää katoavan kokonaan, jos öljyä ei käytetä. Ruohon tapauksessa jäähdytyksen vaikutukset ovat kuitenkin lopputuloksen kannalta haitallisia, joten öljyn pois jättäminen parantaa lopputulosta tältä osin.

5.5 Maskin kulumisen

Etsausprosessin selektiivisyyttä voidaan tarkastella tutkimalla kromimaskin kuluminopeutta. Suurella selektiivisyydellä kromin kulumisen pitäisi olla hyvin hidasta piidioksidin etsautumisnopeuteen verrattuna. Hyvin pienellä selektiivisyydellä molemmat aineet puolestaan kuluisivat lähes yhtä nopeasti.

Kromimaskin paksuudet ovat taulukoituna liitteissä A, B ja C. Arvoissa on nähtävissä runsaasti vaihtelua. Teoriassa kromikerroksen paksuuden pitäisi vähentyä etsausajan kasvaessa, mutta tulosten perusteella näin ei ole. Kromikerroksen paksuus heittelee kaikilla etsausjärjestelyillä, eikä tuloksia ole mahdollista sovittaa järkevään funktioon.

Jokaisesta erästä kuvattiin kromimaskin paksuudet myös ennen piidioksidin etsaamista. Erässä 1, jossa ei käytetty jäähdytystä lainkaan, maskin paksuudet olivat 48 nm hilalle, jonka periodi oli 200 nm, ja 56 nm hilalle, jonka periodi oli 500 nm. Toisessa erässä, jossa käytettiin helium-jäähdytystä ja öljyä, vastaavat paksuudet olivat noin 44 nm ja 55 nm. Kolmannessa erässä, jossa käytettiin ainoastaan helium-jäähdytystä, paksuudet olivat 55 nm ja 46 nm. Etsattujen näytteiden maskin paksuudet pysyivät näiden lukemien alapuolella kaikissa tapauksissa.

Muilta osin maskin kulumisen tarkkailu on hankalaa. Tuloksista nähdään, että pienempi periodi johtaa ohuempaan kromikerrokseen. Tämä kuitenkin ilmenee jo ennen varsinaisen SiO₂-etsauksen aloittamista, sillä sama asia nähdään etsaamattomistakin näytteistä. Maskin paksuuden ero aiheutuu luultavasti jo valmistusprosessin aiemmassa vaiheessa, jossa kromikerrokseen etsataan hilarakenne ICP RIE –menetelmällä. Pisimmälle SiO₂-etsaukselle altistettujen näytteiden maskin paksuudet ovat 200 nm periodilla noin 10 nm pienempiä kuin vastaavilla 500 nm periodin hiloilla. Saman suuruinen ero havaitaan kahdessa ensimmäisessä erässä niissäkin näytteissä, joita ei etsattu. Hilan periodin suuruus ei siis näytä vaikuttavan kromin

kulumisnopeuteen. Kuten luvussa 5.2 kerrottiin, vaikuttaa periodin suuruus kuitenkin piidioksidin kulumisnopeuteen. Vaikka maski kuluu molemmissa tapauksissa yhtä nopeasti, on selektiivisyys suurempi 500 nm periodilla kuin 200 nm periodilla, sillä piidioksidi etsautuu suuremmalla periodilla nopeammin.

Hilan periodia lukuun ottamatta eri etsausjärjestelyillä ei havaita selkeitä eroja maskin kulumisnopeuden kannalta. SiO₂-kerroksen etsautumisnopeudessa tapahtuvien muutosten ansiosta selektiivisyys on kuitenkin paras silloin, kun jäähdytystä ei käytetä lainkaan.

Nanorakenteilla tarkoitetaan rakenteita, joiden mittasuhteet ainakin osittain ovat alle yhden mikrometrin suuruisia. Nanorakenteiden suosio kasvaa jatkuvasti, ja niille löytyy runsaasti käyttökohteita niin elektroniikan, lääketieteen kuin optiikankin parista. Esimerkkejä nanorakenteista ovat esimerkiksi hiilestä valmistetut hyvin ohuet nanoputket, tasaiseen pintaan tehdyt kapeat urat, eli nanokanavat, tai hilarakenteet. Nanorakenteiden suosion takia nanorakenteiden valmistusmenetelmät ovat suosittuja fysiikan ja kemian tutkimuksen aiheita.

Nanorakenteita voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä, mutta yleisimmin käytetyt menetelmät perustuvat litografiaan. Litografiaprosessissa haluttu rakenne valmistetaan ensin substraatin päällä olevaan resistiin tai maskiin, josta se siirretään substraattiin. Rakenteen siirtäminen voidaan suorittaa esimerkiksi etsaamalla. Erilaisista etsausprosesseista suosituin on reaktiivinen ionietsaus, jolla voidaan saavuttaa hyvä etsausnopeus ja hyvä anisotrooppisuus. Reaktiivisen ionietsauksen teoreettisessa tuntemuksessa on kuitenkin yhä aukkoja, minkä takia erilaisten etsausparametrien vaikutusta lopullisen tuotteen laatuun on vaikea ennustaa. Tällaisia parametreja ovat etsattava materiaali, etsaamiseen käytettävät kaasut, etsausaika ja etsauksen aikana käytetty jäähdytys. Parametrien muutokset voivat vaikuttaa mm. etsausnopeuteen, maskin kulumisnopeuteen ja etsatun jäljen laatuun.

Työn kokeellisessa osassa valmistettiin yhteensä 36 näytettä, jotka oli jaettu kolmeen erään. Ensimmäisessä erässä oli 13 näytettä, toisessa erässä 11 näytettä ja kolmannessa erässä 12 näytettä. Kukin näyte koostui SiO_2 -palasta, joka sisälsi kaksi hilarakennetta, joista toisen periodi oli 200 nm ja toisen 500 nm. Molempien rakenteiden täyttösuhde oli 0.5. Kaikki näytteet etsattiin reaktiivisella ionietsauksella

käyttäen CHF_3/Ar -kemialla. Eri erät etsattiin käyttäen erilaista järjestelyä etsättävän näytteen jäähtymiseen. Ensimmäisen erän näytteitä ei jäähtytetty lainkaan, toisen erän näytteitä jäähtytettiin helium-kaasun ja lämmönjohtavuutta lisäävän öljyn avulla ja kolmannen erän näytteitä jäähtytettiin ainoastaan helium-kaasun avulla. Tämän lisäksi jokaisen erän näytteiden etsausaikaa nostettiin näyte kerrallaan kahden minuutin hyppäyksin, alkaen arvosta 2 minuuttia.

Valmistettuja hiloja tutkimalla havaittiin, että valmistettavan hilan periodilla on suuri vaikutus SiO_2 -substraatin etsausnopeuteen. 200 nm periodiset hilat etsaantuvat hitaammin kuin 500 nm periodiset hilat. Etsausnopeuden havaittiin kasvavan etsausajan funktiona, kun etsausajan arvot olivat tarpeeksi pieniä, eli alle 6 minuuttia. Tätä suuremmilla etsausajoilla ajan nostaminen alkoi näkyä etsausnopeuden laskuna. Etsausnopeuden lasku oli nopeinta pieniperiodisten hilojen tapauksessa, kun näytettä jäähtytettiin helium-kaasulla. Hitainta lasku oli suurilla periodeilla, kun jäähtymistä ei käytetty. Vaikka etsausnopeus laski helium-kaasua ja öljyä käytettäessä hitaammin kuin öljyä etsatessa, olivat etsausnopeuden arvot pienempiä öljyä käytettäessä. Ilman jäähtymistä saavutettiin siis suurin etsausnopeus ja nopeuden hitain lasku, mutta jäähtymyksellä oli positiivinen vaikutus uran muotoon. Ilman jäähtymistä etsatuissa urissa esiintyi pulloutumista, jota helium-kaasun ja öljyn käyttö pienensi selvästi. Toisaalta helium-jäähtymisen ja öljyn käyttäminen aiheutti materiaalin kerääntymistä etsatun uran pohjalle. Öljyn poisjätö näytti poistavan jäähtymisen vaikutukset molempiin asioihin.

Tuloksia voidaan käyttää tutkittaessa erilaisten etsausparametrien vaikutusta etsausprosessin kulkuun, jolloin parametreihin tehtyjen muutosten vaikutusta lopputuotteeseen on helpompi ennustaa. Reaktiivinen ionietsaus on kuitenkin monimutkainen prosessi, jonka kulkuun vaikuttaa moni eri asia. Siksi tässä tutkielmassa esitetyt tulokset ei voida välttämättä soveltaa etsausprosesseihin, joissa käytetään erilaista järjestelyä, kuten eri substraattimateriaalia tai eri kaasuja.

- [1] Z. Cui, *Nanofabrication Principles, Capabilities and Limits* (Springer, 2010).
- [2] P. Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, and A. Dotan, “The effects of nanostructure and composition on the hydrophobic properties of solid surfaces,” *Journal of Adhesion Science and Technology* **20**, 563–587 (2006).
- [3] Z. Ma, C. Jiang, W. Yuan, and Y. He, “Large-scale Patterning of Hydrophobic Silicon Nanostructure Arrays Fabricated by Dual Lithography and Deep Reactive Ion Etching,” *Nano-Micro Letters* **5**, 7–12 (2013).
- [4] S. Li, J. Li, K. Wang, C. Wang, J. Xu, H. Chen, X. Xia, and Q. Huo, “A Nanochannel Array-Based Electrochemical Device for Quantitative Label-free DNA Analysis,” *ACS Nano* **4**, 6417–6424 (2010).
- [5] Y. Cho, S. Lee, T. Fujii, and B. Kim, “Fabrication of silicon dioxide nanochannel arrays without nanolithography for manipulation of DNA molecule,” *Microelectronic Engineering* **85**, 1275–1277 (2008).
- [6] P. Couvreur, R. Gref, K. Andrieux, and C. Malvy, “Nanotechnologies for drug delivery: Application to cancer and autoimmune diseases,” *Progress in Solid State Chemistry* **34**, 231–235 (2006).
- [7] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication and Nanotechnology Volume 2* (CRC Press, 2012).

- [8] M. Rad, K. Ibrahim, and K. Mohamed, “Atomic force microscopy investigation of surface roughness generated between SiO₂ micro-pits in CHF₃/Ar plasma,” *Superlattices and microstructures* **51**, 597–605 (2012).
- [9] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, “One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications,” *Advanced Materials* **15**, 353–389 (2003).
- [10] J. Tersoff and D. R. Hamann, “Theory of the scanning tunneling microscope,” *Physical Review B* **31**, 805–813 (1985).
- [11] I. Yang, S. Silverman, J. Ferrera, K. Jackson, J. Carter, D. Antoniadis, and H. Smith, “Combining and matching optical, electron-beam, and x-ray lithographies in the fabrication of Si complementary metal-oxide-semiconductor circuits with 0.1 and sub-0.1 μm features,” *Journal of Vacuum Science & Technology B* **13**, 2741–2744 (1995).
- [12] R. Pease and S. Chou, “Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics,” *Proceedings of the IEEE* **96**, 248–270 (2008).
- [13] R. Yang, B. Lu, J. Wan, S. Xie, Y. Chen, E. Huq, X. Qu, and R. Liu, “Fabrication of micro/nano fluidic channels by nanoimprint lithography and bonding using SU-8,” *Microelectronic Engineering* **86**, 1379–1381 (2009).
- [14] C. Yang, S. Ryu, Y. Lim, and W. Yoo, “Self-assembly of Si nanostructures in SF₆/O₂ plasma,” *NANO* **3**, 169–173 (2008).
- [15] C. Huang, T. Wu, C. Cheng, and Y. Su, “Homogeneous ZnO nanostructure arrays on GaAs substrates by two-step chemical bath synthesis,” *Journal of Nanoparticle Research* **14** (2012).
- [16] K. Venkatakrisnan, S. Jariwala, and B. Tan, “Maskless fabrication of nano-fluidic channels by two-photon absorption (TPA) polymerization of SU-8 on glass substrate,” *Optics Express* **17**, 2756–2762 (2009).
- [17] C. Lim, M. Hong, A. Kumar, M. Rahman, and X. Liu, “Fabrication of concave micro lens array using laser patterning and isotropic etching,” *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **46**, 552–558 (2006).

- [18] Oxford Instrumentsin www.sivut, http://www.oxfordplasma.de/technols/rie_icp.htm (voimassa 14.7.2014).
- [19] M. Huff, “MEMS fabrication,” *Sensor Review* **22**, 18–33 (2002).
- [20] M. Bazylenko and M. Gross, “Reactive ion etching of silica structures for integrated optics applications,” *Journal of Vacuum Science & Technology A* **14**, 2994–3003 (1996).
- [21] G. Oehrlein, J. Rembetski, and E. Payne, “Study of sidewall passivation and microscopic silicon roughness phenomena in chlorine based reactive ion etching of silicon trenches,” *Journal of Vacuum Science & Technology B* **8**, 1199–1211 (1990).
- [22] G. Oehrlein, “Reactive-ion etching,” *Physics Today* **39**, 26–33 (1986).
- [23] K. Shim, H. Y. Yang, Y. Kil, H. D. Yang, J. Yang, W. Hong, S. Kang, T. Jeong, and T. Kim, “Nanoscale Dry Etching of Germanium by Using Inductively Coupled CF₄ Plasma,” *Electronic Materials Letters* **8**, 423–428 (2012).
- [24] R. Abdolvand and F. Ayazi, “An advanced reactive ion etching process for very high aspect-ratio sub-micron wide trenches in silicon,” *Sensors and Actuators A* **144**, 109–116 (2008).
- [25] Y. Lee, H. Kim, G. Yeom, J. Lee, M. Yoo, and T. Kim, “Deep reactive ion etching of sub-micrometer trenches with ultra high aspect ratio,” *Microelectric Engineering* **113**, 35–39 (2014).
- [26] F. Gao, S. Ylinen, M. Kainlauri, and M. Kapulainen, “Smooth silicon sidewall etching for waveguide structures using a modified Bosch process,” *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*. **13** (2014).
- [27] C. Jurgensen and E. Shaqfeh, “Factors Controlling the Etching Rate and Etching Profile in the O₂ Reactive Ion Etching Pattern Transfer Step in Multilevel Lithography,” *Polymer Engineering and Science* **29**, 878–881 (1989).
- [28] T. Wells, M. El-Gomati, and J. Wood, “Low temperature reactive ion etching of silicon with SF₆/O₂ plasmas,” *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 434–438 (1997).
- [29] H. Jansen, M. de Boer, and M. Elwenspoek, “The Black Silicon Method VI: High Aspect Ratio Trench Etching for MEMS Applications,” *IEEE Proceedings of Ninth International Workshop on Micro Electromechanical Systems* 250–257 (1996).

- [30] I. Rangelow and H. Löschner, “Reactive ion etching for microelectrical mechanical system fabrication,” *Journal of Vacuum Science & Technology B* **13**, 2394–2399 (1995).
- [31] Kentuckyn yliopiston www-sivut, <http://www.engr.uky.edu/~cense/equipment/ebeam.html> (voimassa 14.7.2014).

Erän 1 näytteistä mitatut arvot

TAULUKKO A.1

Erän 1 näytteiden etsausajat, kromin paksuudet, substraatin etsaussyvydet, leveydet ja substraatin etsausnopeudet periodin ollessa 200 nm.

| Näyte | Aika [min] | Kromi [nm] | Substraatti [nm] | Leveys [nm] | Nopeus [nm/min] |
|-------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|
| 1-1 | 2 | 31 | 84 | 93 | 42.2 |
| 1-2 | 4 | 33 | 169 | 76 | 42.2 |
| 1-3 | 6 | 45 | 273 | 46 - 71 | 45.5 |
| 1-4 | 8 | 30 | 349 | 41 - 73 | 43.7 |
| 1-5 | 10 | 43 | 409 | 30 - 76 | 40.9 |
| 1-6 | 12 | 30 | 480 | 35 - 78 | 40.0 |
| 1-7 | 14 | 28 | 550 | 45 - 98 | 39.3 |
| 1-8 | 16 | 31 | 599 | 26 - 76 | 37.5 |
| 1-9 | 18 | 40 | 648 | 33 - 94 | 36.0 |
| 1-10 | 20 | 35 | 692 | 50 - 106 | 34.6 |
| 1-11 | 22 | 30 | 745 | 26 - 83 | 33.9 |
| 1-12 | 24 | 24 | 832 | 84 - 83 | 34.7 |
| 1-13 | 0 | 48 | - | 76 - 116 | - |

TAULUKKO A.2

Erän 1 näytteiden etsausajat, kromin paksuudet, substraatin etsausvyvydet, leveydet ja substraatin etsausnopeudet periodin ollessa 500 nm.

| Näyte | Aika [min] | Kromi [nm] | Substraatti [nm] | Leveys [nm] | Nopeus [nm/min] |
|-------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|
| 1-1 | 2 | 40 | 88 | 212 | 43.9 |
| 1-2 | 4 | 41 | 189 | 187 | 47.2 |
| 1-3 | 6 | 48 | 273 | 187 - 204 | 45.5 |
| 1-4 | 8 | 43 | 361 | 172 - 189 | 45.1 |
| 1-5 | 10 | 40 | 457 | 162 - 202 | 45.7 |
| 1-6 | 12 | 38 | 461 | 167 - 199 | 38.4 |
| 1-7 | 14 | 30 | 614 | 189 - 225 | 43.9 |
| 1-8 | 16 | 33 | 696 | 147 - 195 | 43.5 |
| 1-9 | 18 | 50 | 765 | 162 - 225 | 42.5 |
| 1-10 | 20 | 36 | 823 | 205 - 265 | 41.2 |
| 1-11 | 22 | 25 | 937 | 152 - 220 | 42.6 |
| 1-12 | 24 | 31 | 997 | 184 - 265 | 41.6 |
| 1-13 | 0 | 56 | - | 217 | - |

Erän 2 näytteistä mitatut arvot

TAULUKKO B.1

Erän 2 näytteiden etsausajat, kromin paksuudet, substraatin etsaussyvydet, leveydet ja substraatin etsausnopeudet periodin ollessa 200 nm.

| Näyte | Aika [min] | Kromi [nm] | Substraatti [nm] | Leveys [nm] | Nopeus [nm/min] |
|-------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|
| 2-1 | 2 | 33 | 93 | 73 | 46.4 |
| 2-2 | 4 | 33 | 190 | 65 | 47.6 |
| 2-3 | 0 | 44 | - | 108 | - |
| 2-4 | 6 | 40 | 275 | 40 - 43 | 45.8 |
| 2-5 | 8 | 36 | 362 | 34 - 52 | 45.3 |
| 2-6 | 10 | 35 | 422 | 36 - 65 | 42.2 |
| 2-7 | 12 | 31 | 497 | 26 - 56 | 41.4 |
| 2-8 | 14 | 28 | 551 | 28 - 68 | 39.4 |
| 2-9 | 16 | 31 | 590 | 31 - 70 | 36.8 |
| 2-10 | 18 | 23 | 682 | 31 - 55 | 37.9 |
| 2-11 | 0 | - | - | - | - |
| 2-12 | 20 | 22 | 725 | 36 - 83 | 36.3 |

TAULUKKO B.2

Erän 2 näytteiden etsausajat, kromin paksuudet, substraatin etsaussyvyudet, leveydet ja substraatin etsausnopeudet periodin ollessa 500 nm.

| Näyte | Aika [min] | Kromi [nm] | Substraatti [nm] | Leveys [nm] | Nopeus [nm/min] |
|-------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|
| 2-1 | 2 | 47 | 103 | 208 | 51.6 |
| 2-2 | 4 | 41 | 189 | 225 | 47.1 |
| 2-3 | 0 | 55 | - | 227 | - |
| 2-4 | 6 | 48 | 308 | 147 - 192 | 51.3 |
| 2-5 | 8 | 43 | 364 | 159 - 176 | 45.5 |
| 2-6 | 10 | 46 | 426 | 182 - 199 | 45.3 |
| 2-7 | 12 | 41 | 507 | 139 - 181 | 42.2 |
| 2-8 | 14 | 45 | 589 | 169 - 197 | 42.1 |
| 2-9 | 16 | 40 | 705 | 156 - 189 | 44.1 |
| 2-10 | 18 | 32 | 766 | 156 - 186 | 42.6 |
| 2-11 | 0 | - | - | - | - |
| 2-12 | 20 | 35 | 851 | 162 - 200 | 42.6 |

Erän 3 näytteistä mitatut arvot

TAULUKKO C.1

Erän 3 näytteiden etsausajat sekä niistä otetuista kuvista määritetyt kromin paksuudet, substraatin etsaussyvyudet, leveydet ja substraatin etsausnopeudet periodin ollessa 200 nm.

| Näyte | Aika [min] | Kromi [nm] | Substraatti [nm] | Leveys [nm] | Nopeus [nm/min] |
|-------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|
| 3-1 | 2 | 36 | 121 | 51 | 60.1 |
| 3-2 | 4 | 36 | 216 | 55 | 53.9 |
| 3-3 | 6 | 32 | 300 | 42 - 56 | 50.0 |
| 3-4 | 8 | 34 | 373 | 35 - 56 | 46.6 |
| 3-5 | 10 | 35 | 436 | 31 - 78 | 43.6 |
| 3-6 | 12 | 37 | 513 | 26 - 71 | 42.7 |
| 3-7 | 14 | 30 | 560 | 22 - 72 | 40.0 |
| 3-8 | 16 | 30 | 615 | 30 - 83 | 38.4 |
| 3-9 | 18 | 29 | 643 | 32 - 91 | 35.7 |
| 3-10 | 20 | 27 | 699 | 14 - 81 | 35.0 |
| 3-11 | 22 | 24 | 710 | 37 - 83 | 32.3 |
| 3-12 | 0 | 55 | - | 80 | - |

TAULUKKO C.2

Erän 3 näytteiden etsausajat sekä niistä otetuista kuvista määritetyt kromin paksuudet, substraatin etsaussyvydet, leveydet ja substraatin etsausnopeudet periodin ollessa 500 nm.

| Näyte | Aika [min] | Kromi [nm] | Substraatti [nm] | Leveys [nm] | Nopeus [nm/min] |
|-------|------------|------------|------------------|-------------|-----------------|
| 3-1 | 2 | 37 | 122 | 194 | 61.1 |
| 3-2 | 4 | 43 | 205 | 179 | 51.3 |
| 3-3 | 6 | 37 | 306 | 179 - 183 | 51.1 |
| 3-4 | 8 | 46 | 385 | 167 - 182 | 48.1 |
| 3-5 | 10 | 41 | 453 | 167 - 195 | 45.3 |
| 3-6 | 12 | 42 | 559 | 166 - 209 | 46.6 |
| 3-7 | 14 | 34 | 649 | 166 - 216 | 46.4 |
| 3-8 | 16 | 34 | 736 | 158 - 199 | 46.0 |
| 3-9 | 18 | 43 | 776 | 149 - 211 | 43.1 |
| 3-10 | 20 | 33 | 844 | 142 - 213 | 42.2 |
| 3-11 | 22 | 34 | 878 | 170 - 236 | 39.9 |
| 3-12 | 0 | 46 | - | 264 | - |