# Lecture 6

## Microfabrication – Wafer-Level Processes (IV)

- Wafer-Level Processes

  - Thin-Film Deposition

    Electrodeposition

      Additives

      Gold, Nickel, Copper, Ni-Fe

      Electrodeposited Photoresists

      Electrodeposition Mechanisms

      DC and Pulsed Electroplating

    Spin Casting

    Sol-Gel Deposition

    Thin Film Stress

# Electrodeposition

- 간단한 실험장치로 막을 올릴 수 있는 기술.
- 막(금속)을 올리고 싶은 기판에 음의 전위를 가하고 상대편 전극(백금)에 양의 전위를 가한다.
- 도금액은 원하는 금속이온의 reducible form을 갖고 있다.
- 음의 전위를 갖는 표면에서 전자가 공급되며 금속이온은 표면에서 환원되고, 금속이 형성된다.
- Au, Ag, Cu, Ni, Pt, Pd, 기타 여러 금속들이 전해도금 된다.
- 환원과정

(1) One-step reduction (Copper sulfate solution)

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$$

(2) Two-step reduction (Gold cyanide solution)

a) Gold cyanide ion과 neutral, reducible species간에 평형을 이룸.

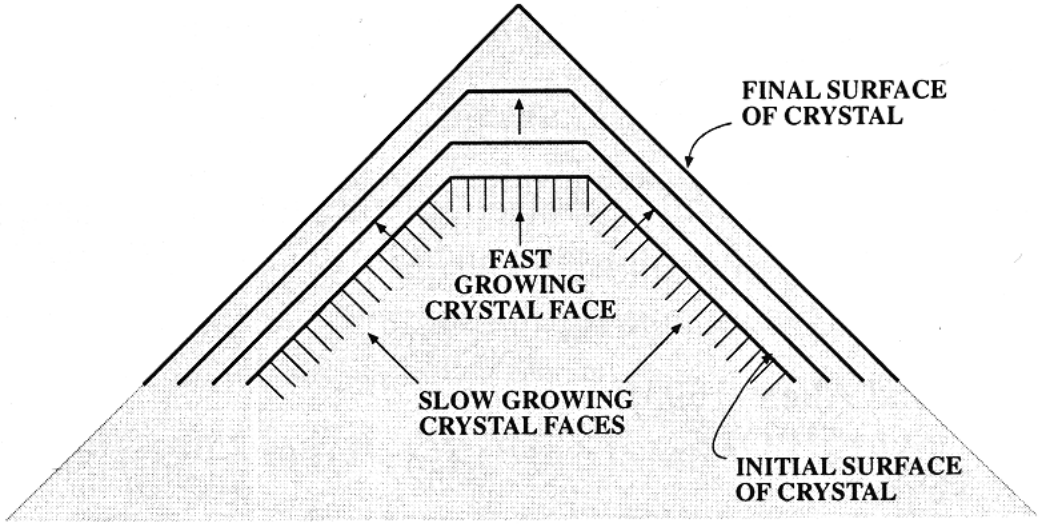
$$Au(CN)_2^{-} \leftrightarrow AuCN + CN^{-}$$

b) A slow charge transfer reaction.

$$AuCN + e^{-} \rightarrow Au(s) + CN^{-}$$

# Additives

- 전해도금에서도 비등방성 습식 식각과 마찬가지로 빠른 성장을 보이는 면은 시간이 지남에 따라 사라진다.




- Morphology : 전류 밀도의 크기나 첨가제에 의해 영향을 받는다.
- Grain refiners, hardeners, brighteners : 입자를 곱게 하고 경도를 증가시키고, 광택을 나게 한다.
- Conducting salts : 반응과는 무관하나, 용액의 전도도를 올려서 용액에서의 전압강하를 줄이고 기판 계면에서 전압강하를 증가시킨다.
- Surfactants : 두께 및 morphology의 균일성 증가.

# Gold, Nickel and Copper

- Gold (Andricacos, et al. (1977))

| | |
|---|---|
| Potassium gold cyanide (dicyanoaurate) ($KAu(CN)_2$) | 20 g/l |
| Potassium citrate ($K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$) | 150 g/l |
| Potassium phosphate (dibasic) ($HK_2O_4P$) | 40 g/l |

(used with a current density of 100 $mA/cm^2$)

- Nickel (Andricacos, et al. (1977))

| | |
|---|---|
| Nickel sulfate ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) | 330 g/l |
| Nickel chloride ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) | 45 g/l |
| Boric acid ($H_3BO_3$) | 38 g/l |

(used at 60 $^oC$ with a current density of 100 $mA/cm^2$)

- Copper (Frazier and Allen (1993))

| | |
|---|---|
| Copper sulfate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) | 120 g/l |
| Sulfuric acid ($H_2SO_4$) | 100 g/l |

(used with a current density of 10 $mA/cm^2$)

# Nickel - Iron

- A. B. Frazier, J MEMS, Vol.2, No.2, pp.87-94, 1993.

| | |
|---|---|
| - Nickel sulfate ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) | 200 g/l |
| Nickel chloride ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) | 5 g/l |
| Ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) | 8 g/l |
| Boric acid ($H_3BO_3$) | 25 g/l |
| Sodium saccharin ($C_7H_4NNaO_3S \cdot 2H_2O$) | 3 g/l |

Sulfuric acid ($H_2SO_4$) to bring the pH to 2.5

(used with a current density of 5 to 10 $mA/cm^2$)

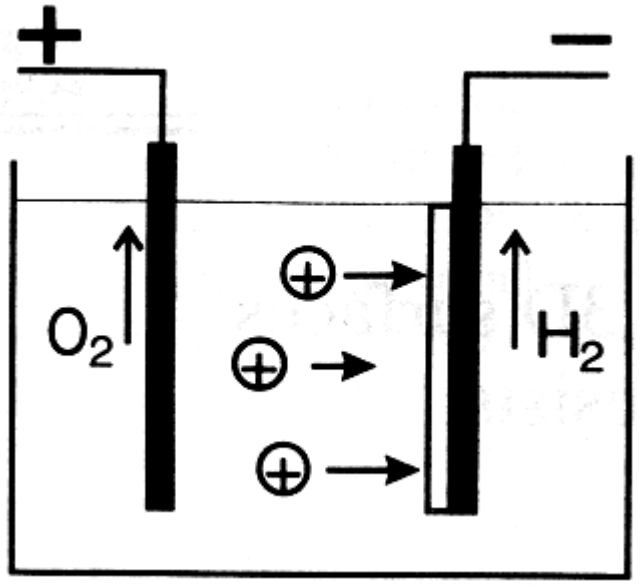
- 양극으로 99.9 % nickel foil 사용 (7 cm× 10 cm).
- 상온에서 10 $mA/cm^2$ 의 전류밀도.
- 0.2 ~ 0.3 μm/min의 증착율.

(Note that other Ni-Fe, or Permalloy™ electroplating references include Liu, et al. (1995), Castellani, et al. (1978), Anderson and Grove (1981), Komaki (1993), and Grande and Talbot (1993).)

# Electrodeposited Photoresists

- P. Kersten, Sensors and Actuators, A51, pp.51-54, 1995.

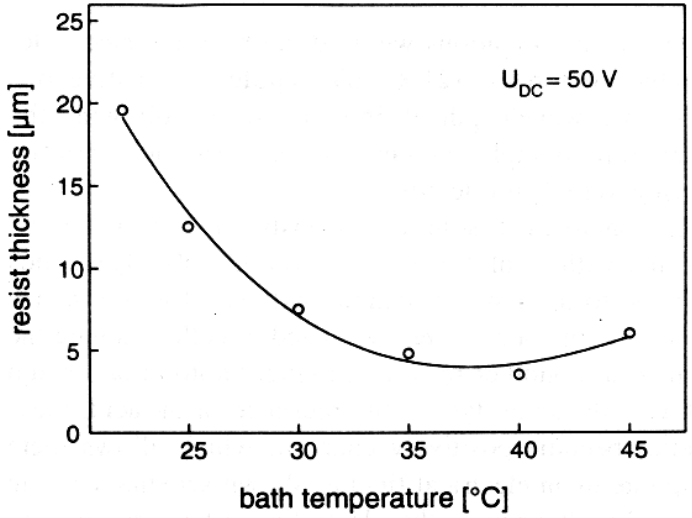
- Negative electrodepositable photoresist (2100 ED Shipley) 사용, 365 nm에 반응.
- Photoresist : water-based emulsion with a solid content of around 10 %.
- Solid : stable organic particles, 100 nm in size and soluble in water.
- Micelle : a polymer, a monomer for crosslinking, photoinitiators and contrast-enhancing dye.
- 산에서 micelles는 양전하를 띄게 되어 음극으로 몰려간다.
- 전기분해가 일어나고 음극 주변에는 알카리성이 된다.
- Micelles는 산에서만 안정하므로 음극 주변에서는 알카리성에 의해서 불안정하게 되고 polymer는 음극에 덮히기 시작한다.
- Photoresist가 표면에 전부 덮이면 표면이 절연되어 deposition이 멈춘다.



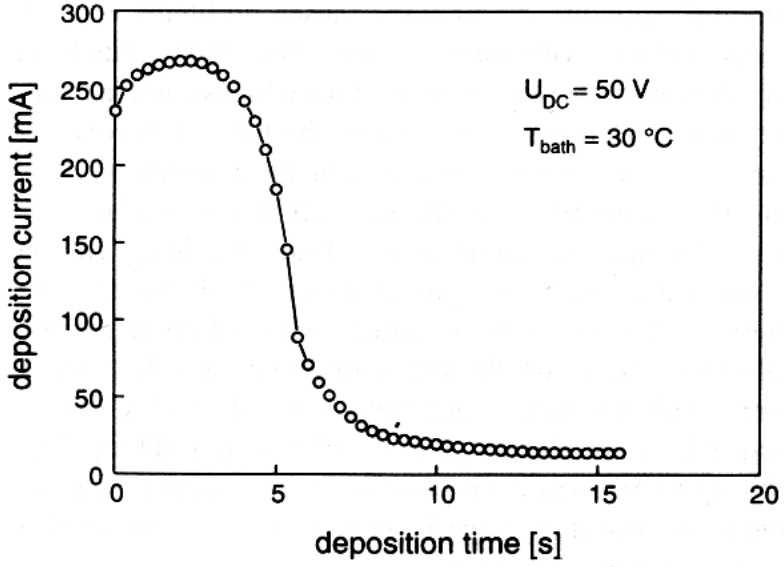

Schematic drawing of the electrodeposition of photoresist.

# Experimental Set-up

- Continuous ultrafiltration이 권장됨.
- Polyethylene beaker에 resist를 담그고 물 중탕으로 데운다.
- 양극으로 stainless steel을 사용하고 기판을 75 mm 떨어뜨려 놓는다.
- 진동을 계속 가해서 기포를 제거한다.
- Photoresist 두께는 bath temperature와 인가 전압에 따라 결정.
- 40 ºC에서 4 μm 정도 두께를 얻는다.
- 50 V에서 처음에는 260 mA가 흐르다가 10초 후에는 20 mA로 줄어서 deposition이 멈춘다.



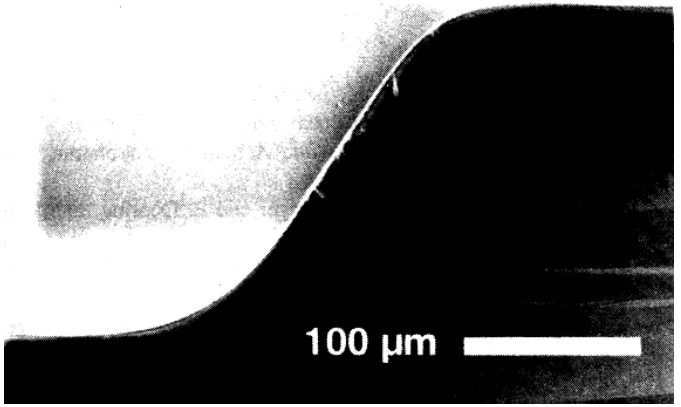

Photoresist thickness versus emulsion bath temperature.



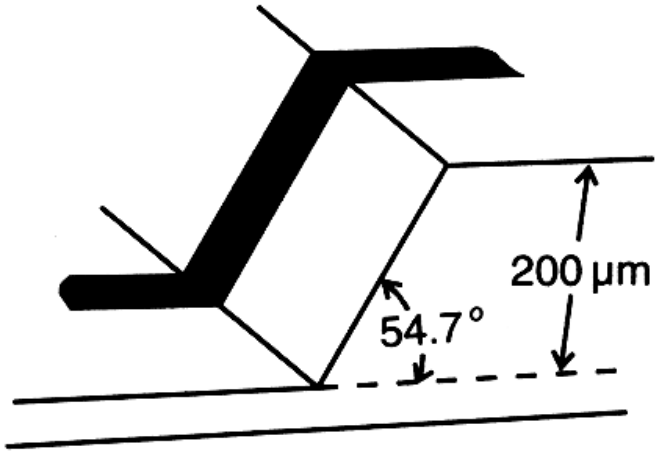

Deposition current versus time during the deposition process

# Experimental Results

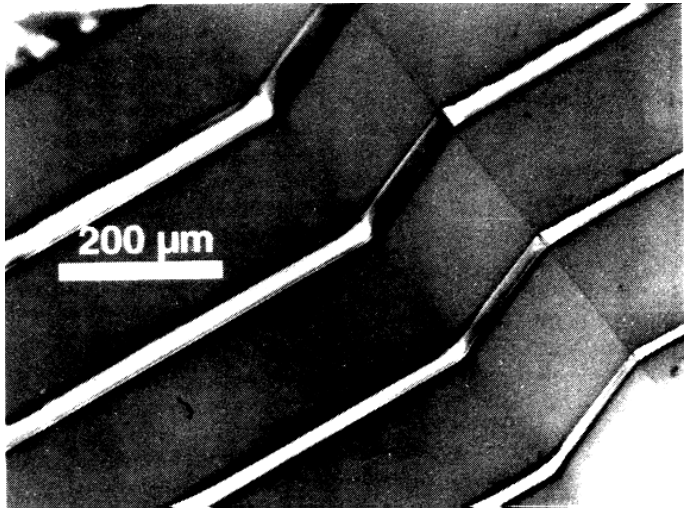
- Prebake : convection oven 50 ºC에서 15분.
- 200 μm 단차가 있는 경우 최소 선폭으로 13 μm가 얻어진다.
- Developer : 40 ºC에서 Shipley 2005 사용.
  7 μm 두께 현상에 1분 걸림.




Cross-section of the as-deposited photoresist.



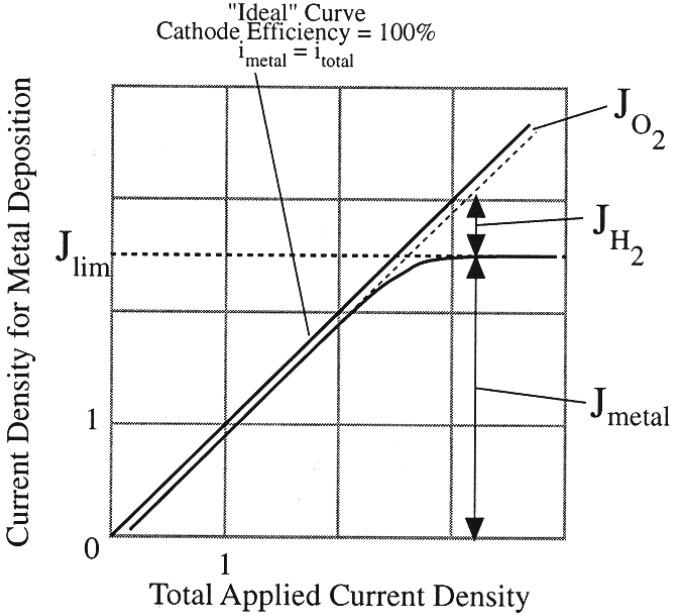

Schematic drawing of the test samples.




SEM image of the test sample after development.

# Electrodeposition Mechanisms

- **Electrochemical mechanism**은 포화하는 **J-V** 특성으로 표현된다.
- 어떤 인가 전압 이상에서는 금속을 도금하는 전류는 $\mathbf{J_{lim}}$에서 포화한다.
- 이 이상으로 전압을 증가 시켜 전류를 크게 하더라도 여분의 전류는 물의 전기분해 등의 바람직하지 못한 반응만을 일으킨다.
- 이런 과다한 전위를 **overpotential**이라 한다.
- **Overpotential**이 크면, 다공질 또는 "검은" 금속이 형성된다.
- 따라서, 주어진 온도에 적절한 전류 밀도의 크기가 결정되며, 증착율의 대소에 따라 전류 밀도의 크기가 결정되는 것만이 아니라 금속의 **morphology**도 고려해야 한다.

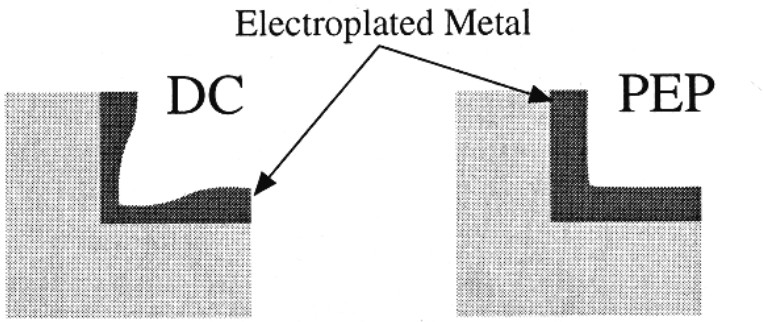



*Normalized plot showing that of the total applied current density, only a fraction (this fraction, expressed as a percentage, is referred to as the "cathode efficiency") is available for metal ion reduction, with the balance being consumed by unwanted reactions such as water hydrolysis. Modified after Andricacos, et. Al. (1977).*

# DC and Pulsed Electroplating

- DC electroplating : DC 전압원이나 정전류원을 사용.
- Pulsed electroplating : 전류를 정해진 duty cycle에 따라 on/off로 흘려 줌.
- Gold의 경우 : 1 kHz의 pulse frequency로 10 % duty cycle 사용.
- DC의 경우와 같은 증착율을 얻기 위해서 peak 전류가 큼.
- Pulse 사이의 시간에 cathode 근방의 반응제가 재충전됨.
  계면에서의 반응제 농도를 증가.
- Pulsed electroplating의 장점.

(1) DC 전류는 존재하는 금속 입자 위에 성장을 촉진하지만, pulse 전류는 새 입자의 nucleation을 촉진 (더 고운 입자가 만들어진다).




*Illusion of increased throwing power of pulsed electroplating.*

(2) Duty cycle을 조절함으로써 stress 조절이 가능.

(3) Pulsed electroplating으로 crystal orientation 조절이 가능해서 막의 전기적이거나 마모 성능을 향상시킨다.

(4) 모서리 등의 두께가 다를 수 있는 곳의 두께를 균일하게 한다.

# Pulsed Electroplating and Agitation

## Pulsed electroplating의 단점

(1) 가스나 organic contaminant를 포함할 수 있다.

(2) 이론적으로 전류 분포가 덜 균일하다.

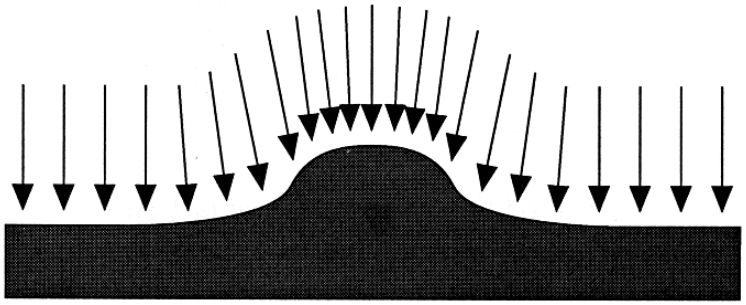
그러나 agitation에 의해서 이것은 역전이 된다.

## Agitation

- 균일성을 좋게 하고 최대 전류를 증가시킨다.
- 반응제를 cathode 근처로 공급.
- Diffusion-limited effect (“Black” metal layer)가 보이는 경우 유효하다.
- Propeller-type agitation이 이용되기도 한다.

# "Black" Metal Films

- 전류밀도가 아주 커서 반응제가 cathode근처에서 큰 농도 기울기를 보이면 나뭇가지 같은 성장이 일어난다.
- 크게 성장된 결정에 높은 전기장이 걸리고 거기에 다시 도금이 된다.
- 전류밀도가 더욱 증가하면 나뭇가지 구조의 금속은 더욱 고와지고 porous하게 되며 검은 색으로 보인다.
- "Platinum black"은 microelectrode에 도금되고 전기적인 신호를 기록하는 데 쓰인다.
- Microelectrode의 표면적을 늘리고 전기적인 impedance를 1/100로 줄인다.
- 여러 "black" film은 적외선 센서의 적외선 흡수체로 쓰이는 데, 그 이유는 효율적으로 incident radiation을 열로 전환하기 때문이다.



*Illusion of preferential electroplating at high field points. After Bockris and Reddy(1970).*

- Typical platinum black solution with 30 mA/cm$^2$.

| | |
|---|---|
| Chloroplatinic acid ($H_2PtCl_6$ (anhydrous)) | 2 g |
| Lead acetate ($Pb(CH_2COOH)_2$ $3H_2O$) | 16 mg |
| Water | 58 ml |

- "Black" metal film은 낮은 압력의 질소나 아르곤 분위기에서 증착에 의해서도 형성된다. 10 Torr의 압력에서 금속원자는 background gas에 의해 산란하고 서로 엉겨서 porous "snow-like"층을 형성한다.

# Spin Casting

- The material to be deposited, typically a polymer or chemical precursor to a polymer, is dissolved in a suitable solvent.
- Solution is applied to the wafer, and the wafer is spun at high speed.
- Centrifugal forces, in combination with the surface tension of the solution and the viscosity of the solution, spread the film to a uniform thickness.
- The spinning also allows for some of the solvent to evaporate, which increases the film viscosity.
- After spinning, baking in an oven is used to remove the remaining solvent and, depending on the material, to perform further chemical reactions.

(continued)

# Spin Casting

- Spinning is the standard method for depositing photoresist, a photosensitive polymer layer used in photolithography.
- It can also be used to deposit polyimide films, which are insulating polymers that can withstand temperatures to about 400 $^{o}$C.
- Polyimide: 내열성 고분자
- The deposited polymer is a polyamic acid.
- The post-spinning bake removes solvent and also converts the amic acid to an imide, with the loss of a water molecule.
- Some polyimides are also photosensitive, and can be patterned lithographically and then used as molds for plating of HARM (High Aspect Ratio MEMS)structures.

# Sol-Gel Deposition

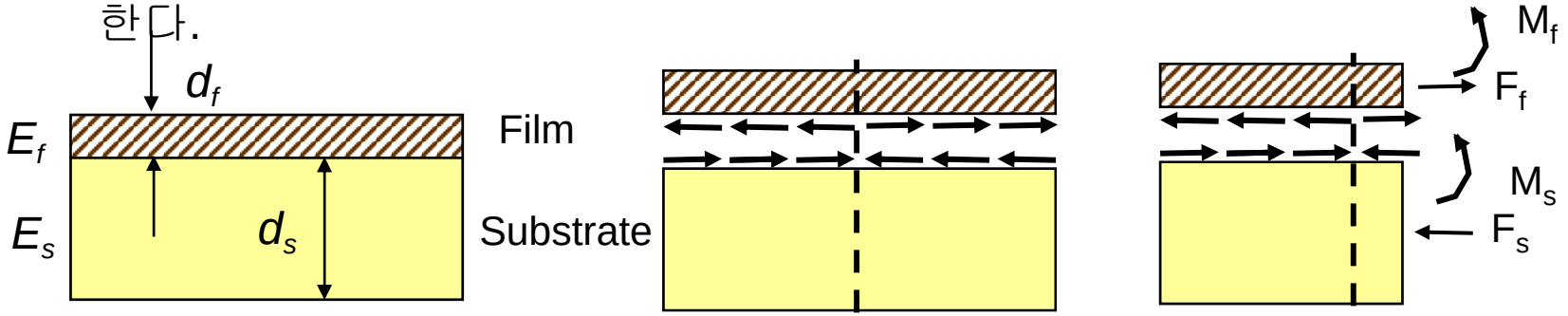
- Sol: 액체를 분산매로 하고 고체를 분산 입자로 하는 colloid.
- 분산입자의 크기: 1 – 500 nm.
- Gel: Sol 이 젤리 상태로 고화(固化)한 것
- Some materials, especially various oxides, can be formed form the sintering of a deposited gel layer that contains a suitable precursor.
- An example is a partially polymerized gel of organosiloxane compounds that can be dissolved in a solvent and spin-cast onto the wafer.
- Subsequent baking crosslinks the siloxane with the removal of the volatile organic moiety, and further densifies the siloxane into silicon dioxide.
- Spin-on glasses are examples of silicon dixoide deposited in this manner.
- PZT(lead zirconate titanate) can be deposited by this method.

# Thin Film Stress

- A major problem with deposited thin films is the control of the state of mechanical stress.
- It is sufficient to state that virtually all deposited thin films have some degree of in-plane stress and that the stress distribution is sensitive to processing conditions, and to subsequent thermal history such as post-deposition anneals.
- Thermally grown silicon dioxide also is stressed.
- Thin-film stresses can lead to curvature of the wafer itself and to warpage and bending of suspended structures.

# Stony Formula

- 1909년 Stony 에 의해 막의 스트레스에 대한 해석적인 접근이 있었음.
- Stony가 제시한 막의 스트레스에 관한 해석에 있어 가장 기본적인 개념은 기판과 그 위에 형성된 막의 구조가 갖는 내부 응력이 외 부 변형으로 나타나므로, 변형의 정도(곡률의 변화)를 측정하므로서 역으로 그 응력을 계산해 낸다는 것이다.
- 이중 층 기판과 막의 구조에서는 계면에서 격자간 어긋남이나 서로 다른 열팽창률, 막 성장의 메커니즘 등으로 인해 부정합력(mismatch force)가 발생한다.




(continued)

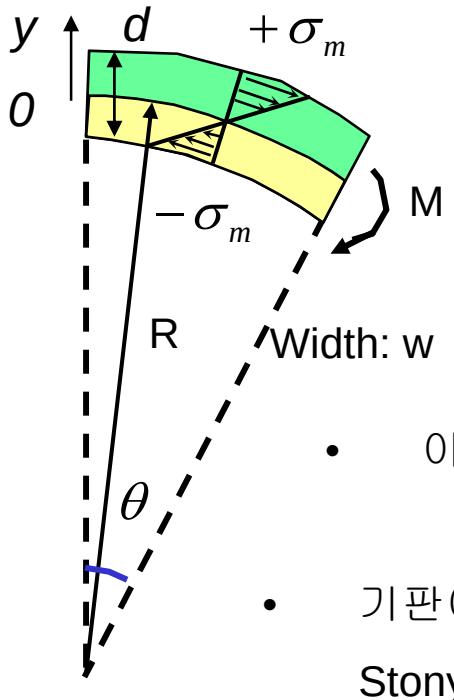
# Stony Formula

- 기판의 휨에 영향을 미치는 모멘트의 식

$$((d_f + d_s)/2)F_f = M_f + M_s$$

- 스트레스가 힘의 중심으로부터 선형적으로 존재한다고 하면,

$$\sigma_m = E\left\{\frac{(R \pm d/2)\theta - R\theta}{R\theta}\right\} = \pm\frac{Ed}{2R}$$




- 이러한 스트레스에 해당하는 빔의 휨 모멘트는

$$M = 2\int_0^{d/2} \sigma_m w\left(\frac{y}{d/2}\right) y dy = \frac{\sigma_m d^2 w}{6} = \frac{Ed^3 w}{12R}$$

- 이 식을 각 층에 적용하면

$$M_f = E_f d_f^{\,3} w/12R\ , \qquad M_s = E_s d_s^{\,3} w/12R$$

- 이 식을 제일 위의 식에 대입하고,

$$((d_f + d_s)/2)F_f = \left[E_f d_f^3 + E_s d_s^3\right] w/12R$$

- 기판이 막보다 아주 두껍다고 하면 $\sigma_f = \frac{F_f}{d_f w} = \frac{1}{6R}\frac{E_s d_s^2}{d_f}$

Stony formula 가 얻어진다.