

Příprava a charakterizace strukturovaných povrchů na bázi křemíku

Bc. Jan Kotěna

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Kotěna**
Osobní číslo: **T12501**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace strukturovaných povrchů na bázi křemíku**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Na základě získaných informací z literatury a dosavadních experimentálních poznatků optimalizujte postup přípravy různě strukturovaných povrchů na bázi křemíku.
3. Připravené povrchy charakterizujte pomocí dostupných technik (AFM, SEM) z hlediska jejich topografie a čistoty.
4. Získané poznatky přehledně prezentujte v experimentální a závěrečné části práce a kriticky zhodnoťte z hlediska rozhodujících faktorů determinujících proces přípravy definovaných povrchů s nerovností v řádech nano až mikrometrů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Werner Kern and K.A.Reinhardt. Handbook of silicon wafer cleaning technology, 2nd Ed., ISBN: 978-0-8155-1554-8, 2008
2. W. Cho, W. Chin, C. Chuo. Effects of alcoholic moderators on anisotropic etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions. Sensors and actuators A 116 (2004), 357-368
3. Lukáš Válek and Jan Šik (2012). Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation, Dr. Nikolai Kolesnikov (Ed.), ISBN: 978-953-307-610-2, InTech, DOI: 10.5772/29816
4. R.B. Herring, L.P. Hunt. Handbook of semiconductor silicon technology, edited by W.C. O'Mara, Noyes Publications, New Jersey 1990.
5. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgartel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I: Orientation dependence and behavior of passivation layers", J. Electrochem. Soc., vol. 137, no. 11, pp.3612 -3626 1990

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

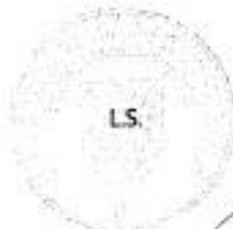
7. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

30. května 2014

Ve Zlíně dne 7. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této práce byl vývoj a optimalizace nového postupu přípravy strukturovaných povrchů na bázi křemíku metodou anizotropního leptání v teplotních spádech. Tyto povrchy byly následně charakterizovány metodami pro zobrazení topografie povrchu – mikroskopií atomárních sil (AFM) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Byl zkoumán vliv čistoty povrchu, složení leptacího činidla, času leptání, objemu leptacího média, teploty a teplotních spádů. Z výsledků vyplynulo, že volbou optimálních parametrů leptacího procesu a s použitím speciálně upraveného zařízení pro leptání křemíkových waferů lze připravit různě strukturované povrchy s rozdílnou homogenitou pokrytí a velikostí jednotlivých strukturních útvarů.

Klíčová slova: teplotní spád, křemík, anizotropní leptání, KOH, AFM, SEM, prvková analýza

ABSTRACT

The goal of this work was the development and optimization of a novel process for the preparation of structured silicon-based surfaces using anisotropic etching in a temperature gradient. These surfaces were further characterized using surface displaying methods – atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of etching solvent composition, etch time, etching solvent volume, temperature, temperature gradient and surface purity were studied. The experimental results show that by choosing optimal etching parameters and when using modified machine made for Si wafer etching one can prepare differently structured surfaces which differ in homogenous coverage of etched area and in size of structural elements.

Keywords: temperature gradient, silicon, anisotropic etching, KOH, AFM, SEM, element analysis

Tímto děkuji Ing. Antonínu Minaříkovi, PhD, za podnětné připomínky, rady a doporučení při zpracování této práce.

„Everybody is a genius. But if you judge a fish by its ability to climb a tree, it will live its whole life believing that it is stupid.“

- Albert Einstein

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor. Dále prohlašuji, že tištěná verze práce je shodná s elektronickou.

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 KŘEMÍK JAKO MATERIÁL	13
1.1 HUTNÍ KŘEMÍK	13
1.2 KŘEMÍK PRO POLOVODIČOVOU TECHNOLOGII	13
1.3 CZOCHRALSKÉHO METODA	14
1.4 VÝROBA KŘEMÍKOVÉHO WAFERU	15
1.4.1 Opracování ingotu	16
1.4.2 Diamantový brusný kotouč	17
1.5 KRYSTALOGRAFICKÁ STRUKTURA	17
1.6 ÚPRAVA WAFERŮ	19
1.6.1 Mechanické zaoblení hran waferu	19
1.6.2 Mechanické ohlazení povrchu	19
1.6.3 Leptání povrchu chemickým činidlem	20
1.6.4 Mechanicko-chemické leštění	20
1.7 PŘÍPRAVA ULTRA-ČISTÉHO POVRCHU	21
1.7.1 Původ nečistot	21
1.7.2 Ovlivnění procesů nečistotami	21
1.7.3 Metody čištění za mokra (chemická podstata)	22
1.7.3.1 Roztoky kyseliny sírové a peroxidu	22
1.7.3.2 Roztoky NH ₄ OH a peroxidu	23
1.7.3.3 Roztoky kyseliny chlorovodíkové (HCl) a peroxidu	23
1.7.3.4 Roztoky kyseliny fluorovodíkové (HF)	23
1.7.3.5 Stárnutí roztoků	24
1.7.4 Omytí a sušení	24
1.7.4.1 Omytí waferu	24
1.7.4.2 Ponoření v DI (deionizované) vodě	25
1.7.4.3 Kaskádové omytí	25
1.7.4.4 Rotační omytí	25
1.7.4.5 Rotační sušení	26
1.7.4.6 Sušení pomocí par izopropylalkoholu (IPA)	26
1.7.4.7 Sušení pomocí gradientu povrchového napětí	27
1.7.5 Metody čištění za sucha (fyzikální podstata)	27
1.7.5.1 Páry HF	27
1.7.5.2 Ozon + UV záření	27
2 ZÁKLADY LEPTÁNÍ	28
2.1 METODY LEPTÁNÍ ZA SUCHA	29
2.1.1 Leptání plazmatem	29
2.2 METODY LEPTÁNÍ ZA MOKRA	29
2.2.1 Alkalické roztoky	30
2.2.2 Chemická reakce s povrchem	30
2.3 VLIVY NA PRŮBĚH LEPTACÍHO PROCESU	31
2.3.1 Krystalografická struktura křemíku	31
2.3.2 Anizotropní faktor	32

2.3.3	Teplota	34
2.3.4	Složení leptacího činidla	34
2.3.5	Vliv alkoholového mediátoru.....	36
3	VYUŽITÍ STRUKTUROVANÝCH POVRCHŮ.....	38
3.1	FOTOVOLTAICKÉ ČLÁNKY.....	38
3.2	MIKROELEKTROMECHANICKÉ SYSTÉMY (MEMS)	40
3.2.1	Mikrojehly pro medicínské aplikace	40
II	PRAKTICKÁ ČÁST	42
4	ÚVOD DO ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY PRAKTICKÉ ČÁSTI	43
4.1	MATERIÁLY A METODY	44
4.1.1	Materiál.....	44
4.1.2	Použité chemikálie.....	44
4.1.3	SEM.....	45
4.1.4	Teplotní čidlo TESTO 735.....	45
4.1.5	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	46
4.1.6	Laboratorní zařízení pro leptání křemíkových destiček	46
4.1.7	Způsob analýzy povrchových reliéfů a zrn	48
4.1.8	Teplotní analýza pracovní soustavy	49
5	ČIŠTĚNÍ A PŘÍPRAVA VZORKŮ	50
6	VLIV KONCENTRACE LEPTACÍHO ČINIDLA (KOH).....	51
6.1	SROVNÁNÍ NELEPTANÝCH A LEPTANÝCH VZORKŮ SI – KONTROLNÍ EXPERIMENT.....	51
6.2	LEPTÁNÍ BEZ PŘÍDAVKU IZOPROPYLALKOHOLU (IPA).....	52
6.3	LEPTÁNÍ S PŘÍDAVKEM IZOPROPYLALKOHOLU (IPA)	57
6.3.1	Srovnání vlivu IPA pro stejnou koncentraci KOH v leptacím roztoku	61
6.4	SOUHRN ZÍSKANÝCH POZNATKŮ PRO VLIV KONCENTRACE KOH A PŘÍDAVKU IPA V LEPTACÍM ROZTOKU	63
7	VLIV OBSAHU IZOPROPYLALKOHOLU	64
7.1	SROVNÁNÍ VLIVU PŘÍDAVKU IPA PRO KONCENTRACI 0,63 HM.% KOH V ROZTOKU	64
7.2	SROVNÁNÍ VLIVU PŘÍDAVKU IPA PRO KONCENTRACI 2,5 HM.% KOH V ROZTOKU	67
8	VLIV ČASU LEPTÁNÍ.....	70
8.1	VLIV ČASU NA PRŮBĚH LEPTÁNÍ POMOCÍ ROZTOKU BEZ PŘÍTOMNOSTI IPA	70
8.2	VLIV ČASU NA PRŮBĚH LEPTÁNÍ POMOCÍ ROZTOKU S OBSAHEM PŘIDANÉHO IPA	73
9	VLIV TEPLOTNÍHO SPÁDU	76
9.1	SROVNÁNÍ SVĚTLÝCH A TMAVÝCH OBLASTÍ	82
10	VLIV OBJEMU DÁVKOVANÉHO LEPTACÍHO ČINIDLA.....	83
11	LEPTACÍ SYSTÉMY S 20 HM.% KOH.....	85
11.1	PROFILOVÁ ANALÝZA.....	86
11.1.1	Neleptaný křemík – kontrolní experiment	86
11.1.2	Leptané křemíkové povrchy při nastaveném teplotním spádu 30-80 °C.....	87
11.1.3	Leptané křemíkové povrchy při nastaveném teplotním spádu 70-80 °C.....	88

11.1.4 SEM snímky.....	89
11.1.5 Analýza okrajů leptané oblasti	90
12 PRVKOVÁ ANALÝZA POVRCHU.....	91
ZÁVĚR.....	94
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	96
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	100
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	101
SEZNAM TABULEK	107

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá novým postupem anizotropního leptání křemíkových desiček (100) za použití teplotních spádů. Dosavadní technická řešení mikrofabrikace křemíku využívají míchací element, který se stará o cirkulaci leptacího činidla nad povrchem křemíku. Pro dosažení optimálních výsledků je potřeba vysokých teplot a koncentrovaných leptacích činidel.

Nový postup leptání řešený v této práci využívá teplotního spádu k nucenému pohybu kapaliny, čímž odstraňuje několik nevýhod klasického technického řešení. Není třeba užití žádného míchacího elementu, přístroj pracuje i s velmi nízkými koncentracemi leptacího činidla a díky teplotnímu spádu je možné ovlivňovat konečnou topografii povrchu.

Teoretická část této práce se plně věnuje křemíku – od křemenného písku až po výrobu křemíkových waferů. Čtenáře tímto seznamuje s technickým pozadím leštění a úpravy konečného povrchu waferu. V další části je podrobně rozebrán vliv nečistot a možnosti neutralizace jejich vlivu, což jsou informace dále plně využité v praktické části diplomové práce. Největší pozornost je věnována teoretickému pozadí samotného leptacího procesu – od počátku až po současné možnosti. Jsou zde představeny vlivy jednotlivých složek leptacího činidla včetně vlivu teploty soustavy.

Praktická část se soustředí přímo na leptací proces. Cílem přitom byla optimalizace leptacího procesu ve smyslu minimalizace vstupů. V této práci jsou představeny vlivy různých leptacích podmínek. Experimentální výsledky jsou poté analyzovány pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) a skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). U relevantních srovnání byla provedena obrazová analýza AFM skenů.

Přínos této práce spočívá v optimalizaci nového postupu anizotropního leptání.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KŘEMÍK JAKO MATERIÁL

Křemík je prvek čtvrté skupiny periodické soustavy prvků patřící mezi polokovy s velmi širokým spektrem použití - jako sloučenina s kyslíkem pro výrobu skla a zejména v čisté podobě pro výrobu polovodičových součástek. V Zemské kůře je křemík zastoupen z 28 %, nejvíce ve formě křemičitanů. Křemenný písek (SiO_2) je hlavní vstupní surovinou pro výrobu polovodičových součástek. Před použitím je však třeba jej upravit do čisté monokrystalické podoby. Pod pojmem „křemíkový wafer“ se rozumí tenký plátek monokrystalu křemíku.

1.1 Hutní křemík

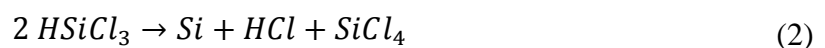
Vytěžený křemenný písek je nejprve nutné chemicky redukovat na čistý křemík dle rovnice (1):



Křemenný písek zde reaguje s uhlíkem za vysokých teplot v hutní peci, odtud název hutní křemík. Ačkoliv má takto vyrobený křemík vysokou čistotu, pro výrobu polovodičových součástek je nevhodný, neboť i nepatrné množství nečistot výrazně ovlivňuje výsledné vlastnosti polovodičových součástek. [1, 2]

1.2 Křemík pro polovodičovou technologii

Aby se docílilo ještě vyšší čistoty křemíku, používají se zpravidla chemické metody, mezi které patří i Siemensova metoda. Podstatou výrobního postupu je skutečnost, že křemík je převeden na těkavou sloučeninu (v našem případě trichlorsilan – HSiCl_3). Dalším krokem je destilace, u těkavých sloučenin se dá jednoduše použít na oddělení nečistot. Poté je trichlorsilan, smíchaný s vodíkem, vystaven vysokým teplotám ($1150\text{ }^\circ\text{C}$) a kontaktu s polykrystalickými křemíkovými tyčemi. Na tyčích dojde k redukci molekul trichlorsilanu a čistý křemík se usazuje na povrchu tyčí dle rovnice (2). Vedlejším produktem je kyselina chlorovodíková (HCl). [1, 2, 3]



HCl je třeba odebírat, aby neprobíhala zpětná reakce zpomalující celý proces.

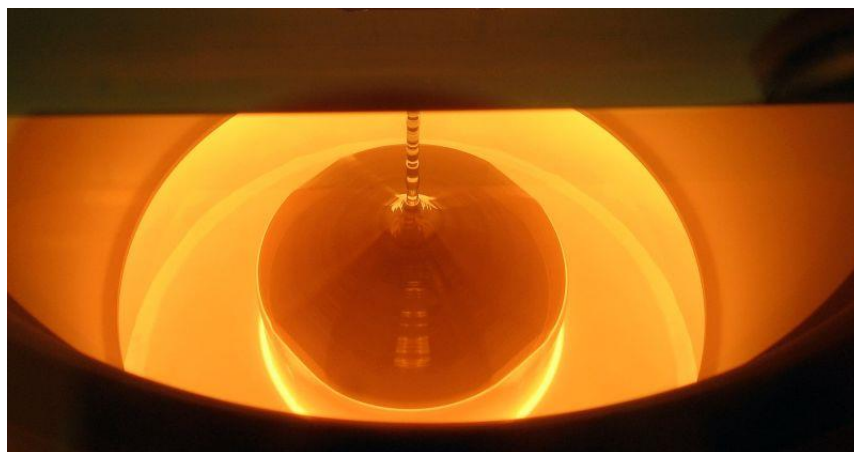
Siemensova metoda je jednou z nejpoužívanějších metod pro výrobu polykrystalického křemíku. Její nevýhodou je fakt, že nejde o kontinuální proces. Také je náročná na udržování teplot, protože křemík má teplotu tání kolem 1400 °C. [1, 4]

Vysoce čistý polykrystalický křemík je stále nepoužitelný pro mikroelektronický průmysl. Je totiž tvořen mnoha zrny krystalů, jejichž okraje fungují jako bariéry pro pohyb elektronů. Pro optimální elektrické vlastnosti je tudíž nutné tento křemík rekrytalizovat do jediné uspořádané mřížky. [4]

1.3 Czochralského metoda

Jedná se o metodu výroby monokrystalů různých polovodičových prvků nebo kovů. Je pojmenována po svém tvůrci, polském vědci Janu Czochralski. Pro další použití těchto monokrystalů je nutná vysoká čistota vstupních surovin (čistota 9N = 99,9999999 %). Vstupní materiál se nechá roztavit ve speciálním křemenném kelímku, který odolá vysokým teplotám a zároveň je inertní. Nutná je také inertní argonová atmosféra (nebo vakuum), aby roztavený křemík nereagoval s ovzduším, zejména s kyslíkem. [1, 5]

V další fázi se přivede do styku s roztaveným křemíkem matečný krystal, který je připevněný na tažném mechanismu (*Obrázek 1*). Toto zařízení zajišťuje konstantní rychlost vytahování a zároveň i rotaci, čímž dochází k jemnému míchání taveniny. Při vytahování dochází ke krystalizaci vlivem ochlazování taveniny. Výsledný blok čistého křemíku se nazývá ingot. [2]



Obrázek 1 – Princip Czochralského metody – vytahování monokrystalu z taveniny. [6]

1.4 Výroba křemíkového waferu

Křemíkový ingot je nutno opracovat na daný kruhový průměr vznikajícího waferu a následně rozřezat na menší díly a všechny otestovat, aby jejich vlastnosti (například elektrický odpor či obsah nečistot) nepřekračovaly povolenou mez. Toto testování se obvykle provádí odříznutím tzv. testovacího waferu z ingotového bloku. K samotnému rozřezání kusů ingotu na wafery je potřeba použít speciální kotouč (Obrázek 2), díky kterému je možné dosáhnout velmi jemné tloušťky řezaných dílů. [1, 7]



Obrázek 2 – Kruhový kotouč určený k odřezání plátek z ingotu. [6]

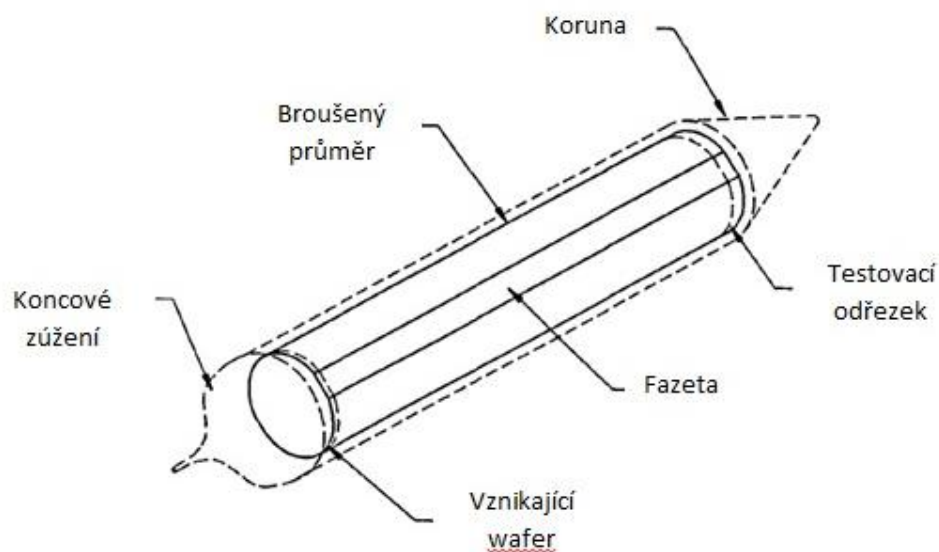
Tyto wafery je nutno ještě očistit v leptacích činidlech, aby byly odstraněny povrchové defekty, a následně vyleštit (Obrázek 3), čímž wafer získá svůj charakteristický zrcadlový vzhled. Wafery se dělí dle průměru, který odpovídá průměru válcového ingotu a dle orientace krystalografických rovin. [8]



Obrázek 3 – Proces leštění křemíkových waferů. [6]

1.4.1 Opracování ingotu

Získaný ingot je nejprve nutné ořezat, jinými slovy zbavit jej počátečního a koncového krčku – viz *Obrázek 4*. Tyto odřezky je možné použít na testy obsahu příměsí. Příhodné je také rozřezat ingot na části (*Obrázek 5*), se kterými se bude lépe manipulovat a které se vejdou do otvoru brusného kotouče. V celém procesu opracování je nutné používat vodu jako chladivo, aby nedocházelo k přehřívání brusných ploch. [1]

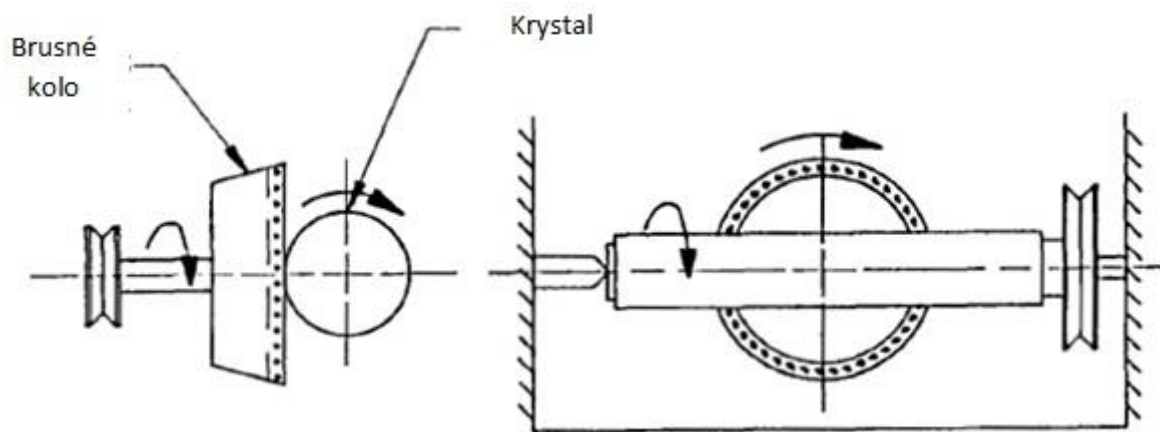


Obrázek 4 – Schéma opracování ingotu. [1]

Cílem opracování je získání waferů o přesném průměru. Jedná se o jednoduchý brusný proces za použití pohyblivých brusných kol. Existuje mnoho způsobů technického řešení, blíže se seznámíme s centrováním způsobem broušení – viz *Obrázek 6*. V tomto uspořádání je krystal uchopen mezi dvěma pomalu se otáčejícími podpěrami, zatímco po jeho povrchu rotuje za vysokých otáček brusné kolo, které koná dva pohyby- translační (zleva doprava) a rotační. [9]



Obrázek 5 – Rozřezané ingoty. [6]

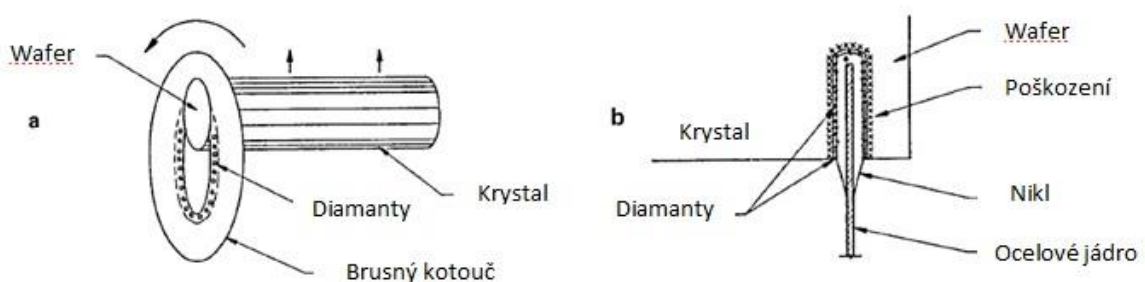


Obrázek 6 – Schéma funkce brusného kotouče. Šipky naznačují směr pohybu. [1]

1.4.2 Diamantový brusný kotouč

K odříznutí velmi tenkého plátku křemíku je nutný speciální kotouč. Tento kotouč je vyroben z nerezové oceli a má uprostřed otvor, do kterého se vloží křemíkový ingot. Kotouč je ve svém vnitřním průměru osazen diamantovými zrny v niklovaném povrchu. Tento materiál tvoří ostří pily. Tloušťka kotouče a jeho drsnost jsou důležité parametry, protože ovlivňují množství vad na povrchu a také množství odřezaného křemíku, jak pila prochází skrz krystal. [1, 2]

Na povrchu křemíku vznikají mikrotrhliny díky brusnému namáhání – viz Obrázek 7. Tyto defekty se musí odstranit v následném procesu finální úpravy.

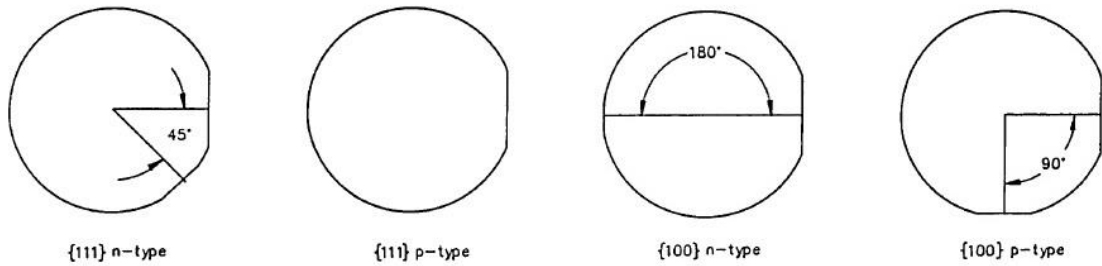


Obrázek 7 – Schéma kotouče; a – kotouč v činnosti; b – vznik povrchových defektů. [1]

1.5 Krystalografická struktura

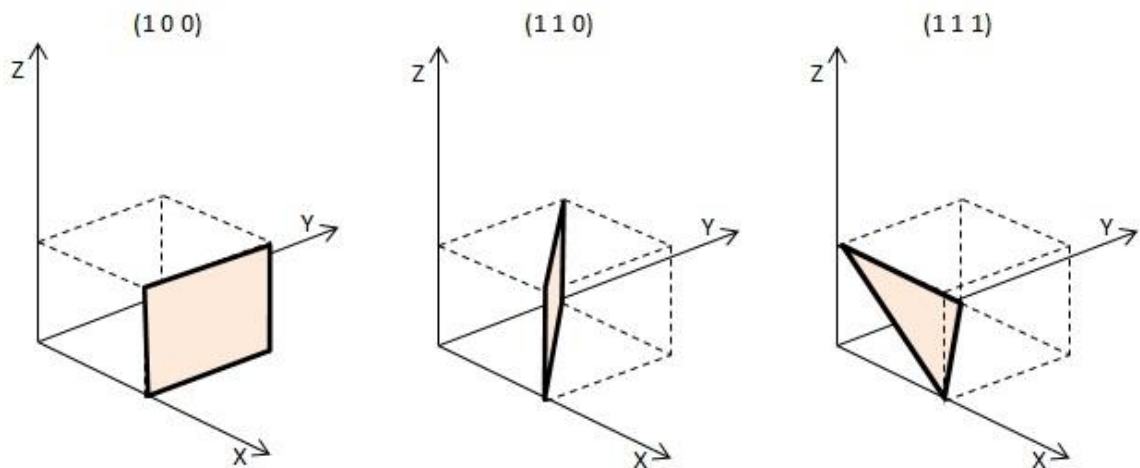
V ideální krystalické struktuře je každý atom křemíku vázán ke čtyřem sousedům. Z hlediska krystalografických mřížek se poté jedná o plošně centrovanou krychlovou soustavu. Křemíkový wafer je možné vyrobit takovým způsobem, aby byla krystalická mřížka orientována různými směry vzhledem k ose vzniklého ingotu. Toho se docílí různou krystal-

grafickou orientací zárodečného krystalu. V průběhu procesu zpracování ingotu se na jeho povrchu vybrousí fazety – jedná se o plochy, které udávají směr orientace krystalografických rovin. Jejich pozice je dána konvencí – viz *Obrázek 8*. [1]



Obrázek 8 – Konvence umístění fazet pro různé krystalografické struktury. [10]

Orientace těchto rovin v souřadných osách jsou popsány Millerovými indexy h k a l . Zapsány ve formátu $(h\ k\ l)$ poté definují rovinu. U křemíkových waferů jsou nejběžnější krystalografické roviny $(1\ 0\ 0)$, $(1\ 1\ 0)$ a $(1\ 1\ 1)$ – grafické zobrazení viz *Obrázek 9*. [1, 2]



Obrázek 9 – Přehled tří nejčastějších orientací zobrazených v krystalografických osách.

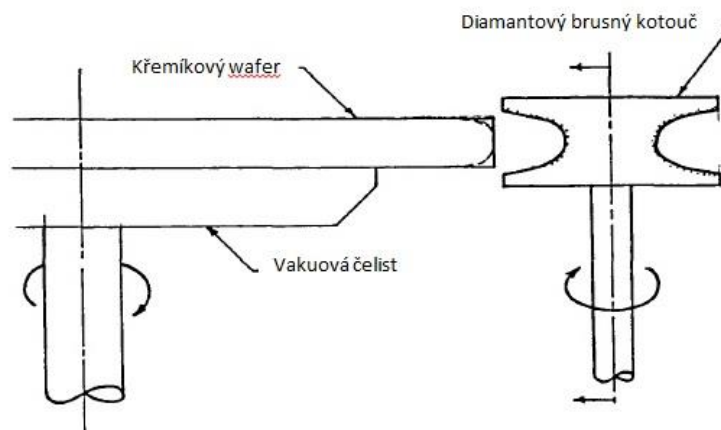
1.6 Úprava waferů

Při rozřezání ingotu monokrystalu křemíku bylo použito relativně drsných nástrojů, proto je třeba povrch určitým způsobem upravit – vyleštit, aby povrchová drsnost byla v jednotkách nanometrů. Proces finálních úprav se obvykle skládá se čtyř hlavních částí [1]:

- Mechanické zaoblení hran waferu
- Mechanické ohlazení povrchu
- Leptání povrchu chemickým činidlem
- Mechanicko-chemické leštění

1.6.1 Mechanické zaoblení hran waferu

Wafer má po odřezání z ingotu ostré hrany, které fungují jako koncentrátoři napětí a jsou náchylné k lomu. Jejich zaoblením lze zvýšit odolnost proti tomuto jevu, přičemž tvar zaoblení může hrát roli v určitých průmyslových aplikacích – viz *Obrázek 10*. [1]



Obrázek 10 – Schéma procesu zaoblení. Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.

1.6.2 Mechanické ohlazení povrchu

Při řezání nelze hlídat přesné dodržení požadovaných rozměrů waferu. Při průchodu diamantového kotouče ingotem může dojít k jemnému prohnutí kotouče, což způsobí odchylky od požadované tloušťky. Pomocí techniky ohlazení lze docílit rovnoměrné tloušťky v celé ploše waferu a navíc je takto upravený wafer připravený na lešticí proces. [9]

Ohlazení se dá docílit mnoha metodami. Jednou z těchto metod je metoda broušení. Křemíkový wafer je uchycen v dané pozici pomocí vakua a následně broušen kotouči. Tyto

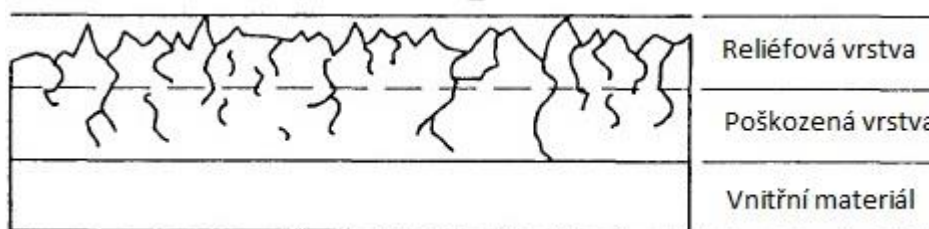
kotouče mají různé povrchy tvořeny diamantovými zrny. Broušení začíná nejhrubším zrnem a končí nejjemnějším.

1.6.3 Leptání povrchu chemickým činidlem

K tomuto účelu se užívá koncentrovaných leptacích činidel. Křemík odolává všem agresivním činidlům a kyselinám, je ale citlivý vůči působení zásadám. Zhotoví se tedy roztok, který předně napadá koncentrátoři napětí na povrchu – rýhy, díry nebo výstupy. Vhodný je například 20% roztok NaOH. [11]

1.6.4 Mechanicko-chemické leštění

Cílem vyleštění je dosažení takového waferu, jehož povrchové vlastnosti co nejvíce odpovídají původnímu monokrystalu křemíku. Ačkoliv se povrch po ohlazení a leptání zdá relativně rovnoměrný, obsahuje množství rýh.



Obrázek 11 – Stav povrchu před leštěním. [11]

Pro dosažení optimálních vlastností povrchu je třeba odstranit první dvě vrstvy, viz. *Obrázek 11*. Takto upraveného povrchu se nedá docílit mechanickým postupem. Důvodem je, že diamantový povrch brusného kotouče lokálně způsobuje při broušení příliš vysoké napětí, které překračuje mez možných elastických deformací křemíku.

K vyleštění povrchu se používají koloidní vodné suspenze SiO_2 . Jedná se o drobné částice oxidu křemičitého ve vodném roztoku o vysokém pH. Křemíkový wafer je v tomto kroku úpravy připevněn k unášeči, který smýká waferem po měkkém povrchu smočeném v koloidní disperzi, čímž dochází k chemicko-mechanické úpravě. [9]

Aby se docílilo průmyslově akceptovatelné rychlosti úpravy, probíhá leštění ve dvou krocích. V prvním kroku se nasadí koncentrovaný sol. V druhém kroku se nasadí rozředěný sol, který působí pomaleji, ale dává kvalitnější povrch. Po skončení leštění je nutno wafer omýt, aby nedošlo k tvorbě usazenin.

1.7 Příprava ultra-čistého povrchu

Povrchová čistota křemíkových desek byla v mikroelektronickém průmyslu důležitá již od 50.let minulého století. Dnes je čistota ještě významnější než v minulosti právě kvůli vysoké citlivosti součástky na znečištění s ohledem na trend miniaturizace součástek, až k rozměrům v řádech jednotek nanometrů.

Hlavním tahounem mikroelektronického průmyslu je vývoj a produkce nových počítačů. Kvůli důrazu na neustálé zvyšování výkonu dochází ke zmenšování jednotlivých polovodičových komponent (jinak řečeno, počítačová sestava jich pojme mnohem více), a zároveň obsahuje jejich povrch mnohem méně nečistot. Z výše zmíněného vyplývá, že čistota povrchu hraje zásadní roli. [12]

Účelem čištění povrchu křemíkového waferu je odstranění částic nebo chemických nečistot z jeho povrchu, aniž bychom významně poškodili nebo změnili povrch samotný. Obvykle se užívá plasma, metody za sucha nebo mokra.

1.7.1 Původ nečistot

Nečistoty mohou mít různý původ, obecně je můžeme rozdělit do tří skupin:

- *Sloučeniny* - organické zbytky po lubrikantech, olejích či otiscích prstů
- *Ionty* sodíku a chlóru často adsorbované či chemicky navázané
- *Atomy* kovů adsorbované z výrobních zařízení či leptacích roztoků HF

Mimo tyto 3 skupiny nečistot molekulárních rozměrů se mohou na povrchu nacházet mnohem větší nečistoty. Prach z ovzduší je významný kontaminant, zvláště pokud je wafer elektrostaticky nabitý. [12]

1.7.2 Ovlivnění procesů nečistotami

Molekulární nečistoty na povrchu waferu mohou působit jako dočasná leptací maska. Jejich vliv tudíž může ovlivnit proces čištění či leptání, mohou zabránit dobré adhezi mezi nanášeným filmem a povrchem. Další možnou komplikací je, že při zahřátí waferu mohou vznikat nežádoucí rozkladné produkty. [13]

Dalším problémem jsou těžké kovy. Pokud se nacházejí v roztoku, mají tendenci usazovat se na povrchu waferu a následně pronikat difuzí dovnitř materiálu, kde způsobují poklesy účinnosti finální součástky.

Zvláště při depozici nanášených filmů na povrch mohou nečistoty zapříčiňovat vznik mikrotrhlin a dalších strukturních defektů. Nebezpečné je také chemické složení částice z důvodu tepelné degradace či reaktivity. [12]

Obecně platí, že je mnohem méně náročné udržovat čisté prostředí během výrobního procesu, než poté odstraňovat nečistoty z povrchu waferu.

1.7.3 Metody čištění za mokra (chemická podstata)

Podstatou těchto metod je použití vodných roztoků anorganických či organických rozpouštědel. Součástí roztoků je často peroxid (H_2O_2), jenž působí jako oxidační činidlo. Jako rozpouštědlo se používá deionizovaná voda.

Tyto metody mají tu výhodu, že jde o roztoky, jinými slovy nabízejí vysokou rozpustnost nečistot v roztoku. Také mají oproti suchým technikám (kde jde o páry) více hmoty a mohou tak povrch smýkat, čímž zrychlují proces čištění. Pro dosažení ultra čistého povrchu nám však nestačí jedna lázeň, je třeba použít sérii čistících lázní v určitém pořadí, a wafer okamžitě po vyjmutí z každého roztoku důkladně opláchnout. Obecně se čistící proces řídí následující logikou [14]:

- Odstranění organického znečištění (roztoky H_2SO_4).
- Odstranění povrchového SiO_2 , který vznikl díky činidlu užitému v předchozím kroku (roztoky HF).
- Odstranění pevných nečistot a některých kovových prvků (roztoky NH_4OH).
- Odstranění většiny kovových prvků (roztoky HCl).
- Omytí a sušení.

Ke každému kroku se používá specifická směs chemikálií, z nichž některé budou zmíněny níže.

1.7.3.1 Roztoky kyseliny sírové a peroxidu

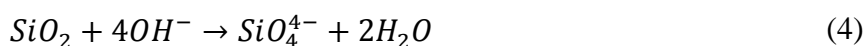
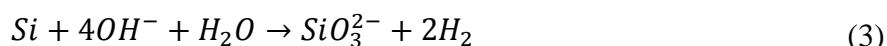
Jedná se o roztok, který má silné oxidační vlastnosti, čímž z povrchu odstraní většinu organických nečistot. Roztok si naneštěstí neporadí s anorganickými nečistotami, například kovy. Kvůli agresivní povaze rozpouštědla (k čištění dochází za vysokých teplot – kolem $100\text{ }^\circ\text{C}$) je nutná zvýšená ochrana personálu.

Když je povrch waferu vystaven působení roztoku, organické nečistoty jsou oxidovány na karboxylové kyseliny. Po ukončení čištění je třeba povrch důkladně omýt, jednak kvůli viskózním produktům a jednak kvůli kontaminaci povrchu atomy síry. [12]

1.7.3.2 Roztoky NH_4OH a peroxidu

Tyto roztoky se v různých koncentracích používají k odstranění některých organických usazenin, některých kovů a částic. K dosažení optimálního účinku by se měl roztok zahřívat na teplotu 40 až 70 °C. [13]

Protože se jedná o zásadité činidlo, má schopnost leptat Si i SiO_2 dle rovnic (3) a (4):



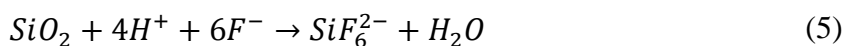
1.7.3.3 Roztoky kyseliny chlorovodíkové (HCl) a peroxidu

Pro odstranění většiny zásaditých kovových prvků a stopových prvků, se používá kyselina chlorovodíková. [14]

1.7.3.4 Roztoky kyseliny fluorovodíkové (HF)

Tyto roztoky se používají pro odstranění přirozeně se vyskytující vrstvičky oxidu křemičitého (SiO_2) z povrchu waferu. Doba nutná k pobytu v roztoku se dá stanovit vizuálně, protože dojde ke změně povrchových vlastností z výrazně hydrofilních (SiO_2) na hydrofobní (čistý Si). [12, 14]

Roztok HF reaguje s povrchem waferu dle rovnice (5):



Rychlost leptání povrchu je funkcí teploty a koncentrace.

1.7.3.5 Stárnutí roztoků

Roztoky užívané v procesech čištění často obsahují cenné chemikálie, proto existuje snaha používat je co nejdéle. Tato snaha logicky vznáší otázku, jak dlouho je možné používat danou lázeň, než ztratí své čisticí vlastnosti. Při řešení tohoto problému lze uvažovat o následujících faktech, procesech a postupech:

1. Chemikálie z roztoku mohou ulpívat na povrchu waferu a poté být omyty čisticím procesem, díky čemuž se snižuje množství roztoku a je třeba jej po čase doplnit.
2. Chemikálie se mohou vypařovat různou rychlostí, čímž v čase dojde ke změně relativních koncentrací.
3. Rozpad chemikálií, buď přirozenou cestou (například peroxid), nebo reakcí s povrchem waferu či nečistotami.
4. Hromadění nečistot v čisticím roztoku.

1.7.4 Omytí a sušení

Přes veškeré vynaložené úsilí na očištění povrchu, bude čisticí proces pouze tak efektivní jako jeho poslední krok. Omytím a sušením může dojít k opětovnému znečištění povrchu waferu. [12]

Omývání povrchu mezi každou lázní je v principu jednoduché. K omytí se používá deionizovaná voda, aby se zabránilo nechtěným reakcím mezi chemikáliemi různých lázní.

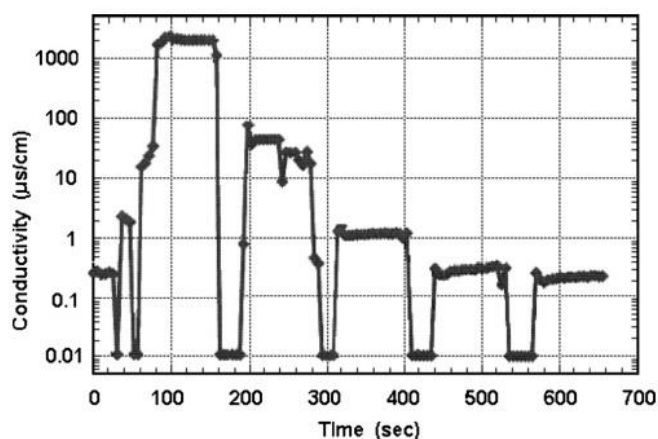
Sušení však vyžaduje jiný přístup. V okamžiku vyjmutí waferu z poslední čisticí lázně a jeho následném omytí se na povrchu drží mikrovrstva vody. Je potřeba ji odstranit takovým způsobem, aby po sobě nezanechala skvrny. [15] K takovému odstranění je možné použít alkohol, který má několik výhod. Má nižší povrchové napětí než voda, čímž ji vytlačí z povrchu. Dále se lehce odpařuje, což je další výhodou. Alkohol se může odstranit například proudem inertního vzduchu nebo zahřátím. [12, 13, 15]

1.7.4.1 Omytí waferu

V průmyslu se obvykle používá deionizovaná voda a omývá se tak dlouho, až se vodivost přichozí vody rovná vodivosti vody odchozí.

1.7.4.2 Ponoření v DI (deionizované) vodě

Wafery se po intenzivním čištění v chemikáliích buď přímo ponoří do vody, nebo se nechávají oplachovat, dokud hladina nestoupne a neponoří se. Jakmile je nádrž plná, voda se vypustí ventilem umístěným na dně a proces se několikrát opakuje, dokud neklesne sledovaná vodivost vody na požadovanou úroveň – viz *Obrázek 12*.



Obrázek 12 – Závislost vodivosti na počtu mycích cyklů. Je vidět, že hodnoty vodivosti vody se blíží limitní hodnotě. [12]

Výhodou je skutečnost, že je omytí velmi intenzivní a navíc periodická výměna vody za čistou přispívá k odstranění chemikálií. Problémem této metody je spotřeba velkého množství vody a možnost růstu bakterií v záhybech rozprašovačů vody. Navíc při rapidním vypouštění může dojít ke vzniku turbulentního proudění, což vede k usazování částic na povrchu waferu. [12]

1.7.4.3 Kaskádové omytí

Tento způsob mytí se používá pro omytí méně koncentrovaných chemikálií. Wafer je umístěn do nádrže a zespodu se nádrž začne napouštět vodou. Jakmile hladina dosáhne okraje nádrže, začne se přelévat (tvoří kaskádu). Tato metoda generuje méně částic na povrchu waferu, ale není vhodná pro omytí viskózních zbytků z chemického čištění. [12]

1.7.4.4 Rotační omytí

Tato technika se zpravidla používá hned po ukončení čistícího cyklu. Wafer se z trysky sprchuje vodou a zároveň se otáčí na centrifuze. Výsledkem je efektivní odstranění chemi-

kálií z povrchu. Přístroj ale obsahuje velké množství pohyblivých částí, které mohou být zdrojem znečištění. [13]

1.7.4.5 Rotační sušení

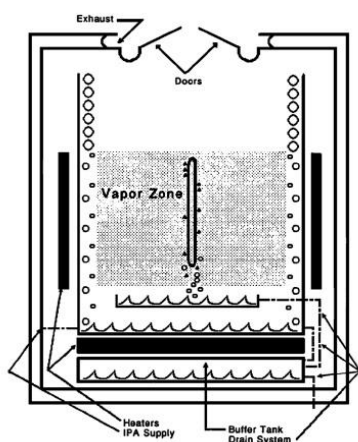
Jedná se o jednu ze starších metod. V principu jde o roztočení waferu na centrifuze v rychlostech kolem 1000 ot/min. Metoda se stále používá jak v sériové produkci, tak i v kusové výrobě, ačkoliv existují novější metody nabízející lepší výslednou kvalitu čištěných povrchů. [16]

Mezi nevýhody rotačního sušení patří skutečnost, že mechanickým pohybem dochází k nacytání dalších nečistot na povrch. Mohou vznikat mikrometrové kapky vody, které nemusí být efektivně odstraněny. Dalším problémem je křehkost křemíku, ve vysokých rychlostech a větších průměrech desky může dojít k jejímu rozlomení a v konečném důsledku ke kontaminaci celé várky. [12]

1.7.4.6 Sušení pomocí par izopropylalkoholu (IPA)

Tato metoda využívá oblak par izopropylalkoholu (IPA), který má nízké povrchové napětí a díky tomu nahradí vodu při kondenzaci na povrchu křemíkového waferu. Další výhodou je fakt, že se IPA výborně odpařuje, čímž za sebou zanechá suchý povrch. [15]

Nevýhodou této metody je relativně velké množství potřebné chemikálie a s tím spojené ochranné prostředky. Navíc se může jednat o potenciální zdroj znečištění.



Sušící zařízení využívající tuto metodu obsahují méně pohyblivých částí, čímž potenciálně generují mnohem méně znečišťujících částic než centrifugy. Sušení ovšem probíhá mnohem delší dobu než u centrifug. Možná technická řešení takového zařízení, viz *Obrázek 13*, nebo patent [17].

Obrázek 13 – Schéma sušícího zařízení křemíkových waferů na bázi par IPA. [12]

1.7.4.7 Sušení pomocí gradientu povrchového napětí

Jedná se o efektivní sušící techniku využívající menší množství izopropylalkoholu. V této metodě se využívá tzv. Marangoniho efektu. Princip tohoto efektu spočívá ve faktu, že pokud v roztoku existuje gradient povrchového napětí, existuje také proud v kapalině směrem z místa o vyšším povrchovém napětí do oblasti s nižším povrchovým napětím.

Páry izopropylalkoholu přijdou do kontaktu s lázní deionizované vody, ve které je ponořen Si wafer. IPA má nízké povrchové napětí a na rozhraní fáze pára/voda proniká do deionizované vody, která má vysoké povrchové napětí. Vznikne tak gradient povrchového napětí.

Si wafer je poté pomalu vytahován směrem k hladině a díky Marangoniho efektu dochází k postupnému vytlačování vody z povrchu waferu a nahrazuje ji izopropylalkohol. [18] Tato metoda byla vyvinuta v Phillips Research Laboratories. [19]

Tato metoda nabízí mnohé výhody. Zaprvé využívá mnohem menší množství chemikálií než metoda pomocí par, což vede k nižší ceně procesu a nižším bezpečnostním opatřením. Může probíhat za nižších teplot a dává sušší a čistší povrchy [20], proto se jedná o jednu z nejrozšířenějších metod sušení.

1.7.5 Metody čištění za sucha (fyzikální podstata)

Zde se využívá působení par nebo plynů na povrch waferu. Důvodem jejich rozvoje je vyřešení nevýhod mokrých metod, například vysokých cen užitých chemikálií či špatné odstraňování rozpouštědel ze záhybů tvarově složitých povrchů.

1.7.5.1 Páry HF

Aby proces čištění fungoval, je nutné kolonu nejdříve promýt dusíkem, aby došlo k odstranění nečistot uvnitř kolony. V dalším kroku se do kolony přivedou páry HF a díky zbytkům vzdušné vlhkosti nebo alkoholu může reakce probíhat analogicky k mokré metodě, uvedené výše. [12]

1.7.5.2 Ozon + UV záření

Kombinace ozonu a UV záření má při čištění mnohem vyšší účinnost než použití každé složky zvlášť. UV záření se podílí jednak na vzniku ozonu ze vzdušného kyslíku a také na jeho rozpadu, čímž se podstatně urychluje oxidační proces. Nejvýznamnější použití tohoto postupu je pro odstranění organických nečistot. [21]

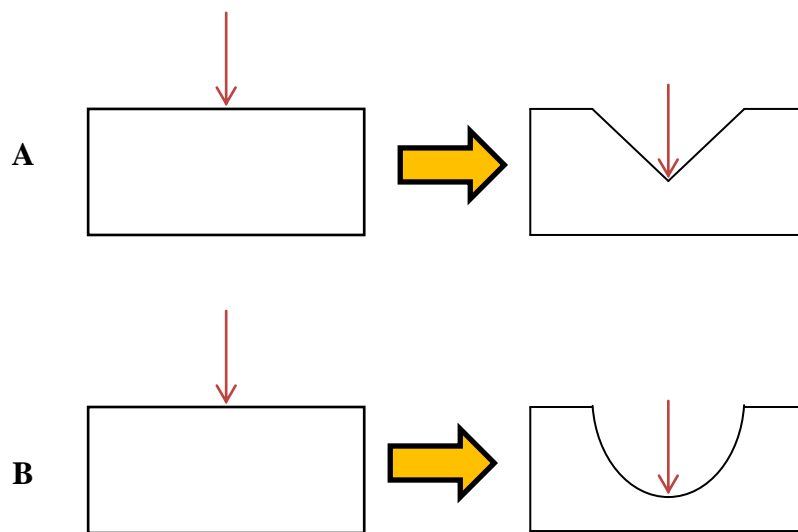
2 ZÁKLADY LEPTÁNÍ

Metodika leptání povrchů za účelem zisku pravidelných povrchových struktur je známá již dlouhou dobu. Touto metodikou můžeme získat široké spektrum možných povrchů, jako jsou například pravidelné pyramidy nebo rýhy, jejichž příprava je reprodukovatelná a hlavně vysoce kontrolovatelná.

Základní rozdělení metod leptání je dvojit. První dělení je dle rychlosti leptání v různých směrech:

- Izotropní (směrově nezávislé).
- Anizotropní (směrově závislé).

Izotropní leptání znamená, že rychlost leptání probíhá ve všech směrech stejně rychle. Anizotropní má oproti tomu obvykle jeden nebo dva směry, ve kterém probíhá leptání pomaleji oproti ostatním směrům. Dochází tak ke vzniku specifických struktur.



Obrázek 14 – Princip průběhu leptání pro A – Anizotropní;
B - Izotropní leptání

Druhé dělení je dle leptacího prostředí [22]:

- Leptání za sucha – např. laserová ablace nebo plasma.
- Leptání za mokra – pomocí leptacích roztoků.

2.1 Metody leptání za sucha

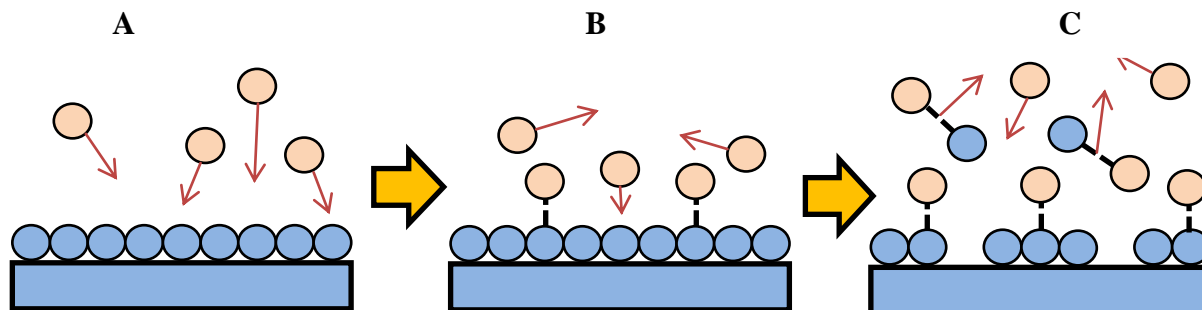
Tyto metody obvykle využívají vysoce reaktivní plyny k narušování povrchu. Techniky se pak liší zejména způsoby, jakými tento plyn vyvíjejí.

2.1.1 Leptání plazmatem

V případě tohoto postupu je nezbytným příslušenstvím plasmatický reaktor schopný vyvíjet potřebný reaktivní plyn a částice. Ve své podstatě má tento proces izotropního leptání chemickou podstatu, protože dohází k chemické reakci mezi povrchem substrátu a reaktivními plyny. [23]

Plyn vstupuje ve formě molekul do reakční komory, kde dojde k jejich rozpadu na radikály. Tyto radikály poté naráží do povrchu waferu, kde dojde k chemické reakci a vzniku molekulového produktu. Tyto molekuly poté desorbují z povrchu a jsou odstraněny z reakční komory vývěvou. Jedná se o odpadní produkty, které je třeba zlikvidovat. [24]

Pokud chceme docílit specifických struktur, umístíme na povrch vzorku umístit tzv. foto-rezist. Jde o leptací masku z materiálu, který odolá leptacímu prostředí uvnitř komory.



Obrázek 15 – Grafické znázornění průběhu leptání plazmatem; A – napadení povrchu volnými radikály; B-vznik vazeb; C – desorbce vzniklých molekul.

2.2 Metody leptání za mokra

Jak bylo zmíněno výše, tyto metody využívají k leptání roztok o různém složení. Wafer je zde ponořený do rozpouštědla. Jedná se o relativně nenáročnou metodu a to zejména s ohledem na přístrojové vybavení. Nevýhodou je cena a množství potřebných chemikálií, z čehož plyne i množství chemického odpadu. Také je tato metoda citlivá na kontrolu procesu.

2.2.1 Alkalické roztoky

Jedná se o vodné roztoky, které jsou schopny anizotropně narušovat povrch, přičemž jejich hlavní složka může být organická [25] nebo anorganická [26]. Některé sloučeniny přitom mohou představovat pro člověka zdravotní riziko (např. roztoky hydrazinu). Nejčastěji se proto používají roztoky silných zásad, například NaOH, KOH či LiOH. Tato metoda leptání křemíku je známá dlouhou dobu. [27]

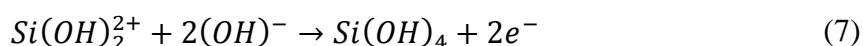
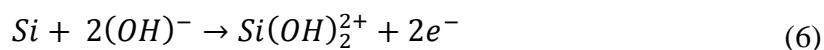
Anizotropní leptací vlastnosti těchto roztoků spočívají ve faktu, že krystalografické roviny charakterizované Millerovými indexy (111) jsou leptány mnohem pomaleji než roviny (110) a (110), což vede ke vzniku orientovaných struktur, jejichž tvar závisí na typu použitého waferu. [28]

Obecně platí, že koncentrované roztoky (>20hm.%) se používají na odstranění povrchových defektů, zatímco méně koncentrované (<5hm.%) vedou k formaci pravidelných útvarů, u waferu (100) pyramid. [1]

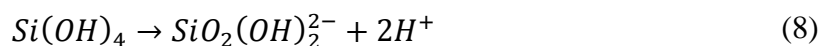
2.2.2 Chemická reakce s povrchem

Křemík odolává působení většiny agresivních činidel včetně kyselin (kromě HF a HNO₃), je ale náchylný vůči působení zásad. Z tohoto důvodu jsou roztoky určené k anizotropnímu leptání ve své podstatě silně zásadité.

V prvním kroku dojde k ponoření očištěného waferu v leptacím roztoku, čímž se hydroxidové anionty dostanou do kontaktu s křemíkovým povrchem. Zde je potřeba zmínit, že reakční mechanismus probíhá lehce odlišně v závislosti na Millerových indexech použitého křemíkového waferu. Nyní bude podrobně rozebrán reakční mechanismus pro Millerovy indexy (100) a (110) dle Seidelova modelu [28, 32]. V rovnici (6) dochází k reakci mezi povrchem waferu a anionty OH⁻:

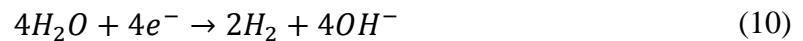


Neutrální molekula Si(OH)₄ se difuzí vzdálí od povrchu, čímž uvolní místo dalším OH⁻ aniontům. V zásaditém prostředí je ale nestabilní a dojde ke vzniku komplexu dle rovnice (8):



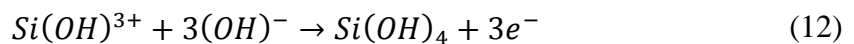
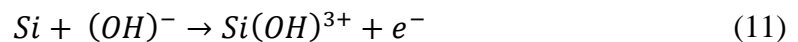


Vodíkové kationty reagují s hydroxidovými anionty za vzniku vody – rovnice (9). V okolí povrchu křemíku však došlo k odštěpení 4 elektronů, které reagují s vodou dle rovnice (10):



Reakce pro wafer (111) je mírně odlišná. Tato odlišnost plyne z faktu, že povrchový atom křemíku roviny (111) má vazby s dalšími třemi atomy křemíku. Oproti tomu povrchové křemíky rovin (110) a (100) mají vazby pouze se dvěma atomy křemíku.

Z výše zmíněného vyplývá, že reakce křemíku z roviny (111) bude mnohem pomalejší a reakce se v prvním kroku účastní pouze jedna molekula OH^- - rovnice (11) a (12):



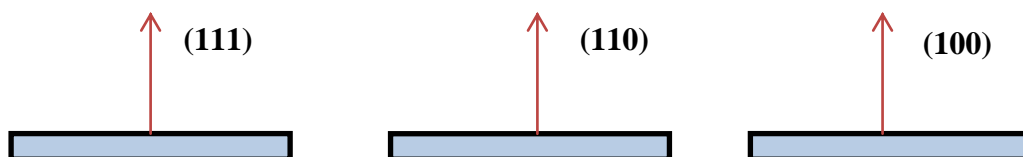
Dále reakce probíhá stejně jako u (110) a (100). Vznikající vodík se může uchytit u povrchu a zpomalovat tak leptání, což se řeší přidáním oxidačních činidel. [29]

2.3 Vlivy na průběh leptacího procesu

Leptací proces jako takový je funkcí celkem čtyř základních proměnných – času leptání, složení leptacího činidla, teploty a krystalografické struktury křemíku. Každá z těchto proměnných má rozdílný vliv na výsledný povrch, proto je potřeba tyto závislosti znát, neboť jejich změnou je možné docílit specifických povrchů s žádanými vlastnostmi.

2.3.1 Krystalografická struktura křemíku

Jak bylo již zmíněno, v případě křemíkových waferů existují tři nejběžnější krystalografické roviny – (111), (110) a (100). Tyto roviny udávají orientaci povrchu – viz *Obrázek 16*.



Obrázek 16 – Krystalografická orientace povrchů waferů.

V krystalu se ovšem těchto rovin vyskytuje mnoho a každá rovina se v zásaditém roztoku leptá různě rychle. Výsledkem je strukturovaný povrch, jehož vzhled závisí na krystalografické struktuře – viz *Obrázek 17*.



Obrázek 17 – Ukázka existence rovin v Si waferu [22]

Krystalografická struktura má nejen vliv na tvar vyleptaných struktur, ale také na samotnou rychlost leptání. [30] Důvodem je vyšší počet vazeb na povrchovém atomu křemíku, na jejichž rozštěpení je potřeba více energie. Výsledkem je, že rovina (111) se leptá mnohem pomaleji než ostatní roviny, jak bylo zmíněno výše. [28]

2.3.2 Anizotropní faktor

Jedná se o významný faktor charakterizující anizotropní leptání, protože pomáhá určit re-produkovatelnost tohoto leptání. V literatuře [28] je obvykle charakterizován rovnicí (13)

$$S = \frac{R_{(100)}}{R_{(111)}} \quad (13)$$

Kde S – anizotropní faktor [-]

$R_{(100)}$ – rychlost leptání ve směru roviny (100) [$\mu\text{m}/\text{h}$]

$R_{(111)}$ – rychlost leptání ve směru roviny (111) [$\mu\text{m}/\text{h}$]

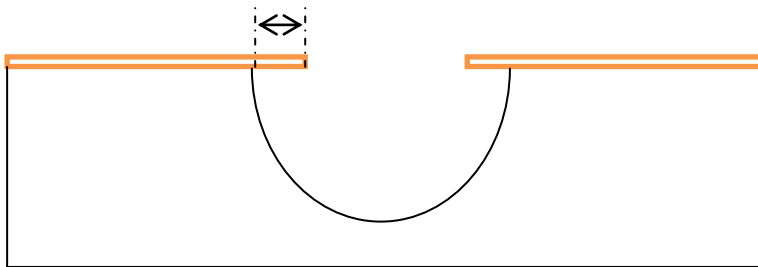
Z rovnice (13) a z předchozího textu je tedy zřejmé, že faktor S bude mít hodnotu větší než jedna z důvodu pomalé rychlosti leptání ve směru (111). U izotropních leptacích činidel se anizotropie nevyskytuje, jinými slovy faktor bude roven jedné. Dále je důležitá skutečnost, že anizotropní faktor je také závislý na volbě leptacího činidla, jak bude diskutované níže.

Jinou možností definice anizotropního faktoru je následující rovnice (14):

$$S = \frac{R_{(100)}}{R_u} \quad (14)$$

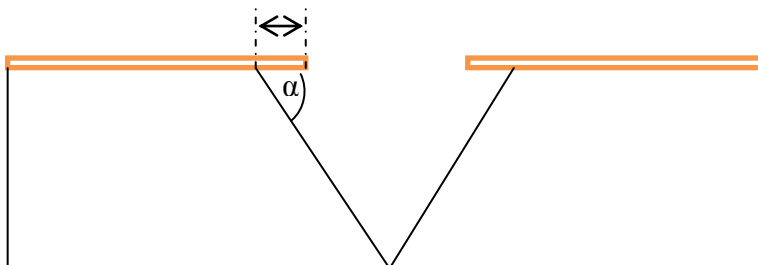
Kde R_u – rychlost leptání pod leptací maskou (anglicky underetching) [$\mu\text{m/h}$]

Vychází se z faktu, že izotropní leptací činidlo bude reagovat s povrchem ve všech směrech:



Obrázek 18 - Izotropní leptání s maskou.

U anizotropních leptacích roztoků dochází k méně výraznému podleptání masky a vzniku specifické struktury vlivem faktu, že v křemíku jsou různé krystalografické roviny s různou hustotou atomů, které jsou různě silně vázány.



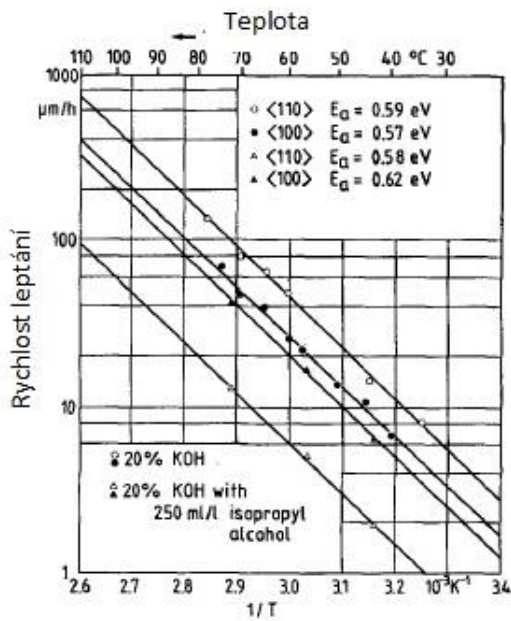
Obrázek 19 – Anizotropní leptání s maskou.

Jak je vidět, je nutná kontrola tohoto jevu. V opačném případě by bylo nemožné vyleptat rozměrově přesné struktury, popřípadě by bylo nutné používat masky, které s tímto jevem počítají již v návrhu.

Anizotropní faktor není neměnná veličina – je závislý na procesních podmínkách leptání (koncentrace činidla, teplota, apod.).

2.3.3 Teplota

Závislost leptací rychlosti je takřka lineární, přičemž se zvyšující se teplotou roste rychlost leptání. Vyšší teplota je zde nutná zejména k oslabení vazeb v samotném waferu, aby došlo k odštěpení povrchových atomů Si. [28]



Obrázek 20 – Závislost rychlosti leptání na teplotě. [28]

Z Obrázku 20 je patrné, že proces není omezen maximální nebo minimální teplotou. Čím vyšší teplota, tím bude leptání rychlejší, a to zejména díky difuzi.

Jediná omezující podmínka je výdrž leptacího zařízení a odpařovací teplota užitého roztoku KOH.

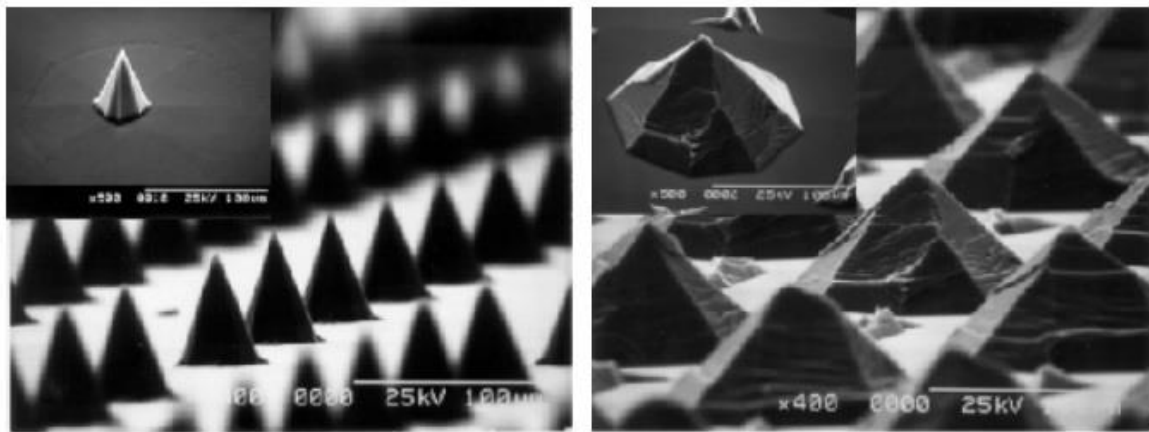
2.3.4 Složení leptacího činidla

Obecně platí, že čím koncentrovanější činidlo, tím rychleji proces leptání probíhá. Tento předpoklad však platí jen do cca 15 hm.%, potom začne rychlost klesat. Vysvětlením tohoto jevu může být fakt, že se u povrchu vyskytuje přemíra hydroxidových aniontů, které brání difuzi produktů leptání, čímž se nad povrchem vytváří bloková vrstva. [28]

Tabulka 1 – Porovnání vybraných leptacích činidel, [22, 31]

Leptací činidlo	w (%)	rychlost leptání [$\mu\text{m}/\text{min}$]	toxická	Cena
ethylendiamin $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)$	80	1 (115 °C)	-	+
hydroxid sodný KOH	40	1 (80 °C)	+	++
tetramethylammonium hydroxid	25	0,5 (80 °C)	+	+

Volba leptacího činidla výrazně ovlivní i vzhled získaných struktur, neboť každé činidlo se vyznačuje vlastním anizotropním faktorem a vlastním mechanismem leptání, viz Obrázek 21.

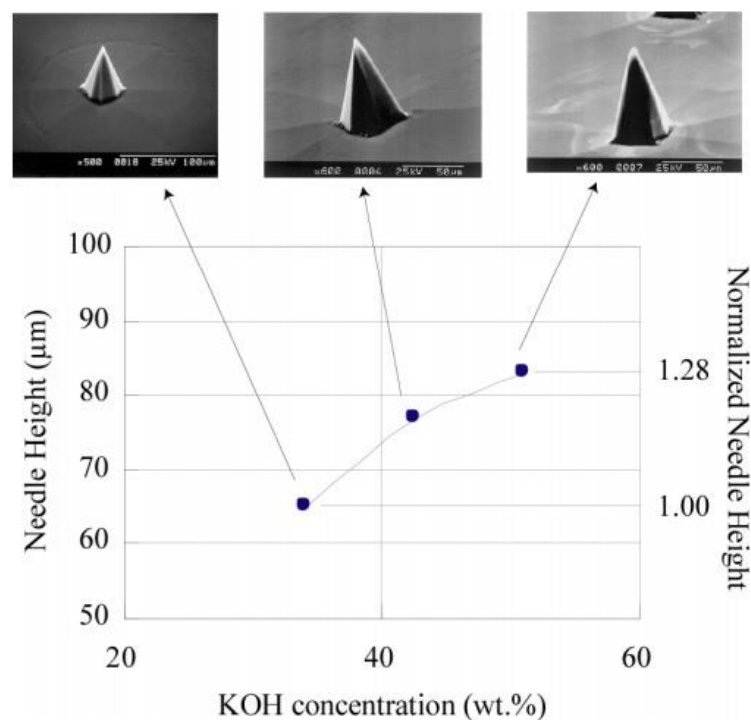


34 hm.% KOH (70 °C)

10 hm.% TMAH (80 °C)

Obrázek 21 – Vliv druhu leptacího činidla na tvar získaného povrchu; použit Si wafer (100). [33]

Na tvar získaného povrchu nemá vliv jen činidlo samotné, ale i jeho koncentrace (Obrázek 22). Obvykle nezískáme jiný tvar struktur, ale jejich jinou velikost, protože s koncentrací roste reakční rychlost – viz Obrázek 22.



Obrázek 22 – Vliv koncentrace leptacího činidla na výšku získaných struktur. *Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.* [33]

2.3.5 Vliv alkoholového mediátoru

Použití samotného roztoku KOH může způsobit nežádanou drsnost výsledného povrchu. Tento problém se řeší přidáním mediátoru, například izopropylalkoholu (IPA). [34, 35] Alkoholový mediátor samotný se neúčastní reakce, ale zpomaluje ji, čímž snižuje rychlost leptání – viz *Obrázek 23*. Výsledkem je jemnější povrch. [36]

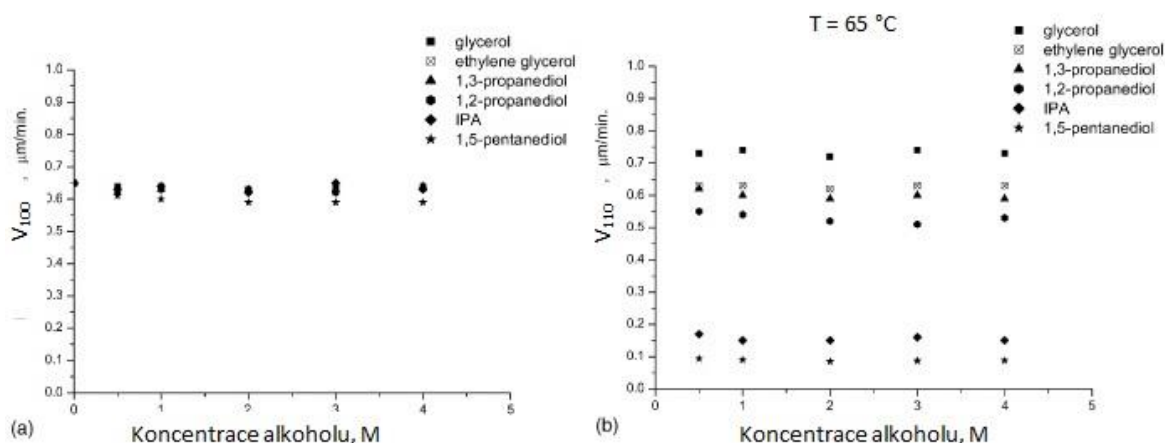
Etchant	R_q (nm) (etched at 65 °C)	R_q (nm) (etched at 85 °C)
5 M KOH	1.161	1.751
5 M KOH/1 M glycerol	2.230	0.927
5 M KOH/1 M ethylene glycerol	1.842	0.867
5 M KOH/1 M 1,3-propanediol	1.509	1.410
5 M KOH/1 M 1,2-propanediol	1.361	5.410
5 M KOH/1 M IPA	1.068	–
5 M KOH/1 M 1,5-pentanediol	0.892	0.867

Etch time: 30 min. Un-etched Si(100) surface: $R_q = 0.155$ nm.

Obrázek 23 – Vliv různých mediátorů na drsnost povrchu. [36]

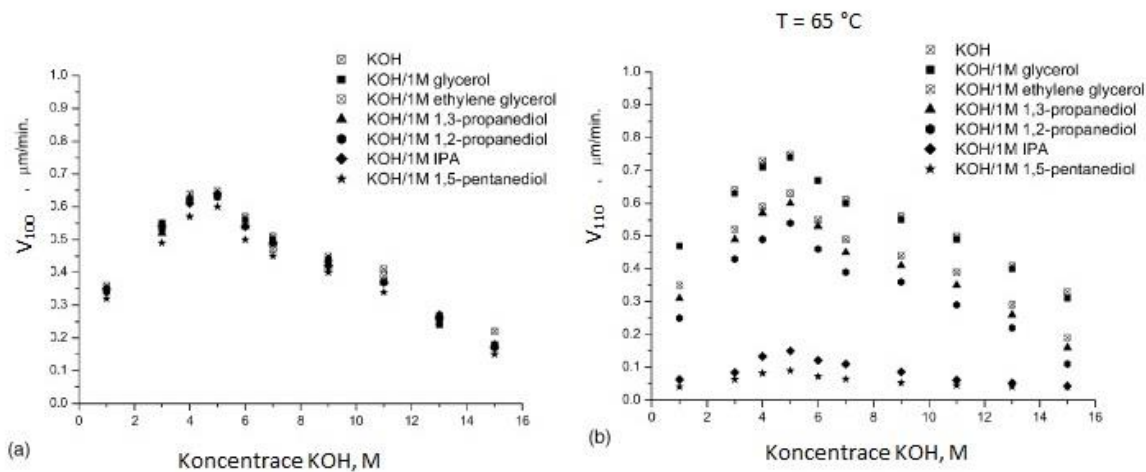
Problémem je fakt, že teplota varu izopropylalkoholu je 82,5 °C, což omezuje možné teploty leptání. Navíc se zvyšujícím se podílem KOH v roztoku klesá mísitelnost izopropylalkoholu. [36]

Jedním ze zajímavých rysů alkoholového aditiva je skutečnost, že ovlivňuje různým způsobem různé krystalografické roviny. [37] Na obrázku 24 *Obrázek 24* je tato skutečnost názorně zobrazena. Zatímco rovina (100) je volbou mediátoru ovlivněna jen minimálně, rovina (110) vykazuje významné změny v rychlosti leptání v závislosti na zvoleném aditivu. [36]



Obrázek 24 – Vliv alkoholového mediátoru na leptací rychlost; (a) – Vliv na rovinu (100); (b) – vliv na rovinu (110); v případě (b) je vidět významné ovlivnění leptací rychlosti v závislosti na zvoleném aditivu. [36]

Podobným způsobem budou ovlivněny i rychlosti leptání v roztoku o konstantním obsahu alkoholového mediátoru, ale o proměnném obsahu KOH. Tuto závislost zobrazuje Obrázek 25.



Obrázek 25 – Rychlost leptání s různými mediátory; (a) – Si (100); (b) – Si (110). [36]

Při leptací reakci okupuje molekula mediátoru prostor u povrchu křemíku a „soutěží“ s KOH o reakční prostor. Přitom platí, že čím méně polární je alkylová skupina moderátoru, tím více brání v přístupu dalším iontům OH^- k povrchu a ve výsledku tím více zpomaluje reakci. [36]

3 VYUŽITÍ STRUKTUROVANÝCH POVRCHŮ

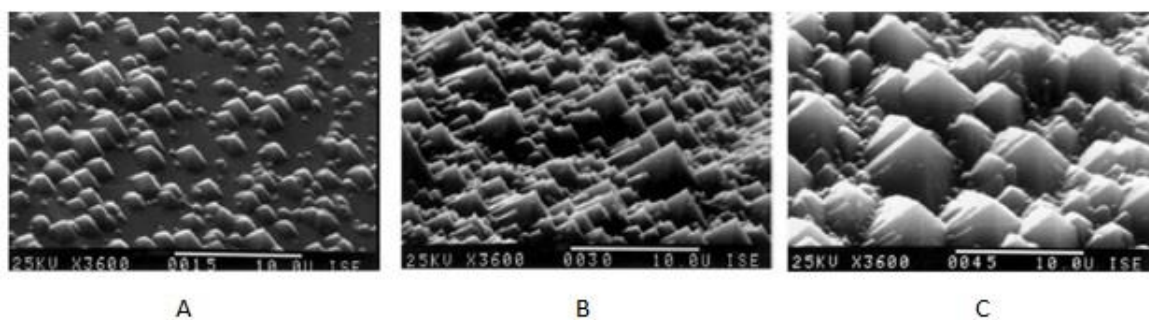
Různě strukturované povrchy na bázi křemíku nacházejí široké využití jak v průmyslových, tak ve vědeckých aplikacích.

3.1 Fotovoltaické články

Pro výrobu solárního článku se používá monokrystalický dopovaný křemík, jinými slovy materiál s P-N přechodem. Křemíkový wafer má obvykle tvar kruhu, proto se musí oříznout na čtverec, čímž se docílí lepšího využití pracovní plochy.

Nejčastěji se používá Si (100), protože právě leptáním křemíku s takovou orientací je možné dosáhnout žádané struktury povrchu s velkým měrným povrchem. Jak již bylo zmíněno výše, leptáním křemíku Si (100) vzniknou pravidelné pyramidální útvary.

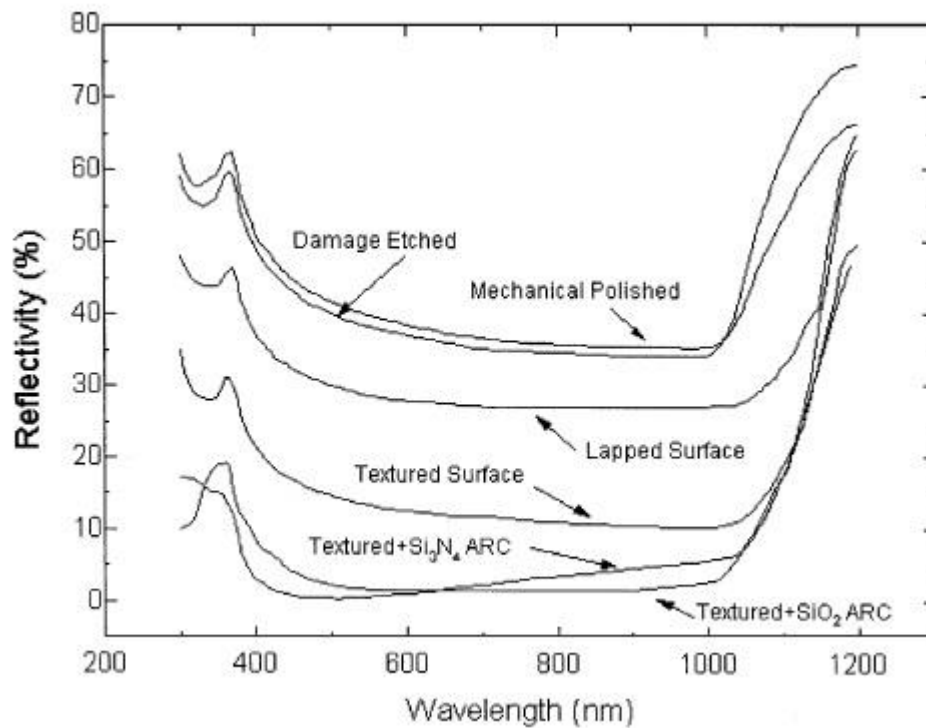
Postup úpravy waferu je následující, jak bylo naznačeno výše. V prvním kroku je nutné povrch zbavit artefaktů vzniklých při řezání ingotu, k čemuž se používá koncentrovaný roztok KOH nebo NaOH. V dalším kroku se použije méně koncentrované činidlo a na povrchu se začnou formovat pyramidy, jak zobrazuje *Obrázek 26*. Tomuto procesu se říká texturizace. [11]



*Obrázek 26 – SEM snímky povrchu při texturizaci 2 hm.% KOH + 20 vol.% IPA, 80 °C;
A – 15 minut, B – 25 minut, C – 45 minut.[11]*

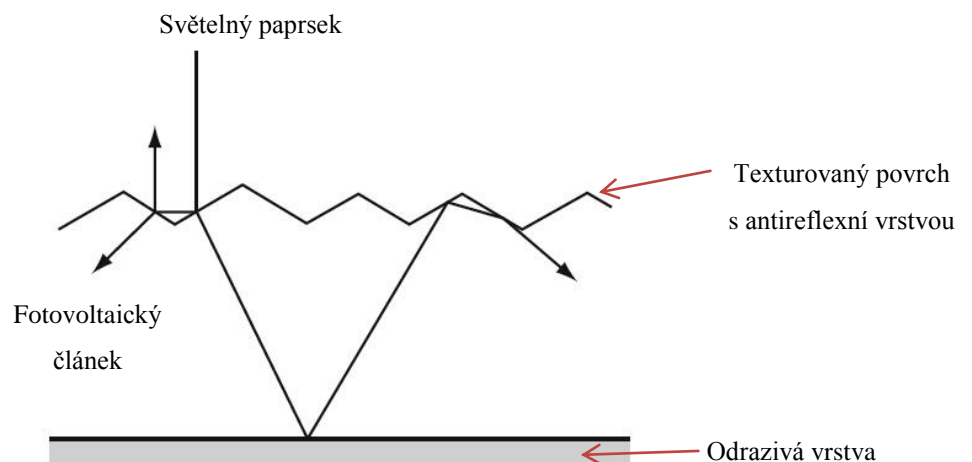
K produkci elektrického proudu je potřeba, aby na pracovní plochu zařízení dopadaly světelné paprsky. Z předchozího textu tedy vyplývá, že výkon zařízení je závislý na množství dopadajících paprsků a jejich energii.

Existuje tedy snaha maximalizovat výkon takovýchto článků, čehož se dá docílit několika způsoby. Je možné použít antireflexní vrstvy na povrchu zařízení, aby se menší část světelného paprsku odrazila a došlo tedy k větší absorpci.



Obrázek 27 – Zobrazení vlivu různých kombinací povrchových úprav na odrazivost světelných paprsků. [11]

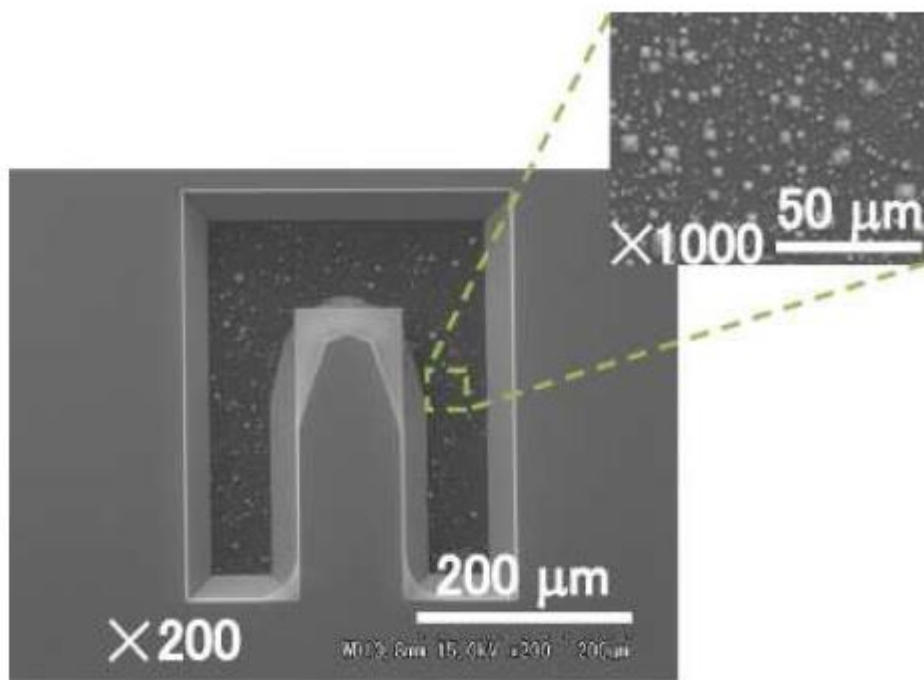
Z obrázku 27 jasně vyplývá, že od neupraveného křemíku se odrazí největší množství světla. Naopak nejvyšší účinnost vykazuje kombinace texturovaného povrchu s jednou antireflexní vrstvou. Tato možnost je nejpoužívanější „lapač světla“, který se využívá u fotovoltaických článků. Průběh této metody zachycuje Obrázek 28.



Obrázek 28 – Průběh drah světelných paprsků na fotovoltaickém článku opatřeném antireflexní vrstvou. [11]

3.2 Mikroelektromechanické systémy (MEMS)

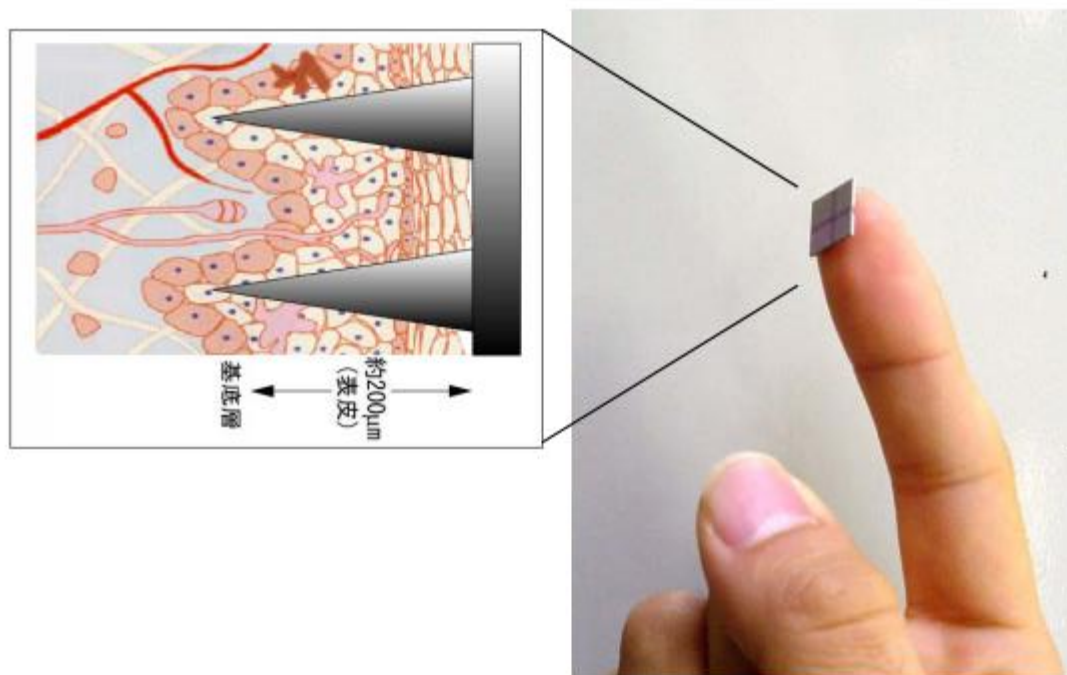
Pokud využijeme výše uvedených poznatků a použijeme navíc i leptací masku, získáme tak systém schopný levného a přesného leptání třírozměrných hladkých struktur, které jsou schopné plnit rozličné funkce, jako například velmi přesné sondy, viz *Obrázek 29*. Díky viditelnému podleptání masky je tedy nutné ji správně navrhnout, aby byl tento vliv neutralizován. [38]



Obrázek 29 – Anizotropně leptaný nosník s viditelnými ostrými hranami masky. Hloubka struktury 34 μm. Leptáno v TMAH (60 °C). [39]

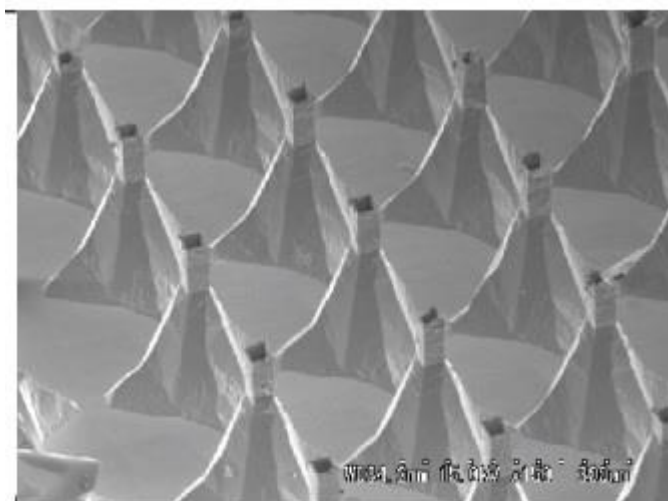
3.2.1 Mikrožehly pro medicínské aplikace

Jedná se o speciálně vyrobený povrch, schopný dávkovat do organismu člověka přesné dávky léčiva. Vlastnosti takových jehel jsou nasnadě: musí být dostatečně ostré, aby penetrovaly povrch kůže. Také musí být dost dlouhé, aby dokázaly proniknout celou vrstvou kůže. Z ekonomického hlediska by zase neměly být příliš drahé, viz příklady na *Obrázcích 30 a 31*.



Obrázek 30 – Destička s mikrojehlami. [40]

Výroba takových mikrojehel se skládá z mnoha kroků. V principu se jedná o kombinaci anizotropního leptání a mechanického opracování včetně nanášení leptadlu odolných vrstev. Výsledkem je pravidelná mikrostruktura schopná plnit funkce jehly. [40]



Obrázek 31 – Konečná podoba mikrojehel. [40]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 ÚVOD DO ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY PRAKTICKÉ ČÁSTI

V experimentální části této diplomové práce byly připraveny strukturované povrchy na bázi křemíku za použití anizotropního leptacího činidla – vodného roztoku KOH. Zvýšená pozornost byla věnována „proměnným“, které výrazně ovlivňují proces leptání a jejich vlivu na konečnou strukturu povrchu.

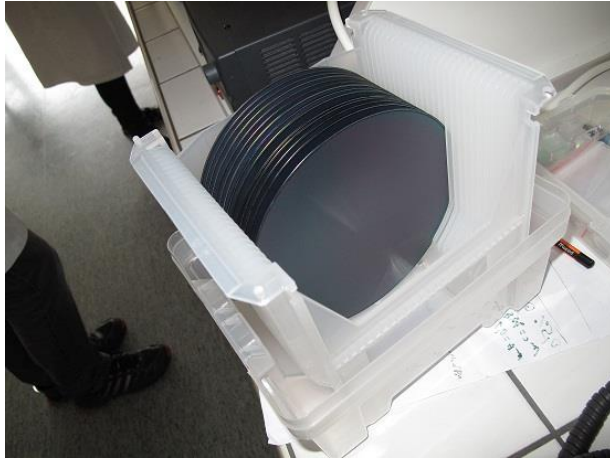
Byl zkoumán vliv: času leptání, teploty, teplotních spádů, složení, koncentrace a objemu leptacího činidla. Každá z výše uvedených proměnných je podrobně diskutována v samostatných kapitolách výsledků práce, viz níže.

Strukturované povrchy byly porovnávány dostupnými zobrazovacími metodami pro charakterizaci povrchu, byla použita mikroskopie atomárních sil (AFM – atomic force microscopy) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM – scanning electron microscopy). U vybraných vzorků byla provedena analýza nerovností (jejich výška, rozptylu výšek). Tyto analýzy drsnosti povrchu byly navzájem porovnávány, což přispělo k lepšímu pochopení procesu leptání.

Pro leptání samotné bylo vyvinuto speciální zařízení na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství, které využívá teplotních spádů. Jedná se o zcela nový přístroj, jenž byl použit k leptání všech vzorků v této diplomové práci. [41]

4.1 Materiály a metody

4.1.1 Materiál



Obrázek 32 – Užití křemíkové wafery.

Ve všech experimentech byl jako leptaný materiál použit křemíkový wafer od firmy ON SEMICONDUCTOR Czech Republic, CZ/150±0,2 mm/(100)/P typ; Boron/THK 525±15/ Res 0,01-0,02. [6]

4.1.2 Použité chemikálie



Obrázek 33 – Přístroj Direct-Q[®] 3UV water purification systém.

Jako anizotropní leptací činidlo byl užit roztok hydroxidu draselného, p.a. od firmy Sigma-Aldrich; P1767, obsah KOH ≥ 85 hm.%.

Izopropylalkohol, p. a od firmy Lachema o.p. BRNO, závod Neratovice.

Voda připravená přístrojem Direct-Q[®] 3UV water purification system vyznačující se vysokou čistotou a odporem 18,2 M Ω .cm.

4.1.3 SEM



Obrázek 34 – Příklad PHENOM PRO.

Pro pořízení snímků povrchu byl použit elektronový mikroskop PHENOM PRO, viz *Obrázek 34*. Pro všechna měření bylo použito urychlovací napětí 15 kV, BSD Full. BSD znamená *BackScattered electrons Detector*, jinými slovy zaznamenává zpětně odražené elektrony.

4.1.4 Teplotní čidlo TESTO 735



Obrázek 35 – Teplotní čidla a záznamové zařízení.

Kontrola teplotních spádů probíhala pomocí sady teplotních čidel a zařízení TESTO 735, které bylo on-line připojeno k PC, viz *Obrázek 35*.

4.1.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Pro charakterizaci topografie povrchu leptaného křemíku byl použit Mikroskop atomárních sil od společnosti NT-MDT, viz *Obrázek 36*. Parametry nastavení přístroje a podmínky měření jsou uvedeny v tabulce 2.



Použitý přístroj	NTEGRA-Prima; NT-MDT
Použitá metodika	Mikroskopie atomárních sil
Měřicí mód	Semikontaktní
Podmínky	Vzduch (okolní atmosféra)
Teplota měření	Laboratorní (25°C)
Použitá sonda	NSG10, výrobce NT-MDT
Rychlost skenování	cca 0,3 Hz
Rozlišení obrázků	512x512 dpi
Skenovaná plocha	50 x 50 μm

Obrázek 36 – Mikroskop skenující sondou NTEGRA-Prima.

Tabulka 2 – Přehled měřících parametrů pro NTEGRA-Prima.

4.1.6 Laboratorní zařízení pro leptání křemíkových destiček

Pro leptání křemíkových waferů bylo použito speciální zařízení (*Obrázek 37*), které bylo vyvinuto na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství na Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně. Zařízení je vybaveno dvěma regulovatelnými plochami pro chlazení a ohřev vzorku, za definovaného teplotního spádu během celého leptacího procesu. Pro monitorování průběhu teplot jsou obě topné plochy vybaveny teplotními čidly. Chladicí systém přístroje se skládá z chladičů a ventilátorů, které odvádějí teplo z pracovní oblasti.

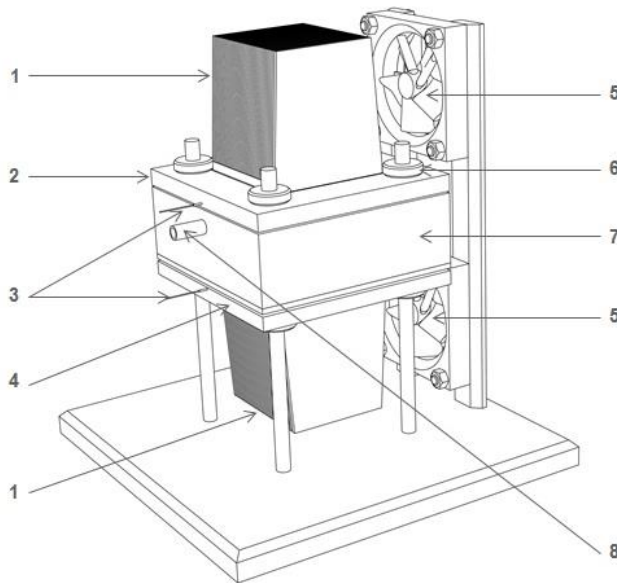
Oproti dosud známým srovnatelným zařízením má tento přístroj originální řešení pro leptání povrchových struktur. Leptací činidlo není třeba mechanicky míchat či s waferem pohybovat, aby bylo dosaženo vhodné cirkulace činidla k a od povrchu. Přístroj využívá teplotních spádů, které svým působením vytváří systém přirozené cirkulace leptacího roztoku.

V konečném důsledku je zařízení navrženo tak, aby došlo k definovanému, rychlému, účinnému a ekonomickému procesu změny topografie různých, zejména anorganických, substrátů na bázi křemíku. [41]



Obrázek 37 – Laboratorní zařízení pro leptání křemíkových destiček.

Vzorek se upne pod výměnnou celu z inertního materiálu, na kterou se pak umístí horní chladicí nebo topná plocha. Soustava se pak utěsní pomocí závitových tyčí. Po nastavení požadovaných teplot se zařízení nechá temperovat, aby došlo k ustálení teplotního spádu. Celková doba počátečního vytápění byla stanovena na základě prvotního testování teplotních průběhů pomocí zařízení TESTO. Po ustálení teploty na požadované úrovni byl do soustavy pomocí injekční stříkačky nadávkován leptací roztok.



Obrázek 38 – Podrobný popis leptacího zařízení.[41]

1	Chladící element
2	Chladící deska
3	Těsnění (PE folie)
4	Topná deska
5	Větráky
6	Ocelové nosníky
7	PE inertní cela
8	Vstupní kanál

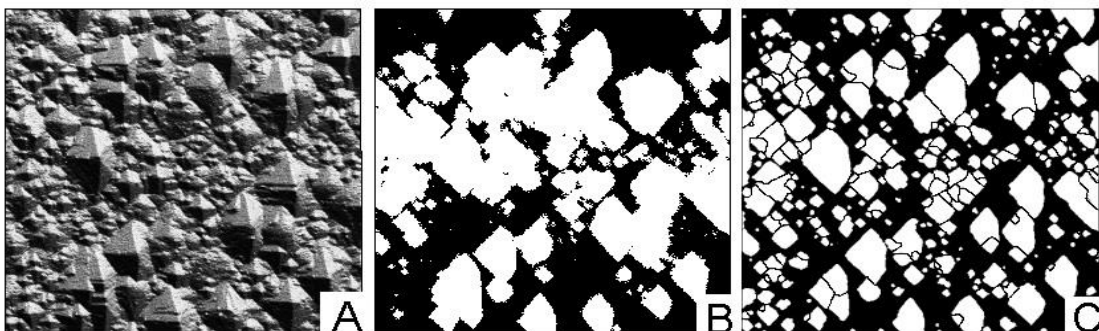
Tabulka 3 – Popis zařízení na obrázku 38.

Na *Obrázku 38* je podrobně rozebrána konstrukce základních částí leptacího zařízení. Popisky k jednotlivým částem tohoto experimentálního zařízení jsou uvedeny v tabulce 3.

4.1.7 Způsob analýzy povrchových reliéfů a zrn

Pro analýzu povrchových struktur byl použit zdarma dostupný program Gwyddion 2.36 [42] speciálně určený pro vizualizaci a další práci se snímky z mikroskopie skenující sondou (např. AFM).

Program obsahuje několik algoritmů, které jsou schopné detekovat přítomná povrchová zrna. Pro potřeby této diplomové práce byla zvolena metoda watershed. Její vhodnost demonstruje níže uvedený *Obrázek 39*.



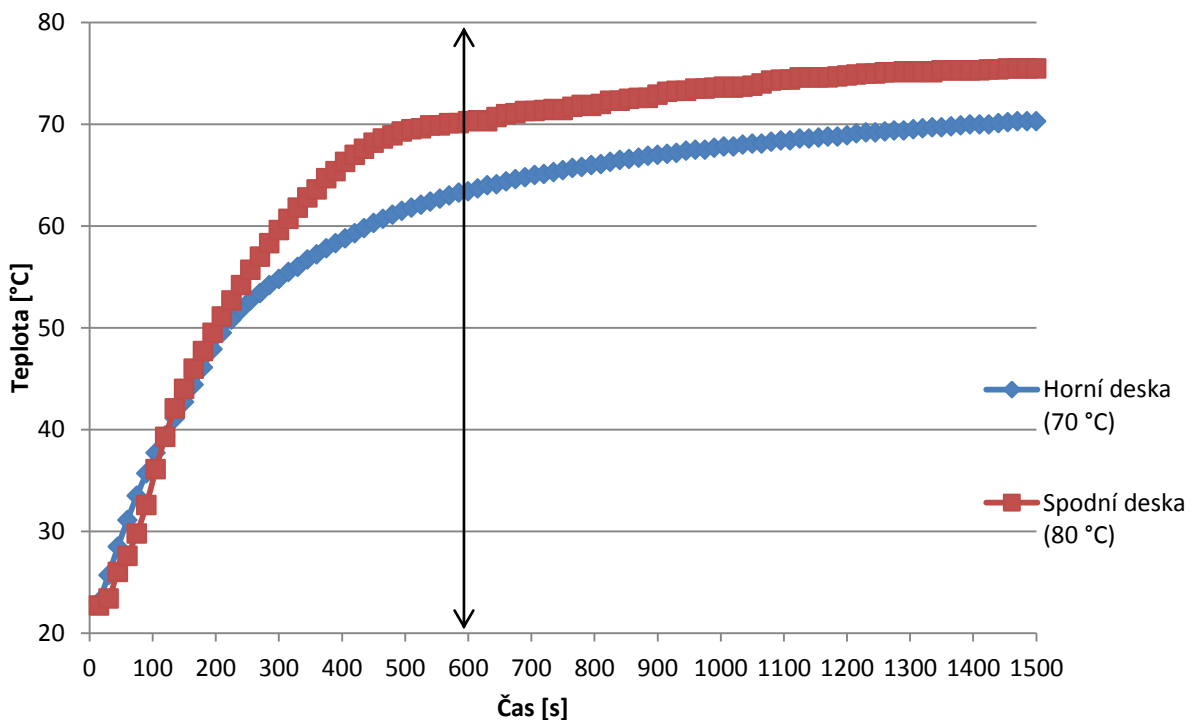
Obrázek 39 – Srovnání analytických metod pro charakterizace struktury leptaného křemíku ; (A) původní povrch; (B) analýza metodou treshold – řez plochou v určité výšce; (C) watershed metoda. [43]

4.1.8 Teplotní analýza pracovní soustavy

Pro změření skutečných teplot v pracovní soustavě bylo použito záznamové zařízení TESTO 735 schopné propojení s počítačem. Díky tomuto zařízení bylo možné zaznamenat teplotní závislost na čase přímo v pracovním prostoru leptacího zařízení

Toto testování nebylo důležité pouze pro zjištění skutečných teplot uvnitř leptacího zařízení, ale bylo použito rovněž z důvodu stanovení času, ve kterém dojde k ustálení celé soustavy a může být zahájen proces leptání.

Jak je vidět z *Obrázku 40*, teplotní spád se začíná ustalovat kolem 10 minuty. Z tohoto důvodu bylo leptací činidlo dávkováno vždy po 10 minutách od vložení leptaného vzorku do zařízení a jeho uvedení do provozu.



Obrázek 40 – Graf závislosti teploty na čase pro nastavený teplotní spád 70-80 °C.

5 ČIŠTĚNÍ A PŘÍPRAVA VZORKŮ

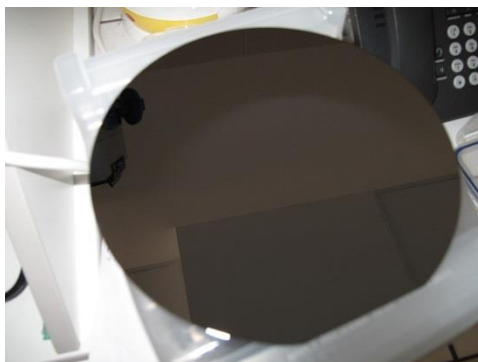
Pro leptání byl použit křemík od firmy ON SEMICONDUCTOR. Tento křemík je dodáván v podobě leštěných kruhových desek s krystalografickou orientací povrchu (100). Každá deska byla nalámána na čtvrtiny. Na desce se ale vyskytuje různě velké množství nečistot, které mohou pocházet z různých stupňů výroby, balení, či manipulace při dělení desek na čtvrtiny. Z tohoto důvodu bylo nutné křemík důkladně očistit, aby se minimalizoval negativní vliv nečisto na leptací proces.

Čistící lázně byly sestaveny níže uvedeným způsobem, přičemž procenta v závorce udávají koncentrace výchozích chemikálií uvedených na láhvi a čísla za složením reprezentují objemové poměrové díly jednotlivých komponent:

- | | | |
|-----|---|-----------|
| (1) | $\text{NH}_4\text{OH}(25\%) : \text{H}_2\text{O}_2(30\%) : \text{H}_2\text{O}(\text{DEMI})$ | 1 : 1 : 8 |
| (2) | $\text{HCl}(37\%) : \text{H}_2\text{O}_2(30\%) : \text{H}_2\text{O}(\text{DEMI})$ | 1 : 1 : 8 |
| (3) | $\text{H}_2\text{O}_2(30\% \text{ vodný roztok})$ | |

V každé takto připravené lázni byl křemík uložen po dobu nejméně 20 minut. Mezi každou lázní byla umístěna oplachová nádoba s DEMI vodou. Po výše třech krocích čištění byl každý vzorek opláchnout p.a. lihem. Lih vytlačí vodu z povrchu díky svému nízkému povrchovému napětí a navíc je vysoce čistý, takže nedojde ke kontaminaci čištěného povrchu. Dále se výborně odpařuje a snadno se ofukuje z povrchu pomocí proudu dusíku.

Výsledný povrch křemíku po prodělání čistící procedury je vysoce čistý a suchý. Takto očištěný vzorek může zamířit do leptací cely.



Obrázek 41 – Leštěný křemíkový wafer.

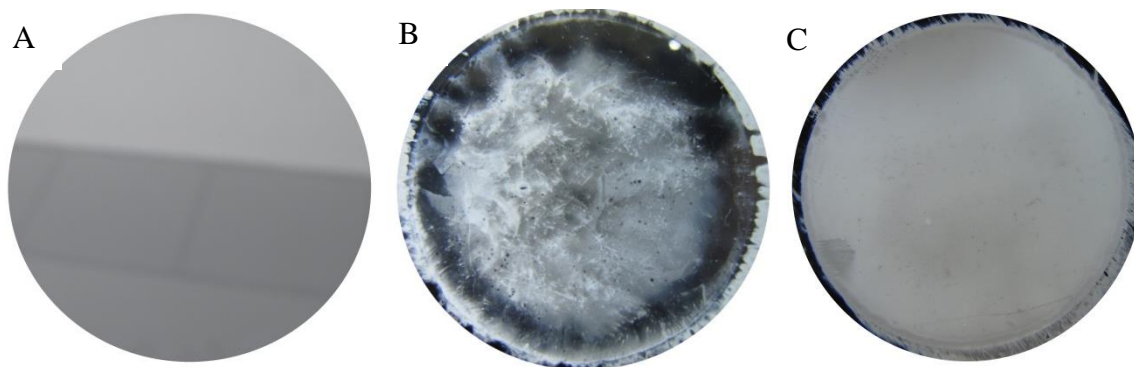
6 VLIV KONCENTRACE LEPTACÍHO ČINIDLA (KOH)

První studovanou proměnnou byla koncentrace leptacího činidla. Počáteční experimenty byly provedeny s „relativně“ vysokou koncentrací leptacího činidla (20 hm.% KOH), jak je často uváděno v literatuře [28, 36] a končily podle stanoveného cíle na úrovni (0,63 hm.% KOH) s proměnným množstvím přidávaného izopropylalkoholu (IPA). Postupné snižování koncentrací všech použitých chemikálií je v souladu s jedním z hlavních cílů celého výzkumu, kterým je snížení nákladu a omezení negativních vlivů na životní prostředí.

Poznámka: Všechny níže uvedené experimentální výsledky byly minimálně třikrát opakovány, pro ověření jejich reprodukovatelnosti.

6.1 Srovnání neleptaných a leptaných vzorků Si – kontrolní experiment

Jako prvotní zhodnocení výsledku leptacího procesu byly veškeré vzorky porovnávány v odraženém světle a zaznamenávány pomocí digitálního fotoaparátu, viz porovnání na Obrázku 42. Z tohoto základního srovnání lze získat okamžitou informaci a představu o homogenitě úpravy povrchu, vhodnosti podmínek procesu leptání, respektive složení leptacího činidla.



Obrázek 42 – Porovnání kontrolních vzorků Si; A – neleptaný leštěný povrch; B – povrch leptaný v sušárně; C – povrch připravený leptacím přístrojem. Průměr obrázků je 45 mm.

Na Obrázku 42-A je vyobrazen kruhový výřez čistého leštěného povrchu Si. Tento povrch má podobu lesklého zrcadla. Oproti tomuto vzorku jsou porovnávány v povrchy na obrázcích 42-B byly leptány za konstantní teploty, bez a s nastaveným teplotním spádem. Pro úpravu povrchů těchto vzorků bylo použito leptací činidlo složené z 2,5 hm.% KOH v H₂O s 15 vol.% IPA. Z porovnání obrázků 42-B a 42-C je na první pohled patrné jak významnou roli hraje teplotní spád generovaný ve speciálně zkonstruovaném zařízení. Nutno do-

dat, že teplotní podmínky, čas a složení leptacího činidla byly shodné, s jediným rozdílem. Vzorek 42-B byl leptán v sušárně bez nucené cirkulace vzduchu vytemperované na konstantní teplotu.

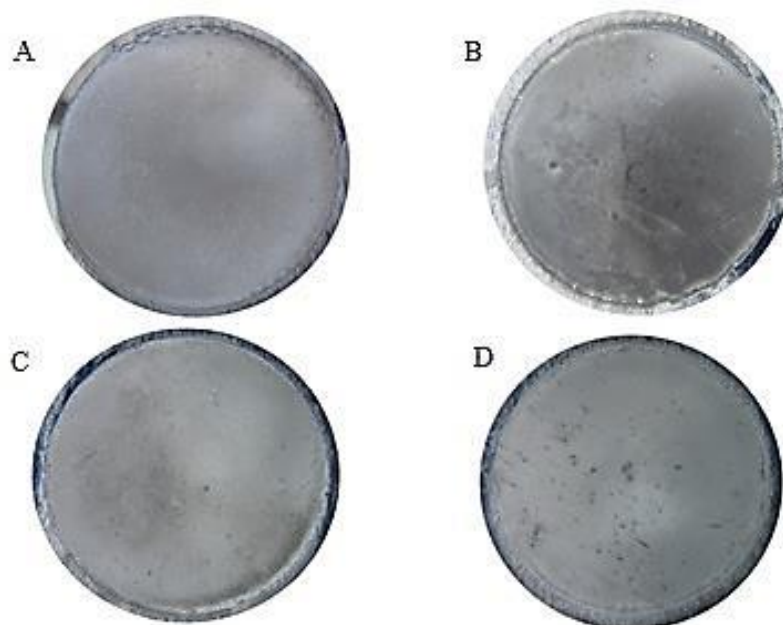
6.2 Leptání bez přídavku izopropylalkoholu (IPA)

V této části bude diskutován vliv koncentrace vodného roztoku KOH bez přídavku jakýchkoliv příměsí.

Poznámka: Pro názornost je veškeré členění výsledků této práce v následujících kapitolách členěno v pořadí:

- 1) Náhled na povrch vzorku pomocí digitálního fotoaparátu.
- 2) Snímky z elektronového mikroskopu
- 3) 3D topografie povrchu zaznamenaná z mikroskopie atomárních sil (AFM)
- 4) Obrazová analýza výsledků z měření pomocí AFM

Snímky z digitálního fotoaparátu jsou k vidění na *Obrázku 41*, snímky z elektronového mikroskopu na *Obrázku 42*.



Obrázek 43 – Digitální fotky vyleptaných oblastí; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH. Průměr obrázků 45 mm.

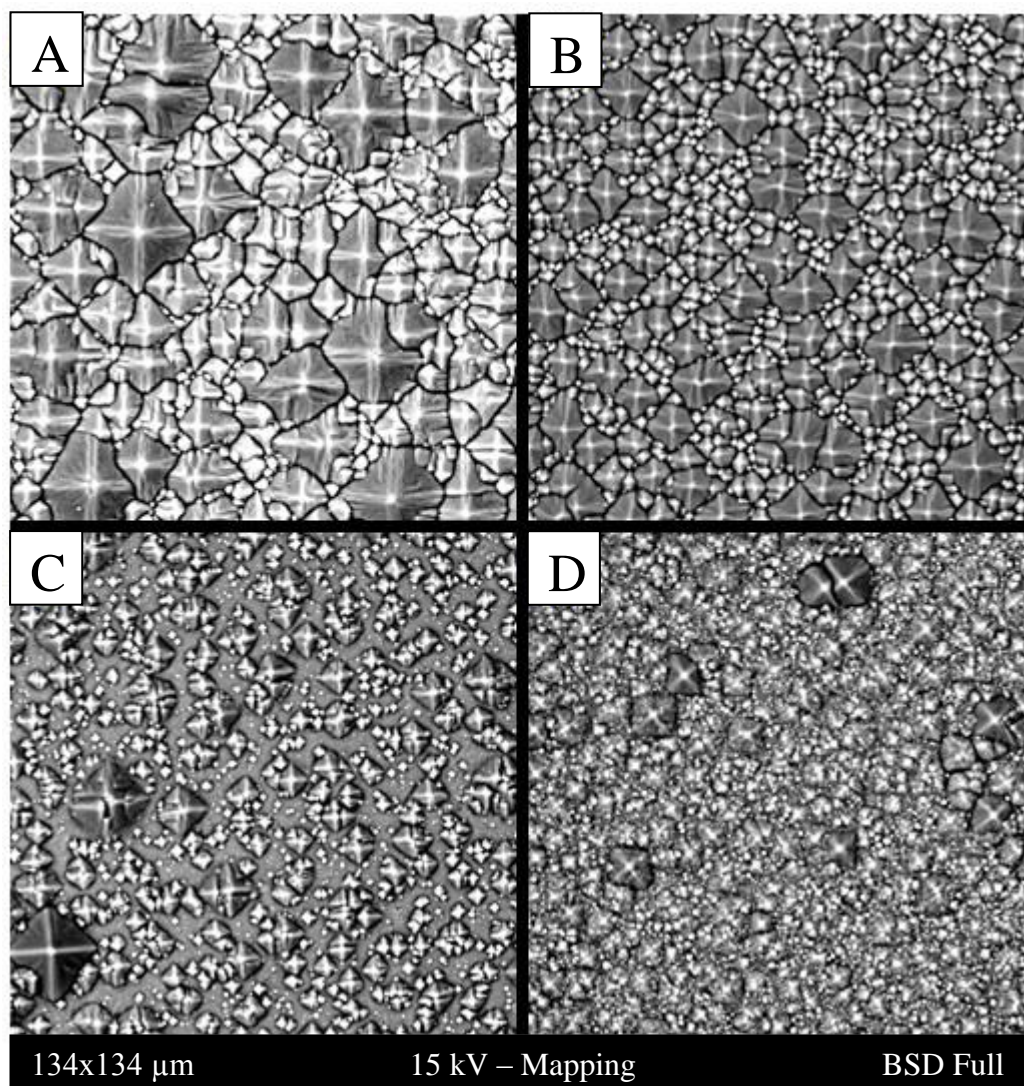
Na *Obrázku 43* jsou porovnávány vyleptané povrchy Si za použití rozdílných koncentrací KOH v roztoku. Ostatní parametry procesu leptání byly stejné. Čas leptání 55 min., nastavený teplotní spád 70-80°C (viz obrázek 40), objem dávkovaného činidla do leptacího za-

řízení 10 ml. Podmínky tohoto nastavení (čas, teplotní spád, objem leptacího činidla), lze považovat za standardní, pokud není uvedeno jinak. Budeme dále v textu označovat jako SNPL (Standardní Nastavení Procesu Leptání).

Na základě prvotního porovnání výsledků na *Obrázku 43* lze konstatovat, že všechny srovnávané vzorky jsou celoplošně vyleptány, nicméně ne příliš homogenně. Co se týká homogenity vyleptaného povrchu, vychází nejlépe vzorek 43-A, který byl leptán s největším přídatkem KOH ve vodném roztoku. Se snižující koncentrací KOH v roztoku lze na obrázcích pozorovat rostoucí množství černých teček, tj. míst, ve kterých leptání povrchu probíhalo pomaleji, z důvodu nedostatečného odvádění vedlejších produktů leptacího procesu tj. vodíku. Jinými slovy zůstávaly zde bublinky plynu, které nemohly být, v důsledku měnícího se povrchového napětí roztoku s klesajícím podílem KOH, efektivně odváděny. Topografie těchto teček je odlišná od zbytku vzorku.

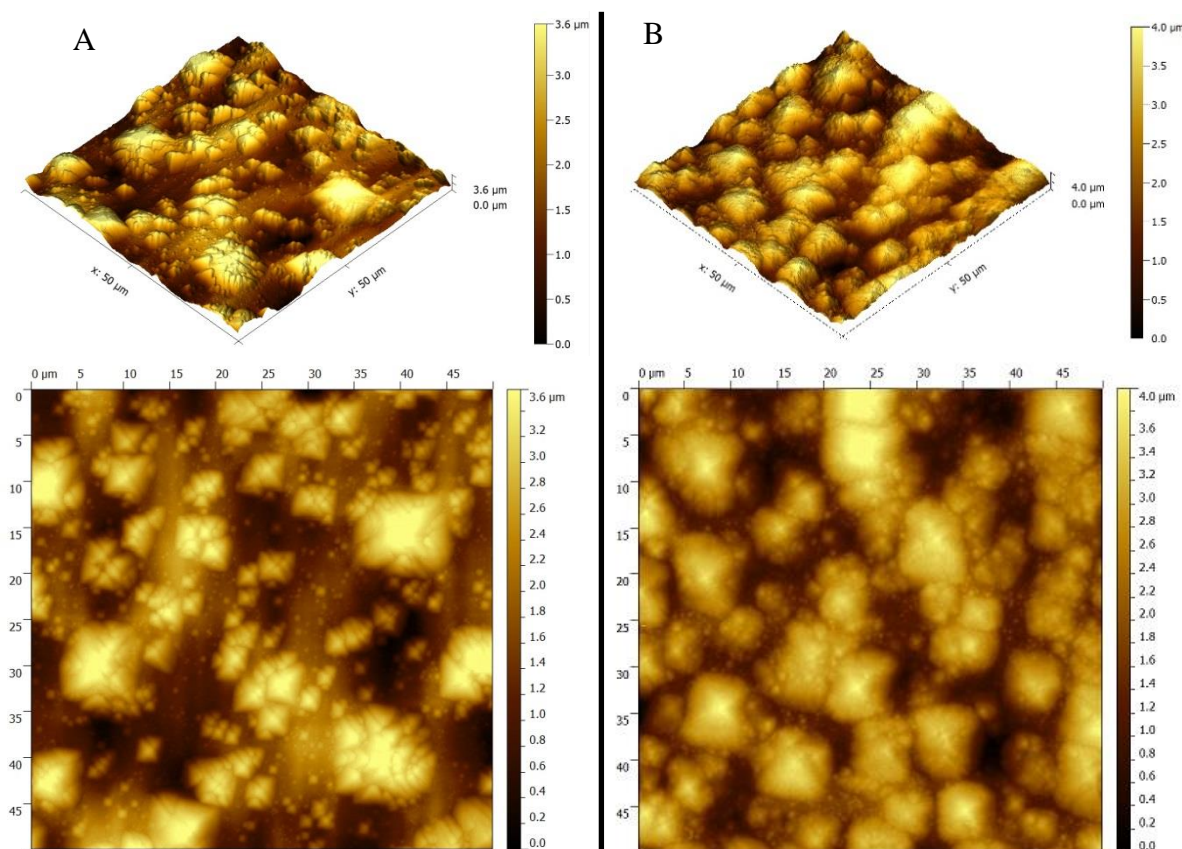
Všechny připravené vzorky byly po vyobrazení pomocí digitálního fotoaparátu nalámány na malé kousky o rozměrech do cca 10x10 mm, tak aby mohly být vloženy do skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a AFM. Všechny vzorky byly zobrazovány pomocí SEM při čtyřech různých zvětšeních, nicméně z důvodu přehlednosti celé práce jsou srovnávány pouze při jednom z nich.

Poznámka: Veškeré zaznamenávané povrchové struktury pomocí SEM a AFM byly měřeny ze středu leptaného vzorku, pokud není uvedeno jinak.



Obrázek 44 – SEM snímky ve zvětšení 2000x; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH.

Z porovnání obrázků 44-A až D z elektronového mikroskopu je vidět posun ve střední velikosti pyramidálních struktur s klesající koncentrací leptacího činidla. Další skutečností, kterou lze pozorovat na těchto obrázcích je velký rozptyl ve velikostech jednotlivých pyramid. Vlastní pokles velikosti pyramidálních struktur s klesající koncentrací leptacího činidla není ničím překvapující a koresponduje s daty uváděnými v literatuře. [28, 33]

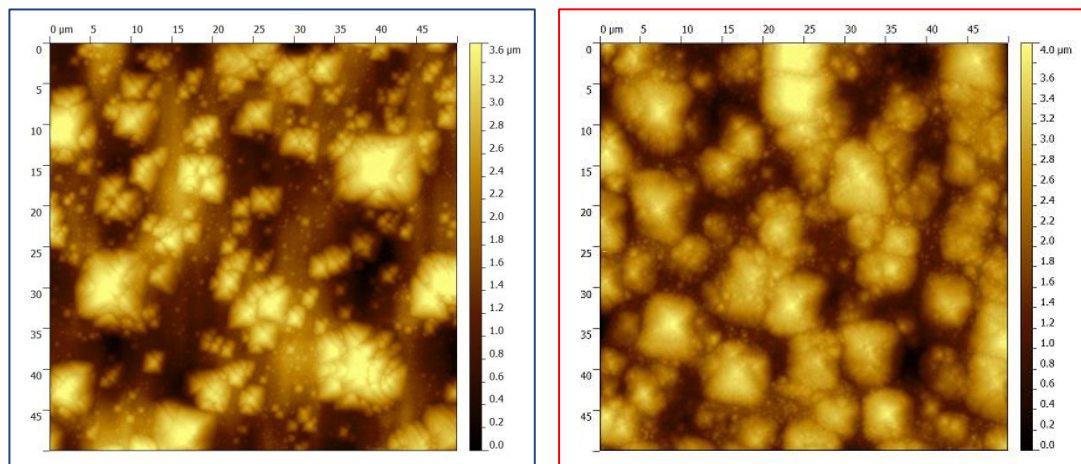
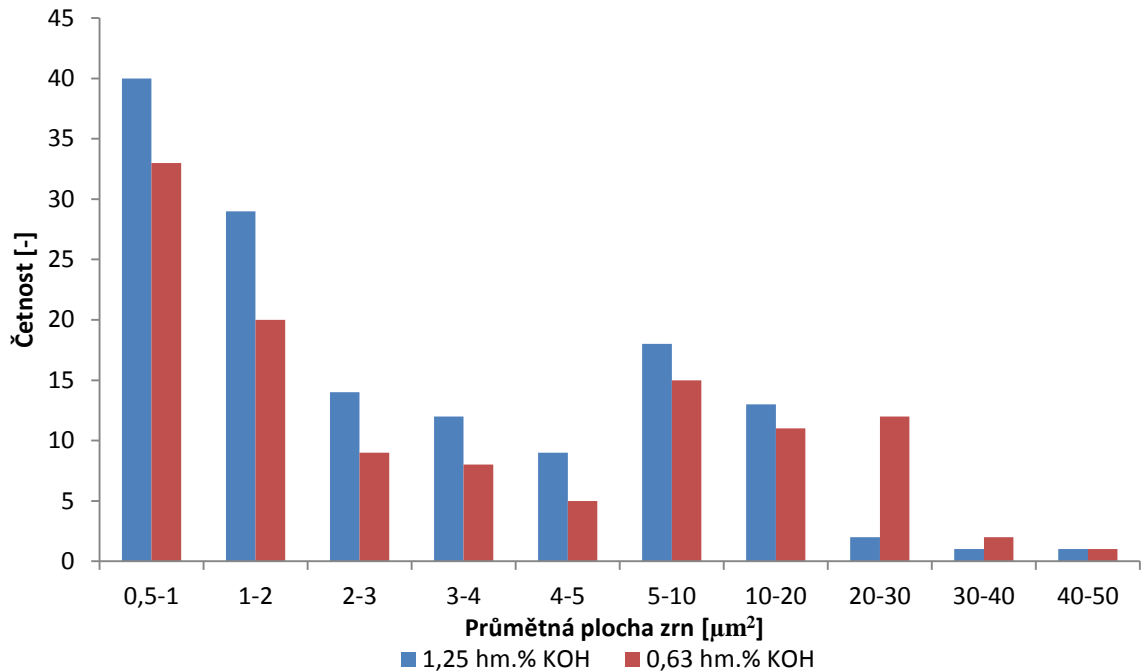


Obrázek 45 – Srovnání změn povrchových reliéfů Si pomocí AFM; A – roztok 1,25 hm.% KOH; B – roztok 0,63 hm.% KOH.

Pomocí AFM bylo zkoušeno charakterizovat všechny vzorky prezentované na *Obrázku 43 a 44*, nicméně vzhledem k přílišným výškovým rozdílům mezi nejmenšími a největšími pyramidami, rozdíly větší než 13 μm , nebylo možné vzorky 44-A a B charakterizovat. Dostupné AFM mají měřicí rozsah okolo 10 μm . Z tohoto důvodu jsou na obrázcích 45 a 46 srovnávány výsledky pro vzorky C a D. Z těchto porovnání výsledků uvedených na obrázcích 45-C a D je na první pohled patrné jak se mění velikost a zastoupení velkých a malých pyramidálních struktur. Paradoxně můžeme při menší koncentraci KOH v roztoku pozorovat rovnoměrněji pokrytý povrch malými a velkými pyramidami.

Zajímavou skutečností, která stojí za povšimnutí je, že povrch jednotlivých stran pyramidálních struktur je členitý („drsný“), což může zdánlivě ovlivňovat výsledky ve smyslu přítomnosti velkého množství malých pyramidálních struktur. Což plyne rovněž z výsledků obrazových analýz uvedených v další podkapitole.

Pro číselné vyjádření změny povrchové topografie byla provedena obrazová analýza v programu Gwyddion metodou watershed. Z jejích výsledků byly následně zkonstruovány histogramy zastoupení částic (pyramidálních struktur) na povrchu leptaného křemíku.

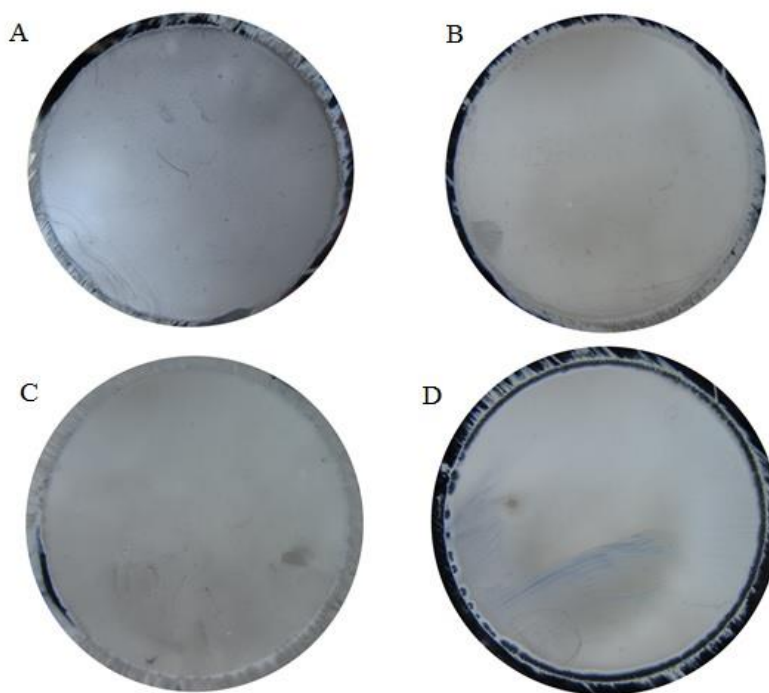


Obrázek 46 – Graf zastoupení částic o dané průměrné ploše pro rozdílné koncentrace leptacího roztoku KOH.

Z výsledků obrazové analýzy na obrázku 46 plyne pozorovaný a diskutovaný závěr o narůstajícím množství malých pyramidálních struktur pro vzorků připravené z roztoku obsahujícího 0,63 hm.% KOH. Zatímco u vzorku s obsahem 1,25 hm.% KOH můžeme pozorovat množství velkých pyramidálních struktur (5 až 20 μm^2) a menších (pod 5 μm^2). Velké množství zjištěných malých struktur je způsobeno členitostí povrchových struktur.

6.3 Leptání s přidavkem izopropylalkoholu (IPA)

Do leptacího roztoku lze přidávat celou řadu účinných látek, ovlivňujících proces leptání jak je popsáno v literatuře. Pro účely této práce byl do leptacích roztoků přidáván izopropylalkohol (IPA), který je jedním z nejčastěji používaných aditiv. [36, 37] Přidaný alkohol se sice neúčastní leptací reakce, ale díky OH^- skupinám na řetězci se bude držet blízko povrchu a znemožňovat přístup volných OH^- iontů k místu reakce, čím dojde ke zpomalení rychlosti leptání. Druhotným jevem, který má přidavek alkoholu na svědomí, je změna povrchového napětí z čehož plyne usnadnění odvodu vedlejších reakčních produktů. V konečném důsledku přidavkem byť minimálního množství alkoholu do leptací směsi dostáváme jemnější a rovnoměrnější povrchové struktury - pyramidy, viz níže uvedené výsledky na obrázcích 47 až 49.

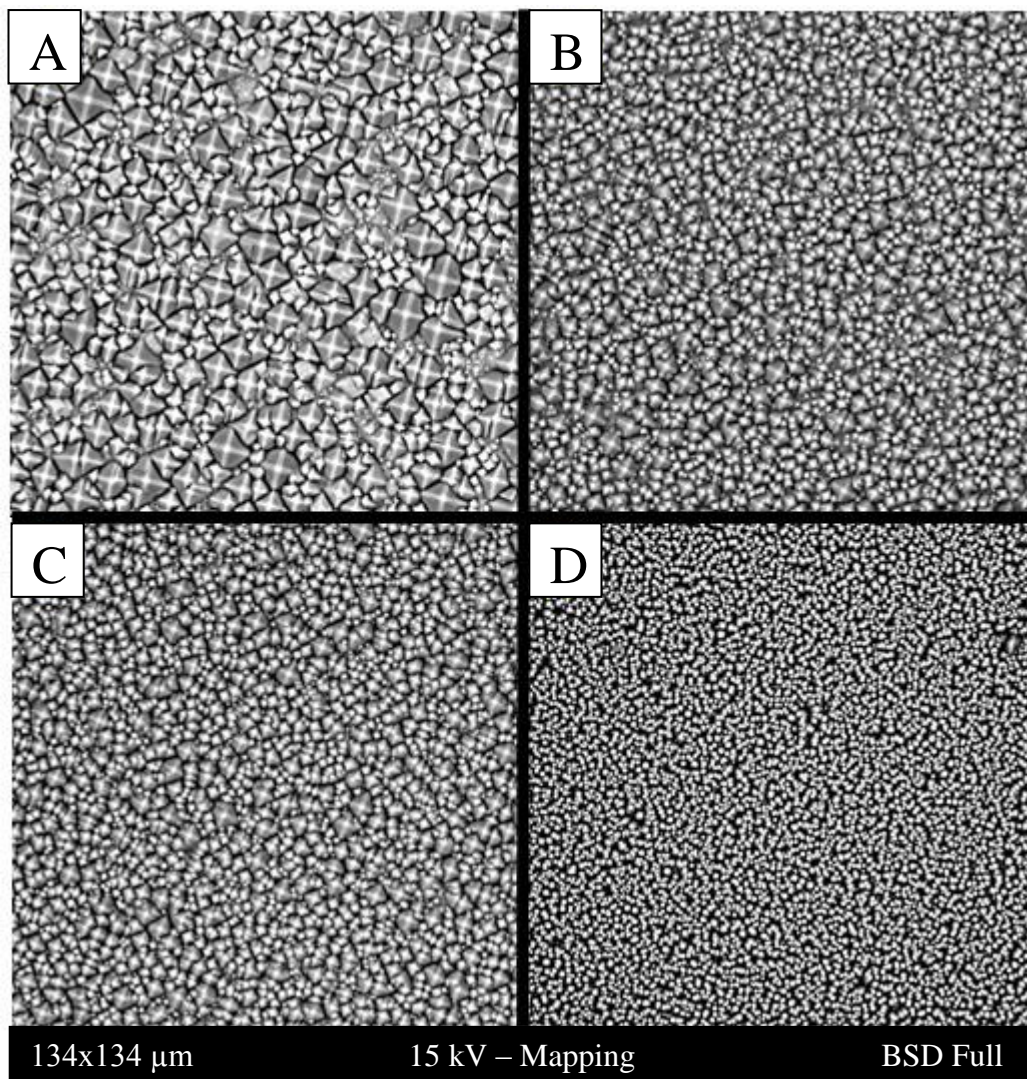


Obrázek 47 – Porovnání digitálních snímků pro vzorky připravené s 15 vol.% IPA v leptacím roztoku; A-5 hm.% KOH; B-2,5 hm.% KOH; C-1,25 hm.% KOH; D - 0,63 hm.% KOH. Průměr obrázků 45 mm.

Na obrázku 47 je vidět výrazné zlepšení homogenity povrchu oproti povrchům získaným pouze roztokem KOH (obrázek 43). Došlo také ke zmizení černých teček na povrchu, což je způsobeno vlivem přítomnosti IPA v roztoku na velikost povrchového napětí a s tím

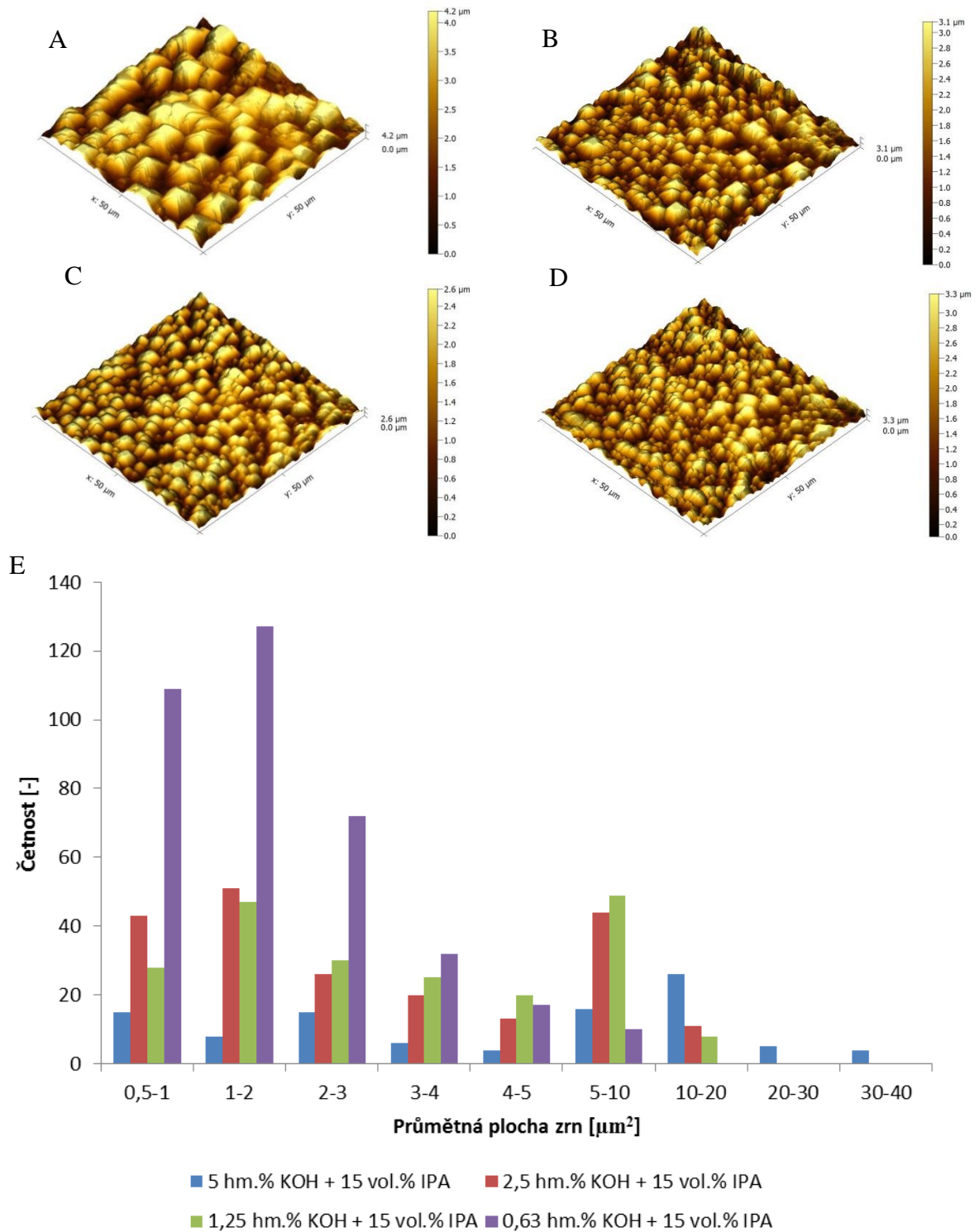
souvisejí efektivitu odvodu vedlejších produktů leptacího činidla a rovněž změnu mechanismu proudění kapaliny.

Povrch je na první pohled výrazněji tmavší, což indikuje přítomnost menších struktur hustšího uspořádání.



Obrázek 48 – SEM snímky ve zvětšení 2000x pro povrchy vyleptané s přísadkou 15 vol.% IPA; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH.

Z Obrázků 48-A až D je na první pohled patrný trend klesající velikosti pyramidálních struktur s klesající koncentrací KOH v roztoku, podobně jako na Obrázcích 44, nicméně rozložení pyramid na povrchu a jejich velikost je mnohem jednotnější, jak potvrzují výsledky prezentované z výše a níže uvedených na obrázcích z AFM (Obrázek 49).



Obrázek 49 – Přehled AFM snímků s 15 vol.% IPA; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH; E - Graf zastoupení částic o dané průměrné ploše pro rozdílné koncentrace KOH při konstantním přídávku 15 vol.% IPA do leptací směsi.

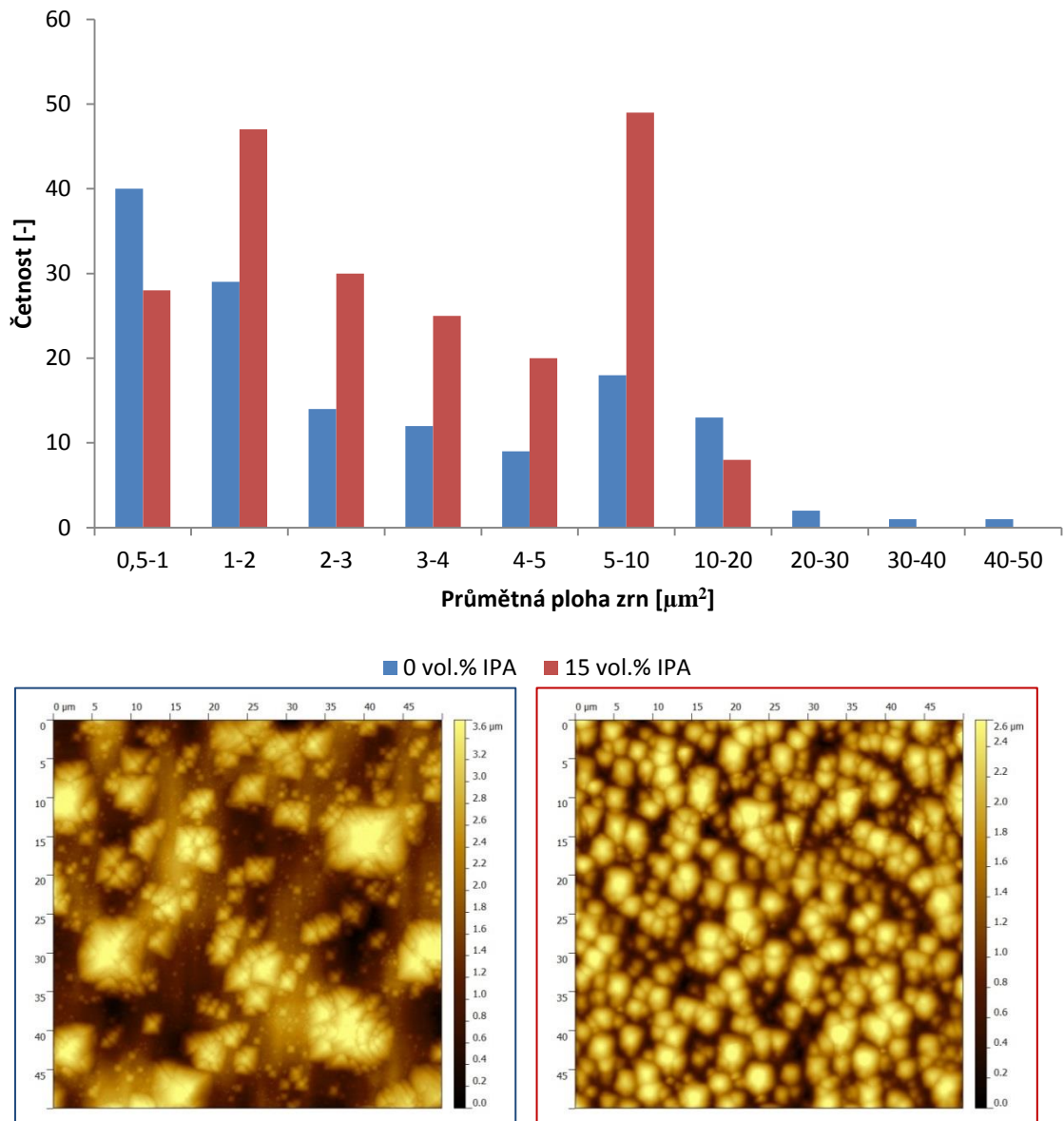
Výsledky měření z AFM byly podrobeny obrazové analýze stejně jako v předešlých experimentech bez přídavku IPA. Jediným rozdílem je fakt, že v tomto případě bylo možné srovnávat veškeré leptané povrchy, vzhledem k možnosti jejich charakterizace pomocí AFM.

Obrázek 49 potvrzuje zjištění patrné z obrázků 47 a 48. S klesajícím obsahem KOH v leptací směsi dochází ke zmenšení velikostí leptaných struktur, což je Na obrázku 49-E patrné posunutím píků směrem doleva.

Dále pozorujeme mnohem menší variaci ve velikostech struktur. Zatímco u čistých KOH roztoků se vyskytovaly velmi velké i velmi malé pyramidy (*Obrázek 46*), zde pozorujeme velmi podobné závislosti. Dá se tedy říct, že obsah izopropylalkoholu zásadním způsobem moderuje leptací proces, jak bylo naznačeno v předešlé diskuzi.

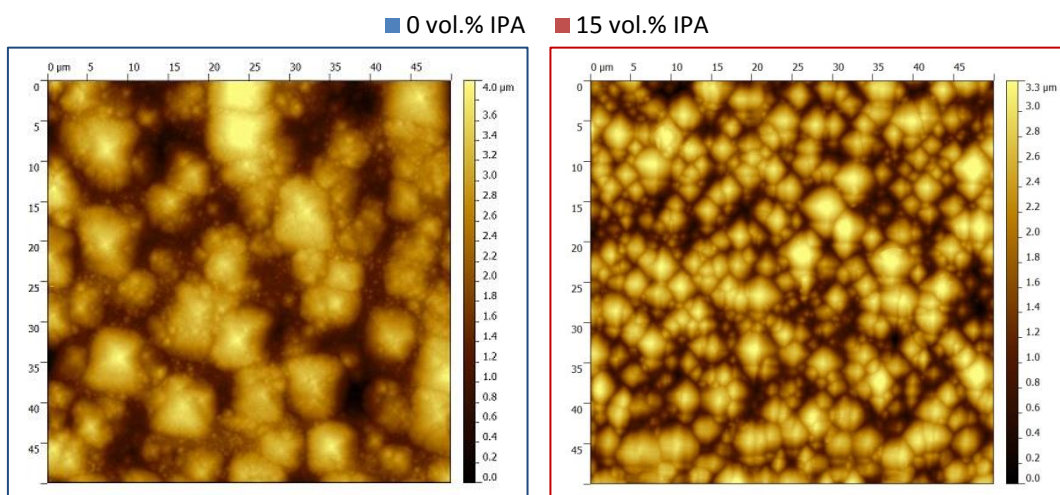
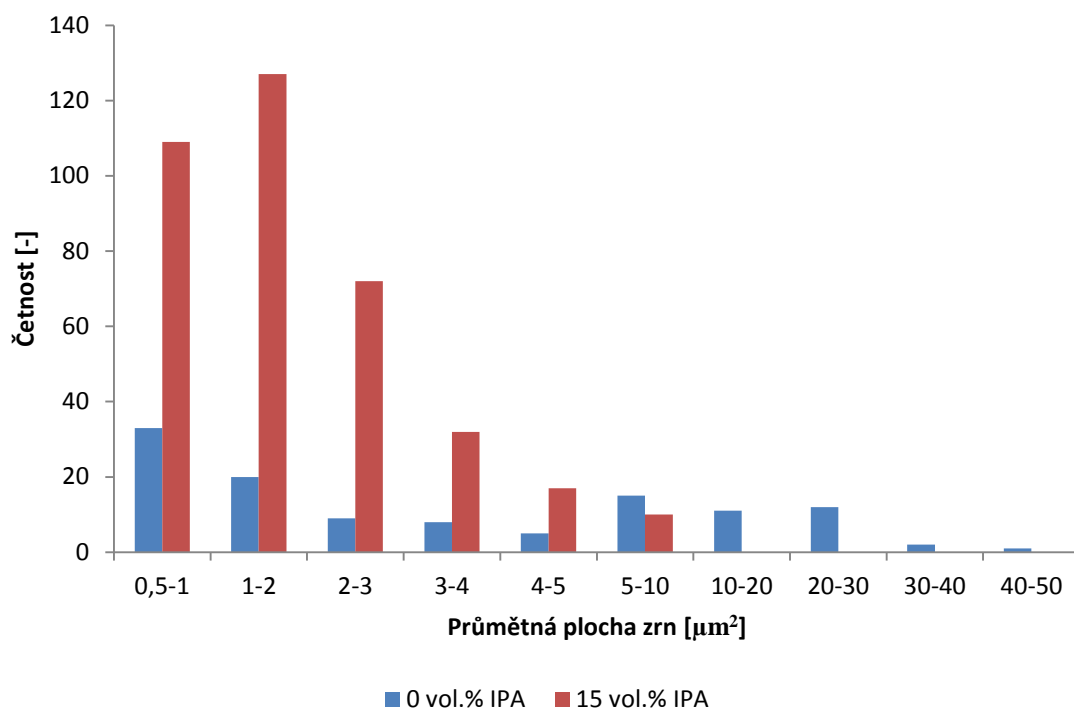
Poznámka: Nutno dodat, že leptání všech vzorků diskutovaných v této podkapitole probíhalo za standardních podmínek nastavení leptacího procesu, definované výše jako SNLP.

6.3.1 Srovnání vlivu IPA pro stejnou koncentraci KOH v leptacím roztoku



Obrázek 50 - Srovnání vlivu IPA na tvar leptaných struktur pro vodných roztok 1,25 hm.% KOH. Modrý – 0 vol.% IPA; Červený – 15 vol.% IPA.

Pro lepší orientaci ve výsledcích je v této části práce porovnán vliv přídavku IPA na výsledek leptacího procesu při stejných koncentracích KOH v roztoku. Na obrázku 50 je provedeno srovnání pro 1,25 hm.% podíl KOH v leptacím roztoku a na obrázku 51 pro 0,63 hm.% podíl KOH v leptacím roztoku. Výsledky v příslušných grafech jasně a názorně potvrzují dříve uvedené závěry a skutečnosti.



Obrázek 51 - Srovnání vlivu IPA na tvar leptaných struktur pro vodný roztok 0,63 hm.% KOH. Modrý – 0 vol.% IPA; Červený – 15 vol.% IPA.

6.4 Souhrn získaných poznatků pro vliv koncentrace KOH a přídavku IPA v leptacím roztoku

Všechny vzorky připravené pomocí roztoku obsahujícím pouze KOH vykazují podobný trend vzniklého povrchu - velkou variaci ve velikostech a rozložení pyramid, jak potvrzují výsledky z AFM. Klesající velikost pyramid s klesající koncentrací KOH v roztoku koreponduje s výsledky prezentovanými v literatuře. [33]

Přídavkem izopropylalkoholu do leptacího činidla dochází k významnému zpomalení procesu, což potvrzují mnohem menší pyramidální struktury. Na druhou stranu přídavek IPA mění povrchové napětí celé leptací směsi, snižuje povrchové napětí a tím umožňuje efektivnější odvod vedlejších produktů leptací reakce, což zapříčiňuje rovnoměrnější rozložení vyleptaných struktur na povrchu.

Roztok hydroxidu draselného bez izopropylalkoholu

- Drsný povrch
- Velká variace ve velikostech struktur
- Menší počet větších struktur na stejné ploše
- Rychlé leptání

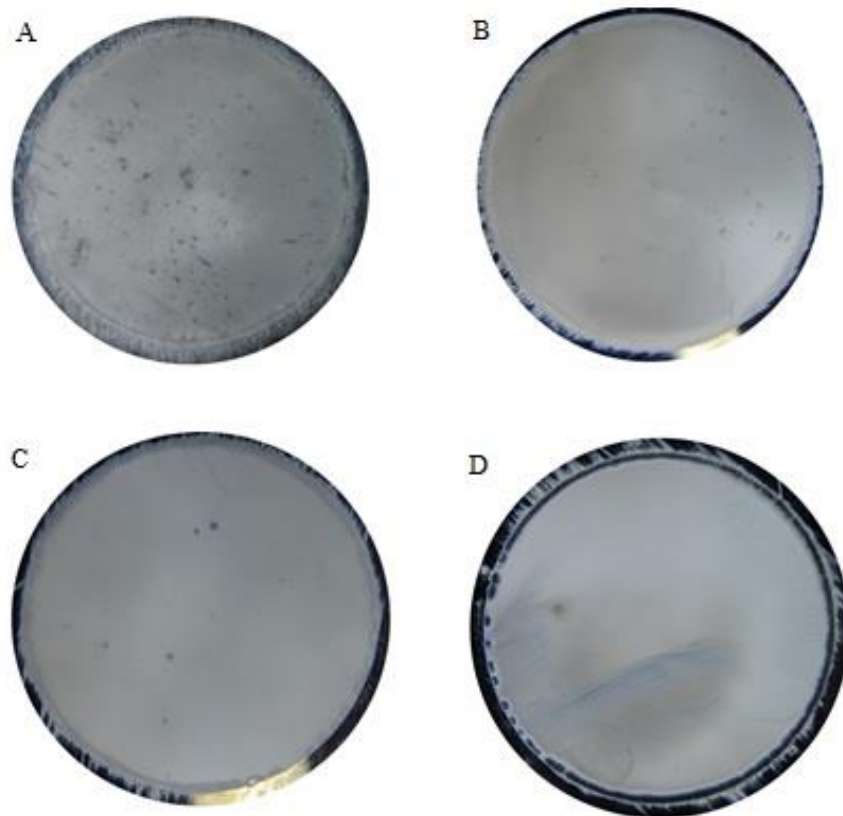
Roztok hydroxidu draselného s izopropylalkoholem

- Hladší povrch
- Menší variace ve velikostech struktur
- Větší počet menších struktur na stejné ploše
- Pomalejší leptání

7 VLIV OBSAHU IZOPROPYLALKOHOLU

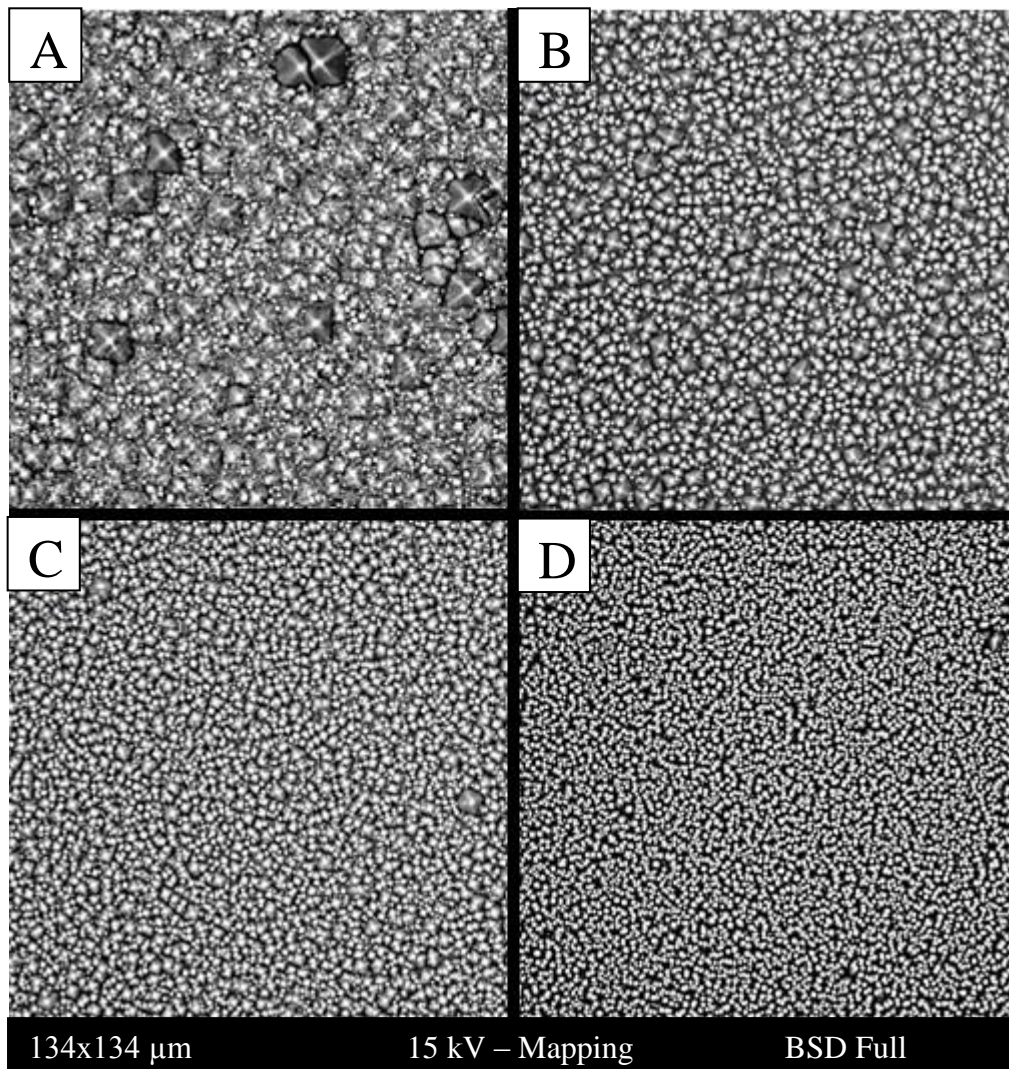
V této části práce bude diskutován vliv přídavku IPA na změnu homogenity leptání povrchu křemíku a tvar, velikost vyleptaných pyramidálních struktur. Na tomto místě nutno dodat, že velké přídavky IPA do leptací směsi výrazně prodražují celý proces leptání. Z tohoto důvodu byl zkoumán vliv podílu IPA na průběh leptacího procesu v používaném leptacím zařízení, s cílem co nejvíce snížit nezbytné množství tohoto aditiva.

7.1 Srovnání vlivu přídavku IPA pro koncentraci 0,63 hm.% KOH v roztoku



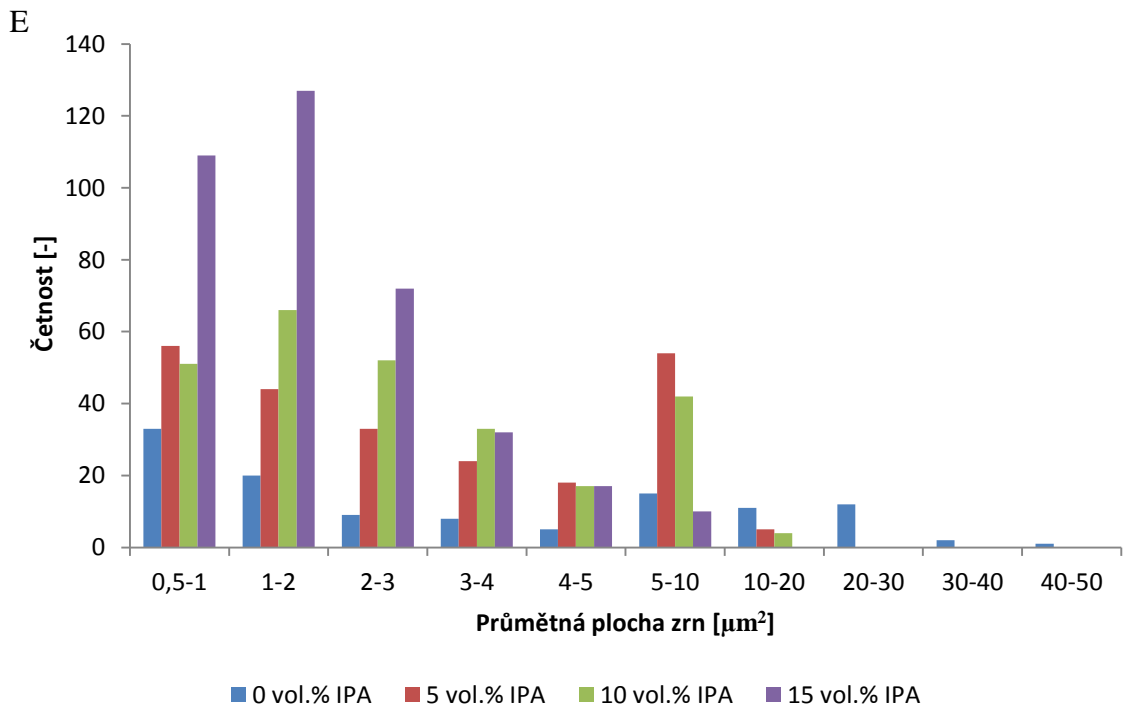
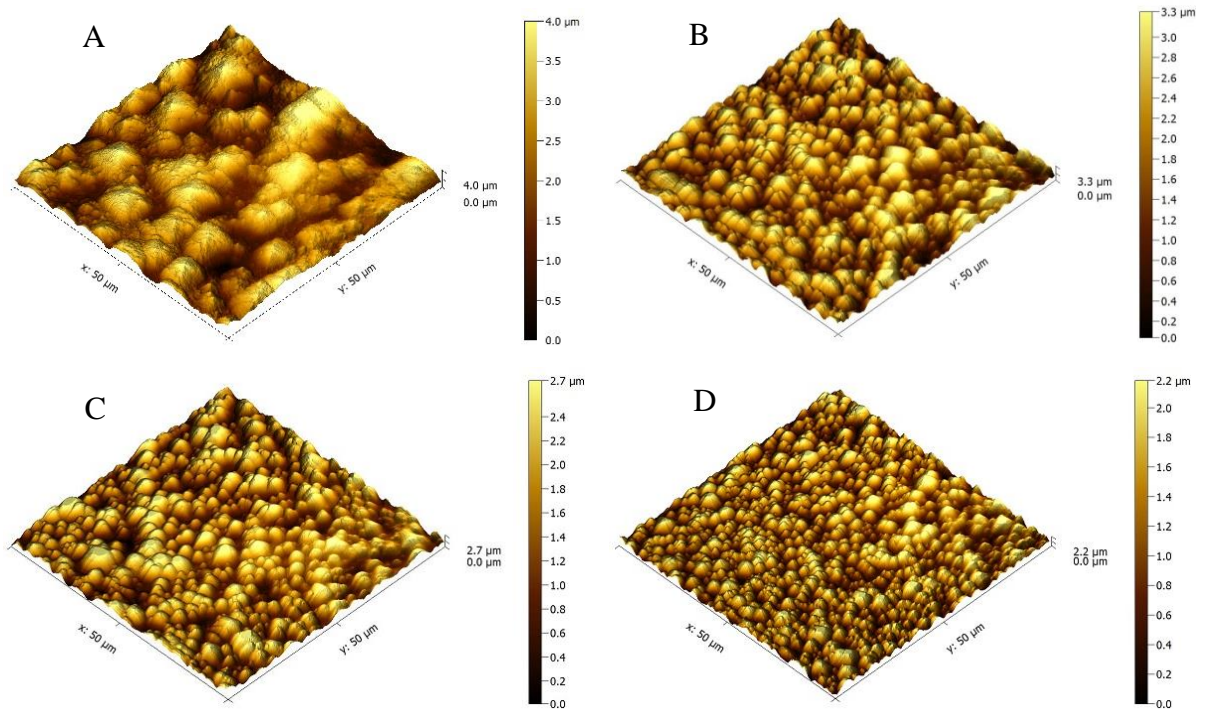
Obrázek 52 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem pro 0,63 hm.% KOH v roztoku s přídavkem;
A – 0 vol.% IPA; B – 5 vol.% IPA; C – 10 vol.% IPA; D – 15 vol.% IPA. Průměr obrázků 45 mm.

Na obrázku 52 je vidět pozvolné zlepšování optické kvality povrchu, dochází k vymizení teček a čar, které zhoršují homogenitu povrchu. Vzorek C a D si jsou opticky velmi podobné. Z tohoto srovnání je jasně patrná funkce IPA v roztoku, jak bylo diskutováno výše.



Obrázek 53- Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro 0,63 hm.% roztok KOH s přídavkem;
A- 0 vol.% IPA; B- 5 vol.% IPA; C- 10 vol.% IPA; D- 15 vol.% IPA.

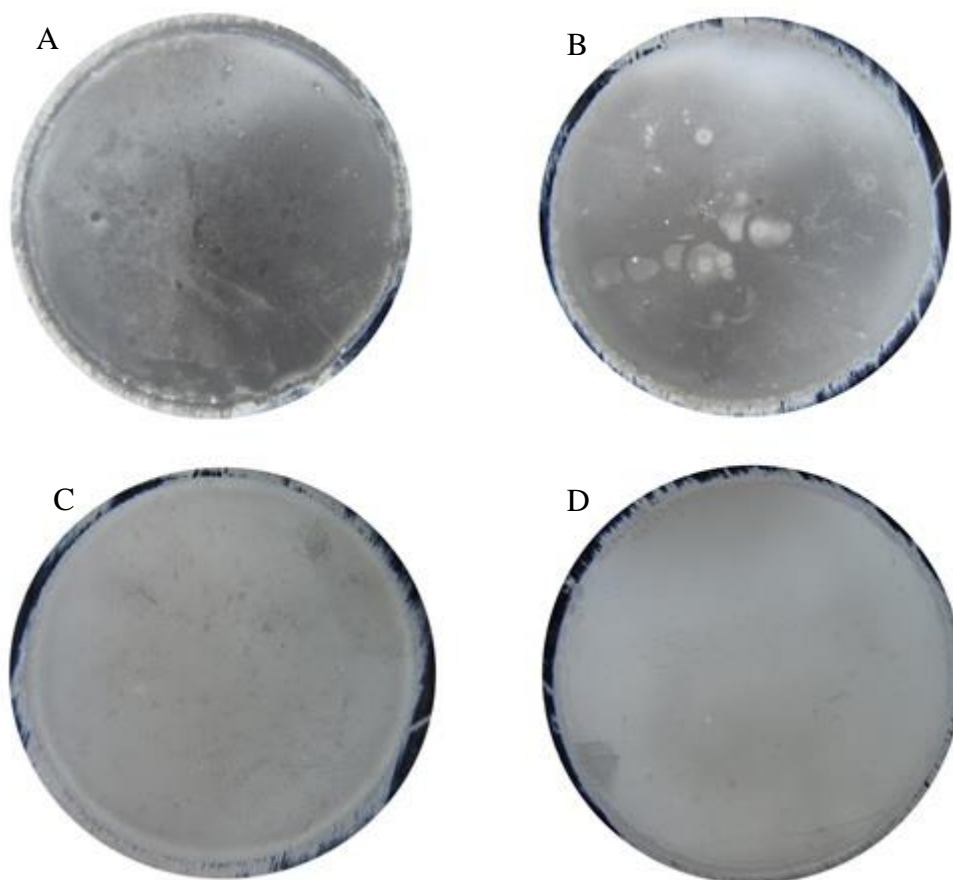
Z obrázku 53 je patrné jak s rostoucím podílem IPA v roztoku za jinak srovnatelných podmínek experimentu klesá velikost vyleptaných pyramidálních struktur a zvyšuje se uniformita (homogenita) povrchu. Což potvrzují výsledky z AFM, viz Obrázek 54.



Obrázek 54 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro 0,63 hm.% KOH; A – 0 vol.% IPA; B – 5 vol.% IPA; C – 10 vol.% IPA; D – 15 vol.% IPA, E – Graf srovnání vlivu rozdílného přídavku IPA na tvar leptaných struktur pro vodný roztok 0,63 hm.% KOH.

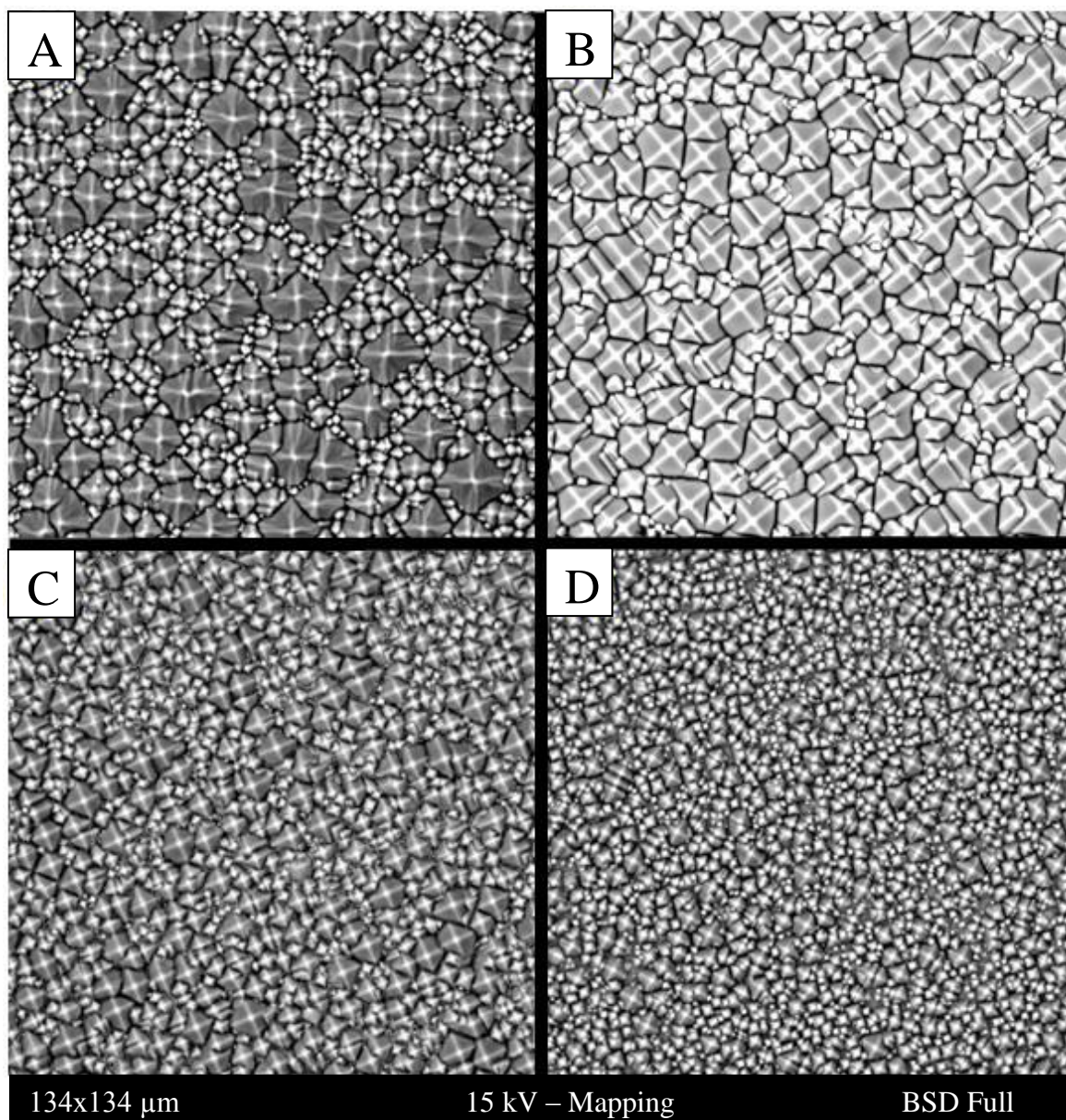
7.2 Srovnání vlivu přídatku IPA pro koncentraci 2,5 hm.% KOH v roztoku

Podobně jako v předešlé podkapitole byl prozkoumán vliv objemového podílu IPA, ale v tomto případě pro vyšší podíl KOH v roztoku. Nutno opět dodat, že veškeré experimentální podmínky byly u všech níže srovnávaných vzorků totožné, měnil se pouze přírůstek IPA do leptací směsi.



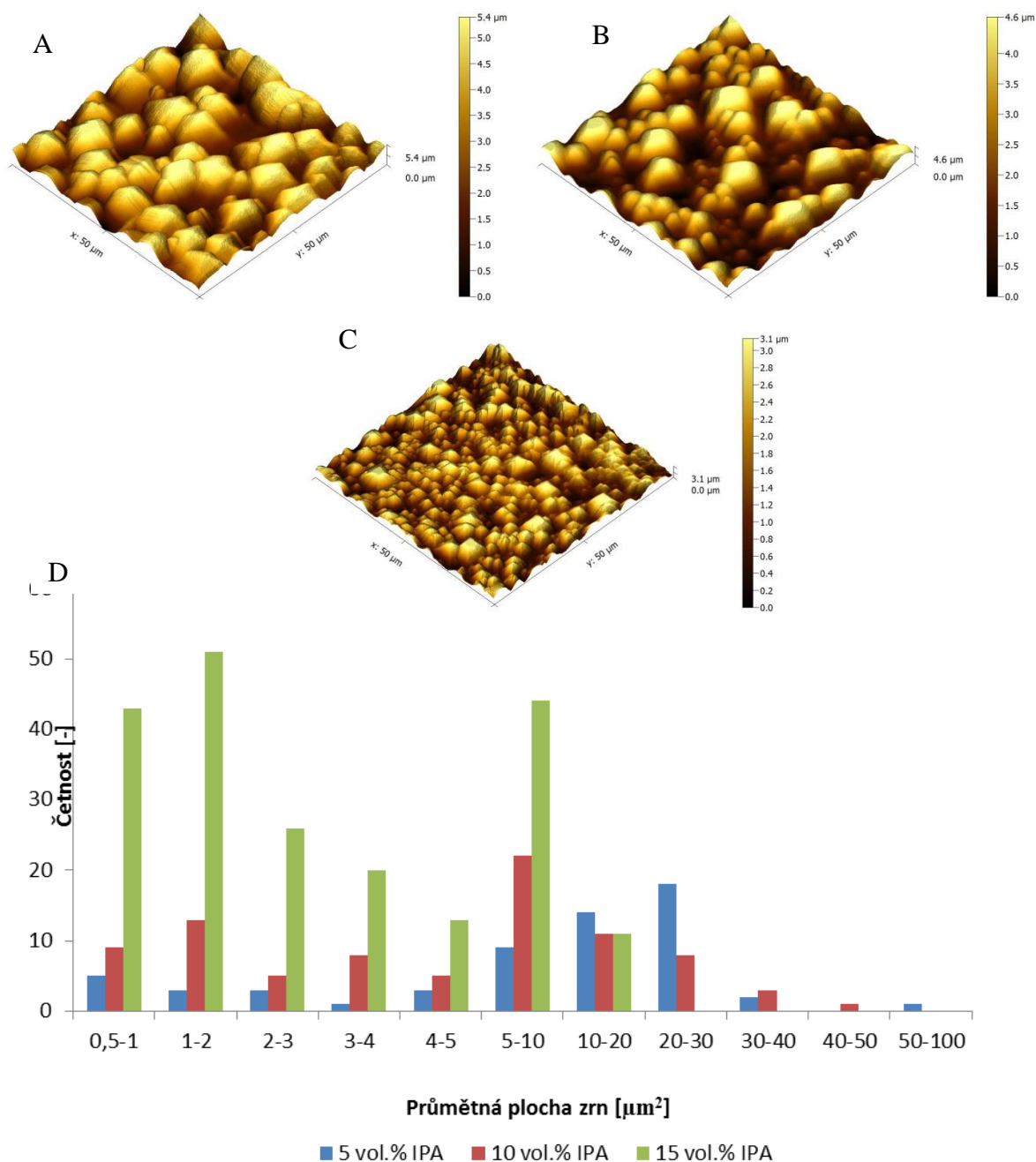
Obrázek 55 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem pro 2,5 hm.% KOH ; A - 0 vol.%; B - 5 vol.%; C - 10 vol.%; D - 15 vol.% IPA. Průměr obrázků 45 mm.

Z obrázků 55-A až 55-D je vidět postupné ubývání povrchových defektů až po celistvě homogenní povrch. Tento jev opět souvisí s vlivem IPA na rychlost leptání, odvod těkavých složek a průběh proudění kapaliny při leptání.



Obrázek 56 - Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro 2,5 hm.% KOH s přidavkem; A - 0 vol.% IPA; B - 5 vol.% IPA; C - 10 vol.% IPA; D - 15 vol.% IPA.

Vyšší koncentrace KOH vykazuje stejný trend, jako v předešlé podkapitole pro nižší hmotnostní podíl KOH v roztoku. Struktura se výrazně zjemňuje, zvláště výrazně mezi vzorky A a D (Obrázek 56). Dochází k vyhlazení povrchu. Nicméně zde můžeme pozorovat určitou variaci ve velikostech pyramid, což zapříčinila vyšší koncentrace KOH, jak bylo diskutováno v předešlých kapitolách této práce.



Obrázek 57 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro 2,5 hm.% KOH; A – 5 vol.% IPA; B – 10 vol.% IPA; C – 15 vol.% IPA, D – graf srovnání vlivu rozdílného přídatku IPA na tvar leptaných struktur pro vodných roztok 2,5 hm.% KOH.

Obrázek 57 opět potvrzuje trend zmenšování struktur a zjemňování topografie povrchu. V tomto případě je daný trend viditelnější než u předchozí koncentrace (0,63 hm.% KOH, viz Obrázek 54). Se zvyšujícím se obsahem izopropylalkoholu se také zvyšuje počet malých pyramidálních struktur na dané ploše povrchu. Vzorek bez přídatku IPA nebylo možné nasnímat z důvodu omezeného rozsahu použitého mikroskopu

8 VLIV ČASU LEPTÁNÍ

Čas leptání patří k nejvýznamnějším proměnným determinujícím celý proces leptání. V této kapitole byl zkoumán vliv času na dvě sady vzorků lišících se obsahem izopropylalkoholu v leptací směsi. Cílem tohoto experimentu bylo potvrzení minimálního, nezbytného času pro dosažení homogenně vyleptaného povrchu. To znamená optimalizovat podmínky co nejvíce s ohledem na ekonomičnost celého procesu leptání.

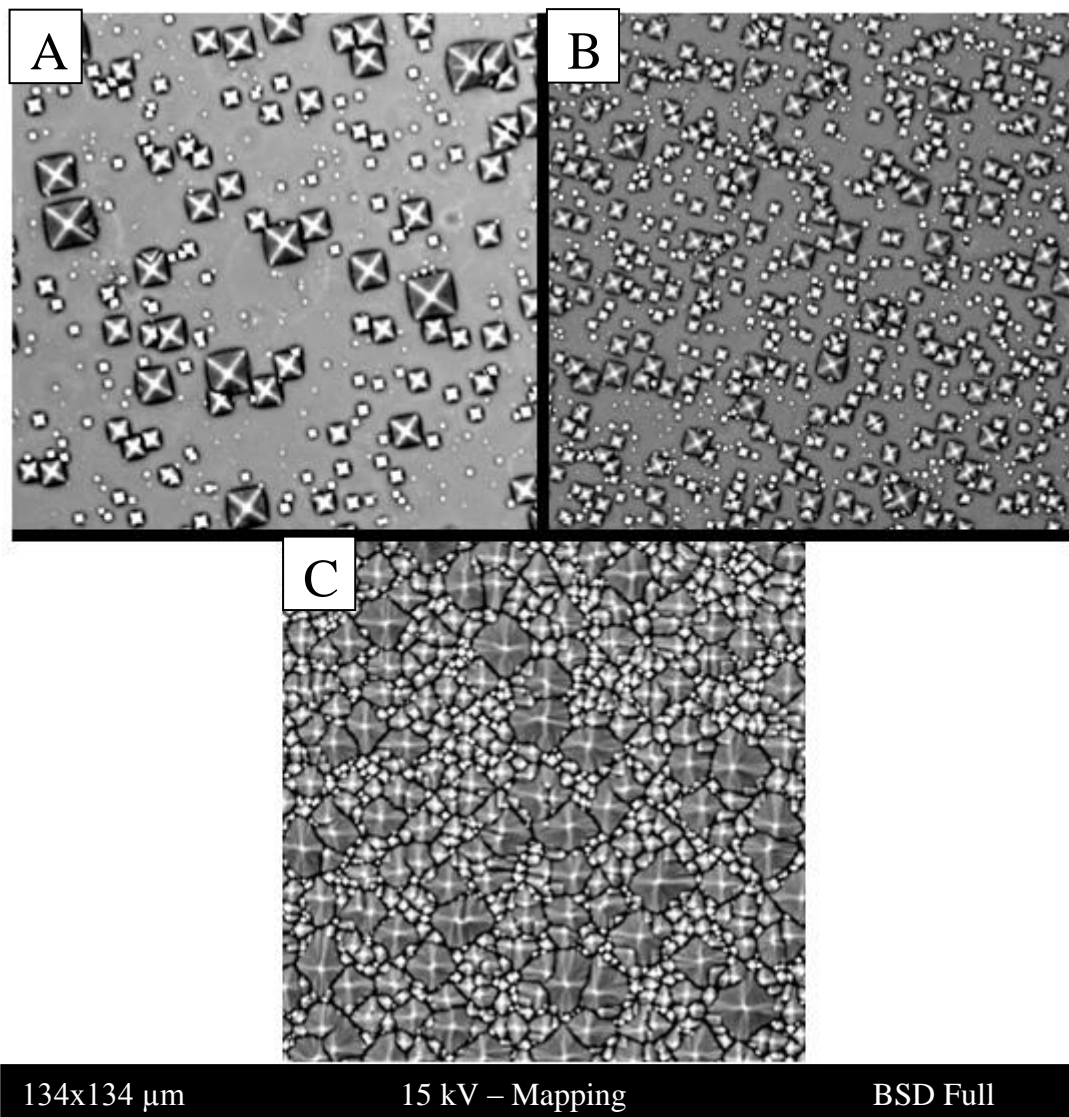
8.1 Vliv času na průběh leptání pomocí roztoku bez přítomnosti IPA



Obrázek 58 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparát-tem po čase; A - 35 min; B - 45 min; C - 55 min. Průměr obrázku 45 mm.

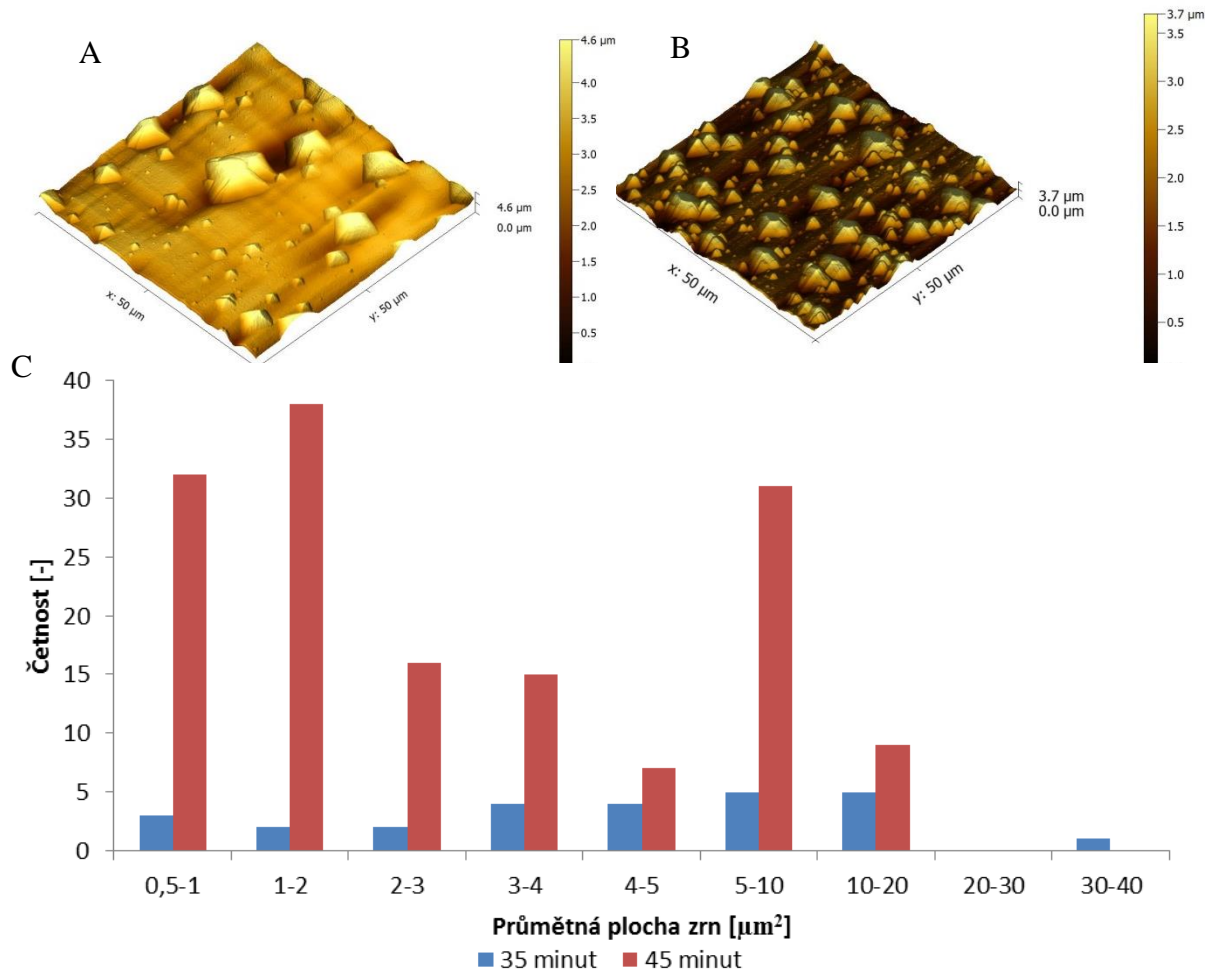
Experimenty bez přídavku IPA, tato kapitola, respektive s přídavkem IPA byly zvoleny záměrně, vzhledem k rozdílným rychlostem a kvalitě leptání Si (100).

Na obrázku 54 jsou digitální snímky zobrazující povrch ve třech různých časech. Na první pohled je patrná nehomogenita a množství vad, při krátkých procesních časech. Tyto vady jsou očekávatelné, neboť byl leptací proces ukončen po krátké době od jeho počátku (odstranění svrchní oxidované vrstvy s možnými zbytkovými nečistotami). V nízkých časech leptání je možné pozorovat první objevující se pyramidální struktury, které nepokrývají rovnoměrně celý povrch, viz *Obrázek 59 a 60* ze SEM a AFM.



Obrázek 59 – Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro 2,5 hm.% KOH v různých časech; A – 35 min.; B – 45 min.; C – 55 min.

Z Obrázku 59 je rovněž patrné nerovnoměrné rozložení velikosti pyramidálních struktur, tento výsledek koresponduje s fakty diskutovány v první kapitole věnované experimentálním výsledkům výše.

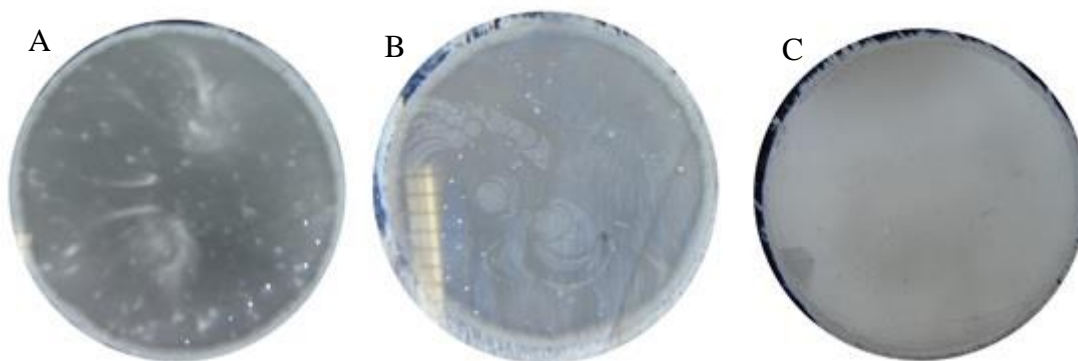


Obrázek 60 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro; A – 35 minut; B – 45 minut; C – graf srovnání vlivu času na rozložení velikosti pyramidálních struktur pro leptací roztok obsahující 2,5 hm.% KOH.

Obrázek 60-C zobrazuje závislost velikosti částic pro vzorky leptané po dobu 35 a 45 minut. Povrch pro 55 minut nebylo možné zobrazit technikou AFM, neboť výška struktur byla mimo měřicí rozsah užitého přístroje. Pyramidální struktury se s dobou leptání zvětšují. Ačkoliv dochází ke zmenšení jejich velikosti v čase 45 minut, je jich mnohem více na dané ploše, oproti času leptání 35 minut. Po 55 minutách převažuje podíl velkých pyramidálních struktur (obrázek 59).

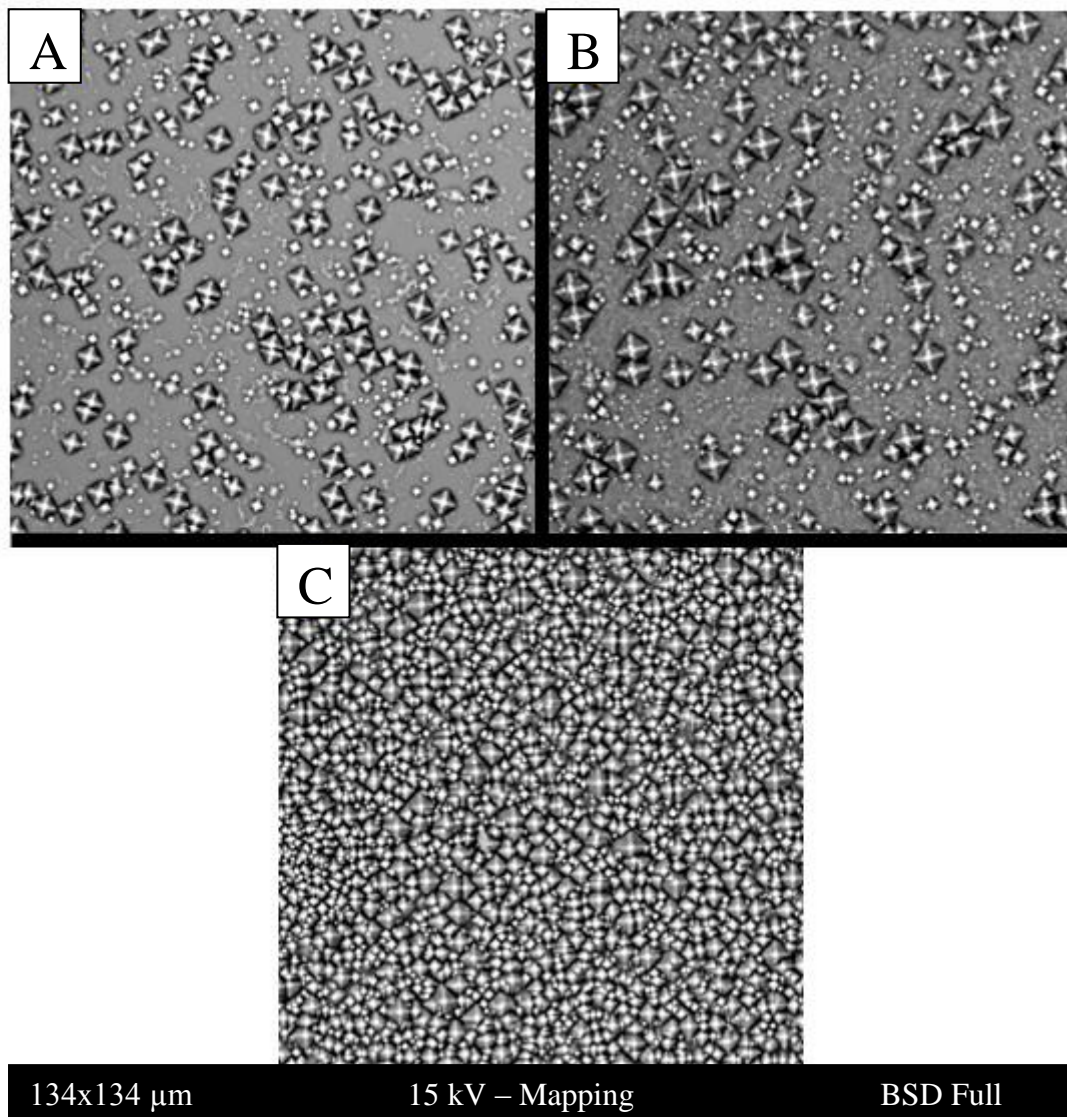
8.2 Vliv času na průběh leptání pomocí roztoku s obsahem přidaného IPA

Pro úplnost experimentu byla zjištěna rovněž závislost povrchové topografie na čase i pro leptací činidlo obsahující izopropylalkohol.



Obrázek 61 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem po; A - 35 min; B - 45 min; C - 55 min pro vodný roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA. Průměr obrázku 45 mm.

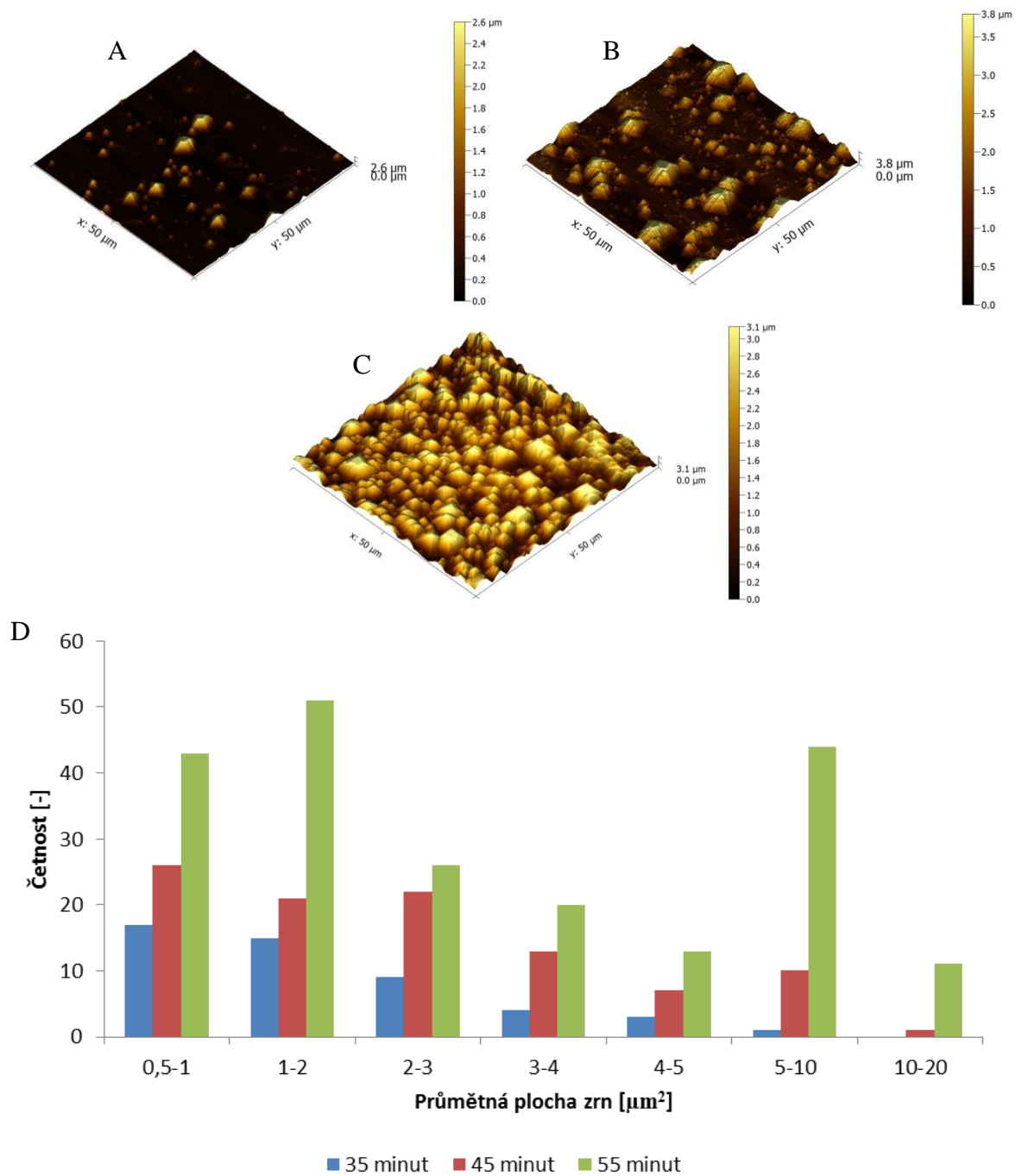
V prvních dvou případech uvedených na *obrázku 61* jsou n první pohled patrné povrchové defekty, podobné defektům pozorovaných za použití leptacího činidla obsahujícího pouze KOH (*obrázek 58*). Nutno dodat, že přes veškerou nesourodost prvních dvou povrchů uvedených na *Obrázku 61*, na těchto površích nepozorujeme žádná tmavá místa, tj. místa, kterým by ve vyleptání bránila přítomnost neodváděných vedlejších produktů leptacího procesu.



Obrázek 62- Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro vodný roztok 2,5 hm.% KOH +15 vol.% IPA v různých časech;

A – 35 min.; B – 45 min.; C – 55 min.

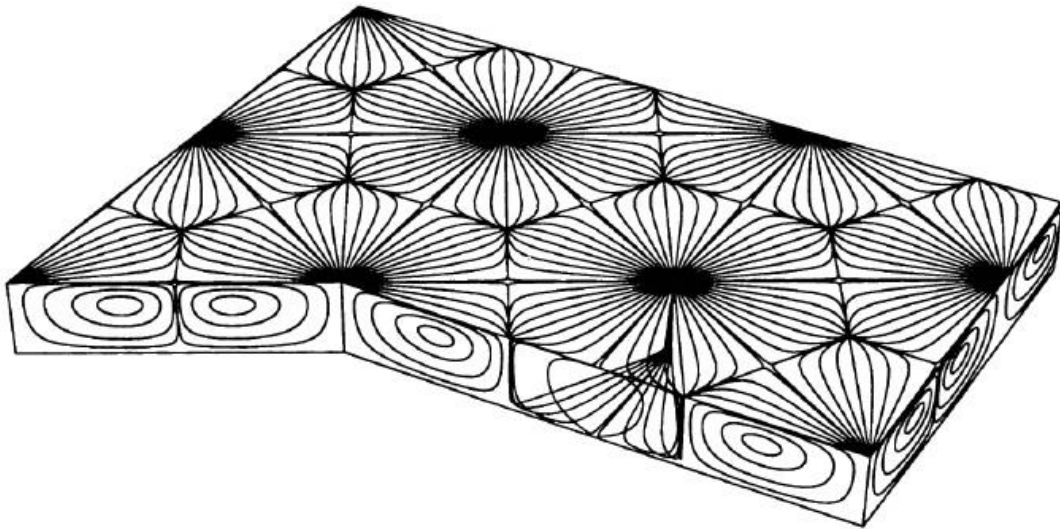
Obrázek 62-A zobrazuje počátek leptání, kde jsou jednotlivé pyramidy na povrchu odděleny hladkým prostorem – „podkladem“. *62-B* ukazuje stejný povrch, s většími pyramidami a větší hustotou útvarů na ploše. *Obrázek 62-C* potom ukazuje konečnou podobu povrchu uniformě pokrytého velkým množstvím podobných pyramidálních struktur. Tyto závěru potvrzuje rovněž zobrazování povrchu pomocí AFM, viz *Obrázek 63*.



Obrázek 63 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro; A – 35 minut; B - 45 minut; C - 55 minut; D – graf srovnání vlivu času na rozložení velikosti pyramidálních struktur pro leptací roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA.

9 VLIV TEPLOTNÍHO SPÁDU

Teplotní spád je hlavním hnací silou působící na leptací roztok, leptaný povrch Si ve speciálně použitém a upraveném zařízení, popsaném výše [22]. Teplotní spád generovaný požitým leptacím zařízením zprostředkovává cirkulaci leptacího činidla k a od povrchu. Z literatury je známo, že po překročení určitého teplotního spádu začíná docházet k organizovanému proudění kapaliny, tvorbě Bénard-Marangoniho konvektivních buněk, viz. Obrázek 64. [45]

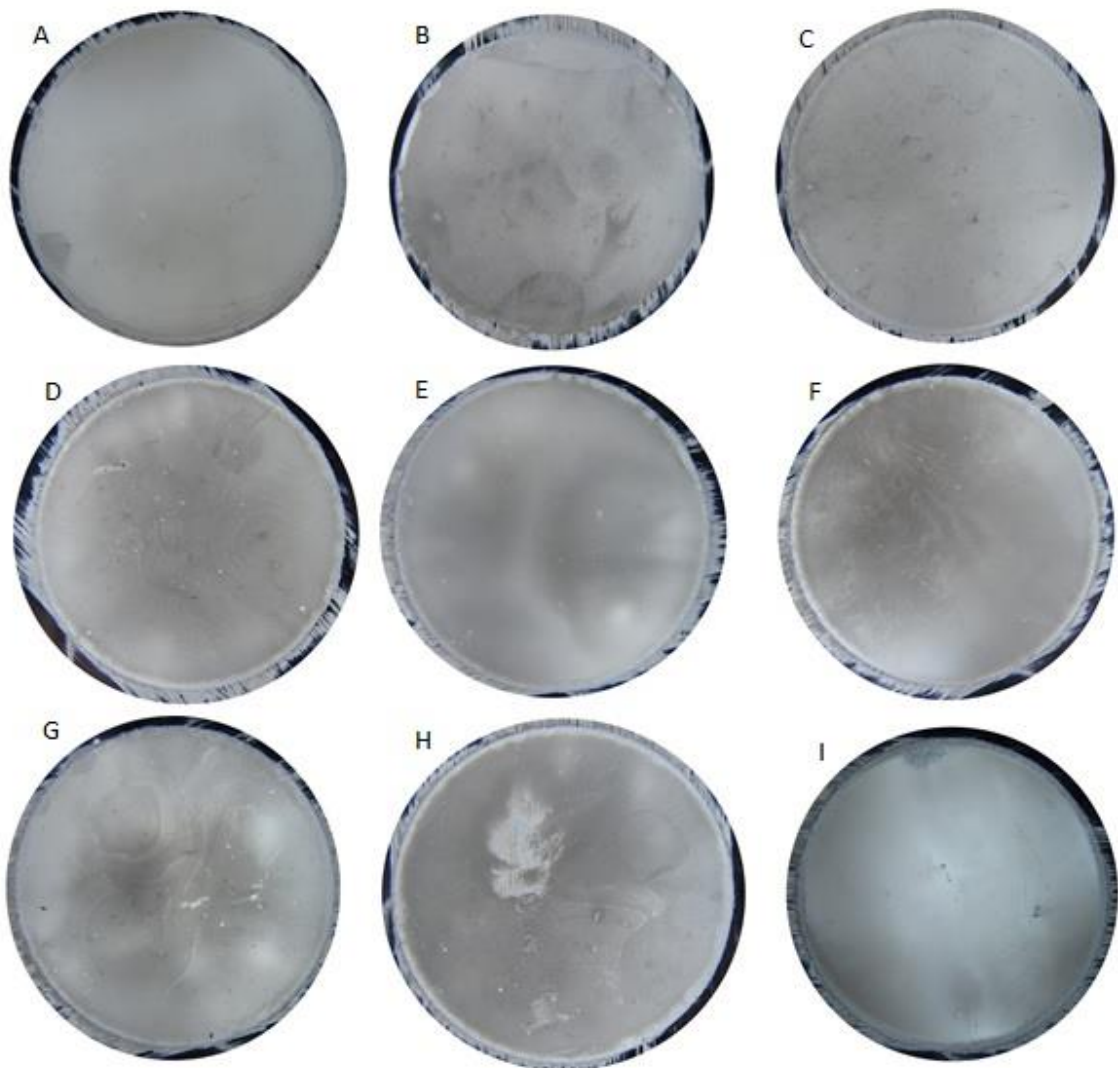


Obrázek 64 - Bénard-Marangoniho buňky ve vrstvě kapaliny s volným povrchem, vystavené teplotnímu spádu. [46]

Tato konvektivní nestabilita je řízena změnou povrchového napětí od středu k okraji jednotlivých buněk, kde ve středu buňky stoupá zahřátá kapalina vzhůru a na okraji klesá chladnější – hustší zpět ke dnu. Ze vztahu (15), pro Marangoniho číslo, determinující počátek tvorby těchto samoorganizovaných proudění plyne, že celý proces je závislý nejen na změně povrchového napětí σ [47], ale rovněž na výšce použité kapaliny L [m], teplotním spádu ΔT [°C], teplotní vodivosti α [m²/s] a dynamické viskozitě η [kg/(s.m)]: [46]

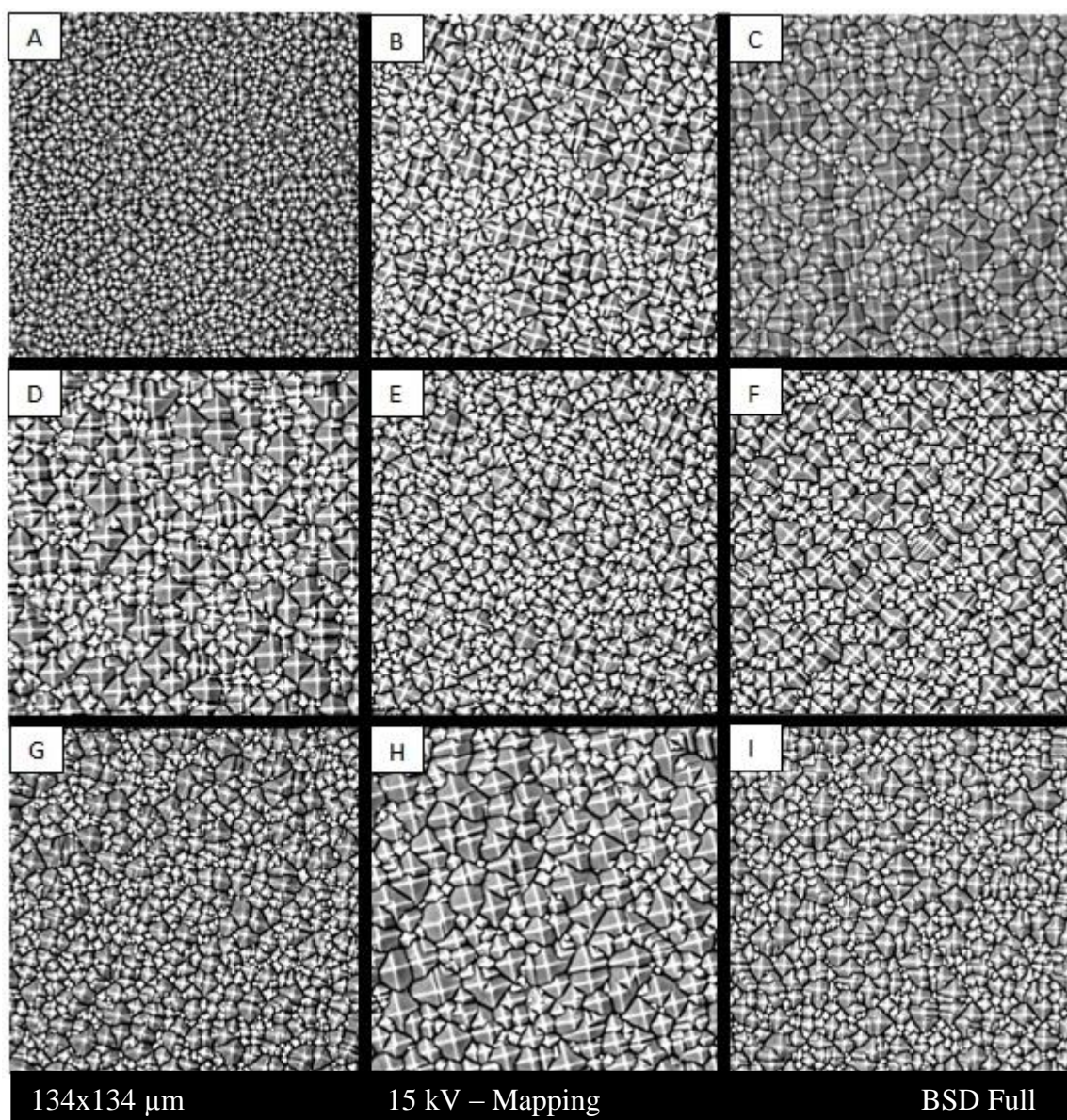
$$Ma = \frac{d\sigma}{dT} \frac{L\Delta T}{\eta\alpha} \quad (15)$$

S ohledem na výše uvedené skutečnosti byly provedeny níže uvedené experimenty pro sadu rozdílných teplotních spádů, viz *Obrázek 65*.



Obrázek 65 - Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem (A) 70-80 °C; (B) 65-80 °C; (C) 60-80 °C; (D) 55-80 °C; (E) 50-80 °C; (F) 45-80 °C; (G) 40-80 °C; (H) 35-80 °C; (I) 30-80 °C pro 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA. Průměr obrázku 45 mm.

Obrázek 65 reprezentuje digitální snímky vyleptaných oblastí. Je zde patrné postupné zvýrazňování světlých a tmavých míst na povrchu vzorku, což souvisí se změnami v topografii povrchového reliéfu. S největší pravděpodobností se jedná o otisk procesu koordinovaného proudění – tvorby Bénard-Marangoniho buněk. Analýze světlejších a tmavších míst je věnována pozornost u vzorků D a F v následující podkapitole.



Obrázek 66- Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur při zvětšení 2000x pomocí SEM pro vodný roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA a nastavený teplotní spád; (A) 70-80 °C; (B) 65-80 °C; (C) 60-80 °C; (D) 55-80°C; (E) 50-80 °C; (F) 45-80 °C; (G) 40-80 °C; (H) 35-80 °C; (I) 30-80 °C.

Z výsledků uvedených na obrázku 66 plyne, že povrchy všech porovnávaných vzorků jsou rovnoměrně pokryty pyramidálními strukturami. Nicméně je pozorovatelné, že se mění jejich střední velikost a výška. Z tohoto důvodu bylo nezbytné provést podrobnější charakterizaci pomocí AFM (viz Obrázek 68) a tyto výsledky podrobit obrazové analýze.

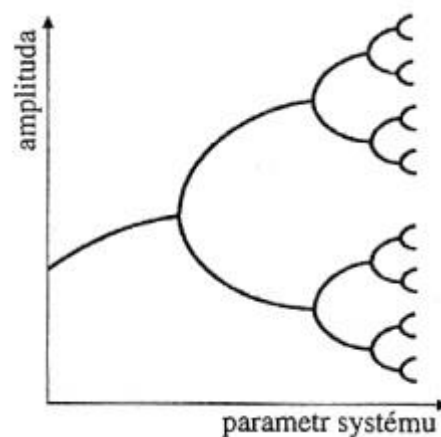
Teplotní spády uvedené pod jednotlivými obrázky jsou definovány jako nastavené hodnoty na regulačních jednotkách použitého speciálního zařízení [41]. Skutečná hodnota teplot uvnitř soustavy je tedy mírně odlišná. Z tohoto důvodu byly jednotlivé teploty a teplotní spády kontrolovány pomocí externích teplotních čidel. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v následující *tabulce 4*.

Tabulka 4 – Přehled naměřených teplot uvnitř leptacího zařízení přístrojem TESTO 735 v čase $t = 10$ minut po nadávkování leptacího činidla.

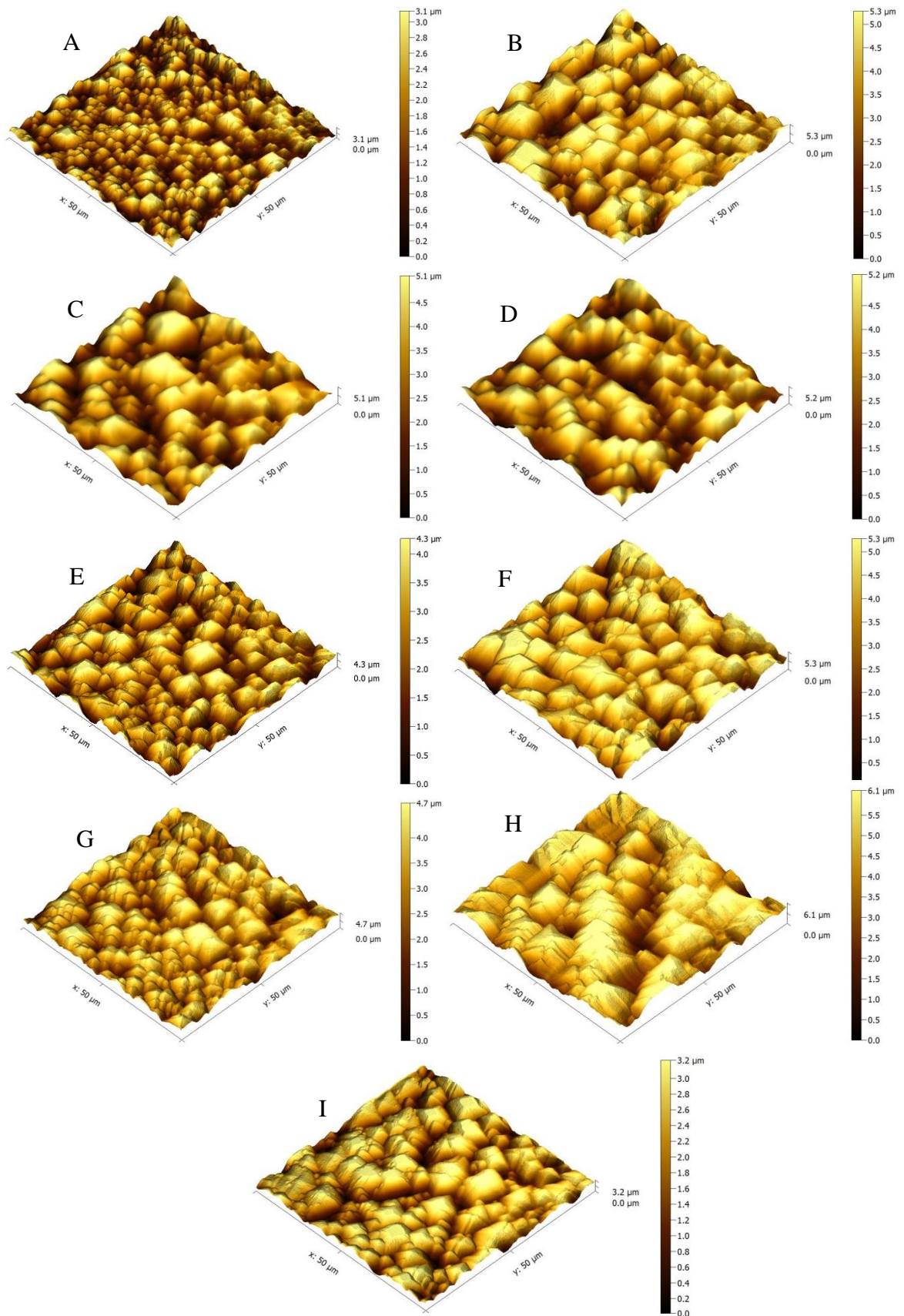
Teplota [°C]		Rozdíl teplot [°C]	
Nastavená	Skutečná	Nastavený	Skutečný
70-80	70-75	10	5
65-80	65-75	15	10
60-80	63-73	20	10
55-80	60-73	25	13
50-80	57-72	30	15
45-80	55-72	35	17
40-80	47-70	40	23
35-80	40-65	45	25
30-80	35-60	50	30

Jak bylo naznačeno výše, tabulka 4 uvádí souhrn proměřených teplot v soustavě pro odečtu $t = 10$ minut po nadávkování leptacího činidla. Ačkoliv je nastavení teplot přesně dané, skutečné teploty se jemně liší a skutečný teplotní gradient byl téměř poloviční oproti nastavenému.

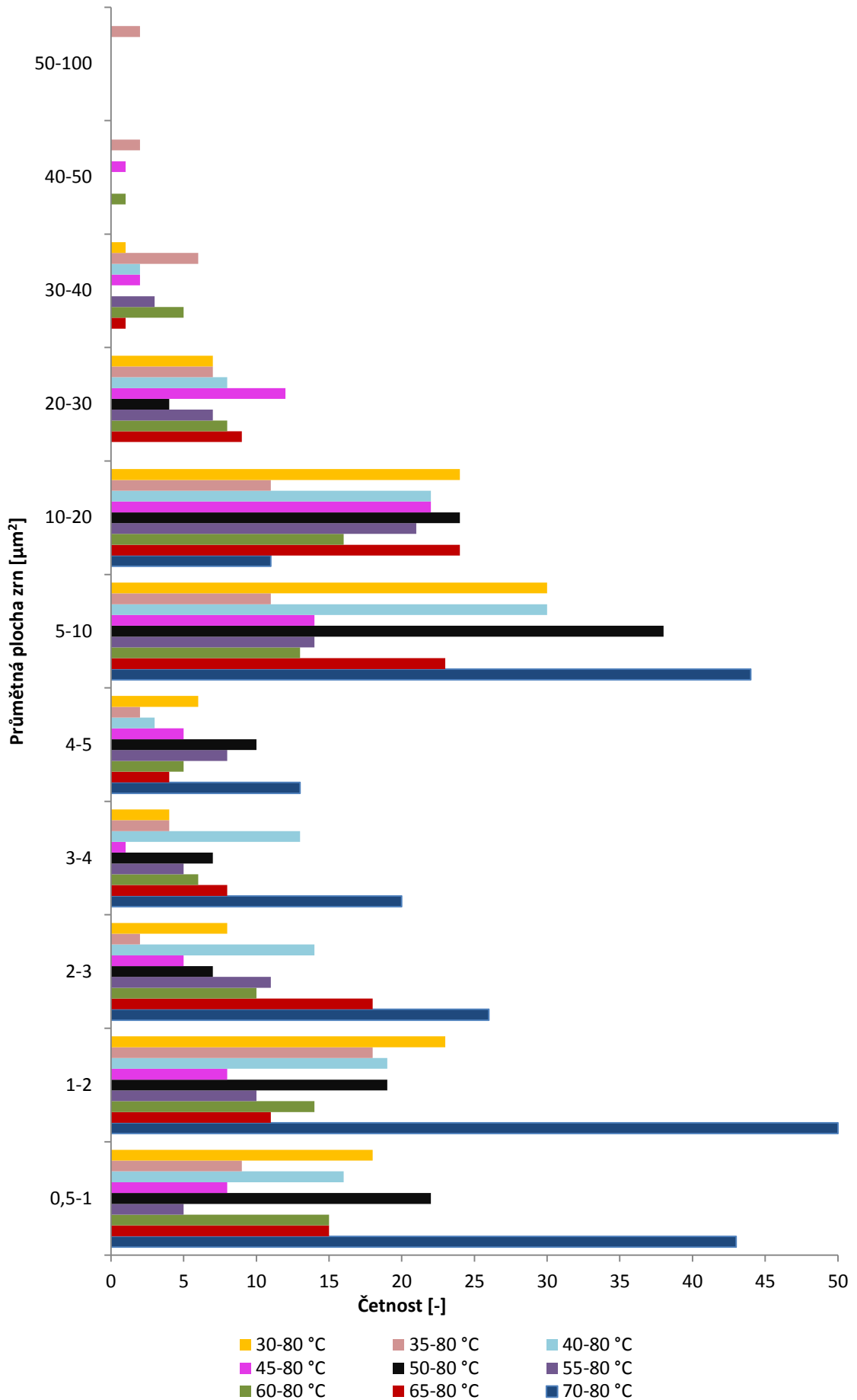
Zajímavou skutečností je fakt, že vývoj změn povrchové topografie se změnou teplotního spádu do určité míry koresponduje s modelem bifurkační kaskády, viz *Obrázek 67*, kdy po překročení určitého bodu nestability si systém vybírá novou cestu, kterou se bude ubírat, vznikají nové typy organizovaných struktur na cestě k chaosu. [48]



Obrázek 67 – Bifurkační kaskáda [48]

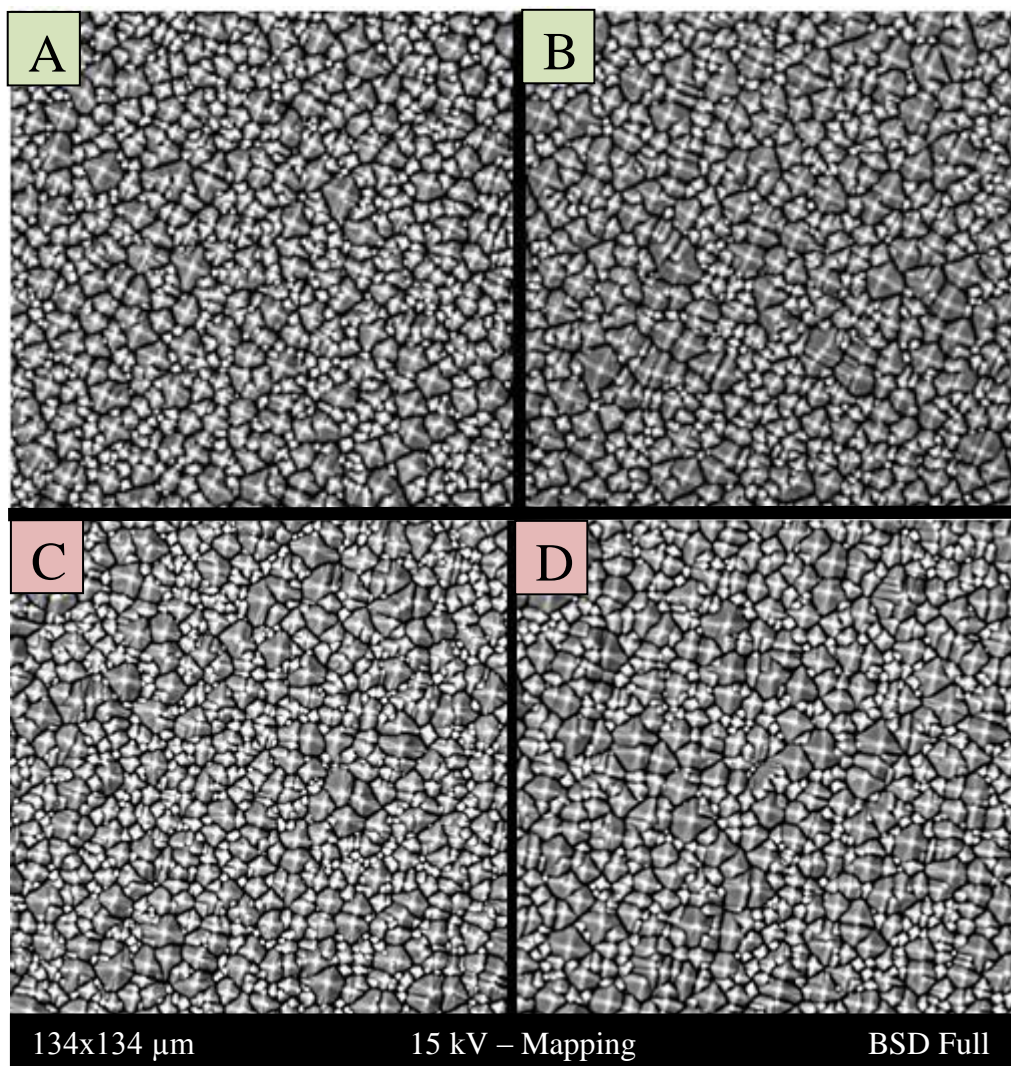


Obrázek 68 - Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro nastavený teplotní spád (A) 70-80 °C; (B) 65-80 °C; (C) 60-80 °C; (D) 55-80°C; (E) 50-80 °C; (F) 45-80 °C; (G) 40-80 °C; (H) 35-80 °C; (I) 30-80 °C pro vzorky připravené z 2,5 hm.% vodného roztoku KOH s přidavkem 15 vol.% IPA.



Obrázek 69 – Graf srovnání vlivu teplotních polí na rozložení velikosti pyramidálních struktur pro leptací roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA.

9.1 Srovnání světlých a tmavých oblastí



Obrázek 70 – Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur při zvětšení 2000x pomocí SEM pro vzorek připravený při teplotním spádu 50-80 °C; A - „Světlé“ místo; B - „Tmavé“ místo na povrchu; a při teplotním spádu 40-80 °C; C – „Světlé“ místo; D – „Tmavé“ místo na povrchu.

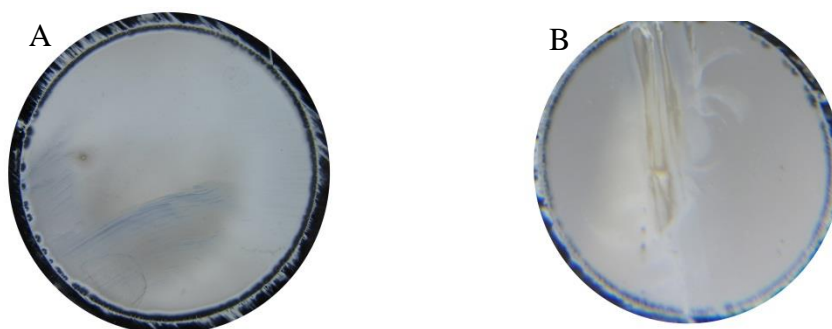
Jak bylo naznačeno výše, v průběhu procesu leptání v teplotních spádech dochází k „otisku“ samoorganizovaného proudění - Benard-Marangoniho buněk, což se projeví v podobě světlejších a tmavších míst na povrchu vzorku, viz *Obrázek 65*. Z tohoto důvodu byly tato místa podrobeny dalšímu zkoumání – srovnání, viz *Obrázek 70*. Tyto srovnávané obrázky se mírně liší ve velikosti a množství vytvořených pyramidálních struktur, což zapříčiňuje rozdílnou odrazivost světla.

10 VLIV OBJEMU DÁVKOVANÉHO LEPTACÍHO ČINIDLA

Objem dávkovaného činidla je významným parametrem leptání, protože určuje výšku roz-
toku nad povrchem, což je zásadní faktor, jak plyne ze vztahu pro Marangoniho číslo, viz
rovnice (15). Jinými slovy tato výška ovlivňuje typ proudění v kapalině a tím determinuje
změny ve výsledném povrchu.

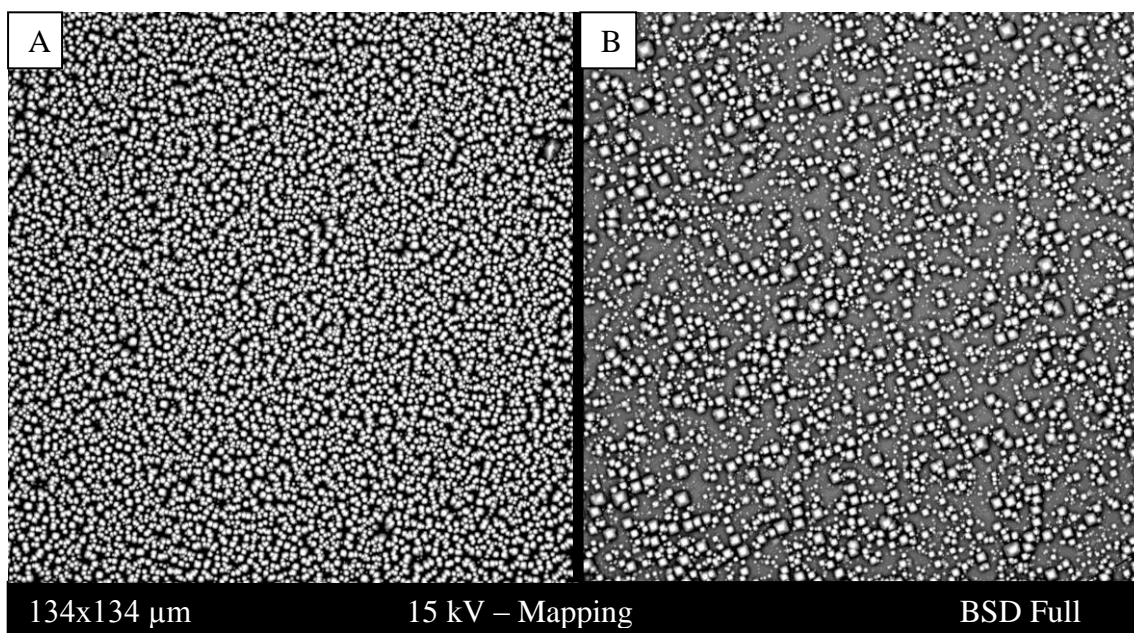
Nutno dodat, že výška činidla se s časem mění v důsledku vypařování leptacího činidla.
V rámci optimalizace funkce zařízení byla provedena zejména úprava jeho horní části, aby
odpařené a zkondenzované leptací činidlo na horní ploše odtékalo do sběrného místa –
neodkapávalo zpět na leptaný vzorek. Tato úprava byla zcela zásadní z důvodu nenarušo-
vání procesu leptání – organizovaného proudění kapaliny.

Pro názornost vlivu výšky (objemu) dávkovaného leptacího činidla do zařízení, byly použi-
ty dva objemy kapaliny 10 ml a 15 ml. Výsledky z těchto experimentů jsou prezentovány
na *Obrázcích 71 až 73*.

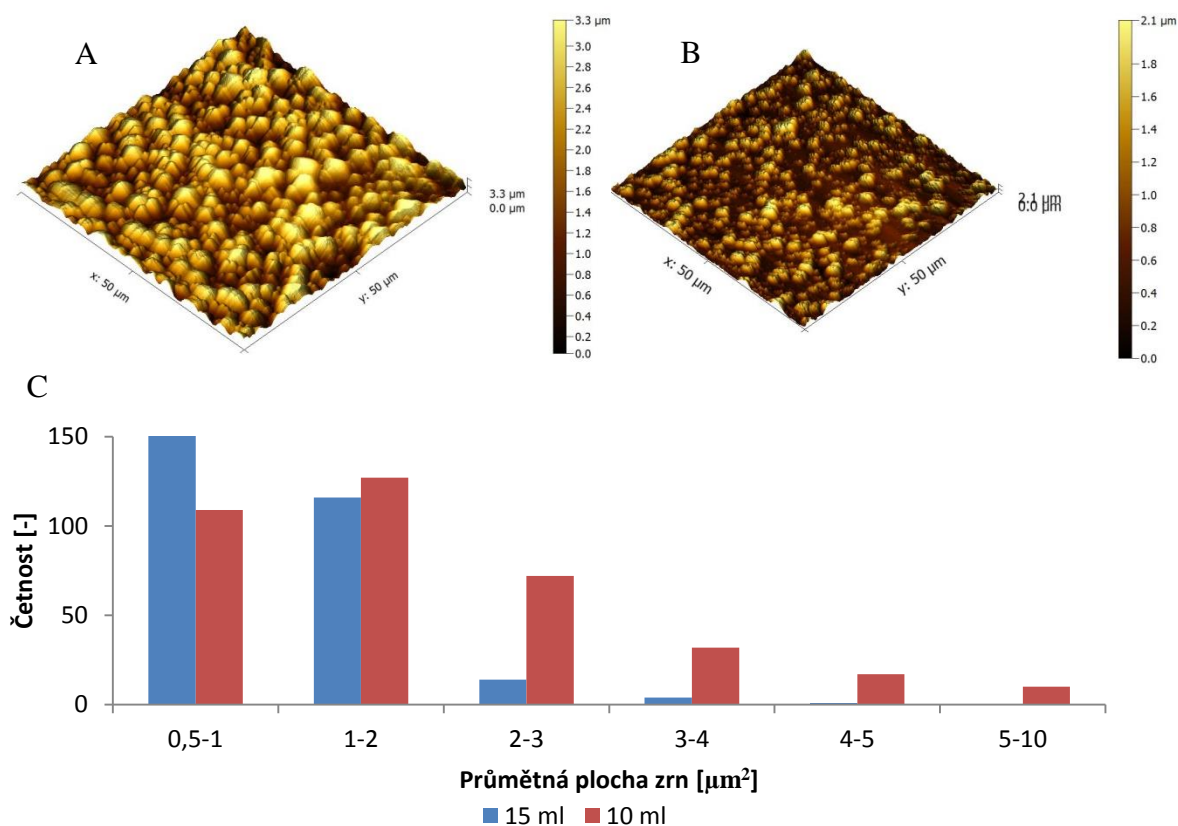


*Obrázek 71 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitál-
ním fotoaparátem; A - 10 ml; B - 15 ml připravené z vodného roz-
toku 0,63 hm.% KOH s 15 vol.% IPA. Průměr obrázku 45 mm.*

Výsledky prezentované na *Obrázku 71* jsou postiženy podobným povrchovým defektem,
nicméně se zdá, že povrch je vyleptán mimo tyto defekty víceméně homogenně. Nicméně
výsledky z měření na SEM (viz *Obrázek 72*) ukazují výrazný rozdíl v množství pyramidál-
ních struktur, homogenitě pokrytí povrchu. Tento fakt je rovněž spojen s drobným barev-
ným rozdílem mezi jednotlivými povrchy vyobrazenými na *Obrázku 71*. Z porovnání vý-
sledků na *obrázcích 72 a 73* plyne, že při nadávkování nižší počáteční výšky leptacího
činidla, lze získat rovnoměrněji pokrytý povrch s vysokým obsahem pyramidálních struk-
tur oproti druhému srovnávanému vzorku, kde objem na počátku dávkovaného činidla byl
15 ml.



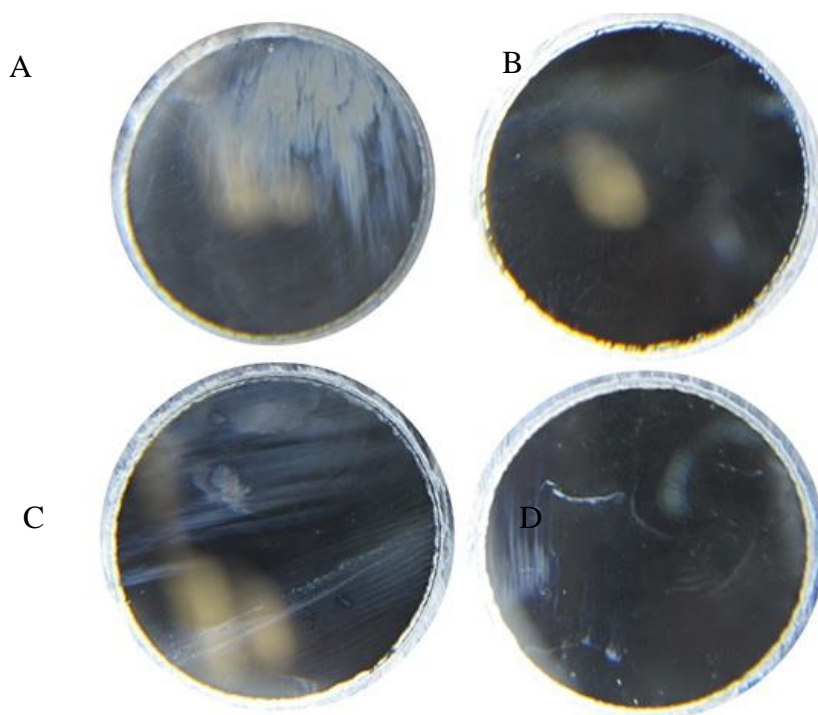
Obrázek 72 – Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur při zvětšení 2000x pomocí SEM pro vodný roztok 0,63 hm.% KOH s 15 vol.% IPA, a množství dávkovaného leptacího činidla A - 10 ml; B - 15 ml.



Obrázek 73 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro počáteční objem leptacího činidla; A – 10 ml B - 15 ml; C - Graf srovnání změny zastoupení pyramidálních struktur pro počáteční objem leptacího činidla 10 ml a 15 ml.

11 LEPTACÍ SYSTÉMY S 20 HM.% KOH

Obecně je z literatury známo, že při hmotnostním podílu KOH kolem 20 % v leptacím roztoku se mění mechanismus leptání z anizotropního na kvazi-izotropní, čehož se využívá pro leptání cest nebo mikromechanických systémů. [1, 40] Tato skutečnost byla pozorována v provedených kontrolních experimentech, jejichž výsledky jsou uvedeny na *obrázku 74*. Při pozorování „podobně“ hladkého povrchu jako v případě neleptaného povrchu křemíku vyvstává otázka, byl tento povrch vůbec vyleptán. Ve snaze odpovědět na tuto otázku, byla provedena profilová analýza a srovnání pomocí elektronového mikroskopu.



Obrázek 74 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem A - nastavený teplotní spád 70-80 °C a roztok 20 hm.% KOH; B - nastavený teplotní spád 70-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA; C - nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH; D - nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA. Průměr obrázků 45 mm.

Experimenty byly provedeny pro dva nastavené teplotní spády (70-80 °C a 30-80 °C) a pro dva typy leptacích roztoků s obsahem 20 hm.% KOH s a bez přídavku IPA. V obou případech byl získán hladký, na první pohled netknutý povrch.

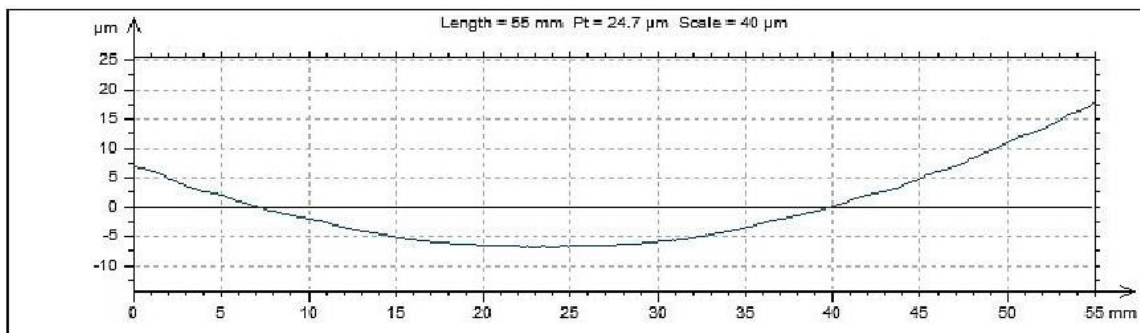
11.1 Profilová analýza



Pro tuto analýzu byl použit přístroj Talysurf CLI 500 (Taylor Hobson Precision), který dokáže změřit povrchové makronerovnosti po velké ploše, přes velkou vzdálenost v řádech centimetrů.

Obrázek 75 – Použitý přístroj, pro charakterizaci povrchového profilu Talysurf CLI 500.[49]

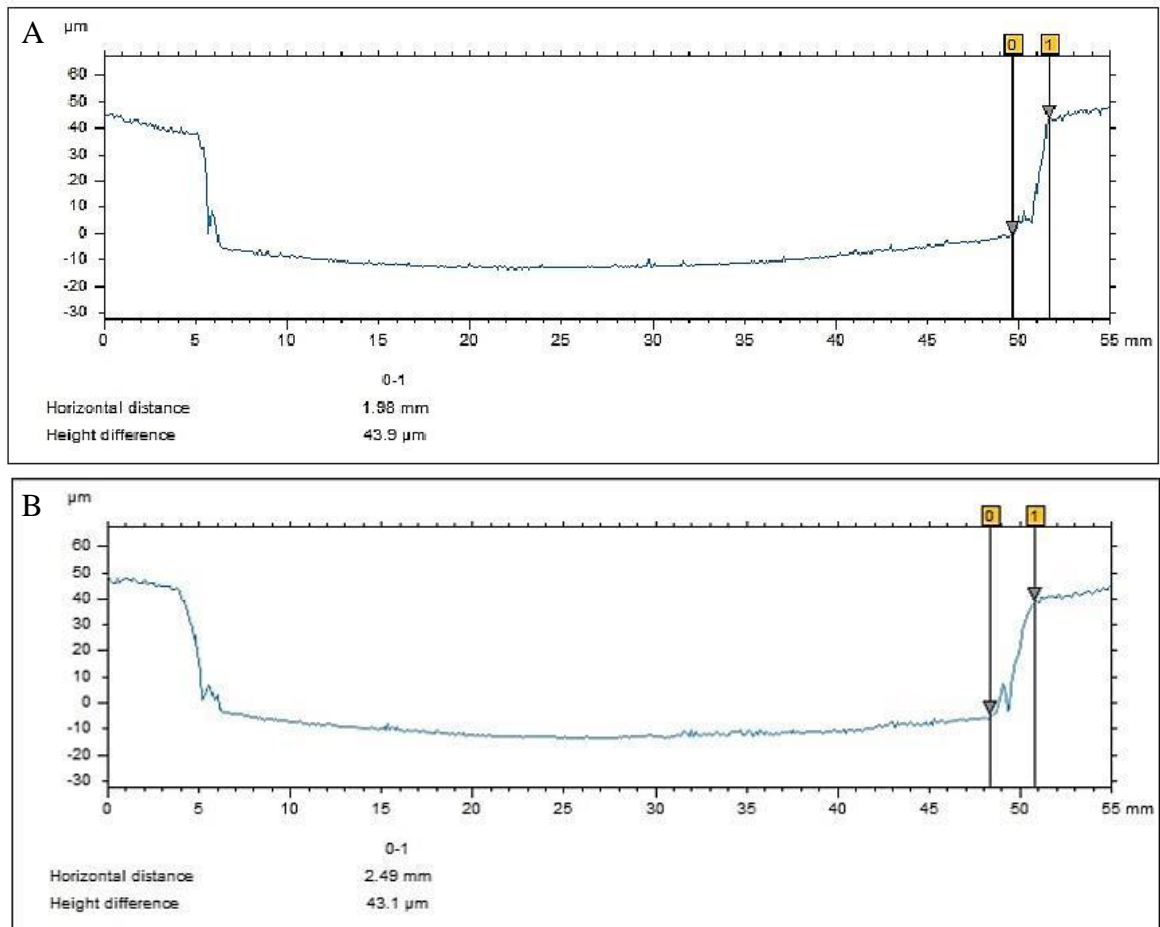
11.1.1 Neleptaný křemík – kontrolní experiment



Obrázek 76 – Kontrolní experiment – Profil neleptaného křemíku.

Povrchová nerovnost, kterou můžeme pozorovat na neleptaném povrchu křemíku, viz *obrázek 76*, je zde způsobena faktem, že je křemíková destička mírně prohnutá. Toto prohnutí může být způsobeno vlastním procesem výroby křemíkového waferu. Důležitá je ovšem informace, že je křivka hladkého tvaru – nejsou na ní zuby nebo jiné artefakty, povrch je rovný.

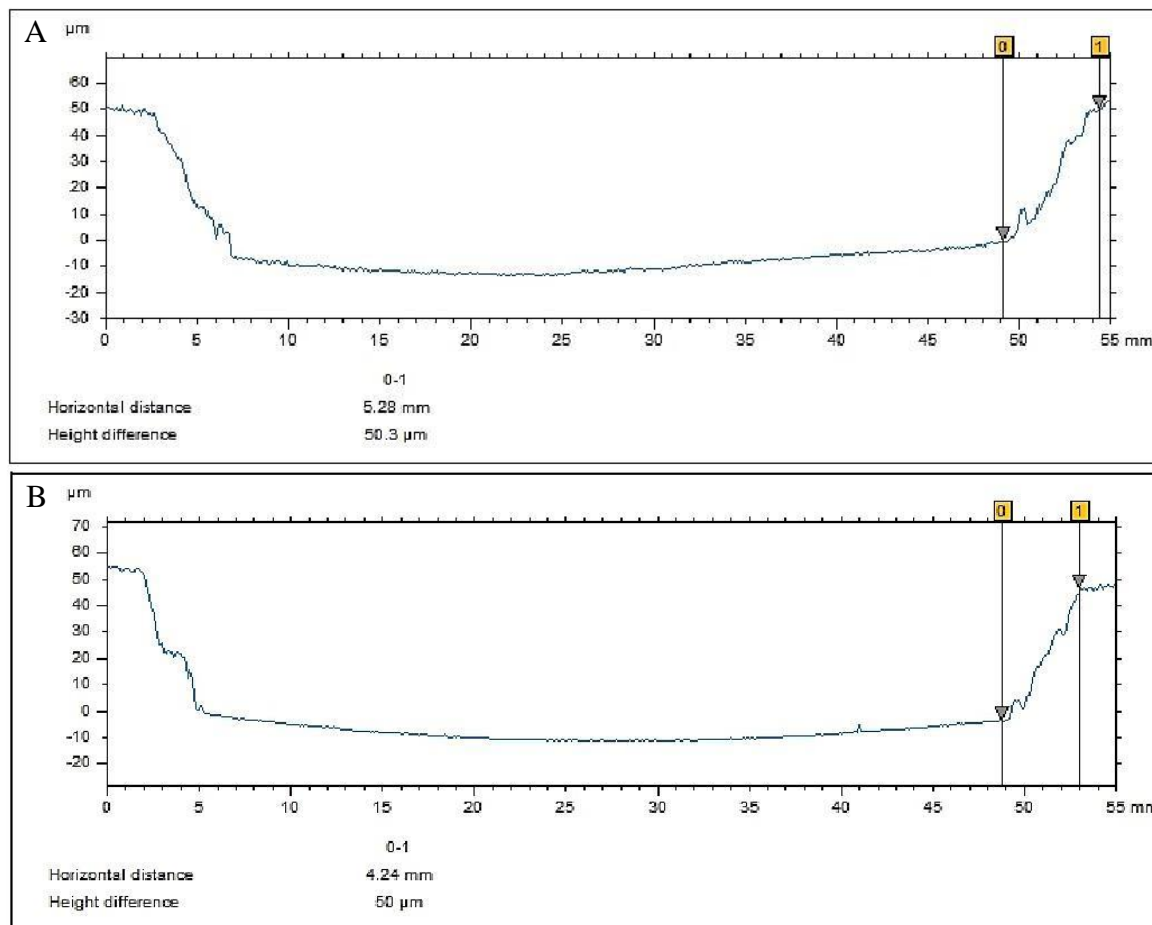
11.1.2 Leptané křemíkové povrchy při nastaveném teplotním spádu 30-80 °C



Obrázek 77 – Profil leptaného křemíku pro nastavený teplotní spád 30-80 °C vodný roztok 20 hm.% KOH s obsahem A - 0 vol.% IPA; B - 15 vol.% IPA.

V leptané oblasti porovnávaných obrázků 74 C a D, viz profily na Obrázku 77, je patrná propast s převýšením okolo 43 μm. Koncentrovaný roztok KOH tedy odleptal velké množství křemíku bez tvorby pyramidálních struktur. Zajímavý je také téměř kolmý svah v přechodové oblasti mezi celou a pracovní oblastí přístroje. Píky na dně prohlubní (okolo 5 a 50 mm na ose X v obou případech) jsou pouhými artefakty měření. Dále lze konstatovat, že přítomnost IPA v leptacím činidle nemá větší význam na rychlost leptání.

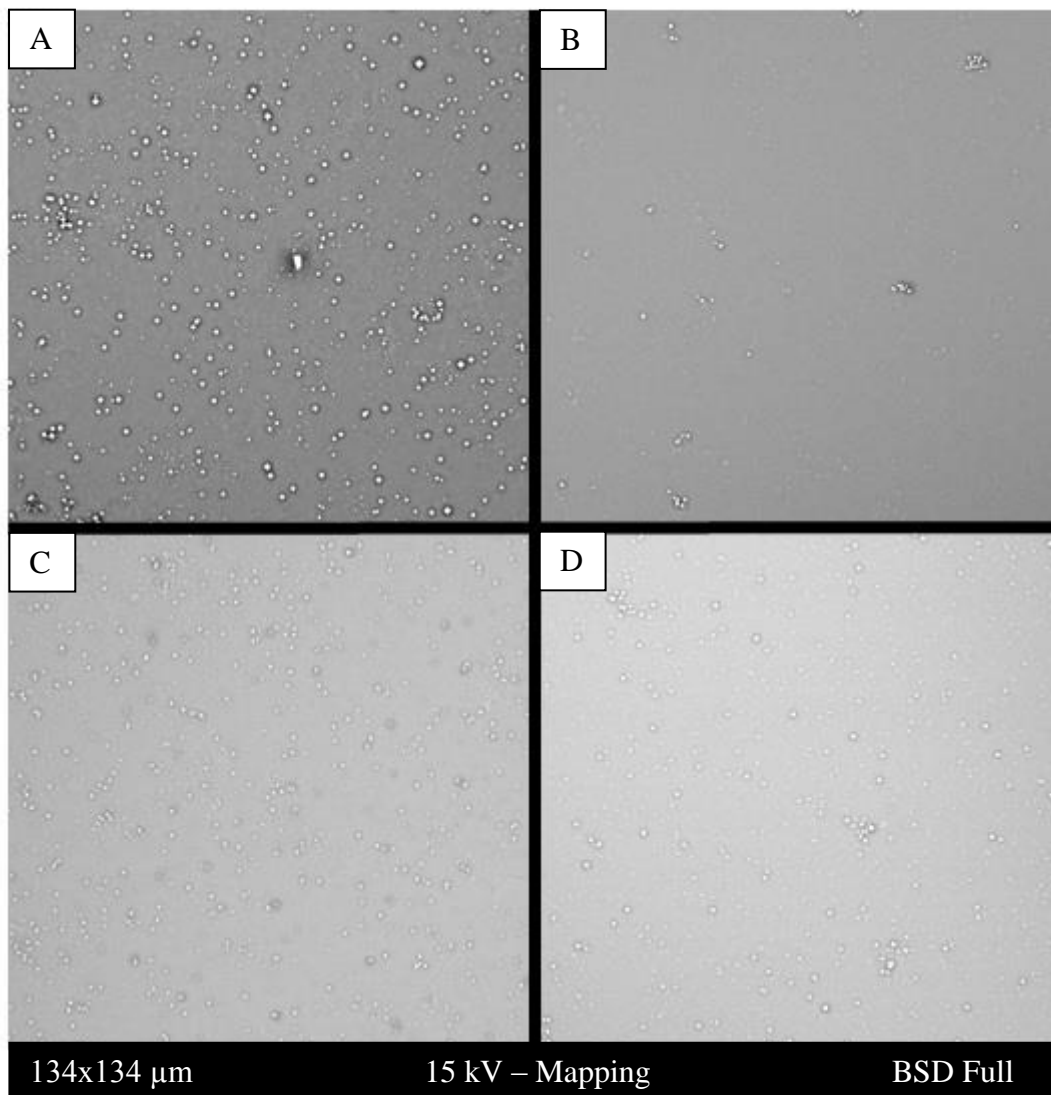
11.1.3 Leptané křemíkové povrchy při nastaveném teplotním spádu 70-80 °C



Obrázek 78 - Profil leptaného křemíku pro nastavený teplotní spád 70-80 °C, vodný roztok 20 hm.% KOH s obsahem A - 0 vol.% IPA; B - 15 vol.% IPA.

Jediný rozdíl mezi *Obrázky 77 a 78* je ve velikosti teplotního spádu. Pozorovatelné jsou dvě významné změny oproti menšímu teplotnímu spádu. Zaprvé, svahy okolo okrajů jsou méně strmé. Zadruhé, hloubka vyleptané prohlubně je větší – okolo 50 μm . Tyto skutečnosti jsou zapříčiněny rozdílným mechanismem proudění uvnitř kapaliny a částečně zde může hrát roli střední teplota leptacího roztoku. Nicméně co lze z *Obrázku 78* konstatovat je fakt, že přítomnost IPA ani v tomto případě nemá zásadní význam.

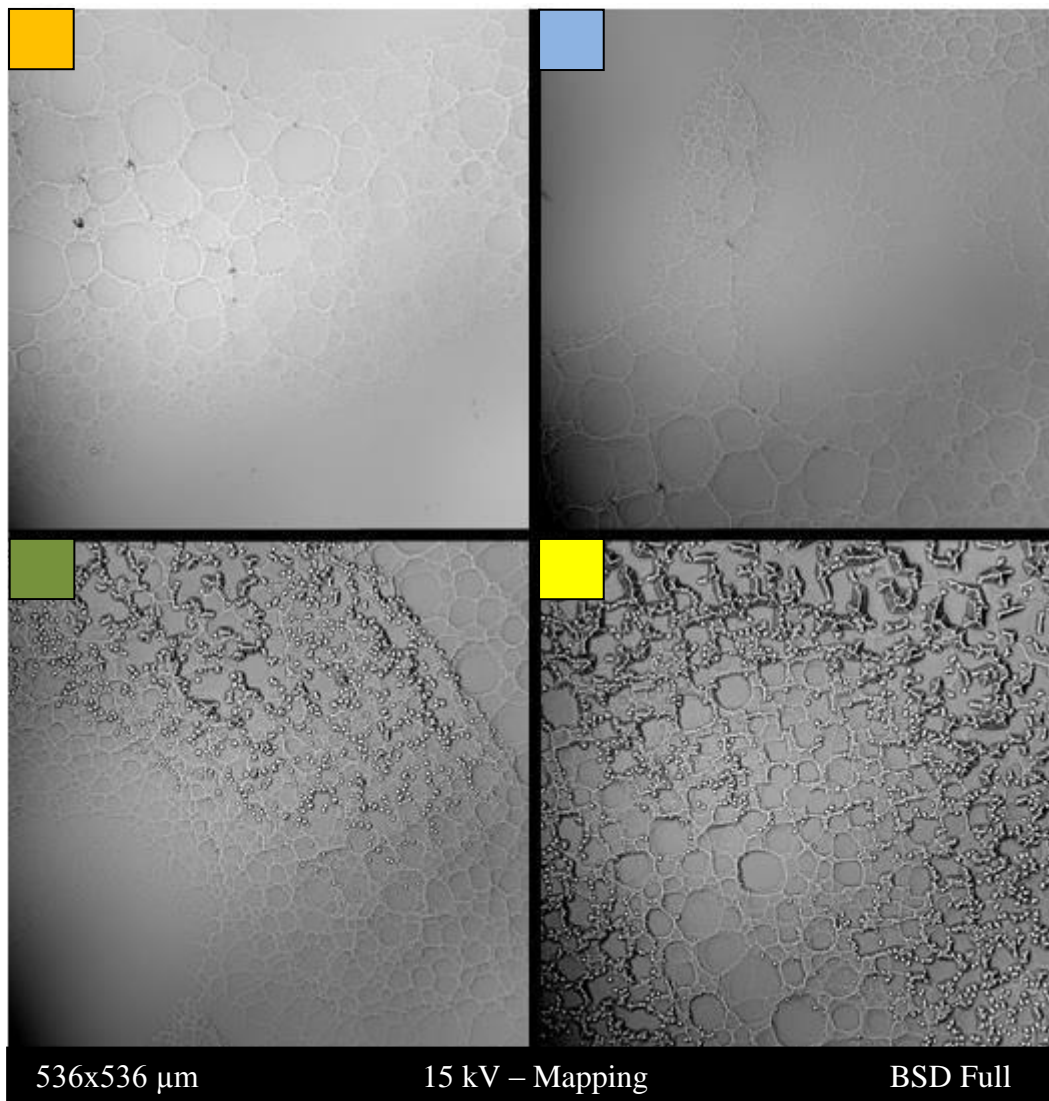
11.1.4 SEM snímky



Obrázek 79 – Přehled zaznamenaných povrchových struktur ze středu leptané plochy při zvětšení 2000x pomocí SEM pro: A - nastavený teplotní spád 70-80 °C a roztok 20 hm.% KOH; B - nastavený teplotní spád 70-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA; C - nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH; D - nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA.

Kontrolní měření (viz Obrázek 74) relativně hladkých povrchů, vyobrazených na Obrázku 79, ukazují, že povrch vzorku není zcela hladký jako v případě neleptaného křemíku. Vyskytují se zde mírné nerovnosti, zárodky pyramidálních struktur.

11.1.5 Analýza okrajů leptané oblasti



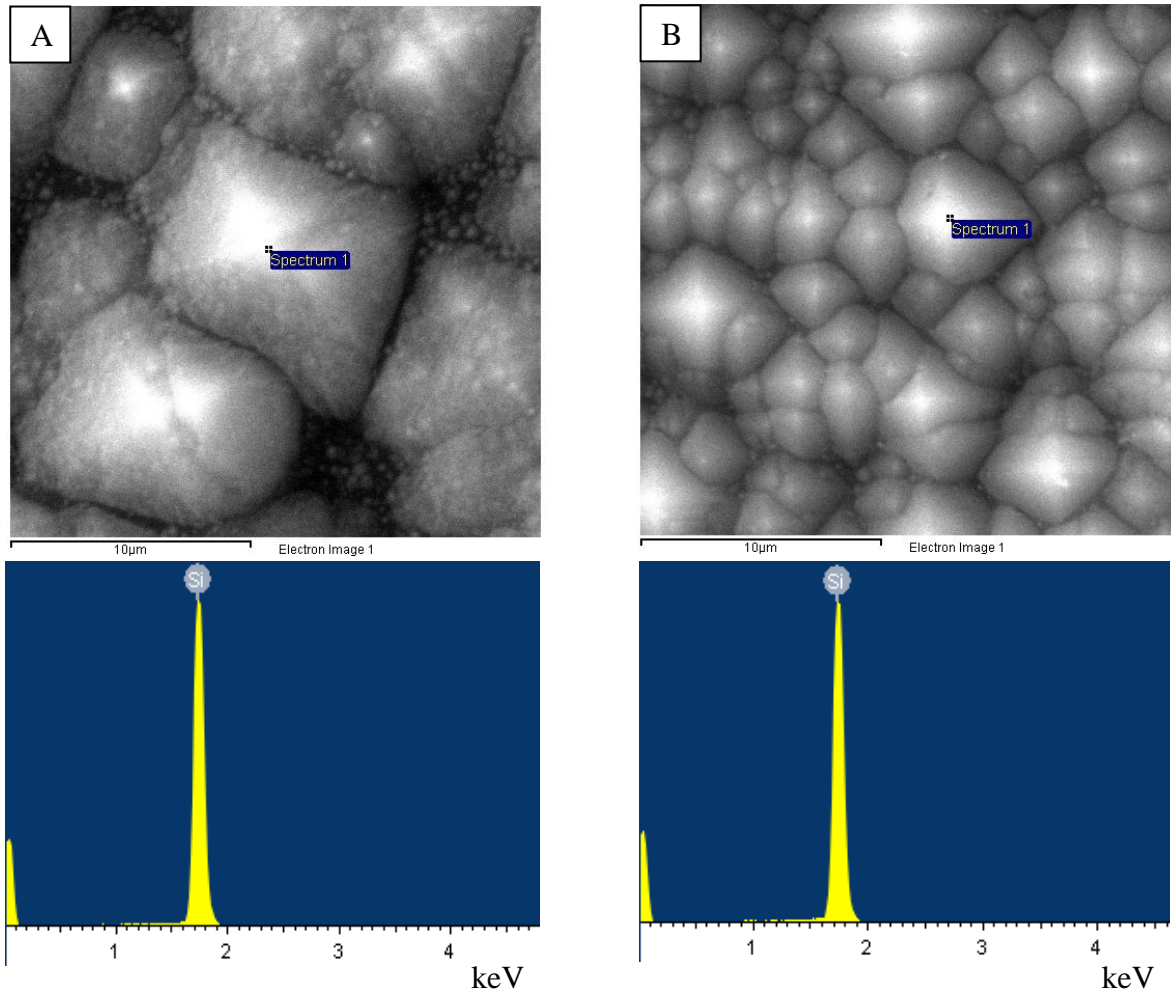
Obrázek 80 – Analýza okrajů leptané oblasti pro vzorek 70-80 °C 20 hm.% KOH a 15 vol.% IPA; Barvy korespondují s barvou pozice na digitálním snímku A.



Pro úplnost celé experimentální části věnované účinků leptacího roztoku s vysokým obsahem KOH, byly podrobeny zkoumání, okrajové oblasti vyleptaného povrchu vyobrazeného na obrázku 80. Tyto oblasti na první pohled vykazují odlišnou povrchovou topografii což lze pozorovat z *obrázku 73*. Okrajovým oblastem nebyla věnována větší pozornost u většiny vzorků, protože se jedná o velmi turbulentní oblast s nehomogenním rozložením povrchového napětí.

12 PRVKOVÁ ANALÝZA POVRCHU

Analýza přítomných prvků je důležitá z hlediska ověření čistoty povrchu, neboť nám dá informaci o možné kontaminaci leptacího zařízení, čistících lázní nebo přítomnosti zbytkových reziduí z leptacího procesu.

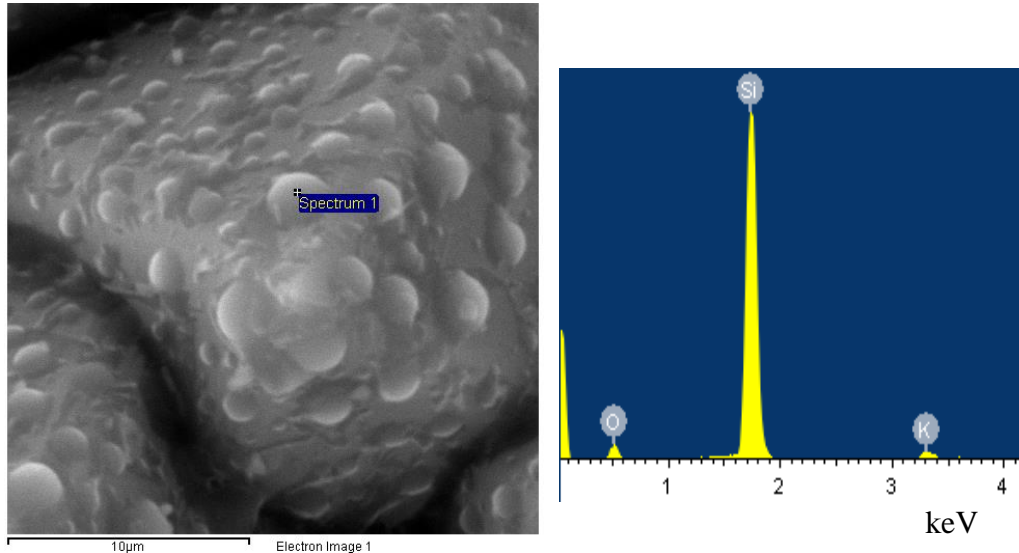


Prvek	Hm.%
Si	100.00
Součet	100.00

Obrázek 81 – Shrnutí prvkové analýzy pro vodný roztok obsahující 0,63 hm.% KOH s přidávkou; A - 0 vol.% IPA; B - 15 vol% IPA.

Prvková analýza nám potvrdila čistotu připraveného povrchu, který je zcela složen z čistého křemíku. Toto zjištění je velmi pozitivní, neboť potvrzuje inertnost leptací cely, účel čistících lázní a pečlivost přípravy těchto povrchů.

Druhým srovnávaným povrchem byl velmi zajímavý výsledek, nutno dodat reprodukovatelný. V tomto případě se na povrchu vyleptaných pyramidálních struktur vyskytovaly výstupky půlkulového tvaru.

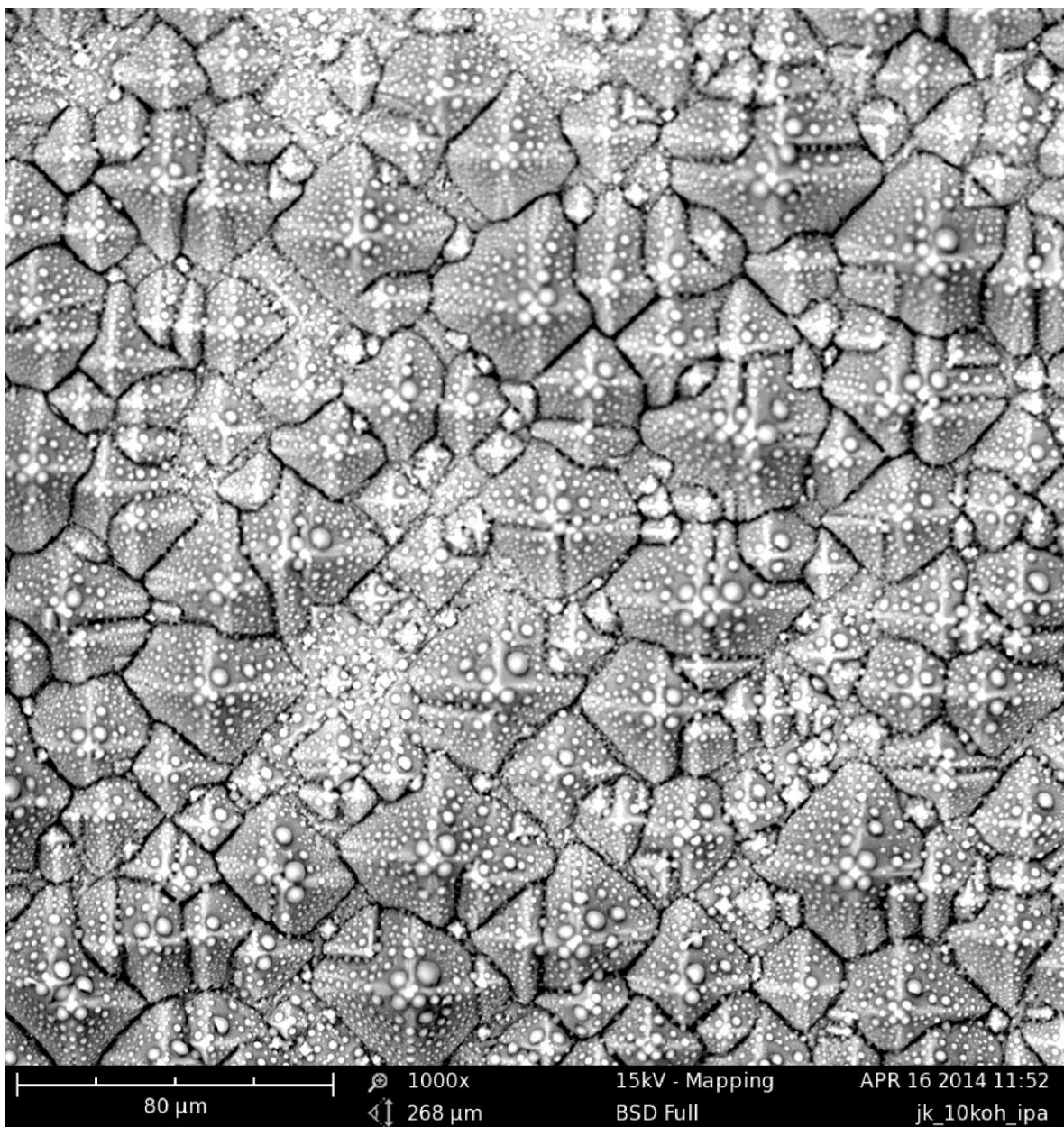


Prvek	Hm. %
O	30.32
Si	67.07
K	2.62
Součet	100.00

Obrázek 82 – Shrnutí prvkové analýzy z elektronového mikroskopu pro vodný roztok obsahující 10 hm.% KOH a 15 vol% IPA.

Analýza prvkového složení anomálních útvarů, viz *Obrázek 83*, přinesla jednoznačné výsledky. Nejedná se už o čistý křemík, ale útvary, jež jsou složeny z kyslíku, draslíku a křemíku. Z čehož plyne, že se s největší pravděpodobností jedná o vedlejší produkt leptacího procesu

Na druhou stranu je toto zjištění do určité míry pozitivní: nejedná se o kontaminaci cizí látkou. Všechny tyto prvky jsou přirozeně přítomné v leptacím činidle.



Obrázek 83 –10 hm.% KOH a 15 vol.% IPA

Ačkoliv se jedná o nečistotu, výsledek stojí za zmínku.

ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla řešena problematika anizotropního leptání křemíkových waferů (100) v teplotních spádech generovaných speciálním zařízením zkonstruovaným na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Fakulty technologické, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Získané povrchy byly analyzovány pomocí dostupných technik pro charakterizaci povrchu (SEM, AFM). Veškeré experimentální výsledky získané pomocí AFM byly podrobeny obrazové analýze. Dále byla provedena analýza profilů leptaných vzorků a kontrola čistoty povrchového složení vyleptaných pyramidálních struktur.

V první kapitole experimentální části práce byl prostudován vliv koncentrace účinné složky leptacího činidla (KOH), nejprve bez příměsí a poté s příměsí izopropylalkoholu. Při použití leptacích činidel bez přídavku izopropylalkoholu vznikaly převážně nehomogenně pokryté povrchy obsahující pyramidálními útvary s velkými převýšeními a „drsnými“ stěnami jednotlivých pyramid. Zatímco přídavek izopropylalkoholu měl vliv zejména na rychlost leptání, změnu povrchového napětí a s tím související rychlejší odvod vedlejších reakčních produktů, respektive změnu typu organizovaného proudění uvnitř leptací lázně. Získané povrchy byly v tomto případě mnohem homogenněji pokryty pyramidálními strukturami s hladkými stěnami a minimálními výškovými rozdíly. Dále bylo zjištěno, že s klesajícím podílem KOH v leptacím roztoku klesá střední velikost pyramidálních struktur, což koresponduje s daty uváděnými v literatuře.

V druhé kapitole experimentální části práce byl studován vliv obsahu izopropylalkoholu na typ vznikajících pyramidálních struktur. Experimenty byly prováděny s ohledem na co největší snížení obsahu IPA v leptací směsi, tak aby se celý proces úpravy povrchu cenově zefektivnil. Přes veškerou snahu o snížení použitého množství IPA, bylo zjištěno, že bez použití této příměsi nelze připravit povrchy s velmi „jemnou“ topografií (pyramidálními strukturami o stejné velikosti přes celou leptanou plochu). V třetí kapitole experimentální části práce byl studován vliv času leptání. Bylo zjištěno, že je vždy třeba, bez ohledu na složení leptacího činidla, určitý časový interval než dojde k homogennímu vyleptání povrchu přes celou exponovanou plochu. Optimální - minimální čas leptání leží mezi 45 až 55 minutami. Lze tedy konstatovat, že s rostoucí dobou leptání se zvyšuje počet struktur na povrchu křemíku. Dobu 55 minut leptání lze označit za čas, kdy se pyramidy propojí a tvoří tak jednolitý povrch. Jinými slovy se jedná o optimální dobu potřebnou k plnohodnotnému vyleptání povrchu.

V čtvrté kapitole experimentální části práce byl studován vliv velikostí teplotního spádu. Bylo zjištěno, že při všech nastavených teplotních spádech od 10 po 50 °C došlo k celoplošným vyleptáním zkoumaných vzorků Si (100). Nicméně tento povrch nebyl v určitých případech homogenní z hlediska velikosti a distribuce pyramidálních struktur. Tento fakt je spojen se změnou mechanismu proudění kapaliny, ve které dominuje tvorba organizovaného konvektivního proudění typu Bénard-Marangoniho buněk. Tento typ nestability nechal po překročení určitého prahu teplotního spádu na povrchu viditelné mapy. Z výše uvedeného plyne, že velikost teplotního spádu nehraje významnou roli pouze při odvodu těkavých složek leptacího procesu, ale rovněž determinuje velikost a rozložení pyramidálních struktur na povrchu upravovaných vzorků. Sekundárním cílem této části práce bylo rovněž snížení energetické náročnosti celého procesu leptání.

V páté kapitole experimentální části práce je rozebrán vliv objemu počátečně dávkovaného leptacího činidla do pracovní cely speciálního leptacího zařízení. Bylo zjištěno, že po snížení dávkovaného množství došlo ke změně typu vyleptané struktury, což je opět spojeno se změnou mechanismu proudění kapaliny v průběhu procesu leptání, tj. změnou Bénard-Marangoniho konvektivního proudění, podobně jak bylo uvedeno v předešlém odstavci. V šesté kapitole experimentální části práce byl zkoumán vliv leptacího činidla o vysoké koncentraci. Bylo zjištěno, že při vysokých koncentracích činidlo leptá povrch téměř izotropně bez ohledu na přídavek IPA, či velikost teplotního spádu.

V poslední části práce byla diskutována povrchová čistota připravených struktur. Bylo zjištěno, že až na jeden výjimečný případ vykazovaly připravené povrchy vysokou čistotu.

Závěrem je tedy možno konstatovat, že s pomocí nového speciálního leptacího zařízení lze reprodukovatelně připravovat strukturované povrchy na bázi křemíku, což potvrdily kontrolní experimenty. Optimální volbou procesní parametrů je možné připravit celou škálu povrchů dle zadaných požadavků. S pomocí použitého zařízení lze připravit jak vysoce členité povrchy, tak i povrchy rovnoměrně kryté malými pyramidálními strukturami.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] R.B. HERRING, L.P. HUNT. *Handbook of semiconductor silicon technology*, edited by W.C. O'MARA, Noyes Publications, New Jersey 1990, ISBN: 0-8155-1237-6.
- [2] LUKÁŠ VÁLEK and JAN ŠIK (2012). *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*, Dr. NIKOLAI KOLESNIKOV (Ed.), ISBN: 978-953-307-610-2, InTech, DOI: 10.5772/29816.
- [3] H. TSUYA, HOWARD R. HUFF, U. GÖSELE, *Silicon materials and technology*, The electrochemical Society, 1998.
- [4] R.U. AYRES, P. FRANKL, H. LEE, N. WOLFGANG, *Materials-cycle optimizations in the Production of Major Finished Materials, Chapter 10: Electronic grade silicon (EGS) for semiconductors*, 1995/14/EPS.
- [5] F. SHIMURA, *Semiconductor Silicon Crystal Technology*, Academic Press 1992.
- [6] Firma ON Semiconductor CZECH REPUBLIC Rožnov, obrázky převzaty z oficiálních webových stránek firmy [cit. 13.03.2014] WWW: www.onsemi.cz
- [7] S.P. BATES, *Silicon Wafer Processing*, Industry Initiatives for Science and Math Education (IISME), San Jose, CA, 2000.
- [8] Intel Corporation, *Sand to Silicon – Making of a chip (32 nm version)*, April 2011, [online], [cit. 15.05.2014], dostupné z [www](http://download.intel.com/newsroom/kits/chipmaking/pdfs/Sand-to-Silicon_32nm-Version.pdf):
http://download.intel.com/newsroom/kits/chipmaking/pdfs/Sand-to-Silicon_32nm-Version.pdf
- [9] YOSHIO NISHI, R. DOERING, *Handbook of Semiconductor Manufacturing technology*, CRC Press, 2000, ISBN: 0-8247-8783-8.
- [10] *Book of Semi Standards 1987 Vol. 3, Materials, Semiconductor Equipment and Materials Institute, Inc., Mountain View, CA (1987)*.
- [11] P.K. SINGH, R. KUMAR, M. LAL, S.N. SINGH, B.K. DAS, *Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions*. *Solar energy materials and Solar Cells*, 70 (2001), pg 103-113.
- [12] WERNER KERN and K.A.REINHARDT. *Handbook of silicon wafer cleaning technology*, 2nd Ed., ISBN: 978-0-8155-1554-8, 2008.
- [13] WERNER KERN, *The evolution of Silicon Wafer Cleaning technology*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No.6, June 1990.

- [14] AKITOSHI ISHIZAKA and YASUHIRO SHIRAKI, *Low Temperature Surface Cleaning of Silicon and its application to Silicon MBE*, Electrochemical society, Vol. 133, No. 4, April 1986.
- [15] JIN-GOO PARK and MICHAEL F. PAS, *Effects of Drying methods and Wettability of silicon on the formation of water marks in Semiconductor processing*, J. Electrochem. Soc., 1995, volume 142, Issue 6, p. 2028-2031.
- [16] OLIVER DESIGN Inc, *Wafer Spin dryer and method of drying a wafer*, vynálezce Jones Oliver David. Spojené Státy Americké. Patentový spis US5778554 A. 15. Červenec 1996.
- [17] SAMSUNG ELECTRONICS Co. Ltd. *Aparatus and Method for Drying semiconductor wafers using IPA vapor drying method*. Spojené státy americké. Patentový spis US7131217 B2. 7. Listopad 2003.
- [18] MAYERHOFER, D., *J. Appl. Phys.*, 49:1993 (1978).7
- [19] MARRA, J., *Extended Abstracts, Third Symposium on Particles in Gases and Liquids: Detection, Characterization and Control*, p. 52, San Jose, CA, (1991).
- [20] BICHEBOIS, P., *Workshop on Defect and Fault-Tolerance in VLSI Systems*, p. 124, IEEE (1996).
- [21] JOHN R. VIG. *UV/ozone cleaning of surfaces*, J. Vac. Sci. Technol., A 3(3), May/Jun 1985.
- [22] GREGORY T. A. KOVACS, NADIM I. MALUF, KURT E. PETERSEN, *Bulk Micromachining of silicon*, Proceedings of the IEEE, Vol. 86, No. 8, August 1998.
- [23] P. VERDONCK, *Plasma Etching*, in *Oficina de Microfabrição: Projeto e Construção de CI's MOS*, SWART, J.W., Ed., Campinas (Sao Paulo, Brazil): UNICAMP, 2006.
- [24] TOMASZ CZAPKA et al., *Plasma sources, plasma reactors*, Chemické listy 102, p 1314-1317 (2008).
- [25] R.M. FINNE, D.L. KLEIN, J. Electro-chemical Soc. 114 (1967) 965.
- [26] H. SEIDEL, L. CSEPREGI, A. HEUBERGER, H. BAUMGARTEL, J. Electrochemical Soc. 114 (1994) 965.
- [27] P.J. HOLMES, *The Electrochemistry of Semiconductors*, Academic Press, London 1962, p. 329.

- [28] H. SEIDEL, L. CSEPREGI, A. HEUBERGER, and H. BAUMGARTEL, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions I: Orientation dependence and behavior of passivation layers", J. Electrochem. Soc., vol. 137, no. 11, pp.3612 - 3626 1990.
- [29] S.A. CAMPBELL, K. COOPER, L. DIXON, R. EARWAKER, S.N. PORT, D.J. SCHRIFFIN, *Inhibition of pyramid formation in the etching of Si p(100) in aqueous potassium hydroxide-isopropanol*, J. Micromech. Microeng., Vol 5, No. 3, p 209-218, September 1995.
- [30] K.E. BEAN, *Anisotropic etching of silicon*, IEEE Trans electron devices, vol. ED-25, p 1189-1193, 1978.
- [31] DENNIS KIM and SCOTT KUBARYK, *Wet Isotropic and anisotropic etching*, Department of Electrical and Computer engineering, 2007.
- [32] H. SEIDEL, *The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance for micromachining*, Proc. Transducers 1987, Rec. 4th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators, Tokyo, Japan, June 2-5, pp. 120-125.
- [33] H. SASAKI et. Al., IEEJ trans electrical electronic eng., 2, 2007, 340-347.
- [34] I. ZUBEL, *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III: on the possibility of spatial structures forming in the course of Si(1 0 0) anisotropic etching in KOH and KOH + IPA solutions*, Sens. Actuators A 84 (2000) 116–125.
- [35] I. ZUBEL, I. BARYCKA, K. KOTOWSKA, M. KRAMKOWSKA, *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions IV: the effect of organic and inorganic agents on silicon anisotropic etching process*, Sens. Actuators A 87 (2001) 163–171.
- [36] W. CHO, W. CHIN, C. CHUO. *Effects of alcoholic moderators on anisotropic etching of silicon in aqueous potassium hydroxide solutions*. Sensors and Actuators A 116 (2004), 357-368.
- [37] J.B. PRICE, *Anisotropic etching of silicon with KOH-H₂O-IPA*, Semiconductor silicon, Electrochemical Society, 1973, p 339.
- [38] X.P. WU, W.H. KO, *Compensating corner undercutting in anisotropic etching of (100) silicon*, Sensors Actuators, vol. A23, nos. 1-3, p. 207-215, April 1990.

- [39] BIN TANG, KAZUO SATO, *Microelectromechanical systems and devices*, edited by NAZMUL ISLAM, *Chapter 7 - Advanced Surfactant-Modified Wet Anisotropic Etching*, ISBN 978-953-51-0306-6, InTech, March 3, 2012.
- [40] Prof. M. SHIKIDA, *Advanced MEMS applications*, Center for Micro-nano mecha- tronics, Nagoya University.
- [41] Funkční vzorek. MINAŘÍK A., SMOLKA P., RAJNOHOVÁ E., RAFAJOVÁ M., MRÁČEK A., *Experimentální zařízení pro modifikaci topografie anorganických ma- terial v alkalických a kyselých prostředích*. UTB Zlín 2011.
- [42] DAVID NEČAS, PETR KLAPETEK, *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**(1) (2012),p 181-188.
- [43] Dokumentace programu Gwyddion; *Chapter 4 – Data processing and analysis, Grain analysis [online]*, [cit 15.05.2014], dostupné z *www*:
<http://gwyddion.net/documentation/>
- [44] CHII-RONG YANG, PO-YING CHEN, CHENG-HAO YANG, YUANG-CHERNG CHIOU, RONG-TSONG LEE, *Effects of various ion-typed surfactants on silicon ani- sotropic etching properties in KOH and TMAH solutions*, *Sensors and Actuators*, Vo- lume 119, Issue 1, March 2005.
- [45] S. HOYAS, A.M. MANCHO, H. HERRERO, N. GARNIER, A. CHIFFAUDEL. *Bé- nard-Marangoni convection in differentially heated cylindrical cavity*, *Physics of Flu- ids* 17, 054104(2005).
- [46] COLINE P., LEGROS J. C., VALARDE M. G., *Nonlinear dynamics of Surface- Tension-Driven Instabilities*, Wiley-VCH Berlin, 2001, ISBN 3-527-40291-8.
- [47] J.R.A. PEARSON, *On convection cells induced by surface tension*, *J. Fluid Mech.*, Vol 4, p 489-500, 1958.
- [48] C. KRATOCHVÍL, P. KREJČÍ, L. HOUFEK, M. HOUFEK, J. KOLÁČNÝ, *Bifurka- ce a chaos v technických soustavách a jejich modelech*, Inženýrská akademie ČR, Br- no 2008.
- [49] Obrázek přístroje Talysurf CLI 500 [cit. 15.05.2014], online produktový katalog, dostupný z *www*:
http://www.tisecco.org/Product_PDF/TH/Non%20Contact%20Profiles/talysurf-cli- systems.pdf

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S	Anizotropní faktor [-]
$R_{(100)}$	Rychlost leptání ve směru roviny (100) [$\mu\text{m/h}$]
$R_{(111)}$	Rychlost leptání ve směru roviny (111) [$\mu\text{m/h}$]
R_u	Rychlost leptání pod leptací maskou [$\mu\text{m/h}$]
Ma	Marangoniho číslo [-]
L	Výška roztoku [m]
σ	Povrchové napětí [N/m]
α	teplotní vodivost [m^2/s]
η	dynamická viskozita [$\text{kg}/(\text{s.m})$]
ΔT	rozdíl teplot [$^{\circ}\text{C}$]
SEM	Scanning electron microscopy
AFM	Atomic force microscopy
DI	Deionizovaný
SNPL	Standartní Nastavení Procesu Leptání

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – Princip Czochralského metody – vytahování monokrystalu z taveniny.</i>	
[20].....	14
<i>Obrázek 2 – Kruhový kotouč určený k odřezání plátků z ingotu. [20]</i>	15
<i>Obrázek 3 – Proces leštění křemíkových waferů. [20]</i>	15
<i>Obrázek 4 – Schéma opracování ingotu. [2]</i>	16
<i>Obrázek 5 – Rozřezané ingoty, [20]</i>	16
<i>Obrázek 6 – Schéma funkce brusného kotouče. Šipky naznačují směr pohybu. [2]</i>	17
<i>Obrázek 7 – Schéma kotouče; a – kotouč v činnosti; b – vznik povrchových defektů.</i>	
[2].....	17
<i>Obrázek 8 – Konvence umístění fazet pro různé krystalografické struktury. [8]</i>	18
<i>Obrázek 9 – Přehled tří nejčastějších orientací zobrazených v krystalografických osách.</i>	18
<i>Obrázek 10 – Schéma procesu zaoblení. [2]</i>	19
<i>Obrázek 11 – Stav povrchu před leštěním. [2]</i>	20
<i>Obrázek 12 – Závislost vodivosti na počtu mycích cyklů. Je vidět, že hodnoty vodivosti vody se blíží limitní hodnotě. [5]</i>	25
<i>Obrázek 13 – Schéma sušícího zařízení křemíkových waferů na bázi par IPA [5]</i>	26
<i>Obrázek 14 – Princip průběhu leptání pro A – Anizotropní; B - Izotropní leptání</i>	28
<i>Obrázek 15 – Grafické znázornění průběhu leptání plazmatem; A – napadení povrchu volnými radikály; B-vznik vazeb; C – desorbce vzniklých molekul.</i>	29
<i>Obrázek 16 – Krystalografická orientace povrchů waferů.</i>	31
<i>Obrázek 17 – Ukázka existence rovin v Si waferu [42]</i>	32
<i>Obrázek 18 - Izotropní leptání s maskou.</i>	33
<i>Obrázek 19 – Anizotropní leptání s maskou.</i>	33
<i>Obrázek 20 – Závislost rychlosti leptání na teplotě. [6]</i>	34
<i>Obrázek 21 – Vliv druhu leptacího činidla na tvar získaného povrchu; použit Si wafer (100). [36]</i>	35
<i>Obrázek 22 – Vliv koncentrace leptacího činidla na výšku získaných struktur.[36]</i>	35
<i>Obrázek 23 – Vliv různých mediátorů na drsnost povrchu. [9]</i>	36
<i>Obrázek 24 – Vliv alkoholového mediátoru na leptací rychlost; (a) – Vliv na rovinu (100); (b) – vliv na rovinu (110); v případě (b) je vidět významné ovlivnění leptací rychlosti v závislosti na zvoleném aditivu. [9]</i>	37

Obrázek 25 – Rychlost leptání s různými mediátory; (a) – Si (100); (b) – Si (110). [9]	37
Obrázek 26 – SEM snímky povrchu při texturizaci 2 hm.% KOH + 20 vol.% IPA, 80 °C; A – 15 minut, B – 25 minut, C – 45 minut. [18]	38
Obrázek 27 – Zobrazení vlivu různých kombinací povrchových úprav na odrazivost světelných paprsků. [18]	39
Obrázek 28 – Průběh drah světelných paprsků na fotovoltaickém článku opatřeném antireflexní vrstvou. [18]	39
Obrázek 29 – Anizotropně leptaný nosník s viditelnými ostrými hranami masky. Hloubka struktury 34 μm. Leptáno v TMAH (60 °C). [19]	40
Obrázek 30 – Destička s mikrojehlami. [35]	41
Obrázek 31 – Konečná podoba mikrojehel. [35]	41
Obrázek 32 – Užití křemikové wafery.	44
Obrázek 33 – Přístroj Direct-Q [®] 3UV water purification systém.	44
Obrázek 34 – Přístroj PHENOM PRO.	45
Obrázek 35 – Teplotní čidla a záznamové zařízení.	45
Obrázek 36 – Mikroskop skenující sondou NTEGRA-Prima.	46
Obrázek 37 – Laboratorní zařízení pro leptání křemikových destiček	47
Obrázek 38 – Podrobný popis leptacího zařízení [37]	48
Obrázek 39 – Srovnání analytických metod pro charakterizace struktury leptaného křemíku ; (A) původní povrch; (B) analýza metodou treshold – řez plochou v určité výšce; (C) watershed metoda. [22]	48
Obrázek 40 – Graf závislost teploty na čase pro nastavený teplotní spád 70-80 °C	49
Obrázek 41 – Leštěný křemikový wafer	50
Obrázek 42 – Porovnání kontrolních vzorků Si; A – neleptaný leštěný povrch; B – povrch leptaný v sušárně; C – povrch připravený leptacím přístrojem. Průměr obrázků je 45 mm.	51
Obrázek 43 – Digitální fotky vyleptaných oblastí; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH. Průměr obrázků 45 mm.	52
Obrázek 44 – SEM snímky ve zvětšení 2000x; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH.	54
Obrázek 45 – Srovnání změn povrchových reliéfů Si pomocí AFM; A – roztok 1,25 hm.% KOH; B – roztok 0,63 hm.% KOH	55

Obrázek 46 – Graf zastoupení částic o dané průměrné ploše pro rozdílné koncentrace leptacího roztoku KOH.	56
Obrázek 47 – Porovnání digitálních snímků pro vzorky připravené s 15 vol.% IPA v leptacím roztoku; A-5 hm.% KOH; B-2,5 hm.% KOH; C-1,25 hm.% KOH; D-0,63 hm.% KOH. Průměr obrázků 45 mm.	57
Obrázek 48 – SEM snímky ve zvětšení 2000x pro povrchy vyleptané s přídavkem 15 vol.% IPA; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH.	58
Obrázek 49 – Přehled AFM snímků s 15 vol.% IPA; A – 5 hm.% KOH; B – 2,5 hm.% KOH; C – 1,25 hm.% KOH; D – 0,63 hm.% KOH; E - graf zastoupení částic o dané průměrné ploše pro rozdílné koncentrace KOH při konstantním přídavku 15 vol.% IPA do leptací směsi.	59
Obrázek 50 - Srovnání vlivu IPA na tvar leptaných struktur pro vodných roztok 1,25 hm.% KOH.....	61
Obrázek 51 - Srovnání vlivu IPA na tvar leptaných struktur pro vodný roztok	62
Obrázek 52 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem pro 0,63 hm.% KOH v roztoku a; A – 0 vol.% IPA; B – 5 vol.% IPA; C – 10 vol.% IPA; D – 15 vol.% IPA. Průměr obrázků 45 mm.	64
Obrázek 53- Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro 0,63 hm.% roztok KOH a; A- 0 vol.% IPA; B- vol.% IPA; C- 10 vol.% IPA; D- 15 vol.% IPA.	65
Obrázek 54 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro 0,63 hm.% KOH; A – 0 vol.% IPA; B – 5 vol.% IPA; C – 10 vol.% IPA; D – 15 vol.% IPA, E – graf srovnání vlivu rozdílného přídavku IPA na tvar leptaných struktur pro vodných roztok 0,63 hm.% KOH.....	66
Obrázek 55 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem pro 2,5 hm.% KOH ; A - 0 vol.%; B - 5 vol.%; C - 10 vol.%; D - 15 vol.% IPA. Průměr obrázků 45 mm.	67
Obrázek 56 - Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro 2,5 hm.% KOH A - 0 vol.% IPA; B - 5 vol.% IPA; C -10 vol.% IPA; D - 15 vol.% IPA.....	68
Obrázek 57 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro 2,5 hm.% KOH; A – 5 vol.% IPA; B – 10 vol.% IPA; C – 15 vol.% IPA, D – graf	

<i>srovnání vlivu rozdílného přídavku IPA na tvar leptaných struktur pro vodných roztok 2,5 hm.% KOH</i>	69
<i>Obrázek 58 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem po čase; A - 35 min; B - 45 min; C - 55 min. Průměr obrázku 45 mm.</i>	70
<i>Obrázek 59 – Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro 2,5 hm.% KOH v různých časech; A – 35 min.; B – 45 min.; C – 55 min.</i>	71
<i>Obrázek 60 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro; A – 35 minut; B – 45 minut; C – graf srovnání vlivu času na rozložení velikosti pyramidálních struktur pro leptací roztok obsahující 2,5 hm.% KOH.</i>	72
<i>Obrázek 61 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem po; A - 35 min; B - 45 min; C - 55 min pro vodný roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA. Průměr obrázku 45 mm.</i>	73
<i>Obrázek 62- Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur ve zvětšení 2000x pomocí SEM pro vodný roztok 2,5 hm.% KOH +15 vol.% IPA v různých časech; A – 35 min.; B – 45 min.; C – 55 min.</i>	74
<i>Obrázek 63 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro; A – 35 minut; B - 45 minut; C - 55 minut; D – graf srovnání vlivu času na rozložení velikosti pyramidálních struktur pro leptací roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA.</i>	75
<i>Obrázek 64 - Bénard-Marangoniho buňky ve vrstvě kapaliny s volným povrchem, vystavené teplotnímu spádu [40]</i>	76
<i>Obrázek 65 - Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem (A) 70-80 °C; (B) 65-80 °C; (C) 60-80 °C; (D) 55-80°C; (E) 50-80 °C; (F) 45-80 °C; (G) 40-80 °C; (H) 35-80 °C; (I) 30-80 °C pro 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA, Průměr obrázku 45 mm.</i>	77
<i>Obrázek 66- Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur při zvětšení 2000x pomocí SEM pro vodný roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA a nastavený teplotní spád; (A) 70-80 °C; (B) 65-80 °C; (C) 60-80 °C; (D) 55-80°C; (E) 50-80 °C; (F) 45-80 °C; (G) 40-80 °C; (H) 35-80 °C; (I) 30-80 °C.</i>	78
<i>Obrázek 67 – Bifurkační kaskáda</i>	79
<i>Obrázek 68 - Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro nastavený teplotní spád (A) 70-80 °C; (B) 65-80 °C; (C) 60-80 °C; (D) 55-80°C; (E) 50-</i>	

- 80 °C; (F) 45-80 °C; (G) 40-80 °C; (H) 35-80 °C; (I) 30-80 °C pro vzorky připravené z 2,5 hm.% vodného roztoku KOH s přidavkem 15 vol.% IPA. 80
- Obrázek 69 – Graf srovnání vlivu teplotních polí na rozložení velikosti pyramidálních struktur pro leptací roztok 2,5 hm.% KOH + 15 vol.% IPA. 81
- Obrázek 70 – Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur při zvětšení 2000x pomocí SEM pro vzorek připravený při teplotním spádu 50-80 °C; A - „Světlé“ místo; B - „Tmavé“ místo na povrchu; a při teplotním spádu 40-80 °C; C – „Světlé“ místo; D – „Tmavé“ místo na povrchu. 82
- Obrázek 71 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem; A - 10 ml; B - 15 ml připravené z vodného roztoku 0,63 hm.% KOH s 15 vol.% IPA. Průměr obrázku 45 mm. 83
- Obrázek 72 – Přehled zaznamenaných pyramidálních struktur při zvětšení 2000x pomocí SEM pro vodný roztok 0,63 hm.% KOH s 15 vol.% IPA, a množství dávkovaného leptacího činidla A - 10 ml; B - 15 ml. 84
- Obrázek 73 – Srovnání topografií povrchu zobrazených pomocí AFM pro počáteční objem leptacího činidla; A – 10 ml B - 15 ml; C - Graf srovnání změny zastoupení pyramidálních struktur pro počáteční objem leptacího činidla 10 ml a 15 ml. 84
- Obrázek 74 – Náhledy na vyleptané vzorky zaznamenané digitálním fotoaparátem A - nastavený teplotní spád 70-80 °C a roztok 20 hm.% KOH; B - nastavený teplotní spád 70-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA; C - nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH; D - nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA. Průměr obrázků 45 mm. 85
- Obrázek 75 – Použitý přístroj, pro charakterizaci povrchového profilu Talysurf CLI 500. [41] 86
- Obrázek 76 – Kontrolní experiment – Profil neleptaného křemíku. 86
- Obrázek 77 – Profil leptaného křemíku pro nastavený teplotní spád 30-80 °C vodný roztok 20 hm.% KOH s obsahem A - 0 vol.% IPA; B - 15 vol.% IPA. 87
- Obrázek 78 - Profil leptaného křemíku pro nastavený teplotní spád 70-80 °C, vodný roztok 20 hm.% KOH s obsahem (A) 0 vol.% IPA; (B) 15 vol.% IPA 88
- Obrázek 79 – Přehled zaznamenaných povrchových struktur ze středu leptané plochy při zvětšení 2000x pomocí SEM pro: (A) nastavený teplotní spád 70-80 °C a roztok 20 hm.% KOH; (B) nastavený teplotní spád 70-80 a roztok 20 hm.%

<i>KOH s 15 vol.% IPA; (C) nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH; (D) nastavený teplotní spád 30-80 a roztok 20 hm.% KOH s 15 vol.% IPA.....</i>	89
<i>Obrázek 80 – Analýza okrajů leptané oblasti pro vzorek 70-80 °C 20 hm.% KOH a 15 vol.% IPA; Barvy korespondují s barvou pozice na digitálním snímku A.</i>	90
<i>Obrázek 81 – Shrnutí prvkové analýzy pro vodný roztok obsahující 0,63 hm.% KOH a A - 0 vol.% IPA; B - 15 vol% IPA.</i>	91
<i>Obrázek 82 – Shrnutí prvkové analýzy z elektronového mikroskopu pro vodný roztok obsahující 10 hm.% KOH a 15 vol% IPA.</i>	92
<i>Obrázek 83 – Ačkoliv se jedná o nečistotu, výsledek stojí za zmínku;10 hm.% KOH a 15 vol.% IPA</i>	Chyba! Záložka není definována.

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 – Porovnání vybraných leptacích činidel [34, 42]</i>	<i>34</i>
<i>Tabulka 2 – Přehled měřících parametrů.....</i>	<i>46</i>
<i>Tabulka 3 – Popis zařízení na obrázku 38.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabulka 4 – Přehled naměřených teplot uvnitř leptacího zařízení přístrojem TESTO 735 v čase $t = 10$ minut po nadávkování leptacího činidla</i>	<i>79</i>

SEZNAM PŘÍLOH

Práce neobsahuje přílohy.