

Lekcia 1

Mikroobrábanie

Substráty a príprava hrubých vrstiev

Mikrotechnológie

Typické rozmery $(0,1\text{-}100 \mu\text{m})_{\text{horiz.}} \times (10 \text{ nm}\text{-}1 \mu\text{m})_{\text{vert.}}$

Teória

Elektróny v polovodičoch	+
Fotóny v polovodičoch	+
Prístroje	+
Chémia a biotechnológie	+
Optika	+
Kvantová mechanika	+
Robotika/mechatronika	+

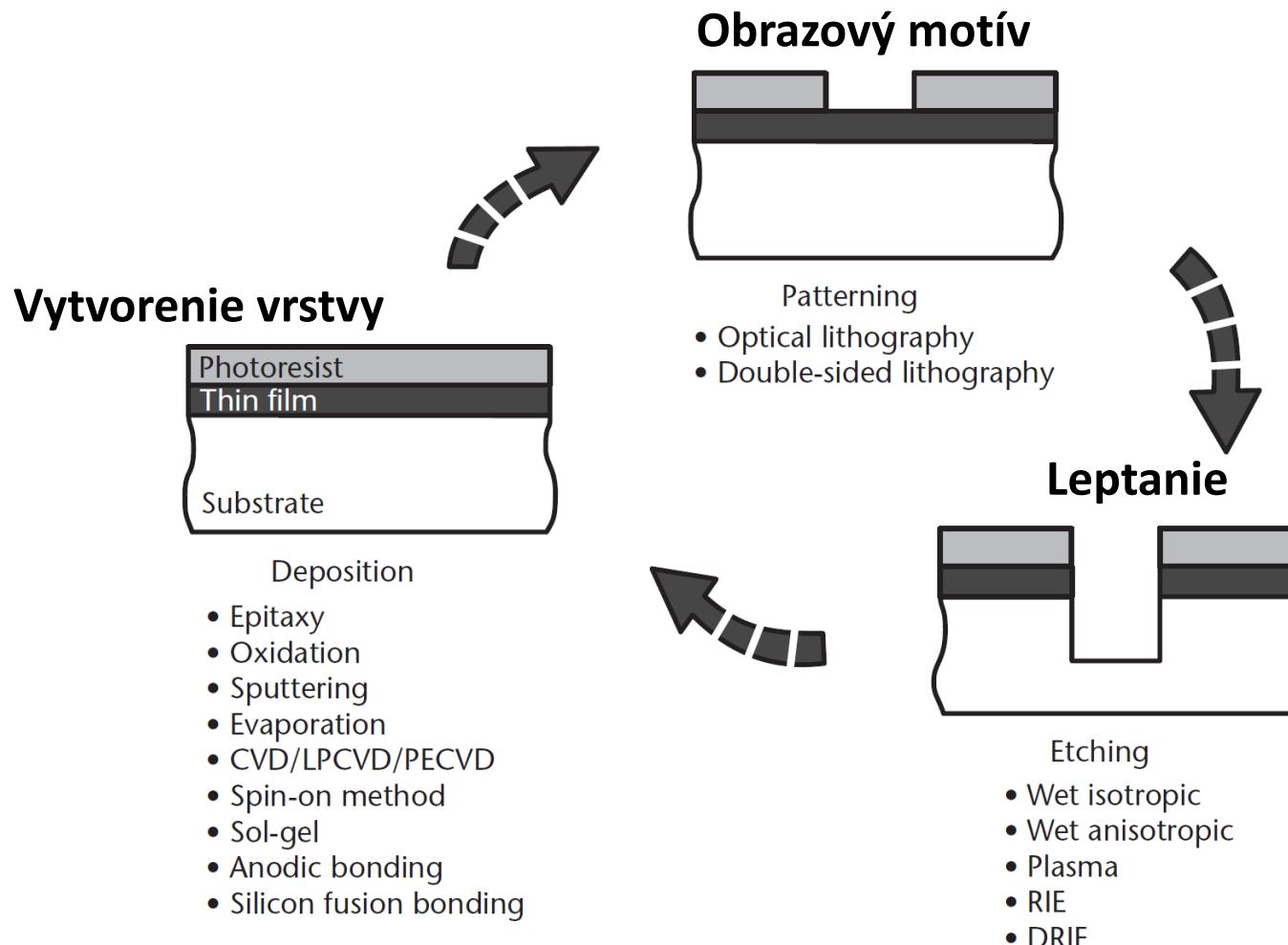
mikro-
obrábanie

Prax

- Mikroelektronika
- Optoelektronika
- Mikrosenzory
- Mikrofluidika
- Mikro-optika
- Nanotechnológie
- MEMS, NEMS

Základné procesy mikroobrábania

vid'. F3370



Základný vývojový diagram procesov pri mikrobrábaní: Prebehne depozícia vrstiev; Na fotorezist sa litograficky vytvorí motív ktorý slúži ako maska pri leptaní podkladového materiálu. Proces sa opakuje až kým nedôjde k dokončeniu požadovanej mikroštruktúry.

Kremík Si – (*silicon*)

- Základný materiál v elektronike, ktorý na začiatku 60-tych rokov nahradil germánium.
- Hlavné výhody:
 - Ľahko sa oxiduje, pričom **oxidová vrstva**
 - je výborný elektrický izolant a
 - vhodné selektívne vlastnosti pri difúznej úprave dopantami.
 - Obrovské prírodné zásoby (26% zloženia zemskej kôry) = nízka cena
 - Širší zakázaný pás (1,12 eV) ako Ge (0,67 eV), čo umožňuje pracovať aj pri vyšších teplotách.
 - Vďaka mechanickej pevnosti sa Si využíva aj pri senzoroch a MEMS
- Podľa potrieb využívame kremík vo forme: kryštalickej (monokryštál), polykryštalickej (napr. solárne panely) alebo amorfnej (sklo, SiO_2 + iné oxidy kovov).

Výroba čistého kremíka – MG-Si

Kremenný piesok (SiO_2) sa v oblúkovej peci redukuje uhlíkom, čím získame metalurgický Si s čistotou 98% (MGS - *metallurgical grade silicon*)

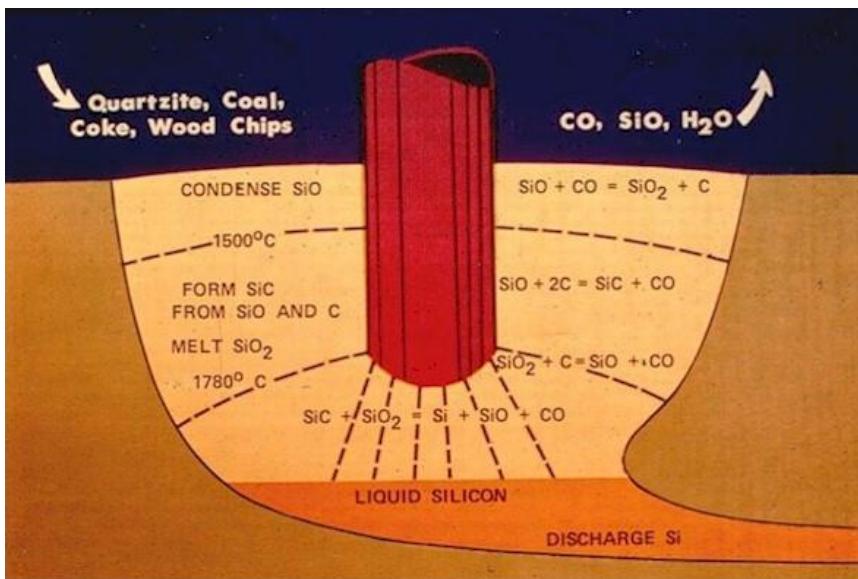
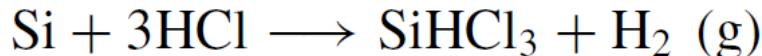


Schéma Si oblúkovej pece

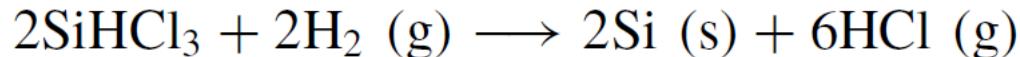
1 m široké oblúkové elektródy v kontakte s Si rudou (kvarcit) a koksom

Výroba čistého kremíka – EG-Si

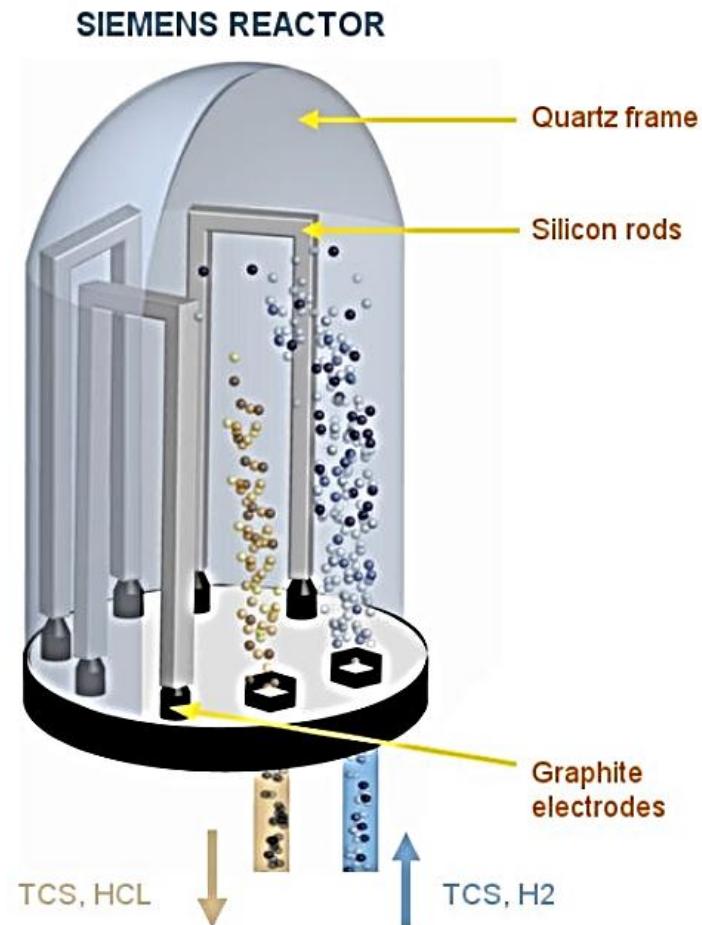
MGS prevedieme ho na plynný trichlórosilán SiHCl_3 (TCS) aby sa hlavné nečistoty (Fe, B, P) premenili na zlúčeniny FeCl_3 , BCl_3 a $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$, ktoré je možné destilačne odstrániť.



Naspäť získame kremík depozíciou na horúce kremíkové tyče (*Siemens process*):

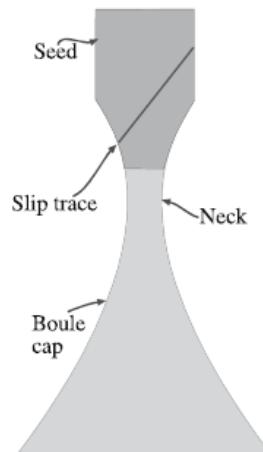
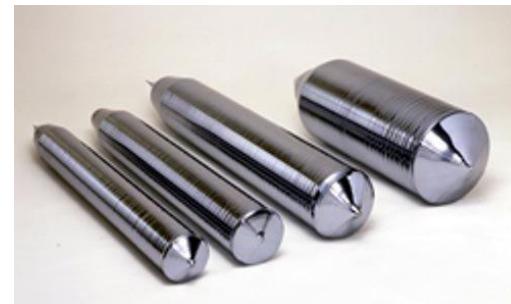
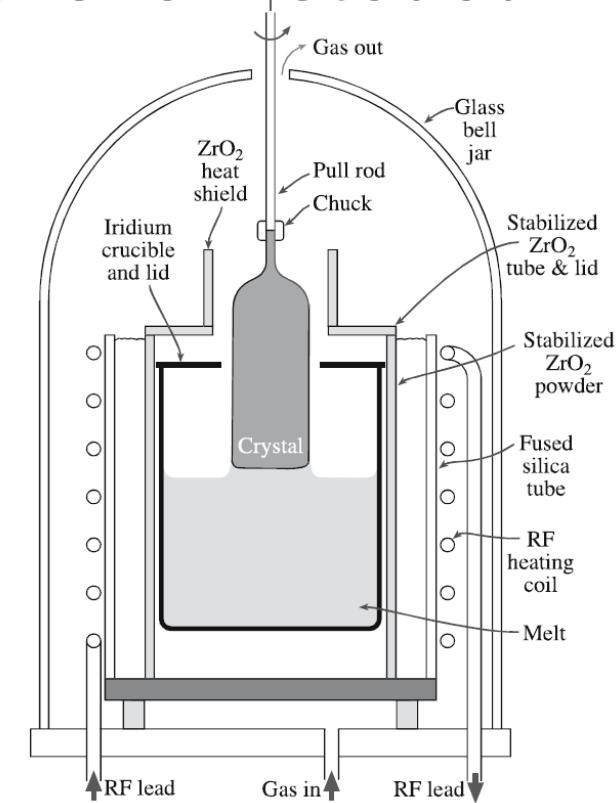


Získame vysokočistý, polykryštalický Si, tzv. EGS – *electronic grade silicon*, vhodný pre výrobu kremíkových monokryštálov.



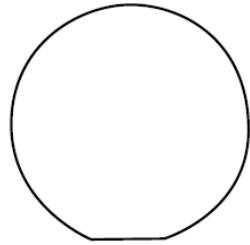
Rast monokryštálu Czochralského metódou

- Tavný kelímok z SiO_2 naplníme EGC pri cca 1420°C roztavíme vo vákuu.
- Následne do taveniny ponoríme malý kryštál (kryštalizačné jadro, nemusí byť nutne Si) so známou kryštalickou orientáciou. Jadro pomaly vytahujeme z taveniny. Kremík tuhne na jeho povrchu a kopíruje jeho kryštalickú štruktúru.
- Čažný prút (ingot) aj kelímok počas procesu pomaly rotujú (20 a 10 rpm) aby minimalizovali poruchy od nerovnomerného ohrevu.
- Samotný SiO_2 kelímok je nevyhnutným zdrojom kontaminácie.
- Rýchlosť rastu sú na úrovni 1 mm/min.
- Čistota $1:10\,000\,000$

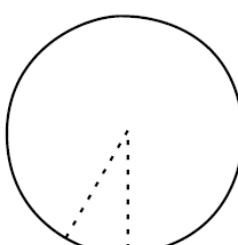


Výroba substrátov (wafers)

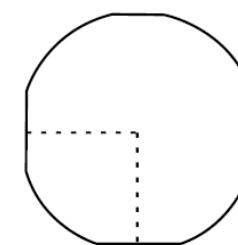
- Delenie na 50cm „polienka“ XRD kontrola kryštalickej orientácie a označenie
- Narezanie na substráty
- Dohladenie na rovinnosť, planparallelitu a zhodnú drsnosť oboch plôch (*lapping*)
- Zaoblenie hrán (proti štiepaniu a ulpievaniu vody pri sušení)
- Očistenie leptaním (KOH alebo HF-HNO₃)
- Žíhanie pri 600 až 800°C odstráni medzimriežkové kyslíkové komplexy (tzv. termálne donory)
- Finálne leštenie 10nm Si pastou v alkalickom roztoku na drsnosť 0,1-0,2 RMS (tzn. úroveň jednotlivých atómov)



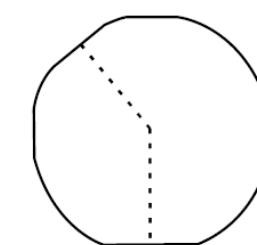
(111) p-type



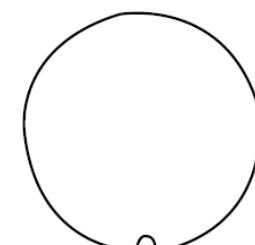
(111) n-type



(100) p-type



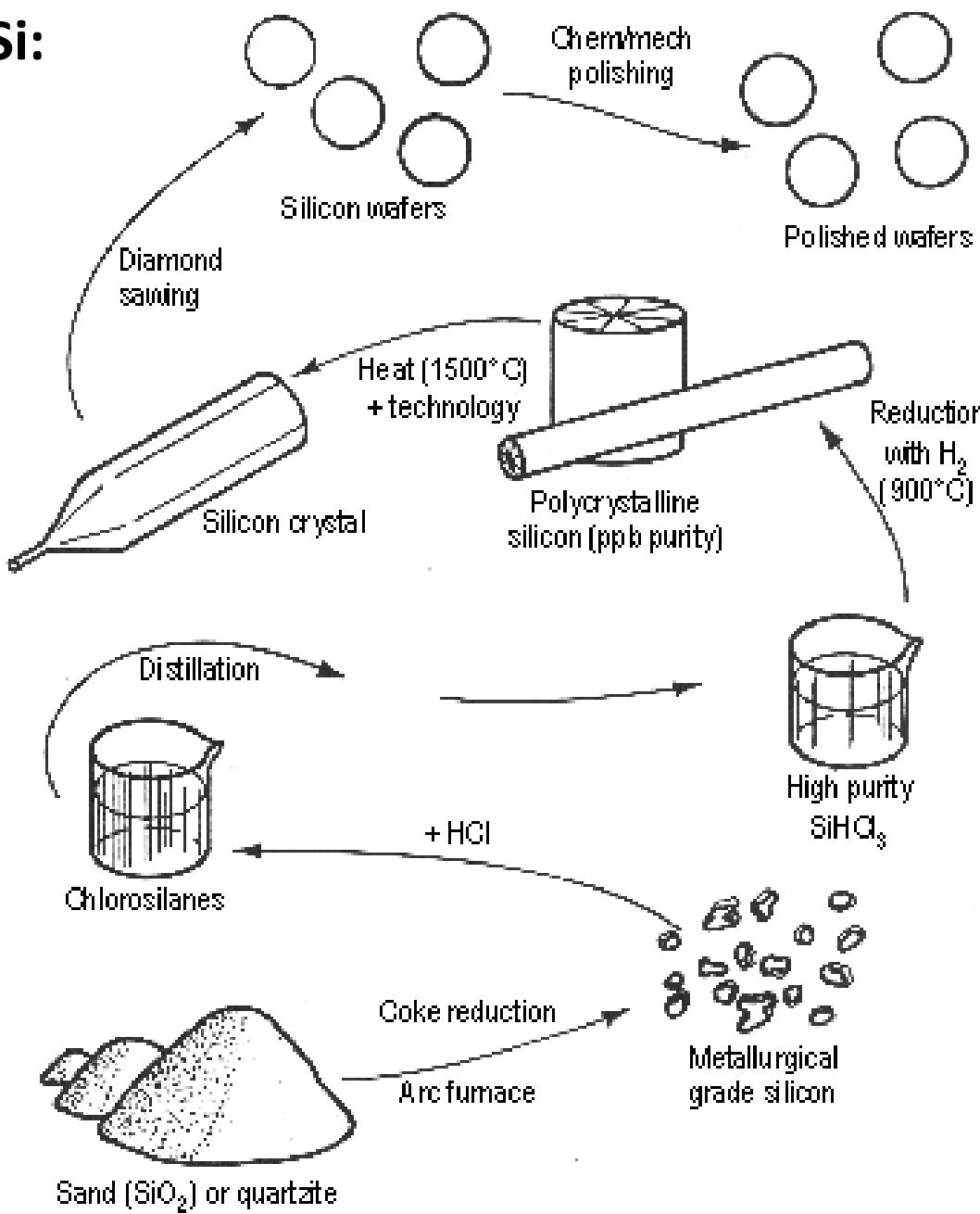
(100) n-type



(100) n-type

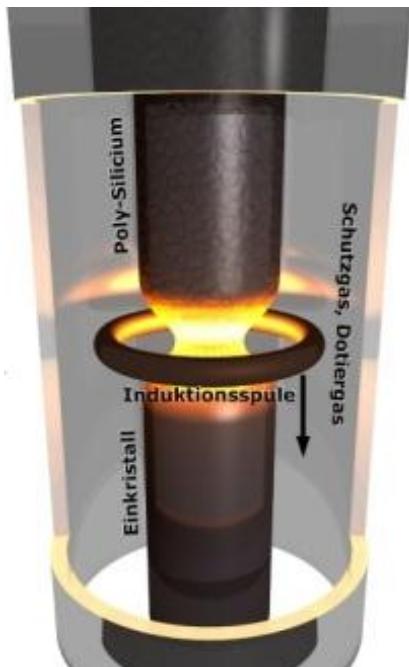
Dohodnuté značenie waferov

Zhrnutie pre Si:



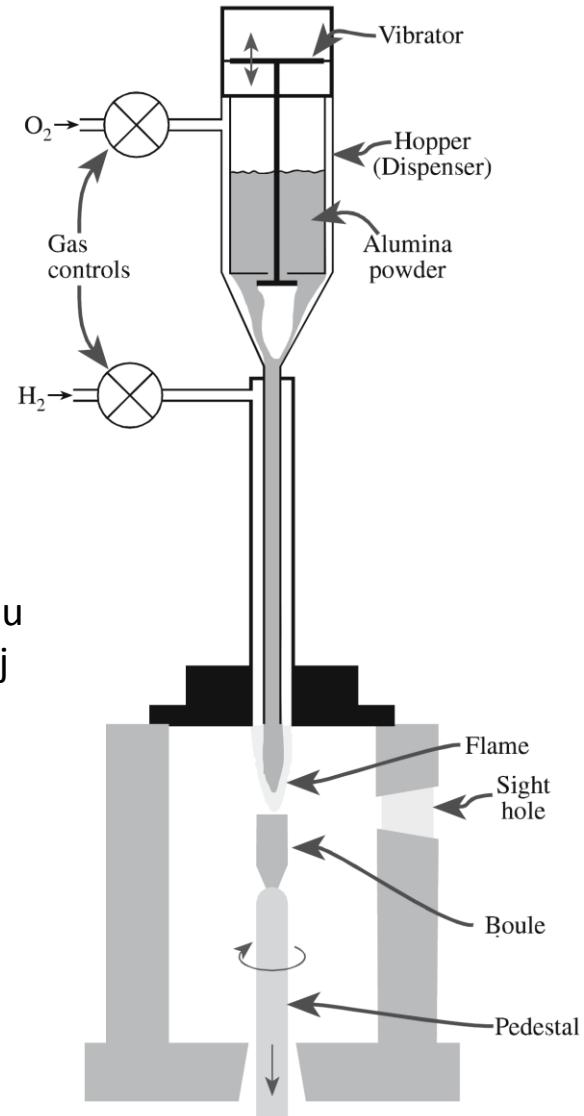
Monokryštály

- (1) z taveniny: Cz.; Verneuil (fúzia plameňom); metóda plávajúcej zóny (*float zone*)
- (2) z roztoku: - hydrotermálny (H_2O , α -quartz);
- z tavidla (*flux*)
- (3) z pár: hlavne pre nanokryštály



Verneuil proces: typický pre rast zafíru a rubínu (tzn. Al_2O_3). Vodíkovým plameňom roztavená prášková surovina vytvára tenkú vrstvu taveniny ($\sim 20 \mu m$) na povrchu oddiaľovaného ingotu. Lacná, menej kvalitná metóda.

Float zone: Pre extra čistý kremík sa taví len oblasť v kontakte s krytalizačným jadrom, pričom sa polykryštalický ingot pomalu dvíha. Problém s kontamináciou od kelímka je tak odstránený.



Monokryštály z roztokov

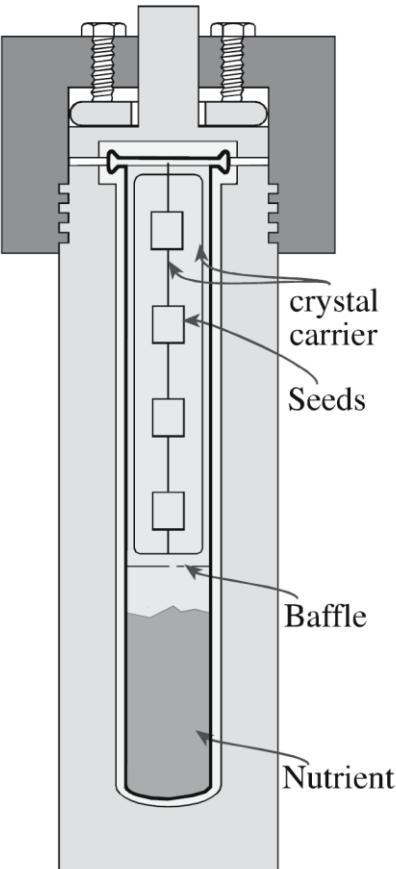


TABLE 29.6 Examples of Hydrothermally Grown Crystals

Crystal	Solvent	Growth zone temperature (°C)	Dissolution zone temperature (°C)	Pressure or degree of fill
$\alpha\text{-SiO}_2$	1 N Na_2CO_3 1.0 M NaOH + 0.025 M Li_2CO_3 + 0.1 M Na_2CO_3	360 374	400 397	80% 88%
LiGaO_2	3.5 M NaOH	385	420	70%
$\text{BiTi}_2\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	KF	550~600	—	>70~80%
$\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_2$	15 M KOH	650	690	1000 atm
KNbO_3 , KTaO_3	KOH	400~600	450~680	70~80%
PbTiO_3 , PbZrO_3	KF	570	585~590	50~55%
$\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_{x})\text{O}_3$	>10 wt% KF	580	~618	83%
$\text{R}_9\text{Al}_3(\text{BOH})_2\text{Si}_4\text{O}_{19}$	H_3BO_3 + NaCl or NaF	400~700	—	1000~3000 atm
AlPO_4 , GaPO_4	6.1 M H_3PO_4 , 3.8 M ADP	150	300	80%
$(\text{Mn},\text{Fe},\text{Zn})_8[\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{S}_2$	1% NaOH or 8% NH_4Cl	450	480~500	1500~2000 atm
$\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$	30 wt% NaOH	250~300	253~310	50~90%

Hydrotermálny autokláv:

Zárodočné kryštály sú zavesené v oblasti s nižšou teplotou ako má roztok. Nasýtený roztok z dolnej oblasti sa konvekciou dostáva ku krystalizačnému jadru, kde vďaka nižšej teplote kryštalizuje.

TABLE 29.7 Fluxes Used for the Growth of Ceramics

Material	Flux
Al_2O_3	$\text{PbF}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$
B	Pt
BaFe_2O_4	Na_2CO_3
BaTiO_3	Bi_2O_3
BeAl_2O_4	$\text{PbO}, \text{Li}_2\text{MoO}_3, \text{PbMoO}_4$
CeO_2	$\text{NaF} + \text{B}_2\text{O}_3$
Fe_2O_3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
GaAs	Ga, Sn
GaFeO_3	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$
GaP	Ga
Ge	In, Sn + Pb
GeO_2	$\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, \text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$
KNbO_3	KF, KCl
$\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$	K_2CO_3
MgFe_2O_4	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$
NiFe_2O_4	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
PbZrO_3	PbF_2
SiC	Si
TiO_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{B}_2\text{O}_3$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3, \text{PbO} + \text{PbF}_2$
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	$\text{PbO}, \text{PbO} + \text{PbF}_2, \text{BaO} + \text{B}_2\text{O}_3$
ZnO	PbF_2
ZnS	ZnF_2
ZnTe	In, Ga, Sn, Bi, Pb

Sklo

- **Sklo** - oxidové (kremičitanové), neoxidové (napr. halogenidové a chalkogenidové S, Se, Te + Ge, As, Sb, Ga atď.), kovové, organické
- Vznikajú ked' pri chladení zabránime vzniku kryštalizácie. Vnútorná štruktúra skla nemá translačnú symetriu.

TABLE 21.6 Approximate Composition (wt%) of Some Commercial Glasses

Glass	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	BaO	Na_2O	K_2O	SO_3	F_2	ZnO	PbO	B_2O_3	Se	CdO	CuO
Container flint	72.7	2.0	0.06	10.4		0.5	13.6	0.4	0.3	0.2						
Container amber	72.5	2.0	0.1	10.2		0.6	14.4	0.2	S-0.02	0.2						
Container flint	71.2	2.1	0.05	6.3	3.9	0.5	15.1	0.4	0.3	0.1						
Container flint	70.4	1.4	0.06	10.8	2.7	0.7	13.1	0.6	0.2	0.1						
Window green	71.7	0.2	0.1	9.6	4.4		13.1		0.4							
Window	72.0	1.3		8.2	3.5		14.3	0.3	0.3							
Plate	71.6	1.0		9.8	4.3		13.3		0.2							
Opal jar	71.2	7.3		4.8			12.2	2.0		4.2						
Opal illumination	59.0	8.9		4.6	2.0		7.5			5.0	12.0	3.0				
Ruby selenium	67.2	1.8	0.03	1.9	0.4		14.6	1.2	S-0.1	0.4	11.2		0.7	0.3	0.4	
Ruby	72.0	2.0	0.04	9.0			16.6	0.2		Trace						0.05
Borosilicate	76.2	3.7		0.8			5.4	0.4				13.5				
Borosilicate	74.3	5.6		0.9		2.2	6.6	0.4				10.0				
Borosilicate	81.0	2.5					4.5					12.0				
Fiber glass	54.5	14.5	0.4	15.9	4.4		0.5			0.3			10.0			
Lead tableware	66.0	0.9		0.7		0.5	6.0	9.5			15.5	0.6				
Lead technical	56.3	1.3					4.7	7.2			29.5	0.6				
Lamp bulb	72.9	2.2		4.7	3.6		16.3	0.2	0.2				0.2			
Heat absorbing	70.7	4.3	0.8	9.4	3.7	0.9	9.8	0.7		Trace			0.5			

Výroba plochého skla a trubiek

- Valcovanie

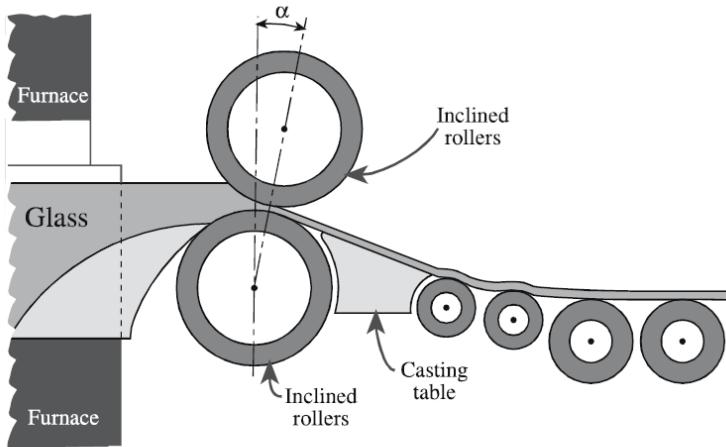
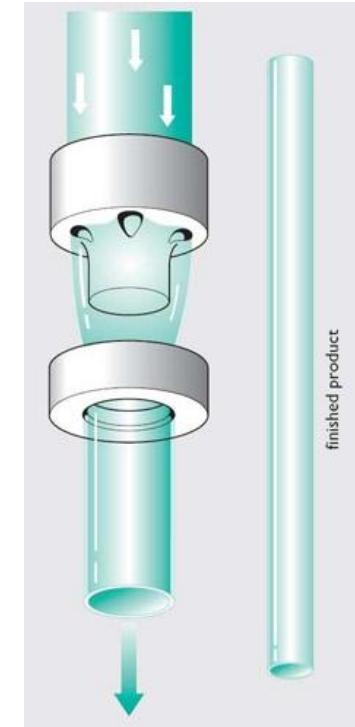


FIGURE 26.6 Continuous casting of flat glass.

Vytláčanie
(vyťahovanie)
skl. trubice



- Technológia *float* (plavení)

- 1959 Pilkington UK
- Najrozšírenejšia (90%)
- Výborná planparallelita
- Rýchla výroba

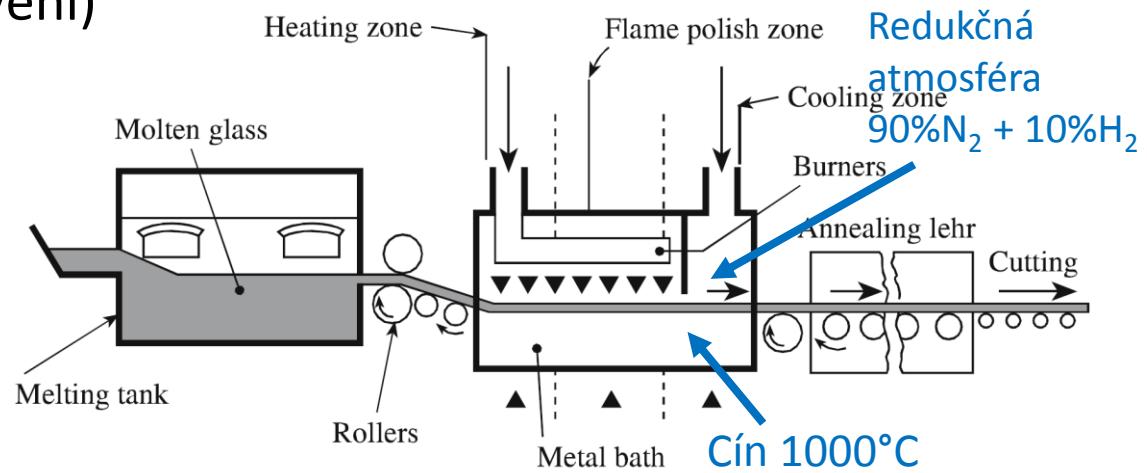
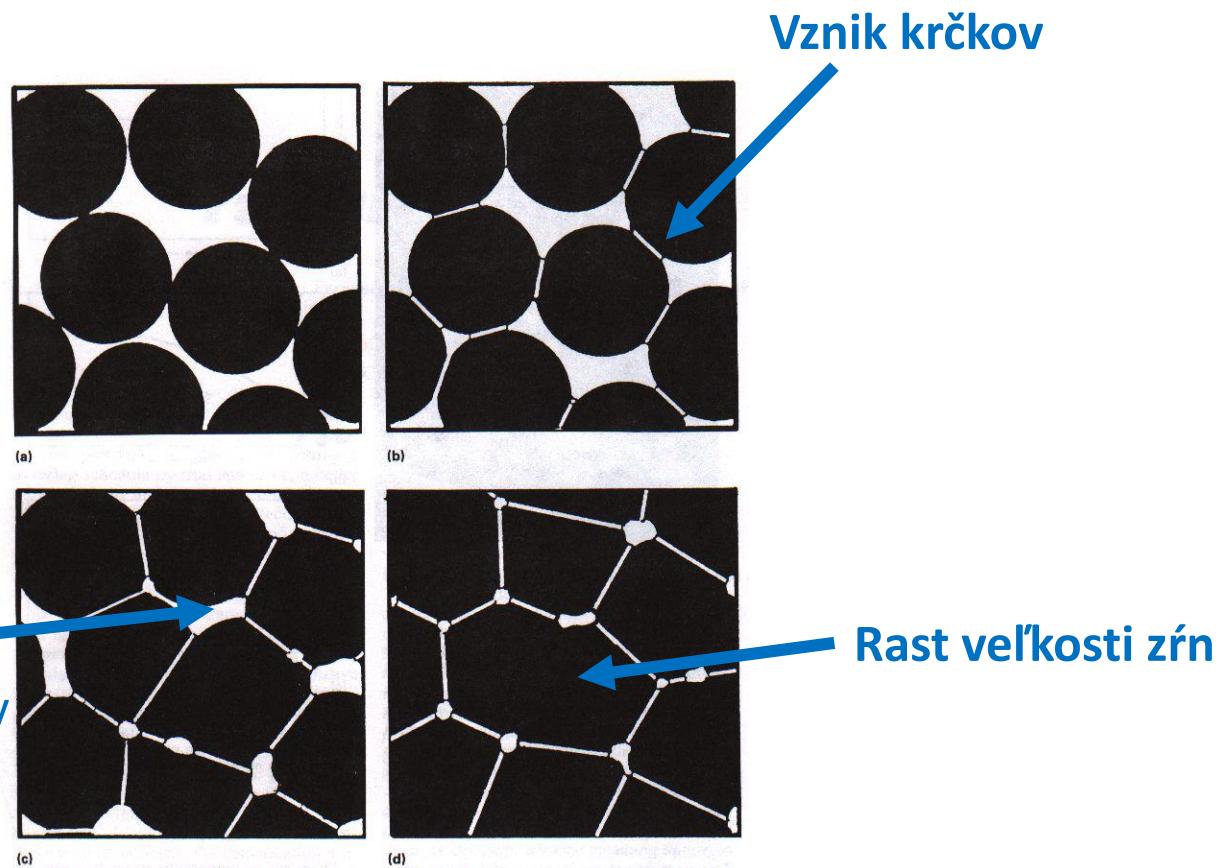


FIGURE 26.9 Schematic diagram of the float glass process.

Keramika

- Princíp výroby keramiky je **slinování** (spekanie, *sintering*) = vytvorenie pevných spojov medzi časticami tuhej fázy
- Štádia slinovania



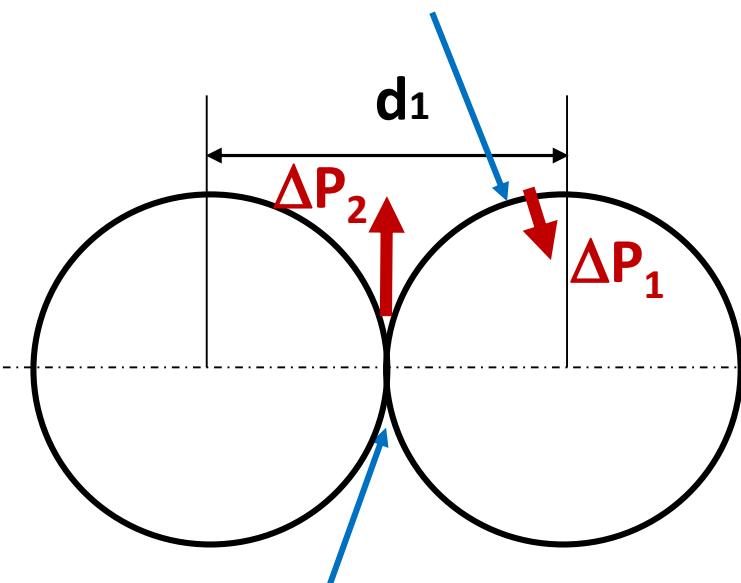
Slinovanie v tuhej fáze

$$\Delta P = 2\gamma/r$$

γ – povrchová energia

r – polomer krivosti (+/-)

Konvexný povrch, $r_1 > 0$



Konkávny povrch, $r_2 < 0$

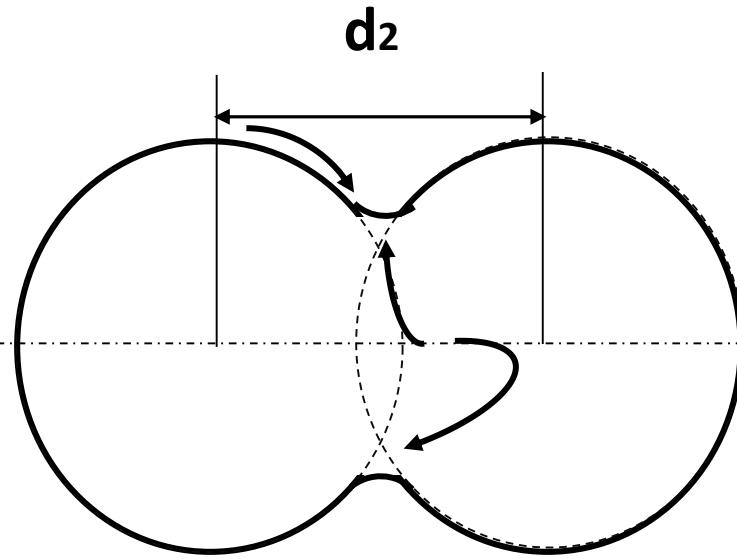
$|r_2| < |r_1|$ preto je parciálny tlak
v oblasti krčku vyšší

kontakt susedných častíc

Zakrivený povrch sa snaží vrátiť do stavu rovinnej plochy. Výsledkom je, že existuje tlakový rozdiel medzi vnútornou a vonkajšou stranou zakriveného povrchu.

Po zahriatí dohádza k transportu hmoty v objeme práškových častíc.

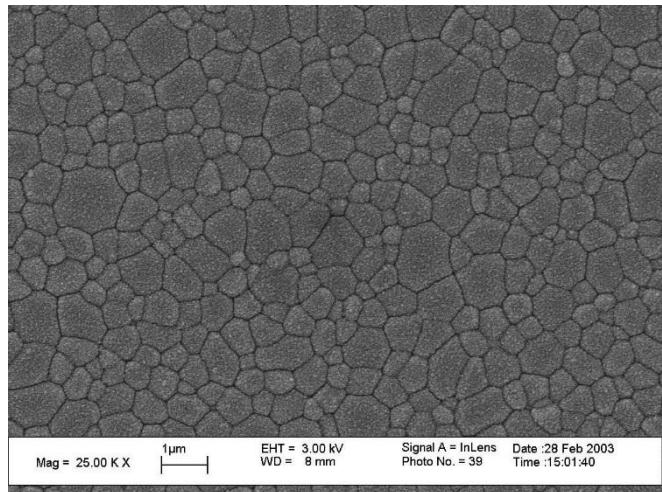
$d_1 > d_2$



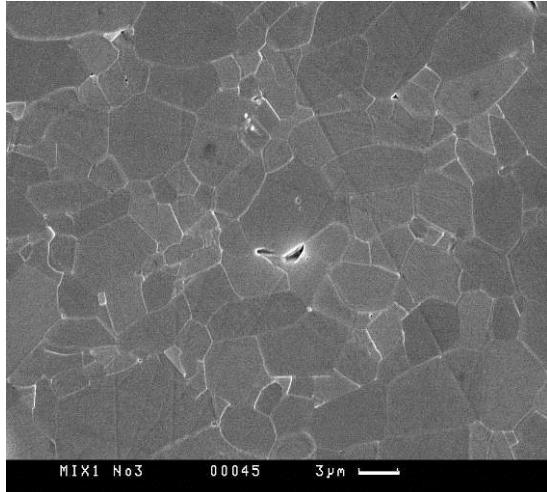
tvorba krčku difúziou
(objemová, povrchová, po hranici)
menšia vzdialenosť medzi časticami,
pokles veľkosti pórov,
väzba medzi časticami

Príklady mikroštruktúry Al_2O_3 keramiky

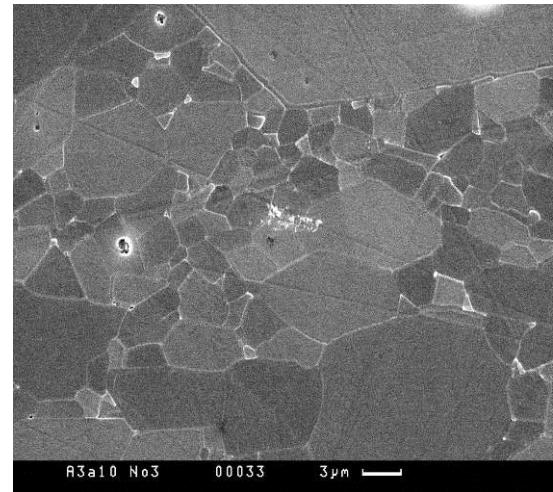
Spekanie 1300°C/60'



Žiarové lisovanie 1700°C/60'

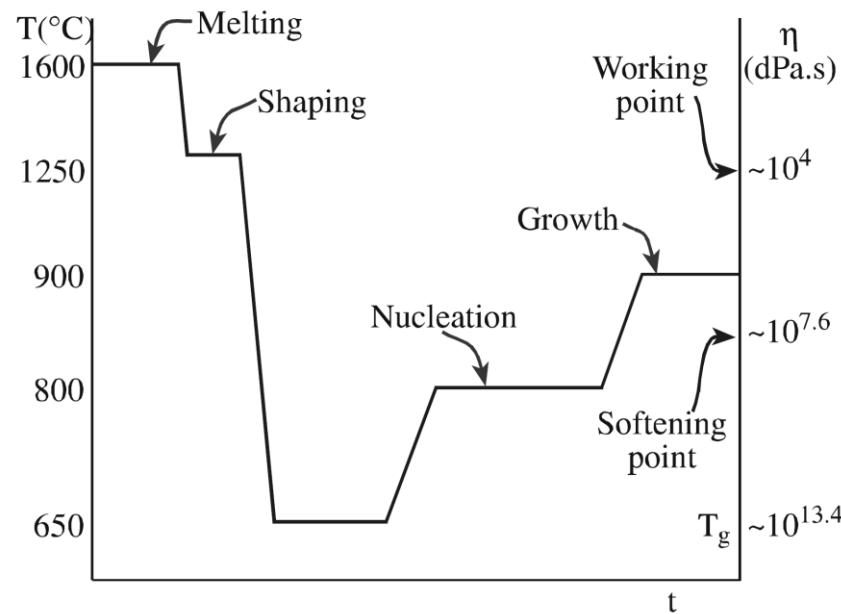


Žiarové lisovanie 1700°C/60'
+ žíhanie 1750°C/600'



Sklokeramika

- Vzniká kontrolovanou kryštalizáciou skla. Nízky koeficient teplotnej rozťažnosti, mechanicky obrobiteľné materiály (Macor, Dicor).
- Obsahuje vysokú koncentráciu (>95 obj. %) malých kryštálov v sklennej matrici
- Tavenina sa vytvaruje a mierne schladí, aby sa v naj následným zohriatí naštartovala nukleácia (niekoľko hodín). Ďalším zvýšením teploty docielime rast zrň.

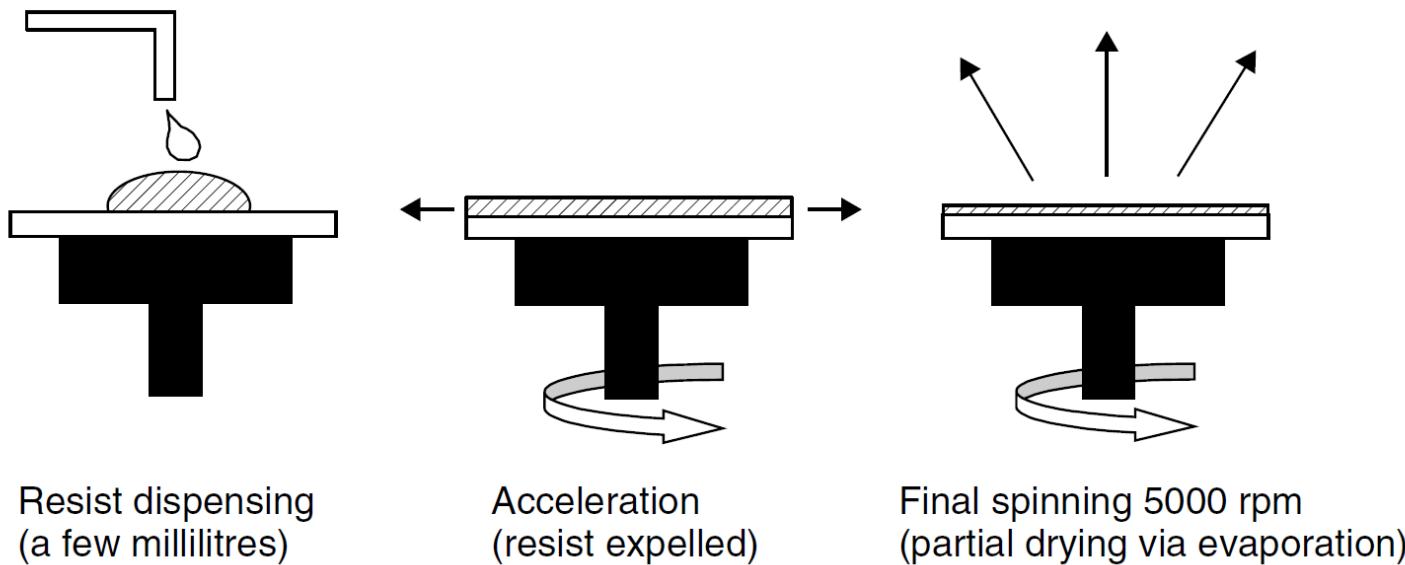


Vytváranie vrstiev

- **Hrubé vrstvy:** 10-25 μm , vytvára sa z kvapalnej fázy
 - Spin coating
 - Dip coating
 - Sietotlač (sítotisk, *screenprinting*)
 - Sol-gel
 - Pokovenie: galvanické (*electroplating*) a bezprúdové (*electroless*)
- **Tenké vrstvy:** menej ako 5 μm , vytvára sa v plynnej fáze
 - CVD – *chemical vapor deposition*
 - ALD – *atomic layer deposition*
 - PECVD – *plasma enhanced CVD*
 - Naparovanie – *evaporation*
 - Naprašovanie - *sputtering*
 - Epitaxia – *epitaxy*, MBE – *molecular beam epitaxy*

Spin coating

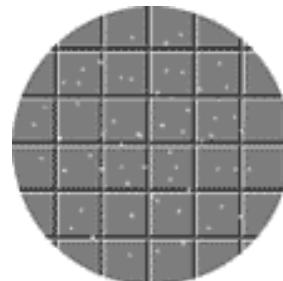
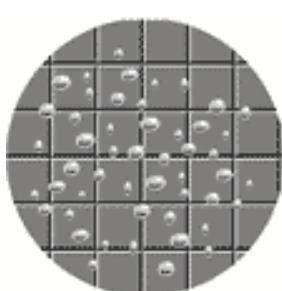
- Nanášanie polymérneho fotorezistu, sol-gel vrstvy.
- Využíva odstredivú silu k radiálному tečeniu prchavej kvapaliny. Nutný plochý substrát.
- **Staticky:** Kvapky sa roztečú až potom sa rozkrúti disk (20 000 rpm)
- **Dymanicky:** Kvapky dopadnú na pomaly sa krútiaci disk (500 rpm), rotácia sa následne zrýchli (5 000 rpm)
- Hrúbka (tloušťka) filmu je úmerná $\omega^{-2/3}$ a $\eta^{1/3}$



Spin coating – možné chyby

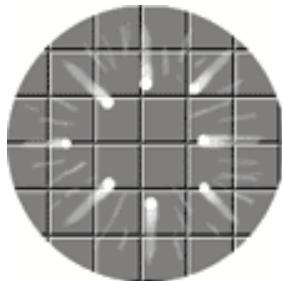
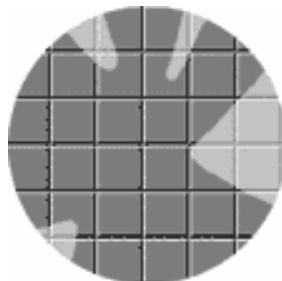
Vzduchové bubliny

Bubliny v nanášanej kvapaline.
Zle zrezané kapátko.



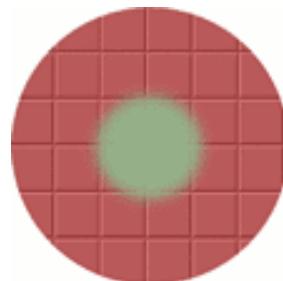
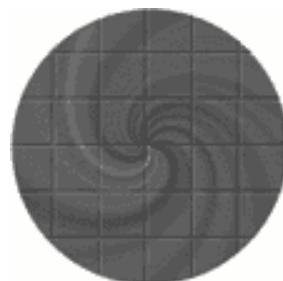
Plocha bez vrstvy

Malý objem kvapaliny.



Vírovitý obrazec

Príliš rýchle odsávanie.
Kvapka nanesená mimo stred rotácie.
Vysoké otáčky.
Krátky čas otáčania.



Dierky

Vzduchové bublinky.
Čiastočky v nátere.
Čiastočky na vzorke.

Čmuhy

Prirýchle dávkovanie.
Prisilný odťah.
Náter čaká pridlho na roztočenie.
Príliš rýchla rotácia resp.
zrýchlenie.
Nečistoty na vzorke.
Kvapka mimo stred rotácia.

Upínacia značka

Tepelná výmena náteru s kovovým upínacím systémom vzorky

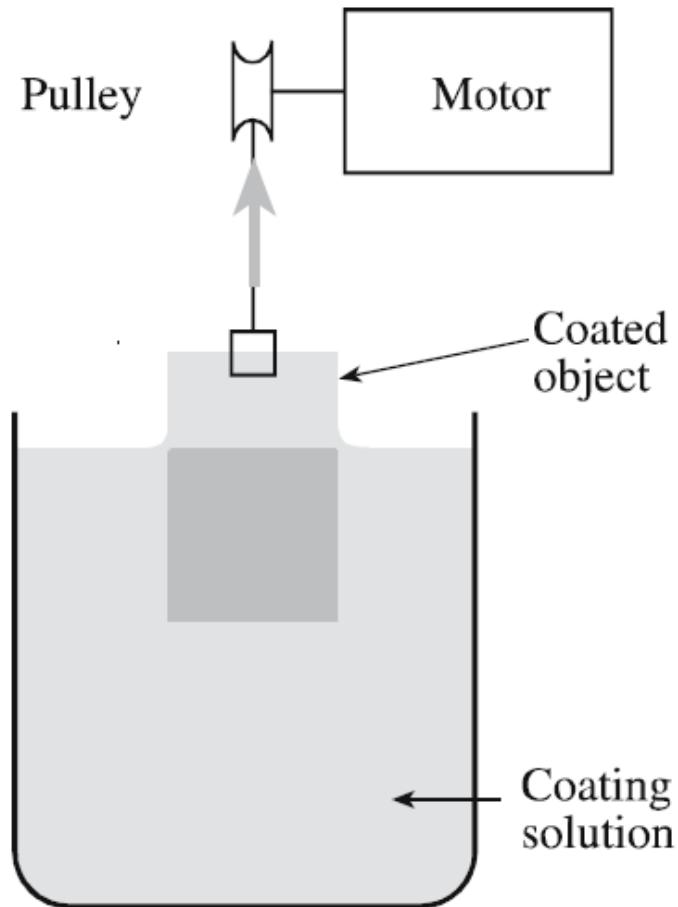
Dip coating

Obvykle na vytváranie sol-gel vrstiev pre následný výpal. Vzorka ponorená do vhodného roztoku sa z neho pomaly vytáhuje (10-30 cm/min).

Pre hrúbku t nanesenej vrstvy platí (V – vytáhovacia rýchlosť):

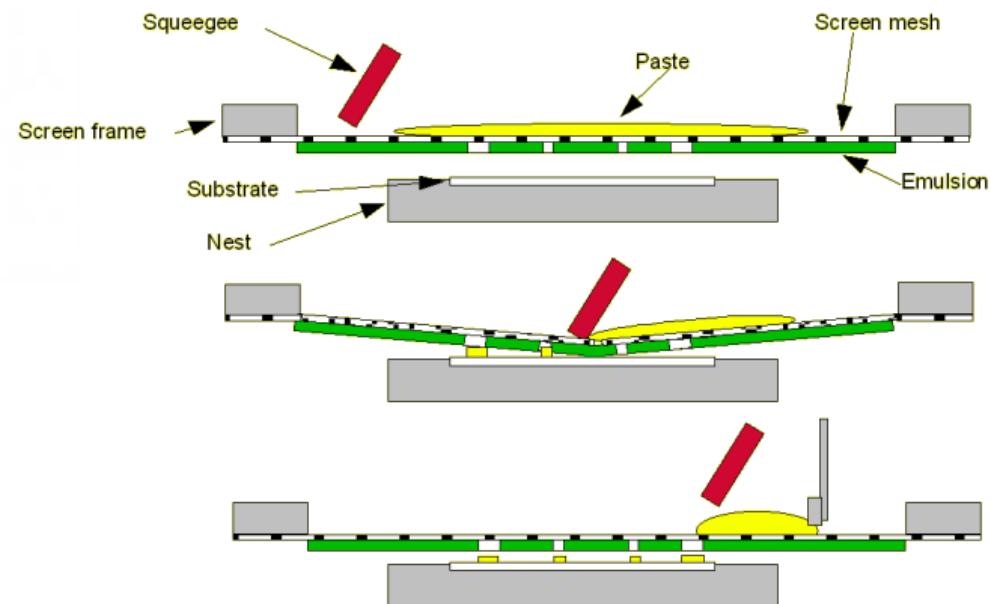
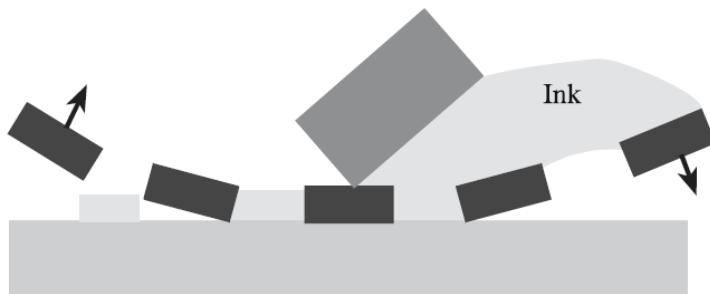
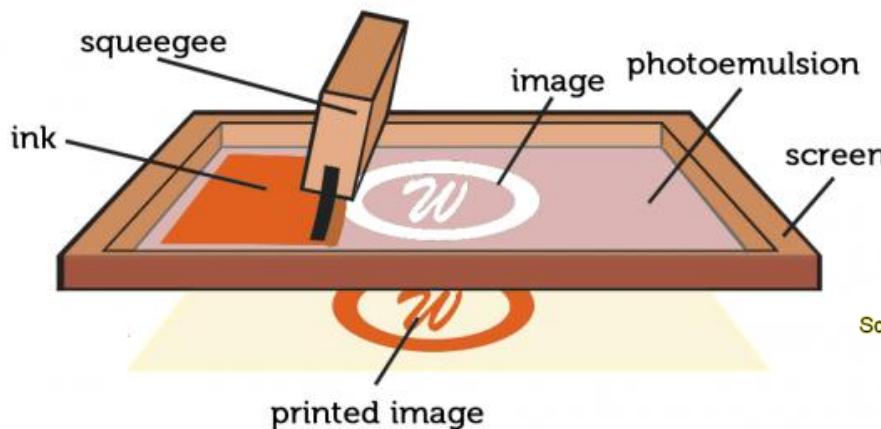
$$t = 0.944 \left(\frac{\eta V}{\gamma_{lv}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Film use	Composition
Mechanical protection	SiO_2
Chemical protection	SiO_2
Transparent electrode	$\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$
Antireflecting	$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
Specific absorption	$\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
Catalytic	
Photo mode	TiO_2
Ionic mode	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ta_2O_5



Sietotlač, sítotisk / screen printing

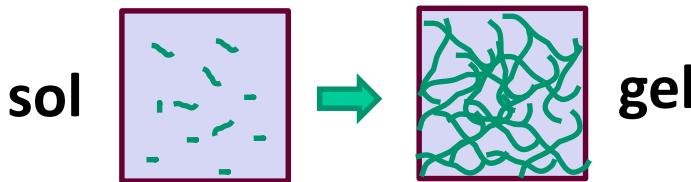
- Čína 1000 p.n.l. Pasta sa pomocou gumovej stierky pretlačí cez jemné sito na potlačovaný substrát. Prenesie sa tak obrazec na site. Vhodné pre rozlíšenie až do $5 \times 5\mu\text{m}$. Napr. pre cínovanie dosky plošného spoja pre SMD súčiastky.



Sól-gel

Sól – koloidná suspenzia malých (1-1000 nm) častíc v kvapaline

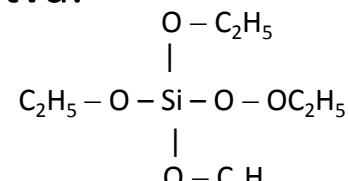
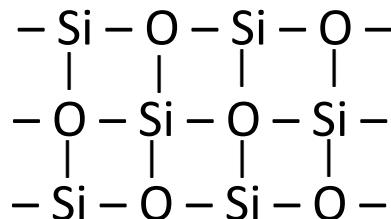
Gel – porézna pevná trojrozmerná siet, ktorá vznikne v kvapalnej suspenzii. Kvapalina sa následne vysuší a prípadne calcinuje pri vysokej teplote.



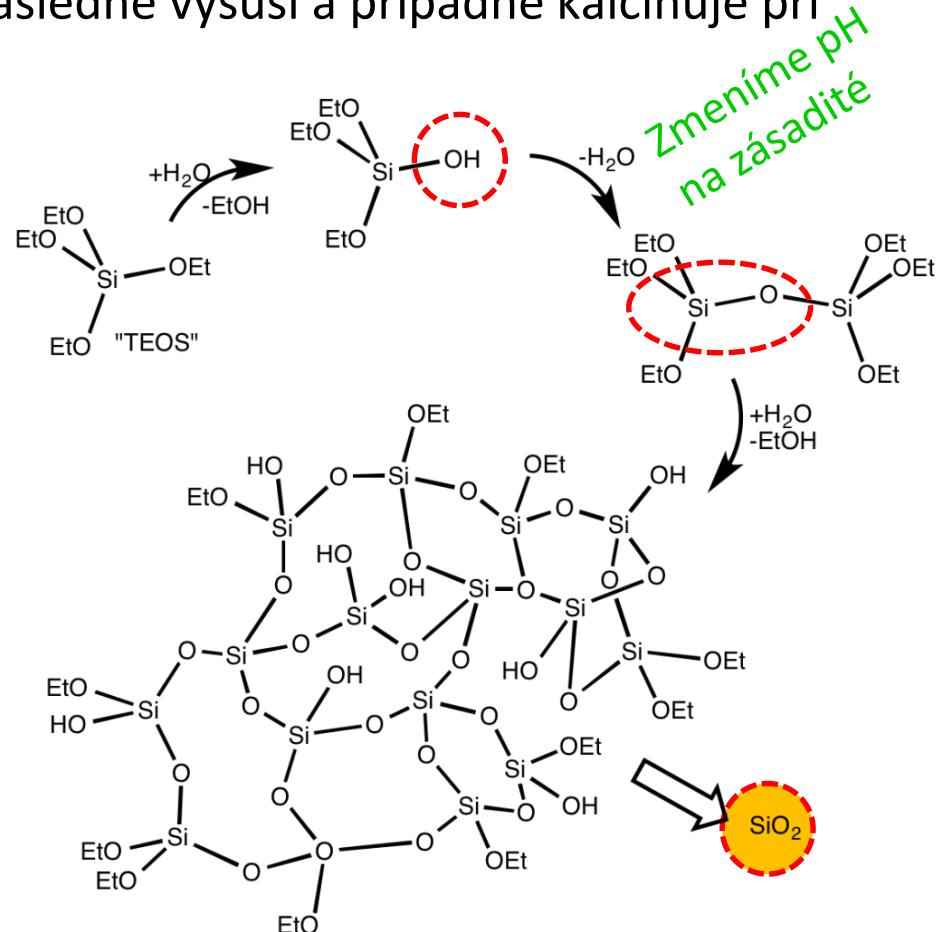
Umožňuje vytvoriť vrstvy oxidov kovov (keramika) pri nízkych teplotách.

Typický sol-gel proces používa alkoxid kovu $M-(O-R)_n$ v organickom rozpúšťadle ($R = \text{alkyl} = C_nH_{2n+1}$), ktorý ochotne reaguje s vodou a následná hydrolýza vytvorí 3D siet.

Príklad: SiO_2 sol-gel vrstva:

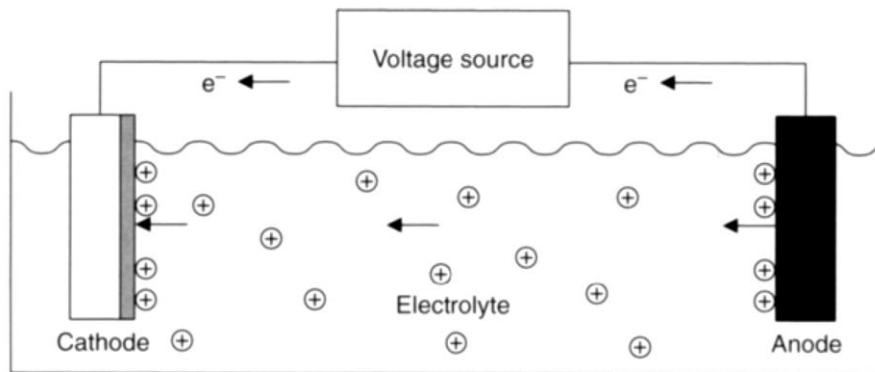


TEOS tetraetoxysilán



Pokovenie – galvanické (princíp)

- Vodivá vzorka, ponorená do elektrolytu s požadovaným kovovými iónmi, sa pripojí ako katóda (mínus) ku zdroju elektrického napäťia. Protielektróda je buď pasívna (napr. platinová), alebo je vyrobenná z kovu ktorý sa snažíme deponovať. Rýchlosťi 0,1-10 $\mu\text{m}/\text{min}$.

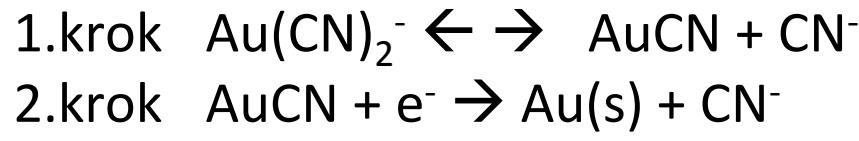


- Katióny kovu sa na elektróde (katóde) zneutralizujú (redukujú) a usadia sa jej na povrchu.

Med': elektrolyt: roztok CuSO_4



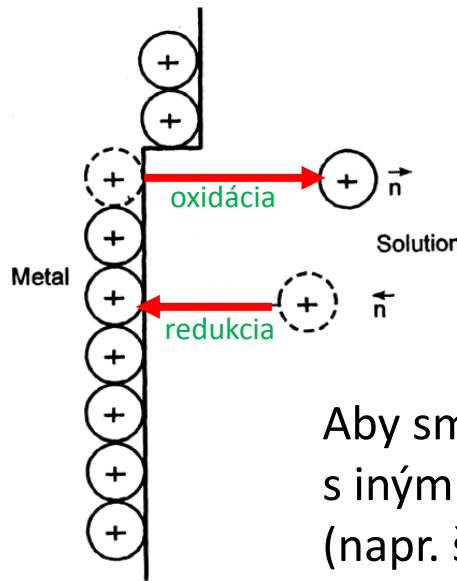
Zlato: elektrolyt na
báze: KAu(CN)_2
dikyanozlatnan
draselný



Štandardný redukčný potenciál kovov

Kov je mriežka kationov medzi ktorými sa pohybuje elektrónový plyn.

Ak vložíme kov **M** do roztoku, ktorý obsahuje jeho ióny M^{z+} (napr. roztok soli daného kovu), ióny z kovovej mriežky budú unikať do roztoku a naopak, kým na fázovom rozhraní nenastane dynamická rovnováha, s rozdielom elektrického potenciálu $\Delta\phi$:



Aby sme $\Delta\phi$ zmerali, spojíme ju s iným referenčným systémom (napr. štandardná vodíková elektróda).

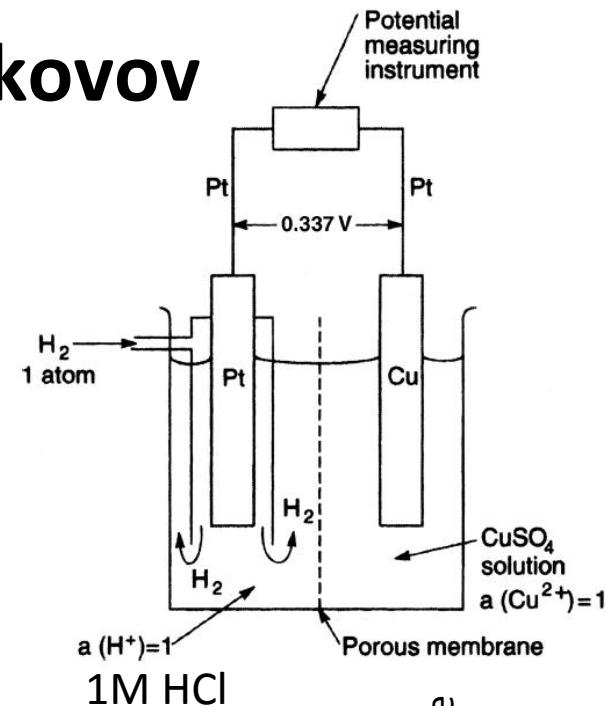
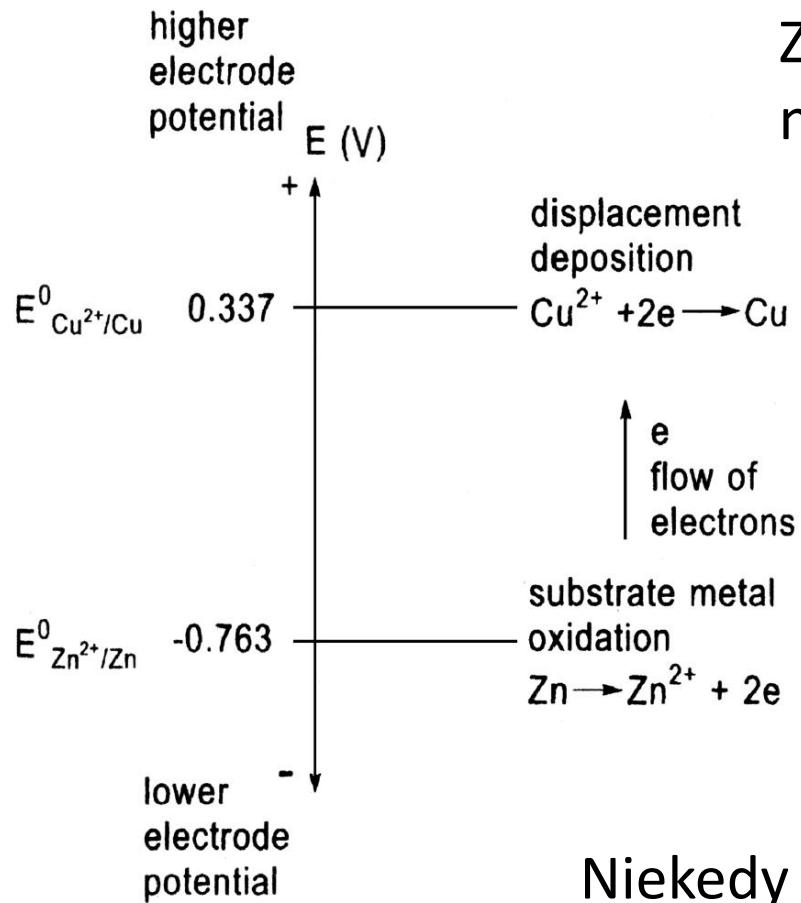


TABLE 1.1 Standard Electrode Potentials

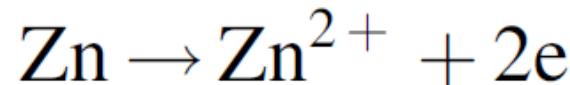
Metal/Metal Ion Couple	Electrode Reaction	Standard Value (V)
Au/Au ⁺	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	1.692
Au/Au ³⁺	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1.498
Pd/Pd ²⁺	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	0.951
Cu/Cu ⁺	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.521
Cu/Cu ²⁺	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.3419
Fe/Fe ³⁺	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$	-0.037
Pb/Pb ²⁺	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.1262
Ni/Ni ²⁺	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.257
Co/Co ²⁺	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.28
Fe/Fe ²⁺	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.447
Zn/Zn ²⁺	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.7618
Al/Al ³⁺	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.662
Na/Na ⁺	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.71

Spontánne vylučovanie kovových povlakov /displacement deposition

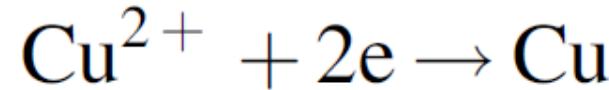
- Štandardný redučný potenciál kovov vysvetľuje, prečo sa na Zn ponorenom do vodného roztoku CuSO_4 spontánne vytvorí vrstva medi.



Zinok sa začne uvoľňovať do roztoku a nechá v kove e^- (nabíja sa záporne)



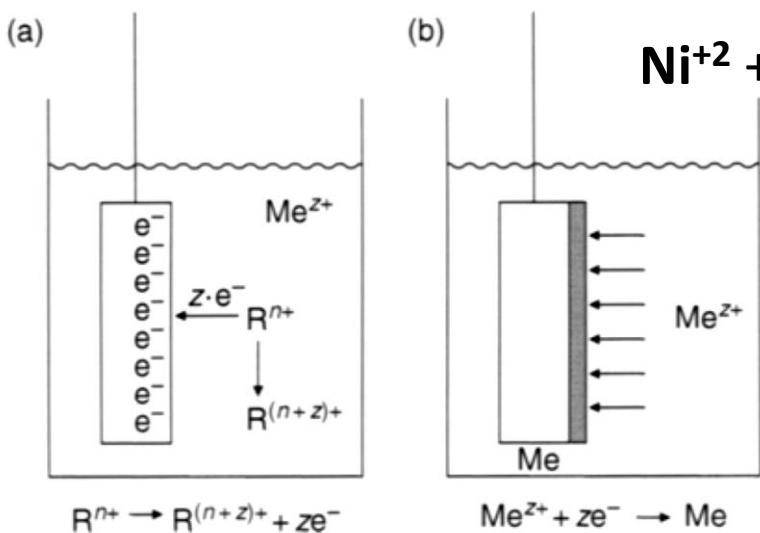
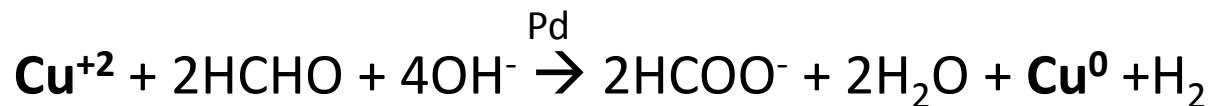
Kladné ióny medi sú prítahované k zinku. Tam využijú voľné e^- a redukujú sa na ňom.



Niekedy hovoríme, že med' je „vzácnejšia“ ako zinok, preto sa naň spontánne deponuje.

Bezprúdové (chemické) pokovenie / electroless

- Umožní pokoviť elektricky nevodivé povrhy. V elektronike hlavne pokovenie otvorov v plošných obvodoch. Rýchlosť 0,1 µm/min.
- **1. krok** – redukovanie katalyzátoru na povrchu, zvyčajne paládium Pd, napríklad z $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$: $\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$
- **2. krok** – adsorbované Pd odoberie elektrón redukčnému činidlu R (formaldehyd, NaH_2PO_2 ...) tento elektrón je následne schopný pritiahnuť a redukovať kov (Cu^{2+} , Ni^{2+}) z elektrolytu. Proces následne pokračuje samostatne (autokatalyticky)



Literatúra

Sami Fransilla: *Introduction to Microfabrication*, Wiley; 2nd Edition 2010

Carter C. Barry, Norton M. Grant: *Ceramic materials/Science and Engineering*, Springer 2007

Nasser Kanani: *Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier 2004