

Lekcia 1

Mikroobrábanie

Substráty a príprava hrubých (tlustých) vrstiev

Mikroobrábanie / *microfabrication*

Teória

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

+
+
+
+
+
+
+

mikro-
obrábanie

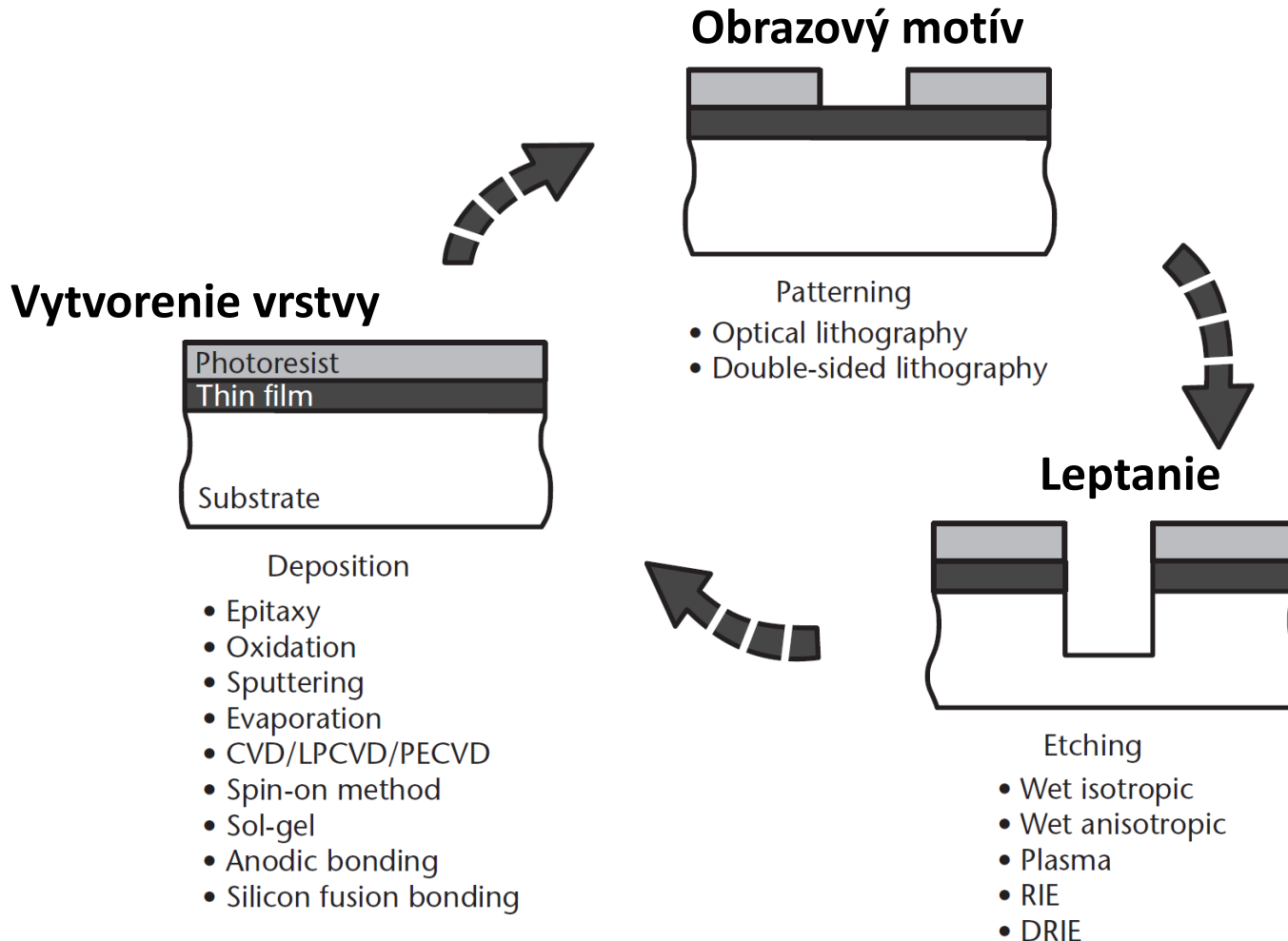
Prax

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

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

Základné procesy mikroobrábania

vid'. F3370



Základný vývojový diagram procesov pri mikroobrábaní: 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.

Substráty

Kremík Si – (*silicon*)

- Základný materiál v elektronike, ktorý na začiatku 60-tych rokov nahradil germánium.
- Hlavné výhody:
 - Obrovské prírodné zásoby (26% zloženia zemskej kôry) = nízka cena
 - Ľahko sa oxiduje, pričom **oxidová vrstva**
 - je výborný elektrický izolant a
 - má vhodné selektívne vlastnosti pri difúznej úprave dopantami.
 - 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, SiO₂+ 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*)

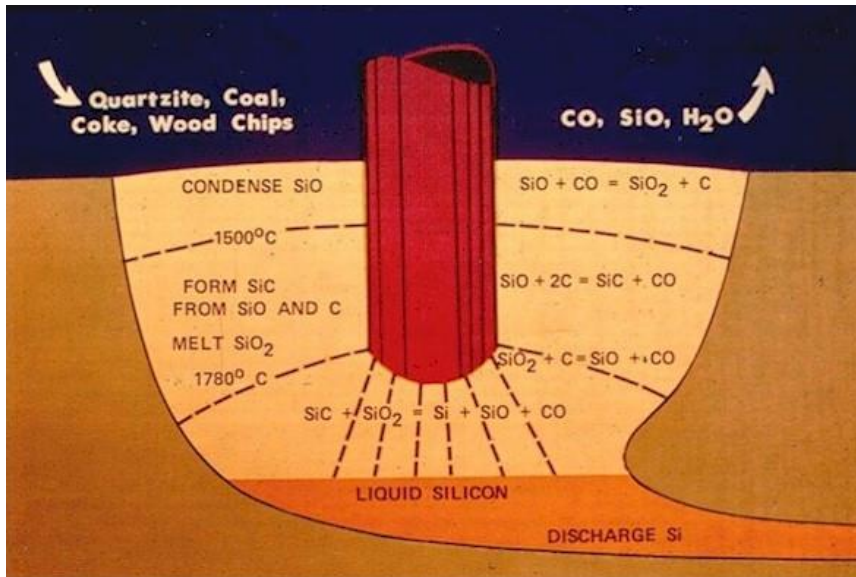
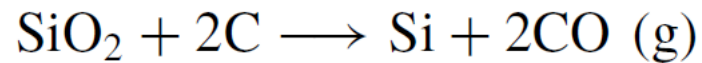


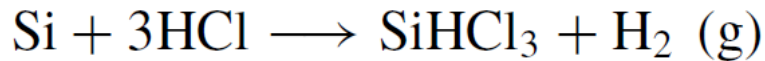
Schéma Si oblúkovej pece



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

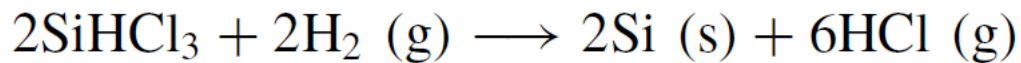
Výroba čistého kremíka – EG-Si

Jemne pomletý MGS prevedieme pomocou HCl na plynný trichlórosilán SiHCl_3 (TCS)

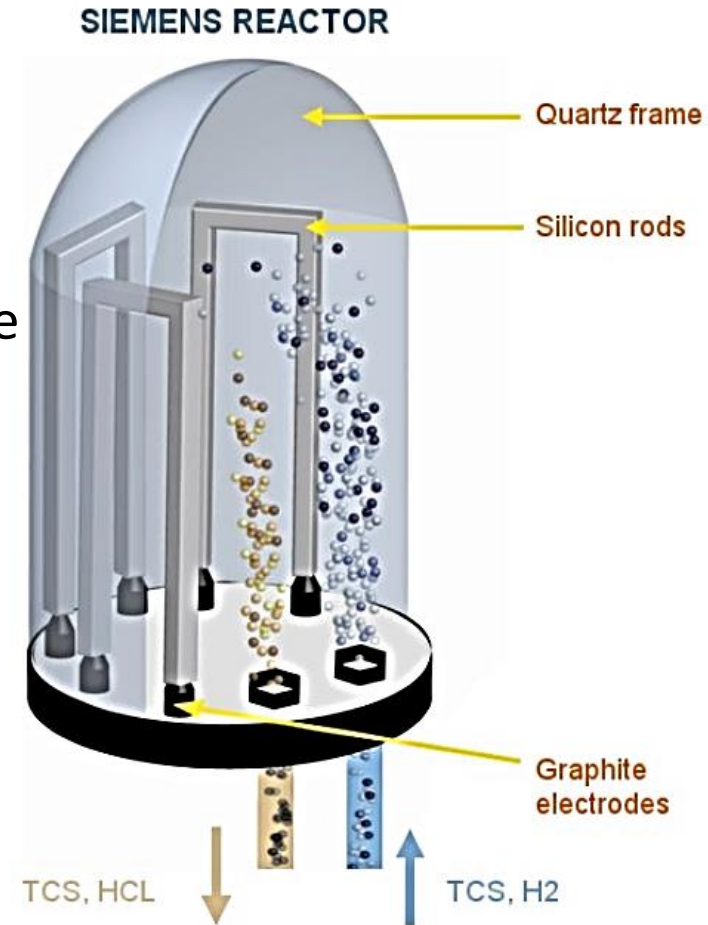


aby sa hlavné nečistoty (Fe, B, P) premenili na zlúčeniny FeCl_3 , BCl_3 a $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$, ktoré následne destilačne odstránime.

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

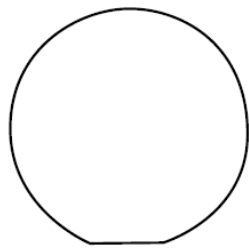


Získame vysokočistý, polykryštalický Si, tzv. EGS – *electronic grade silicon*, vhodný pre výrobu kremíkových monokryštálov.

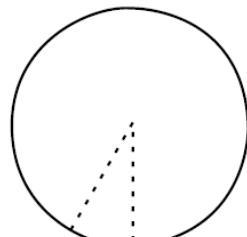


Výroba substrátov (*wafers*)

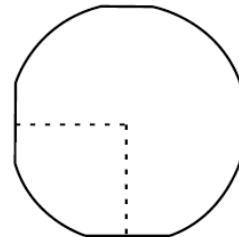
- Delenie na 50cm „polienka“ XRD kontrola kryštalickej orientácie a označenie
- Narezanie na substráty
- Dohladenie na rovinnosť, planparalelitu a zhodnú drsnosť oboch plôch (*lapping*)
- Zaoblenie hrán (proti štiepaniu a ulpievaniu vody pri sušení)
- Očistenie leptaním (KOH alebo HF-HNO₃)
- Žíhanie 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)



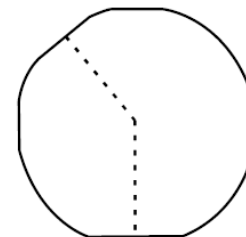
(111) p-type



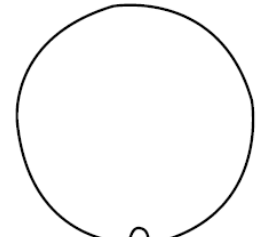
(111) n-type



(100) p-type



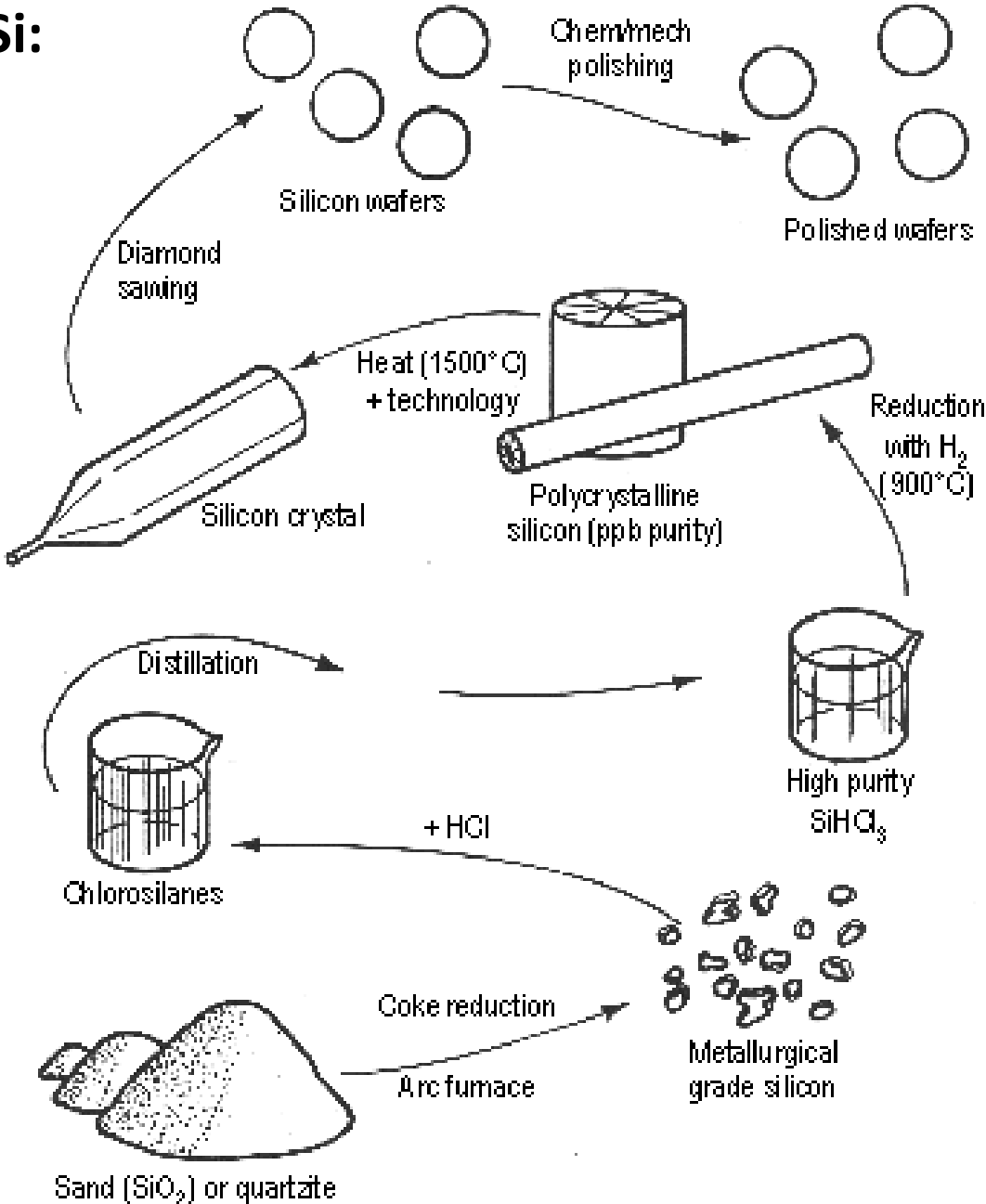
(100) n-type



(100) n-type

Dohodnuté značenie waferov

Zhrnutie pre Si:

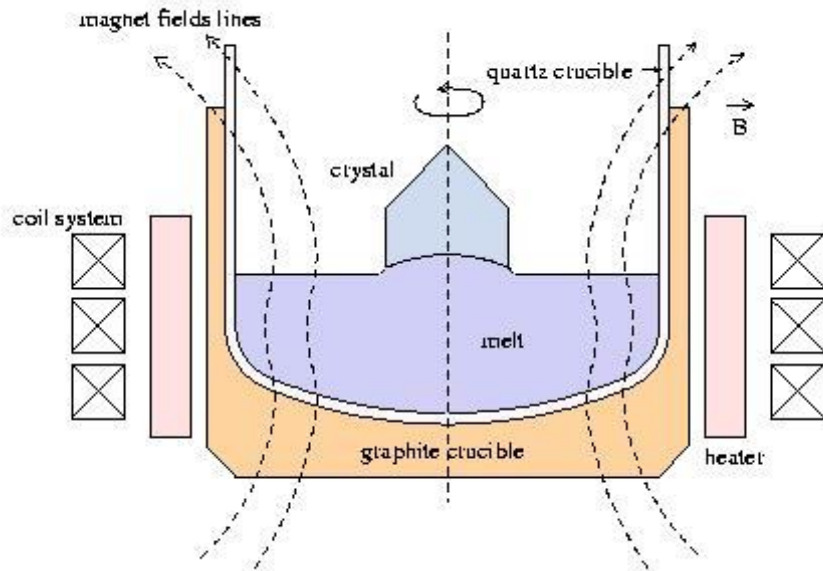


Alternatívy pre kremík

Magnetický Czochralski

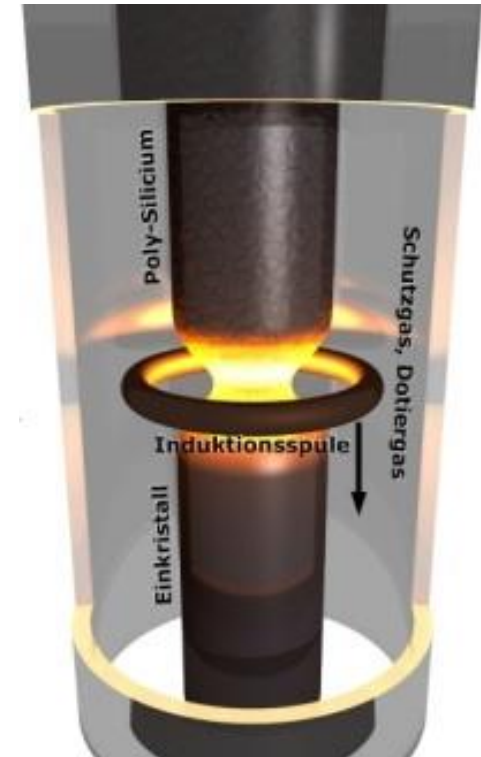
Roztavený Si je elektricky vodivý preto ho magnetické pole môže teplotne aj tokovo stabilizovať.

$$\mathbf{F} = \mathbf{j} \times \mathbf{B} = nq\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$



Metóda plávajúcej zóny / float zone

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



Monokryštály

(1) **Z taveniny:** Cz. met.; Vernuil (fúzia plameňom);

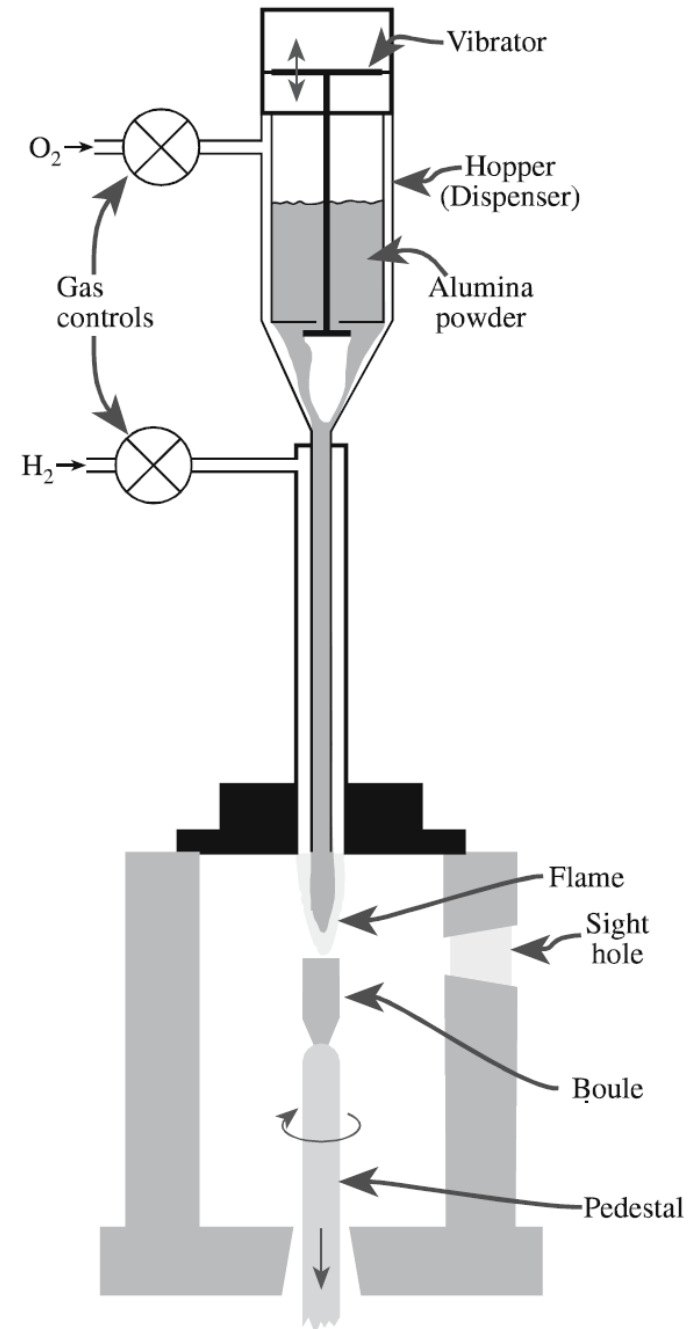
metóda plávajúcej zóny (*float zone*)

(1) **Z roztoku:** - hydrotermálny (H_2O , α -quartz)

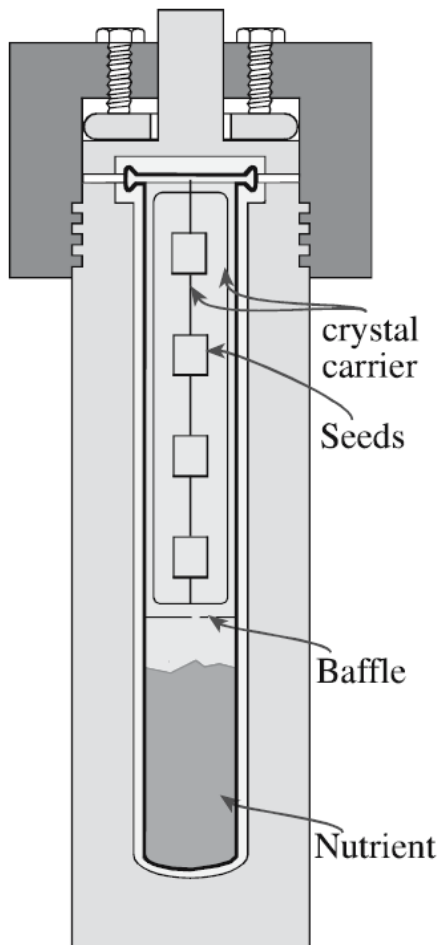
- z tavidla (*flux*)

(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 ($\sim 20 \mu\text{m}$) na povrchu oddialovaného ingotu. Lacná, menej kvalitná metóda.



Monokryštály z roztokov



Hydrotermálny autokláv:
Zárodočné kryštály sú zavesené v oblasti s nižšou teplotou ako má roztok. Nasýtený roztok z dolnej oblasti sa konvekciou dostáva ku kryštalizačnému jadrú, kde vďaka nižšej teplote kryštalizuje.

TABLE 29.6 Examples of Hydrothermally Grown Crystals

Crystal	Solvent	Growth zone temperature (°C)	Dissolution zone temperature (°C)	Pressure or degree of fill
α -SiO ₂	1 N Na ₂ CO ₃	360	400	80%
	1.0 M NaOH + 0.025 M Li ₂ CO ₃ + 0.1 M Na ₂ CO ₃	374	397	88%
LiGaO ₂	3.5 M NaOH	385	420	70%
BiTi ₂ O ₁₂ , Bi ₁₂ TiO ₂₀	KF	550~600	—	>70~80%
K(Ta,Nb)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%
Pb(Ti _x Zr _{1-x})O ₃	>10 wt% KF	580	~618	83%
R ₉ Al ₃ (BOH) ₂ Si ₄ O ₁₉	H ₃ BO ₃ + NaCl or NaF	400~700	—	1000~3000 atm
AlPO ₄ , GaPO ₄	6.1 M H ₃ PO ₄ , 3.8 M ADP	150	300	80%
(Mn,Fe,Zn) ₈ [Be ₆ Si ₆ O ₂₄]S ₂	1% NaOH or 8% NH ₄ Cl	450	480~500	1500~2000 atm
Na ₂ ZnGeO ₄	30 wt% NaOH	250~300	253~310	50~90%
NiFe ₂ O ₄	0.5 N NH ₄ Cl	470~480	—	70~75% (1100~1300 atm)

TABLE 29.7 Fluxes Used for the Growth of Ceramics

Material	Flux
Al ₂ O ₃	PbF ₂ + B ₂ O ₃
B	Pt
BaFe ₂ O ₄	Na ₂ CO ₃
BaTiO ₃	Bi ₂ O ₃
BeAl ₂ O ₄	PbO, Li ₂ MoO ₃ , PbMoO ₄
CeO ₂	NaF + B ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇
GaAs	Ga, Sn
GaFeO ₃	Bi ₂ O ₃ + B ₂ O ₃
GaP	Ga
Ge	In, Sn + Pb
GeO ₂	Li ₂ Mo ₂ O ₇ , Li ₂ W ₂ O ₇
KNbO ₃	KF, KCl
KTa _x Nb _{1-x} O ₃	K ₂ CO ₃
MgFe ₂ O ₄	Bi ₂ O ₃ + B ₂ O ₃
NiFe ₂ O ₄	Na ₂ B ₄ O ₇
PbZrO ₃	PbF ₂
SiC	Si
TiO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇ + B ₂ O ₃
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	PbO + B ₂ O ₃ , PbO + PbF ₂
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	PbO, PbO + PbF ₂ , BaO + B ₂ O ₃
ZnO	PbF ₂
ZnS	ZnF ₂
ZnTe	In, Ga, Sn, Bi, Pb

Sklo

- **Sklo** - oxidové (kremičitanové), neoxidové (napr. halogenidové a chalcogenidové S, Se, Te + Ge, As, Sb, Ga atď., transparentné v IČ), kovové, organické
- Vznikajú keď pri chladnutí zabránime vzniku kryštalizácie. Vnútoraná štruktúra skla teda nemá tzv. translačnú symetriu.

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

Glass	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F ₂	ZnO	PbO	B ₂ O 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

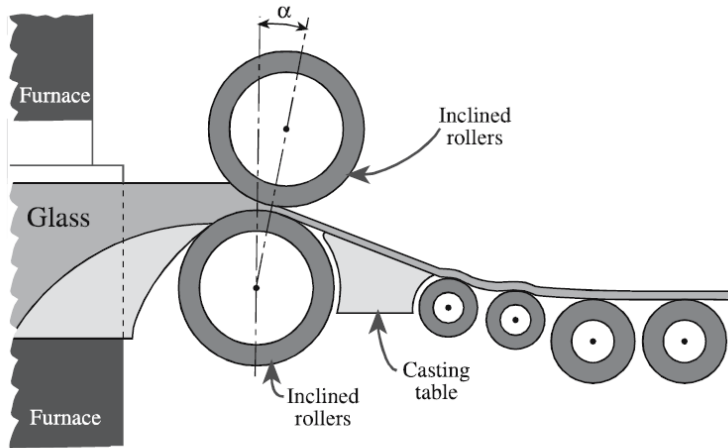
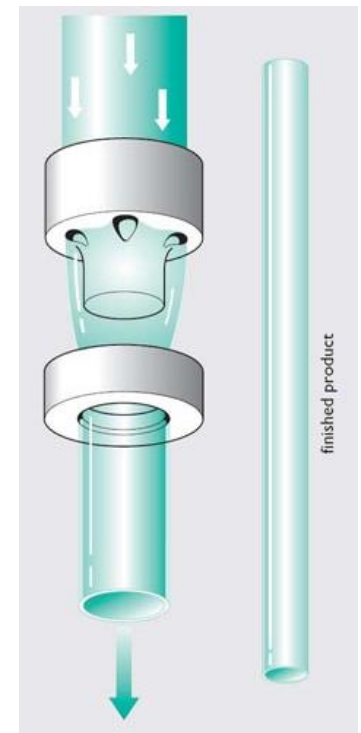


FIGURE 26.6 Continuous casting of flat glass.

Vytlačanie
(vyťahovanie)
skl. trubice



- Technológia *float* (plavení)

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

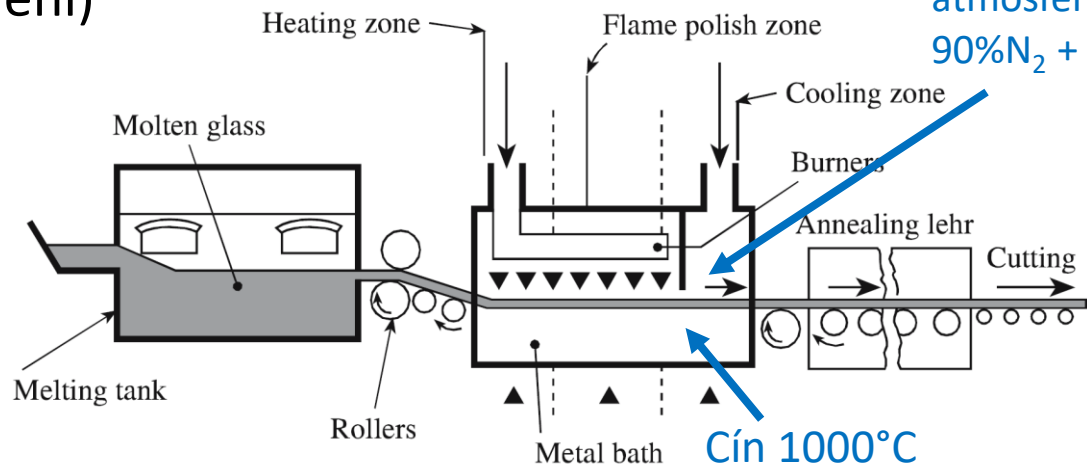
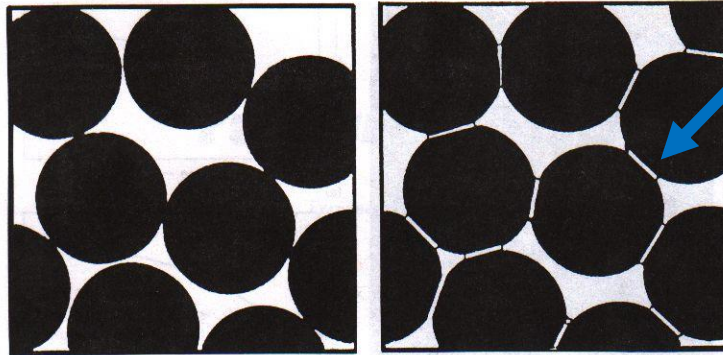


FIGURE 26.9 Schematic diagram of the float glass process.

Keramika

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

Vznik krčkov

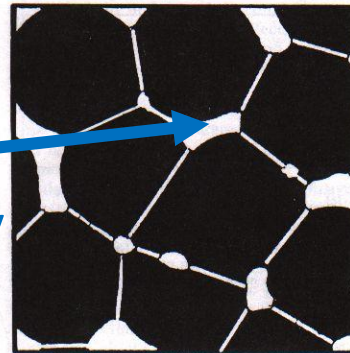


(a)

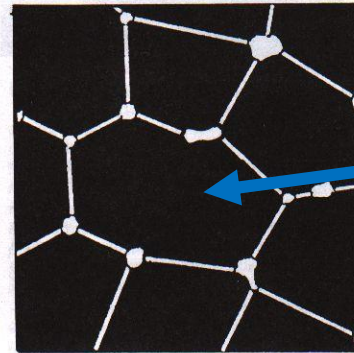
(b)

Zhutňovanie –

transport hmoty do priestorov
pórov



(c)



(d)

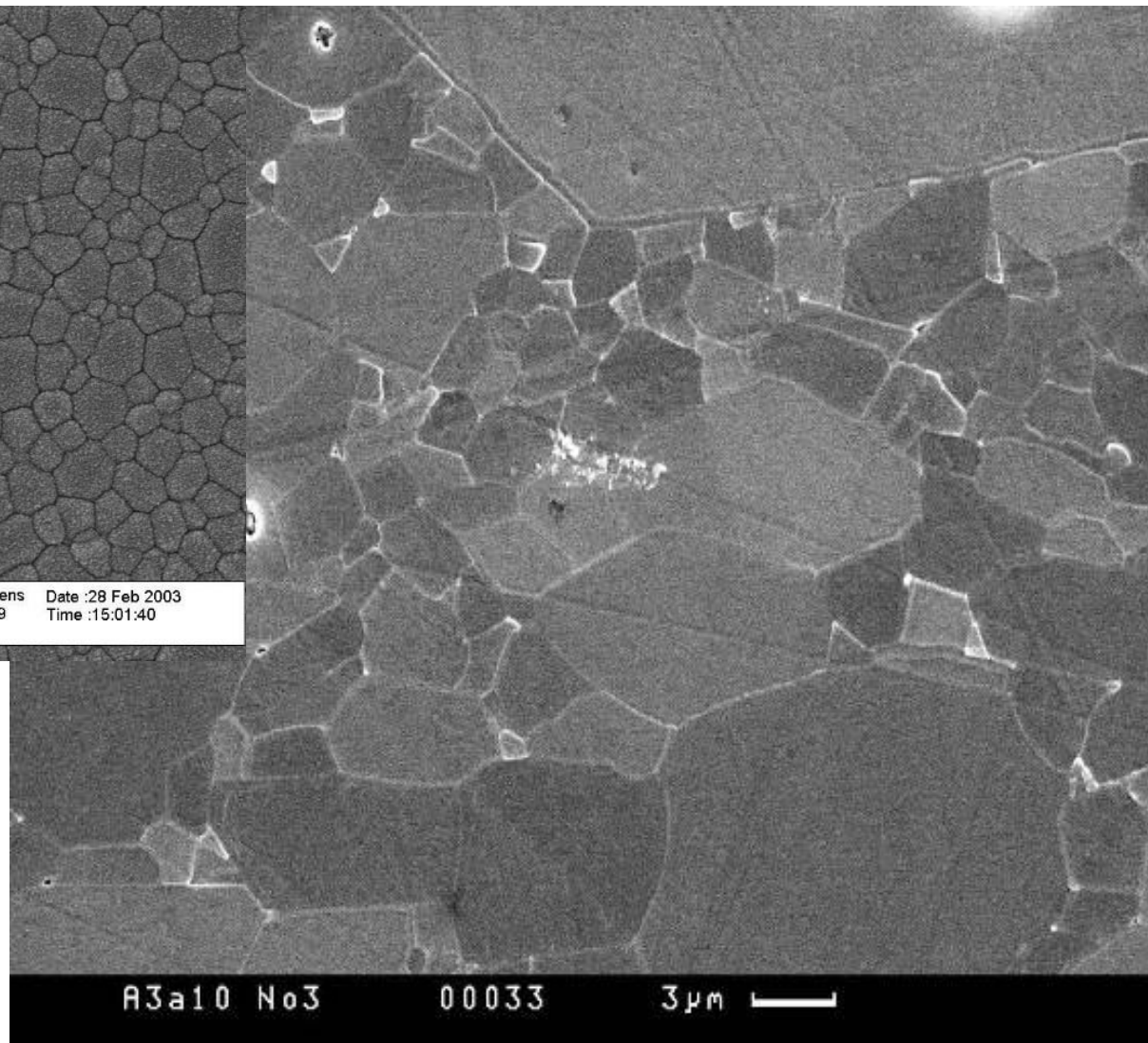
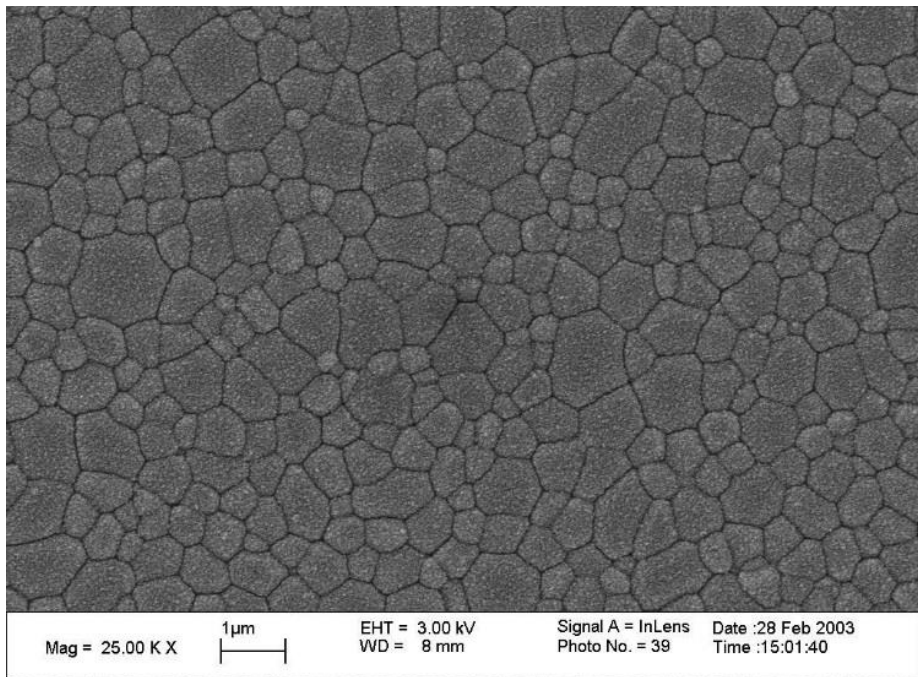
Rast veľkosti zrn

(pozn. k téme sa vrátíme v lekcii č. 3 – povrchové napätie/energia)

Príklady mikroštruktúry Al₂O₃ keramiky

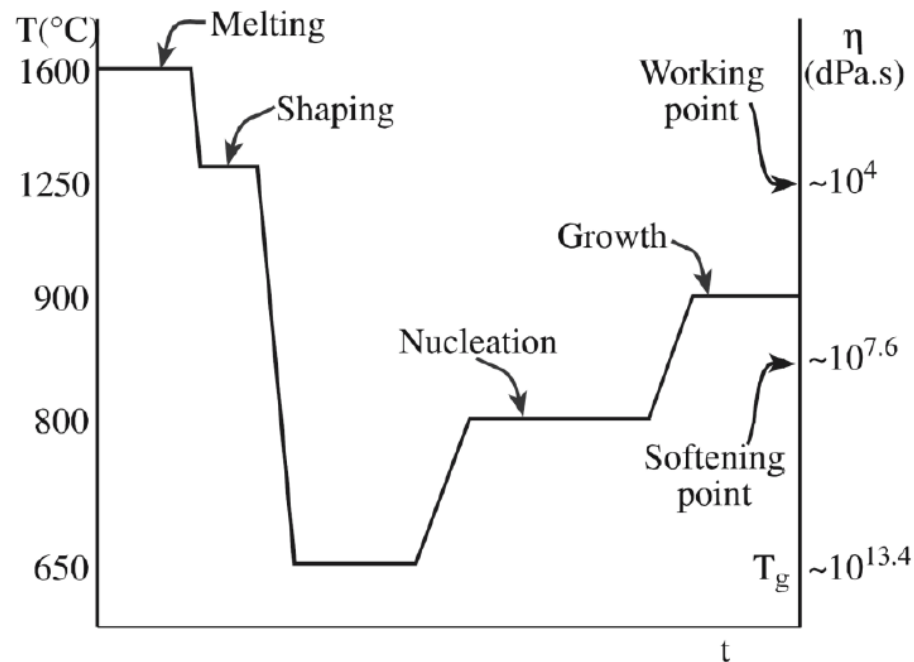
Spekanie 1300°C/60'

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



Sklokeramika

- Vzniká kontrolovanou kryštalizáciou skla.
- Využitie - 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 nej následným zohriatím naštartovala nukleácia (niekoľko hodín). Ďalším zvýšením teploty docielime rast zrn.

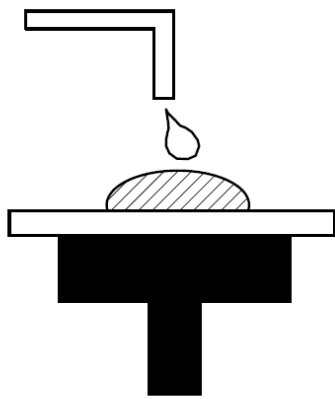


Vytváranie vrstiev

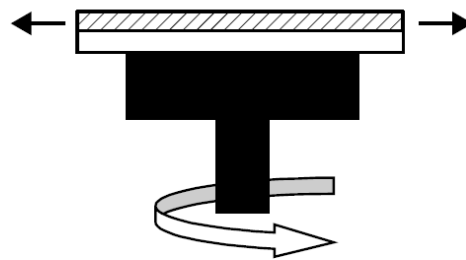
- **Hrubé vrstvy:** 10-25 μm , vytvára sa z kvapalnej fázy
 - Spin coating
 - Dip coating
 - Sieťotlač (sítotisk, *screenprinting*)
 - Sol-gel
 - Pokovenie: galvanické (*electroplating*) a bezprúdové (*electroless*)
- **Tenké vrstvy:** menej ako 5 μm , vytvára sa v plynnej fáze
 - CVD – *chemical vapor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

Spin coating

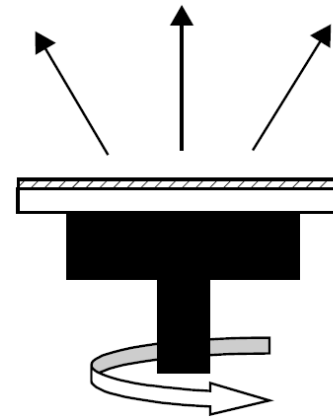
- Nanášanie polymérneho fotorezistu, sol-gel vrstvy.
- Využíva odstredivú silu k radiálnemu tečeniu prchavej kvapaliny. Nutný plochý substrát.
- **Staticky:** Kvapky sa roztečú až potom sa rozkrúti disk (20 000 rpm)
- **Dynamicky:** Kvapky dopadnú na pomaly sa krútiaci disk (500 rpm), rotácia sa následne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



Resist dispensing
(a few millilitres)



Acceleration
(resist expelled)

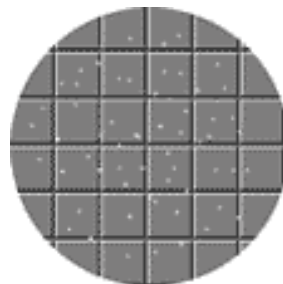
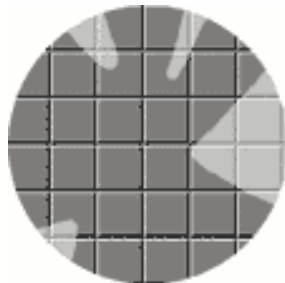


Final spinning 5000 rpm
(partial drying via evaporation)

Spin coating – možné chyby

Plocha bez vrstvy

Malý objem kvapaliny.



Dierky

Vzduchové bublinky.

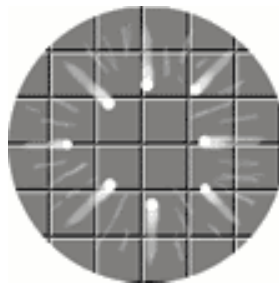
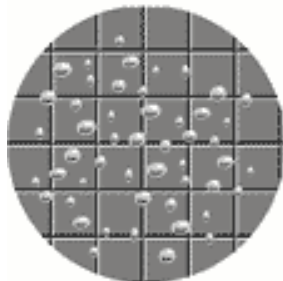
Čiastočky v nátere.

Čiastočky na vzorke.

Vzduchové bubliny

Bubliny v nanášanej kvapaline.

Zle zrezané kapátko.



Čmuhy

Prirýchle dávkovanie.

Prisilný odťah.

Náter čaká pridlho na roztočenie.

Príliš rýchla rotácia resp. zrýchlenie.

Nečistoty na vzorke.

Kvapka mimo stred rotácia.

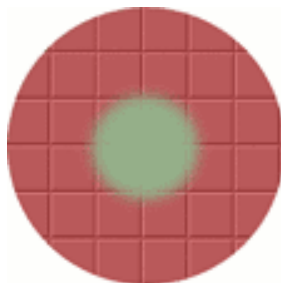
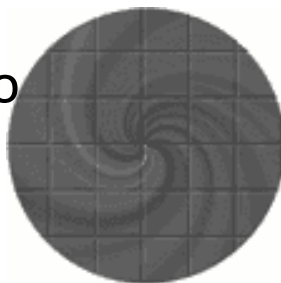
Vírovitý obrazec

Príliš rýchle odsávanie.

Kvapka nanesená mimo stred rotácie.

Vysoké otáčky.

Krátky čas otáčania.



Upínacia značka

Tepelná výmena náteru s kovovým upínacím systémom vzorky

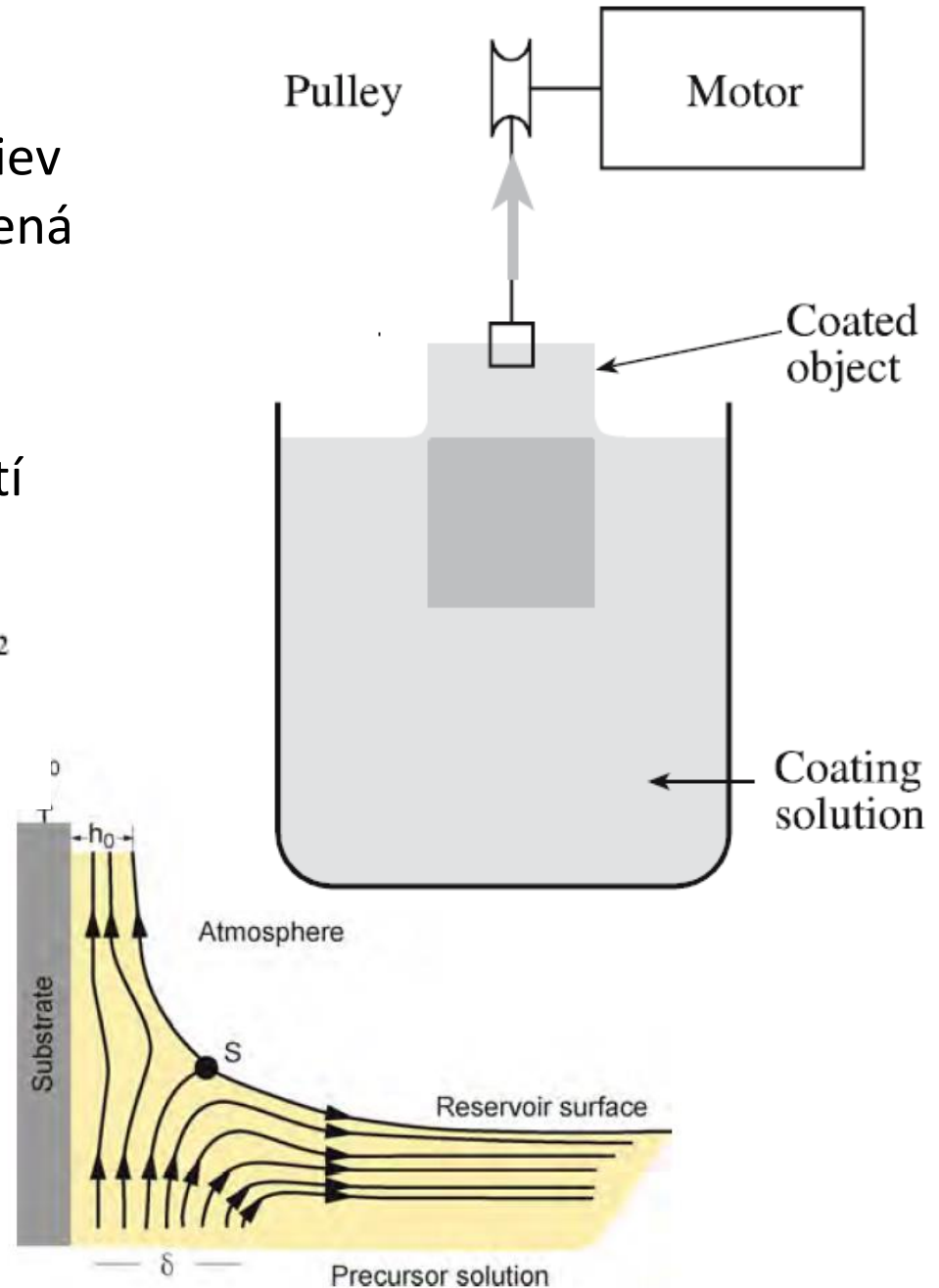
Dip coating

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

Pre hrúbku t nanesej vrstvy platí (V – vyťahovacia rýchlosť):

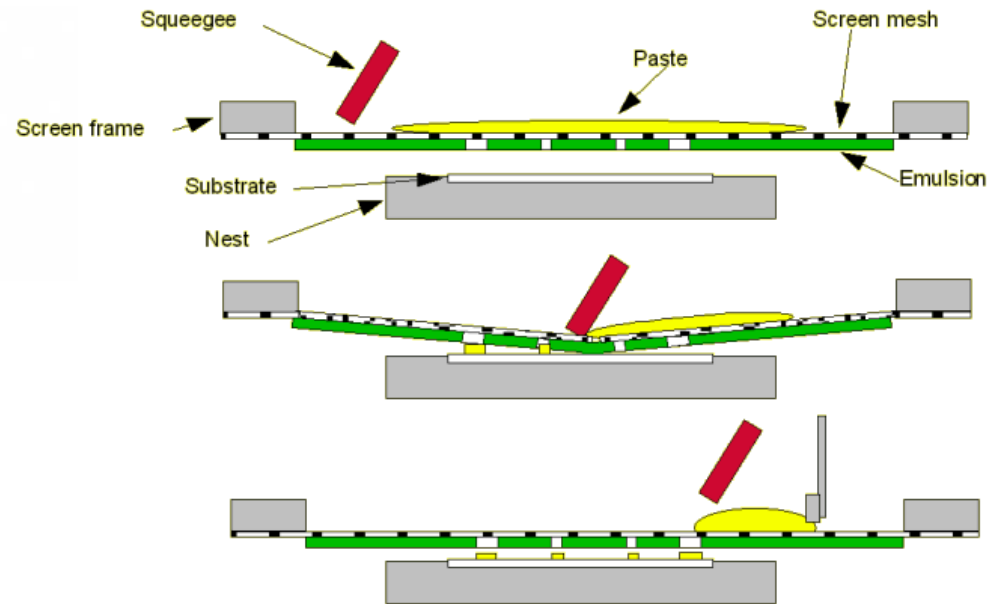
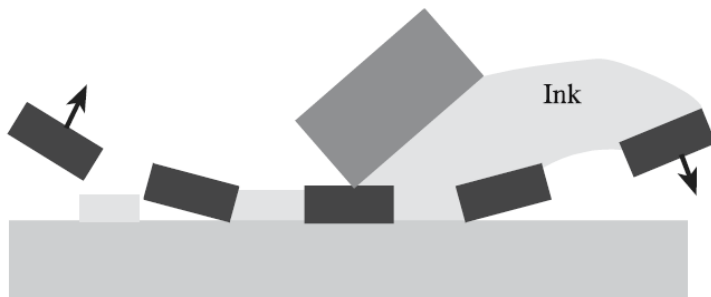
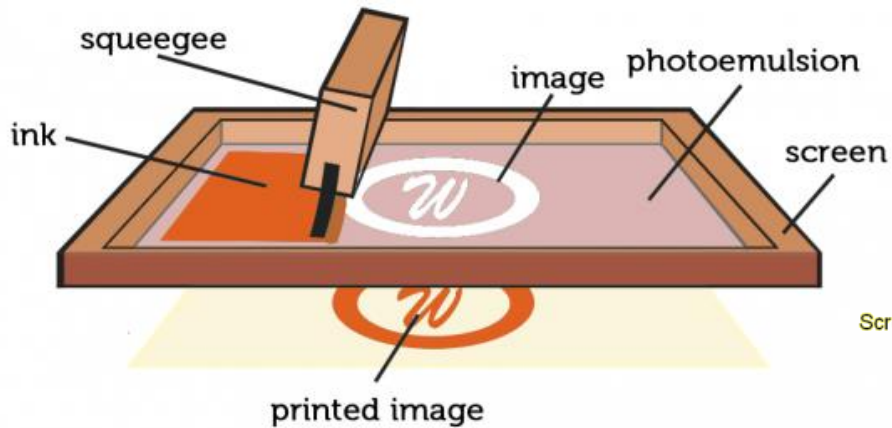
$$t = 0.944 \left(\frac{\eta V}{\gamma_{lv}} \right)^{1/6} \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Film use	Composition
Mechanical protection	SiO ₂
Chemical protection	SiO ₂
Transparent electrode	In ₂ O ₃ -SnO ₂
Antireflecting	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂
Specific absorption	TiO ₂ -SiO ₂ Cr ₂ O ₃ -SiO ₂ Fe ₂ O ₃ -SiO ₂
Catalytic	
Photo mode	TiO ₂
Ionic mode	β-Al ₂ O ₃ Ta ₂ O ₅



Sieťotlač, sítotisk / *screen printing*

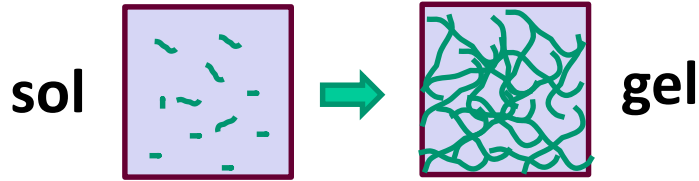
- Čína 1000 p.n.l. Pasta sa pomocou gumovej stierky pretlačí cez jemné sito na potlačovaný substrát. Prenesie sa tak obrazec na site. Vhodné pre rozlíšenie až do $5 \times 5 \mu\text{m}$. Napr. pre cíňovanie dosky plošného spoja pre SMD súčiastky.



Sól-gel

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

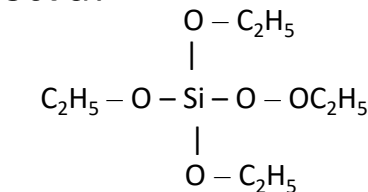
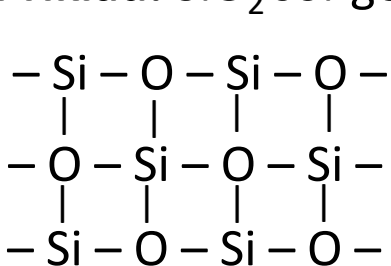
Gel – porézna pevná trojrozmerná sieť, ktorá vznikne v kvapalnej suspenzii. Kvapalina sa následne vysuší a prípadne kalcínuje pri vyššej teplote.



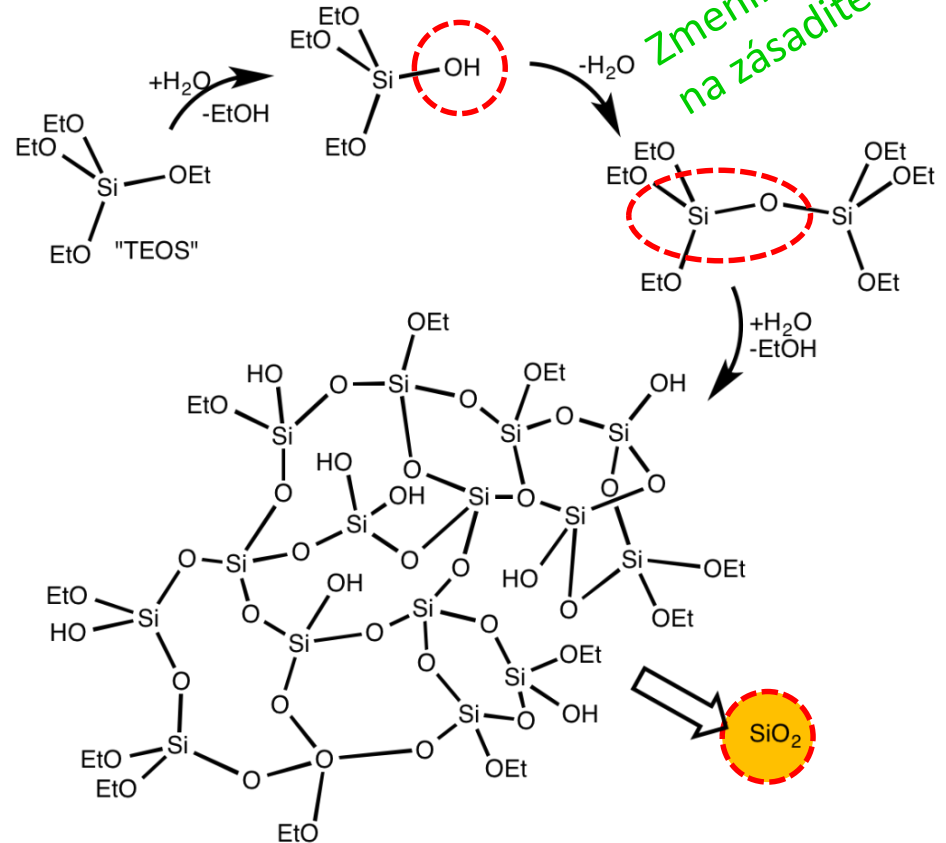
Umožňuje vytvoriť vrstvy oxidov kovov (keramika) pri rel. nízkych teplotách.

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 sieť.

Príklad: SiO_2 sol-gel vrstva:

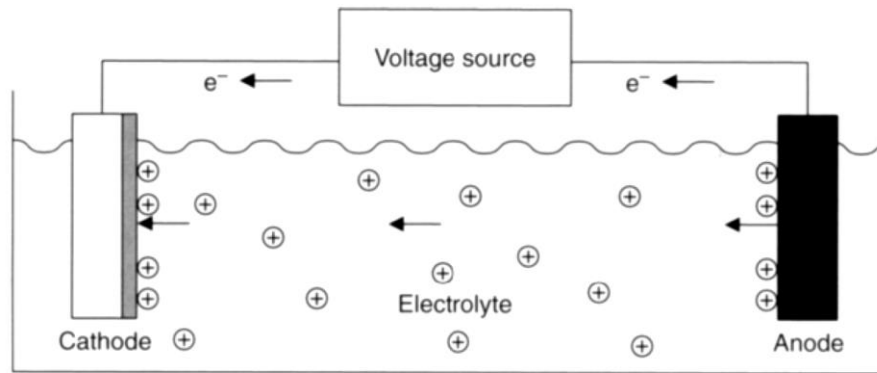


TEOS tetraetoxysilán



Pokovenie – galvanické (princíp)

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

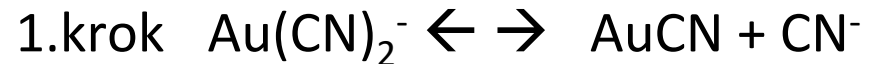


- Katióny rozpusteného kovu sa na elektróde (katóde) redukujú (zneutralizujú) a usadia sa na jej povrchu.

Med': elektrolyt: roztok CuSO_4



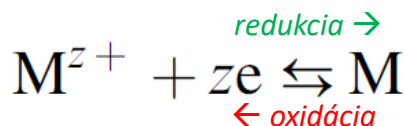
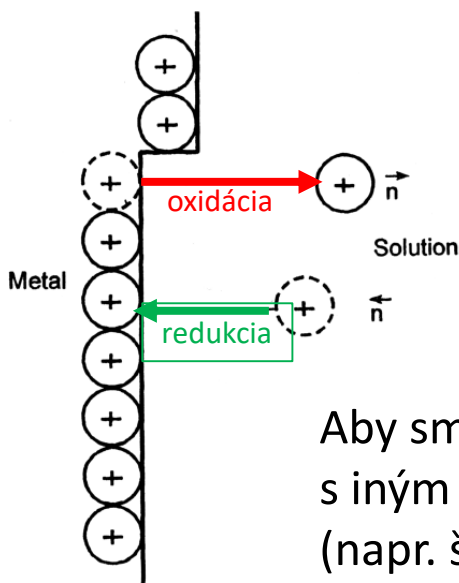
Zlato: elektrolyt na
báze: KAu(CN)_2
dikyanozlatnan
draselný



Štandardný redukčný potenciál kovov

Kov je mriežka katiónov 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 $\Delta\phi$:



$$\Delta\phi = \phi_{\text{metal}} - \phi_{\text{solution}}$$

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

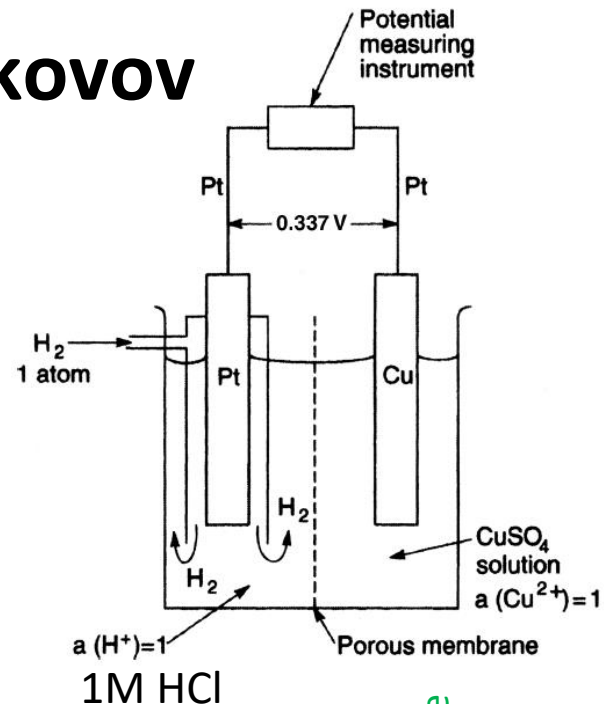


TABLE 1.1 Standard Electrode Potentials

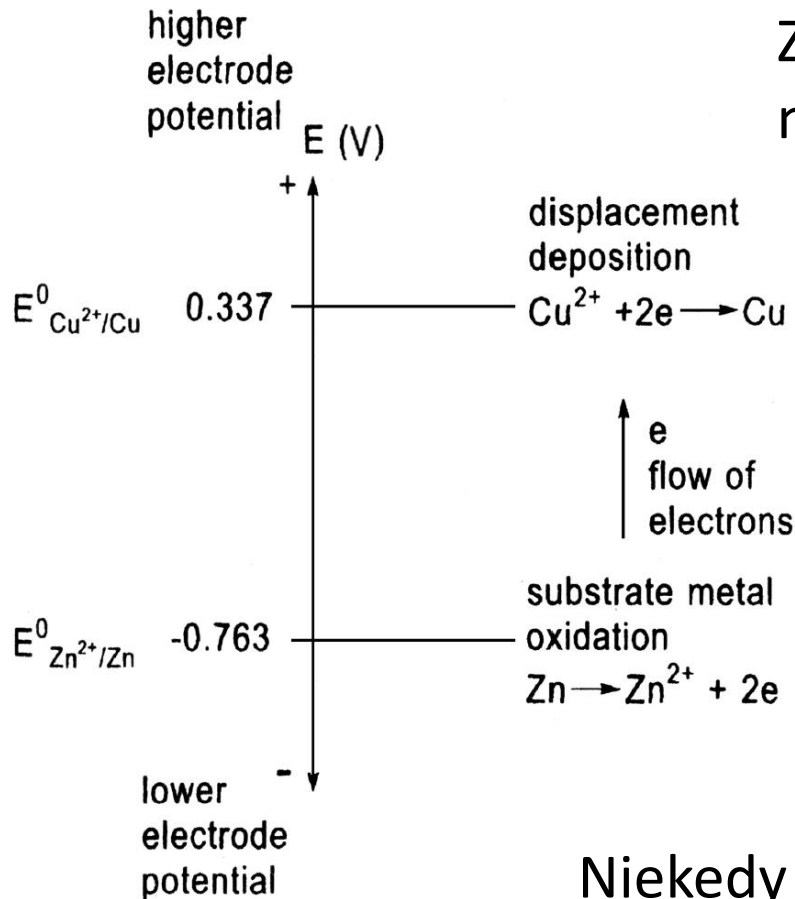
Metal/Metal Ion Couple	Electrode Reaction	Standard Value (V)
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e ⇌ Au	1.692
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	1.498
Pd/Pd ²⁺	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	0.951
Cu/Cu ⁺	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	0.521
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	0.3419
Fe/Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0.037
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0.1262
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni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

↑
Nadbytok M⁺ v kove

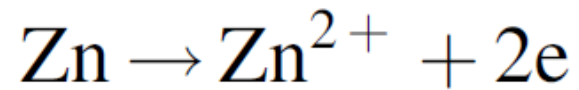
↓
Nadbytok M⁺ v roztoku

Spontánne vylučovanie kovových povlakov / *displacement deposition*

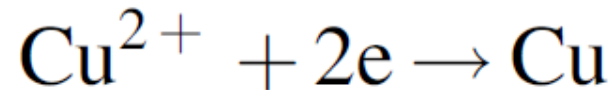
- Štandardný redučný potenciál kovov vysvetľuje, prečo sa na Zn ponorenom do vodného roztoku CuSO_4 spontánne vytvorí vrstva medi.



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

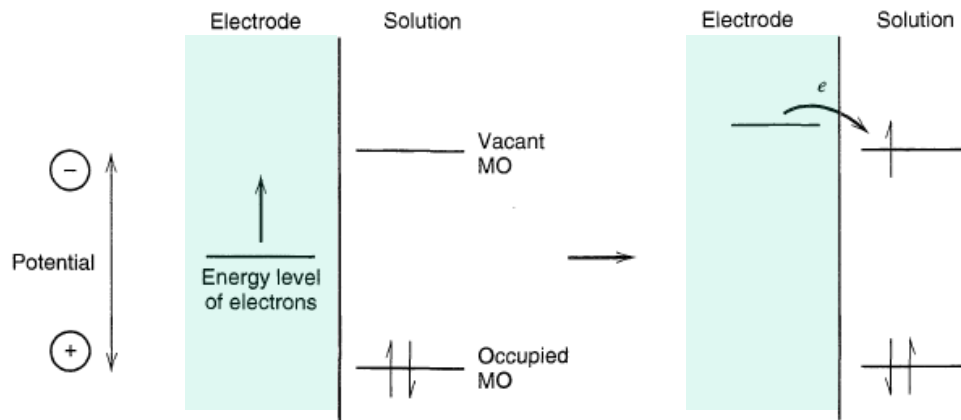


Kladné ióny medi sú priťahované k povrchu zinku. Tam využijú voľné e^- a redukujú sa na ňom.

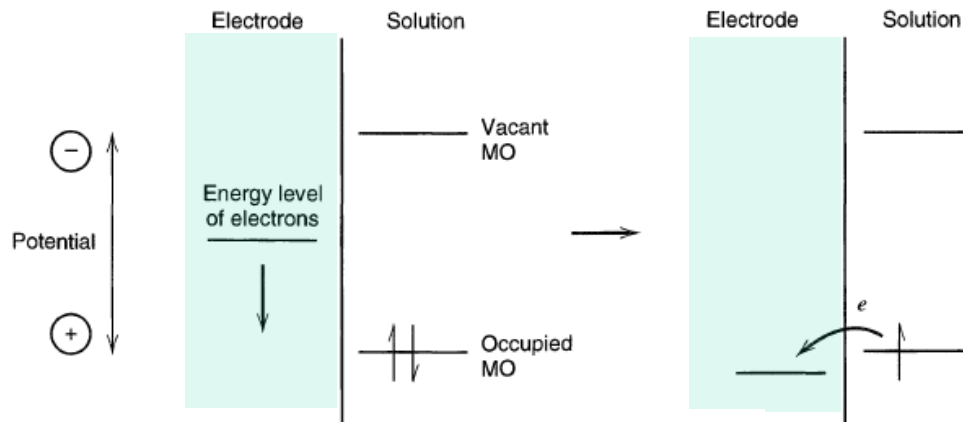


Niekedy hovoríme, že meď je „vzácnejšia“ ako zinok, preto sa naň spontánne deponuje.

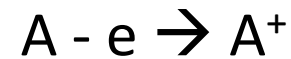
Účinok priloženého napätia na molekuly v roztoku



Redukcia

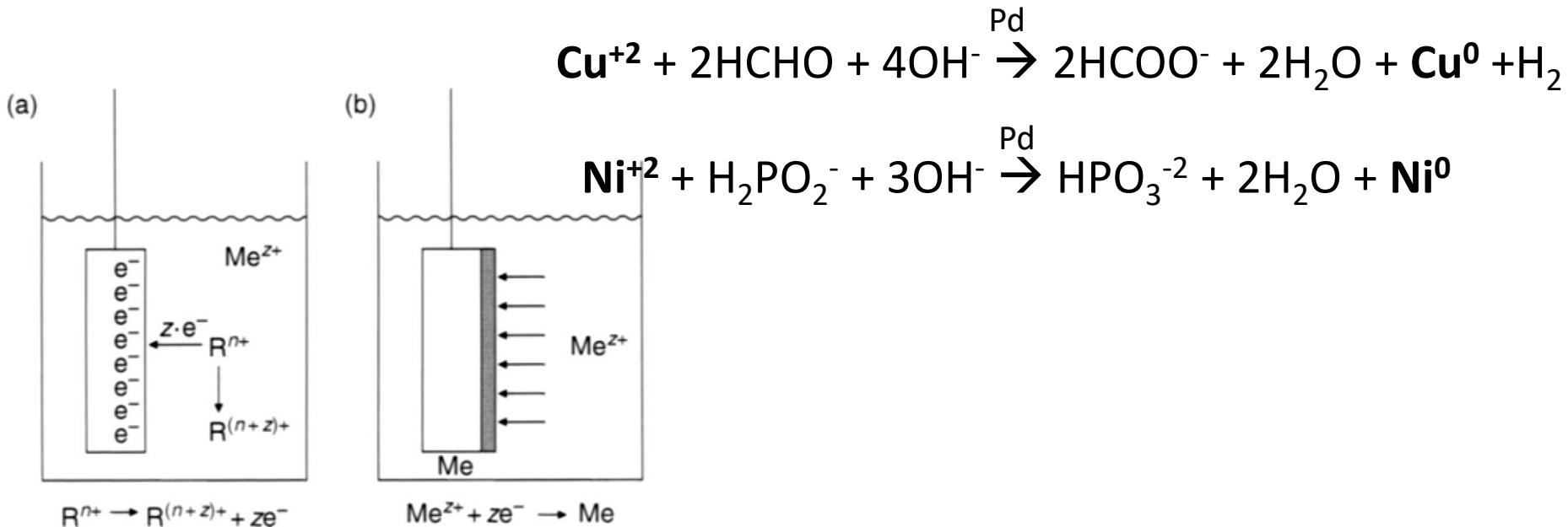


Oxidácia



Bezprúdové (chemické) pokovenie / *electroless plating*

- Umožňuje pokoviť elektricky nevodivé povrchy. V elektronike hlavne pokovenie otvorov v doskách plošných spojov. Rýchlosť 0,1 μm/min.
- **1. krok** – redukovanie katalyzátora na povrchu, zvyčajne paládium Pd, napríklad z SnCl₂/PdCl₂: $\text{Pd}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$
- **2. krok** – adsorbované Pd odoberie elektrón redukčnému činidlu R (formaldehyd, NaH₂PO₂ ...) tento elektrón je následne schopný pritiahnúť a redukovať kov (Cu²⁺, Ni²⁺) 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

Allen J. Bart, Larry R. Faulkner: *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, John Wiley & Sons 2001