

Superhydrofóbní povrchy na bázi křemíku, příprava a aplikace

Jan Mašlík

Bakalářská práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan MAŠLÍK**

Osobní číslo: **T08697**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Superhydrofobní povrchy na bázi křemíku, příprava a aplikace.**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat rešerši na téma superhydrofobní povrchy, hierarchická struktura přírodních a uměle připravených materiálů, atd.
2. Připravit podmínky pro provedení experimentů týkajících se změny morfologie povrchu silikonových waferů.
3. Provést modifikaci waferů za předem definovaných podmínek: pokusit se připravit povrchové struktury s různou morfologií a případně chemickým složením.
4. Provést vyhodnocení experimentů.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Hunter R. J.: Introduction to modern colloid science. Oxford university press, New York 1994.
2. Shaw D. J.: Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.
3. Pashley R. M., Karaman M. E.: Applied surface and colloid chemistry. John Wiley and Sons, Chichester 2004.
4. Hiemenz P. C.: Principles of colloid and surface chemistry. Marcel Dekker, New York 1997.
5. Holmberg K.: Handbook of applied surface and colloid chemistry, Volume 1. John Wiley and Sons, Chichester 2002.
6. Holmberg K.: Handbook of applied surface and colloid chemistry, Volume 2. John Wiley and Sons, Chichester 2002.
7. Schwartz M.: Smart materials. John Wiley and Sons, New York 2002.
8. Raab M.: Materiály a člověk. Encyklopedický dům, Praha 1999.
9. Meyers M.A., Chen P.Y., Lin A.Y., Seki Y.: Progress in Materials Science 53, 1 (2008).
10. Ma M., Hill R.M.: Current Opinion in Colloid and Interface Science 11, 193 (2006).
11. Wu Y., Saito N., Nae F.A., Inoue Y., Takai Y.: Surface Science 600, 3710 (2006).

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Smolka, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

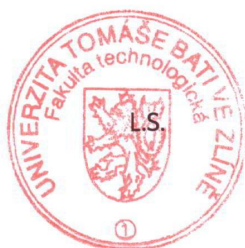
14. února 2011

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

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 26.5.2011

Mašlík Jan

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 nevdělečně 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

Práce se zabývá modifikací povrchu k emíkových wafer metodou anizotropního leptání. Cílem je získání povrchu s definovanou morfologií a z toho plynoucími hydrofobními vlastnostmi. Byl zjištěn zásadní vliv čistoty výchozího materiálu, čistoty použitých chemikálií a procesních podmínek na výslednou strukturu povrchu. Změny v morfologii byly sledovány pomocí SEM, AFM, optické mikroskopie a makrofotografie, kde pro kvantifikace morfologických změn se jako nejlepší metoda jeví AFM.

Klíčová slova: hydrofobní vlastnosti, k emíkový wafer, anizotropní leptání, AFM

ABSTRACT

Work deals with surface modification of silicon wafers by an anisotropic etching method. The aim is to acquire surface with defined morphology, resulting in hydrophobic properties. Crucial effect of wafer cleanliness, chemicals purity and process parameters on the resulting surface structure was found. Changes in morphology were observed by SEM, AFM, optical microscopy and macrophotography. For quantification of morphological modifications the AFM method seems to suit best.

Keywords: hydrophobic properties, silicon wafer, anisotropic etching, AFM

Tímto dĕkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Smolkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky a Ing. Magdĕ Rafajové za pomoc při získávání výsledků bakalářské práce. Taktéĕ dĕkuji svým rodičům za veškerou podporu při studiu.

OBSAH

| | |
|--|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ÁST | 11 |
| 1 HIERARCHICKÁ STRUKTURA MATERIÁLU | 12 |
| 1.1 HMOTA | 12 |
| 1.2 ATOM | 12 |
| 1.3 STRUKTURA | 12 |
| 1.4 KRYSTALICKÝ A AMORFNÍ STAV | 13 |
| 1.4.1 Amorfnní struktura | 14 |
| 1.4.2 Krystalická struktura | 14 |
| 2 P ÍRODNÍ MATERIÁLY | 18 |
| 2.1 STRUKTURA D EVA | 18 |
| 2.2 STRUKTURA KOSTÍ | 19 |
| 2.3 STRUKTURA ZUB | 20 |
| 2.4 řIRALO ÍK řIE | 21 |
| 2.5 LOTOSOVÝ LIST | 21 |
| 2.6 PAVOU Í VLÁKNA | 22 |
| 3 MOřNOSTI ÍZENÉ P ÍPRAVY MATERIÁL S DEFINOVANOU STRUKTUROU POVRCHU | 24 |
| 3.1 P ÍPRAVA K EMÍKOVÝCH WAFER (DESTEK) | 24 |
| 3.1.1 Výroba k emíkového ingotu | 25 |
| 3.1.2 Výroba k emíkových wafer | 26 |
| 3.2 METODA ÍZENÉHO A NE ÍZENÉHO LEPTÁNÍ | 28 |
| 4 MOřNOSTI STUDIA VLASTNOSTÍ POVRCH MATERIÁL | 30 |
| 4.1 OPTICKÁ MIKROSKOPIE | 30 |
| 4.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE | 30 |
| 4.3 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE | 32 |
| 4.4 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL ó AFM | 32 |
| 4.5 KONTAKTNÍ ÚHEL | 33 |
| II PRAKTICKÁ ÁST | 35 |
| 5 POPIS EXPERIMENTU | 36 |
| 5.1 POUřITÉ CHEMIKÁLIE | 36 |
| 5.2 POUřITÁ ZA ÍZENÍ | 36 |
| 5.2.1 Pouřitá leptací cela | 37 |
| 5.2.2 Definice leptacího roztoku | 37 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.3 | P ÍPRAVA VZORK | 38 |
| 5.3.1 | Proces i-t ní nádob | 38 |
| 5.3.2 | Proces i-t ní k emíkových wafer | 38 |
| 5.3.3 | Proces leptání k emíkových wafer | 38 |
| 5.4 | CHARAKTERIZACE POVRCHOVÉ TOPOGRAFIE NELEPTANÝCH A LEPTANÝCH K EMÍKOVÝCH WAFER Si100 | 40 |
| 5.4.1 | Nastavení experimentálních parametr | 40 |
| 5.4.2 | Mikroskopie atomárních sil ó AFM | 40 |
| 6 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 42 |
| 6.1 | LEPTANÝ POVRCH K EMÍKOVÉHO WAFERU Si100 ó FOTOGRAFIE | 42 |
| 6.2 | POVRCHOVÁ TOPOGRAFIE NELEPTANÉHO K EMÍKOVÉHO WAFERU Si100 ó VÝCHOZÍ SUBSTRÁTY | 43 |
| 6.3 | POVRCHOVÁ TOPOGRAFIE LEPTANÝCH K EMÍKOVÝCH WAFER Si100 | 45 |
| 6.4 | POVRCHOVÁ TOPOGRAFIE LEPTANÝCH K EMÍKOVÝCH WAFER Si100 POMOCÍ SEM | 49 |
| | ZÁV R | 51 |
| | SEZNAM POUFITÉ LITERATURY | 52 |
| | SEZNAM POUFITÝCH SYMBOL A ZKRATEK | 56 |
| | SEZNAM OBRÁZK | 57 |

ÚVOD

Případ využití principu hydrofobity povrchu je v přírodě hned několik. Principy, na kterých jsou založeny tyto vlastnosti tvorů a rostlin v přírodě, byly podnětem k dalšímu prozkoumání za účelem jejich využití nejen v průmyslu, ale také v lékařství a mnoha jiných odvětvích. Již zmíněná hydrofobita byla v přírodě sledována botanikem Dr. Wilhelmem Barthlottem u lotosu indického, konkrétně na listech rostliny. Tyto vykazují samostatnou schopnost díky vysoké klenitosti povrchu a jeho chemickému složení.

Pro dosažení takovýchto vlastností produktů v průmyslu je nezbytné aplikovat poznatky z fyziky i chemie. Nejprve je zde samotné studování přírodních materiálů, jejich povrchu, struktury a obecných vlastností různými druhy mikroskopických metod. Následuje výběr materiálu, který by byl schopen jednak snášet podmínky přírody i výroby tak i v cílených aplikacích. Mezi takovéto podmínky patří jak působení toxických chemikálií, tak i mechanických elementů.

Jako vhodný výchozí materiál pro řízenou přípravu hydrofobních povrchů se jeví křemík, který je snadno dostupný ve formě waferů, používaných v elektrotechnickém průmyslu. Jeho povrch je téměř ideálně rovinný, lze tak snadno porovnávat změny vyvolané působením různých vnějších vlivů. Modifikace v elektroprůmyslu probíhá většinou pomocí fotolitografie. Pro modifikaci v tvrdých površích je však taková metoda nevhodná, především pro svou finanční náročnost. Cílem této práce je tak prozkoumat možnosti modifikace křemíkových waferů metodou anizotropního leptání a pokusit se optimalizovat postup tak, aby bylo dosaženo reprodukovatelných výsledků s ohledem na ekonomičnost celého procesu.

I. TEORETICKÁ ÁST

1 HIERARCHICKÁ STRUKTURA MATERIÁLU

1.1 Hmota

Pojmem hmota nazýváme látky, ze kterých jsou tvořeny jak hmatatelné věci, tak i prostředí, kterým jsme obklopeni, a co se z makroskopického hlediska jeví jako stejnorodé. Tímto pojmem nazýváme kovy, sklo, různé kapaliny a plyny a stejně tak tohoto pojmu užívá i odborný jazyk při makroskopickém popisu [8].

1.2 Atom

Už od roku 1808 (Daltonova atomová teorie) jsou atomy chápány jako nedělitelné a tuhé částice, specifické pro každý prvek. Představa byla taková, že atomy jsou schopné vzájemné interakce a vytvářejí tak chemické sloučeniny. Podle této představy je atom nejmenší částice daného chemického prvku, která se nemůže účastnit chemické reakce. Toto chápání atomů je však stále platné. Rozdíl je pouze v tom, že dnes už víme, že tyto atomy je možné dále dělit. Při opakovaném dělení materiálu na menší a menší části bychom dospěli až k atomu, který je nejmenší částicí nesoucí vlastnosti daného prvku. Další dělení, lépe řečeno – dělení atomů je samozřejmě možné, ale vlastnosti by se změnily tak výrazně, že vzniklé částice by už nelze pokládat za daný prvek.

Atom každého chemického prvku je složen z kladně nabitého atomového jádra a ze záporně nabitého obalu. V absolutní hodnotě je náboj atomového obalu stejně velký jako náboj jádra. Atomy jsou tedy elektroneutrální. Nejjednodušší představa o atomu je taková, že je podobně kulového tvaru, v jeho středu je atomové jádro obsahující protony a neutrony a jeho obal tvoří elektrony [8].

1.3 Struktura

Pod pojmem struktura se obecně rozumí rozložení částí hmoty navzájem v prostoru podle daného pravidla či zákonitosti. Většina vlastností pevných látek úzce souvisí s jejich strukturou. Mechanické, elektrické, magnetické a optické vlastnosti se od sebe vztínou značně liší v závislosti na tom, o jakou látku se jedná (amorfní nebo krystalickou), ale také i na tom, v jaké krystalografické soustavě krystalizuje. V případě částí molekul (i makromolekul) se zde atomy ukládají navzájem podle chemických zákonitostí. Tyto zákonitosti určují

přít daném druhu atomu způsobem jejich vzájemného ukládání v prostoru, druh substituentů atd.

Pojem konfigurace označuje prostorové uspořádání jednotlivých atomů v molekule. Takováto konfigurace je pak většinou stálá a změnit ji lze pouze chemickou reakcí.

Co se makromolekulárních struktur týká, zde se užívá pojmu konformace. Konformací se rozumí prostorové uspořádání celého i části makromolekuly v důsledku toho, že se části molekuly mohou otáčet kolem jednoduchých primárních vazeb, což je způsobeno tepelným pohybem. Konformace je proto za určitých podmínek většinou proměnná [12].

1.4 Krystalický a amorfní stav

Látky mohou být jak krystalické, tak i částečně krystalické (tzv. semikrystalické) nebo nekrystalické (amorfní). Tato struktura ovlivňuje jejich vlastnosti. Struktura stavebních jednotek jako jsou atomy nebo molekuly v krystalickém materiálu je symetrické seřazení v uzlech krystalové mřížky. Pokud jsou v materiálu atomy nebo jejich seskupení určitém způsobem uspořádány pouze na krátkou vzdálenost, nazýváme je amorfní. Rozmístění na větší vzdálenostech je zde bez jakékoliv pravidelnosti nebo symetrie. Zcela krystalické látky (tzv. monokrystaly), stejně jako zcela amorfní materiály (ať už anorganická i organická skla) jsou spíše krajní případy. Kovy nebo keramické materiály jsou totiž složené z velkého počtu malých krystalů a spousta polymerních materiálů (například polyetylen nebo polypropylen) jsou částečně krystalické (jsou semikrystalické). Obsahují krystality, což jsou krystalické oblasti uložené v amorfním materiálu. Tyto oblasti nedosahují pravidelnosti struktury jako skutečné krystaly.

Již zmíněvaná anorganická nebo i organická (tzv. polymerní) skla lze považovat za zcela amorfní materiály. Avšak i u těchto amorfních materiálů lze objevit určitou míru uspořádání strukturních jednotek nejen na krátkých vzdálenostech. V opozici jsou kovy, které krystalizují velmi dobře. V tavenině určitého kovu se po jeho ochlazení a při teplotě tuhnutí začínou na více místech vytvářet krystalizační zárodky, což jsou uspořádaná seskupení atomů. Takováto krystalizace se nazývá homogenní. Pokud krystaly rostou v místech cizích částic přítomných v tavenině, jedná se o heterogenní krystalizaci. Tyto částice se do taveniny mohou přidávat i záměrně s cílem urychlení krystalizace a výsledná struktura pak bude jemnozrnnější.

Struktura krystalického materiálu není jednou provždy stejná, ale může v průběhu času přecházet z jedné krystalografické soustavy do druhé. To závisí na temperování (zvyšování teploty a její udržování po určité dobu), nebo také ochlazování a mechanickém namáhání. Materiál se vždy snaží přejít do takového strukturního uspořádání, které má co nejnižší vnitřní energii [7, 8, 9].

1.4.1 Amorfní struktura

Amorfní stav lze u polymerů charakterizovat jako velmi nahodilé konformace řetězců, které jsou za určitých energetických podmínek svinuty do tvaru statistického klubka různých objemech. Podmínky, jako jsou třeba teplota, přítomnost rozpouštědel nebo změkovačů, pak určují rozměry takového klubka. Při vyšších teplotách v tavenině se může tvar a rozměry statistického klubka měnit vlivem působení mechanického napětí. Klubka se pak rozvíjejí s rostoucím napětím taveniny přítoku. V tuhém stavu nebo i v tavenině je předpoklad takový, že klubka jednotlivých řetězců se navzájem prostupují. Toto zapletení řetězců pak ovlivňuje vlastnosti v pevném stavu, tak i v tavenině. Vlivem velmi rychlého ochlazení taveniny je možné připravit i tak amorfní polymer, který je jinak krystalický.

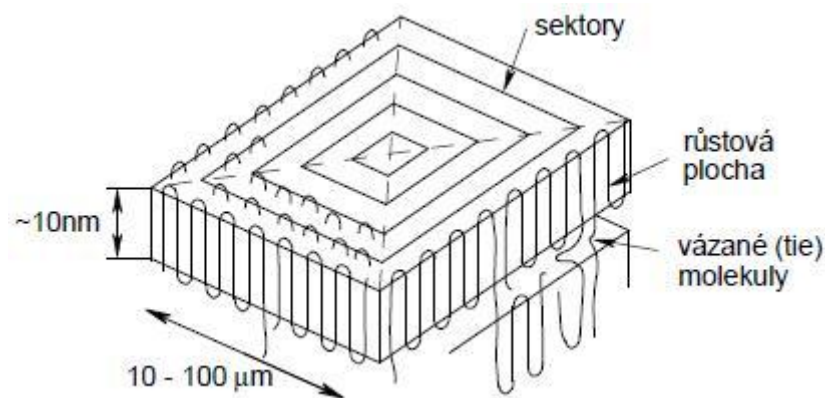
1.4.2 Krystalická struktura

I ve vysoce krystalickém stavu polymeru se vždy nachází určitý podíl amorfní fáze. V roztaveném stavu nebo-li v tavenině, postrádají všechny polymery jakoukoliv strukturu, což má za příčinu tepelný pohyb, který působí proti mezimolekulárním silám.

U krystalických, nebo lépe řečeno semikrystalických polymerů se rozeznává amorfní fáze a fáze krystalická. Podíl krystalické fáze se nazývá u polymerních látek krystalinita. Tyto fáze mohou být ve struktuře materiálu různě rozloženy. Rozložení krystalické a amorfní fáze ve struktuře do určité míry závisí na obsahu právě fáze krystalické. Krystalinita je ovlivněna řadou parametrů, jako jsou například podmínky krystalizace (teplota a čas), kopolymerace, dloužení atd.

○ Při menším obsahu krystalické fáze se vytváří shluky částic et zc , které jsou spolu rovnoběžně orientované a nachází se v amorfním prostředí. et zc zde však prochází orientovanou částí a postupují do části amorfní. Tyto krystalické části mají rozměr přibližně 10nm.

○ U zvýšeného a velmi vysokého obsahu krystalické fáze vznikají krystalické, plošné útvary, které se nazývají lamely. et zc se zde skládají podobně, jako se skládá skládací metr. Jeden et zc je schopen skládat se do více lamel nad sebou a prochází tzv. mezilamelárním prostorem, který je však neuspořádaný, tedy amorfní. Tyto části et zc spojují lamely navzájem a nazývají se vazné (tie). Hrají také důležitou roli při mechanickém namáhání polymeru.



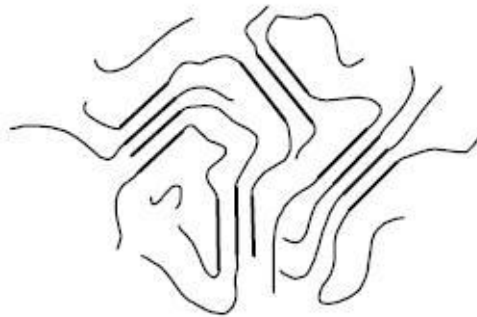
Obr. 1: Lamelární monokrystal [12]

Krystalická fáze nikdy nedosáhne úplně 100% zastoupení. Vždy budou ve struktuře přítomny ohyby et zc , neuzavřené konce et zc , rozvětvení a také přechodí vazné (tie) molekuly, které do krystalického stavu nepatří. Dále pak také celkové poruchy krystalické mřížky.

Při shlukování lamel se vytváří další nadmolekulární útvary:

- axiality o mnohvrstvé útvary krystal vzniklých z koncentrovaných roztoků (do 30%),
- hedrity o tyto útvary vznikají z roztoků o vyšších koncentracích a vytváří přechod mezi monokrystaly a sférolity,

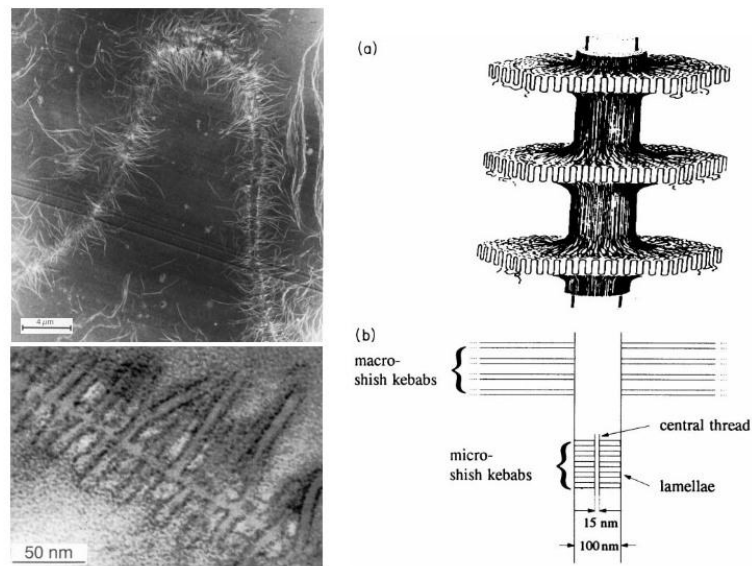
- sférolity jsou komplexní anizotropní útvary. Sférolity vznikají krystalizací z taveniny, mají rozměry 10^{-3} až 1 mm a mohou být viditelné již ve světelném mikroskopu. V polarizovaném světle lze pozorovat typické maltézské křížky [12].



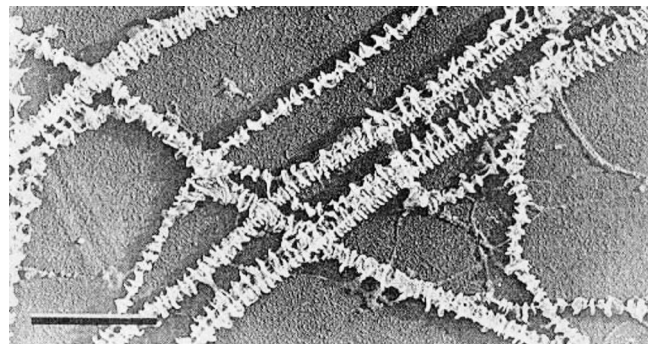
Obr. 2: Krystalická a amorfní struktura [12]

Za specifických podmínek krystalizace (například v tavenině, v tokovém poli, nebo ve zředěných roztocích) mohou vznikat orientované struktury, které se nazývají šerky. Tyto šerky tvoří fibrily, na nichž jsou připevněny, nakrystalizované lamely [12].

Tento případ nadmolekulární struktury se obvykle tvoří pouze tehdy, když dojde ke krystalizaci za mechanického namáhání, například při krystalizaci roztoku nebo taveniny. Při určitých podmínkách proudění mohou být molekulární řetězce natažené a mají tendenci se skládat paralelně vedle sebe. Fibrilární krystaly pak rostou sestavenými lamelami v pravidelných intervalech po celé své délce, přičemž plocha lamel je kolmá k ose fibril [13].



Obr. 3: TEM -kebab polyetylenu ó obrázek po úzen elektronovou spektroskopií [14]



Obr. 4: TEM -kebab

Morfologie vyrobená mícháním 5% roztoku polyetylenu v xylenu p i

510 ot. /min; m útko p edstavuje 1 mm. [13]

2 P ÍRODNÍ MATERIÁLY

Lidé již odedávna pozorovali přírodu, která je obklopovala, a nacházeli v ní inspiraci. Vlastnosti přírodních materiálů byly podnětem ke sledování a zkoumání různých struktur s patřičnými vlastnostmi. Získané informace byly využity pro přípravu synteticky vyrobených a upravených materiálů s obdobnými vlastnostmi [16].

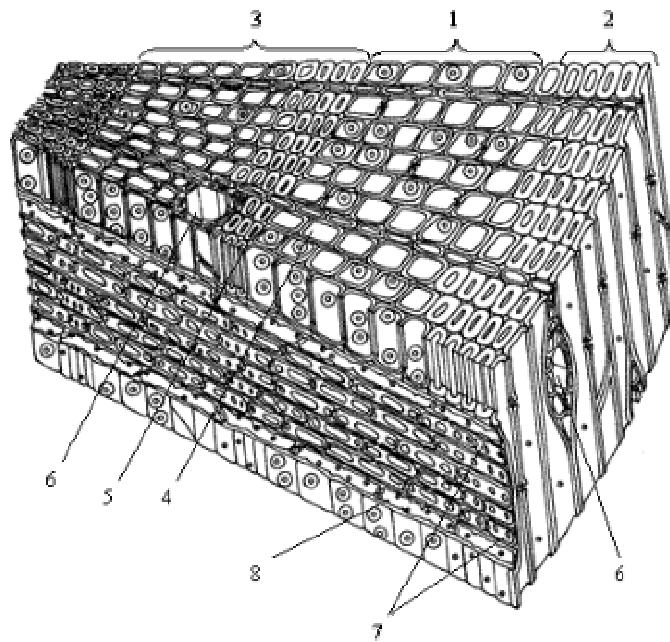
2.1 Struktura dřeva

Dřevo je vysoce organizovaná struktura skládající se z buněk. Tyto buňky jsou protáhlého tvaru a vypadají podobně jako vlákna. Například u jehličnatých stromů mohou být tyto buňky až 7 mm dlouhé a to průměrem jen 0,3 mm. Vždy rostou rovnoběžně s osou kmene nebo v určitém vodorovném pletivu (kambiu) nacházející se pod lýkem. V průběhu života stromu buňky plní různé funkce a podle jejich funkcí se dělí na tři typy a v závislosti na zastoupení jednotlivých druhů buněk ve dřevě se dřevo dělí na jehličnaté a listnaté:

- parenchymatické buňky – jsou vyživovací, vodivé a zásobní buňky,
- sklerenchymatické buňky – vztuřovací buňky,
- cévy – vodivé buňky (tracheje – pravé cévy, tracheidy – cévice) [17].

Fyzikální vlastnosti dřeva závisí na směru (je tedy anizotropní). Podíl mezi pevností v podélném a příčném směru může být až 15:1. Růst těchto buněk má za následek tvorbu známých letokruhů. To je způsobeno tím, že buňky rostoucí na jaře jsou objemnější než buňky rostoucí v letním období. Starší buňky jsou tvořeny z celulózy, což je přírodní makromolekulární látka. V mladé buňce je aktivní živá hmota vyplňující vnitřní část buňky (tzv. protoplazma) jen v tenké celulózové slupce. Tento živý obsah buňky se postupem času vytrácí a zevnitř ho nahrazuje sekundární vrstva, která je silnější. Makromolekuly celulózy vytvářejí strukturu mikroskopických fibril, které –roubovit obtáčí stěnu buňky. Závitky jsou v primární a sekundární stěně opačné, což způsobuje křížení fibril ve stěně. V mezibuněčném prostoru jsou buňky propojeny tzv. zteněním a toto zabezpečuje transport vody a živin. Tyto zteněny představují neztlouklá místa v buněčné stěně, ve kterých

se nachází submikroskopické póry [18]. Budova se lze představit jako velmi malou nádobu z laminátu, jejími vyztuflujícími stěnami vláknami odpovídají pevné celulózní fibrily a jako vyplující pryskyřice slouží taktéž vysokomolekulární látka lignin a je zde zastoupení až ze 70%). Lignin zde působí také jako chemický stabilizátor pro celulózu [7, 8, 9].



Obr. 5: Prostorové znázornění anatomické stavby jehli natého dřeva

1 – letokruh, 2 – jarní céva, 3 – letní céva, 4 – libriformní vlákno, 5 – radieový paprsek, 6 – podélný parenchym [17]

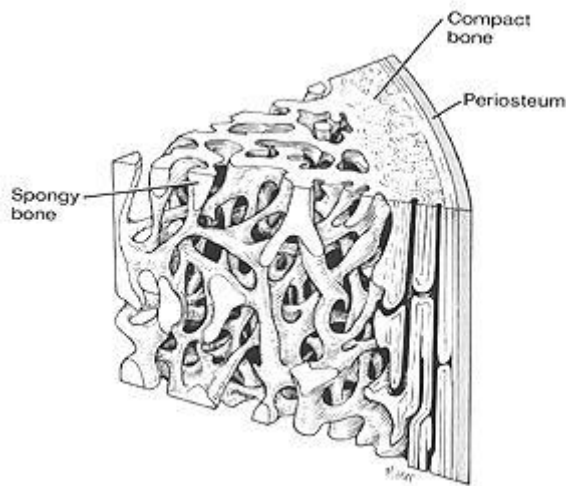
2.2 Struktura kostí

Kost se skládá ze dvou hlavních složek a to bílkoviny kolagenu sloužící jako pojivo a minerálního ztuflujícího plniva – hydroxylapatitu, který obsahuje formu vápníku a fosforu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ resp. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – dvoumolekulární krystalová jednotka). Toto minerální vyztuflení kostí je specifické pro kosti obratlovců, protože první ryby neměly měkké chrupavité kostry, obdobné jako mají flraloci. Minerální soli tvoří až 67% hmotnosti celé kosti.

Ve struktuře kostní tkáně je přítomno několik úrovní, které jsou uspořádány podle charakteristické –roubovice. Kolagen, který tvoří 37% hmotnosti kosti, ve svém přirozeném stavu usnadňuje krystalizovat hydroxylapatit a –roubovice složená z molekul kolagenu odpovídá

jeho krystalové mřížce. V průběhu růstu kosti probíhá proces tzv. osifikace, kdy se chrupavčitá tkáň změní ve tkáň kostní vlivem ukládání zmiňovaných fosforenanů a uhličitá vápníku [19].

Vyztužením materiálu se dosáhne vazbou hydroxylapatitu na kolagen a to také zabráňuje vzniku vad minerálních krystalků. Složky se vzájemně podporují, což je ve výsledku příznivé pro jejich vlastnosti [8].



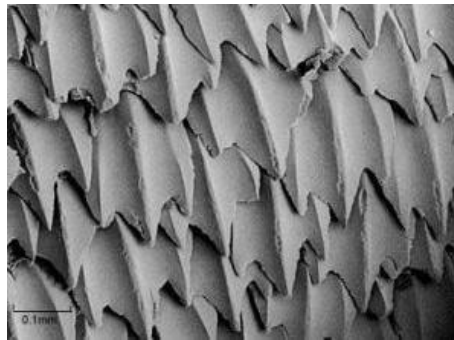
Obr. 6: Struktura kosti [47]

2.3 Struktura zub

Zuby mají vysokou tuhost a pevnost odolávající tlaku. Velmi důležitá je zubní sklovina, která je jednak tvrdá a odolná proti odru, tak i houževnatá, což se u jiných materiálů obvykle vylučuje. Struktura se skládá podobně jako u kostí z minerálního hydroxylapatitu, který je zde ve formě krystalků tvaru –stibokých vláken –írokových jen několik mikrometrů, které směřují kolmo k povrchu zubu. Tyto –stiboké krystalky mají na svém povrchu strukturu, která je tvořena ještě menšími rovnoběžně orientovanými jehličkami. Uspořádání těchto krystalků je velmi těsné a i přes to mezi nimi zůstávají póry, které jsou vyplněny vodou. Tato struktura při nárazu (tedy při skousnutí) pohltí mechanickou energii, při emfl odpor vody je podpořen elektrickými náboji na povrchu krystalové mřížky. Odolnost zubů proti nárazu lze podpořit fluoridováním povrchu hydroxylapatitu [7, 8, 9].

2.4 fíralok í k fle

K fle fíralok je pokryta plakoidními –upinkami krytými sklovinou, které zp sobují velkou drsnost povrchu k fle. Tyto plakoidní –upiny vznikají jako kostnaté destičky v k fli s vy nívajícými trny. Povrch celého t la je jak hladký tak i drsný zároveň a to z toho důvodu, fle v–echny –upiny jsou nato eny směrem k ocasu. Stavbu plakoidních –upin lze přirovnat ke stavbě zubů savců a umožní uje efektivní proudění vody kolem t la. Zároveň také znemožní parazitismus drobných živočichů přichycených na k fli. Pro tyto vlastnosti se uvažuje o obdobném synteticky vytvořeném materiálu pro povrchy trupů lodí [20].

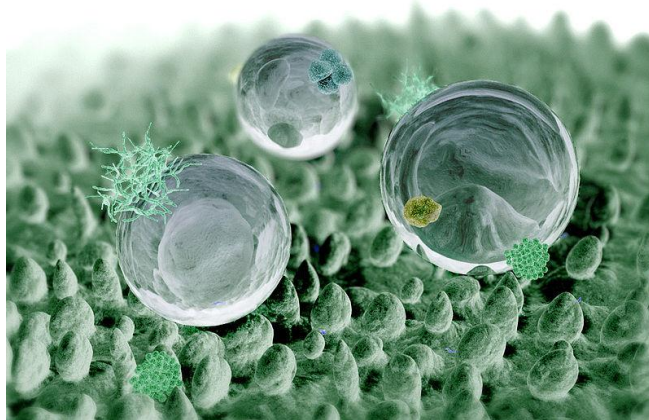


Obr. 7: Plakoidní –upiny tvořící k fli fíralok [43]

2.5 Lotosový list

Nejznámějším představitelům hydrofobního povrchu z rostlinné říše je lotos indický (*Nelumbo nucifera* - symbol čistoty), konkrétně jeho listy, které jsou posety dvěma velikostmi bradavkovitých útvarů, což způsobuje vysokou lenitost. Tyto útvary brání zachycení mikrokapiček na povrchu rostliny [21, 22]. Distribuční rozložení těchto útvarů je homogenní po celém povrchu listu. Rozměry v těchto bradavkovitých útvarech jsou v rozmezí od 100 až do 500 nm a menší útvary od 20 až do 100 nm. Hydrofobita takto lenitého povrchu listu je ještě umocněna povlakem vosku, který poskytuje nízkou energii volného povrchu. Listy lotosu využívají tyto hydrofobní vlastnosti a antiadhézní úinky jako samočisticí mechanismus (tzv. lotosový efekt objeven botanikem Dr. Wilhelmem Barthlottem). Princip tohoto efektu spoívá ve sklouznutí mikrokapiček vody z povrchu listu spolu s neřádoucími částicemi a nečistotami, které se zde zachytily. Tento princip samočisticího efektu se dnes využívá i v průmyslových aplikacích [1 – 6, 21, 23, 24].

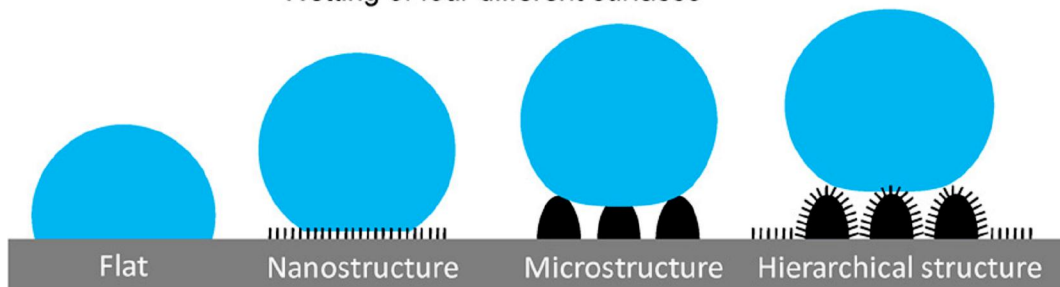
a)



b)

Tvar kapky vody na různých strukturovaných površích

Wetting of four different surfaces



Obr. 8: a) Samo čistící efekt lotosového listu o um lecká p edstava [15]

b) Tvar kapky vody na různých strukturovaných površích [48]

2.6 Pavoučí vlákna

Pavoučí vlákna jsou tvořena z vláknité bílkoviny zvané fibrin, která se tvoří u pavouka ve snovacích flázách umístěných v zadní části těla. Tato bílkovina se tvoří v roztoku ve formě dimerů (dvě spojené základní molekuly, které se dále nijak neetví) vlivem vysoké koncentrace chloridu sodného, tedy soli. Po odsolení roztoku ve snovací bradavce se mohou jednotlivé molekuly začít skládat do delších etec a vytvářet pevná vlákna. Na tomto procesu se podílí změna kyselosti prostředí. Zatímco ve fláze jsou šdvojmoлеку-

lyň nalofeny v siln ě zásaditém roztoku, který z nich odstra ůje vodĳkové ionty a znemofl u- je jim tak reagovat s dal-ími dimery, v kyselě bradavce jifl druflění nic nebrání. Vzniká pro- ces oligomerizace, jenfl dává vznik ět zc m o n kolika molekulách, která pak pokrač uje polymerizací. Jejím výsledkem jsou ob í molekuly s hmotností stonásobn ě v t-í nefl u p - vodních dimer ě .

Pavou í vlákno je p edev-ím velice pruflné a pevně p estofle je jeho pr ěm r 0,15 μm . Je- ho pevnost v tahu je mnohem v t-í nefl u oceli. U oceli 8%, u pavou ího vlákna afl 40% [25].

3 MOŽNOSTI ŘÍZENÉ PŘÍPRAVY MATERIÁL S DEFINOVANOU STRUKTUROU POVRCHU

Zpracování křemíkových destiček k výrobě integrovaných obvodů zahrnuje dobrou spolupráci chemie s fyzikou. Aby bylo možné upravit povrch a vlastnosti, je nutné použít inertní i toxické chemické látky, specifické podmínky a spojit tyto podmínky s mechanickými elementy plazmatického reaktoru i s radiofrekvenčními energiemi. Začíná se s tenkými kruhovými wafery křemíkového krystalu s průměry 150, 200 a 300 mm. Zařízení, které dnes zabírá plochu jednoho čtverečního palce, by před dvaceti lety zabíralo velkou část stěny velké místnosti, kdy všechna tato zařízení (tranzistory, rezistory, kondenzátory, atd.) byly k dispozici pouze jako diskrétní jednotky. Podmínky, za nichž je možné úspěšně transformovat do křemíku integrovaný obvod, vyžadují absolutní nepřítomnost kontaminujících látek. To znamená, že procesy běžně fungují ve vakuových komorách za přísné kontroly nežádoucích prvků, molekul a jiných znečišťujících látek.

Polovodičový průmysl slouží oběma vědám o materiálech ve zpracování a ukládání dat. Je to nedávno, v roce 1980, většina lidí netušila, že by po čase mohli ovlivnit jejich osobní život. V dnešní době už mnoho rodin vlastní jeden nebo dva počítače a mnoho dalších používá jako zabudované procesorové systémy různé přístroje a automobily. Pronikání elektroniky a výpočetní techniky do našeho života a běžných zařízení, které denně používáme, roste exponenciální rychlostí. To je jeden z trendů, v němž kapacita a výkon produktů stále roste, zatímco náklady klesají. Invenční a kreativita spolu s ohromnými pokroky v oblasti kontroly kvality výrobního procesu a produktivity práce, vedou denně k novým nápadům jak dále redukovat velikost zařízení a hustotu dat [26].

3.1 Příprava křemíkových waferů (destiček)

Tyto křemíkové výrobky jsou měněny v různých fázích výroby kvůli identifikaci vzniklých vad před uvedením k dalšímu kroku výrobního procesu. Odstraňují se nevyhovující wafery z výrobního procesu a třídí se do dávek o stejných tlouškách. Tyto křemíkové wafery se staly základní surovinou pro výrobu integrovaných obvodů.

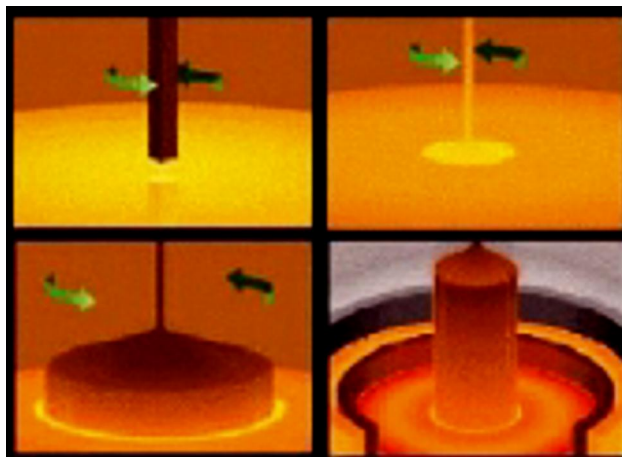
Prvním krokem je získání pot ebného písku. Písek pro výrobu wafer musí být z kvalitního k emíku a musí být velmi ístý. Ne kařdý písek z pláffe bude vhodný. V t-ina písk pro tyto procesy je dodávána z australských pláffí.

Písek SiO_2 se vlořfí do nádoby a je zah íván nad jeho bod tání, což je 1600°C . Roztavený písek se stává zdrojem k emíku pro wafery.

Dal-ím krokem procesu p í výrob wafer je vznik velkého a dokonale ístého krystalu k emíku. Krystal roste z perfektního a ístého zárodku. Zárodek je pono en do nádoby s pe liv roztaveným k emíkem a pomalu se natahuje [26].

3.1.1 Výroba k emíkového ingotu

Následuje tvorba k emíkového ingotu. Obvyklou metodou pro výrobu monokrystalické ho k emíku je ízená krystalizace z taveniny tzv. Czochralskiho metoda (1916, kdy údajn pono il své pero místo kalamá e do kelímku s roztaveným sledovaným kovem a po jeho vytařfení pozoroval vznik tenkého drátku kovu) [27]. Do k emíkové taveniny je vlořen zárodek ný krystal vysoce ístého k emíku. Tento krystal se p ítom otá í a pulzuje podle p e- dem p esn definovaného programu, p í emřf teplota taveniny je také velmi pe liv sledová- na a ízena. Celý proces probíhá v nádobách z velmi ístého k emene v inertní atmosfé e argonu. Na zárode ném krystalu se pak vylu ují dal-í vrstvy mimo ádn ístého k emíku, výsledný produkt (k emíkový ingot) pak m řfe mít ařl 400 mm v pr m ru a délku do 2 m, tvo en je p ítom jediným krystalem [45].



Obr. 9: Czochralského metoda [26]

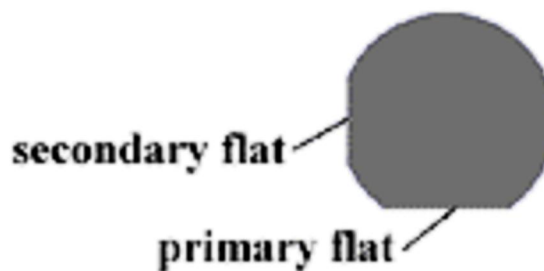


Obr. 10: Ukázka hotového ingotu [44]

Průměr k emíkového ingotu je určen proměnnou teplotou stejně tak rychlostí s jakou je ingot vypracováván. Když má ingot požadovanou délku, je přesunut k úpravě jednotného průměru a povrchu.

Každá z destiček je označena zářezem nebo seříznutím plochy pro pozdější orientaci.

(na *Obr. 11* je seříznutí přehnané jen pro představu)



Obr. 11: Označení waferu zářezem [26]

3.1.2 Výroba k emíkových wafer

Po vzniku a vychladnutí ingotu se od něj hlava a tělo se nakrájí pomocí diamantové pily na velmi tenké plátky. Z každého řezu se odebere jedna destička o tloušťce 1 mm pro kontrolu měrného odporu, případně pro následné měření obsahu intersticiálního kyslíku

a substitu ního uhlíku (infra červenou fourierovskou spektroskopií). Z konce ingotu je také odebrána destička pro ověření bezdislokace ního r stu. Tato destička je leptána v dané leptací lázni, při emfí pípadné píkození (dislokace) se leptáním zviditelní. Pokud je dislokace píítomna je nutné porušenou část od íznout a kontrola se musí zopakovat. V pípad nep ítomnosti dislokace se pokračuje ve zpracování. M rný odpor a jeho homogenita rozlofení se m í jak ve st edu destičky, tak v definovaných bodech ty bodovou sondou. Každá z těchto destiček se následně le-tí, dokud nemají požadovanou tlou-ku a nejsou velmi hladké.

Pro roz ezání k emíkového ingotu se poufívá pila s vnit ním pro ezem, pí emfí pilový list je z ocelového plechu a má tlou-ku 150 μm tvaru kruhu s otvorem uprost ed. Vnit ní okraje jsou osazeny diamantovými zrny o rozm ru do 200 μm . Pro ez této pily je píblifn 350 μm . Po et otá ek pily je vy-í nefl 1000 za minutu. Tímto zp sobem se na grafitové podlofce od ezávají destičky postupně jedna po druhé.

Alternativou je ezání osnovou pohybujících se drát , kdy jimi prochází celý ingot naráz. Tlou-ka drátu je píblifn 150 μm s celkovou délkou stovek kilometr . Ingot je vlastně probru-ován tímto drátem za píítomnosti smá ivého brusiva tvo eného karbidem k emíku. Velikost zrní ka brusiva je 10 μm . Na rozdíl od pily je zde pro ez okolo 160 μm , ímfí se zvý-í celková výt finnost tohoto procesu. K emíkový ingot je v tomto procesu roz ezán celý pouze v jednom cyklu.

P ed ezáním je velmi d lefité správn naorientovat celý ingot z dvodu r zných mechanických vlastností k emíkového waferu pro r zné krystalografické orientace.

P í tomto procesu vzniká naru-ená vrstva o píblifné tlou- ce 10 ó 50 μm , která se odstraní v procesu lapování.

Procesem lapování se upravují plochy, u nichfí je velmi d lefitá hladkost povrchu, píesnost tvaru a rozm ru. Obecně se jedná o vyhlazování povrchu polotovaru volnými a velmi jemnými brusnými zrní ky, které jsou rozptýleny v oleji nebo v lapovací past . Tyto brusná zrnka se píitla ují k upravovanému povrchu m d nými nebo litinovými lapovacími trny, kroufky, objímkami, deskami apod., které se otá ejí, pípadně mohou i kmitat [28].

Lapovací suspenze zde konkrétně obsahuje korund (Al_2O_3) a vhodný detergent.

Po lapování je destička omyta a oleptána. Leptání je chemicko-mechanický proces, který vyhladí nerovný povrch po předchozím lapování a leptacích procesech a umožní ploché a hladké destičce podporovat optickou fotolitografii. Povrch je chemicky narušen zásaditou směsí a tato vrstva je následně odstraněna suspenzí k emene. Ztráty z povrchu jsou přibližně 10 až 20 μm . Destička má ve finále perfektní čistý povrch.

V úplném závěru waferu podstoupí závěrečnou zkoušku za účelem splnění potřeb zákazníka, upřesnění plochosti, tloušťky, odporu a typu.

Vady vzniklé během procesu zpracování a informace o trendech jejich vzniku jsou výrobcem použity pro řízení následných zpracovatelských procesů. Informace týkající se povrchových defektů a způsobu jejich vzniku, jako například prasklinky a povrchové částice, jsou následně použity pro zlepšení výrobního procesu [26, 27].

Tyto k emikové waferu tvoří surovinovou základnu pro výrobu polovodičových součástek, například apod.

3.2 Metoda řízeného a ne řízeného leptání

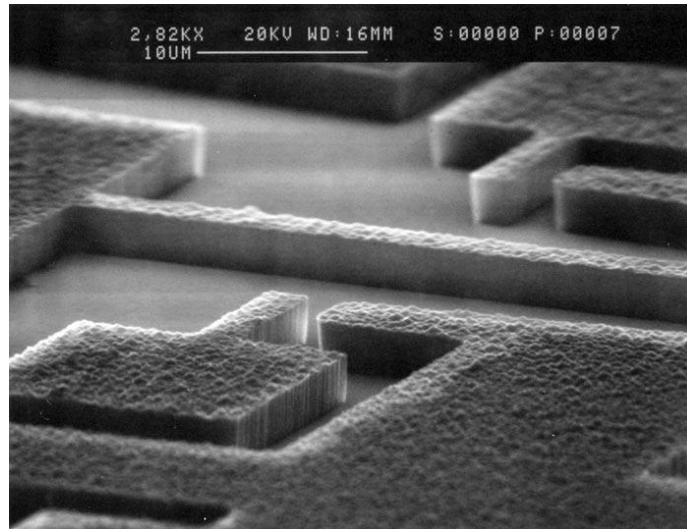
Možnost úpravy povrchu o specifické vlastnosti z hlediska vodě nepropustných superhydrofobních nebo superhydrofilních vlastností jsou metody izotropního a anizotropního leptání, které souvisí s fotolitografickými procesy na povrchu k emiku [16, 26, 29-33].

Jedním poměrně jednoduchým způsobem úpravy povrchu s rozdílnou úrovní drsnosti je metoda anizotropního leptání k emiku. Při leptání se využívá zásaditých roztoků (jako například KOH, NaOH) s příměsí povrchově aktivní látky (alkoholy). Pomocí této metody lze na povrchu připravit pyramidální strukturu. Výška a velikost struktury závisí na podmínkách leptání, jako jsou leptací médium a jeho koncentrace, teplotní spád, doba leptání a příměsí [16, 26, 30, 32, 33].

Po dosažení této struktury je nutné k emiku modifikovat organosilanem, který by měl být co nejlépe organizován na povrchu bez nechtěné agregace [16].

Dalšími způsoby úpravy strukturovaného povrchu k emiku jsou fotolitografické metody spojené s izotropním leptáním využívající HF a anizotropním leptáním. Tento způsob leptání je využíván právě při výrobě polovodičových součástek (integrované obvody atd.).

V prvním kroku je na le-t ný povrch nanesen fotorezist (desítky nm), který je osvícen a vyvolán a takovýto povrch je poté podle –ablony vyleptán. Pomocí této metody je možné připravit téměř jakýkoliv povrchový vzor. Další možnosti přípravy takovýchto povrchů jsou popsány v práci P. Roacha a spolupracovníků z roku 2008 [29].



Obr. 12: Anizotropní leptání tenké k emíkové vrstvy. Obrázek pořízen pomocí SEM [42]

4 MOŽNOSTI STUDIA VLASTNOSTÍ POVRCH MATERIÁL

4.1 Optická mikroskopie

Metoda optické mikroskopie umožňuje pozorovat struktury a mikroskopické objekty při 1000-krát násobném zvětšení bez zvláštních úprav používaného mikroskopu a případně i bez úprav vzorku jako například broušení, leštění nebo rozložení po skleněné podložce. Pozorovat nelesklé povrchy v odraženém světle je možné jen při malých zvětšeních, a pokud je nerovnost povrchu menší než hloubka ostrosti použitého objektivu. U lesklých povrchů při větším zvětšení umožňuje konfokální mikroskop, dosahující zvýšenou hloubku ostrosti speciální konstrukcí optické soustavy nebo speciální software SIS Extended Focal Imaging dosahující zaostření snímku objektu digitální rekonstrukcí série snímků pořízených při různých zaostřeních. Tato metoda umožňuje pozorování vzorku ve svém přirozeném stavu i za přítomnosti vlhkosti a s malými úpravami také při různých nízkých nebo vyšších teplotách.

Optická mikroskopie využívá systému obrazové analýzy, která se skládá z optického mikroskopu, makrosoustavy a PC s obrazovou analýzou. Optický mikroskop, který obsahuje mikrofotografické zařízení, umožňuje pozorovat preparáty jak v procházejícím, tak i v odraženém světle a to při zvětšení až 1000x [34].

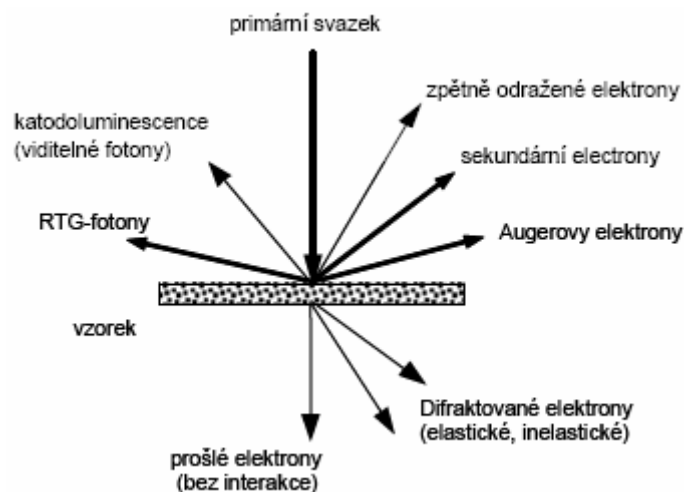
4.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Tato metoda umožňuje zobrazení struktury materiálu v měřítku od několika mikrometrů až po atomové rozlišení. Pomocí elektronové difrakce dokáže určit symetrii krystalové mřížky. Mikroskop je schopen provést lokální analýzu chemického složení, pokud je vybaven příslušnými spektrometry.

Vzorek je v elektronovém mikroskopu ve formě tenké folie, který je ozařován elektrony o energii stovek keV. Elektrony ve vzorku podstupují různé interakce: pružné (se zanedbatelnou výměnou kinetické energie) a nepružné (elektronové excitace).

Na *Obr. 13* je zobrazeno schéma různých signálů vznikajících v mikroskopu po dopadu primárního svazku na vzorek.

V případě pružného rozptylu elektrony interagují s elektrostatickým potenciálem atomových jader a tento odklání jejich proudění. Při tomto ději dochází ke změně hybnosti, která má za následek malou změnu energie. Pro velký rozdíl mezi hmotností atomu a hmotností pohybujícího se elektronu je možné tuto změnu energie zanedbat. V případě nepružného rozptylu primární elektrony interagují s elektronovým obalem. Tyto poté ztrácejí určité množství energie, předané vázaným elektronům, které se nacházejí v přechodném excitovaném stavu. Zde je přenos energie významný, protože částice, které interagují, mají stejnou hmotnost. Tento proces excitace je využíván v elektronové spektroskopii (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS). Různé typy následné deexcitace (RTG emise, emise Augerových elektronů, katodoluminiscence atd.) umožní informovat o chemickém složení nebo elektronových charakteristikách (energie vazeb, pásová struktura), pokud je mikroskop vybaven příslušnými spektrometry [35].



Obr. 13: Schéma signálů vznikajících v mikroskopu po dopadu primárního svazku [35]

4.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Tato metoda se označuje také jako rastrovací nebo řádkovací mikroskopie (REM) a umožňuje sledovat povrchy objektů při velmi vysokém zvláště. Paprsek svazku elektronů v kombinaci s preparátem řádkuje (skenuje, rastruje) velmi malou plochu na povrchu vzorku. Při interakci tohoto svazku urychlených elektronů s atomy vzorku nastává řada jevů, při kterých vzniká signál, který je detekován a použit k tvorbě obrazu.

K zobrazení obrázku s topografií povrchu vzorku jsou vyvolávány sekundární elektrony. Odražené elektrony se liší od sekundárních energií, která je blízká primárním elektronům. Jsou vyvolávány pro zjištění složení vzorku. Svazek elektronů, který tvoří obraz na monitoru je synchronní s primárním elektronovým řádkujícím svazkem. Intenzita detekovaného signálu určuje jas paprsku. Detekovaný signál v každém bodě svého pohybu po povrchu vzorku uvolní svazek primárních elektronů. Pokud detektor zaznamená emitované sekundární elektrony o velmi nízké energii, dostane se jich k detektoru z vyvýšených oblastí na vzorku více než z prohlubní. Na výsledném obrázku s povrchem vzorku budou vyvýšené oblasti světlé a prohlubně tmavé.

Skenovací elektronový mikroskop ke zvláště obrazu nepoužívá ohřev a zvláště je dáno poměrem skenované plochy na povrchu vzorku k velikosti monitoru. Monitor má konstantní velikost a z toho plyne, že čím menší část na povrchu vzorku dokáže elektronový svazek skenovat, tím větší zvláště dosáhne. Při nejvyšším zvláště primární svazek skenuje na povrchu vzorku nejmenší možnou plochu [36].

4.4 Mikroskopie atomárních sil – AFM

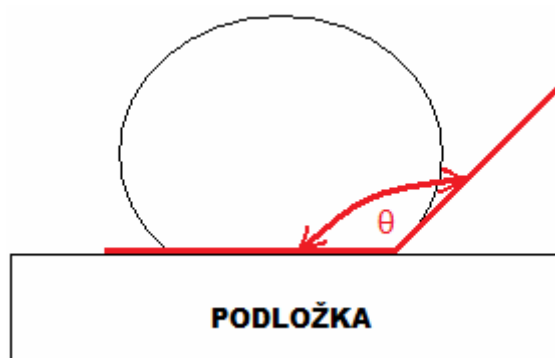
Metoda AFM (z anglického *atomic force microscopy*) je mikroskopická technika, kterou poprvé realizovali v roce 1986 Binnig, Quate a Gerber [46] a spočívá ve skenování studovaného vzorku linií za linií pomocí nosníku s ostrým hrotem, na jehož vrcholu by měl být teoreticky špička atomů, viz. **Obr. 18** [37]. Hrot je schopen reagovat na změny sil působící na něj v závislosti na povrchu vzorku. AFM je rozděleno na dvě části. První část tvoří piezoelektrický skener umožňující hýbat vzorkem ve směru tří os souřadného systému tedy X, Y a Z. Druhou část tvoří detekční systém AFM. Zde se nachází zdroj laseru, zrcadlo, kantilevr, fotodioda, fotodetektor a počítačová jednotka. Vrchní část kantilevru odráží vysí-

laný laser na čtyřsegmentovou fotodiodu. Fotodioda rozdělí intenzitu světla na nižší a vyšší a rozdíl odešle do fotodetektoru, kde je pak signál odeslán dále vyhodnocovací jednotce. Systém se zpětnou vazbou. Tato slouží k udržování konstantního ohybu křídla pomocí konstantní vzdálenosti mezi vzorkem a křídlem. Při pohybu skeneru se dosáhne zvýšení napětí, které je přiváděno na piezoelektrický skener. Zvýšení napětí se projeví ohybem křídla [39, 40].

AFM se velmi často používá pro topografickou charakterizaci povrchů jak syntetických tak biologických materiálů. Dále lze s pomocí AFM studovat interakce mezi biologickými materiály a syntetickým nosným substrátem. Analyzovat nanočástice, krystaly, proteiny, membrány, buňky, organizované struktury, atd [37].

4.5 Kontaktní úhel

Hydrofobitu povrch lze určit pomocí kontaktního úhlu smáčnění θ . Tento úhel je dán rovnováhou sil na rozhraní mezi plynem, kapalinou a tuhou fází. Pokud je kontaktní úhel naměřený na povrchu menší než 90° je tento povrch smáčivý. V opačném případě může být kontaktní úhel větší než 90° a jedná se o povrch nesmáčivý. Pokud se kontaktní úhel měří pomocí vody, mluvíme pak o hydrofilních a hydrofobních površích. Superhydrofilní je povrch s kontaktním úhlem blízkým 0° a superhydrofobní s kontaktním úhlem větším jak 150° .

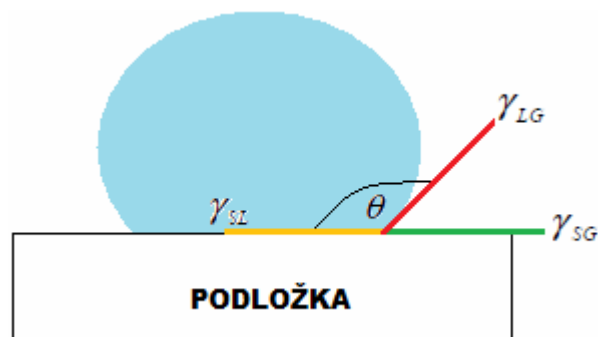


Obr. 14: Kontaktní úhel na rozhraní pevná látka o plyn a kapalina o plyn

Kontaktní úhel mezi povrchem a kapalinou závisí na povrchovém napětí na rozhraní fází a vyjadřuje se pomocí Youngovy rovnice (1):

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} \quad (1)$$

kde θ je kontaktní úhel, γ je povrchové napětí (vyjadřující se $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) na rozhraní dvou fází a to pevná látka o kapalina γ_{SL} , pevná látka o plyn γ_{SG} a kapalina o plyn γ_{LG} [1 – 6, 10, 11, 38].



Obr. 15: Kontaktní úhel vlivem působení povrchového napětí na tří-fázových rozhraních

II. PRAKTICKÁ ÁST

5 POPIS EXPERIMENTU

Proces povrchové úpravy leptáním k emíkovým wafer Si100 byl prováděn ve dvou typech leptací cely s teplotním gradientem leptacím médiem, který byl složen z KOH, isopropylalkoholu a de-ionizované vody. Experiment také zahrnoval i-t ní jak poufňvaného laboratorního nádobí a za ízení tak samotných k emíkových wafer a následnou modifikaci leptaného povrchového substrátu.

5.1 Poufíté chemikálie

1. 6õ Si desky, orientace <100>, dopant bór, THK-625um, typ W616T00,
2. De-ionizovaná voda,
3. Kyselina chromsírová,
4. Peroxid vodíku,
5. Kyselina chlorovodíková,
6. Amoniak,
7. Dusík,
8. KOH,
9. iPAL (isopropylalkohol).

5.2 Poufítá za ízení

1. Leptací Cela I a leptací Cela II,
2. Optický mikroskop Nikon Eclipse 50i,
3. SEM - VEGA II LMU, Tescan (R) ó Rastrovací elektronový mikroskop pracující ve vysoko i nízkovakuovém modu, detektory BSE, SE, LVSTD, CL, EDX; TE detektor umohl uje pracovat téfl v STEM modu,
4. AFM - Nanosurf easyScan 2,

5. Pístroj na měření kontaktních úhlů.

5.2.1 Použitá leptací cela

Pro leptání křemíkových waferů Si100 byly použity dva typy leptacích cel, které se lišily výškou prostoru pro leptací inidlo:

Cela 1 s výškou leptacího prostoru 24 mm

Cela 2 s výškou leptacího prostoru 40 mm

Tyto cely byly vyrobeny z ultravysokohustotního polyethylenu (UHMW PE), typ PE1000, $MW = 1000 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, dodavatel TitanMultiplast a.s. Polyethylen byl použit pro výrobu cel z důvodu jeho inertnosti, odolnosti vůči leptacímu inidlu a námi zvoleným teplotám, respektive teplotním spádem kde maximální teplota dosahovala 70°C.

Poznámka: Pro měření leptacího prostoru byl v případě obou cel (Cely I a Cely II) stejný. Z toho plyne, že změnou objemu leptacího inidla došlo pouze ke změně výšky roztoku v cele.

5.2.2 Definice leptacího roztoku

Pro leptání křemíkových waferů Si100 bylo optimalizováno složení leptacího roztoku [16]. Přesné složení roztoku není záměrně uváděno. Použitý leptací roztok obsahoval pod 10% KOH, méně než 15% isopropylalkoholu a de-ionizovanou vodu. Takto připravený roztok byl používán pro všechny experimenty diskutované níže, proto je dále v textu označován jako šstandardní leptací roztok.

5.3 Příprava vzork

5.3.1 Proces čištění nádob

Velmi důležitým krokem před čištěním k emikového waferu je čištění sklených nádob jednak pro zásobovací roztoky, tak pro roztoky určené k čištění wafer. V tomto kroku procesu ze z laboratorního skla odstraní veškeré organické i anorganické nečistoty, které by mohly způsobit znehodnocení jak zásobních roztoků, tak i konečných výsledků. Pro toxické vlastnosti použité chemikálie (konkrétně kyseliny chromsírové) bylo nutné dbát na bezpečnostní opatření a tento proces probíhal v digestoři.

Nejprve byly nádoby ponořeny do kyseliny chromsírové a následně opláchnuty de-ionizovanou vodou. Poté byly ponořeny do roztoku HCl:H₂O (1:10). Po vyjmutí z roztoku bylo nutné opět je opláchnout de-ionizovanou vodou a denaturovaným lihem. Čištění bylo dále provedeno i pro uzávěry sklených lahví, které byly ošetřeny acetonem, de-ionizovanou vodou a ethanolem. Nakonec byly všechny nádoby i s uzávěry vloženy do vyhřáté sušárny (120°C) na dobu 20 minut.

5.3.2 Proces čištění k emikových wafer

Tento proces zahrnoval tři kroky a to z důvodu dokonalého zbavení veškerých nečistot, které by mohly negativně ovlivnit výsledky leptání.

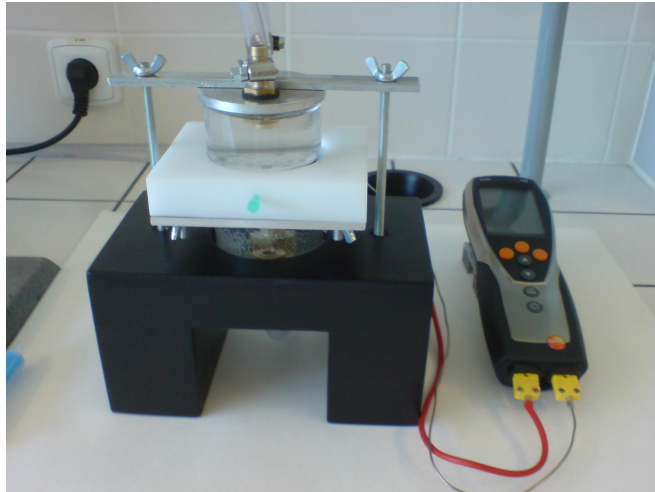
Jednotlivé kroky:

1. čištění v lázni obsahující NH₄:H₂O₂:H₂O v poměru 1:1:8 po dobu 30 minut
2. čištění v lázni obsahující HCl:H₂O₂:H₂O také v poměru 1:1:8 a po dobu 30 minut
3. čištění v H₂O₂ po dobu 15 minut

V mezikrocích byly wafery opláchnuty de-ionizovanou vodou.

5.3.3 Proces leptání k emikových wafer

Leptání probíhalo v leptací cele s teplotním gradientem zkonstruované na UTB ve Zlín (viz. *Obr. 16*)



Obr. 16: Leptací cela s teplotním gradientem

Před vložením do leptací cely bylo nutné k emíkový wafer je-t opláchnout istým ethanolem a osu-it proudem dusíku. Pomocí injek ní jehly bylo do cely vst íknuto leptací inidlo složené z KOH, isopropylalkoholu ó iPAL a H₂O. Leptání probíhalo za p esn definovaných podmínek jako doba leptání, množství leptacího inidla a teplotní gradient. Po ukon ení leptacího procesu do-lo ke zm n povrchové struktury a vytvo il se povrchový reliéf.

5.4 Charakterizace povrchové topografie neleptaných a leptaných k emických wafer Si100

Metody a přístroje, kterými byl studován povrch jak neleptaného k emického waferu, tak i leptaných vzorků (jejich principy fungování jsou popsány v teoretické části):

- Mikroskopie atomárních sil – AFM
- Skenovací elektronová mikroskopie
- Optická mikroskopie – focení substrát

5.4.1 Nastavení experimentálních parametrů

V rámci studia vlivu procesních parametrů na změnu morfologie k emického waferu Si100, byly měněny následující parametry procesu leptání:

- V – objem leptacího roztoku (ml)
- t – čas leptání (min)
- T – maximální teplota (°C)
- dT – velikost teplotního spádu vzhledem k T (°C)

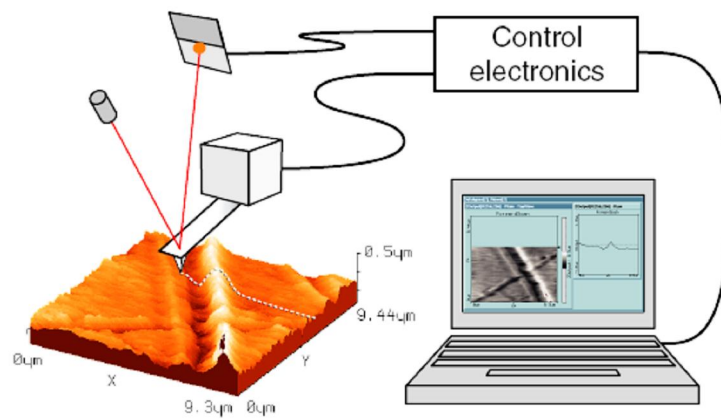
5.4.2 Mikroskopie atomárních sil – AFM

Povrchový reliéf byl studován pomocí AFM od firmy Nanosurf, easyScan2, viz. **Obr.17**. Pro měření byly použity následující parametry nastavení statického režimu AFM: skenovaná plocha cca 50x50 μm, rychlost skenování 1 linie za 1 s, obrazové rozlišení 256x256 pix.

Pro měření byla použita Silikon sonda (CONTR-10) s konstantou tuhosti 0,2 N/m zakoupené od společnosti Nanoworld.



Obr. 17: AFM pracující ve statickém módu, Nanosurf easyScan2 [37]

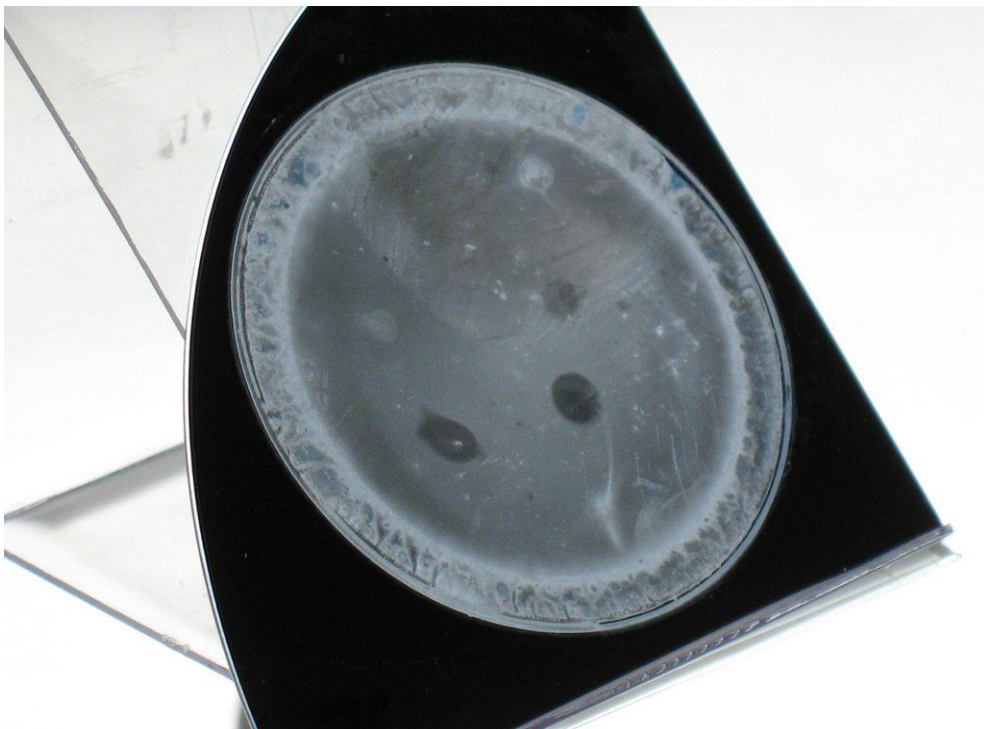


Obr. 18: Princip statického módu AFM [37]

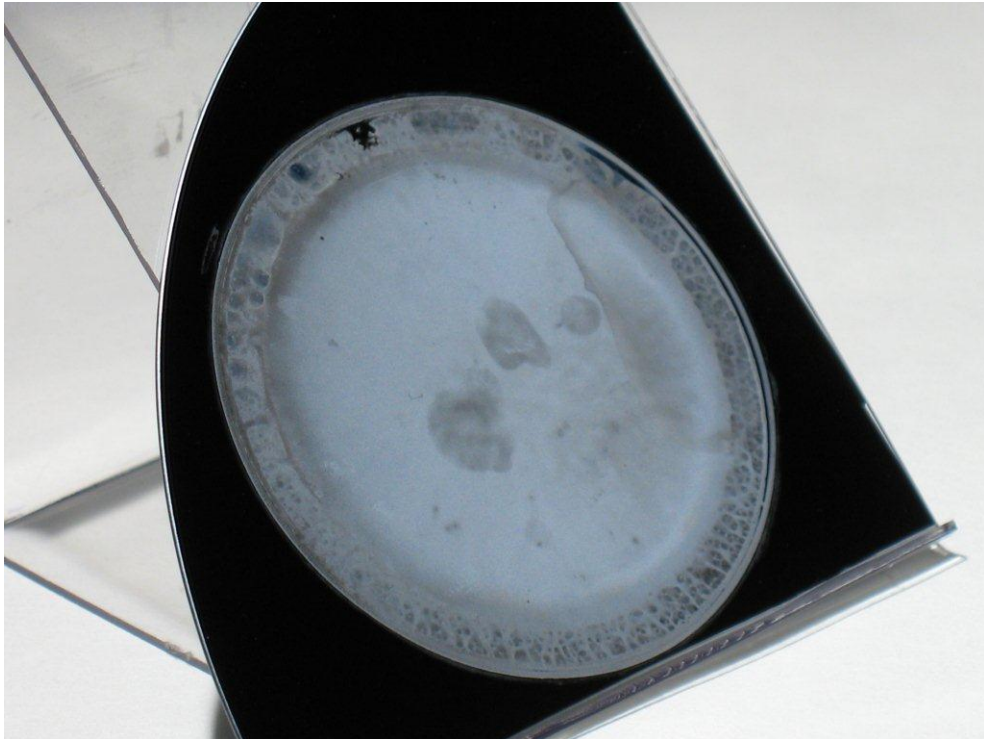
6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Leptaný povrch k emíkového waferu Si100 ó fotografie

Jednou z možností sledování leptaných povrchů pro vyhodnocování vlivu procesních parametrů na míru vyleptání je použití fotoaparátu za denního světla. K emíkové wafery byly rozloženy na čtyři části a v tomto tvaru (viz. *Obr. 19*) se vkládaly do leptací cely. Nevýhodou tohoto způsobu pozorování je špatná možnost kvantifikace změny, hodnocení je tak velmi subjektivní a závisí na osobě pozorovatele. Obecně lze říci, že výrazněji vyleptaný vzorek více odráží dopadající viditelné záření. Proto lze konstatovat, že tuto metodu lze použít pro základní, orientační srovnávání vyleptaných povrchů.



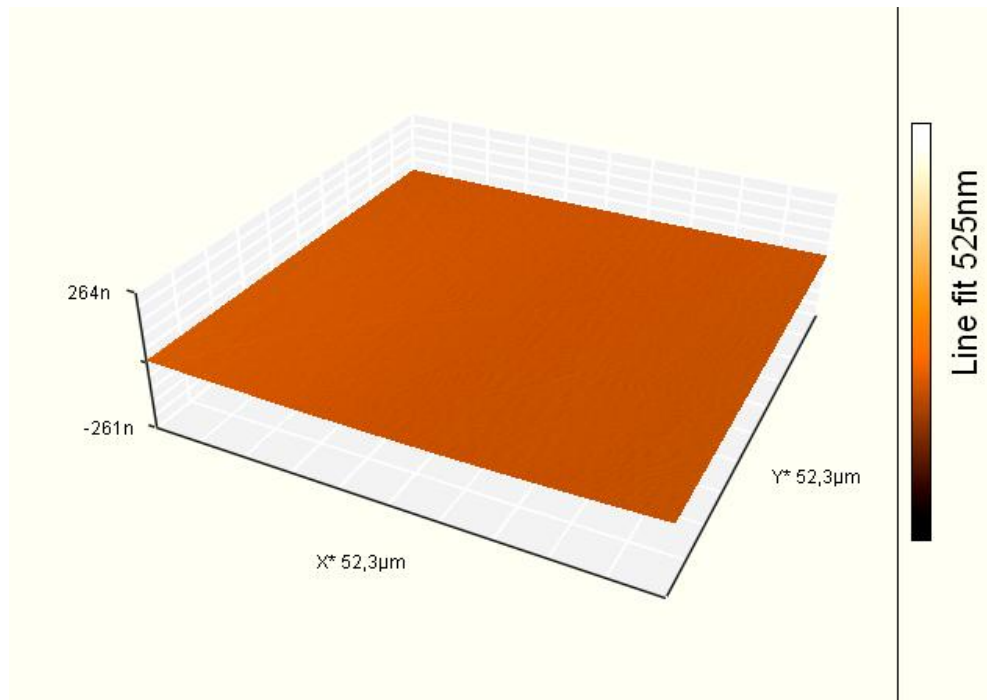
Obr. 19: Vzorek leptaný 50% KOH v teplotním spádu 30°C po dobu 35 minut se zvýšeným obsahem iPAL (10ml)



Obr. 20: Vzorek leptaný 50% KOH v teplotním spádu 30°C po dobu 35 minut se sníženým obsahem iPAL (5ml)

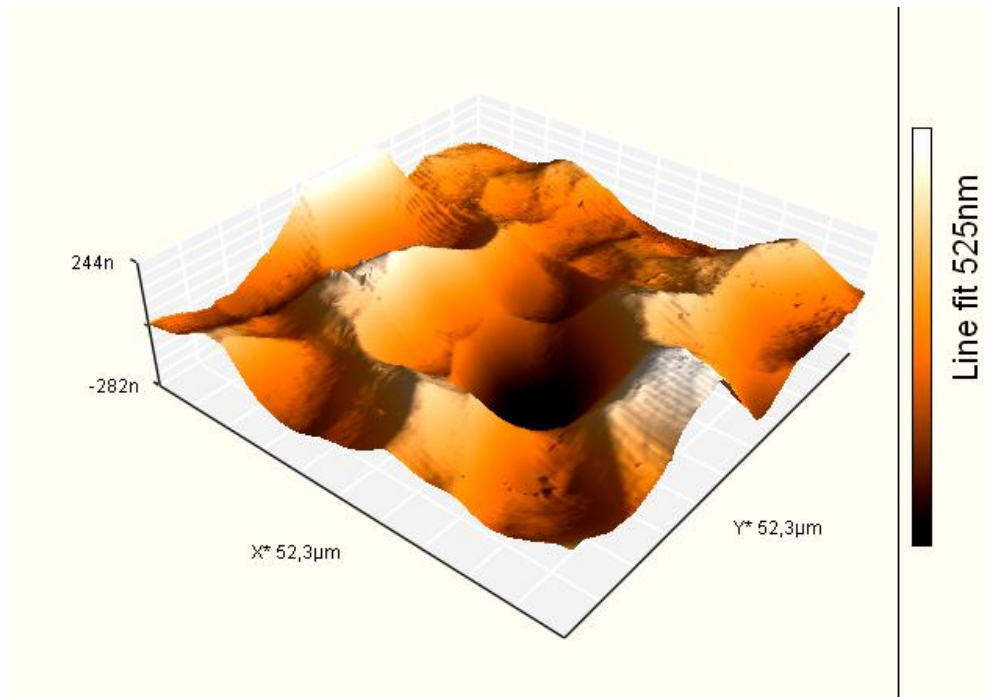
6.2 Povrchová topografie neleptaného k emíkového waferu Si100 ó vý- chozí substráty

K emíkové waferu byly ezány z k emíkových ingot . Povrch takto p ipravených k emí-
kových šplátk ō je pom rn drsný, je proto nutné aby byl p ed vlastní aplikací
v mikroelektronickém pr myslu vyle-t n. Topografie takto le-t ného k emíkového waferu
Si100 je vyobrazena na *Obr. 21*. Tyto substráty byly zakoupeny od spole nosti ON
SEMICONDUCTOR.



Obr. 21: Obrázek povrchové topografie le- t né strany k emíkového waferu Si100 získaný pomocí AFM

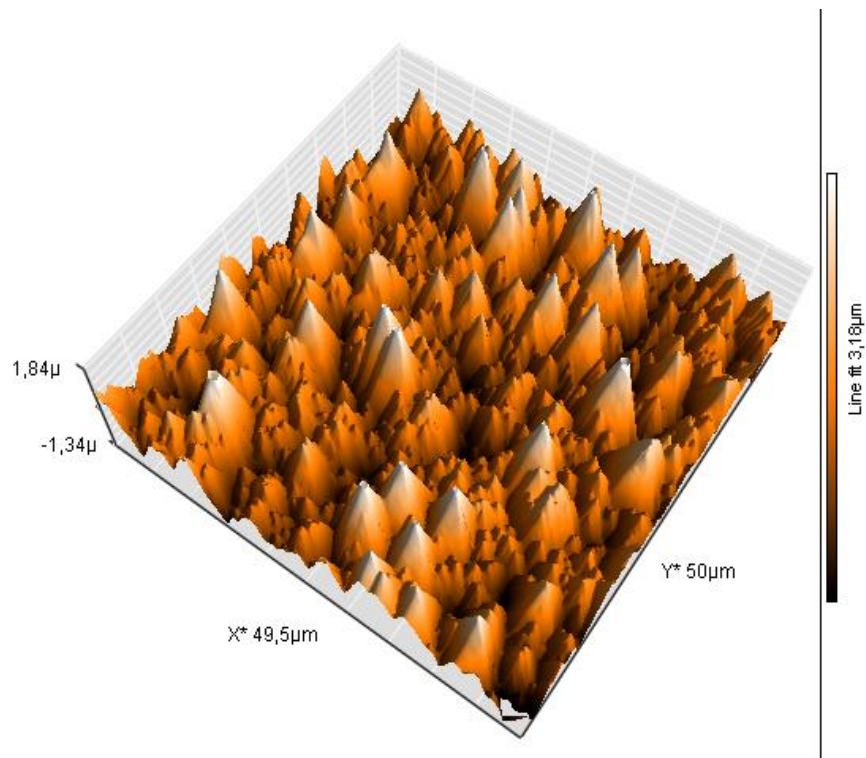
Jak lze pozorovat na **Obr. 21** povrch le- t ného k emíkového waferu Si100 je prakticky atomárně rovinný, zatímco druhá strana námi používaných waferů je značně heterogenní s nerovnostmi v rozsahu 0 až 530 nm, viz. **Obr. 22**. Pro studium vlivu procesních parametrů leptání na změny v topografii povrchu byla vždy používána le- t ná strana waferu Si100.



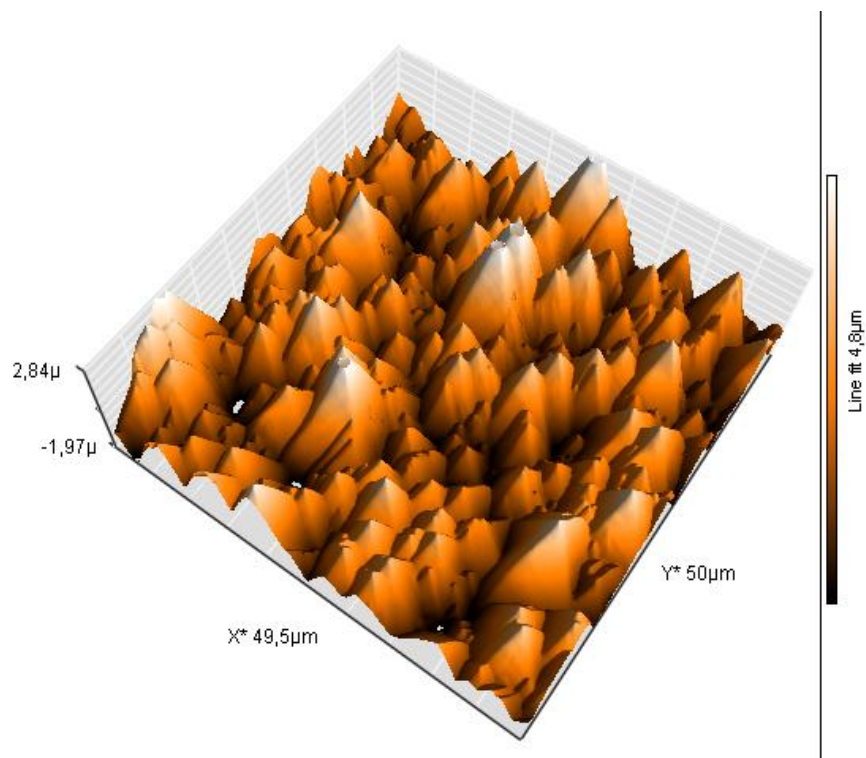
Obr. 22: Obrázek povrchové topografie nečisté strany k emíkovému waferu Si100 získaný pomocí AFM

6.3 Povrchová topografie leptaných k emíkových wafer Si100

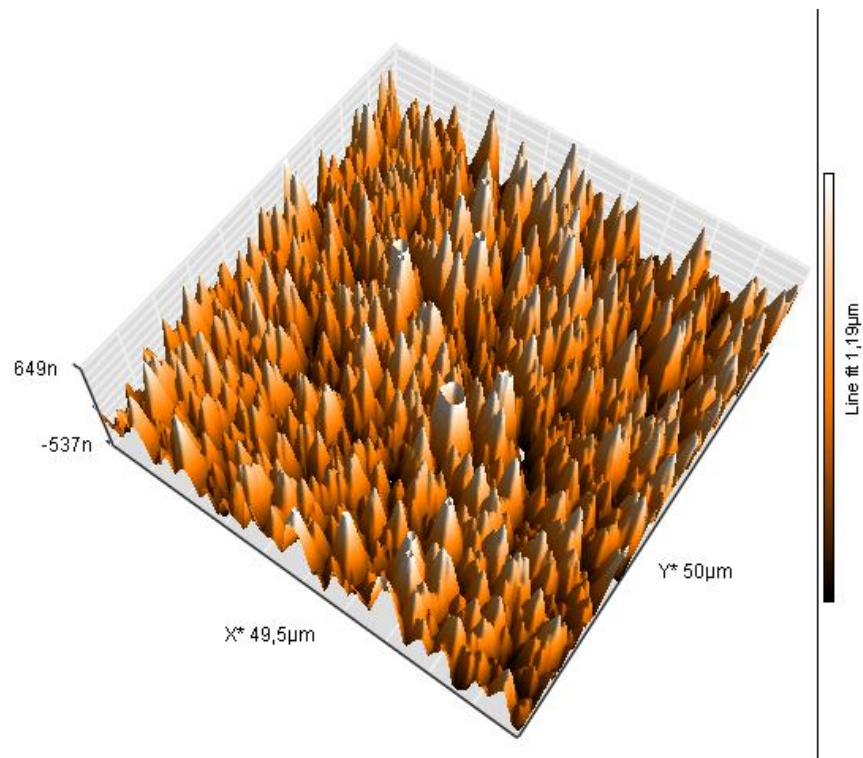
Jak bylo uvedeno dříve, leptání k emíkových wafer Si100 (nečisté strany) probíhalo pomocí standardního leptacího roztoku (KOH + isopropylalkohol + H₂O) ve dvou typech leptacích cel (cela I a cela II) za rozdílných teplotních spádů. V důsledku leptání za teplotního spádu, rozdílné výšky leptacího inidla a nehomogenit povrchového napětí neprobíhalo leptání stejně ve středu a na okrajích leptací cely. Proto byly vzorky skenovány především ve středu vyleptané plochy a u vybraných experimentů rovněž na okraji vyleptané plochy. Porovnáním výškových rozdílů v reliéfu míst uprostřed a na okraji vzorku lze hodnotit míru homogenity leptání v ploše vzorku, *Obr. 23 a 26*. V každém případě jsou místa na okraji vzorku vyleptána více než ta uprostřed. Míra homogenity je ovlivněna i procesními podmínkami. Rozdíly v homogenitě leptání jsou v určitém viditelné pouhým okem, viz *Obr. 19 a 20* (výrazné světlé mezikruží po obvodu leptané části), kvantifikace změny je ale možná pouze s použitím AFM.



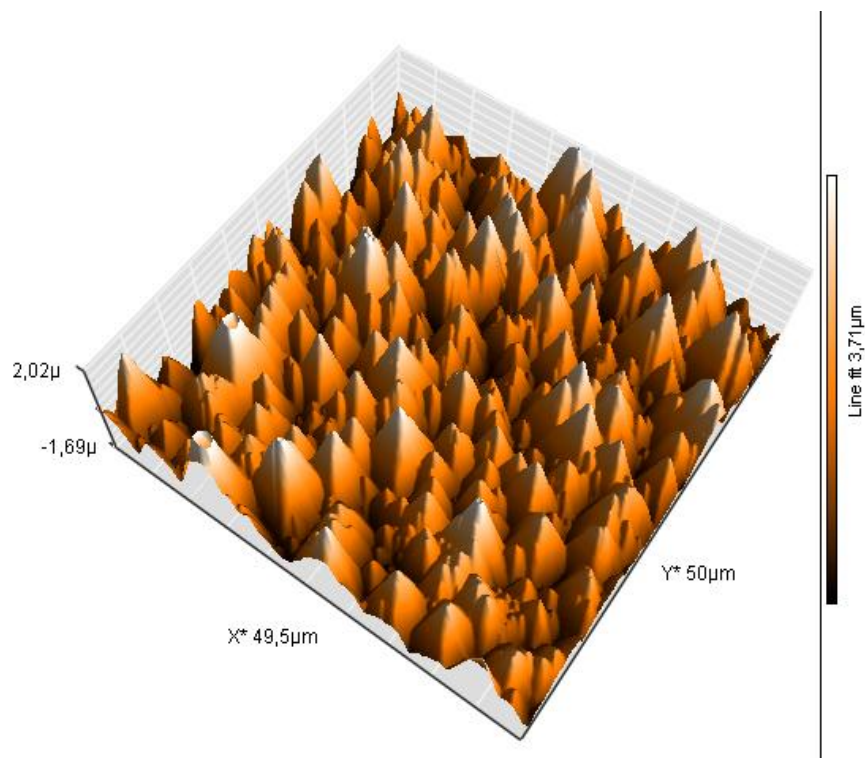
Obr. 23: *Střed leptané části vzorku v cele I p i teplot 50°C s teplotním gradientem 25°C .
Objem p sobícího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 35 minut*



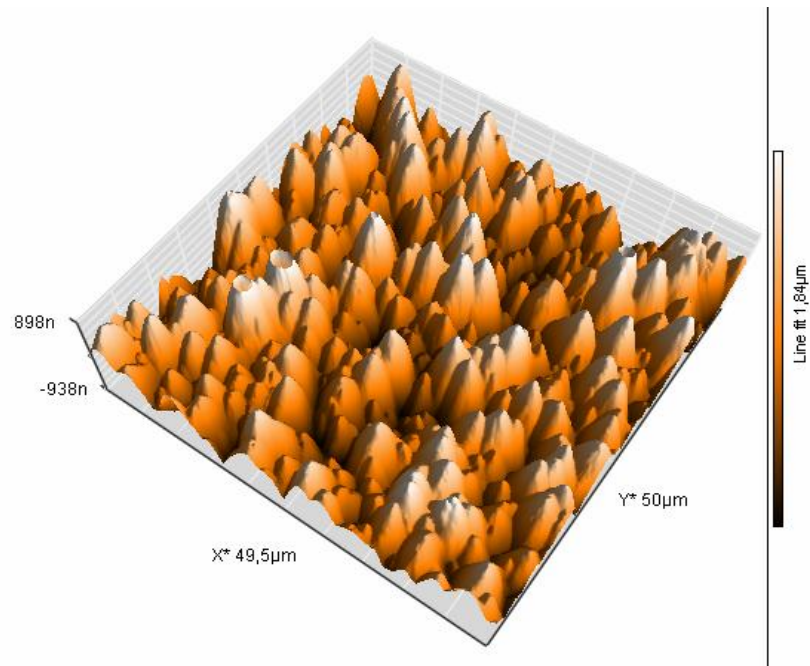
Obr. 24: *Okraj leptané části vzorku v cele I p i teplot 50°C s teplotním gradientem 25°C .
Objem p sobícího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 35 minut*



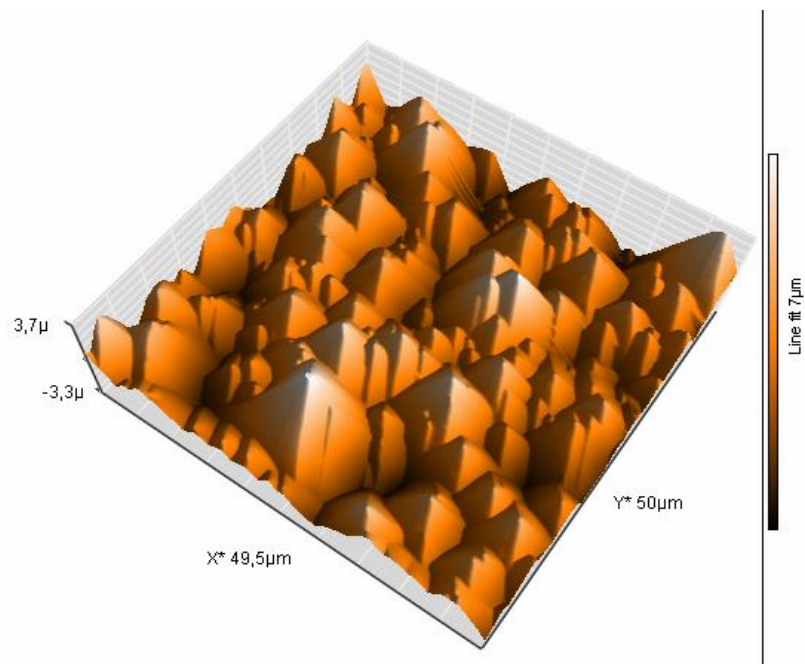
Obr. 25: *Střed leptané části vzorku v cele I při teplotě 50°C s teplotním gradientem 25°C. Objem pro sobíčího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 45 minut*



Obr. 26: *Okraj leptané části vzorku v cele I při teplotě 50°C s teplotním gradientem 25°C. Objem pro sobíčího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 45 minut*



Obr. 27: Střed leptané části vzorku v nově používané cele II (možné zbytky nečistot na povrchu PE) při teplotě 60°C s teplotním gradientem 30°C. Objem pro sobičího leptacího inidla byl 31 ml po dobu 75 minut

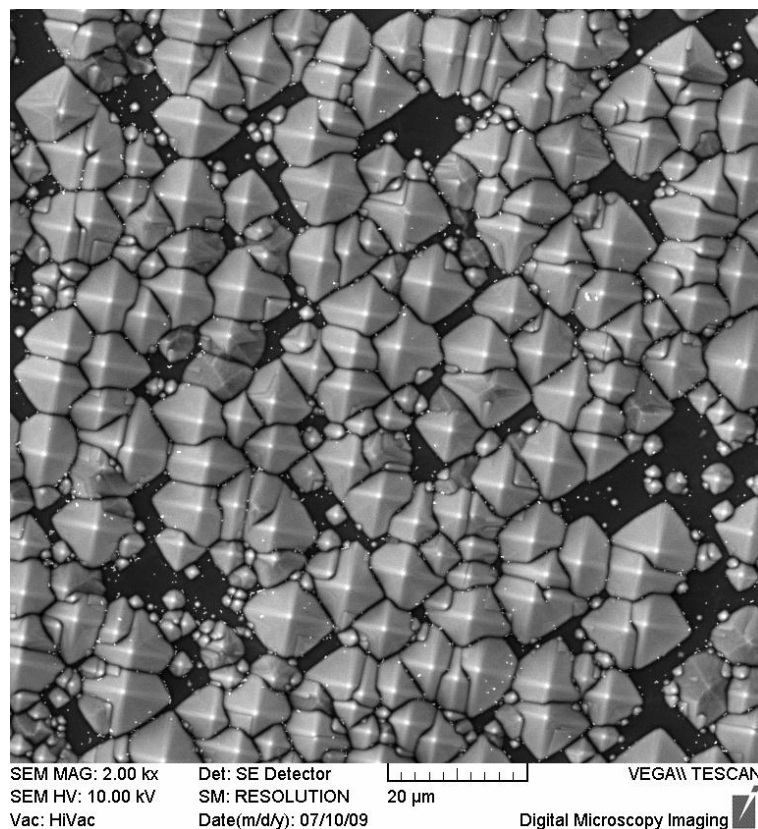


Obr. 28: Střed leptané části vzorku v cele II (před i-ťné působením H₂O₂ po dobu 30 minut před procesem leptání) při teplotě 60°C s teplotním gradientem 30°C. Objem pro sobičího leptacího inidla byl 31 ml po dobu 60 minut

V *Obr. 23 ó 26* lze sledovat mimo vlivu geometrie cely i p sobení procesních podmínek. Prodloužení doby leptání nemusí nutn vyústit v reliéf s v t-ími vý-kovými rozdíly. P i del-ím p sobení leptacího inidla m fle pravd podobn dojít k postupnému naru-ování jifl existujících pyramidálních struktur a snížení vý-kových rozdíl .

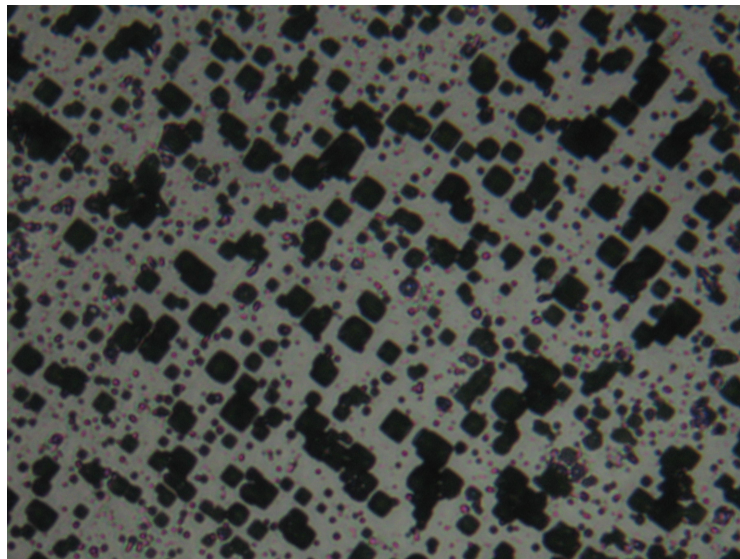
Celý proces modifikace je velmi citlivý na istotu poufítých chemikálií, istotu povrchu leptaného vzorku a ne istoty, které se do leptací lázn mohou dostat z leptací cely. To je demonstrováno na *Obr. 27* a *28*. Kontaminace materiálem leptací cely zp sobila retardaci celého procesu, takže ani po dlouhém ase modifikace nebylo dosaženo uspokojivých výsledk . Po p e ist ní vnit ního prostoru cely byla pozorována výrazná modifikace, dokonce v ase o 20 % krat-ím. Ostatní procesní parametry p itom z staly konstantní.

6.4 Povrchová topografie leptaných k emíkových wafer Si100 pomocí SEM



Obr. 29: Pyramidální struktura leptaného k emíkového waferu vyobrazená skenovacím elektronovým mikroskopem (vyhledávací experiment)

Pomocí SEM bylo prováděno prvotní hodnocení leptaných struktur na křemíkových waferech. Metoda je velmi vhodná pro zjištění a hloubku ostrosti, která je nesrovnatelně lepší než u optické mikroskopie, viz. **Obr. 30**. Pro kvantifikaci změn na povrchu je však vhodnější metoda AFM.



Obr. 30: *Struktura leptaného křemíkového waferu, pozorovaná optickým mikroskopem (vyhledávací experiment)*

ZÁV R

Práce se zabývá povrchovou morfologií materiálů a modifikacemi, které by mohly vést k materiálům se superhydrofobními vlastnostmi. Jako testovací materiál byly vybrány křemíkové wafery, běžně používané v elektrotechnickém průmyslu. Jejich povrch je téměř ideálně rovný, což bylo potvrzeno pozorováním pomocí AFM. Procesem anizotropního leptání byla provedena modifikace povrchu křemíkových waferů. Byl zjištěn výrazný vliv následujících parametrů na výsledek experimentu:

- objem leptacího činidla (použití leptací cely o vhodné velikosti),
- doba působení leptacího činidla,
- teplota a teplotní spád,
- čistota použitých chemikálií,
- čistota povrchu leptaných křemíkových waferů.

Morfologické změny byly vyhodnocovány metodami AFM, SEM, optickou mikroskopií a pomocí makrofotografie. Metoda SEM byla vyhodnocena jako velmi vhodná pro prvotní posouzení průběhu leptacího procesu. Metoda makrofotografie může poskytnout hrubou představu o homogenitě leptání v plošné vzorku. Pro detailní pozorování a zejména kvantifikaci výsledků je však nutno použít metodu AFM.

Poznatky získané v této práci budou použity pro přípravu dalších vzorků s definovanou morfologií, které budou dále chemicky modifikovány pro dosažení superhydrofobních vlastností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HUNTER, R. J., Introduction to modern colloid science. Oxford university press, New York 1994.
- [2] SHAW D. J., Introduction to colloid and surface chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford 1992.
- [3] PASHLEY, R. M., Karaman M. E.: Applied surface and colloid chemistry. John Wiley and Sons, Chichester 2004.
- [4] HIEMENZ, P. C., Principles of colloid and surface chemistry. Marcel Dekker, New York 1997.
- [5] HOLMBERG, K., Handbook of applied surface and colloid chemistry, Volume 1. John Wiley and Sons, Chichester 2002.
- [6] HOLMBERG K., Handbook of applied surface and colloid chemistry, Volume 2. John Wiley and Sons, Chichester 2002.
- [7] SCHWARTZ M., Smart materials. John Wiley and Sons, New York 2002.
- [8] RAAB M., Materiály a lovk. Encyklopedický d m, Praha 1999.
- [9] MEYERS M. A., CHEN P. Y., LIN A. Y., SEKI Y., Progress in Materials Science 53, 1 (2008).
- [10] MA M., HILL R. M., Current Opinion in Colloid and Interface Science 11, 193 (2006).
- [11] WU Y., SAITO N., NAE F. A., INOUE Y., TAKAI Y., Surface Science 600, 3710 (2006).
- [12] STOKLASA K., Makromolekulární chemie I., Univerzita Tomá-e Bati ve Zlín - FT 2005.
- [13] BOWER D. I., An introduction to polymer physics. Cambridge university press, New York 2002.
- [14] HUONG, D. M., DRECHSLER, M., MÖLLER, M., CANTOW, H. J., Electron Spectroscopic Imaging of Polyethylene Shish Kebabs in Situ. J.Microsc. 166, 317-328, 1992.
- [15] WIKIPEDIE: Lotus effect. Internetová encyklopedie. [Cit. 2011-03-15]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Lotus_effect>.
- [16] RAFAJOVÁ, M., Samo-organizace biopolymer na fázových rozhráních. Diplomová práce, Univerzita Tomá-e Bati ve Zlín , 2010.

- [17] POFIGAJ A., CHOVANEC D., KURJATKO S., BABIAK M., *Struktúra a vlastnosti dreva*. Príroda, Bratislava 1997.
- [18] TĚLZINGEROVÁ J., GANDELOVÁ L., *Stavba dřeva*. Vysoká škola zemědělská v Brně, 1994.
- [19] KOSTERNÍ SYSTÉM: Struktura kosti. [Cit. 2011-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://kosternisystem.ic.cz/indexstrukturakosti.html>>.
- [20] HUANG, I., *Biomimetics: Design by Nature* [online]., [Cit. 2010-05-20].
- [21] MARMUR, A., The Lotus Effect: Super Hydrophobicity and Metastability, *Langmuir*, 2004, 20 (9), 3517-3519.
- [22] QUÉRÉ, D., Wetting and Roughness, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2008.38: 71-99.
- [23] SUN, T., FENG, L., GAO, X., JIANG, L., Bioinspired Surfaces with Special Wettability. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 38, p. 644 ó 652, 2005.
- [24] SU, Y., JI, B., ZHANG, K., GAO, H., HUANG, Y., HWANG, K., Nano to Micro Structural Hierarchy is Curical for Stable Superhydrophobic and Water-Repellent Surfaces. *Langmuir*, Vol. 26, p. 4984 ó 4989, 2010.
- [25] 21. STOLETÍ: Pavoučí vlákna. Internetový časopis [Cit. 2011-03-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.21stoleti.cz/>>.
- [26] BATES, S. P., *Silicon Wafer Processing*. Applied Materials, pdf 2000. [Cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <http://iisme.org/etp/Silicon_Wafer_Processing.pdf>.
- [27] LORENC, M., TĚK, J., VÁLEK, L., *Technologie výroby monokrystalické emíky Czochralskího metodou*. ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC, pdf [Cit. 2011-05-01]. Dostupný z WWW: <http://silicon.euweb.cz/LORENC_CZSi.pdf>.
- [28] HLUCHÝ, M., *Strojírenská technologie*. SNTL, 1969.
- [29] ROACH, P., SHIRTCLIFFE, N. J., NEWTON, M. N., Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, Vol. 4, p. 224 - 240, 2008.
- [30] SEIDEL, H., CSEPREGI, L., HEUBERGER, A., BAUMGÄRTEL, H., Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, 1990.
- [31] XIU, Y., YHU, L., HESS, D. W., WONG, C. P., Hierarchical Silicon Etched Structures for Controlled Hydrophobicity/Superhydrophobicity. *Nano Letters*, Vol. 7, p. 3388 - 3393, 2007.

- [32] ZUBEL, I., BARYCKA, I., KOTOWSKA, K., KRAMKOWSKA, M., Silicon anisotropic etching in 54hemic solutions IV The effect of organic and inorganic agents on silicon anisotropic etching process. *Sensors and Actuators A*, Vol. 87, p. 163 ó 171, 2001.
- [33] SINGH, P. K., KUMAR, R., LAL, M., SINGH, S. N., DAS, B. K., Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 70, p. 103 - 113, 2001.
- [34] OPTICKÉ MIKROSKOPY: Optická mikroskopie.pdf [Cit. 2011-03-15]. Dostupný z WWW: <http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/04_opticke_mikroskopy.pdf>.
- [35] KARLÍK, M., Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiál , pdf. VÚT Praha ó Katedra materiál , 2006. Dostupný z WWW: <http://rumcajs.fjfi.cvut.cz/fyzport/FT/2004/Difrakce/05_Karlik_CsCAsFyz_manu.pdf>
- [36] URITMZ., HORSKÁ, I., DOLNÝ, A., DROZD, P., JURA KA, P.J., NEBESÁ OVÁ, J., ^{TEV} ÍK, J., Moderní zobrazovací metody v biologii, OUP F, pdf, 2010. Dostupný z WWW: <http://petr.juracka.eu/user_files/skripta/ZOBME_Juracka_Nebesarova_SEM.pdf>
- [37] NANOSURF: The Nanosurf easyScan 2. Výrobce. [Cit. 2011-05-15]. Dostupný z WWW: < <http://www.nanosurf.com/index.cfm?&content=0402>>.
- [38] DERRICK, O. N., O. O. ESIO, ET AL, Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate, AcademicDirect, 2007.
- [39] LIU, Y., L. MU, et al., Controlled switchable surface. *Chemistry-a European Journal* 11(9): 2622-2631, 2005.
- [40] KENANAKIS, G., E. STRATAKIS, et al., Light-induced reversible hydrophilicity of ZnO structures grown by aqueous chemical growth. *Applied Surface Science* 254(18): 5695-5699, (2008).
- [41] KULINICH, S. A., FARYANEH, M., Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers. *Surface Science*, Vol. 573, p. 379 - 390, 2004.
- [42] CENTER OF MICRONANOTECHNOLOGY: Projekt Microshutters⁶ Colibrys S.A. , Neuchâtel, CH., [Cit. 2011-05-05]. Dostupný z WWW:<<http://cmi.epfl.ch/>>.
- [43] SHARK SKIN COATING: firalo í k fle. [Cit. 2011-02-18]. Dostupný z WWW: <<http://www.sharkskincoating.com/news.asp?newsid=234>>.
- [44] ALIBABA: Silicon ingot. E-shop. [Cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: <http://www.alibaba.com/product-free/11996682/Silicon_Ingot.html>.

-
- [45] WIKIPEDIE: K emík. Internetová encyklopedie. [Cit. 2011-04-20]. Dostupný z WWW: < http://cs.wikipedia.org/wiki/K_emík>.
- [46] WIKIPEDIE: Mikroskopie atomárních sil. Internetová encyklopedie. [Cit. 2011-05-10]. Dostupný z WWW: < <http://cs.wikipedia.org/wiki/AFM>>.
- [47] SPENCE, A., Basic human anatomy. Benjamin/Cummings 3rd ed. Redwood City, Calif., 1990. ISBN 0805388605.
- [48] BUSHAN B., JUNG CH. Y., Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science Vol. 56, p. 1-108, 2011.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | | |
|---------------|----------------------|---|
| θ | [°] | Kontaktní úhel. |
| γ | [N m ⁻¹] | Povrchové napětí |
| γ_{SL} | [N m ⁻¹] | Povrchové napětí na rozhraní pevná látka o kapalina |
| γ_{SG} | [N m ⁻¹] | Povrchové napětí na rozhraní pevná látka o plyn |
| γ_{LG} | [N m ⁻¹] | Povrchové napětí na rozhraní kapalina o plyn |
| V | [ml] | objem leptacího nádrže |
| t | [min] | čas leptání |
| T | [°C] | maximální teplota |
| dT | [°C] | velikost teplotního spádu vzhledem k T |
| iPAL | | isopropylalkohol |
| HF | | Kyselina fluorovodíková |
| SEM | | Skenovací elektronová mikroskopie |
| REM | | Rastrovací elektronová mikroskopie |
| EELS | | Electron energy loss spectroscopy |
| RTG | | Rentgen |
| AFM | | Atomic force microscopy |
| UHMW PE | | Ultra high molecular weight polyethylene (polyetylen o vysoké molekulové hmotnosti) |
| MW | | Molecular weight (molekulová hmotnost) |
| mM | | milimolární |

SEZNAM OBRÁZK

| | | |
|-----------------|---|----|
| Obr. 1: | <i>Lamelární monokrystal</i> | 13 |
| Obr. 2: | <i>Krystalická a amorfní struktura</i> | 14 |
| Obr. 3: | <i>T_{TY}-kebab polyethylenu a obrázek po řízení elektronovou spektroskopií</i> | 15 |
| Obr. 4: | <i>T_{TY}-kebab. Morfologie vyrobená mícháním 5% roztoku polyethylenu</i> | 15 |
| Obr. 5: | <i>Prostorové znázornění anatomické stavby jehli natého d eva</i> | 17 |
| Obr. 6: | <i>Struktura kosti</i> | 18 |
| Obr. 7: | <i>Plakoidní úpiny tvořící křivku</i> | 19 |
| Obr. 8: | <i>a) Samočištění efekt lotosového listu a umělé povrchy b) Tvar kapky vody na různých strukturovaných površích</i> | 20 |
| Obr. 9: | <i>Czochralského metoda</i> | 22 |
| Obr. 10: | <i>Ukázka hotového ingotu</i> | 23 |
| Obr. 11: | <i>Označení waferu zářezem</i> | 23 |
| Obr. 12: | <i>Anizotropní leptání tenké křemíkové vrstvy</i> | 26 |
| Obr. 13: | <i>Schéma signálů vznikajících v mikroskopu</i> | 28 |
| Obr. 14: | <i>Kontaktní úhel na rozhraní pevná látka a plyn a kapalina a plyn</i> | 30 |
| Obr. 15: | <i>Kontaktní úhel vlivem působení povrchového napětí na rozhraních</i> | 31 |
| Obr. 16: | <i>Leptací cela s teplotním gradientem</i> | 36 |
| Obr. 17: | <i>AFM pracující ve statickém módu, Nanosurf easyScan2</i> | 38 |

| | | |
|-----------------|---|----|
| Obr. 18: | <i>Princip statického módu AFM</i> | 38 |
| Obr. 19: | <i>Vzorek leptaný 50% KOH v teplotním spádu 30°C po dobu 35 minut se zvýšeným obsahem iPAL (10ml)</i> | 39 |
| Obr. 20: | <i>Vzorek leptaný 50% KOH v teplotním spádu 30°C po dobu 35 minut se sníženým obsahem iPAL (5ml)</i> | 40 |
| Obr. 21: | <i>Obrázek povrchové topografie ležné strany k emíkového waferu Si100 získaný pomocí AFM</i> | 41 |
| Obr. 22: | <i>Obrázek povrchové topografie neležné strany k emíkového waferu Si100 získaný pomocí AFM</i> | 42 |
| Obr. 23: | <i>Střed leptané části vzorku v cele I při teplotě 50°C s teplotním gradientem 25°C. Objem p sobícího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 35 minut</i> | 43 |
| Obr. 24: | <i>Okraj leptané části vzorku v cele I při teplotě 50°C s teplotním gradientem 25°C. Objem p sobícího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 35 minut</i> | 43 |
| Obr. 25: | <i>Střed leptané části vzorku v cele I při teplotě 50°C s teplotním gradientem 25°C. Objem p sobícího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 45 minut</i> | 44 |
| Obr. 26: | <i>Okraj leptané části vzorku v cele I při teplotě 50°C s teplotním gradientem 25°C. Objem p sobícího leptacího inidla byl 5 ml po dobu 45 minut</i> | 44 |
| Obr. 27: | <i>Střed leptané části vzorku v nově používané cele II (možná zbytky neistoty na povrchu PE) při teplotě 60°C s teplotním gradientem 30°C. Objem p sobícího leptacího inidla byl 31 ml po dobu 75 minut</i> | 45 |
| Obr. 28: | <i>Střed leptané části vzorku v cele II (před ležnou sobením H₂O₂ po dobu 30 minut před procesem leptání) při</i> | 45 |

*teplot 60°C s teplotním gradientem 30°C. Objem
p sobícího leptacího inidla byl 31 ml po dobu 60
minut*

- Obr. 29:** *Pyramidální struktura leptaného k emíkového waferu
vyobrazená skenovacím elektronovým mikroskopem
(vyhledávací experiment)* 46
- Obr. 30:** *Struktura leptaného k emíkového waferu, pozorovaná
optickým mikroskopem (vyhledávací experiment)* 47