

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Marta Nikić:
Strukturiranje parilena C za primjenu u bioelektronici

Zagreb, 2020.

Ovaj rad izrađen je u Grupi za opto-bioelektroniku na Zavodu za eksperimentalnu fiziku Fizičkog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i u Laboratoriju za organsku elektroniku, Odjel za znanost i tehnologiju Sveučilišta u Linköpingu, Norrköping, Švedska pod mentorstvom doc. dr. sc. Vedrana Đereka i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2019./2020.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKA POZADINA	3
2.1. Fotokondenzator	3
2.2. Princip rada fotokondenzatora	5
3. HIPOTEZA	6
4. EKSPERIMENTALNI DIO – MATERIJALI I METODE	9
4.1. Silicijski kalup	9
4.1.1 Silicij i silicijske pločice	10
4.1.2. Čišćenje silicijskih pločica	11
4.1.3. Nanošenje silicijevog nitrida na silicijske pločice	12
4.1.4. Fotolitografija	14
4.1.5. Reaktivno ionsko jetkanje – RIE	22
4.1.6. Mokro kemijsko jetkanje	24
4.1.7. Silanizacija	28
4.2. Izrada fotokondenzatora	30
4.2.1. CVD depozicija parilena C	30
4.2.2. Depozicija PDMS-a	32
4.2.3. Odvajanje parilena i PDMS-a od silicijskog kalupa	33
4.2.4. Fizikalna depozicija parom zlata	33
4.2.5. Fizikalna depozicija parom organskih poluvodiča	35
5. MJERENJA I REZULTATI MJERENJA	39
5.1. Eksperimentalni postav	39
5.2. Rezultati mjerenja	41
5.2.1 Ovisnost signala i normiranog signala fotostruje u vremenu	41
5.2.2. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje I_M	44

6. DISKUSIJA REZULTATA	49
6.1. Ovisnost signala i normiranog signala fotostruje u vremenu	49
6.2. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje IM	49
6.2.1. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o A_{eff}	49
6.2.2. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o N	50
6.2.3. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o A_{eff} i N	50
7. ZAKLJUČAK	51
8. ZAHVALE	52
LITERATURA	53
SAŽETAK	57
SUMMARY	58

1. UVOD

Lokalna i sigurna stimulacija neurona važna je za mnoga znanstvena istraživanja te je bitna u razvijanju boljih terapija bolesnika s oštećenim živcima i neuralnih proteza poput umjetnih mrežnica ili umjetnih udova [1]. Međutim, prilikom implantacije stranog uređaja u tijelo dolazi do imunološke reakcije. Nju karakterizira upala popraćena učahurivanjem okolnog tkiva što rezultira enkapsulacijom implantanta i fibrozom tkiva što može dovesti do nemogućnosti rada implantanta zbog nemogućnosti interakcija s tkivom [2].

Zbog toga je bitno prilagoditi uređaje kako bi se pojava imunoloških reakcija minimizirala. Tako se na primjer korištenjem uređaja koji mogu stimulirati živce uz pomoć svjetlosnih impulsa eliminira potrebu za žicama koje povezuju uređaj s izvorima napajanja ili mjernim instrumentima izvan organizma zbog čega takvi uređaji postaju poželjniji zbog svoje manje invazivnosti. Elektronički elementi koji omogućavaju interakciju svjetlosti s živim tkivom nazivaju se bio-optoelektronički elementi [3].

Također, ne smije se olako shvatiti izbor materijala za implantate. Postoje optoelektronički elementi za stimulaciju živaca svjetlošću koji su temeljeni na siliciju koji iz više razloga kao materijal nije prikladan za umetanje u živi organizam. Silicij kemijski reagira s biološkim mokrim okruženjem zbog čega bi ga se trebalo prije svega obložiti zaštitnom enkapsulacijom [4]. Također, ima relativno mali apsorpcijski koeficijent, pa je potrebna debljina od desetak do stotinjak mikrometara silicija kako bi se efikasno apsorbirala svjetlost čime se nameće relativno velika najmanja granica za veličinu uređaja. Možda bi to bio i zanemariv problem kada silicij ne bi bio tvrd i krto materijal time povećavajući vjerojatnost za oštećivanje okolnog mekog i osjetljivog tkiva [5]. Idealno, uređaj mora biti biokompatibilan i stabilan u živom organizmu. Također, smanjivanjem njegove krutosti, smanjuje se mogućnost oštećivanja okolnog mekog tkiva te se ublažava pojava imunološke reakcije u živom organizmu [6].

Zahvaljujući napretcima u istraživanjima biokompatibilnih materijala, pojedini polimeri pokazali su se mogućim kandidatima za substrate ili fleksibilne neuralne elektrode, poput poliimida ili parilena C, dok određeni organski pigmenti mogu poslužiti kao poluvodički materijali optoelektroničkog elementa, poput poli(3,4-etilendioksitiofena), ili skraćeno PEDOT, bezmetalnog ftalocijanina (H_2Pc) ili N,N'-dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarboksilnog diimida, ili skraćeno PTCDI [7].

Na Sveučilištu u Linkopingu (LiU), u grupi "Organski nanokristali" koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku (LOE), uspješno je razvijen biokompatibilan optoelektronički uređaj namijenjen za neuralnu stimulaciju koji radi na principu organskog elektrolitskog fotokondenzatora [8].

Fotokondenzator se sastoji od 3 tanka planarna sloja, metala i p-n poluvodičkih organskih nanokristala, koja su zajedno debela 70 nm. Kada se fotokondenzator obasja svjetlošću u fiziološkoj otopini, dolazi do njegovog nabijanja. Novonastale lokalno inducirane struje su dovoljno velike da električki stimuliraju neurone s po zdravlje sigurnim intenzitetima svjetlosti valne duljine 660 nm. Funkcionalni dio fotokondenzatora čine navedena tri sloja, ali osim njih nužan je i substrat na kojima se slojevi nalaze. Njegova uloga je davanje oblika i stabilnosti fotokondenzatoru.

Jedna od mogućnosti je koristiti parilen C kao substrat za navedeni fotokondenzator.

Parilen C je kemijski stabilan, biokompatibilan i fleksibilan polimer koji se koristi u mnoge svrhe u medicini, od enkapsulacije implantanata i elektronskih krugova [9] do uloge substrata kod uređaja za neuralnu stimulaciju ili kod implantanata predviđenih za mrežnice i mozak [6]. Tu činjenicu ponajviše duguje svojoj dobroj biokompatibilnosti i biostabilnosti. Također, parilen C se može proizvesti u tankim filmovima unapređujući time proceduru implantacije smanjivanjem mogućnosti oštećivanja živaca prilikom i nakon implantacije.

Osim parametara materijala od kojih optoelektronički elementi mogu biti napravljeni, ne smije se zanemariti i mogućnost strukturiranja istog. Riječ strukturiranje označava preoblikovanje elementa na način da umjesto u potpunosti planarne površine ima uzorak ponavljajućih geometrijskih tijela na površini, poput polusfera ili piramidnih struktura. Strukturirane površine mogu značajno poboljšati adheziju biokompatibilnih materijala na tkivo [10] ili mogu utjecati na ponašanje svjetlosti koja upada na nju [11], što posljedično može utjecati na rad bio-optoelektroničkog elementa.

Cilj ovog rada bio je ispitati koliko je parilen C prilagodljiv za strukturiranje, može li se takav pripremiti i koristiti kao substrat za bioelektroničke elemente te poboljšava li se na taj način rad optoelektroničkog elementa. U sklopu rada, izrađen je protokol za novi način strukturiranja parilena C u mrežu jednako razmaknutih pravilnih četverostranih piramida koji bi se koristio kao substrat u bioelektroničkim uređajima. Kao demonstracijski opto-bioelektronički uređaj, izrađen je modificirani strukturirani fotokondenzator, uz korištenje strukturiranog parilena C kao substrata te je uspoređen s istim elementom izrađenim na planarnom substratu parilena C.

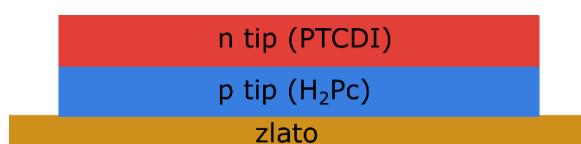
2. TEORIJSKA POZADINA

U ovom poglavlju, naveden je kvantitativni opis i rad planarnog fotokondenzatora kojim se ispitivao učinak strukturiranja njegovog substrata izrađenog od parilena C na njegov rad te je predstavljena moguća hipoteza učinka strukturiranja fotokondenzatora na promjenu njegovog rada.

2.1. Fotokondenzator

Dizajn fotokondenzatora korištenog u ovom radu napravljen je na Sveučilištu u Linkopingu (LiU), u grupi pod imenom Organski nanokristali koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku (LOE) u kampusu u Norrkopingu. Njime je uspješno postignuta stimulacija u neurona mrežnice [8] i stanicama oocita vrste *Xenopus laevis* [12] čime je neosporno dokazana mogućnost primjene takvog uređaja. Fotokondenzatori izrađeni na podlozi parilena C uspješno su implantirani u modelu laboratorijskog štakora, te su pokazali kroničnu efikasnost i stabilnost pri optoelektroničkoj stimulaciji ishijatičnog živca štakora [13]

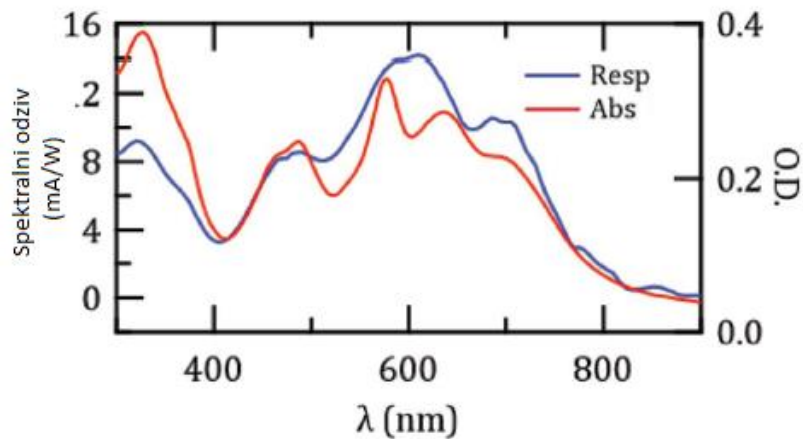
Sam fotokondenzator (slika 1) se sastoji od 3 tanka sloja materijala, vodljivog polimera ili metala i P-N dvosloja poluvodičkih organskih nanokristala. Ne zahtijeva žice ili vanjsko napajanje i stabilan je u fiziološkim uvjetima. Poluvodički slojevi su izrađeni od komercijalnih i netoksičnih organskih pigmentata jednostavnim evaporacijskim tehnikama.



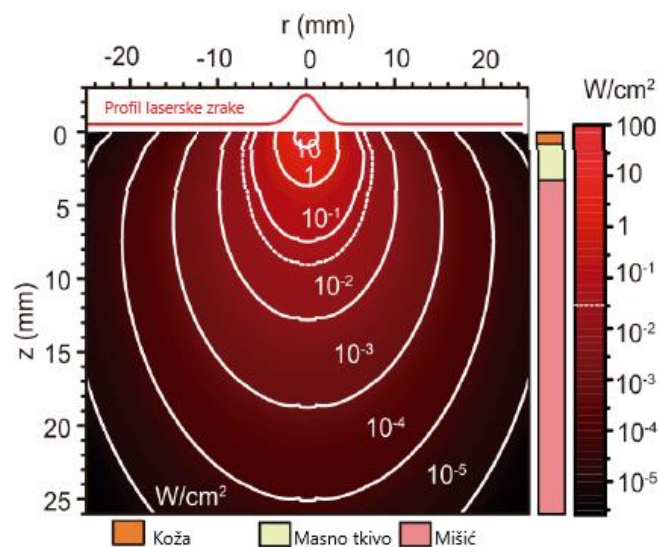
Slika 1. Shema fotokondenzatora korištenog u radu

Više čimbenika motiviralo je korištenje organskih poluvodiča, osim već navedene biokompatibilnosti. Organske konjugirane molekule su jako dobri apsorberi svjetlosti. Zbog toga njihov nanometarski tanki element apsorbira jednaku količinu svjetlosti koju bi apsorbirao deseterostruko deblji komad silicija. Ovo svojstvo omogućuje izradu tankih i manje mehanički invazivnih elementa. Specifična kombinacija materijala koja se koristila u ovom radu je zlato, bezmetalni ftalocijanin ili skraćeno H₂Pc koji ima ulogu p-tipa poluvodiča i N,N' -dimetilperilen-3,4:9,10-tetrakarboksilni diimida ili skraćeno PTCDI koji ima ulogu n-tipa poluvodiča. H₂Pc i PTCDI su fotoosjetljivi u za tkivo prozirnim valnim duljinama od 630 do 660 nm što je nužno za stimulaciju živaca koji su na dubini većoj do par

milimetara ispod kože [14], [8]. Na slici 2 prikazan je spektralni odziv fotostruje navedenog fotokondenzatora i optičke apsorpcije p-n sloja u ovisnosti o valnoj duljini svjetlosti u vidljivom dijelu spektra, gdje se može uočiti bliska korelacija između navedenih, dok slika 3 prikazuje numeričku simulaciju dosega crvene svjetlosti valne duljine 638 nm laserske diode jakosti 700 mW, koja je relativno bliska valnoj duljini od 660 nm korištene u ovom rad, kroz slojeve tkiva štakora. Intenzitet svjetlosti od desetak mWcm^{-2} nužan za stimulaciju živca preko fotokondenzatora ostvaruje se do 1 cm dubine u tkivo [13].



Slika 2. Spektralni odziv fotokondenzatora /plava linija) i optička apsorpcija p-n spoja. Slika preuzeta iz rada [8] i prilagođena

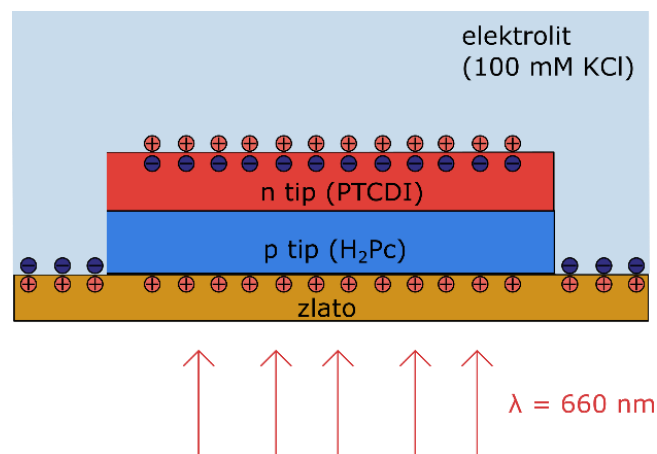


Slika 3. Doseg crvene svjetlosti od 638 nm iz lasera jakosti 700 mWcm^{-2} kroz slojeve tkiva štakora. Slika preuzeta iz rada [13] i prilagođena

P-N konfiguracija (gledano od sloja najdaljeg stanici prema sloju najbližeg stanici) korištena je iz razloga jer omogućava depolarizaciju biološke membrane u blizini što čini jedan od glavnih koraka prilikom nastanka živčanih signala za što je uređaj i namijenjen.

2.2. Princip rada fotokondenzatora

Prilikom osvjetljivanja fotokondenzatora u elektrolitu dolazi do njegovog nabijanja. Elektroni se akumuliraju u n-tipu poluvodiča, a fotogenerirane šupljine prelaze u metalni sloj fotokondenzatora čime dolazi do pojave električnog dvosloja na oba spomenuta sučelja uređaja s elektrolitom (slika 4). Navedeni stacionarni naboji ne mogu polarizirati staničnu membranu; Debyeova duljina (udaljenost na koju električno polje prodire u elektrolitu) je puno manja (reda nm) od udaljenosti stanice od fotokondenzatora (oko 100 nm), pa stanice ne može osjetiti ove naboje. Međutim zbog tranzijentnih struja tijekom nabijanja (i izbijanja) fotokondenzatora može doći do promjene membranskog potencijala stanice u blizini, pa čak i stimulacije akcijskog potencijala u živčanim stanicama.



Slika 4. Nabijanje fotokondenzatora i stvaranje dvostrukog električnog dvosloja njegovim osvjetljavanjem

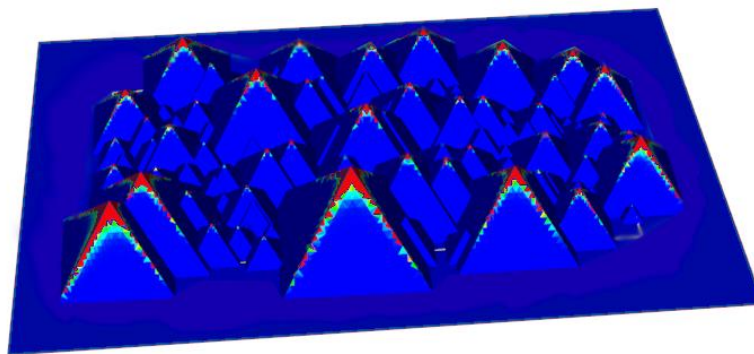
3. HIPOTEZA

Prilikom prelaska fotokondenzatora iz planarnog u piramidalno strukturirani dizajn moguće fizikalno bitne veličine koje su se promijenile i koje mogu utjecati na svojstva optoelektričnog elementa su efektivna površina fotokondenzatora i prisutnost oštih izdignutih vrhova, odnosno piramida.

S većom aktivnom površinom fotokondenzatora, prisutna je veća količina materijala tj. naboja koji čini struju prilikom nabijanja fotokondenzatora zbog čega gradijent potencijala u elektrolitu koji polarizira stanicu biva veći imajući time i veći učinak na okolno biološko tkivo. Navedena tvrdnja slijedi iz Ohmov zakona; $J = \sigma \cdot E = -\sigma \cdot \nabla V$; koji ukazuje da postojanjem gradijenta potencijala u vodiču, imamo i struju i obrnuto te da su međusobno proporcionalni preko koeficijenta vodljivosti.

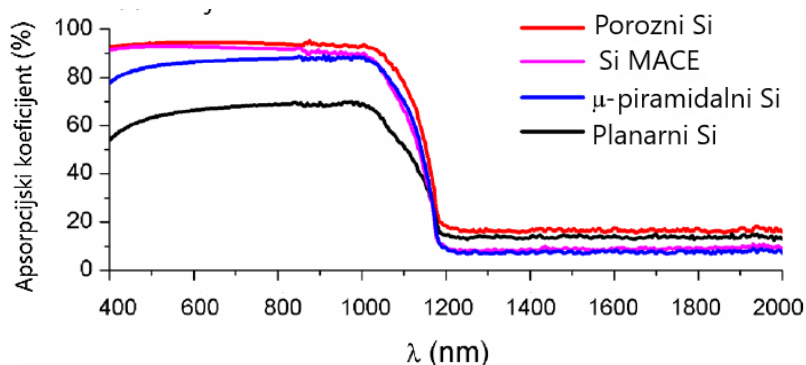
Promjenom oblika površine fotokondenzatora iz planarne u piramidalnu također se dosljedno mijenja i oblik električnog polja koje nastaje kako se fotokondenzator nabija i koji je zapravo fizikalno zaslužan za privlačenje nabijenih iona iz elektrolita površini fotokondenzatora. U literaturi se mogu naći zabilježene promjene parametara, poput gustoće Fowler-Nordheim struje tuneliranja, prilikom strukturiranja vodljivih materijala mikropiramidama, a koje jako ovise o lokalnom električnom polju (slika 5). Također, dokazano je da 3D strukturirani substrat uz isti primijenjeni potencijal omogućava do dva reda veličine veću gustoću struje u usporedbi s ravnim substratom [15].

Za razliku od planarnog fotokondenzatora koje ima, ako zanemarimo njegove rubove, homogeno električno polje, piramidalno strukturirani fotokondenzator će imati veću akumulaciju naboja i veće tranzijentne struje lokalizirane na vrhu piramide, a posljedično tome i pojačanje električnog polja kod i oko vrha piramide na piramidalno strukturiranom fotokondenzatoru. Razlog tome je činjenica da nabijeni slojevi fotokondenzatora čine ekvipotencijalnu ploha koja može biti ekvipotencijalna jedino nehomogenom raspodjelom naboja gdje je više naboja pri vrhu piramide, a manje na donjim dijelovima njenih bridova i ravnim dijelovima fotokondenzatora. Navedena promjena oblika električnog polja moguće može utjecati na postignuti gradijent potencijala i tranzijentne struje unutar cijelog elektrolita, a sukladno s time i na odziv biološke stanice u blizini.



Slika 5. Ilustracija oblikom definirane funkcionalnosti na primjeru modela Fowler-Nordheim tuneliranja s površine električki vodljivih mikropiramida u vakuumu. Bojama je prikazana gustoća Fowler-Nordheim struje tuneliranja, koja jako ovisi o lokalnom električnom polju. Slika preuzeta iz rada [15]

Također, dokazano je da piramidalno strukturirana površina substrata može značajno pridonijeti zatočenju svjetlosti koja upada na njega [16], dajući time mogućnost za maksimizaciju efikasnosti fotovoltaičkih uređaja, kod kojih se piramidalno strukturiranje već godinama koristi [17]. Iz slike 6 može se iščitati kako je različitim metodama strukturiranja silicija moguće povećati njegov apsorpcijski koeficijent u usporedbi s planarnim silicijem.

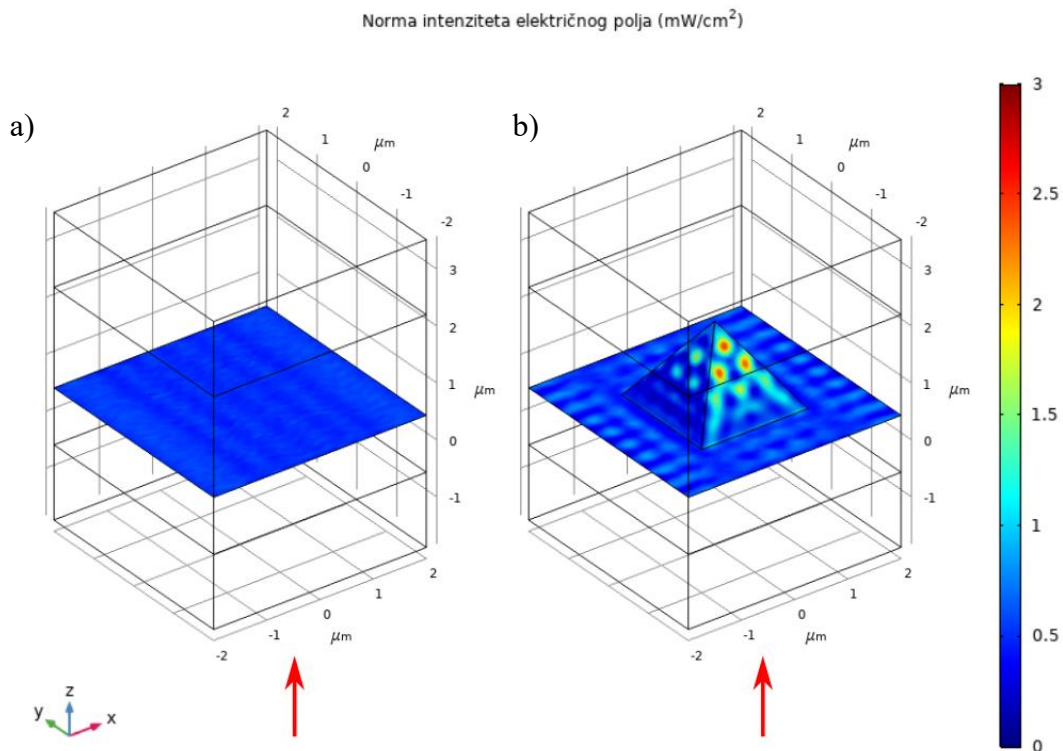


Slika 6. Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta o valnoj duljini za planarni Si, porozni Si mikropiramidalni Si i metalno potpomognuto kemijski izjetkani porozni Si ili skraćeno Si MACE.

Slika preuzeta iz [16] i prilagođena

Trodimenzionalni numerički model širenja svjetlosti napravljen uz pomoć programskog paketa Comsol Multiphysics 5.4 i prikazan na slici 7 ukazuje da je raspodjela iradijancije monokromatskog ravnog vala svjetlosti pri upadu na ravni i piramidalno strukturirani tanki sloj vodljivog materijala različita. Učinak zatočenja svjetlosti zbog višestrukih refleksija i konstruktivne interferencije svjetlosti

u slučaju piramidalno strukturiranog tankog sloja zlata dovode do mjestimičnog višestrukog pojačanja transmitirane svjetlosti i ukupnog pojačanja transmitirane svjetlosti od 35% [54].



Slika 7. Raspodjela iradijancije monokromatskog ravnog vala svjetlosti ($\lambda=650\text{nm}$) izvorne iradijancije $3,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ pri upadu na a) ravan i b) piramidalno strukturirani ($D=2 \text{ um}$, $S=2 \text{ um}$) sloj zlata debljine 11 nm [54]

Zbog svega navedenog, moguće je pretpostaviti da bi i na efikasnost optoelektroničkog elementa utjecalo njegovo strukturiranje uz pomoć uspravnih piramida zbog pojave značajnijeg zatočenja svjetlosti za isti upadni intenzitet svjetlosti.

4. EKSPERIMENTALNI DIO – MATERIJALI I METODE

U ovom poglavlju predstaviti ću glavne karakteristike svih korištenih materijala, navesti korištene eksperimentalne metode te njihov princip rada. Također ću za svaku metodu navesti korištene parametre tijekom procesa izrade.

Za 3D strukturiranje parilena C potrebno je pripremiti kalup koji će oblikovati parilen C u mrežu jednako udaljenih pravilnih četverostranih piramida te će nakon njegova oblikovanja on biti uklonjen s kalupa čime će biti upotpunosti spreman za korištenje kao substrat za bioelektroničke uređaje.

Nakon uspješnog strukturiranja parilena C i njegovog uklanjanja s kalupa, izrađen je strukturirani fotokondenzator te su napravljena osnovna mjerenja njegovog odziva na svjetlost.

4.1. Silicijski kalup

Kalup za oblikovanje parilena C u 3D strukturu napravljen je koristeći komercijalno dostupnu pločicu silicija promjera 10 cm. Silicijski kalup izrađen je u čistoj sobi klase 1000. Karakteristika čistih prostorija jest da je maksimalan broj čestica dimenzija većih od 0,5 μm u jednoj kubnoj stopi zraka manji od 1000 [18]

Izrada silicijskog kalupa može se podijeliti na 7 koraka. Oni su:

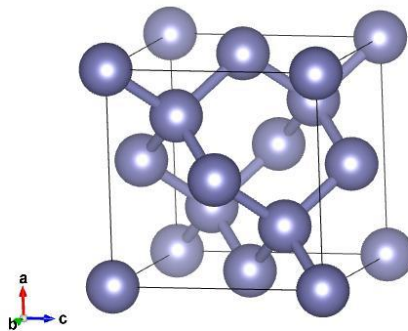
1. nanošenje tankog sloja silicijevog nitrida na silicijske pločice
2. postupak fotolitografije
3. jetkanje plazmom određenih dijelova silicijevog nitrida na silicijskim pločicama
4. uklanjanje fotoosjetljivog filma, materijala nanešenog prilikom fotolitografije
5. mokro jetkanje silicija
6. uklanjanje nanešenog tankog sloja silicijevog nitrida mokrim jetkanje
7. silanizacija silicijskih pločica

Većina ovih koraka čine standardnu proceduru u proizvodnji integriranih krugova u poluvodičkoj tehnologiji. U nastavku, svaki korak i metode kojima su on ostvaren će biti objašnjeni.

Međutim, prije prolaska kroz svaki korak, bitno je naglasiti međukorak između skoro svakog koraka koji je nužan za uspješnu izradu silicijskog kalupa, a samim time i optoelektroničkog elementa, a to je čišćenje silicijskih pločica.

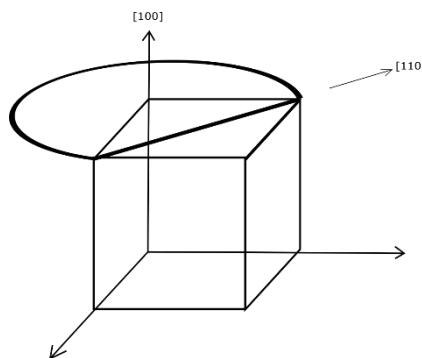
4.1.1. Silicij i silicijske pločice

Silicij je najvažniji materijal u industriji poluvodiča [19]. Sa energetske procijepom od 1,12 eV, uređaji bazirani na siliciju imaju manji termalni šum od uređaja baziranih na germaniju te su prozirni u infracrvenom spektru što znači da se mogu koristiti kao optički materijal u telekomunikacijama [20]. Međutim najvažnija karakteristika silicija za ovaj rad jest njegova kristalna struktura. Monokristal silicija ima dijamantnu kristalografsku strukturu [21], kao što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Dijamantna struktura silicija [22]

Silicijske pločice su tanki diskovi monokristala silicija te imaju definiranu kristalografsku ravninu silicija okomitu s njegovu površinu. Tako je na primjer silicijska pločica $\langle 100 \rangle$ rezana tako da (100) ravnina definira njegovu površinu, pa je vektor normale na površinu u $[100]$ smjeru, a ravni dio na pločici je u $[110]$ smjeru, što je prikazano na slici 9.



Slika 9. Prikaz označavanja kristalografske orijentacije silicijske pločice $\langle 100 \rangle$ [23]

Navedeno značajno pomaže prilikom obrade silicijskih pločica u nama potreban kalup. Određene kemijske reakcije otapanja silicija imaju preferenciju prema kristalnim ravninama rezultirajući anizotropnim jetkanjem silicija [24]. Kao što samo ime kaže, anizotropno jetkanje znači da postoji

preferirani smjer u siliciju koji će biti brže izjetkan i obratno. Upravo je to svojstvo silicija za koje je ponajviše zaslužna njegova kristalografska struktura iznimno važno prilikom izrade kalupa. Kasnije u radu biti će teorijski i eksperimentalno detaljnije opisan sam postupak jetkanja silicija kojim se mogu dobiti uspravne piramide u siliciju.

4.1.2. Čišćenje silicijskih pločica [25]

Čišćenje silicijskih pločica nužno je radi uklanjanja neželjenih čestica i materijala. Nakon čišćenja bilo koje površine bitno je slijedeći korak u procesu izrade napraviti što prije kako bi se spriječila depozicija čestica iz okoline i neželjene površinske kemijske reakcije. Kontaminacija može doći u različitim oblicima koji imaju različite izvore i učinke na uređaj. Glavni oblici kontaminacije su čestice, metali, organski spojevi, oksidi, a u nekim slučajevima kontaminacijom se može smatrati i adsorbirana voda. Kiseline, lužine i otapala su glavne kemikalije kojima se čiste silicijske pločice, a koje spadaju u kategoriju kemijskog mokrog čišćenja, Proces čišćenja uključuje mnoge kemikalije koje se koriste jedna za drugom, gdje svaka uklanja drugu vrstu kontaminacije. Također, postoje standardizirane otopine koje čini više kemikalija pomiješanih u dobro znanom omjeru koje se koriste za koriste za kemijsko mokro čišćenje silicijskih pločica za pojedine vrste kontaminacija. Tako se na primjer RCA-1 otopina sastoji se od amonijevog hidroksida ili skraćeno NH_4OH , vodikovog peroksida ili skraćeno H_2O_2 i vode ili skraćeno H_2O u omjeru 1:1:5, koristi se na temperaturama $70\text{-}85^\circ\text{C}$ u vremenskom trajanju 10-20 minuta prvenstveno za uklanjanje čestica i organskih kontaminacija. RCA-2 otopina se sastoji od klorovodične kiseline ili skraćeno HCl , H_2O_2 i H_2O u omjeru 1:1:6 također na temperaturama $70\text{-}85^\circ\text{C}$ u vremenskom trajanju 10-20 minuta za uklanjanje metalnih kontaminacija Razrijeđena otopina fluorovodične kiseline, HF i H_2O u omjeru 1:100-1000, pogodna je za uklanjanje oksidnog sloja sa silicijevih pločica te se može uspješno koristiti na sobnoj temperaturi gdje u vremenskom trajanju od svega 30-ak sekundi. Recepti za navedene standardizirane otopine te njihov način upotrebe su sažeti u tablici 1.

Tablica 1. Otopine za mokro čišćenje silicijskih pločica

Naziv	Kemijski sastav	Temperatura (°C)	Vrijeme trajanja (min)
RCA-1	$\text{NH}_4\text{OH}: \text{H}_2\text{O}_2: \text{H}_2\text{O}$ (1:1:5)	70-85	10-20
RCA-2	$\text{HCl}: \text{H}_2\text{O}_2: \text{H}_2\text{O}$ (1:1:6)	70-85	10-20
Razrijeđen HF	$\text{HF}: \text{H}_2\text{O}$ (1:100-1000)	sobna temp.	0,5

Fizikalno mokro jetkanje ponajviše se koristi za uklanjanje čestica. Također, ponekad je teško razaznati točnu granicu između kemijskog i fizikalnog mokrog jetkanja budući da korištenje fizikalne

sile može poboljšati čišćenje preko jačanja kemijske reakcije prilikom procesa čišćenja. Tri su glavne metode fizikalnog mokrog čišćenja: čišćenje četkom, čišćenje mlazom i ultrazvučno čišćenje. Čišćenje četkom uključuje najčešće najlonske četke koje pomiču vodu blizu površine silicijskih pločica stvarajući tok koji uklanja čestice s površine. Čišćenje mlazom uključuje visokotlačni mlaz vode koji dolazi do površine silicijske pločice te svojom silinom uklanja čestice s nje. Kod ultrazvučnog čišćenja, udarni valovi u tekućini predaju energiju koja pomaže prilikom uklanjanja čestica.

Ispiranje u deioniziranoj vodi i sušenje silicijskih pločica također su bitni koraci kod čišćenja silicijskih pločica. Sušenje pločice, nakon njenog temeljitog ispiranja u deioniziranoj vodi, moguće je učiniti na više načina; vrtnjom, mlazom dušika, vakuumskim sušenjem i slično.

Suho čišćenje uključuje plinove, pare ili plazmu kako si se dobila čista površina silicijske pločice. Suho čišćenje je često ukomponirano prilikom korištenja uređaja koji za svoje procese koriste plazmu, poput reaktivnog ionskog jetkanja ili skraćeno RIE ili plazmom pojačane kemijske depozicije iz parne faze ili skraćeno PECVD. Također postoje i uređaji poput plazma čistača kojemu je glavna funkcija čišćenje površine materijala koristeći plazmu.

U ovom radu ponajviše je korištena ili kombinacija kemijsko/fizikalnog mokrog čišćenja gdje se u ultrazvučnoj kupki na 10 minuta u acetonu, izopropanolu i deioniziranoj vodi (ukupno pola sata) čistila površina silicijske pločice ili plazma čistač proizvođača Diener (Njemačka) koji je također uz pomoć plazme kisikovih atoma čistio silicijsku pločicu prije slijedećeg koraka njene obrade.

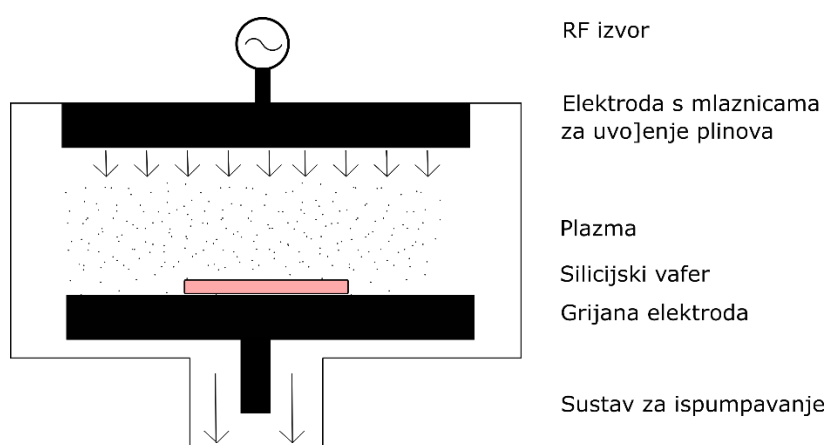
4.1.3. Nanošenje silicijevog nitrida na silicijske pločice

Kako bi se dobila pravilna mreža jednako udaljenih pravilnih četverostranih piramida u siliciju, potrebno je određene dijelove silicija koji će u kalupu predstavljati ravnu površinu između pravilnih četverostranih piramida zaštititi prilikom jetkanja. U tu svrhu na čiste silicijske pločice dimenzija promjera 10 cm i kristalografske ravnine (100) korištenjem plazmom pojačane kemijske depozicije iz parne faze ili skraćeno PECVD (eng. *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) nanoseno je oko 140 nm silicijevog nitrida. On je odabran kao zaštitni sloj na siliciju prilikom njegovog jetkanja jer on kemijski ne reagira s lužnatom otopinom KOH [26].

Princip rada

PECVD je standardna metoda depozicije tankih slojeva u poluvodičkoj industriji. Osim toplinskog izvora koji pruža potrebnu energiju za kemijsku reakciju tijekom depozicije, također koristi i izvor plazme [27]. Dovođenjem dodatne energije plazmom reaktantskim plinovima, reakcije potrebne za depoziciju moguće su na puno nižim temperaturama nego što je slučaj kada se koristi samo toplinski izvor. Zbog toga korištenjem PECVD-a moguće su i depozicije na sobnim temperaturama, iako se one rade najčešće na temperaturama između 200-350°C. Također, s PECVD metodom moguće je lakše prilagoditi svojstva tankog sloja zbog dodatnog stupnja slobode.

Tipični reaktor za PECVD je prikazan na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz PECVD sistema

Pločice se stavljaju na grijanu donju elektrodu. Reaktantski plinovi se dovode u komoru u njenom gornjem dijelu. Plazma se postiže između gornje i donje elektrode korištenjem jakog električnog polja na plinu niskog tlaka (između 50 mtorr i 5 torr) čime se stvaraju ioni i slobodni elektroni. U plazmi interakcija između visokoenergetskih elektrona i atoma reaktanata uzrokuje disocijaciju i ionizaciju reaktanata čime oni postaju jako reaktivni te bivaju absorbirani na površinu pločice. Pri tome mogu migrirati, interagirati s drugim ionima, pobuđenim molekulama ili atomima i slobodnim radikalima te kemijski rekombinirati čime stvaraju tanki sloj filma. Pri frekvenciji električnog polja od 13,65 MHz koja se često koristi samo elektroni mogu pratiti promjenu električnog polja te je time efekt ionskog bombardiranja smanjen. Često se zna koristiti i frekvencija od 400 kHz što je dovoljno sporo da ioni prate promjenjivo električno polje, pa je bombardiranje uzorka ionima više prisutno. Ovisno koja frekvencija plazme se koristi moguće je dobiti slojeve s različitim kemijskim i fizikalnim svojstvima [28]. Navedeno bombardiranje iona i elektrona prenosi još više energije disociranim i ioniziranim reaktantima na površini pločice lomeći kemijske veze povećavajući broj različitih procesa i reakcija na površini. Osim frekvencije električnog polja tlak, temperatura, brzina toka reaktantskih plinova i

radiofrekvencijska snaga ili skraćeno RF (eng. *radio frequency*) snaga su glavni parametri koji se mogu mijenjati, pa samim time i utjecati na proces depozicije.

Silicijev nitrid dobiven PECVD postupkom često je nestehiometrijski, odnosno najbolje ga je opisati formulom SiN_x , gdje je x u rasponu od 0,7 do 1,1. [29]

Korišteni parametri

Recept korišten prilikom depozicije tankog sloja naveden je u tablici 2.

Temperatura komore PECVD-a je bila 300°C, a frekvencija električnog polja je bila 13.65 MHz.

Tablica 2. Vrijednosti parametara PECVD-a korišteni u radu

Korak	vrijeme/s	Tlak/mtorr	snaga/W	NH ₃ /sccm	N ₂ /sccm	SH ₄ /sccm	He/sccm
1	10	800	0	17	585	0	1000
2	10	800	0	17	585	100	1000
3	600	800	32	17	585	100	1000

U 1. koraku, cilj je očistiti dovodne cijevi koje dovode plinove za reakciju te maknuti sav atmosferski zrak koji je ostao u komori prilikom njena zatvaranja i napuniti je plinovima su inertni. U 2. koraku uvodi se i glavni reaktant u reakciji za dobivanje silicijevog nitrata. Korak 2 je bitan kako bi se osiguralo da je tok plina SH₄ stabilan. 3. korak čini sama depozicija, pri čemu se događaju kemijske reakcije te je RF plazma prisutna.

Sloj silicijevog nitrata stavlja se na obje strane silicijeve pločice, na jednu radi željene mreže piramida, a na drugu radi očuvanja što više silicijeve pločice budući da bi se inače njena debljina prilikom jetkanja silicija smanjila i bilo bi teže rukovati njom. Budući da se depozicija silicijevog nitrata na pločicu može postići samo na strani pločice koja je izložena plazmi, za navedeno je bilo potrebno otvoriti komoru, okrenuti pločicu silicija na drugu stranu te ponoviti postupak depozicije.

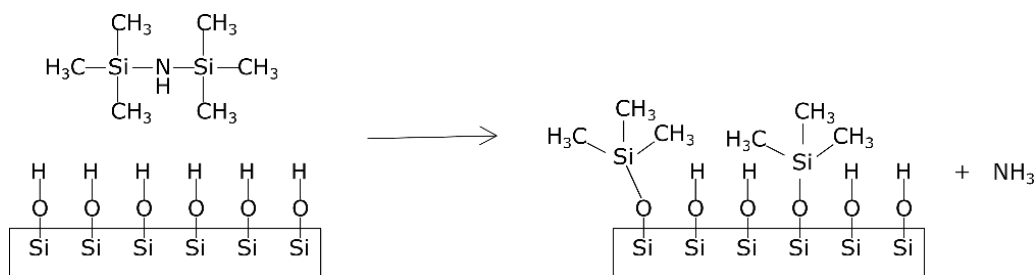
4.1.4. Fotolitografija

Procesom PECVD-a tanak sloj silicijevog nitrata stavljen je na cijelu površinu silicijeve pločice. Međutim, područja gdje silicij treba izjetkati ne trebaju sloj silicijevog nitrata te se on mora ukloniti. Metodom fotolitografije prenosi se uzrok jednako razmaknutih kvadratnih otvora (koji će daljnjim postupcima činiti baze preokrenutih četverostranih piramida) uz pomoć maske i fotoosjetljivog filma.

Princip rada [30]

Fotolitografija je metoda koja koristi ultraljubičaste ili skraćeno UV (eng. *ultraviolet*) lampe za eksponiranje fotoosjetljivog filma kroz fotomasku. Fotomaska je napravljena od stakla na kojem je nanesen željeni uzorak izrađen od kroma ili kromovog oksida koji blokira svjetlost te time stvara isti uzorak na fotoosjetljivom filmu (koji će se u nastavku teksta nazivati fotorezist) prilikom njegova razvijanja u za to predviđenom razvijaju. Na taj način moguće je obložiti samo određene dijelove silicijevog nitrida fotorezistom, a daljnjim postupcima ukloniti neobloženi silicijev nitrid s pločice.

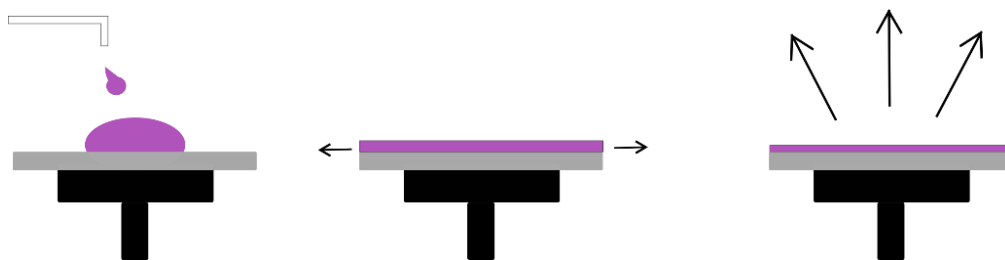
Prvi korak u procesu litografije je osigurati dobru adheziju fotorezista na pločicu [31]. Nanošenje fotorezista treba raditi na čistoj pločici, što je slučaj nakon depozicije tankog filma na pločicu metodom PECVD-a. U suprotnom, pločica se mora očistiti. Ponekad je potrebno zagrijati pločicu na nekoliko stotina °C kako bi se uklonila vlaga na površini pločice. Međutim čak i sa čistim, suhim površinama adhezija fotorezista na površinu može biti problematična te je uobičajeno koristiti adhezijski promotor. Heksametildisilan ili skraćeno HMDS (eng. *Hexamethyl disilazane*) molekulske formule $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ u plinovitom stanju, se najčešće koristi u tu svrhu. U većini slučajeva HMDS se nanosi u plinovitoj fazi u zatvorenoj komori koja sadrži pločice. Kao što je prikazano na slici 11 kisik iz hidroksilne grupe povezan s silicijem na površini pločice stvara vezu s silicijskim atomom u HDMS-u, a amino grupa reagira s vodikom stvarajući amonijak kao nusprodukt. Novonastali monosloj čini pločicu blago hidrofobnom (kontaktni kut je oko 60-70°C) čime se ograničava ponovna apsorpcija vode i omogućuje bolja adhezija fotorezista na pločicu.



Slika 11. Nanošenje HDMS sloja na silicij

Budući da je fotorezist tekućina na sobnoj temperaturi, uobičajeno se nanosi rotacijskim nanošenjem (eng. *spin coating*) i to se uobičajeno radi odmah nakon nanošenja sloja HMDS- a na pločicu (slika 12). Nekoliko mililitara fotorezista pomoću pipete se stavlja na sredinu mirujućeg pločice ili pločice koji se sporo rotira. Akceleracija pločice do brzina vrtnje od oko 3000-6000 rpm razmazuje fotorezist po cijeloj pločici, a zatim zadana konstantna brzina vrtnje omogućava nastajanje uniformnog tankog sloja fotorezista, uobičajene debljine od oko 0,6-1 μm. Viskoznost rezista i brzina vrtnje određuju konačnu debljinu rezista. Za akceleraciju pločice je u većini slučajeva poželjno da je velikog iznosa,

ali kratkog trajanja, dok je vrijeme tijekom kojeg se pločica vrti konstantnom brzinom uobičajeno oko 30s.



Slika 12. Rotacijsko nanošenje fotorezista

Veliki udio otapala u fotorezistu je evaporirao prilikom njegovog rotacijskog nanošenja na pločicu, no bitno je ukloniti i ostatak. Zbog toga je sljedeći korak u fotolitografskom procesu prvo pečenje pločice. Ono se uobičajeno postiže na grijaćoj ploči pod vakuumom pri 90-100°C u vremenskom trajanju od oko 60 s. Prvo pečenje osim uklanjanja otapala u fotorezistu ima još neke pozitivne učinke. Adhezija fotorezista se poboljšava budući da toplina jača veze između fotorezista, HMDS-a i substrata. Također, naprezanje prisutno u fotorezistu zbog načina njegovog nanošenja vrtnjom se smanjuje kroz termalnu relaksaciju. Međutim, tijekom pečenja na visokim temperaturama dolazi do kemijskih promjena u fotorezistu te je rezultat toga povećanje vremena ekspozicije fotorezista. Zbog toga je bitno optimizirati temperaturu pečenja.

Sljedeći korak je poravnati pločicu i fotomasku. Za to se koristi uređaj za poravnavanje maske i pločice (eng. *mask aligner*) prikazan na slici 13.



Slika 13. Uređaj za poravnavanje maske i pločice SUSS MA/BA6. Slika preuzeta iz [32]

U ovom radu ovaj korak je bitan budući da je jetkanje silicija ovisno o tome jesu li stranice otvora u silicijevom nitridu u kojima je silicij izložen paralelne sa [110] kristalografskim smjerom koji je označen na pločici. Ekspozicija pločice s UV svjetlošću također se radi na uređaju za poravnavanje maske i pločice. UV svjetlošću dobivenom iz živine lampe uniformno se obasjava pločica uz pomoć sistema leća. Najjednostavnija litografska tehnika je kontaktna litografija; fotomaska i pločica obložena fotorezistom ostvaruju fizički kontakt jedno s drugom te se tada napravi ekspozicija. Rezolucija ovisi ponaviše o dimezijama uzorka na fotomaski. Cijeli proces se odvija u dijelu čiste sobe osjetljene žutom svjetlošću zato što je fotorezist osjetljiv na valne duljine ispod 450 nm.

Procesom ekspozicije stvara se latentna slika fotomaske u fotorezistu. Većina fotorezista pokazuje recipročnost, što znači da se intenzitet svjetlosti i vrijeme ekspozicije mogu direktno izmjenjivati, veći intenzitet svjetlosti, manje vrijeme ekspozicije i obrnuto. Na potrebno vrijeme ekspozicije se također može utjecati prvim pečenjem i sa debljinom fotorezista. Svi navedeni parametri se moraju pažljivo kontrolirati. Doze ekspozicije su za tipičan fotorezist veće od 100 mJcm^{-2} .

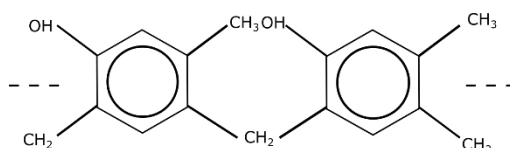
Nakon ekspozicije potrebno je napraviti drugo pečenje (eng. *post-exposure bake*). Ovaj se korak radi na višoj temperaturi od prvog pečenja, od 100 do 140°C oko 1-2 minute. Cilj ovog koraka je stvrdnuti fotorezist kako bi se poboljšala njegova otpornost prilikom jetkanja. Također, proces pečenja uzrokuje blagu difuziju fotorezista te time modificira njegove rubove. Bilo kakvi tragovi otapala se ovim pečenjem uklanjaju te je adhezija fotorezista na substratu poboljšana.

Fotorezist je materijal dizajniran da reagira na upadne fotone mijenjanjem svojih svojstava kada je obasjan svjetlošću. Mnogi materijali apsorbiraju svjetlost, ali često apsorpcija rezultira elektronskim procesima, a ne kemijskim promjenama. Poluvodiči, na primjer, apsorbiraju fotone te je ta energija dana elektronima i šuplinama. Slobodni nosioci rasprše apsorbiranu energiju kroz rekombinacije ili kroz fononske interakcije. U nekim slučajevima energija se čak može prikupljati u solarnim ćelijama. Ni jedan od ovih procesa nije koristan za litografiju zato što za fotorezist trebamo materijal koji održava latentnu sliku fotona dok se resist ne razvije. Dugoživući odziv na svjetlost generalno zahtijeva kemijsku reakciju u materijalu. Skoro svi resisti danas su napravljeni od materijala baziranih na ugljikovodicima. Kada molekule u fotorezistu koje su osjetljive na svjetlost, apsorbiraju UV fotone, one mijenjaju svoju kemijsku strukturu te dolazi do kemijske reakcije. Pozitivni resist reagira na svjetlost postajući topljiv u otopini za razvijanja, dok je kod negativnog resista situacija obrnuta. Oni postaju netopljivi gdje su izloženi.

Fotorezisti se generalno sastoje od 3 glavne komponente; 1) neaktivne smole koja određuje mehanička i termička svojstva fotorezista te formira bazu materijala, 2) fotoaktivne komponente ili

skraćeno PAC (eng. *photoactive compound*), koja je zaslužna za osjetljivost fotorezista na UV svjetlost i 3) otapala koji se koristi za prilagodbu viskoznosti fotorezista.

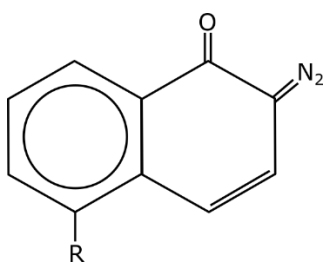
Najčešća smola koja se koristi kod pozitivnih fotorezista je *novolac* smola koja je topljiva u lužnatoj otopini za razvijanje s tipičnom brzinom otapanja od oko 15 nms^{-1} . Novolac smola je polimer koji se sastoji od ugljikovodičnih prstenova s dvije metilne grupe i jedne OH grupe. Prstenasta struktura prikazana na slici 14 u novolac smoli se puno puta ponavlja formirajući dugački polimerni lanac.



Slika 14. Osnovna struktura novolac smole

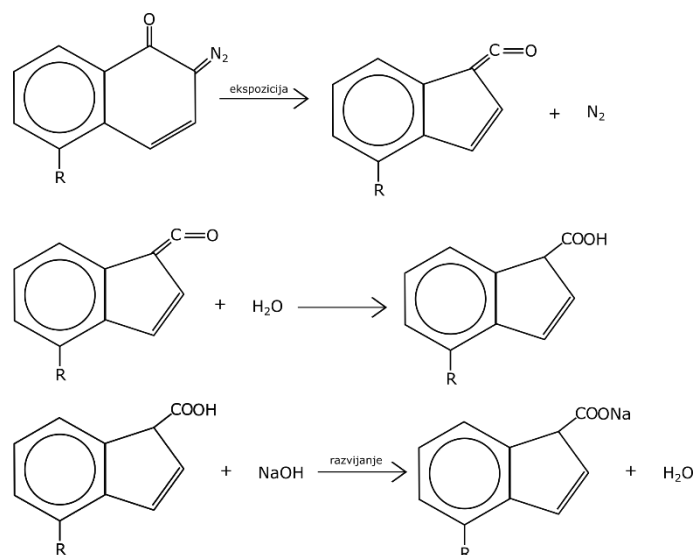
Većina otapala u fotorezistu evaporira tijekom njegovog nanošenja vrtnjom na pločicu i tijekom prvog pečenja prije nego što se fotorezist eksponira, ostavljajući sloj koji je omjera 1:1 baza i aktivna komponenta.

PAC u pozitivnom fotorezistu je često diazonaftokinon ili skraćeno DNQ (eng. *diazonaphthoquinone*). Osnovna struktura takvih spojeva na prikazana na slici 15. Uloga fotoaktivne komponente je onemogućavanje otapanja fotorezista u otopini za razvijanje. Diazonaftokinoni su netopljivi u otopini za razvijanje te smanjuju ukupnu brzinu otapanja fotorezista na između $1\text{-}2 \text{ nms}^{-1}$ zbog čega je fotorezist efektivno netopljiv u otopini za razvijanje prije nego li se eksponira svjetlošću.



Slika 15. Osnovna kemijska struktura DNQ-a

Kada se fotorezist eksponira svjetlosti molekule DNQ-a se kemijski mijenjaju, što je vidljivo na slici 16. Molekula dušika N₂ je slabo vezana uz PAC i upadna svjetlost lomi tu vezu. Time se dobiva iznimno reaktivna molekula. PAC struktura se može stabilizirati premiještanjem ugljikovog atoma izvan prstena s kisikovim atomom kovalentno vezanim na njega. Ovo je poznato kao Wolff reorganizacija. Konačna molekula ketena prelazi u karboksilnu kiselinu u prisustvu vode u zraku koja je topljiva u otopini za razvijanje.

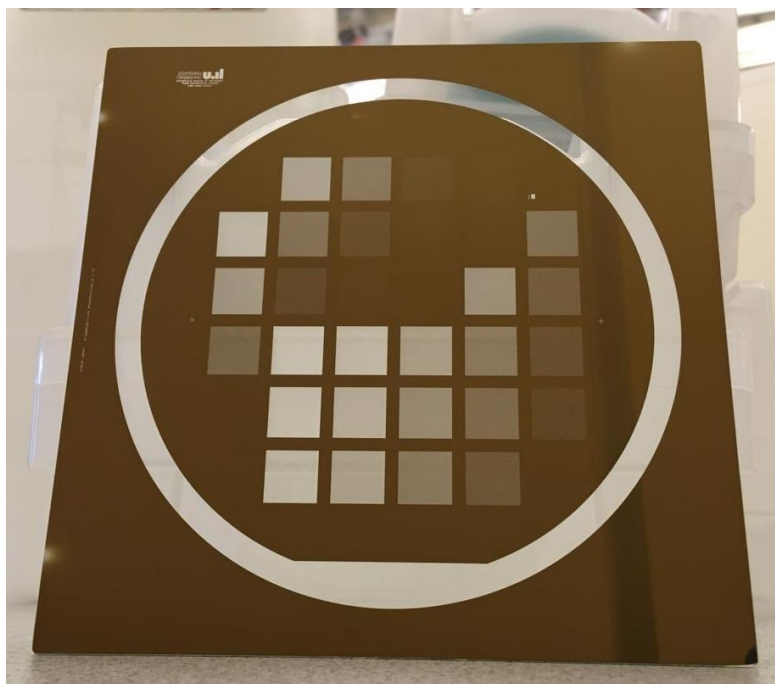


Slika 16. Proces ekspozicije i razvijanja fotorezista prikazan kemijskim strukturama

DNQ fotorezisti se razvijaju u lužntim otopinama, uobičajeno 0.26 M tetrametil amonijev hidroksidu ili skraćeno TMAH-u (eng. *tetramethyl ammonium hydroxide*). Ekspozirani fotorezist se otapa brzinom $100\text{-}200\text{ nms}^{-1}$. Neekspozirana područja fotorezista ostaju netaknuta od strane otopine za razvijanje, čime je moguće u konačnici uzorak maske prenjeti s visokom rezolucijom na fotorezist. Brzina razvijanja jako ovisi o temperaturi, o koncentraciji otopine za razvijanje i o procesima ekspozicije i pečenjima prije razvijanja. U DNQ fotorezistima, proces razvijanja zapravo čini otapanje karboksilne kiseline u lužnatoj otopini.

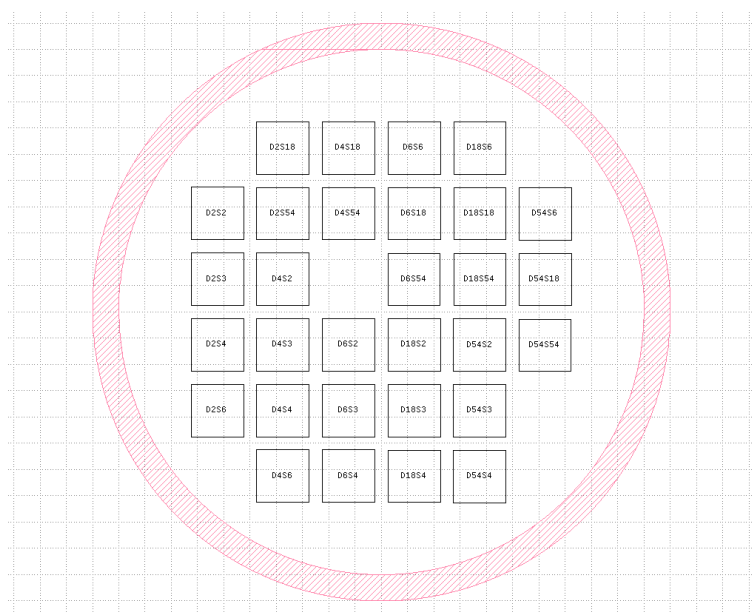
Korišteni parametri

Fotomaska koja se koristila u procesu fotolitografije prikazana je slici 17, dok je njena shema prikazana na slici 18. Dizajn maske napravljen je u programu KLayout, a staklena maska korištena u radu naručena je od komercijalnog servisa za izradu fotolitografskih maski.



Slika 17. Korištena fotomaska

Na shemi (slika 18) su kvadratićima označena područja koja imaju kvadratične otvore u kromu zadanih dimenzija i međusobnih razmaka. Tako na primjer oznaka "D2S18" označava kvadratično područje na kojem su duljina stranice kvadratičnog otvora jednaka $2\ \mu\text{m}$ i gdje su međusobni razmaci između takvih otvora jednaki $18\ \mu\text{m}$. Maska je dizajnirana tako da se ekspozicijom i razvojem fotorezista postignu kvadratična područja na pločici gdje nema fotorezista.

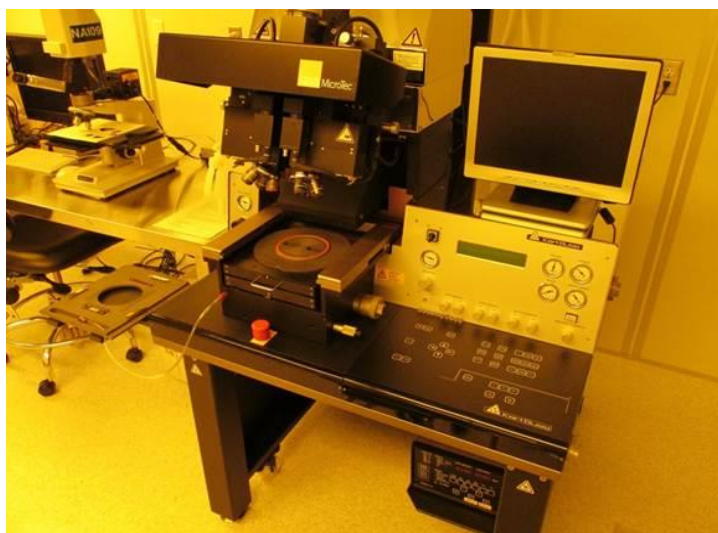


Slika 18. Shema korištene fotomaske

Kao što je bilo navedeno u prijašnjem paragrafu, prvi korak obrade pločice je uklanjanje absorbiranih molekula vode s njihove površine. Pločice su zbog toga zagrijane u pećnici 10 minuta na temperaturu od 250°C. Nakon toga su stavljene u kutiju za pločice s 100 µL HMDS-a koja je stavljena u pećnicu na 2,5 h pri temperaturi od 75 °C kako bi se postigao drugi predkorak za fotolitografiju, a to je nanošenje monosloja HMDS-a za bolju adheziju fotorezista.

Prije nanošenja fotorezista, pločice su se na vakuumskoj grijaoj ploči grijale 60 s na temperaturi od 80°C kako si se uklonila moguća absorbirana voda na njihovoj površini. Zatim se uz pomoć pipete na sredini pločice stavilo 3,5-4 mL pozitivnog fotorezista S1818 proizvođača Shipley, serija Microposit S1800 [33], te se rotacijskim nanošenjem nanijeo na cijelu površinu pločice. Korištena je rotacijska brzina od 4000 rpm u trajanju od 30 s pri čemu se postiže debljina fotorezista od oko 2 µm. [33]

Prvo pečenje fotorezista napravljeno je s vakuumskom grijaoćom pločom u trajanju od 90 s na temperaturi od 110 °C. Ekspozicija fotorezista rađena je uz pomoć Karl Süss MA6/BA6 uređaja za poravnanje maske i pločice (slika 19) koristeći živinu lampu od 350 W kalibriranu na snagu od 15 mW/cm² valne duljine od 405 nm. Korištena postavka načina korištenja uređaja za poravnavanje je bila "High Vac", te je sama ekspozicija provedena u trajanju od 4s. Nakon ekspozicije, fotorezist je razvijen u komercijalnim razvijaju MF-319 [34] čime se uklonio neeksponirani fotorezist ostavljajući predviđene dijelove pločice izloženima. Drugo pečenje napravljeno je također u vakuumskom rešou u vremenskom trajanju od 60 s na temperaturi od 90 °C.



Slika 19. Karl Süss MA6/BA6 uređaj za poravnanje maske i pločice

Navedeni koraci zaokružuju postupak fotolitografije kojim je postignuto zaštita željenih dijelova pločice prilikom daljnjih postupaka. Upravo fotolitografski korak omogućuje pravilno strukturiranje pločice koje je postignuto i opisano u daljnjem tekstu.

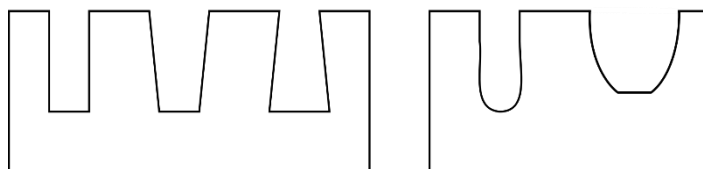
4.1.5. Reaktivno ionsko jetkanje - RIE

Nakon što se uzorak maske uspješno prenio na fotorezist, potrebno je ukloniti neželjeni sloj silicijevog nitrida. U tu svrhu koristilo se reaktivno ionsko jetkanje, ili skraćeno RIE (*eng. reactive ion etching*).

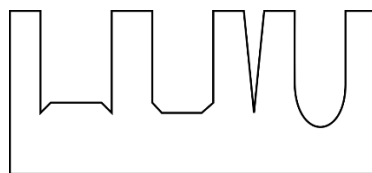
Reaktivno ionsko jetkanje (RIE) je proces u kojem se koriste radiofrekventno pobuđene kemijske vrste, poput radikala i iona, za jetkanje tankih slojeva u niskotlačnim komorama. RIE kombinira i ionsko bombardiranje i reaktivne slobodne radikale koji kemijski reagiraju s uzorkom u svrhu jetkanja.

Princip rada

Generalno, jetkanje se tradicionalno dijeli na mokro i suho jetkanje, ovisno o agregatnom stanju reaktanta kojim se jetka [35]. U slučaju suhog jetkanja reaktanti i produkti su u plinovitom stanju. Plinovi za jetkanje najčešće sadrže halogene elemente, poput F, Cl i Br. Neki od njih su SF₆, CF₄, CHF₃, C₄F₈, Cl₂, BCl₃, SiCl₄ ili HBr. Ostali plinovi koji se koriste u RIE su kisik, vodik, argon, helij i dušik. Njihova uloga je modificiranje plazme i prijenos topline. Također pomažu u jetkanju fotorezista, omogućujući stvaranje produkata CO₂ i H₂O u plinovitom stanju i mogu imati važnu ulogu u tome koliko i na koji način je jetkanje anizotropno. Brzina jetkanja i anizotropnost odražavaju balans između samog jetkanja i mogućih reakcija gdje dolazi do depozicije pasivnih slojeva koji potiču anizotropnost [36]. Mogući profili prilikom jetkanja su prikazani na slici 20. Savršeni vertikalni zidovi, ali i pozitivni i negativno nagnuti, bačvasti i izotropni profili su mogući. Također, dno reaktivno ionski izjetkane strukture može biti različitih oblika (slika 21).

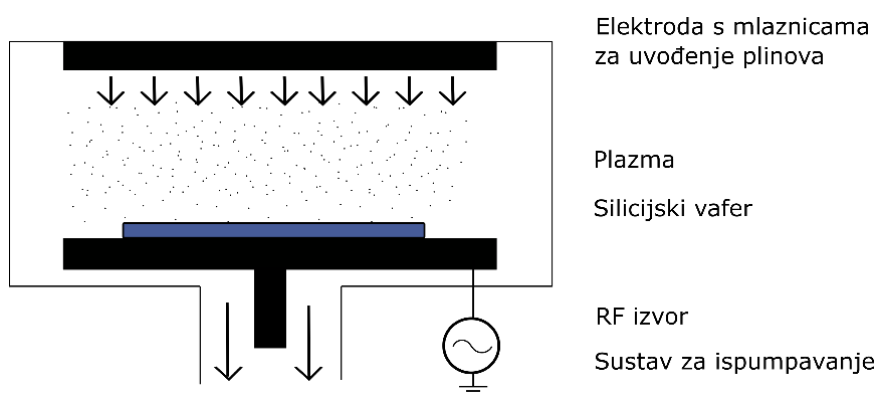


Slika 20. Shematski prikaz mogućih profila prilikom jetkanja



Slika 21. Shematski prikaz mogućih dna profila prilikom jetkanja

Jetkanje plazmom radi se u vakumiranoj komori s reaktivnim plinovima ioniziranim, pobuđenim ili disociranim s RF poljem. Shema RIE uređaja nalazi se na slici 22. On se sastoji od dviju paralelnih ploča u komori između kojih se plazma i DC prednapon kreiraju koristeći izvor kapacitativno vezane plazme. Pločice se stavljaju na vrh elektrode koja je uobičajeno u direktnom kontaktu s plazmom. To osigurava razumnu brzinu jetkanja, ali sama kontrola jetkanja je teška.



Slika 22. Shema komore za RIE proces

Kako bi došlo do suhog jetkanja, potrebno je razbiti kemijske veze. Energije veza govore o mogućim reakcijama kojima može doći do procesa jetkanja. Na primjer, reakcije kojima se dobivaju veze jače od Si-Si veze će biti one kojima će se moći jetkati silicij. U praksi, sposobnost reaktivnih produkata da isparavaju, odnosno tlak pare produkata, se koristi kao kriterij za izbor reaktanata za jetkanje. Ključnu ulogu prilikom jetkanja imaju i pobuđene i ionske vrste. Pobuđene molekule poput CF_4^* su jako reaktivne, dok su ionske vrste poput CF_3^+ akcelerirane RF poljem i prenose energiju direktno na površinu. Jetkanje plazmom je zbog toga kombinacije kemijskih (reaktivnih) i fizikalnih (ionsko bombardiranje) procesa [37].

Silicij se najlakše jetka s fluoridnim i kloridnim plazmama, odnosno s SiF_4 i $SiCl_4$ gdje se proces događa na sobnoj temperaturi pri tlaku reda veličine oko 1mTorr. Silicijev nitrid se najbolje jetka plazmama baziranim na CF_4 i SF_6 molekulama. U RIE detalji o strukturi tankog filma ili dopiranju se često mogu zanemariti te ne utječu na jetkanje [38].

Proces jetkanja može se optimizirati mijenjajući odabir plina za jetkanje, RF snagu, DC prednapon, tlak, tok plina i temperaturu. O ovim parametrima ovisi brzina jetkanja, jakost anizotropnosti, odabir maske, odabir substrata i kvaliteta izjetkane površine. Fotorezist se koristi kao maska kada je god to moguće zato što je to najlakši i najjednostavniji način za stvaranje uzoraka. Tijekom RIE procesa temperatura pločice se povećava zbog jakog ionskog bombardiranja i fotorezist može izgoriti. U slučaju kada se potrebno jetkanje značajnijih dubina, potrebno je kao masku koristiti slojeve metala, metalnih oksida ili SiO₂ [39].

Korišteni parametri

Za jetkanje nepotrebnog silicijevog nitrida prilikom RIE postupka korišteni su sljedeći parametri: tlak = 100 mtorr, snaga RF izvora = 50 W, tok plina CF₄ = 500 sccm, tok plina O₂ = 25 sccm. Jetkanje je trajalo 120 s.

Zatim je u pomoć stripera 1112A proizvođača MicroChem [40] uklonjen ostatak fotorezista koje je u RIE procesu služio kao maska, a u daljnjim koraci nije više potreban. U tu svrhu navedeni striper se ugrijao na temperaturu od 60°C te je pločica oko 5 minuta bila uronjena u njemu, sve dok nije bilo vidljivo da fotorezista više nema na pločici.

Prije samog mokrog jetkanja kojim se jetka izloženi silicij, nužno je očistiti pločicu od bilo kakvih mogućih nečistoća i ostataka tragova silicijevog nitrida ili fotorezista. To je napravljeno s RIE postupkom, u trajanju od 5 minuta, sa snagom RF izvora od 100 W, pri tlaku od 100 mtorr i stalnim tokom plina O₂ od 100 sccm.

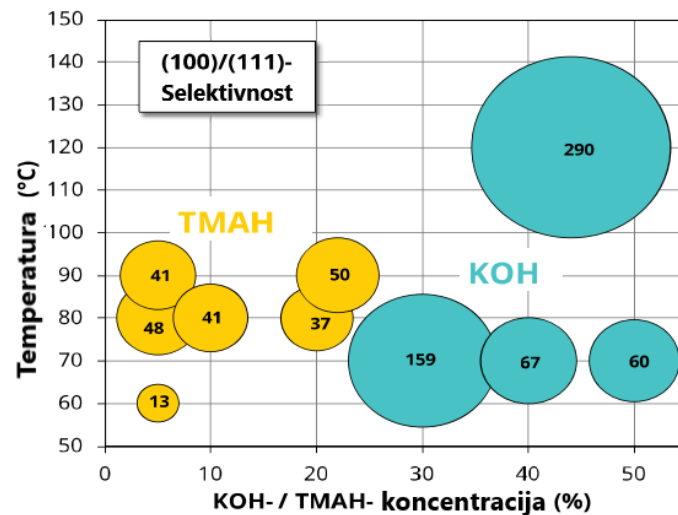
4.1.6. Mokro kemijsko jetkanje

Za razliku od jetkanja plazmom, prilikom mokrog jetkanja koriste se kemikalije u tekućem agregatnom stanju kako bi se izjetkao uzorak ili dio uzorka u slučaju kada je ostatak zaštićen maskom, Navedena maska je u mikrofabrikaciji u industriji integriranih krugova često tanki sloj pasivnog materijala koji ne reagira s otopinom za jetkanje. Taj pasivni materijal može biti fotorezist, SiO₂, Si₃N₄ ili nešto treće ovisno o substratu i otopini za jetkanje koja se koristi.

Jetkanje u lužnatoj otopini KOH pri 80°C nije moguće izvesti s maskom od fotorezista. Umjesto toga fotorezist se koristi za jetkanje silicijevog oksida ili silicijevog nitrida te nakon uklanjanja fotorezista, jetkanje silicija se radi u lužnatoj otopini KOH s oksidnom ili nitridnom maskom.

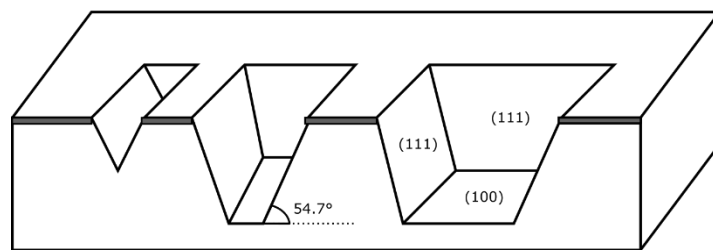
Princip rada

Silicij je specifičan materijal koji kada se mokro kemijski jetka s lužnatom otopinom KOH pokazuje anizotropnost. Tome je ponajviše zaslužna dijamantna kemijska struktura silicija o kojoj je već prije bilo govora, te činjenica da lužnata otopina KOH silicijske (100) kristalografske ravnine jetka 200 puta brže od njegovih (111) ravnina zbog različite aktivacijske energije za reakciju jetkanja [41]. Slika 23 prikazuje kako se omjer brzine jetkanja silicija u (100) i (111) smjeru mijenja u ovisnosti o koncentraciji tetrametilamonijevog hidroksida, ili skraćeno TMAH, i KOH otopine i temperaturi [42].



Slika 23. Omjer brzine jetkanja silicija u (100) i (111) smjeru u ovisnosti o koncentraciji TMAH i KOH i temperature. Slika preuzeta iz [42] i prilagođena.

U slučaju kada je (100) ravnina paralelna s površinom silicijske pločice, njenim jetkanjem moguće je dobiti piramidalne strukture, s četiri (111) ravnine koje čine pobočke i (100) ravninom koja čini gornju bazu krnje piramide (slika 24). Kut između (111) i (100) ravnina iznosi 54.7° .



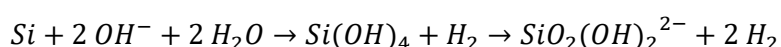
Slika 24. Anizotropno jetkanje silicija

Dubina dobivene piramide d kada je (111) ravnine susretu određuje se iz veličine otvora u maski, gdje je W_{mask} duljina baze otvora

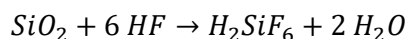
$$d = \frac{W_{mask}}{2} \sqrt{2}$$

Kada se (111) ravnine sretu, jetkanje se znatno usporava, ali ne prestaje upotpunosti. Naime, kada je (111) ravnine sretu, cijela dostupna ravnina (100) koja nije zaštićena maskom je izjetkana, ali sam proces ne staje u (111) ravnini, odnosno na pobočkama piramida. Zbog toga može doći do jetkanja silicija ispod maske ako se pločica predugo za pojedini otvor u maski drži u lužnatoj otopini KOH. Ako su otvori u maski jako blizu međusobno, moguće je da se (111) ravnine dva susjedna otvora susretu. Tada mrežasti dio maske od silicijevog nitrida koja čini uzorak tih otvora efektivno nema hvatište i biva podignut s pločice. Time je struktura pravilnih jednakom razmaknutih piramida izgubljena.

Dodavanjem izopropanola ili skraćeno IPA-e u KOH mijenja se relativna brzina jetkanja kristalografskih ravnina te će ovisno o uvjetima ili (100) ili (111) ravnina biti ravnina s najvećom brzinom jetkanja [43]. Također se postižu puno glađe površine prilikom jetkanja u slučaju kada je otopina KOH saturirana s IPA-om [44]. Formula koja opisuje jetkanje silicija s lužnatom otopinom KOH glasi



Međutim nakon uklanjanja zaostalog fotorezista i mogućih nečistoća s kisikovom plazmom, na siliciju se kao nusprodukt stvara tanki sloj SiO_2 . On se relativno pasivan, sporo se jetka lužnatoj otopini KOH te ga treba ukloniti. To se postiže s niskokonzentriranim 5% fluorovodičnom kiselinom ili skraćeno HF-om na sobnoj temperature s kojim silicij ne reagira [42]. Kemijska formula koja opisuje jetkanje SiO_2 u HF glasi



Ovaj korak nužno je napraviti u kratkom vremenskom interval u trajanju od nekoliko sekundi što je dovoljno za uklanjanje izrazito tankog sloja SiO_2 , ali nedovoljno dugo za uklanjanje zaštitne maske napravljene od silicijevog nitrida

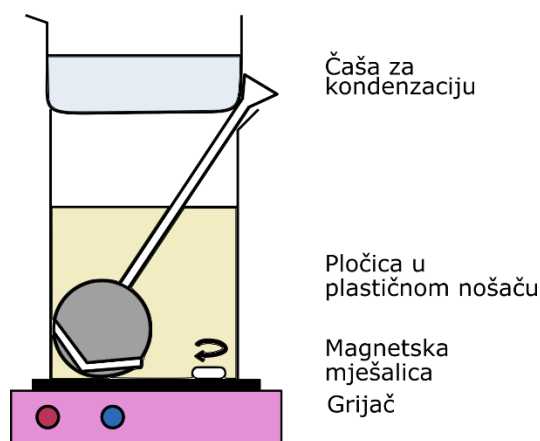
Treći korak koji spada u proces mokrog kemijskog jetkanja, a primijenjuje se nakon jetkanje silicija u otopini KOH jest uklanjanje zaštitne maske od silicijevog nitrida koja više nije potrebna u daljnjim koracima. On se postiže jetkanjem silicijevoj nitrida u niskokonzentriranoj otopini HF na sobnoj temperaturi u vremenskom trajanju od par minuta.

Korišteni parametri

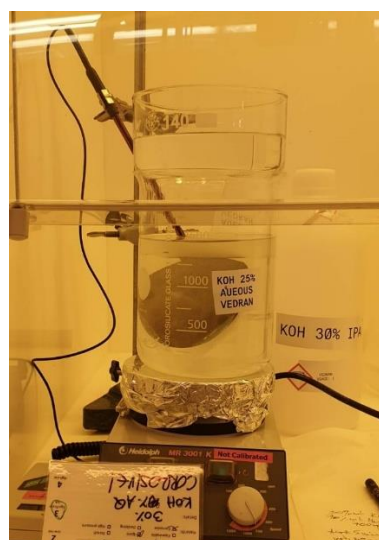
Kako bi se uklonio tanki sloj SiO_2 na siliciju korištena je 5% otopina HF na sobnoj temperaturi. Pločica je uronjena u HF na oko 5 s, što je dovoljno za uklanjanje sloja SiO_2 , ali ne i za uklanjanje sloja silicijevog nitrida koji u procesu jetkanja silicija s lužnatom otopini KOH služi kao maska. Silicijska pločica je pomoću plastičnog nosača u obliku strelice koji je otporan na kiseline i lužine stavljen u plastičnu menzuru s HF-om. Nakon jetkanja, pločica je temeljito isprana deioniziranom vodom.

Korišteni eksperimentalni postav za jetkanje silicija prikazan je na slici 25. Jetkanje je napravljeno s 30% lužnatom otopinom KOH temperature 80°C saturirane s IPA-om. Korištena je magnetska mješalica kako bi se postignulo što uniformnije jetkanje. Vrijeme jetkanja ovisilo je o tome koje su se dimenzije piramida htjele postići na pojedinoj pločici. Naime, zbog dizajna maske, nije bilo moguće istodobno dobiti piramide kod najvećih otvora i piramida kod otvora koji imaju najmanji međusobni razmak. Zbog toga je jetkanje napravljeno u više navrata u vremenima od 3 do 50 min.

a)



b)



Slika 25. a) Shema eksperimentalnog postava za mokro jetkanje b) Jetkanje pločice

Kada je jetkanje silicija bilo gotovo, pločica se izvadila iz lužnate otopine KOH i dobro se isprala deioniziranom vodom. Zatim je s niskokonzentriranim 5% HF-om uklonjena maska od silicijevog nitrida koja više nije bila potrebna. Treći korak jetkanja trajao je oko 3 min na sobnoj temperaturi. Završetkom jetkanja pločica je temeljito isprana s deioniziranom vodom. Time se dobiven silicijska pločica kojim će biti moguće izraditi piramidama strukturirane fotokondenzatore.

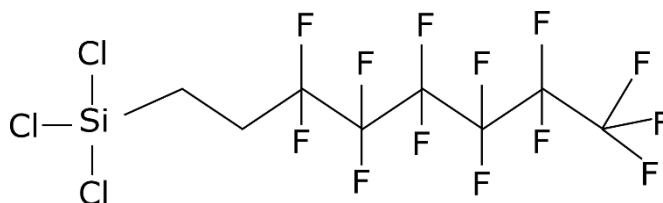
4.1.7. Silanizacija

Sam silicijska kalup nema nikakvu dodatnu funkciju osim oblikovanja inače planarne strukture fotokondenzatora, pa je zbog toga bitno imati u vidu sposobnost uklanjanja tankog filma koji će se nanijeti na kalup. Kako bi se postignule uspravne piramide, strana koja je dodirivala silicij će biti gornja u daljnjim koracima te će se na nju nanositi potrebni slojevi metala i organskih poluvodiča. Zbog toga potrebno je prije svega napraviti silanizaciju silicijskog kalupa. Riječ silanizacija u ovom radu označava postupak u kojem se nanosi monosloj iznimno hidrofobne molekule koja će onemogućiti jako vezanje kalupa s parilenom C koji će se na njega nanositi kemijskom evaporacijom.

Princip rada

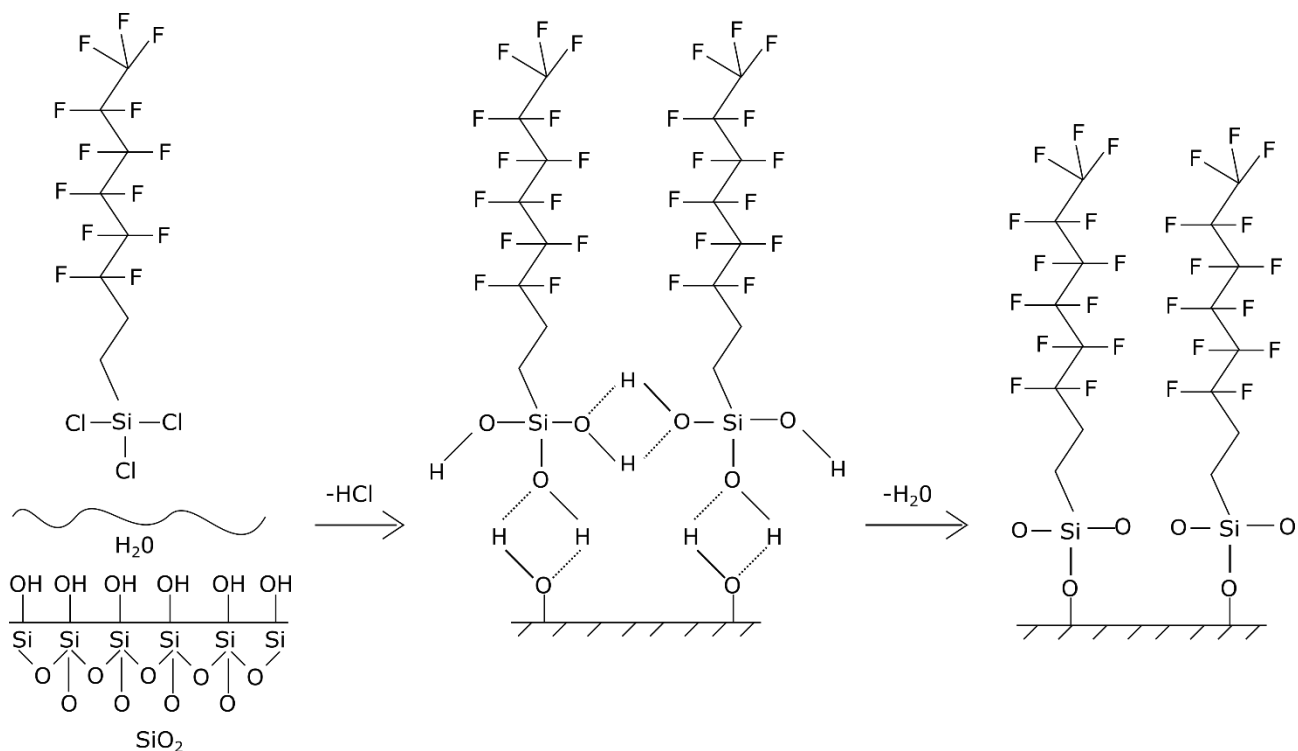
Mehanizam silanizacije zahtijeva na površini silicijskog kalupa tanki sloj SiO_2 [45]. Navedeno se može jednostavno postići korištenjem plazma čistača. Iako je on prije svega predviđen za uklanjanje organskih nečistoća s površina koristeći ionizirani plin kisika ili argona, tijekom navedenog procesa može oksidirati silicijsku površinu stvarajući time željeni tanki sloj SiO_2 .

Hidrofobna molekula koja se koristila za silanizaciju je trikloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooktil)silan ili skraćeno FOTS. Ona je prikazana na slici 26 i može se podijeliti na 2 ključna dijela, reaktivne triklorosilan grupe (SiCl_3) i nereaktivnog polimernog lanca koji se sastoji od 8 ugljikovih atoma od kojih 6 njih ima na sebe vezane fluorove atome, a 2 bliža triklornoj grupi imaju vezano za sebe vodikove atome.



Slika 26. Kemijska struktura FOTS-a

Slikoviti mehanizam silanizacije prikazan je na slici 27 u tri koraka. Prvo je alifatski lanac privučen silicijskoj površini triklorosilan grupom, koja se ponaša kao polarna glava na amfifilnoj molekuli. Na površini SiO_2 nalazi se tanki sloj molekula vode, što je uobičajeno stanje za površine oksida. U drugom koraku te molekule vode reagiraju te hidratiziraju triklorosilan grupu, pri čemu kao nusprodukt nastaje HCl , a cijeli lanac FOTS-a biva vodikovim vezama povezan s površinom. Ovakvo stanje nije stabilno te u trećem koraku dolazi do eliminacije vode. Tako FOTS preko Si-O-Si veza direktno postaje povezan s površinom silicijskom kalupa. Na ovaj način kada sve hidroksilne grupe na površini reagiraju, proces je gotov. Time se dobiva jednomolekularni tanki sloj koje je hidrofoban.

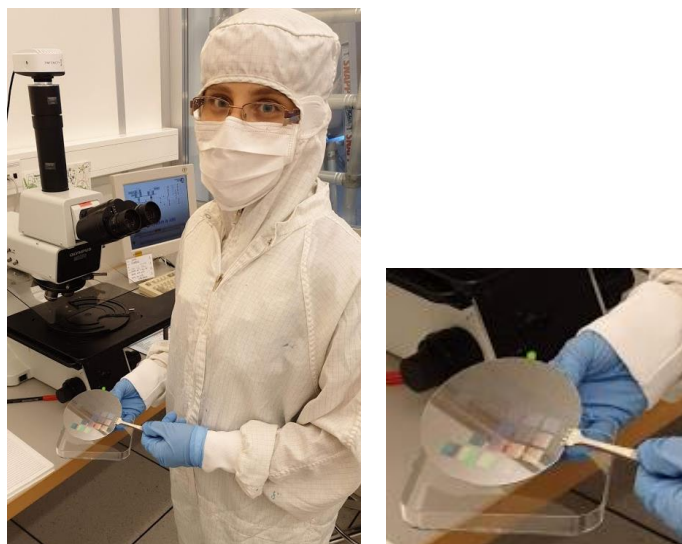


Slika 27. Shematski prikaz mehanizma silanizacije

Korišteni parametri

Uz pomoć Diener plazma čistača napravljen je tanki sloj SiO_2 na silicijskoj pločici koristeći snagu od 100 W u trajanju od 10 minuta. Silanizacija je rađena na sobnoj temperaturi u kutiji za silicijske pločice koja je stavljena u digestor i zatvorena dodatno uz pomoć parafilma. U kutiju su stavljene pločice s 100 μL FOTS-a i ostavljene tako na dva sata. Nakon toga su izvađene i detaljno očišćene koristeći aceton, izopropanol i deioniziranu vodu u ultrazvučnoj kupki u vremenskom trajanju od 10 minuta za svaku kemikaliju.

Ovime je izrada silicijskog kalupa u potpunosti gotova i može se krenuti na izradu fotokondenzatora. Slika 28 prikazuje dovršeni silicijski kalup.



Slika 28. Lijevo: Dvršena silicijska pločica i autor rada; Desno: Dvršena silicijska pločica (uvećano)

4.2. Izrada fotokondenzatora

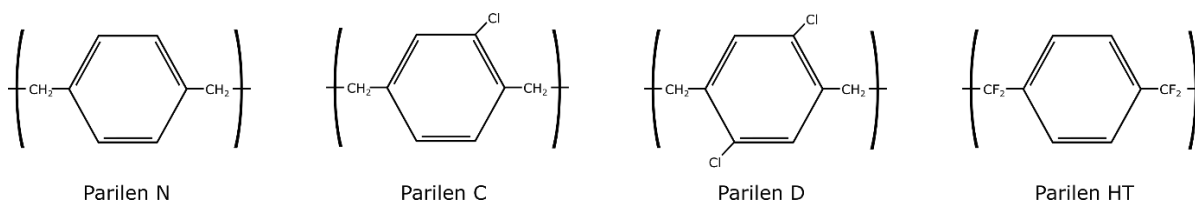
Izrada fotokondenzatora može se podijeliti na 5 koraka. Oni su:

1. Kemijska depozicija parom ili skraćeno CVD parilena
2. Depozicija PDMS-a
3. Odvajanje parilena i PDMS-a od silicijskog kalupa
4. Fizikalna depozicija parom zlata
5. Fizikalna depozicija parom organskih poluvodiča

4.2.1. CVD depozicija parilena

Biokompatibilnost optoelektroničkog uređaja koji je predviđen za umetanje u živi organizam je važan čimbenik. Zbog toga se kao podloga fotokondenzatora koristi materijal poznat pod imenom parilen C.

Parilen je kolokvijalni naziv za poli-paraksililene, hidrofobne polimere koji se mogu deponirati u tanke, kontinuirane tanke slojeve koristeći CVD postupak. Vrste parilena koje su komercijalno dostupne su parilen N, parilen C, parilen D i parilen HT [46] (slika 29).

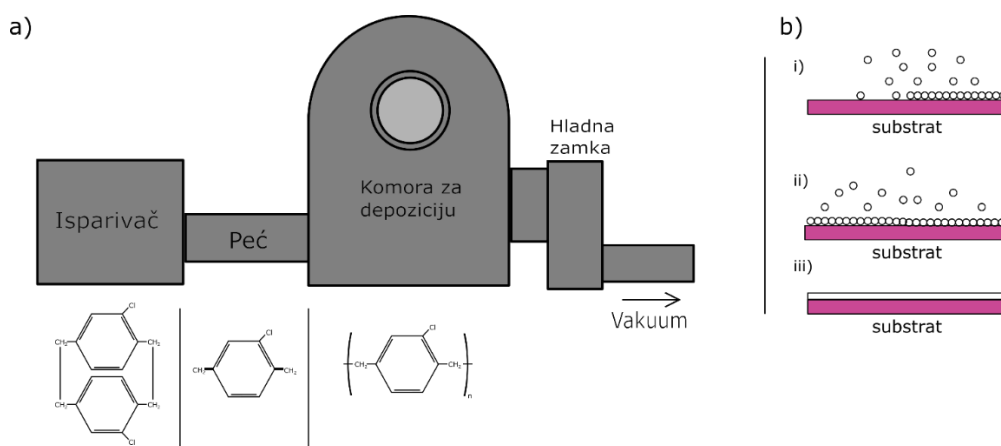


Slika 29. Kemijska struktura pojedinih poli-parasilena

U ovom radu izravno se radilo s parilenom C. Parilen C sadrži jedan atom klora na svom benzenskom prstenu. Odlikuje ga njegova kemijska inertnost, električna otpornost i biokompatibilnost. Oblaganje parilenom C se koristi kako bi se zaštitila i učinila vodootpornom elektronika namjenjena između ostalog i za biomedicinske implantante. Parilen je optički proziran, malog intrinzičkog stresa i mehanički freksibilan. Sve češće koristi se kao fleksibilan strukturni materijal u biomedicinskim mikroelektromehaničkim sustavima baziranim na polimerima, ili skraćeno bioMEMS [47].

Princip rada

U CVD procesu, dimer [2.2]paraciklofan zagrijava na temperaturu od 180°C u isparivaču čime prelazi iz krutog u plinovito stanje. Zatim prolazi kroz vakuumsku pirolizu u peći na temperaturama višima od 550°C čime se dobiva reaktivni monomer [48]. Monomer se adsorbira na površini substrata u komori za depoziciju i spontano polimerizira na sobnoj tempertaturi formirajući parilenski tanki film. Hladna zamka služi spriječavanju ulaska nereagiranih monomera u vakumsku pumpu postava. Shema CVD procesa za parilen C i slikovita polimerizacija parilenskog filma na substratu može se vidjeti na slici 30.



Slika 30. a) Shema CVD procesa, b) Polimerizacija parilenskog sloja na substratu

Korišteni parametri

Debljina parilenskog filma određuje se masom korištenog dimera [2.2]paraciklofana. Tako je za dobivanje oko 2 μm debljine parilenskog filma korišteno 10 g dimera [2.2]paraciklofana. U isparivaču dimer [2.2]paraciklofan se grijao na temperaturu od 170°C pri atmosferskom tlaku. Piroliza u peći napravljena je na temperaturi od 650°C i tlaku od 0,001 mbar, dok je depozicija postignuta u komori na sobnoj temperaturi pri tlaku od 0,001 mbar.

4.2.2 Depozicija PDMS-a

Naneseni tanki sloj parilena C nužno je nakon njegove depozicije na kalup napravljen od silicijeve pločice ukloniti što se postiže depozicijom poli (dimetil-siloksan)-a ili skraćeno PDMS-a. PDMS (ili komercijalno poznat pod nazivom Sylgard 184) kao materijal koji može služiti prilikom proizvodnje mikrofluidnih elemenata, repliciranja kalupa ili enkapsulacije elektroničkih uređaja [49]. Sastoji se od dva dijela, baze i sredstva za stvrdnjavanje. Njihovim temeljitim miješanjem dolazi do polimerizacije baze i može se dobiti fleksibilni elastomer koji će biti oblikovan u skadu s podlogom na koju je nanesen. Proizvođač preporuča omjer 10:1 baze i sredstva za stvrdnjavanje [50]. Kako bi se osigurala bolja adhezija parilena C na PDMS, koristi se aktivacija površine parilena C s kisikom plazmom prije samog nanošenja PDMS-a na njega. Nakon izlivanja smjese PDMS-a na silicijsku pločicu s parilenom C, potrebno je napraviti otplinjavanje PDMS-a. Nužno je ukloniti mjehuriće koji se mogu nalaziti u smjesi kako bi se dobio homogeni sloj elastomera. To se postiže eksikatorom koristeći vakuum. Stvrdnjavanje PDMS-a moguće je raditi pri sobnim temperaturama, pa sve do 150°C i može trajati od 2h do 24h ovisno o temperaturi stvrdnjavanja.

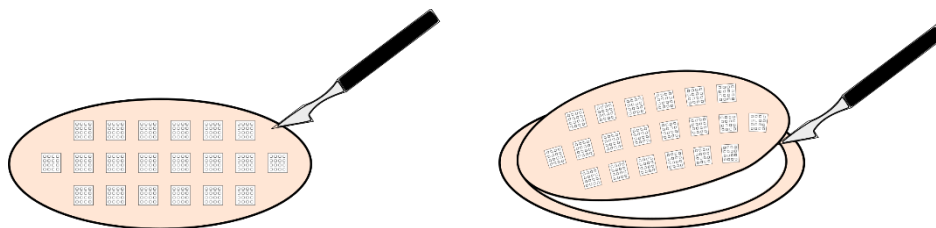
Sam PDMS ima ulogu samo sloja nosača koji omogućava fizičku manipulaciju uzorkom, i sa kojega se parilenski fotokondenzator prije implantacije može lako odlijepiti

Korišteni parametri

Korišten je omjer 10:1 baze i sredstva za stvrdnjavanje proizvođača SYLGARD [50] te se PDMS nakon njegovog miješanja izlio na parilen C i silicijsku pločicu pazеći da se prekrije njihova cijela površina. Nakon toga se iz pomoć vakuumskeg eksikatora PDMS otplinjavao kada bi se uklonili mjehurići zraka u njemu. Stvrdnjavanje PDMS-a se radilo na grijačoj ploči na temperaturi od 40°C u vremenskom trajanju od oko 8-12h.

4.2.3 Odvajanje parilena i PDMS-a od silicijskog kalupa

Nakon što je PDMS stvrdnut, moguće je ukloniti parilen C sa silicijske pločice. Koristeći skalpel potrebno je zarezati PDMS i parilen C na silicijskoj pločici te proći cijeli opseg pločice pazeći da se zarezne istodobno i parilen C i PDMS. Zatim je potrebno pažljivo bez naboravanja odvojiti PDMS i parilen C sa silicijske pločice (slika 31) i stranu na kojoj je PDMS staviti na čistu staklenu pločicu stvarajući što je manje mjehurića zraka između staklene pločice i PDMS-a.



Slika 31. Odvajanje PDMS-a i strukturiranog parilena C sa silicijske pločice

Time je uspješno dovršen postupak strukturiranja parilena C čime je on u potpunosti spreman na korištenje kao substrat.

Izrada strukturiranih fotokondenzatora

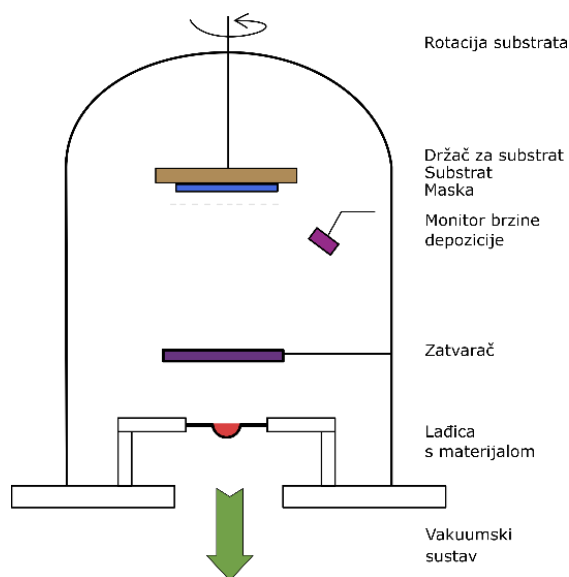
Kako bi se odredilo poboljšavaju li se strukturiranjem optoelektroničkih elemenata njihova svojstva potrebno je izraditi sam element koristeći strukturirani parilen C kao supstrat. U tu svrhu korišten je dizajn fotokondenzatora izrađenog na Sveučilistu u Linkopingu, u grupi pod imenom Organski nanokristali koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku [8].

4.2.4 Fizikalna depozicija parom zlata

Kako bi se on izradio prvi korak je napraviti depoziciju tankog sloja zlata koji će imati ulogu stražnjeg kontakta. Depozicija je rađena termalnom fizikalnom vakuumskom evaporacijom ili skraćeno termalnim PVD-om (eng. *Physical vapor deposition*). Termalni PVD je metoda kojoj se vrlo precizno može nanjeti tanki sloj materijala debljine od nekoliko angstrema na željeni substrat. [51]

Princip rada

Shema postava za termalnu fizikalnu vakuumsku evaporaciju prikazana je na slici 32.



Slika 32. Shema eksperimentalnog postava za termalni PVD

Zagrijavanjem čvrstog materijala u visoko vakuumskoj komori dolazi do njegovog isparavanja unutar komore. Zbog visokog vakuuma srednji slobodni put pare materijala poprima vrijednosti reda veličine metar budući je broj sudara s molekulama zraka značajno smanjen. Time je omogućen skoro nesmetan pravocrtan put atoma ili molekula materijala prema substratu koji se nalazi na vrhu komore [52]. Ispareni materijal u konačnici stiže do substrata stvarajući time tanki film.

Rotacija supstrata pogoduje uniformnosti tankog filma, dok se zatvaračem regulira točni trenutak početka i kraja depozicije materijala na supstrat. Praćenje debljine sloja omogućeno je monitorom za brzinu depozicije čiji je glavni element kvarcni kristal. Depozicijom materijala na kristal, mijenja se njegova rezonantna frekvencija. Ta promjena frekvencije može se povezati s količinom deponiranog materijala na površinu kristala, a samim time i s količinom i debljinom deponiranog materijala na supstrat. [53]

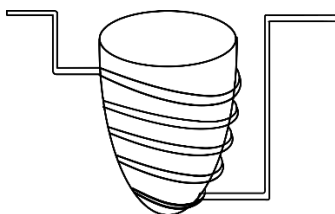
Međutim, prije same depozicije zlata na parilen C poželjno je napraviti aktivaciju njegove površine. Pod aktivacijom se misli na stvaranje slobodnih kemijskih veza na površini materijala substrata koje pomažu vezanju novog materijala koji se depozicijom nanosi. U tu svrhu može se koristiti kisikova plazma kojoj materijal supstrata mora biti izložen nekoliko minuta.

Korišteni parametri

Za aktivaciju površine parilena C koristio se Diener plazma čistač s kisikovom plazmom u vremenskom trajanju od 3 minute snage 50 W. Depozicija je napravljena pri tlaku od $2 \cdot 10^{-6}$ Pa brzinom depozicije od oko $0,25 \text{ nms}^{-1}$. Naneseno je 20 nm zlata

4.2.5. Fizikalna depozicija parom organskih poluvodiča

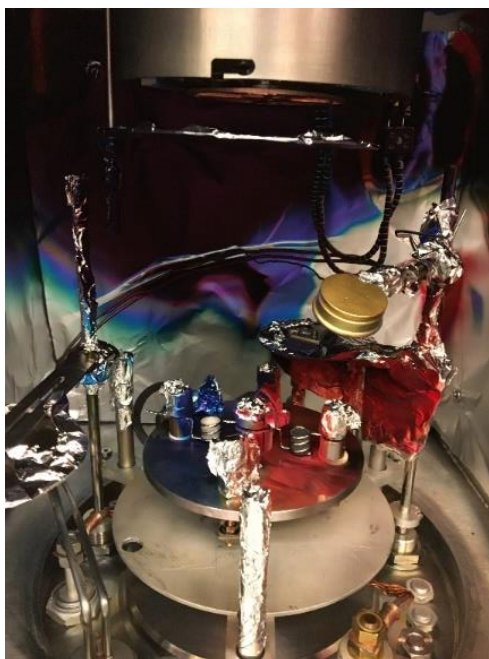
Drugi i zadnji korak za izradu fotokondenzatora jest depozicija p i n slojeva organskih poluvodiča. Postav je skoro identičan onome korištenom prilikom fizikalne depozicije parom zlata međutim umjesto ladice kao izvora materijala se koristi kvarcna posudica s volframovom žicom oko nje (slika 33).



Slika 33. Shema posudice za termalnu fizikalnu evaporaciju organskih spojeva

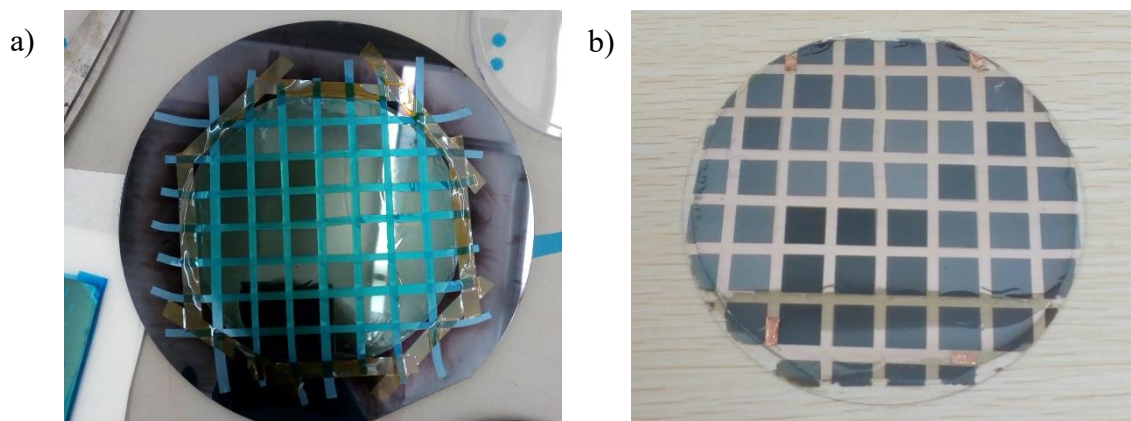
Korišteni parametri

Depozicija je također napravljena pri tlaku od $2 \cdot 10^{-6}$ Pa brzinom depozicije od oko $0,15 \text{ nms}^{-1}$. Naneseno je 50 nm H_2Pc -a i 50 nm PTCDI-a. Komora za depoziciju organskih poluvodiča H_2Pc -a i PTCDI-a je prikazana na slici 34. Kako bi se kvalitetno odijelili različito strukturirani fotokondenzatori te ograničila depozicija organskih poluvodiča korištena je plava traka koja se u obliku mreže postavila na ravne dijelove koji odvajaju različito strukturirane fotokondenzatora čime se također omogućio kontakt sa slojem zlata.



Slika 34. Komora za termalnu fizikalnu depoziciju organskih poluvodiča

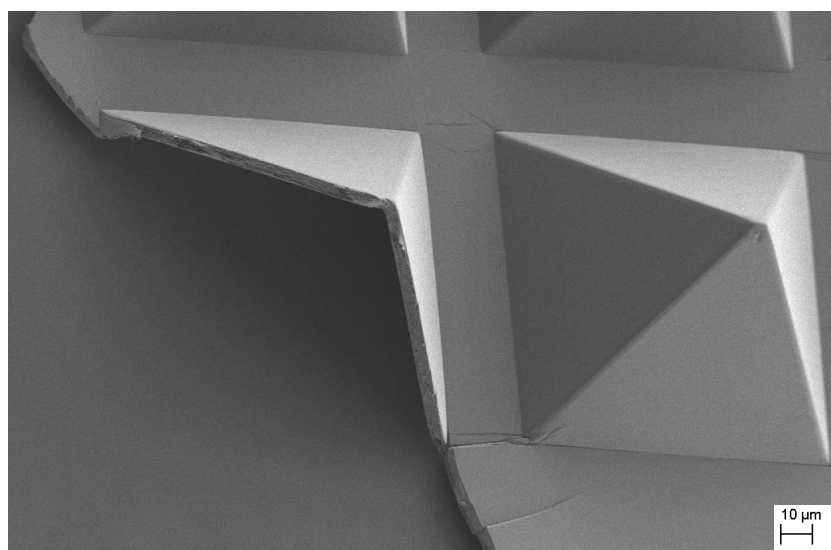
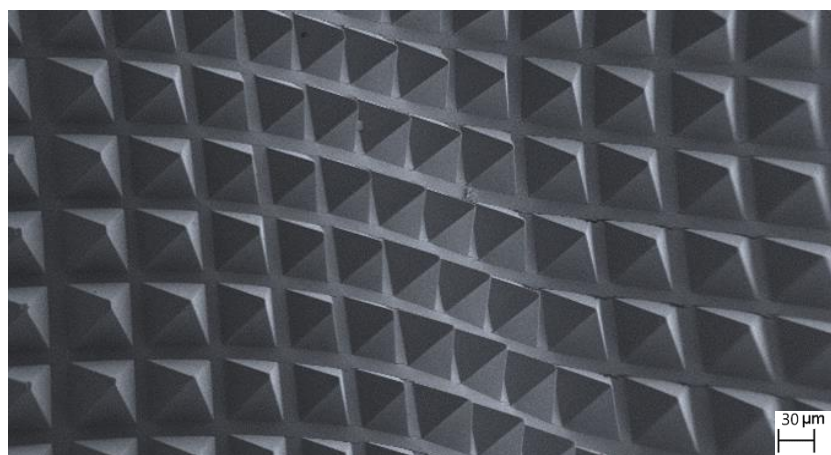
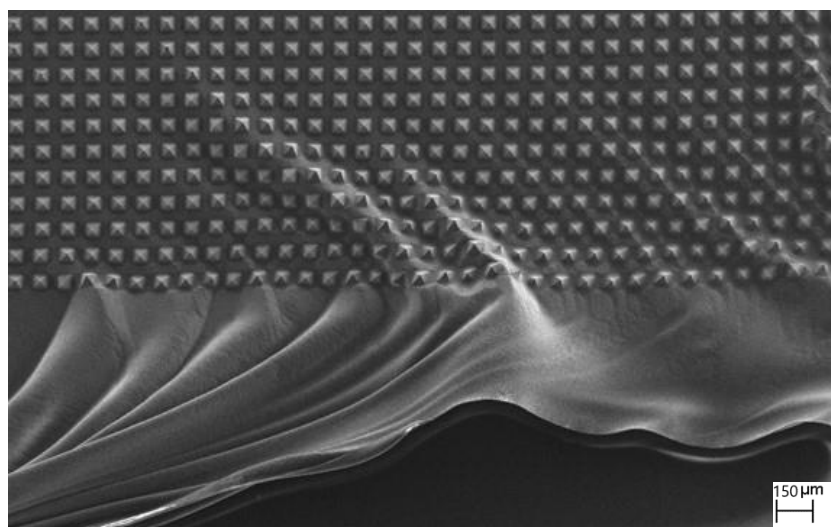
Konačni fotokondenzatori prikazani su na slici 35, gdje su pod a) prikazani netom izvađeni fotokondenzatori iz komore za depoziciju organskih poluvodiča, a pod b) je uklonjena mreža plave trake i fotokondenzatori maknuti s držača za substrate.



Slika 35. a) Netom izrađena mreža fotokondenzatora b) Mreža fotokondenzatora

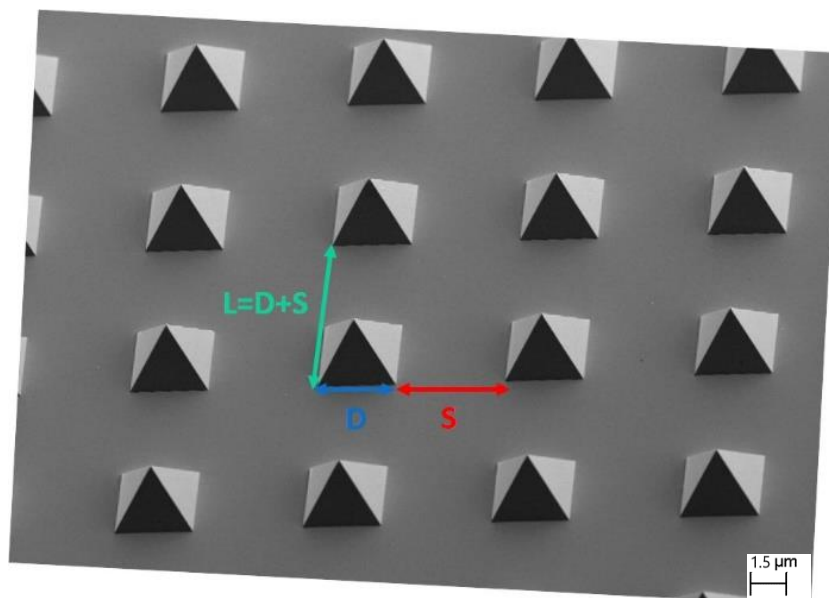
Svaki kvadratić predstavlja ili ravni fotokondenzator ili strukturirani, pri čemu svaki strukturirani fotokondenzator ima različite vrijednosti baze piramide ($D = 2, 4, 6, 18$ i $54 \mu m$) i/ili različite vrijednosti udaljenosti između piramida ($S = 2, 3, 4, 6, 18$ i $54 \mu m$). Time je ukupno ostvareno 30 različitih konfiguracija fotokondenzatora na jednoj staklenoj pločici. Slika 36 prikazuje SEM slike strukturiranog parilena C pri različitim povećanjima s parametrima $D = 54 \mu m$ i $S = 18 \mu m$ gdje se

osim piramida na rubovima parilena C mogu vidjeti nabori ili razlomljene piramide nastali prilikom njegovog odvajanja sa silicijskog kalupa.



Slika 36. SEM slike površine strukturiranog parilena C

Uz pomoć većeg povećanja moguće je vidjeti i pojedinačne ili skup piramida na fotokondenzatoru. Slika 37 prikazuje SEM sliku strukturiranog parilena C s parametrima $D = 4 \mu m$ i $S = 6 \mu m$ s istaknutim parametrima D , S i L . Parametar $L = D + S$ označava duljinu kvadratne primitivne ćelije fotokondenzatora s jednom piramidom kao bazom na položaju $(0,0)$.

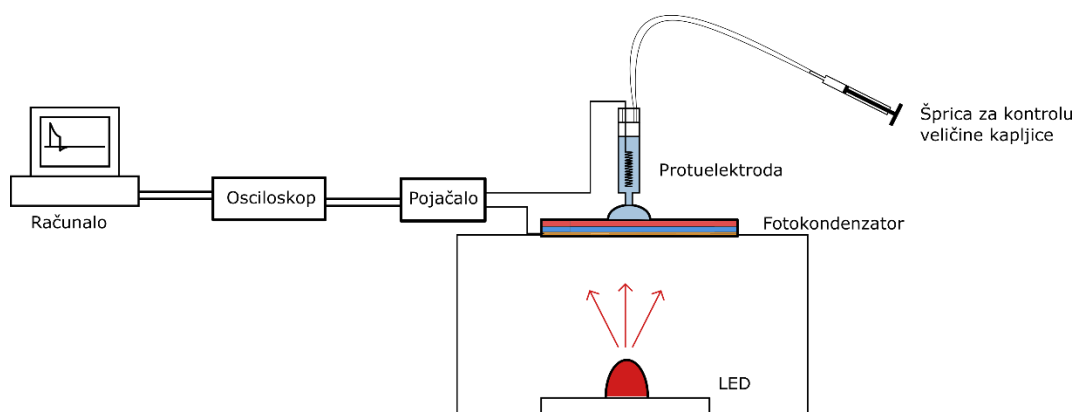


Slika 37. Prikaz glavnih parametara strukturiranog fotokondenzatora

5. MJERENJA I REZULTATI MJERENJA

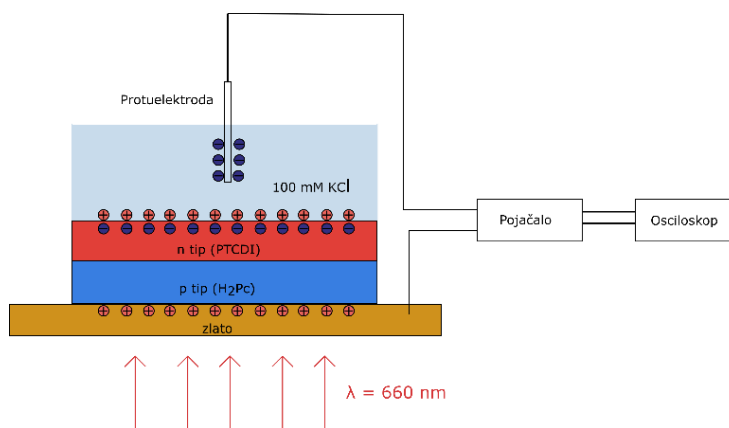
5.1. Eksperimentalni postav

Kako bi se ispitao mogući učinak na svojstva elementa prilikom njegovog prelaska s planarnog na strukturirani dizajn koristio se eksperimentalni postav prikazan na slici 38.



Slika 38. Eksperimentalni postav za mjerenje fotostruje sustava fotokondenzator-elektrolit

Na fotokondenzator je stavljena kapljica vodene otopine KCl-a koncentracije 100 mM, koja u postavu ima ulogu elektrolita, koristeći špricu čiji je vrh odrezan u svrhu njegovog proširenja. U šprici nalazi se elektroda koja zajedno s stražnjom elektrodom kondenzatora koju čini tanki sloj zlata može mjeriti struju sustava fotokondenzator-elektrolit (slika 39). Prilikom obasjavanja fotokondenzatora dolazi da razmještanja naboja u fotokondenzatoru i elektrolitu što zapravo čini električnu struju koju u nastavku zovemo fotostruja. Koristeći pojačalo i osciloskop spojen na računalo podaci mjerenja su snimani. Također se u eksperimentalnom postavu koristila i druga šprica povezana s gornjim dijelom glavne šprice koja je imala ulogu kontrole veličine kapljice elektrolita na fotokondenzatoru.

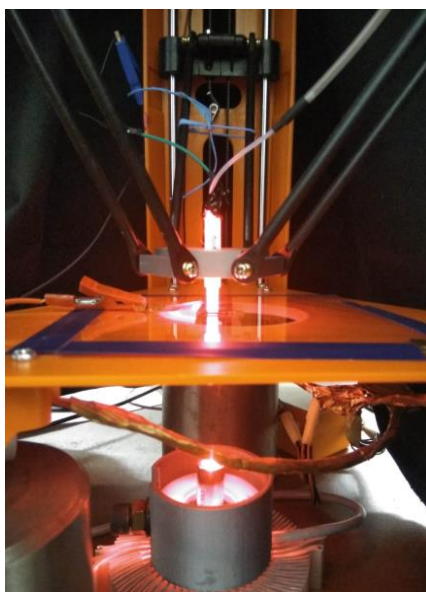


Slika 39. Shema strujnog kruga fotokondenzatora spojenog na mjerni sustav

Kako bi se odredilo uzrokuje li strukturiranje parilena C promjenu u odzivu fotokondenzatora mjeren je iznos fotostruje koja se dobije kada se fotokondenzator obasjan crvenom LED-icom. Koristeći računalni program Picoscope podaci su snimani te je su obrađeni u programskom jeziku Python3 s kojim su se izdvojili maksimumi fotostruje.

Korišteni parametri

Protuelektrodu čini Ag/AgCl elektroda koja se standardno koristi u elektrokemijskom mjerenjima. Korištena je crvena LED-ica valne duljine 660 nm intenziteta 60 mWcm^{-2} u koja se peridično palila i gasila koristeći generator strujnih pulseva (Cyclops LED driver, Open Ephys). Duljina svjetlosnog pulsa je za sve mjerenja iznosila 100 ms. Slika 40 prikazuje korišteni mjerni postav.



Slika 40. Mjerni postav u Grupi za opto-bioelektroniku na FO PMF-a

5.2. Rezultati mjerenja

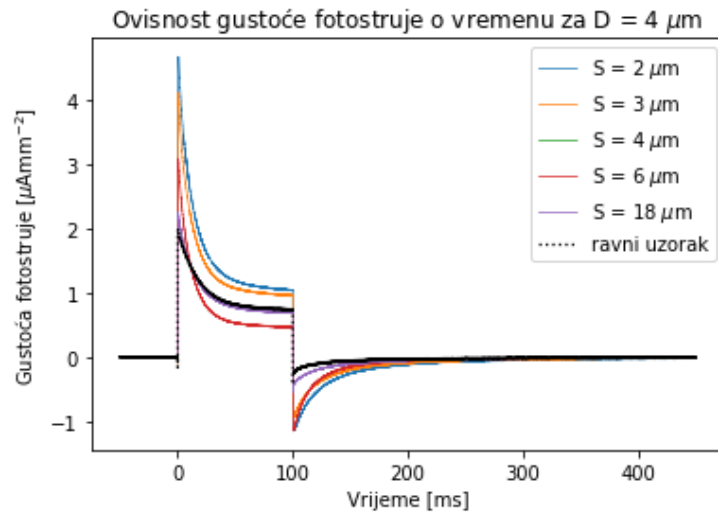
Napravljena su 4 mjerenja za svaki strukturirani fotokondenzator pri čemu su za daljnju obradu podataka uzeti signali s maksimalnom izmjerenom vrijednošću fotostruje.

5.2.1. Ovisnost signala i normiranog signala fotostruje u vremenu

Na slikama 41 i 43 mogu se vidjeti izmjerene gustoće fotostruja u vremenu. Gustoća struje je dobivena tako da se svaki snimljeni signal fotostruje podijelio s površinom kapljice elektrolita koja je dodirivala fotokondenzator prilikom mjerenja. U trenutku $t = 0$ s obilježenom na slikama LED-ica se upali i ostaje upaljena sljedećih 100 ms nakon kojih se ugasi i ostaje ugašena sljedećih 5 s. Može se uočiti kako nakon naglog rasta signala u trenutku $t = 0$ s, iznos gustoće fotostruje počinje naglo opadati, ali nakon približno 50 ms prestaje biti toliko strm, međutim ne mijenja svoj predznak. U trenutku kada se LED-ica gasi, fotostruja naglo opada, postaje negativna, ali vremenom raste te nakon oko 100 ms iznosi približno nula. Upravo ovakvo ponašanje struje prisutno je prilikom nabijanja i izbijanja kondenzatora kada se spoje u istosmjerni strujni krug te je glavni razlog zašto se ovaj optoelektronički element naziva fotokondenzator međusobna sličnost njihovih signala.

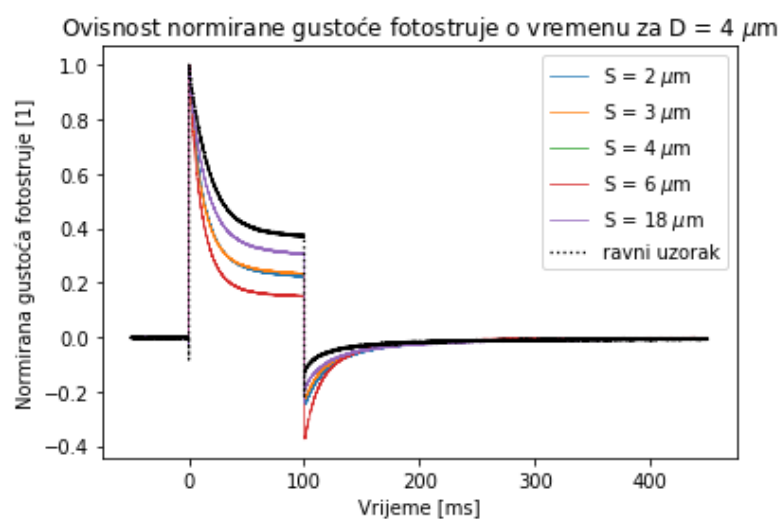
Ovisnost signala i normiranog signala u vremenu pri konstantnim D

Slika 41 prikazuje snimljene signale za strukturirane fotokondenzatora koji imaju istu duljinu bridova piramida, $D = 4 \mu\text{m}$, ali različite razmake između piramida, $S = 2, 3, 4, 6$ i $18 \mu\text{m}$. Također je prikazana i gustoća fotostruje planarnog fotokondenzatora. Može se uočiti povećanje maksimuma fotostruje kod svih strukturiranih fotokondenzatora u usporedbi s ravnim fotokondenzatorom. Gledajući samo maksimume fotostruja strukturiranih fotokondenzatora vidi se njihov rast sa smanjenjem razmaka između piramida, ukazivajući da je za konstantnu duljinu bridova D za maksimalno povećanje fotostruje poželjno imati što manji razmak između piramida. Minimum fotostruje smanjio se kod svih strukturiranih fotokondenzatora u usporedbi planarnim fotokondenzatorom, ali ne može se uočiti jasan ovisnost njegove promjene s razmakom između piramida S . Za strukturirane fotokondenzatore sa $S = 2, 3, 4$ i $6 \mu\text{m}$ minimum je približno isti i značajno je negativniji od minimuma planarnog fotokondenzatora. Strukturirani fotokondenzator sa $S = 18 \mu\text{m}$ također ima negativniji minimum od planarnog fotokondenzatora, ali nije po iznosu blizak ostalim strukturiranim fotokondenzatorima nego je manjeg apsolutnog iznosa.



Slika 41. Snimljeni signal gustoće fotostruje za ravni fotokondenzator i strukturirane fotokondenzatore duljine bridova piramida $D = 4 \mu\text{m}$ i udaljenosti između piramida $S = 2, 3, 4, 6$ i $18 \mu\text{m}$

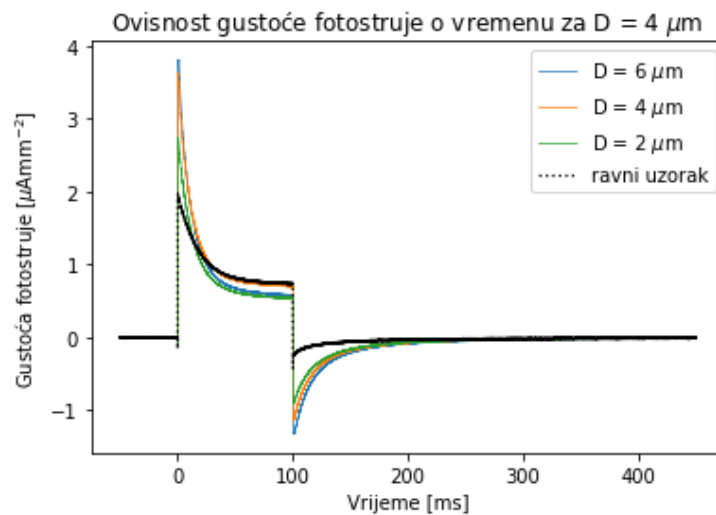
Kako bi se mogao proučiti sam proces punjenja i praznjenja strukturiranih fotokondenzatora u usporedbi s planarnim fotokondenzatorom, napravljena je normalizacija signala tako da je svaki signal podijeljen sa svojim maksimumom zbog čega svi normirani signali imaju maksimum jednak 1. Imajući isti maksimum krivulje se mogu točnije usporediti. Normirani signali za signale sa slike 41 su prikazani na slici 42. Proces punjenja i pražnjenja strukturiranih fotokondenzatora se razlikuju za svaki od strukturiranih fotokondenzatora te nije moguće uočiti trend promjene s promjenom razmaka između piramida S .



Slika 42. Normirani signal gustoće fotostruje za ravni fotokondenzator i strukturirane fotokondenzatore duljine bridova piramida $D = 4 \mu\text{m}$ i udaljenosti između piramida $S = 2, 3, 4, 6$ i $18 \mu\text{m}$

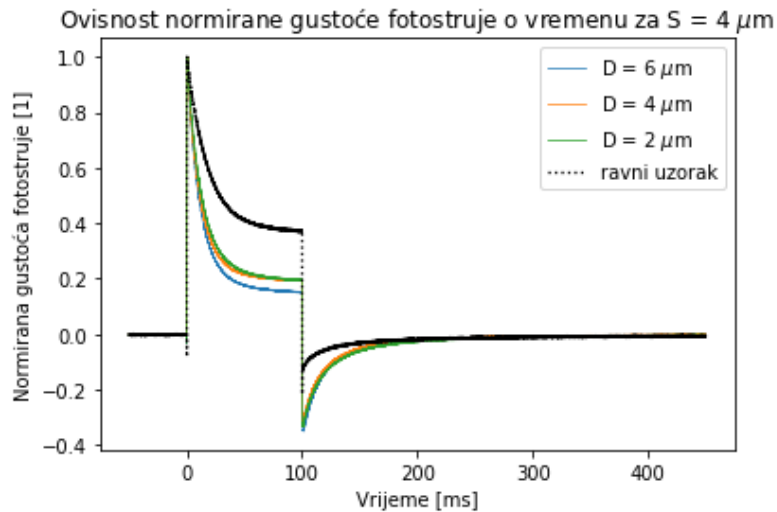
Ovisnost signala i normiranog signala u vremenu pri konstantnim S

Slika 43 prikazuje snimljene signale za strukturirane fotokondenzatora koji imaju isti razmak piramida, $S = 4 \mu\text{m}$, ali različite duljine bridova piramida, $D = 4, 6 \text{ i } 18 \mu\text{m}$. Također je prikazan i snimljeni signal gustoće fotostruje planarnog fotokondenzatora. Vidi se povećanje maksimuma fotostruje kod svih strukturiranih fotokondenzatora u usporedbi s ravnim fotokondenzatorom. Maksimumi gustoća fotostruja strukturiranih fotokondenzatora s povećanjem duljine bridova piramida rastu, ukazujući da je za konstantni razmak između piramida S za maksimalno povećanje fotostruje poželjno imati što veću piramidu. Apsolutna vrijednost minimuma gustoće fotostruje također raste povećanjem duljine brida piramida D na strukturiranim fotokondenzatorima i za sve strukturirane fotokondenzatore je veća od one kod planarnog fotokondenzatora.



Slika 43. Snimljeni signal gustoće fotostruje za ravni fotokondenzator i strukturirane fotokondenzatore udaljenosti između piramida $S = 4 \mu\text{m}$ i duljine bridova piramida $D = 2, 4 \text{ i } 6 \mu\text{m}$

Iz normiranih signala gustoće fotostruje na slici 44 može se iščitati da postoje značajne razlike kod punjenja strukturiranih fotokondenzatora i planarnog fotokondenzatora, dok su kod sva tri strukturirana fotokondenzatora te razlike iako prisutne znatno manjeg intenziteta. Procesi pražnjenja kod sva tri strukturirana fotokondenzatora su približno ista, ali se razlikuju od planarnog fotokondenzatora koji se naizgled brže prazni.



Slika 44. Normirani signal gustoće fotostruje za ravni fotokondenzator i strukturirane fotokondenzatore udaljenosti između piramida $S = 4 \mu\text{m}$ i duljine bridova piramida $D = 2, 4$ i $6 \mu\text{m}$

5.2.2. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje I_M

Kako bi se najlakše usporedio učinak strukturiranja fotokondenzatora, izmjerena vrijednost maksimuma fotostruje strukturiranih fotokondenzatora I_{struk} podijeljena je s izmjerenom vrijednošću maksimuma planarnih kondenzatora I_{plan} kako bi se dobila veličina koja govori za koji faktor se maksimum fotostruje promijenio, I_M .

$$I_M = \frac{I_{struk}}{I_{plan}}$$

Nadalje, gledala se ovisnost I_M o dva parametra koja koja opisuju strukturirane fotokondenzatore: efektivna površina, A_{eff} , i broj piramida po mm^2 , N . Navedeni parametri su odabrani zato što je u hipotezi pretpostavljeno da su direktno povezani s mogućim poboljšanjem rada fotokondenzatora. A_{eff} se računa kao omjer površine primitivne ćelije strukturiranog fotokondenzatora A_{struk} i površine koju bi imala da piramida nije prisutna A_{plan} ,

$$A_{eff} = \frac{A_{struk}}{A_{plan}} = \frac{(1.73 \cdot D^2) + (S^2 - D^2)}{S^2}$$

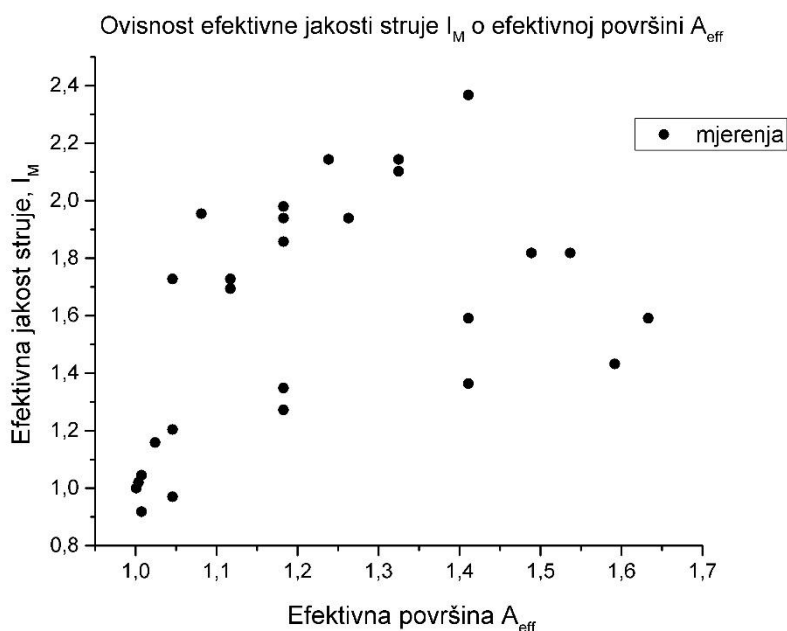
pri čemu je $1.73 = \frac{1}{\cos(54.7^\circ)}$ zbog prirode anizotropnog jetkanja silicija.

Broj piramida po mm^2 , N , je se računa tako da se podijeli broj 1000000 s duljinom primitivne ćelije L fotokondenzatora

$$N = \frac{1000000}{L^2}$$

Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o A_{eff}

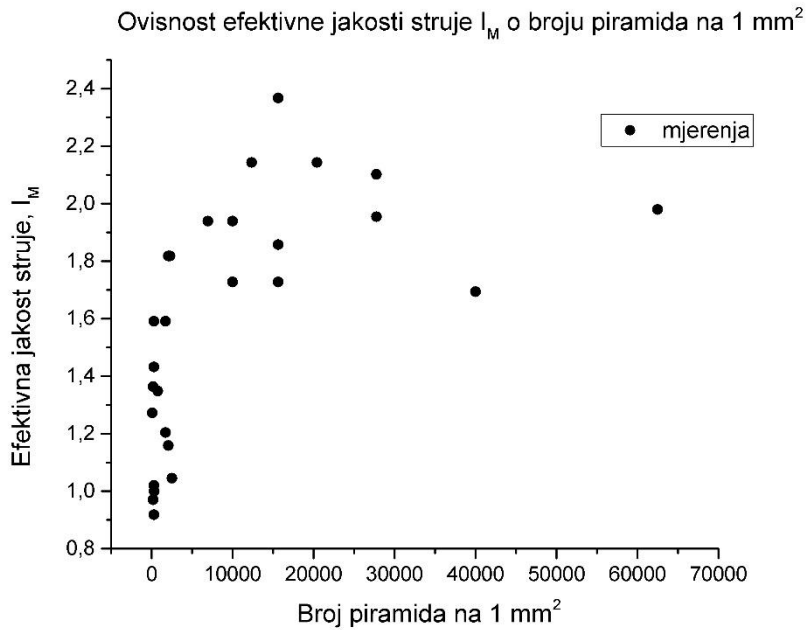
Slika 45 prikazuje izmjerene vrijednosti I_M za pripadne efektivne površine A_{eff} . Iako se ne može iščitati direktna funkcionalna ovisnost između I_M i A_{eff} ukazujući na moguće druge parametre koji utječu na promjenu iznosa I_M za različito strukturirane fotokondenzatore, može se vidjeti da za skoro sve strukturirane fotokondenzatore postoji povećanje fotostruje.



Slika 45. Ovisnost I_M o efektivnoj površini A_{eff}

Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o N

Ovisnost I_M o broju piramida po mm^2 N prikazana je na slici 46. Također nije moguće razlučiti direktnu funkcionalnu ovisnost I_M o broju piramida po mm^2 N , ali se u većem dijelu grafa daje dojam da I_M raste s porastom broja piramida po mm^2 N .



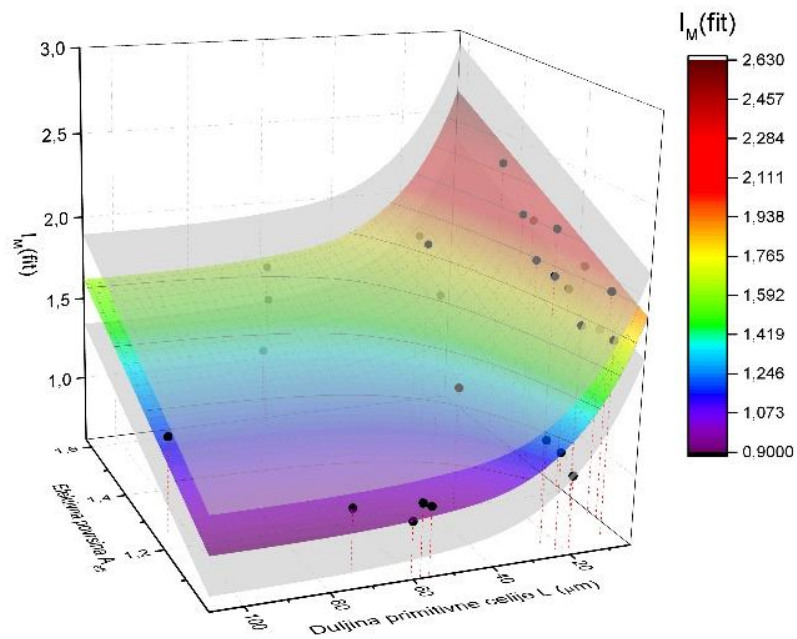
Slika 46. Ovisnost I_M o broju piramida po mm^2

Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o A_{eff} i N

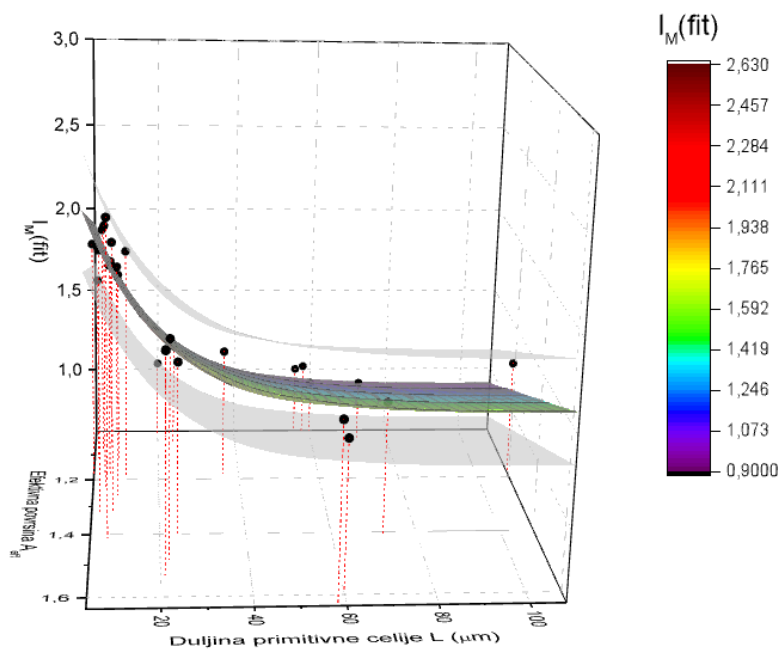
Sljedeća hipoteza koja je napravljena prilikom analiziranja rezultata mjerenja jest da postoji više od samo jednog doprinosa koji utječe na povećanje iznosa maksimuma fotostruje strukturiranih fotokondenzatora s obzirom na planarne fotokondenzatore. U skladu s tim, pretpostavljena je funkcijska ovisnost $I_M(A_{eff}, L)$ koja glasi

$$I_M(A_{eff}, L) = A \cdot A_{eff} + B \cdot e^{-\frac{L}{\lambda}} + C$$

U pomoć programskog paketa OriginLab napravljena je prilagodba podataka s obzirom na eksperimentalno izmjerene vrijednosti I_M čiji je cilj bio dobiti nepoznate parametre A , B , λ i C čime bi se dobila funkcijska ovisnost $I_M(A_{eff}, L)$. Slike 47 i 48 prikazuju graf ovisnost I_M o A_{eff} i L gledan iz dvije različite perspektive.



Slika 47. Ovisnost I_M o A_{eff} i L gledano iz jedne perspektive



Slika 48. Ovisnost I_M o A_{eff} i L gledano iz druge perspektive

Dobiveni parametri iznose

$$A = 1,1 \pm 0,1$$

$$B = 1,3 \pm 0,1$$

$$\lambda = (16 \pm 4) \mu m^{-1}$$

$$C = -0,2 \pm 0,2$$

Eksperimentalno dobivene vrijednosti naizgled relativno dobro prate dobivenu funkcijsku ovisnost $I_M(A_{\text{eff}}, L)$, te su standardne devijacije izračunati parametara relativno male.

6. DISKUSIJA REZULTATA

6.1. Ovisnost signala i normiranog signala fotostruje u vremenu

Iz slika 41, 42, 43 i 44 koje prikazuju ovisnost izmjerene fotostruje za vrijeme trajanja pulsa svjetlosti moguće je uočiti nekoliko stvari. Fotostuja uvelike nalikuje ponašanju struje klasičnog kondenzatora kada ga se spoji u istosmjerni električni krug. Uz konstantni iznos duljine brida piramide D , iznos maksimuma fotostruje raste sa smanjenjem parametra S , dok kod apsolutnog iznosa minimuma fotostruje iako se nadzire mogući jednaki trend, nije moguće sa istom sigurnošću konstatirati isto. Uz konstantni iznos razmaka piramida S , dolazi do povećanja aposolutne vrijednosti maksimuma i minimuma fotostruje povećanjem parametra D . Skoro sva mjerenja strukturiranih fotokondenzatora daju veći apsolutni iznos maksimuma i minimuma fotostruje u usporedbi s planarnim fotokondezatorom. Trendovi punjenja i pražnjenja strukturiranih fotokondenzatora se razlikuju od onih kod planarnog fotokondenzatora, ali jasno definiranu ovisnost gledanjem samo normiranih signala fotostruje kada je konstantni D ili kada je konstantni S nije moguće odrediti.

6.2. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje I_M

6.2.1. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o A_{eff}

Mjerenja ovisnosti I_M o efektivnoj površini (slika 45) ukazuju na činjenicu da je moguće povećati iznos maksimalne fotostruje, međutim nije moguće izvući direktnu i nezavisnu o drugim mogućim parametrima ovisnost I_M o A_{eff} . Činjenica koja također ukazuje na ovu dodatnu parametarsku ovisnost jest da kada bi se pretpostavilo da fotostruja samo ovisi linearno o efektivnoj površini, neovisno o tome što je ona postignuta uzdizanjem fotokondenzatora piramidalnim strukturama, maksimalna teorijska vrijednost I_M bi iznosila 1.73, što je slučaj kada je $D = S$, odnosno kada nema razmaka između piramida.

$$A_{eff} = \frac{(1.73 \cdot D^2) + (D^2 - D^2)}{D^2} = 1.73$$

Međutim, iz slike 45 moguće je iščitati da znatan broj točaka prelazi taj maksimum i to za znatan iznos. Mehanizam koji bi to mogao uzrokovati nije proučavan budući da je svrha izrade strukturiranih fotokondenzatora bio uvidjeti je li moguće dobiti funkcionalne strukturirane fotokondenzatore, ali daje naznake moguće kompleksnosti samog mehanizma stvaranja fotostruje kod strukturiranih fotokondenzatora.

6.2.2. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o N

Ovisnost I_M o broju piramida po mm^2 N (slika 46) pokazuje njihovu međusobnu rastuću ovisnost što podupire hipotezu o mogućem učinku fokusiranog električnog polja na vrhovima piramida ili mogućem učinku pojave zatočenja svjetlosti zbog piramidalne strukture, ali nije konzistentna cijelom dužinom grafa.

6.2.3. Ovisnost faktora promjene maksimuma fotostruje o A_{eff} i N

Funkcijska ovisnost $I_M(A_{eff}, L)$ prikazana na slikama 47 i 48 daje relativno dobro predviđanje iznosa I_M za dani A_{eff} i L . Prvi član funkcije pripada učinku efektivne površine, dok je drugi uzrokovan dodatnim za sada nepoznatim mehanizmom nastalim zbog same piramidalne strukture fotokondenzatora. Ako se pogleda iznos parametra A koji pripada varijabli efektivne površine A_{eff} , a koji iznosi $1,1 \pm 0,1$, može se uočiti skoro linearna ovisnost između I_M i A_{eff} koja je i pretpostavljena hipotezom o učinku dodatne površine fotokondenzatora na iznos I_M . Drugi član pokazuje eksponencijalnu padajuću ovisnost o duljini primitivne ćelije L . Iznos parametra λ koji iznosi 16 ± 4 μm ukazuje da će povećanjem iznosa duljine primitivne ćelije iznad vrijednosti 16 μm doći do naglog smanjenje povećanja I_M .

7. ZAKLJUČAK

Demonstriran je efikasan i po želji prilagodljiv način za strukturiranje parilena C koji se jednako uspješno može koristiti kao substrat kao i njegov tanki sloj planarnog oblik. Iako sama izrada silicijskog kalupa istiskuje znatan trud i mnogo uloženi radnih sati, mogućnost njegove višekratne upotrebe čini ga iznimno isplativim. Napravljeni strukturirani fotokondenzatori gdje se koristio strukturirani parilen C kao substrat ukazuje kako je strukturiranjem optoelektroničkih elemenata moguće mijenjati njihov odziv. Strukturiranjem fotokondenzatora moguće je mijenjati iznos maksimuma i minimuma njegove fotostruje, pri čemu se apsolutna vrijednost oba navedena parametra povećava strukturiranjem fotokondenzatora u usporedbi s planarnim fotokondenzatorom. Nije utvrđena ovisnost promjena trenda prilikom procesa punjenja i pražnjenja fotokondenzatora o parametrima strukturiranih fotokondenzatora D i S . Ovisnosti I_M o samo efektivnoj površini, A_{eff} , ili broju piramida na mm^2 , N , nisu jednoznačne te se može zaključiti da postoji više od samo jedne varijable o kojoj iznos I_M ovisi. Dobivena funkcijska ovisnost $I_M(A_{eff}, L)$ prilagodbom podataka na eksperimentalno izmjerene vrijednosti daje relativno dobra podudaranja s mjerenjima, ukazujući linearno rastuću ovisnost I_M o A_{eff} , uz konstantnu duljinu primitivne ćelije L , i eksponencijalno padajuću ovisnost I_M o L , u konstantnu efektivnu površinu A_{eff} . Po navedenom je značajna ovisnost I_M o načinu strukturiranja te je za strukturirane fotokondenzatore najbolje imati što je moguće manje duljine primitivnih ćelija. Sam fizikalni mehanizam ovisnost fotostruje o strukturi je predmet daljnjeg istraživanja koje je u tijeku.

ZAHVALE

Zahvaljujem svojem mentoru Vedranu Đereku koji mi je omogućio stjecanje ogromne količine novog znanja i eksperimentalnog iskustva. Bez njega ovaj rad ne bi postojao.

Također, htjela bih se zahvaliti i ekipi u Švedskoj koja mi je nesebično i strpljivo pomogla prilikom upoznavanja s opremom i eksperimentalnim tehnikama. Svi oni čine grupu Organski nanokristali koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku (LOE) na Sveučilištu u Linköpingu (LIU). Među njima su Eric Glowacki, Marie Jakešova, Ludovico Migliaccio, Malin Silverå Ejneby, Eva Miglbauer, Oliya Abdullaeva i Maciej Gryszel. Zahvaljujem i Florianu Hartmannu iz grupe Fizika mekih tvari koja djeluje u okviru Instituta za eksperimentalnu fiziku na Sveučilištu Johannes Kepler u Linzu s kojim sam zajedno surađivala tijekom naših dugih boravaka u čistoj sobi.

Zahvaljujem programu Europske komisije Erasmus+ na omogućavanju mobilnosti, te Hrvatskoj zakladi za znanost na financiranju istraživanja u okviru Uspostavnog istraživačkog projekta "Mikro i nano-strukture za opto-bioelektroniku" (UIP-2019-04-1753). Dio istraživanja u Švedskoj financirano je iz Zaklade Knuta i Alice Wallenberg (Knut and Alice Wallenberg Foundation) u okviru Wallenbergovog centra za molekularnu medicine (Wallenberg Centre for Molecular Medicine) pri Sveučilištu u Linköpingu (Linköping University), od Švedskog povjerenstva za znanost (Swedish Research Council - Vetenskapsrådet, 2018-04505), i Švedske zaklade za strateška istraživanja (Swedish Foundation for Strategic Research - SSF).

LITERATURA

- [1] L. Wang *et al.*, “Photovoltaic retinal prosthesis: Implant fabrication and performance,” *J. Neural Eng.*, 2012, doi: 10.1088/1741-2560/9/4/046014.
- [2] X. Chen and D. Young, “Robust implantable blood pressure sensor packaging for long-term laboratory animals monitoring,” in *Proceedings of IEEE Sensors*, 2017, doi: 10.1109/ICSENS.2016.7808969.
- [3] L. Lunardi, S. Mokkaṡpati, and C. Jagadish, “Optoelectronic Devices,” in *Guide to State-of-the-Art Electron Devices*, 2013.
- [4] J. Ahmad, K. Bazaka, L. J. Anderson, R. D. White, and M. V. Jacob, “Materials and methods for encapsulation of OPV: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.027.
- [5] S. Ferraina, F. O. Morin, D. Prodanov, and J. Delbeke, “Article 11 Citation: Prodanov D and Delbeke J (2016) Mechanical and Biological Interactions of Implants with the Brain and Their Impact on Implant Design,” *Front. Neurosci*, 2016, doi: 10.3389/fnins.2016.00011.
- [6] N. De La Oliva, M. Mueller, T. Stieglitz, X. Navarro, and J. Del Valle, “On the use of Parylene C polymer as substrate for peripheral nerve electrodes,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-24502-z.
- [7] K. Feron, R. Lim, C. Sherwood, A. Keynes, A. Brichta, and P. Dastoor, “Organic Bioelectronics: Materials and Biocompatibility,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 19, no. 8, p. 2382, Aug. 2018, doi: 10.3390/ijms19082382.
- [8] D. Rand *et al.*, “Direct Electrical Neurostimulation with Organic Pigment Photocapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 25, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1002/adma.201707292.
- [9] J. M. Hsu, L. Rieth, R. A. Normann, P. Tathireddy, and F. Solzbacher, “Encapsulation of an integrated neural interface device with parylene C,” *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 56, no. 1, pp. 23–29, 2009, doi: 10.1109/TBME.2008.2002155.
- [10] S. G. Scholz, C. A. Griffiths, S. S. Dimov, E. B. Brousseau, G. Lalev, and P. Petkov, “Manufacturing routes for replicating micro and nano surface structures with bio-mimetic applications,” *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 4, pp. 347–356, 2011, doi: 10.1016/j.cirpj.2011.05.004.
- [11] C. D. Pynn *et al.*, “Enhanced light extraction from free-standing InGaN/GaN light emitters using bio-inspired backside surface structuring,” *Opt. Express*, vol. 25, no. 14, p. 15778, 2017, doi: 10.1364/oe.25.015778.
- [12] M. Jakeřova *et al.*, “Optoelectronic control of single cells using organic photocapacitors,” *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 4, p. eaav5265, 2019, doi: 10.1126/sciadv.aav5265.
- [13] M. Silvera-Ejneby *et al.*, “A chronic photocapacitor implant for noninvasive neurostimulation with deep red light,” *bioRxiv*, p. 2020.07.01.182113, Jan. 2020, doi: 10.1101/2020.07.01.182113.

- [14] A. J. McLean, "Light in biology and medicine, vol. I," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 4, no. 1, pp. 129–130, 1989, doi: 10.1016/1011-1344(89)80110-1.
- [15] V. Đerek, "Hybrid junction of structured silicon and organic semiconductor for infrared light detection," 2016, [Online]. Available: <http://bib.irb.hr/prikazi-rad?&rad=878614>.
- [16] V. Crossed D Signerek *et al.*, "Enhanced near-infrared response of nano- and microstructured silicon/organic hybrid photodetectors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, 2015, doi: 10.1063/1.4929841.
- [17] S. E. Gledhill, B. Scott, and B. A. Gregg, "Organic and nano-structured composite photovoltaics: An overview," *Journal of Materials Research*. 2005, doi: 10.1557/jmr.2005.0407.
- [18] BS EN ISO, "Cleanrooms and associated controlled environments: Classification of air cleanliness by particle concentration," *Int. Stand.*, 2015.
- [19] T. Hibiya and K. Hoshikawa, "Silicon," in *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, 2010.
- [20] S. Fathpour, "Silicon photonics," in *Handbook of Optoelectronics, Second Edition: Concepts, Devices, and Techniques*, 2017.
- [21] C. Kittel and D. F. Holcomb, "Introduction to Solid State Physics," *Am. J. Phys.*, 1967, doi: 10.1119/1.1974177.
- [22] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970.
- [23] U. Schöler and U. Schöler, "Inkscape," in *Inkscape*, 2014.
- [24] K. E. Bean, "Anisotropic etching of silicon," *IEEE Trans. Electron Devices*, 1978, doi: 10.1109/T-ED.1978.19250.
- [25] K. A. Reinhardt and W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. 2018.
- [26] S. D. Collins, "Etch Stop Techniques for Micromachining Surface Micromachining Importance of Selectivities," *J. Electrochem. Soc.*, 1997, doi: 10.1149/1.1837773.
- [27] G. Nallapati, "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Nitride and Oxynitride Films Using Disilane as Silicon Source," 1999, [Online]. Available: https://digitalcommons.lsu.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=7898&context=gradschool_disstheses.
- [28] A. G. Aberle, "Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00099-4.
- [29] Z. Gan, C. Wang, and Z. Chen, "Material Structure and Mechanical Properties of Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Thin Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Surfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 59–72, 2018, doi: 10.3390/surfaces1010006.
- [30] S. Franssila, "Introduction to Microfabrication," *Introd. to Microfabr.*, vol. 321, pp. 5–15, 2010, doi: 10.1002/9781119990413.
- [31] *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. 2013.

- [32] R. Ji, "Universal Full-Field Exposure Tool," *Suss Man. Mask alinger MJB4*, pp. 1–15, 2005.
- [33] Dow Chemical Company, "Microposit S1800 G2 Series Photoresists," *Data Sheet*, no. October, pp. 1–6, 2006, [Online]. Available: http://www.microresist.de/products/room_haas/pdf/microposit_s1800_g2_serie.pdf.
- [34] P. Processing, V. Low, U. Resist, and C. E. Development, "MICROPOSIT MF-319 Instructions for Use."
- [35] Т.Т.Есдаулетов, *No TitleОРГАНИЗАЦИЯ СЕЛЬСКОГО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТАЦИОНАРОЗАМЕЩАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ*, vol. №3. 2013.
- [36] J. Kiihamäki, H. Kattelus, J. Karttunen, and S. Franssila, "Depth and profile control in plasma etched MEMS structures," *Sensors Actuators, A Phys.*, 2000, doi: 10.1016/S0924-4247(99)00336-2.
- [37] L. R. Arana, N. De Mas, R. Schmidt, A. J. Franz, M. A. Schmidt, and K. F. Jensen, "Isotropic etching of silicon in fluorine gas for MEMS micromachining," *J. Micromechanics Microengineering*, 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/2/026.
- [38] H. Jansen, H. Gardeniers, M. De Boer, M. Elwenspoek, and J. Fluitman, "A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 6, no. 1, pp. 14–28, 1996, doi: 10.1088/0960-1317/6/1/002.
- [39] "(Springer Reference v." .
- [40] P. Profile *et al.*, "MicroChem Remover 1112A," pp. 1–4.
- [41] D. B. Lee, "Anisotropic etching of silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 4569–4574, 1969, doi: 10.1063/1.1657233.
- [42] MicroChemicals GmbH, "Wet Etching of Silicon and SiO₂," no. 100, 2019, [Online]. Available: https://www.microchemicals.com/technical_information/silicon_etching.pdf.
- [43] I. Barycka and I. Zubel, "Silicon anisotropic etching in KOH-isopropanol etchant," *Sensors and Actuators: A. Physical*, vol. 48, no. 3. pp. 229–238, 1995, doi: 10.1016/0924-4247(95)00992-2.
- [44] K. P. Rola and I. Zubel, "Impact of alcohol additives concentration on etch rate and surface morphology of (100) and (110) Si substrates etched in KOH solutions," *Microsyst. Technol.*, vol. 19, no. 4, pp. 635–643, 2013, doi: 10.1007/s00542-012-1675-x.
- [45] C. De France, "Silberzan, 1991, Langmuir.pdf," no. 8, pp. 1647–1651, 1991.
- [46] S. C. Systems, "SCS Parylene Properties," *SCS Parylene Dimer*, p. 12, 2007, [Online]. Available: <https://scscoatings.com/wp-content/uploads/2017/09/02-SCS-Parylene-Properties-1016.pdf>.
- [47] J. Ortigoza-Diaz *et al.*, "Techniques and Considerations in the Microfabrication of Parylene C Microelectromechanical Systems," *Micromachines*, vol. 9, no. 9, p. 422, Aug. 2018, doi: 10.3390/mi9090422.
- [48] B. J. Kim and E. Meng, "Micromachining of Parylene C for bioMEMS," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 27, no. 5. pp. 564–576, 2016, doi: 10.1002/pat.3729.

- [49] A. Mata, A. J. Fleischman, and S. Roy, "Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems," *Biomed. Microdevices*, vol. 7, no. 4, pp. 281–293, 2005, doi: 10.1007/s10544-005-6070-2.
- [50] The Dow Chemical Company, "SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer APPLICATIONS," *Silicone Elastomer Tech. Data Sheet*, no. 11, p. 4, 2017, doi: Form No. 11-3184-01 C.
- [51] D. M. Mattox, *Deposition (PVD) Processing Second edition Dedication To my wife Vivienne*. 2009.
- [52] "Mahan J.E.,-Physical vapor deposition of thin films.pdf." .
- [53] C. K. O'Sullivan and G. G. Guilbault, "Commercial quartz crystal microbalances - Theory and applications," *Biosensors and Bioelectronics*. 1999, doi: 10.1016/S0956-5663(99)00040-8.
- [54] Rad u pripremi, M.Nikić, F. Hartmann, M. Jakešova, M.S. Ejneby, L. Migliaccio, E. Glowacki, V. Đerek

SAŽETAK

Ime i prezime autora: Marta Nikić

Naslov rada: Strukturiranje parilena C za primjenu u bioelektronici

Stimulacija neurona na lokaliziran i siguran način je važna je u znanstveno istraživačkim i terapijskim primjenama. Mogućnost optičke stimulacije eliminira potrebu za žicama u organizmu čime ona postaje značajno manje invazivna. Također, implantant mora biti biokompatibilan i stabilan u živom organizmu, dovoljno prilagodljiv i elastičan kako ne bi oštetio okolno meko tkivo. Organski polimeri i nanokristali koji imaju navedena svojstva su poželjni građevni materijali za implantante. Jedan od njih je i parilen C koji je kemijski stabilan, biokompatibilan i fleksibilan polimer. Koristi se u mnoge svrhe u biomedicini, od enkapsulacije implantanata i elektronskih krugova do uloge substrata kod uređaja za neuralnu stimulaciju ili kod implantanata predviđenih za mrežnice i mozak. U ovom radu uspješno je pokazana mogućnost strukturiranja parilena C strukturama relativno malih dimenzija (par mikrometara) uz pomoć silicijskog kalupa. Silicijski kalup je izrađen standardnim metodama mikrofabrikacije te se može višestruko koristiti. Ispitana je mogućnost primjene strukturiranog parilena C kao substrata za optoelektronički uređaj, pri čemu se koristio dizajn elektrolitskog fotokondenzatora grupe "Organski nanokristali" koja djeluje u okviru Laboratorija za organsku elektroniku (LOE) na Sveučilištu u Linkopingu (LiU). Mjerenjem vrijednosti fotostruje generirane od strane uspješno izrađenog strukturiranog fotokondenzatora između sloja zlata naspram Ag/AgCl elektrode uronjene u otopinu elektrolita prilikom obasjavanja pulsevima svjetlosti crvene valne duljine (100 ms, 660 nm) izmjereno je povećanje maksimuma fotostruje za skoro sve strukturirane fotokondenzatore u usporedbi s nestrukturiranim planarnim fotokondenzatorom. Prilagodbom pretpostavljene funkcijske ovisnosti faktora povećanja struje I_M na eksperimentalne podatke utvrđena je istovremena linearna ovisnost I_M o efektivnoj površini A_{eff} i eksponencijalna padajuća ovisnost I_M o duljini primitivne ćelije strukturiranja fotokondenzatora L . Može se zaključiti da je strukturiranje parilena C na mikroskopskoj skali te njegovo korištenje kao substrata u bioelektroničkim elementima moguće i ima znatan učinak na odziv u slučaju kada je taj bioelektronički element dizajniran kao fotokondenzator korišten u ovom radu.

Ključne riječi: bioelektronika, parilen C, organski poluvodiči, mikrofabrikacija, strukturiranje

SUMMARY

Name and surname of the author: Marta Nikić

Title: Structuring of Parylene C for Bioelectronics Applications

Stimulation of neurons in a localized and safe manner is essential both as an investigative tool and as a therapeutic means. By eliminating the need for wiring, optical stimulation is an alternative approach, which is inherently less invasive than electrodes. Furthermore, implant has to be biocompatible and stable in living organisms, but also adaptable and elastic enough not to damage the surrounding soft tissue. Organic polymers and nanocrystals that have said properties are desirable materials for implants. One of them is Parylene C which is a chemically stable, biocompatible and flexible polymer that has been used in many biomedical applications, e.g., as a coating for implants and electronic circuits as well as a substrate material for neural interfaces, retinal implants and brain implants. In this paper, the possibility of structuring Parylene C with structures of micrometer-scale dimensions using silicon mould was successfully shown. Silicon mould was made by standard microfabrication methods and it can be reused multiple times. A possibility of using structured Parylene C as a substrate for optoelectronic device was demonstrated with an electrolytic photocapacitor designed by Organic Nanocrystal group, a part of Laboratory for Organic Electronics (LOE) at the University of Linköping (LiU). Measuring photocurrent values of the successfully structured photocapacitors measured between the Au layer versus reference electrode (Ag/AgCl) immersed in the electrolyte solution, using pulsed illumination (100 ms, 660 nm), an increase of maximum of photocurrent was observed for almost all structured photocapacitors compared with unstructured planar photocapacitors. Fitting the curve of factor of the magnification of photocurrent $I_M(A_{eff}, L)$ to the experimental data shows the linear dependence of I_M on effective surface area A_{eff} and exponential decay dependence of I_M on the length of primitive cell of a structured photocapacitor L . It can be concluded that it is possible to structure Parylene C on microscopic scale and use it as a substrate for bioelectronics devices. Furthermore, structured Parylene C has a significant effect on the response of optoelectronic devices designed as photocapacitor used in this paper.

Keywords: bioelectronics, Parylene C, organic semiconductors, microfabrication, structuring