

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Dalibor Ředina



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**SESTAVENÍ A TESTOVÁNÍ ZAŘÍZENÍ PRO VÝROBU
OZONOVANÉ VODY A JEJÍ APLIKACE NA ČIŠTĚNÍ
KŘEMÍKOVÝCH DESEK**

ASSEMBLAGING AND TESTING OF THE DEVICE FOR WATER OZONIZING AND ITS APPLICATION FOR
SILICON WAFER CLEANING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dalibor Ředina

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Dalibor Ředina**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Sestavení a testování zařízení pro výrobu ozonované vody a její aplikace na čištění křemíkových desek

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Sestavení zařízení pro výrobu ozonované vody. Měření koncentrace rozpuštěného ozonu v demineralizované vodě v závislosti na provozních parametrech (teplota chladicí vody, tlak plynu vystupující z generátoru ozonu, pH a průtok demineralizované vody). Ověření funkčnosti zařízení při čištění křemíkových substrátů.

Cíle diplomové práce:

- 1) Vypracujte rešerši výroby a aplikací ozonované vody.
- 2) Sestavte model zařízení pro výrobu ozonované vody ve spolupráci s firmou CSVG a.s. a ověřte jeho funkčnost.
- 3) Testujte závislost operačních parametrů přístroje na výslednou koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě (tlak, teplota chladicí vody, pH a průtok demi vody).
- 4) Porovnejte kvalitu čištění křemíkových desek pomocí této techniky a srovnajte ji s klasickou technologií (stripování pomocí H_2SO_4 a H_2O_2).

Seznam literatury:

Kern, W., Handbook of semiconductor wafer cleaning technology, Noyes Publication, 1993

Gottschalk, Ch., Schweckendiek, J., Using dissolved ozone in semiconductor cleaning applications, Micro, Canon Communications LLC, March 2004

Rice, R. G., Netzer, A., Handbook of ozone technology and applications, Vol. 1, Ann Arbor Science, 1984

ABSTRAKT

Deionizovaná ozonovaná voda neboli tzv. DIO_3 se zdá být vhodnou alternativou pro použití v polovodičovém průmyslu. Užití DIO_3 při odstraňování fotorezistu z křemíkových desek je rychlejší, levnější a šetrnější k životnímu prostředí oproti klasické technologii založené na použití směsi kyseliny sírové a peroxidu vodíku neboli SPM [1,2].

Diplomová práce se zabývá řešením na téma ozonu, ozonované vody a jejich aplikacemi. V dalších částech jsou popsány dva prototypy generátorů DIO_3 , jež byly sestaveny ve společnosti CSVG a.s. Testování parametrů generátorů na koncentraci rozpuštěného ozonu je taktéž součástí této práce. Dále jsou v práci uvedeny testy, které byly provedeny ve společnosti ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm. V testech je porovnávána účinnost čištění pomocí klasické technologie využívající SPM a pomocí DIO_3 .

KLÍČOVÁ SLOVA

ozon, ozonovaná voda, DIO_3 , polovodičový průmysl, kontaktor, membránový kontaktor, destruktor, SPM, generátor DIO_3 , CSVG a.s., čištění Si desek, TXRF

ABSTRACT

Deionised-ozonated water, so-called DIO_3 appears to be an ideal alternative for usage in semiconductor industry. The utilisation of DIO_3 for removal of photoresist from silicon wafers is faster, cheaper, and more environmental-friendly compared to classical technology based on mixture of sulphuric acid with hydrogen peroxide, so-called SPM [1,2].

The diploma thesis deals with research into ozone and ozonated water and their possible applications. Next sections describe two prototypes of generators for DIO_3 , that were assembled in CSVG a.s. Testing of parameters of generators on dissolved-ozone concentration is also a part of this thesis. Moreover, thesis involves tests, that were carried out in ON Semiconductor in Rožnov pod Radhoštěm. These tests compare efficiency of cleaning by classical technology based on SPM and DIO_3 approach.

KEYWORDS

ozone, ozonated water, DIO_3 , semiconductor industry, contactor, membrane contactor, destructor, SPM, generator of DIO_3 , CSVG a.s., cleaning of silicon wafers, TXRF

ŘEDINA, Dalibor *Sestavení a testování zařízení pro výrobu ozonované vody a její aplikace na čištění křemíkových desek*: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství, 2017. 80 s. Vedoucí práce Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „Sestavení a testování zařízení pro výrobu ozonované vody a její aplikace na čištění křemíkových desek“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení §11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení §152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Brno

.....
(podpis autora)

Poděkování

Na tomto místě bych prvně rád poděkoval svému strýci panu Pavlovi Ředinovi, který mi umožnil tuto práci realizovat a pomáhal mi s mnohými experimentálními nesnázemi, se kterými se v průběhu této práce bylo potřeba vypořádat. Dále bych rád poděkoval vedoucímu práce panu Ing. Stanislavu Vobornému, Ph.D. za mnohé připomínky k této práci a za odborné vedení. Mé díky patří i panu Ing. Petru Báborovi, Ph.D. a Ing. Michalovi Potočkovi, Ph.D. za analýzu vzorků pomocí metod LEIS a TOF SIMS. Dále bych rád poděkoval panu Tomáši Chýlkovi za pomoc při testování v ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině a přítelkyni za podporu během studia, děkuji.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Dalibor Ředina

OBSAH

Úvod	1
1 Ozon	3
1.1 Ozon - stručná historie	3
1.2 Vlastnosti ozonu	3
1.3 Chemická struktura ozonu	7
1.4 Stratosférický ozon	8
1.5 Troposférický ozon	9
1.6 Generace ozonu	10
1.6.1 Generace ozonu dielektrickým bariérovým výbojem	10
1.6.2 Generace ozonu pomocí ultrafialového záření	15
1.6.3 Generace ozonu elektrolýzou	15
1.6.4 Další metody generace ozonu	16
1.7 Destrukce ozonu	16
1.8 Využití a aplikace ozonu	17
2 Ozonovaná voda	19
2.1 Přivedení ozonu do vody	19
2.1.1 Bublinkový kontaktor	19
2.1.2 Ozonový vstřikovací systém	20
2.1.3 Sloupcový náplňový kontaktor	21
2.1.4 Statický mixér	23
2.1.5 Membránový kontaktor	23
2.2 Aplikace DIO ₃	27
3 Prototyp č. 1	33
3.1 Schéma zapojení prototypu č. 1	33
3.2 Testování vlivu parametrů u prototypu č. 1	34
4 Prototyp č. 2	41
4.1 Schéma zapojení prototypu č. 2	41
4.2 Elektrotechnický popis prototypu č. 2	42
4.2.1 PID regulátor	43
4.3 Testování vlivu vstupních parametrů u prototypu č. 2	45
4.3.1 Testování generátoru plynného ozonu	45
4.3.2 Testování vybraných parametrů na koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě	49
5 Testování prototypu č. 2 v polovodičové výrobě	53
5.1 Sprejová myčka FSI MERCURY	53
5.2 Výsledky čištění pomocí DIO ₃ a pomocí klasické technologie SPM	55
6 Závěr	59
Reference	61
Seznam zkratek	69

Dodatky	75
6.1 Dodatek A: TXRF	75
6.2 Dodatek B: TOF SIMS	78
6.3 Dodatek C: LEIS	80

ÚVOD

Diplomová práce probíhala ve spolupráci s CSVG a.s. a Ústavem fyzikálního inženýrství na VUT v Brně. Testování účinnosti deionizované ozonované vody pro čištění křemíkových desek pak bylo prováděno ve společnosti ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm.

Tato diplomová práce se zabývá sestavením a testováním zařízení, jež bude sloužit k přípravě deionizované ozonované vody neboli tzv. DIO₃. DIO₃ se zdá být vhodnou alternativou pro čištění desek v polovodičovém průmyslu [1]. Zde by se mohla používat pro několik fází čištění křemíkových desek. Mezi tyto fáze patří například odstraňování některých kovových nečistot, odstraňování organických nečistot nebo odstraňování fotorezistu neboli tzv. stripování (z anglického strip = sloupnouti, svléknouti) [2].

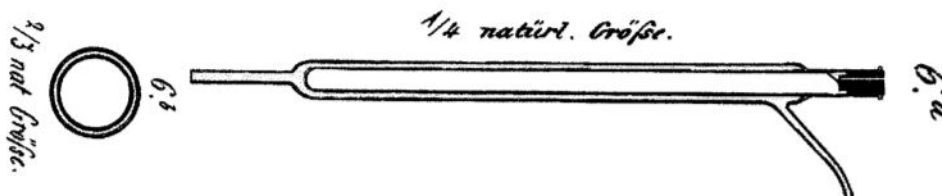
Diplomová práce je rozdělena do několika částí. V prvních kapitolách jsou zmíněny vlastnosti ozonu a vysvětleny jeho možnosti při čištění a odstraňování nečistot. Dále pak je provedena rešerše výroby a aplikací ozonované vody. V dalších částech se nachází experimentální část práce. V kapitole 3 je popsán první prototyp generátoru DIO₃, jenž byl sestaven ve společnosti CSVG a.s. Součástí této kapitoly je také testování vlivu jednotlivých parametrů na generaci plynného ozonu a rozpuštěného ozonu ve vodě. Následuje kapitola 4, popisující sestavení a testování prototypu č. 2, který by měl být výrazně účinnější než prototyp č. 1. U tohoto prototypu pak byly testovány jednotlivé parametry pro dosažení co možná nejvyšší koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. Kapitola 5 zahrnuje testování prototypu č. 2 v polovodičové výrobě ve společnosti ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm. V této kapitole je také vysvětleno, jak je ozonovaná voda nanášena na křemíkové desky. Výsledky měření a shrnutí celé diplomové práce jsou pak uvedeny v závěru. Tato diplomová práce má i tři dodatky 6.1, 6.2 a 6.3, které popisují metody TXRF TOF SIMS a LEIS. Těmito metodami byly vyhodnoceny výsledky čištění křemíkových desek.

1 OZON

1.1 Ozon - stručná historie

Ozon, neboli trikyslík, je alotropní modifikace kyslíku, jejíž chemická značka je O_3 . První historické poznámky o ozonu zaznamenal Martin von Marum v roce 1785 [3]. Martin Van Marum byl nizozemský vědec, jenž měl velkou zálibu především v elektřině. Zjistil, že ve vzduchu, kterým procházel elektrický výboj, lze cítit charakteristický zápach. Jeho objev však upadl v zapomnění a molekula ozonu byla znovuobjevena až v roce 1840 německým vědcem Christianem Schönbeinem [4]. Ten zjistil, že při experimentech s elektrolýzou a jiskřením lze cítit podivný zápach [3]. Schönbein si jako první uvědomil, že stejný zápach vzniká i při vzniku blesků. Tuto molekulu pojmenoval ozon, po řeckém slově „ozein“, což v překladu znamená páchnoucí [3]. V roce 1845 de la Rive a Marignac poprvé získali ozon elektrickým výbojem z čistého kyslíku [5].

Ozonová technologie dosáhla velkého vývoje po vytvoření prvního ozonového generátoru Siemensem v roce 1857 [6]. Siemensův první generátor obsahoval dvě skleněné trubice, z nichž vnitřní byla pokryta na vnitřní straně tenkou vrstvou kovu a vnější pak kovovou vrstvou na venkovní straně. Vzduch pak proudil kruhovou mezerou mezi oběma trubicemi. Přivedením napětí na kovové fólie došlo ke generaci tzv. bariérového výboje a následné reakci, při níž byl procházející vzduch přeměněn z části na ozon. Schéma trubice navržené Siemensem je na obrázku 1.1. Siemens tímto uspořádáním dokázal přeměnit na ozon okolo 3-8 % kyslíku [6]. Dodnes je Siemensův generátor považován za prototyp většiny dnešních používaných výbojových generátorů ozonu [3]. Generaci ozonu dielektrickým výbojem bude věnována speciální kapitola později.



Obr. 1.1: Původní historický náčrtek výbojové trubice podle Siemensova schématu. (natürl. Grösse značí normální velikost) Převzato z [6].

1.2 Vlastnosti ozonu

Ozon je velmi reaktivní plyn a již při nízkých koncentracích je dráždivý a toxický. Ozon patří mezi nejsilnější oxidační činidla [7]. Tato molekula je termodynamicky nestabilní, z čehož vyplývá při průmyslovém využití nutnost vytvářet ozon v místě potřeby (nelze ho uchovávat) [3]. Ozon kondenzuje na tmavě modrou kapalinu při teplotě -112°C , při které velmi snadno exploduje [3]. Ozon snadno exploduje i při vyšších koncentracích a normální teplotě [8]. Díky jeho charakteristickému zápachu ho člověk registruje i při velmi nízkých koncentracích, což je výhodné z hlediska bezpečnosti [8]. Souhrn základních fyzikálně chemických vlastností je přehledně uveden v tabulce 1.1. Seznam oxidačně-redukčních potenciálů vybraných sloučenin je shrnut v tabulce 1.2.

Další zajímavou vlastností ozonu je rozpustnost ve vodě. Tato vlastnost zde bude probrána podrobněji, jelikož je důležitá při pozdějším navrhování samotného generátoru ozonované vody. Ozon je v porovnání s kyslíkem 13x lépe rozpustný ve vodě [3].

Tab. 1.1: Základní fyzikálně chemické vlastnosti ozonu. Zdroj: [9].

Molekulární hmotnost	48
Bod varu	-111,9 °C
Bod tání	-192,7 °C
Kritická teplota	-12,1 °C
Kritický tlak	5,53 MPa
Hustota, plyn (0 °C, 101 kPa)	2,144 kg.m ⁻³
Hustota, kapalina (-112 °C)	1358 kg.m ⁻³
Povrchové napětí (-183 °C)	3,84.10 ⁻² N.mm ⁻¹
Viskozita, kapalina (-183 °C)	1,57.10 ⁻³ Pa.s
Měrná tepelná kapacita, kapalina (-183 °C až -145 °C)	1884 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Měrná tepelná kapacita, plyn (25 °C)	818 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

Tab. 1.2: Oxidační potenciály vybraných sloučenin. Převzato a upraveno z [10].

Sloučenina	Oxidačně-redukční potenciál (V)
Fluor	3,06
Hydroxylový radikál	2,80
Atomární kyslík	2,42
Ozon	2,07
Peroxid vodíku	1,77
Hydroperoxidový radikál	1,70
Manganistan draselný	1,67
Oxid chloričitý	1,50
Kyselina chlorná	1,49
Chlór	1,36

Venosa a Opatken [11] zjistili, že se ozon rozpouští ve vodě podle Henryho zákona (při tlaku do 1 atmosféry). Ten říká, že parciální tlak plynu nad kapalinou (v rovnováze s plynem rozpuštěným v kapalině) je přímo úměrný koncentraci rozpuštěného plynu v kapalině (v rovnováze s plynem nad kapalinou). Předpokladem správnosti a aplikovatelnosti tohoto zákona je konstantní teplota vody. Matematicky zapsáno

$$p = k \cdot X, \quad T = \text{konst.}, \quad (1.1)$$

kde p je parciální tlak plynu nad kapalinou (mg/l), k je Henryho konstanta úměrnosti [mg plynu/l plynu] / [mg plynu/l kapaliny] a X je koncentrace rozpuštěného plynu v kapalině (mg/l). V roce 1981 Roth a Sullivan stanovili empirickou hodnotu Henryho konstanty úměrnosti jako

$$k = 3,8 \cdot 10^7 [\text{OH}^-]^{0,035} \exp\left(\frac{-2428}{T}\right), \quad (1.2)$$

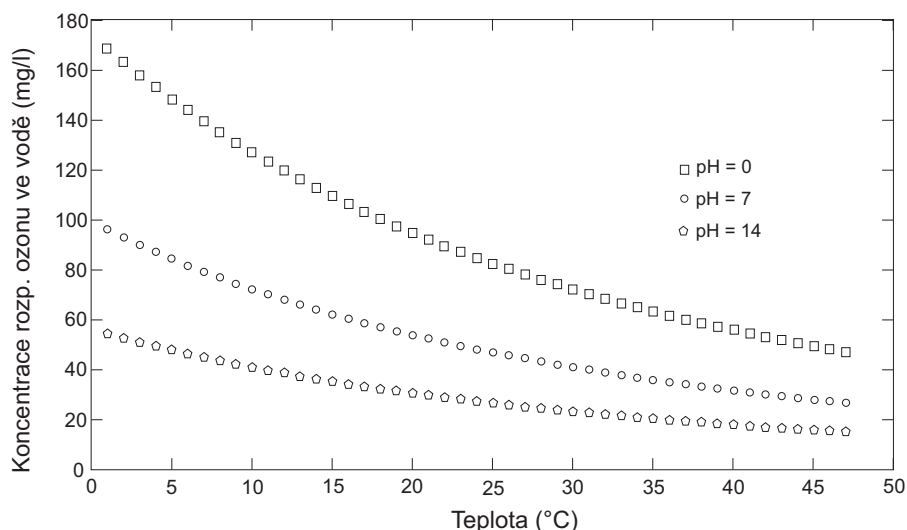
kde OH^- je koncentrace OH radikálů (g · mol/l) a T je teplota (K) [12]. Takto uvedená Henryho konstanta úměrnosti však vychází z předpokladu, že je koncentrace rozpuštěného plynu v kapalině

uvedena v molárním zlomku a tlak parciálního plynu je v atmosférách. Jinak řečeno jednotka Henryho konstanty úměrnosti je atmosféra ku molárnímu zlomku. Tato jednotka je dnes již velmi málo používána. Proto zde bude uveden výpočet převodu jednotek atmosféra ku molárnímu zlomku na jednotky mg/l. Nejprve je potřeba zjistit počet molů vody v 1 litru. Látkové množství vody je dáno vztahem $n_{\text{H}_2\text{O}} = m/M$, kde $m = 1000 \text{ g}$ je hmotnost vody v 1 litru a $M = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ je molární hmotnost vody. Počet molů v 1 litru vody tj. látkové množství, je pak rovno $n_{\text{H}_2\text{O}} \cong 55,6 \text{ mol}$. Jestliže v rovnici 1.1 je koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě X uvedena v molárním zlomku, tj. $X = n_{\text{ozon}}/(n_{\text{ozon}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$, pak je tato jednotka bezrozměrná a po vyjádření látkového množství ozonu z této rovnice se získá $n_{\text{ozon}} = X \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}/(1 - X)$. Po dosazení počtů molů vody v 1 litru je jednotka n_{ozon} mol/l. Pro vyjádření koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě v jednotkách mg/l se pak n_{ozon} musí vynásobit molární hmotností ozonu, tj. $M_{\text{m}}(\text{O}_3) = 48 \cdot 10^3 \text{ mg/mol}$. Výsledná koncentrace v jednotkách mg/l se pak tedy získá jako

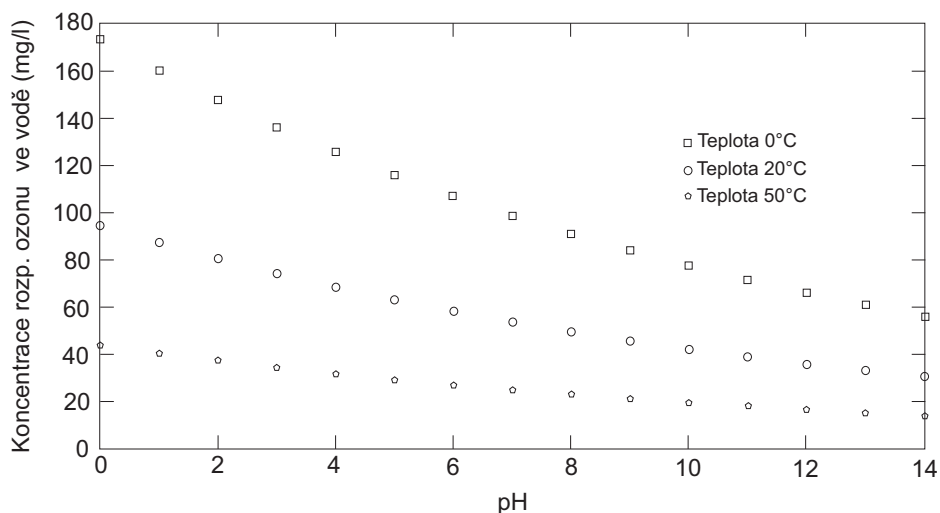
$$X_{\text{vysl.}} = \frac{X \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - X} \cdot M_{\text{m}}(\text{O}_3) = X \cdot 55,6 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \cdot 48 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{mg}}{\text{mol}} \right) = \frac{X}{1 - X} \cdot 2\,668,8 \cdot 10^2 \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right). \quad (1.3)$$

Při pohledu na rovnici 1.2 je zřejmé, že rozpustnost ozonu je závislá na koncentraci OH radikálů a teplotě. Oba tyto parametry budou podrobně rozebrány.

V případě vyšší koncentrace OH radikálů, je pak větší i Henryho konstanta úměrnosti a tedy menší rozpustnost ozonu ve vodě. Koncentrace OH radikálů je spjata i s hodnotou pH vody. Hodnotu pH vody lze definovat jako záporně vzatý dekadický logaritmus koncentrace kationtů vodíku, tj. $\text{pH} = -\log([\text{H}^+])$. Hodnota pOH je definována obdobně jako $\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-])$. Vzájemný vztah mezi oběma zmiňovanými veličinami je pak $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$. Je tedy zřejmé, že když se zvýší koncentrace OH radikálů, tak se sníží koncentrace H kationtů a naopak. Jinými slovy, jestliže se zajistí vhodným přidáním nějakého plynu (např. CO_2) větší kyselost vody, bude se v ní ozon lépe rozpouštět. Vliv teploty je rovněž patrný z rovnice 1.2. Když se zvýší teplota, zmenší se exponenciální člen Henryho konstanty úměrnosti. Tento člen se však vyskytuje ve jmenovateli, takže dojde ke zvětšení celé konstanty úměrnosti a tím pádem se celková koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě sníží. Zjednodušeně řečeno, čím teplejší je voda, kde se má ozon rozpouštět, tím hůře se ozon rozpouští. Vliv teploty a pH lze vidět na obrázcích 1.2 a 1.3.



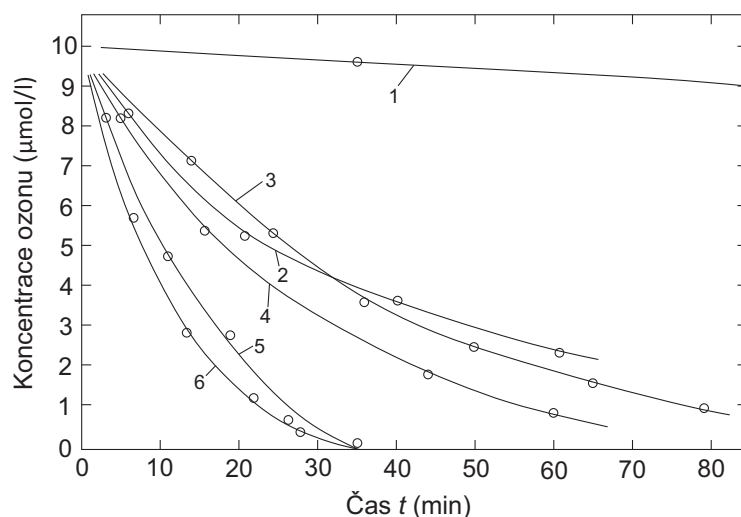
Obr. 1.2: Závislost koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě na teplotě.



Obr. 1.3: Závislost koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě na pH.

Vliv čistoty vody a rozpustnosti ozonu v ní pak úzce souvisí s koncentrací OH radikálů. Jak již bylo zmíněno, ozon je velmi reaktivní plyn. Při proniknutí ozonu do vody pak velmi snadno reaguje s přítomnými ionty a nečistotami. Vliv čistoty vody na rozpustnost ozonu ve vodě již v roce 1974 zkoumal Rosenthal [13]. Výsledky jeho měření jsou uvedeny na obrázku 1.4. Lze vidět, že koncentrace ozonu v čisté vodě jen mírně klesá oproti koncentraci ozonu ve vodě méně čisté. Důvodem je fakt, že ozon v méně čisté vodě může reagovat s nečistotami popř. ionty a jeho koncentrace se tak snižuje.

Ozon je však lépe rozpustný v organických rozpouštědlech, a proto ho někteří autoři označují jako hydrofobní molekulu [8].



Obr. 1.4: Závislost rozpustnosti ozonu ($\mu\text{mol/l}$) na čase t (min) v různých typech vod při 20°C. 1 - dvakrát destilovaná voda, 2 - destilovaná voda, 3 - kohoutková voda, 4 - podzemní voda s nízkou tvrdostí, 5 - filtrovaná voda z Curyšského jezera, 6 - filtrovaná voda z Bodamského jezera. Převzato a upraveno z [13].

V přírodě se ozon vytváří především těmito procesy:

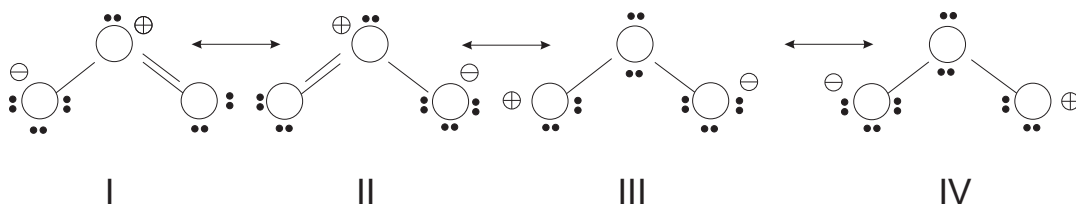
- ve stratosféře (ve výšce 25—35 km nad zemí) při dopadu slunečního záření na molekuly kyslíku (předáním energie),
- při působení vysokého napětí, popř. výboji (blesky),
- fotochemicky za současného působení smogu a záření.

V dalších sekcích budou popsány dva typy ozonu vyskytujícího se v přírodě - stratosférický viz podkapitola 1.4 a troposférický viz podkapitola 1.5. Nejdříve však bude popsána chemická struktura ozonu v sekci 1.3.

1.3 Chemická struktura ozonu

Chemická struktura ozonu byla popsána až po téměř 110 letech od objevení ozonu Schönbeinem [14]. Základní vysvětlení struktury podaly práce Hughea a Gordyho a kol. [15, 16] v období let 1952—1956. V těchto pracích využili mikrovlnného spektra ozonu. Zjistili, že ozon má tvar molekuly do V a úhel svírající mezi atomy kyslíku je roven ($116^{\circ}49' \pm 35'$) a délka vazby kyslík-kyslík odpovídá délce ($0,1278 \pm 0,0003$) nm. Tato hodnota udává střední hodnotu mezi délkami dvojně vazby kyslíku a jednoduché vazby kyslíku v molekule peroxidu vodíku. Takto vypočtená délka tedy udává 50 % pravděpodobnost, že vazba mezi kyslíkovými atomy v molekule ozonu je dvojná [10]. Na základě této vlastnosti lze popsat ozon jako rezonanční strukturu kanonických forem reprezentovaných na obrázku 1.5 [10]. Kromě možných forem s dvojnou vazbou I a II na obrázku 1.5 přispívá k rezonanční struktuře ozonu taktéž forma III a IV bez dvojně vazby. Důvodem je přitažlivost krajních atomů kyslíku s navzájem opačným nábojem, což je v souladu s faktem, že úhel mezi atomy kyslíku je menší než 120° .¹

Z elektronové konfigurace molekuly ozonu lze určit i důvod vysoké reaktivity ozonu. Nepřítomnost elektronů v jednom z postranních kyslíkových atomů zajišťuje elektrofilní charakter. Naopak v druhém z postranních kyslíkových atomů je přebytek elektronů, což zajišťuje nukleofilní charakter. Tyto vlastnosti dohromady z ozonu vytváří extrémně reaktivní molekulou [10]. Gordy a spol. dále zjistili, že ozon není významně paramagnetický a velikost dipólového momentu je $1,6678 \cdot 10^{-30}$ C.m [16].



Obr. 1.5: Rezananční struktura ozonu. I-dvojná vazba se vyskytuje vpravo; II-dvojná vazba se vyskytuje vlevo; III a IV bez dvojně vazby; Převzato a upraveno z [10].

¹Hodnota 120° není náhodná. Souvisí s hybridizací sp^2 atomových orbitalů. Každý atom kyslíku v molekule ozonu obsahuje tři hybridizované orbitály sp^2 , které se v prostoru umísťují tak, aby jejich odpudivé síly byly co možná nejmenší. To odpovídá hodnotě $360/3 = 120^{\circ}$, kterou by teoreticky měly svírat atomy kyslíku v molekule ozonu.

1.4 Stratosférický ozon

Při dopadu slunečního záření na molekuly kyslíku dojde k předání energie a následně přerušení chemické vazby v důsledku absorpce fotonu molekulou. Tento jev je také znám jako fotodisociace [17]. Pro zjištění maximální vlnové délky pro přerušení chemické vazby v důsledku absorpce fotonu je třeba provést jednoduchý výpočet. Disociační energie molekuly kyslíku je podle [18] 498 kJ/mol. Pro převedení na jednotku kJ/molekula je třeba tuto hodnotu vydělit Avogadrovou konstantou čili

$$\left(498 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ molekul}}\right) \doteq 8,27 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molekula}} \doteq 5,2 \text{ eV}. \quad (1.4)$$

Jelikož pro energii dále platí vztah $E = h \cdot f$, kde h je Planckova konstanta a f frekvence, lze frekvenci jednoduše spočítat podle rovnice 1.5

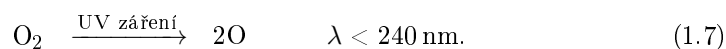
$$f = \frac{E}{h} = \frac{8,27 \cdot 10^{-19}}{6,626 \cdot 10^{-34}} \text{ s}^{-1} \doteq 1,25 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}. \quad (1.5)$$

Nakonec se použije vztah mezi frekvencí a vlnovou délkou $\lambda = \frac{c}{f}$, kde c je rychlost světla. Můžeme psát:

$$\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,25 \cdot 10^{15}} \text{ nm} = 240 \text{ nm}. \quad (1.6)$$

Tato vlnová délka udává maximální vlnovou délku dopadajícího světla a tedy i nejmenší energii, při které ještě dojde k fotodisociaci u molekuly kyslíku.

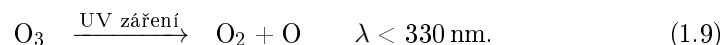
Při dopadu vysokoenergetického ultrafialového záření (tzv. UV-C) na molekuly kyslíku ve stratosféře dochází k následující reakci:



Tato reakce vzniká pouze při dopadu ultrafialového záření s vlnovou délkou menší než 240 nm. V dalším kroku oba atomy kyslíku snadno reagují s molekulou kyslíku podle rovnice 1.8



kde M představuje libovolnou molekulu v atmosféře, již je předána přebytečná energie uvolněná při této reakci. Koncentrace molekul M se snižuje se vzrůstající nadmořskou výškou (čili s klesajícím atmosférickým tlakem) [4]. Ve stratosféře však dochází i k procesům, kdy ozon zaniká. Přesněji při dopadu ultrafialového záření s vlnovou délkou menší než přibližně 330 nm. Tento fakt lze zjistit stejným výpočtem jako v rovnicích 1.4, 1.5 a 1.6 s tím, že disociační energie ozonu je 364 kJ/mol [19]. Rozpad ozonu ve stratosféře pak vypadá takto:



Ozon ve stratosféře nás tedy chrání před energetickým ultrafialovým zářením UV-C a částečně i před méně energetickým zářením UV-B.

V roce 1970 Paul Crutzen dokázal, že oxidy dusíku (přesněji oxid dusnatý a oxid dusičitý) by mohly přispívat k rozkládání ozonu ve stratosféře podle následujících rovnic [7]:



Vzhledem k tomu, že oxid dusnatý se vyskytuje v rovnici 1.11 jako výchozí látka a je znovu vytvořen v reakci 1.12, pak jediná molekula NO může způsobit rozložení mnoha molekul ozonu.

O několik let později, Sherwood Rowland a Mario Molina popsali podobnou aktivitu u chlór-fluorovaných uhlovodíků. Tyto komponenty přežívají v atmosféře až do doby, kdy dosáhnou stratosféry, kde vysokoenergetické UV záření uvolní atomy chlóru. Dochází k těmto reakcím [7]:



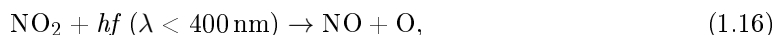
Jak lze vidět, chlór je použit jako výchozí látka v reakci 1.14 a následně se opět vytvoří jako produkt v reakci 1.15. Chlór může tedy způsobit rozložení několika molekul ozonu. Všichni tři autoři, tj. Crutzen, Rowland a Molina získali za výzkum v oblasti chemie atmosféry Nobelovu cenu za chemii v roce 1995 [7].

Chlór-fluorované uhlovodíky se dříve používaly v hasicích přístrojích, dále jako rozpouštědla v elektronické výrobě a jako chladicí médium v chladničkách a klimatizacích. Vzhledem k nepříznivému působení těchto látek na ozon byl v roce 1987 v Montrealu podepsán protokol, díky němuž byla přijata opatření pro snížení a eventuální ukončení výroby zařízení využívající látky narušující ozonovou vrstvu ve stratosféře [7].

1.5 Troposférický ozon

Ozon se vyskytuje i v přízemních vrstvách atmosféry a označuje se pak jako troposférický ozon. Troposféra je část zemské atmosféry, jež zasahuje ve středních zeměpisných šířkách do výšky 11 km [20]. Ozon je zde vytvářen fotochemickými reakcemi (za účasti slunečního záření) z různých primárních látek - oxidů dusíku, těkavých organických látek (anglicky tzv. VOC = Volatile Organic Compounds), oxidu uhelnatého a metanu [20].

Zásadní je zde princip vzniku ozonu. Výsledná reakce je stejná jako u stratosférického ozonu v rovnici 1.8. V čem se však troposférický ozon liší, je vznik atomárního kyslíku. Ten vzniká fotodisociací oxidu dusičitého [20]. Reakce vzniku je pak



kde součin hf představuje energii dopadajícího záření. Takto vzniklý atomární kyslík pak reaguje podle reakce 1.8 za vzniku ozonu. Odhaduje se, že takto vznikne až 20 % ozonu v atmosféře [21]. Oxid dusičitý vzniká v troposféře oxidací oxidu dusnatého, který bývá produktem u spalovacích procesů, u motorových vozidel apod. Důležité je zde zmínit, že při tvorbě ozonu dochází současně i k jeho zániku podle reakce 1.11. Obecně lze předpokládat, že rychlost vzniku v reakci 1.8 a rychlost zániku v reakci 1.11 je stejná (často nazýváno jako rovnovážný stav) [22]. Kumulace ozonu v troposféře pak nastává, když je oxid dusnatý zoxidován na oxid dusičitý jinou látkou (takovou, jež je schopna reagovat s NO rychleji než ozon) [22]. Mezi tyto látky patří zejména tzv. volné peroxylové radikály, vznikající při reakcích těkavých organických látek (VOC) s hydroxylovými radikály OH. VOC jsou produkovány průmyslovou činností i přirozeně (terpeny jehličnatých lesů) [22] [23]. Dalším důležitým faktorem kumulace ozonu je však i poměr VOC ku NO_2 a NO, souhrnně označované jako NO_x . V případě vyššího poměru $\text{VOC}:\text{NO}_x$ ($>5,5$) dochází ke kumulaci ozonu podle reakcí 1.16 a poté 1.8. V případě nižšího poměru však dochází především k reakci hydroxylového radikálu OH s NO_2 (namísto reakce s OH s VOC) za vzniku kyseliny dusičné [22]. Zjednodušeně řečeno,

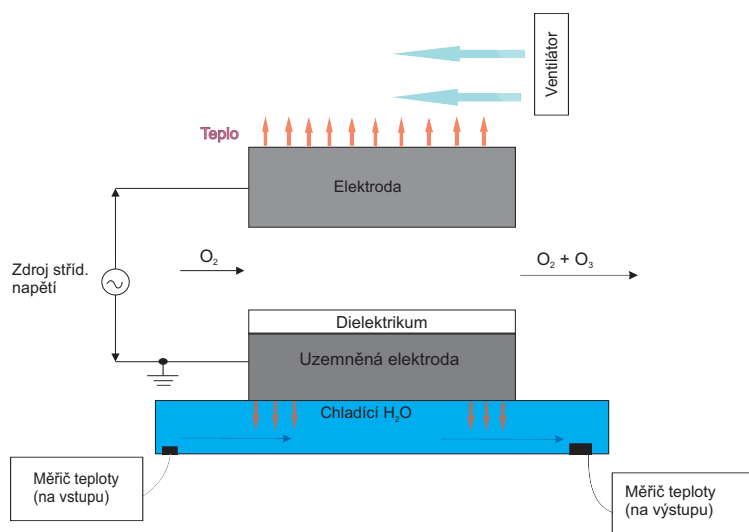
nedochází k dostatečné tvorbě oxidu dusičitého, a to proto, že hydroxylový radikál reaguje s NO_2 a poté se reakcí 1.16 nevytváří atomární kyslík, jenž je potřebný v rovnici 1.8 pro tvorbu ozonu. Troposférický ozon jakožto silné oxidační činidlo je škodlivý pro všechny organické sloučeniny od rostlin až po člověka, kterému může poškodit plicní tkáň a sliznice. V České republice je ozon monitorován od roku 1992 v rámci sítě AIM (automatizovaný imisní monitoring) [22].

1.6 Generace ozonu

Tato kapitola se bude zabývat generací ozonu jiným způsobem než pochody, kterými vzniká v přírodě. Každý princip výroby ozonu je rozebrán v jednotlivých podsekcích. Nejvýznamnější je zřejmě příprava ozonu pomocí dielektrického bariérového výboje, jež je dnes používána ve většině generátorech ozonu [3]. Generace dielektrickým bariérovým výbojem zde bude probrána podrobněji, jelikož tento typ přípravy ozonu bude použit při sestavení generátoru ozonované vody.

1.6.1 Generace ozonu dielektrickým bariérovým výbojem

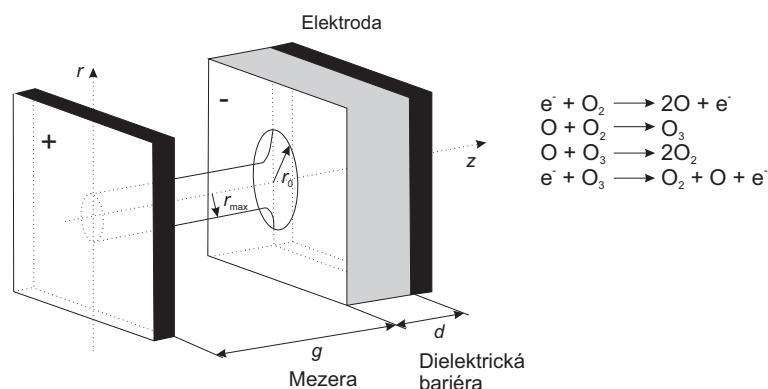
Princip generace ozonu dielektrickým bariérovým výbojem lze vidět schematicky na obrázku 1.6. Ozon se vytváří průchodem kyslíku nebo směsi obsahující kyslík mezi dvěma nabitými elektrodami připojenými ke zdroji střídavého napětí.



Obr. 1.6: Princip generace ozonu objemovým dielektrickým bariérovým výbojem. Prostorem mezi elektrodami proudí kyslík, jenž je díky působení dielektrického bariérového výboje z části přeměněn na ozon. V tomto schématu lze vidět i vzduchem chlazenou vnější elektrodu a vodou chlazenou vnitřní elektrodu. Chlazení elektrod je velmi důležité, protože energie dodávaná zdrojem je vyvedena formou tepla až z 85 % [26].

Z mikroskopického hlediska si lze představit, že při průchodu kyslíku jsou přítomné elektrony popř. negativně nabitě ionty přitahovány ke kladně nabitě anodě. Díky tomuto jevu pak dochází k vytvoření silného lokálního elektrického pole před anodou, jež po překročení kritické hodnoty (tzv.

průrazné napětí plynu) způsobí zapálení mikrovýboje. Plyn se poté stává vodivý. Délka této fáze trvá alespoň 0,5 μs [24]. Následuje tzv. propagační fáze, kdy se ionizační vlna pohybuje ve směru ke katodě za současného vzniku elektronů a iontů. Současně má ionizační vlna dostatečnou energii k porušení vazby kyslík-kyslík, čímž může vznikat atomární kyslík potřebný pro tvorbu ozonu. Délka této fáze je obvykle 1-2 ns [24]. Finální fáze je fáze rozkladu mikrovýboje, který dopadá na dielektrickou vrstvu. V této fázi dochází k akumulaci náboje na dielektrické vrstvě, který kompenzuje externí elektrické pole. Dochází tedy ke snížení napětí v plynu pod hodnotu průrazného napětí. Důsledkem toho pak výboj zaniká [24]. Nový výboj může vzniknout pouze při zvýšení přiloženého napětí či změně polarit - odtud plyne nutnost použití zdroje střídavého napětí [25]. Schéma vzniku výboje a chemických reakcí vzniku ozonu lze vidět na obrázku 1.7.



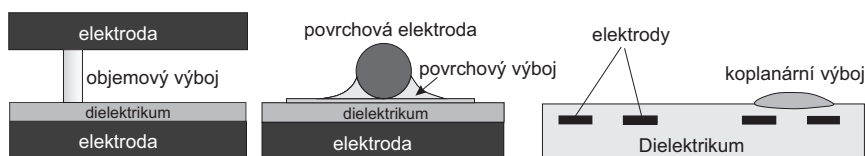
Obr. 1.7: Princip vzniku mikrovýboje. Elektrony se hromadí u kladně nabitě anody a po překročení průrazného napětí plynu dojde k zapálení mikrovýboje. Mikrovýboj pak postupuje směrem k záporně nabitě elektrodě pokryté dielektrickou vrstvou. Na obrázku je naznačena oblast mikrovýboje (výbojový kanál) s charakteristickým rozměrem r_{max} , který dosahuje 200 μm [25]. Po dopadu výboje na dielektrickou vrstvu dochází k rozložení náboje o maximálním poloměru r_0 . Dochází k poklesu napětí v plynu pod hodnotu průrazného napětí plynu. Důsledkem toho výboj zaniká. Vpravo: základní chemické rovnice vzniku a zániku ozonu. Převzato a upraveno [24].

Lze pozorovat, že ozon sice při reakci kyslíku s atomárním kyslíkem vzniká, ale současně samotný ozon při reakci s atomárním kyslíkem zaniká. Ozon zaniká i při reakci s elektrony (viz rovnice na obrázku 1.7). Výsledkem toho je pak výtěžek ozonu pro vzduchem plněný generátor přibližně 1 až 4 hmotnostních procent (obvykle 1-2,5 %) a pro kyslíkem plněné generátory obvykle 6 až 16 hmotnostních procent (obvykle 8-12 %) [26].

V médiu, které je někdy také označované jako plazma, si lze mezi elektrodami všimnout tisíců samostatných mikrovýbojů. Při pohledu okem lze tyto výboje vidět jako příčné čáry [27]. Tento mód se v literatuře označuje jako filamentární [27]. Kromě filamentárního módu existuje také homogenní difúzní mód. Ten lze získat nastavením určitých parametrů jako jsou druh plynu, frekvence zdroje, velikost napětí nebo konfigurace elektrod. U tohoto módu nelze rozeznat jednotlivé mikrovýboje - téměř celou plochu dielektrika pokrývá jeden výbojový kanál [28]. V tomto módu je výboj vysoce homogenní, ale na druhou stranu může vznikat jen za určitých podmínek a ve specifických plynech - jeho dosažení tak může být značně problematické [28].

Dále je vhodné zmínit, že důvodem použití dielektrické bariéry je možnost kontroly distribuce výbojů a jejich energie. Zároveň dielektrická vrstva zabráňuje přechodu do obloukového výboje. Nejčastějšími materiály dielektrické vrstvy bývají sklo, křemičité sklo, keramické nebo polymerní

materiály [25]. Frekvence zdrojů napětí bývá obvykle v rozsahu desítek Hz - MHz. Střídavé napětí má velikost od 1 do 100 kV. Generátory pracují obvykle za atmosférického tlaku plynu [28]. Dielektrický bariérový výboj lze rozdělit podle uspořádání elektrod na objemový, povrchový a koplanární. Schéma jednotlivých typů výboje lze vidět na obrázku 1.8. Základní rozdíl objemového a povrchového uspořádání je v tom, že u objemových výbojů jsou mikrovýboje orientovány kolmo na rovinu dielektrické vrstvy, zatímco u plošných výbojů jsou orientovány tečně [28]. Vznik a princip nejběžněji používaného objemového výboje byl popsán na začátku této sekce. U výboje povrchového je na planární elektrodě situována dielektrická vrstva. Na dielektrické vrstvě je pak umístěna „horní“ výbojová elektroda. U výboje povrchového je důležitý ještě fakt, že „spodní“ elektroda má přesah nad výbojovou „horní“ elektrodou (drátek, pásek) a vytváří se tak oblast na dielektriku, kde se vzrůstající vzdáleností podél dielektrika klesá velikost elektrického pole (viz obrázek 1.8). U koplanárního výboje jsou elektrody vnořeny úplně do dielektrické bariéry. Výboj pak vzniká na povrchu dielektrika a je ohraničen polohou elektrod [29]. Na závěr zde ještě bude podotknuto, že v zahraničí je tento typ tvorby ozonu často popisován jako „ozone generation by corona discharge“. Tento název je však v češtině poněkud zavádějící, jelikož korónový výboj při generaci ozonu použit není.



Obr. 1.8: Rozdělení dielektrického bariérového výboje: zleva: objemový, povrchový a koplanární výboj. Převzato z [29].

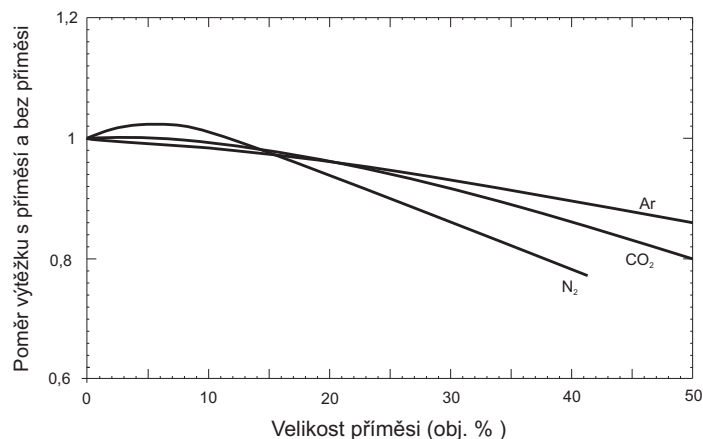
Parametry ovlivňující tvorbu ozonu dielektrickým bariérovým výbojem

Tato podsekcce se bude zabývat vstupními parametry, které ovlivňují výsledné množství generovaného ozonu. První důležitý faktor ovlivňující množství generovaného ozonu a tím pádem i množství ozonu rozpuštěného ve vodě je výběr plnicího plynu. Jak již bylo zmíněno, pro generaci ozonu dielektrickým bariérovým výbojem je možné použít čistý kyslík, vzduch nebo jiné směsi obsahující kyslík. Ať už se vybere jakýkoliv plnicí plyn, vždy by měl splňovat následující požadavky:

- být bez nečistot (negativní ovlivnění tvorbu ozonu);
- být suchý (rosný bod by měl odpovídat nejméně -60°C při 100 kPa);
- mít nízkou teplotu (maximální teplota 25°C);
- mít dostatečně velký tlak pro správný provoz generátoru [30].

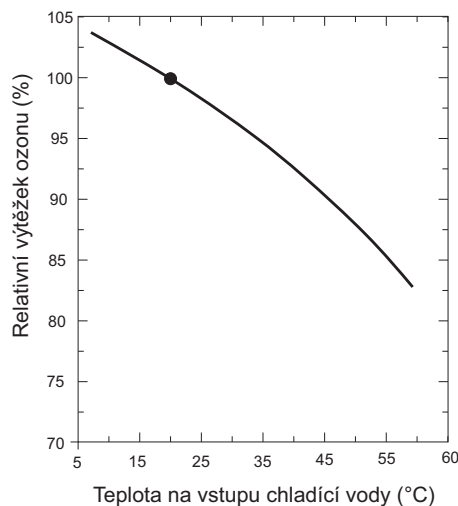
Ve firmě CSVG a.s. se používá jako plnicí plyn výhradně kyslík. Ten by měl zvýšit výrobní kapacitu generátoru 1,7—2,5x oproti systému plněnému vzduchem [31]. Jelikož je potřeba zajistit co možná největší produkci ozonu, byla tato problematika v literatuře podrobněji zkoumána. Cromwell a Manley zjišťovali již v roce 1959 vliv příměsí plynu na generaci ozonu [32]. Zjistili, že pokud je obsah vodíku, vody či freonů vyšší než 1 %, dojde k výraznému snížení výtěžku ozonu. Menší pokles produkce ozonu zaznamenali také u oxidu uhličitého nebo argonu, kdy po přidání 50 % dané příměsi zjistili úbytek generace ozonu na 85 % oproti původní hodnotě. Zajímavý výsledek však přineslo zkoumání dusíku. Výtěžek ozonu se zvýšil o 2 - 7 % při přidání 5 až 8 objemových

procent dusíku [32]. Tento výsledek je přehledně znázorněn na obrázku 1.9. Důvod, proč se koncentrace ozonu zvyšuje je zřejmě ten, že při reakcích dusíku s molekulami kyslíku či molekulami ozonu může v následných reakcích vznikat atomární kyslík a vytváří se tak mnoho reakčních cest pro vznik ozonu [33].



Obr. 1.9: V grafu je zobrazena závislost poměru výtěžku s příměsí a bez příměsí v závislosti na množství připouštěného plynu (v obj. procentech). Lze vidět, že pro dusík v množství okolo 5 až 8 objemových procent je přírůstek nejvyšší. V grafu jsou zakresleny i křivky pro argon a oxid uhličitý, jež však výtěžek ozonu zmenšují. Převzato a upraveno z [32].

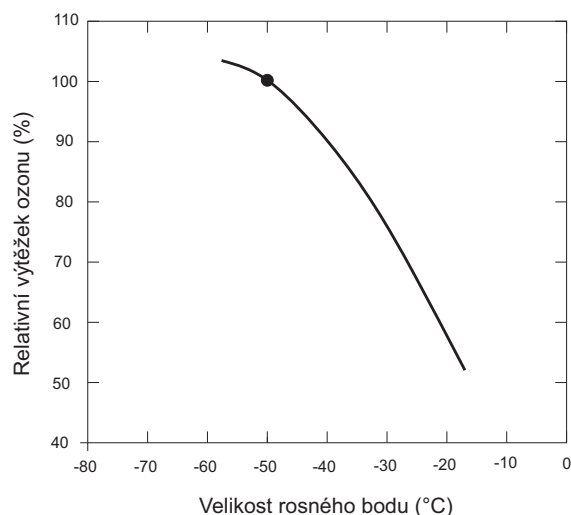
Jak již bylo zmíněno, je velmi důležité zajistit vhodné chlazení elektrod. Ty mohou být chlazeny vzduchem (pomocí ventilátorů) nebo pomocí vody. Vliv teploty vody na výtěžek ozonu zkoumal v roce 1979 Liao a kol. [34], kdy určili závislost relativního výtěžku ozonu na teplotě chladicí vody, viz obrázek 1.10. Lze vidět, že při použití chladnější vody je výtěžek generovaného ozonu vyšší.



Obr. 1.10: Závislost relativního výtěžku ozonu na teplotě chladicí vody. Původní hodnota, k níž je stanoven relativní výtěžek ozonu je označena kolečkem (20 °C). Převzato a upraveno [34].

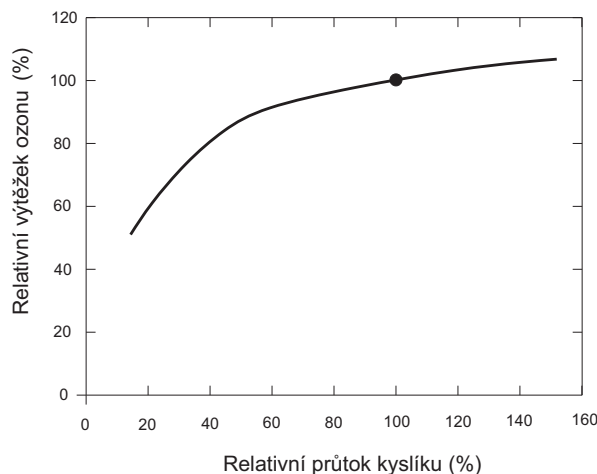
Hodnoty na ose y tj. relativní výtěžek ozonu (%), jsou vztaženy k původní hodnotě naměřené při 20 °C a výtěžek je při této hodnotě roven 100 % - v obrázku 1.10 označeno kolečkem. Další faktor

ovlivňující výtěžek ozonu je již výše zmiňovaná velikost rosného bodu plnicího plynu. Rosný bod je teplota, při níž dochází pro danou vlhkost ke změně skupenství z plynného na kapalné [35]. Rosný bod tak úzce souvisí s vlhkostí vzduchu. Zjednodušeně řečeno, čím vyšší je hodnota rosného bodu, tím vyšší je relativní vlhkost [30]. Opět je na obrázku 1.11 označena původní hodnota kolečkem, k níž je vztažen relativní výtěžek ozonu.



Obr. 1.11: Závislost relativního výtěžku ozonu na teplotě rosného bodu. Původní hodnota, k níž je stanoven relativní výtěžek ozonu je označena kolečkem tj. -50°C . Převzato a upraveno [3].

Pro nižší hodnoty rosného bodu vstupního plynu jsou pak výtěžky ozonu větší [3]. Mezi další parametry patří například průtok kyslíku mezivýbojovým prostorem. Relativní výtěžek ozonu v závislosti na relativním průtoku kyslíku je vidět na obrázku 1.12. Když se sníží průtok kyslíku, dojde ke snížení relativního výtěžku ozonu. Naopak při zvýšení průtoku dojde k mírnému zvýšení relativního výtěžku, jenž stoupá k nějaké limitní hodnotě [3].



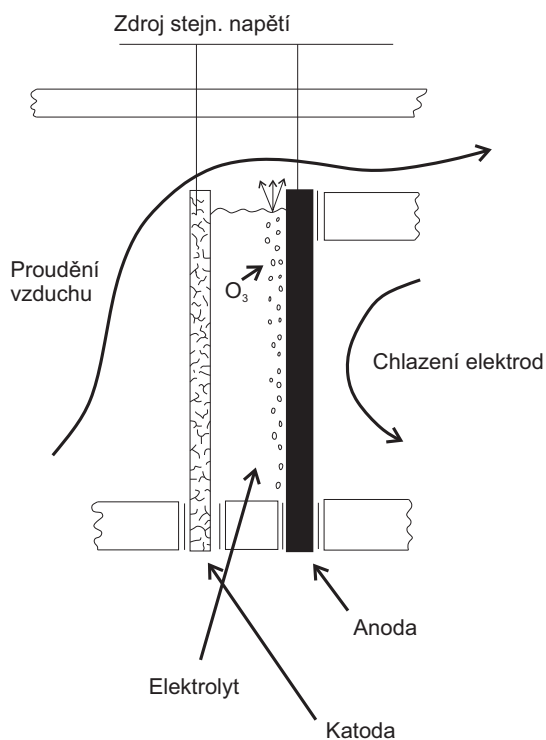
Obr. 1.12: Závislost relativního výtěžku ozonu na relativní velikosti průtoku kyslíku. Tento obrázek byl vytvořen při konstantním výkonu generátoru. Původní hodnota, k níž je stanoven relativní výtěžek ozonu je označena kolečkem. Převzato a upraveno [3].

1.6.2 Generace ozonu pomocí ultrafialového záření

Další metoda přípravy ozonu je pomocí ultrafialového záření. Princip vzniku je podobný dějům, ke kterým dochází v přírodě ve stratosféře tj. dopadem vysokoenergetického ultrafialového záření na molekuly kyslíku, následkem čehož vzniká atomární kyslík a poté pomocí reakce podle rovnice 1.8 dojde ke vzniku ozonu (viz podkapitola 1.4). Pro ozařování se používají UV lampy, jež musí emitovat záření o dostatečné energii. Množství takto generovaného ozonu je však malé a limitované výkonem UV lamp. Mezi hlavní přednosti této metody však patří možnost měnit rychlost tvorby ozonu změnou výkonu lampy. Pro laboratorní účely je tento typ vytváření ozonu dostačující [3] [36].

1.6.3 Generace ozonu elektrolýzou

Ozon lze generovat i elektrolýzou vodných roztoků kyselin a zásad. Schéma jednotky pro generaci ozonu pomocí elektrolýzy lze vidět na obrázku 1.13.



Obr. 1.13: Schéma jednotky pro generaci ozonu pomocí elektrolýzy. Ozon vystupuje ven z elektrolytu a je unášen proudem vzduchu pryč z jednotky. Převzato a upraveno [3].

Po vnoření elektrod do elektrolytu je na elektrody přiveden stejnosměrný proud. Vlivem elektrolýzy dochází u anody k vytváření radikálů kyslíku. Ty poté reagují s molekulárním kyslíkem a mohou vytvořit ozon. Obvykle je zapotřebí přivést na elektrody napětí okolo 1,8-2,1 V pro vytváření molekul ozonu [3]. Generace ozonu elektrolýzou probíhá za nízkých teplot [36]. Koncentrace ozonu může být dokonce vyšší než v klasických generátorech využívajících dielektrický bariérový výboj. Mezi další výhody patří například to, že přívod vzduchu nemusí být před přívodem do generátoru žádným způsobem upravován (zvýšením tlaku, vysušením, filtrací). Z ekonomického hlediska je však generace ozonu pomocí elektrolýzy nevýhodná [3].

1.6.4 Další metody generace ozonu

Ozon lze dále generovat například termickou metodou. Při této metodě dochází vlivem vysoké teploty k disociaci molekuly kyslíku na atomární kyslík. Ten poté opět reaguje s molekulou kyslíku za vzniku ozonu. Vzniklé produkty jsou prudce ochlazovány, aby nedošlo k rychlému termickému rozkladu ozonu [36]. Komerčně se tato metoda nepoužívá z důvodu nízké energetické účinnosti procesu a také kvůli malému výtěžku ozonu, jenž při reakci vzniká [37].

Další metodou generace ozonu je chemická syntéza, která je často využívána v laboratořích. Při této metodě se využívá nejrůznějších chemických reakcí, při kterých vzniká atomární kyslík a následně reakcí s molekulami kyslíku ozon [36]. Mezi tyto reakce patří například reakce peroxidových sloučenin s kyselinami, oxidace vlhkého fosforu v atmosférických podmínkách nebo reakce fluoru s vodou [37] [38] [39].

Poslední možností generace ozonu je radiochemická metoda [40]. Princip je založen na využití vysokoenergetického záření - vysoká energie dopadajících částic umožňuje disociaci molekul kyslíku. Atomární kyslík pak může reagovat s molekulárním kyslíkem za vzniku ozonu. Vysoká energie je obvykle získána díky použití radioaktivního záření izotopů ^{137}Cs , ^{60}Co nebo ^{90}Sr [40]. Výhodou metody je vysoký výtěžek ozonu. Nevýhodou bývá možnost radioaktivní kontaminace, což je důvod, proč se radiochemická metoda příliš neužívá [40].

1.7 Destrukce ozonu

Ozon je ve vyšších koncentracích toxický a nepoužité zbytky je třeba před uvolněním do vzduchu nějakým způsobem likvidovat. K tomu se v průmyslu používají tzv. destruktory. Destruktory jsou zařízení, do nichž vstupuje ozon a vystupuje většinou neškodný kyslík s maximální koncentrací ozonu 0,1 PPM, což odpovídá $0,214\text{ mg/m}^3$ ozonu - to je hodnota současného limitu OSHA (Occupational Safety and Health Administration) pro pracovníky osmihodinové směny [41].

Destruktory lze rozdělit podle způsobu likvidace ozonu. První typ destrukturu je termální. Termální destruktory vlivem vysoké teploty v rozmezí 300°C - 350°C po dobu tří sekund působí na ozon a ten se následně rozkládá na molekuly kyslíku [42].

Dalším typem je tzv. katalytický destruktory. Ten používá kovových katalyzátorů nebo oxidů kovů k destrukci a přeměně ozonu na kyslík bez zvýšení teploty. Běžně se používá např. MnO_2 a CuO [41]. Ačkoliv je životnost oxidu manganického neomezená (protože MnO_2 ozon transformuje na kyslík bez toho, aniž by byl spotřebováván), dochází po čase ke snížení katalytické schopnosti destrukce vlivem nečistot, jež bývají obsaženy v proudu vzduchu s ozonem [41]. Tento problém se vyřeší umístěním filtrů před destruktory.

Dalším typem destrukturu je termálně katalytický destruktory, který je kombinací obou výše zmíněných destrukturu. Tento typ destrukce je velmi účinný, snadno procesně kontrolovatelný (nastavením teploty v procesní komoře) a většinou má i dlouhou životnost [42].

Poslední typ destrukturu je založený na bázi granulovaného aktivního uhlí [42]. Aktivní uhlí se vyznačuje velkým vnitřním povrchem a velkým množstvím pórů. V těchto pórech pak snadno dochází k adsorpci ozonu. Takovýto destruktory má však omezenou životnost a je potřeba po určité době vyměnit náplň aktivního uhlí za novou nebo tuto náplň reaktivovat (znovuobnovit sorpční vlastnosti aktivního uhlí) [43].

1.8 Využití a aplikace ozonu

Ozonu se využívá v mnoha aplikacích již od jeho znovuobjevení Schönbeinem v roce 1840. První aplikace ozonu při sterilizaci vody se objevila již v posledním desetiletí 19. století, kdy Schneller, Van der Sleen a Tindal sestrojili průmyslové zařízení pro sterilizaci vody z Rýna [13]. Od této doby se ozon používá k nejrůznějším aplikacím v mnoha odvětvích. Mezi nejvýznamnější patří již zmíněná úprava vody, kde ozon díky svému vysokému oxidačně-redukčnímu potenciálu sterilizuje téměř všechny formy bakterií a virů v pitné vodě, odstraňuje zápach a zabarvení, likviduje vysokomolekulární sloučeniny, fenoly, aromatické látky, kyanidy, organické látky aj. [44]. Ozon se v dnešní době používá i pro dezinfekci bazénové vody - speciálně kvůli bakteriologické dezinfekci, virové inaktivaci, oxidaci rozpuštěného železa nebo manganu a rovněž k odstranění řas [44]. Při čištění vody je ozon nejsilnější dezinfekční činidlo. Oproti například chlóru má lepší dezinfekční účinky, ale také se jeho samotnou reakcí nevytvářejí žádné vedlejší produkty. Rychlost reakce ozonu při dezinfekci je také významně vyšší. Chlór při reakci s nečistotami produkuje například THM - trihalometany (chloroform, bromdichlormetan, bromoform ap.), chloraminy a jiné toxické sloučeniny, jež jsou v přírodě karcinogenní [44]. Rychlejší reakce ozonu s nečistotami pak naznačuje další výhodu - větší objem vyčištěné vody za kratší čas. Číselně je ozon 25x efektivnější při čištění než kyselina chlorná, 2500x než chlornany a 5000x efektivnější než chloraminy. Aplikace při nejrůznějších úpravách vod a obvyklou koncentraci ozonu lze vidět v tabulce 1.3 [44].

Tab. 1.3: Aplikace ozonu při úpravě vod a čištění. Převzato a upraveno z [44].

	Koncentrace ozonu (mg/l)	Čas kontaktu (min)
Reverzní osmóza vody	0,3-0,5	4-5
Pitná voda	1-2	5-10
Bazén	0,3-0,7	1
Čištění mořských plodů/ryb	0,1-0,15	1-2
Čištění zeleniny/ovoce	0,2-0,4	1-5

Ozon je dále využitelný pro čištění vzduchu [44]. Ozon ve vzduchu dokáže ničit různé mikroorganismy, chemické sloučeniny aj., čímž umožňuje udržovat kvalitnější vzduch. Ozon odstraňuje i příčiny zápachu, takže může být použit pro odstraňování nejrůznějších pachů od kouře až po pach v kuchyních [36]. Ozon se běžně používá také pro dezinfekci prostor, kde se vyskytuje mnoho lidí (divadla, hotely apod.). Je možné použít buď vyšší dávku bez přítomnosti lidí nebo nižší, pro člověka bezpečnou, ale zároveň dostačující pro dezinfekci vzduchu [36].

Ozon se používá i ve stomatologii [45]. Zde je jeho využití poměrně široké - např. při neinvazivní léčbě počátečních kazů, ošetření citlivých zubních krčků nebo léčbě oparů a aftů. Především skutečnost, že lze odstranit počáteční zubní kaz bez vrtání je pro mnoho lidí vítanou výhodou [45]. Podobně se ozon může aplikovat i v lékařství obecně [46]. Bylo prokázáno, že ozon má při nízkých koncentracích blahodárné účinky na člověka např. podpora a prokrvení všech tkání, baktericidní a virucidní vlastnosti, urychlení hojení ran a zlomenin, protinádorový účinek, zlepšení průtokových vlastností a transportu kyslíku ve tkáni, aktivace enzymatických antioxidantů pro zpomalení stárnutí, likvidaci zánětů a zvýšení imunity [46].

2 OZONOVANÁ VODA

Ozonovaná voda je zjednodušeně voda, ve které je rozpuštěn ve větších či menších koncentracích ozon. Pro použití v polovodičovém průmyslu se používá nejčastěji voda deionizovaná, jež je zbavena cizích iontů. Tato voda je extrémně čistá a může dosahovat rezistivity až $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ [47]. Pro srovnání, vypočtená hodnota nejčistší vody, tj. vody obsahující jen ionty H_3O^+ a OH^- při 25°C je rovna $18,18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ [48]. Výroba takto čisté vody zahrnuje mnoho kroků čištění (předčištění, průchod přes membránu reverzní osmózy, různé typy filtrací apod.), jež zde však nebudou podrobně probírány [47]. Je vhodné zmínit, že poločas rozpadu ozonu je velmi ovlivněn čistotou vody, viz obrázek 1.4 a poločas rozpadu ozonu v takto čisté vodě pak může dosahovat několika hodin [13]. V literatuře se deionizovaná ozonovaná voda označuje zkráceně jako DIO_3 .

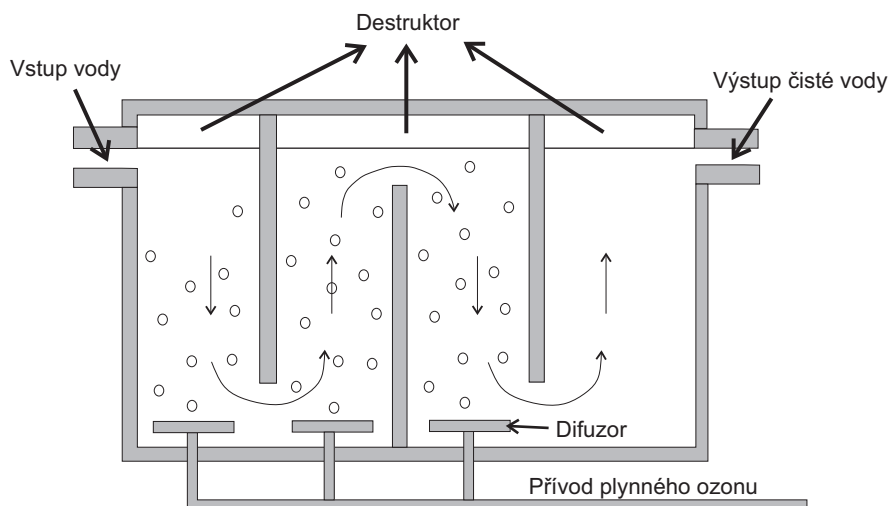
2.1 Přivedení ozonu do vody

Každé zařízení pro výrobu DIO_3 musí obsahovat tři základní složky - generátor ozonu, kontaktor a destruktor. Generace ozonu byla podrobně popsána v sekci 1.6 a zde již zmiňována nebude. Principy funkce a typy destruktů byly popsány v sekci 1.7. Jediná doposud nezmiňovaná část jsou tzv. kontaktoary. Kontaktor je obecně zařízení, v němž dochází k přivedení a rozpuštění plynného ozonu do vody. Základní typy kontaktů budou uvedeny v následujících podsekcích. Pro úplnost zde budou uvedeny kontaktoary používané nejen pro polovodičový průmysl, ale i kontaktoary používané pro aplikace čištění vody obecně.

2.1.1 Bublínkový kontaktor

Tento typ kontaktoru je nejběžnější při čištění pitné vody. Princip je jednoduchý - bublinky plynu probublávají skrz komoru naplněnou vodou. Bublinky ozonu jsou do komory přivedeny pomocí difuzorů. Poté dochází k reakci ozonu s nečistotami ve vodě a k jeho částečnému rozpuštění [3]. Nevyužitý zbytek ozonu, jenž unikne nad povrch vody, je pak odveden do destrukturu. Voda s ozonem pak většinou putuje do další komory, kde se proces opakuje. Schéma bublinkového kontaktoru lze vidět na obrázku 2.1. Míra mísení pak závisí na velikosti bublinek ozonu a jejich rychlosti v kapalině. Čas míchání ozonu s vodou pak závisí na rychlosti bublinek a výšce sloupce s vodou [3]. Jak již bylo zmíněno výše, tento typ kontaktů se používá především pro čištění velkého množství vody. Komory, kde dochází k mísení ozonu s vodou, dosahují výšky několika metrů [3].

Mezi výhody tohoto kontaktoru náleží například nízká spotřeba elektrické energie, procesní flexibilita, jednoduchost a nepřítomnost pohyblivých součástí kontaktoru. Mezi hlavní nevýhody patří výška reakční komory, zanášení difuzorů a slučování bublinek při průchodu sloupcem vody, které snižuje účinnost procesu [49].



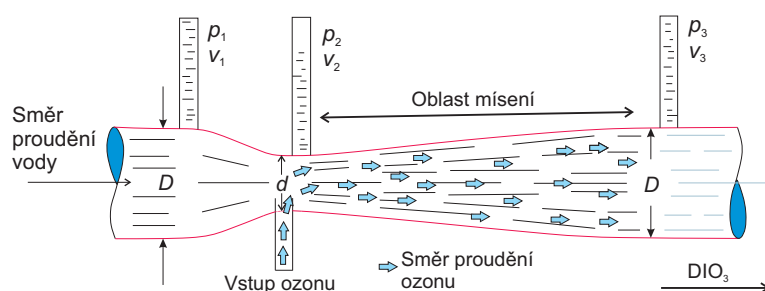
Obr. 2.1: Schéma bublinkového kontaktoru. Ozon je přiveden skrz difuzory do komor s vodou. Tam ozon probublává a reaguje s nečistotami, popř. se velmi málo rozpouští. Ozon, který se probublá nad hladinu vody je odveden do destrukturu. Převzato a upraveno [50].

2.1.2 Ozonový vstřikovací systém

Další metodou přivádění ozonu do vody je využití Venturiho efektu. Venturiho efekt je schematicky nakreslen na obrázku 2.2. V zúženém místě trubice kapalina proudí dle rovnice kontinuity rychleji. Dále pak musí být splněn zákon zachování mechanické energie pro ustálené proudění ideální kapaliny. Bernoulliho rovnice pro homogenní gravitační pole nabývá tvaru

$$\frac{1}{2}\rho v^2 + p + \rho g y = \text{konst.}, \quad (2.1)$$

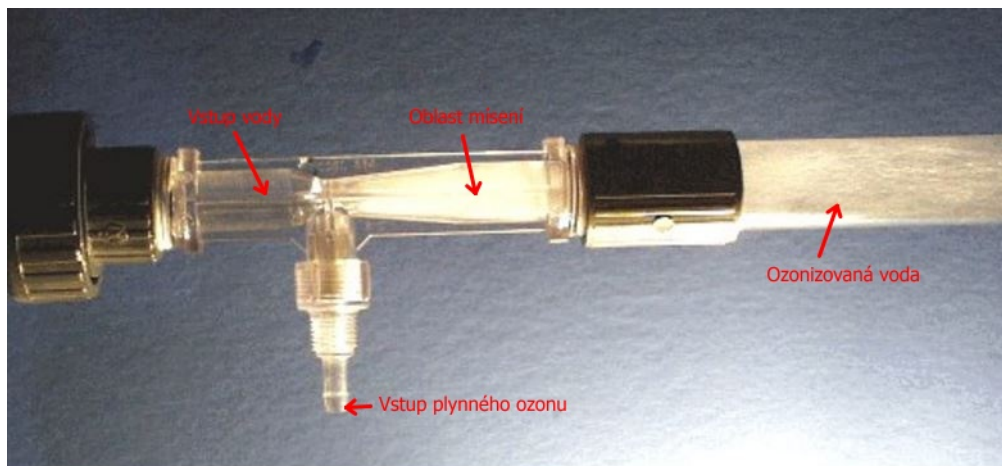
kde ρ je hustota kapaliny, v je velikost rychlosti proudění, p je tlak tekutiny, g je tíhové zrychlení a y je výška.



Obr. 2.2: Princip Venturiho efektu. Kapalina proudící zleva doprava má v místě zúžení o průměru d nižší tlak p_2 a vyšší rychlost v_2 než v místech trubice s větším průměrem D . Hodnoty p_3 , v_3 jsou stejné jako p_1 a v_1 . Ozon je pak přiváděn bočním přívodem do zúženého prostoru vlivem podtlaku. Následně se ozon mísí s vodou a poté se v ní i rozpouští - vzniká DIO_3 . Převzato a upraveno [51].

Jestliže je tedy trubice zúžena, rychlost kapaliny se v daném místě zvýší a dle rovnice 2.1 dojde k vytvoření oblasti s nižším tlakem. V případě vstřikování ozonu skrz kuželovitý Venturiho injektor tedy dojde k nasávání ozonu vlivem podtlaku skrz sací port a posléze k následnému mísení ozonu

s vodou. Reálný Venturiho injektor lze vidět na obrázku 2.3.



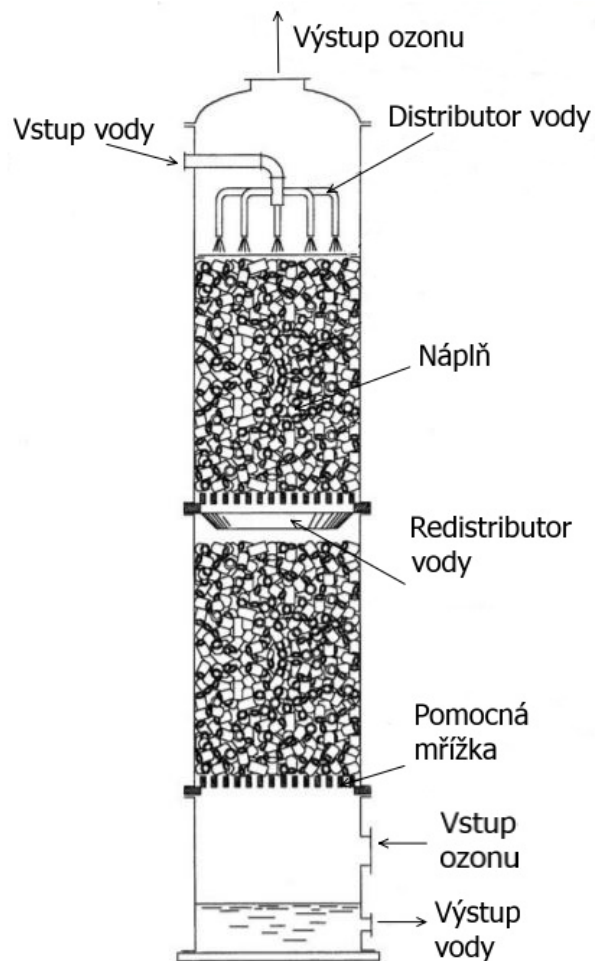
Obr. 2.3: Venturiho injektor. Převzato a upraveno [52].

Mezi výhody tohoto způsobu aplikace ozonu do vody patří vysoký hmotnostní poměr přenosu ozonu do vody (až 98 %), minimální požadavky na údržbu, spolehlivá funkce při použití s čerpadlem pro zvýšení tlaku vody i bez něj, kdy však dochází ke snížení poměru přenosu ozonu 50-70 % [52]. Tento způsob výroby ozonované vody se dnes používá velmi často v polovodičovém průmyslu, ale i v technologii čištění vody.

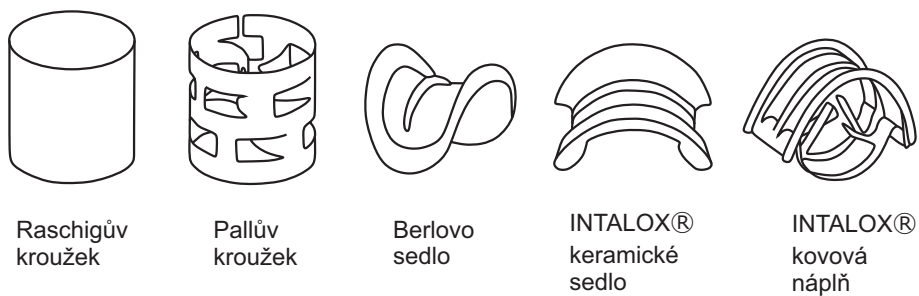
2.1.3 Sloupcový náplňový kontaktor

Dalším typem kontaktoru, který se často používá v procesu čištění vody je sloupcový náplňový kontaktor. Princip funkce tohoto kontaktoru je následující - voda, která má být ozonována, je vstříkována skrze náplň nejčastěji proti proudu plynu, jenž vychází ze spodku sloupce viz obrázek 2.4) [3]. Používá se zde nejrůznějších rozprašovačů vody, které umožňují vodu distribuovat rovnoměrně v objemu sloupce. Dále pak je v kontaktoru umístěna pomocná mřížka, která slouží jako podpora náplně a k odvedení ozonované vody směrem k vývodu [53]. Náplně mohou být volné - nejčastěji ve formě šterbinových kroužků a sedel, ale také strukturované - jež zamezují nerovnoměrnému rozdělení kapaliny [54]. Volba povrchu náplně je důležitá, protože v důsledku nižšího povrchového tření může voda vlivem gravitace lépe stékat a může tak dojít k lepšímu mísení ozonu s vodou. Touto konstrukcí se významně zvýší plocha kontaktu ozonu s vodou a tím se také zvýší rozpustnost ozonu ve vodě [55]. Náplň bývá vyrobena nejčastěji z keramiky a nerezové oceli [55]. V dnešní době je dostupných více než 50 typů volných náplní, z nichž některé jsou uvedeny na obrázku 2.5 [54].

Tento typ kontaktoru s volnou náplní používali i Sulaymon a kol. ve své práci [56] při zkoumání faktorů ovlivňujících absorpci ozonu do vody. Zjistili, že absorpce ozonu se zvyšuje s delší dobou kontaktu ozonu a s větší výškou sloupce [56]. Dále pak ve své práci zkoumali závislosti různých náplní na absorpci ozonu. Použitím Raschigových kroužků lze dosáhnout lepších výsledků než pomocí bublinkového kontaktoru. Autoři tento fakt zdůvodňují větší kontaktní oblastí ozonu a vody [56].



Obr. 2.4: Schéma sloupcového kontaktoru. Ozon proniká ze spodní části sloupce přes náplň nahoru a voda vlivem gravitace proniká skrze náplň dolů. Dochází tak k mísení ozonu s vodou. Vyčištěná voda odtéká ve spodní části kontaktoru pryč vývodem a obdobně zbytkový ozon je v horní části vyveden pryč k destrukci. Převzato a upraveno [57].

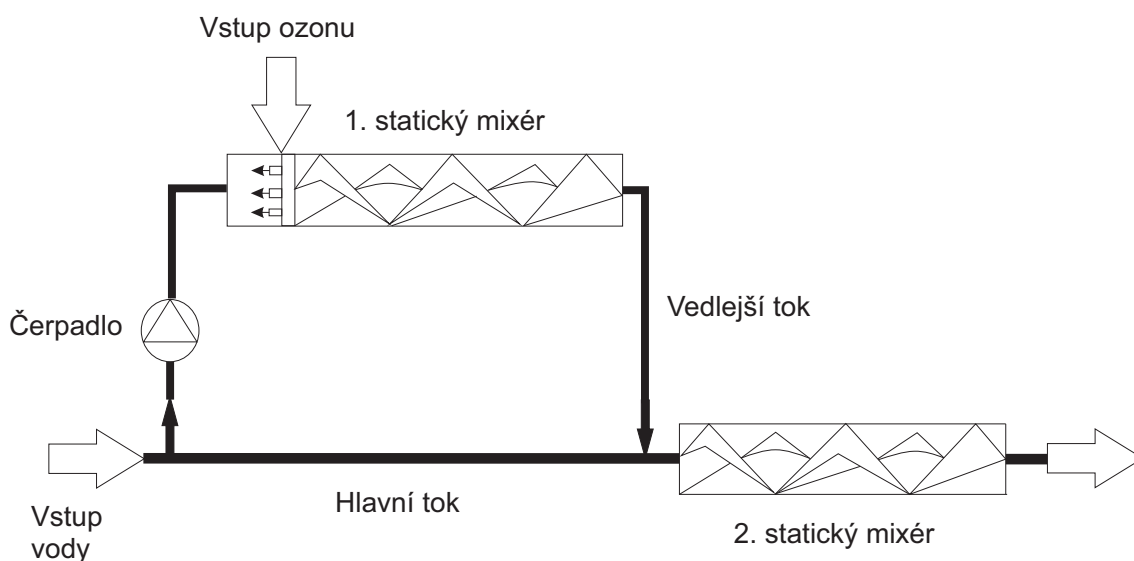


Obr. 2.5: Schémata typických náplňových tělísek [54].

2.1.4 Statický mixér

Dalším typem nyní běžně dostupného kontaktoru je statický mixér. Skládá se z trubice, ve které jsou umístěny fixní součásti sloužící ke kvalitnímu promíchání plynu a kapaliny [55]. Statický mixér bývá upevněn v potrubí nejčastěji v tzv. bočním proudu kapaliny. Voda je z hlavního potrubí odvedena do bočního potrubí, kde se její rychlost čerpadlem zvyšuje na $0,5-1,7 \text{ m.s}^{-1}$. Dále pak je do bočního potrubí přiveden ozon a je vstřikován přes trysky proti směru proudění kapaliny. Následuje již zmiňovaný první statický mixér, jenž svými komponenty zajišťuje disperzi ozonu ve vodě. První statický mixér se tedy používá především k rozptýlu ozonu ve vodě. V další části je ozonovaná voda přivedena zpět do hlavního potrubí, kde bývá umístěn druhý statický mixér. Ten pak slouží pro samotné (lepší) rozpouštění ozonu do vody. V druhém statickém mixéru vznikají obvykle bubliny ozonu o velikosti kolem 1 mm a a tím vzniká rozsáhlá kontaktní oblast pro absorpci ozonu do vody. Velikost vzniklých bublin se liší v závislosti na rychlosti proudění kapaliny a na typu statického mixéru [55]. Klasické schéma zapojení statického mixéru lze vidět na obrázku 2.6.

Mezi hlavní výhody této metody přivádění ozonu do vody patří nízké nároky na údržbu, nízká cena, snadná instalace zařízení a využití nepohyblivých součástí v mixéru. Nevýhody pak mohou být například možnost větší spotřeby energie (v závislosti na výkonu čerpadla), velmi krátký čas kontaktování ozonu do vody a možnost poruchy čerpadla [55].



Obr. 2.6: Schéma typického zapojení statického mixéru pro přivádění ozonu do vody. První statický mixér slouží především k disperzi ozonu ve vodě. Druhý je pak navržen pro samotné rozpouštění ozonu ve vodě (vznik větších bublin s větší kontaktní oblastí pro absorpci ozonu). Převzato a upraveno [55].

2.1.5 Membránový kontaktor

Poslední typ kontaktoru, který zde bude uveden, je membránový kontaktor. Tento typ kontaktoru byl využit i pro generátor ozonované vody společnosti CSVG a.s. Schéma zařízení je nakresleno na obrázku 2.9. Kontaktor je trubice, do níž je přivedena směs ozonu a kyslíku z generátoru a voda. Uvnitř trubice kontaktoru se nachází mnoho dutých vláken (proto se v angličtině tomuto

kontaktoru říká také hollow fibre contactor), jimiž protéká voda. Princip je takový, že ozon s kyslíkem pronikají skrze tyto vlákna do proudící DI vody, kde se ozon může rozpouštět. Kyslík, který se mnohem hůře rozpouští ve vodě, je spolu se zbytky ozonu „odváděn“ směrem k výstupu zbytkových plynů vlivem podtlaku. Výstup zbytkových plynů je pak napojen na destruktory, kde dochází ke zničení zbytkového ozonu.

Vlákna jsou tvořena speciálním materiálem, jenž je propustný pro plyn a nepropustný pro kapalinu. Materiál membrán může být například teflon, perfluorokarboxy kopolymer zkráceně PFA nebo polyvinylidenfluorid zkráceně PVDF [58]. Pro vysvětlení principu polopropustnosti membrán je třeba odvodit Youngovu-Laplaceovu rovnici. Uvažujme tekutou hemisférickou kapku o poloměru r a vnitřním tlakem kapky p_α v tekuté fázi α , která je v rovnováze s plynou fází β s tlakem p_β při konstantní teplotě T . Kapka je nakreslena na obrázku 2.7 c). Povrchové napětí kapky γ redukuje její povrchovou oblast a také objem celé kapky. Síla vzniklá skrze toto napětí se dá vyjádřit vynásobením napětí obvodem polokoule (v případě polokoule). Velikost síly je pak dána jako $F_1 = \gamma 2\pi r$ [59]. Na kapku však působí i síla opačná, jenž způsobuje zvětšení povrchové oblasti kapky a tím i jejího objemu. Jedná se o sílu vzniklou rozdílem tlaku v kapalině a v plynu. Velikost této síly je dána jako $F_2 = (p_\alpha - p_\beta) \cdot \pi r^2$ [59]. Kapka se nachází v rovnováze, když jsou obě síly navzájem kompenzovány čili

$$F_1 = F_2 \quad (2.2)$$

$$\gamma 2\pi r = (p_\alpha - p_\beta) \cdot \pi r^2. \quad (2.3)$$

Youngova-Laplaceova rovnice se pak získá úpravou rovnice 2.3 do tvaru

$$\frac{2\gamma}{r} = (p_\alpha - p_\beta). \quad (2.4)$$

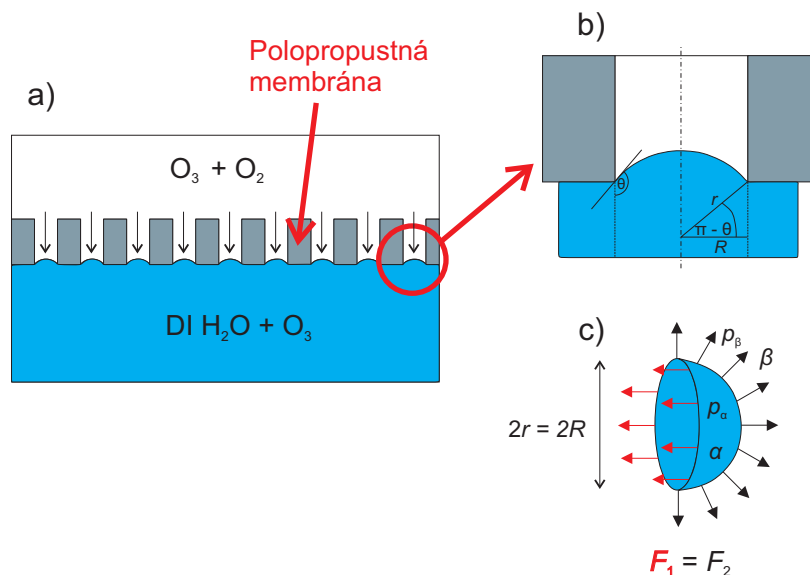
Tuto rovnici lze použít v upravené formě také pro membránové kontakory. Lze dokázat, že rovnice 2.4 platí obecně i pro kulový vrchlík (i když na začátku byl předpoklad polokoule). Uvažujme podle obrázku 2.7 v póru polopropustné membrány kulový vrchlík, tj. mikropóry mají v membráně kruhový tvar. Z obrázku je pak patrné, že mikropór má šířku $2R$ a úhel smáčení kapky je Θ (úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s membránou). Z geometrie obrázku pak vyplývá, že

$$r = \frac{R}{\cos(\pi - \Theta)} = -\frac{R}{\cos\Theta}. \quad (2.5)$$

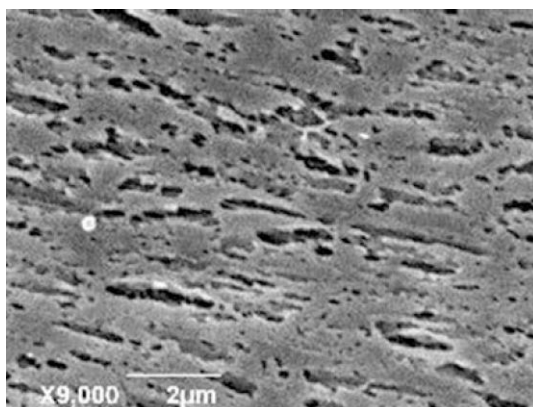
Pokud se tento vztah pro r dosadí do rovnice 2.4, lze Youngovu-Laplaceovu rovnici přepsat do tvaru [60]:

$$p_\alpha - p_\beta = -\frac{2\gamma \cos\Theta}{R}. \quad (2.6)$$

Tato rovnice je zásadní pro pochopení polopropustnosti membrány. Rovnice 2.6 stanovuje, že pomocí úhlu smáčení kapaliny, velikosti povrchového napětí a poloměru mikropóru (obecně jsou brány největší poloměry přítomných mikropórů) lze vypočítat maximální rozdíl tlaků kapaliny a plynu. Jestliže je rozdíl těchto tlaků vyšší, může dojít k průniku kapaliny do pórů a poškození vysoké účinnosti kontaktoru. V případě průniku kapaliny do pórů, popř. skrze ně, klesá celkový hmotnostní přestup ozonu do vody o faktor 1000 až 10 000 [60]. Příkladem může být použití čisté vody ($\gamma = 72,8 \text{ mN/m}$ při 20°C) a polypropylenové membrány s maximálním poloměrem pórů $R = 0,5 \mu\text{m}$ a úhlem smáčení $\Theta = 115^\circ$. Maximální rozdíl tlaků vody a plynu je pak přibližně 123 kPa. Schéma pórovité membrány v kontaktoru lze vidět na obrázku 2.7 a). Skutečnou mikroskopickou strukturu membrány pořízenou pomocí elektronového mikroskopu lze vidět na obrázku 2.8.



Obr. 2.7: a) Základní schéma polopropustné membrány v membránovém kontaktoru - membrána umožňuje skrze pórovitou strukturu průchod plynné fázi a současně zabraňuje průchodu kapaliny v opačném směru; b) detail mikropóru polopropustné membrány s naznačenou geometrií rozhraní; c) tekutá hemisférická kapka pro odvození Youngovy-Laplaceovy rovnice.



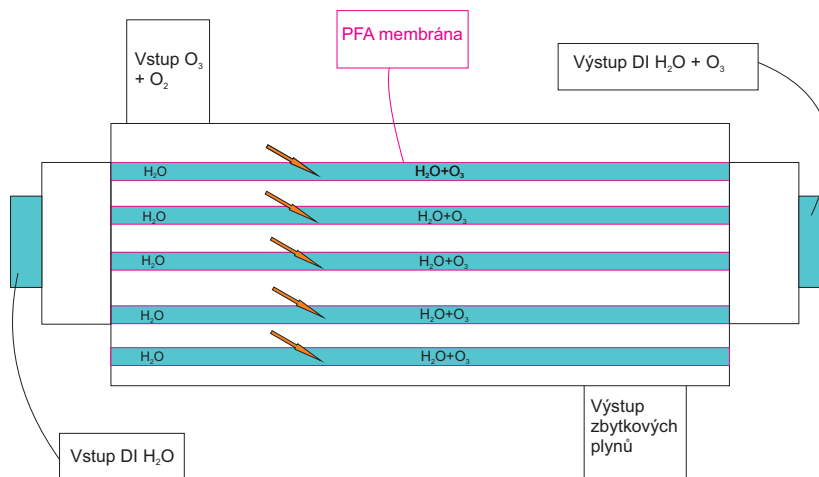
Obr. 2.8: Mikroskopická struktura mikroporézní polypropylenové membrány. Pořízeno pomocí SEM, 9000 x zvětšeno. Převzato z [60].

Membránové kontakторы mají mnoho výhod:

- mají větší specifickou oblast, kde může dojít k absorpci ozonu do vody;
- lze ovládat pronikání ozonu do vláken pomocí ovládání parciálního tlaku ozonu přímo z generátoru;
- kontaktor zamezí vzniku bublin ozonu a tím redukuje velikost zbytkového ozonu;
- může se zvětšit, popř. zmenšit velikost kontaktoru bez vlivu na účinnost přenosu;
- kontaktor je velmi dobře použitelný pro menší průřezy trubic a současně pro vyšší rychlost průtoku vody - ideální pro polovodičový průmysl, kde není potřeba za krátký čas ozonizovat

velké množství vody tak jako v procesu čištění vody [58].

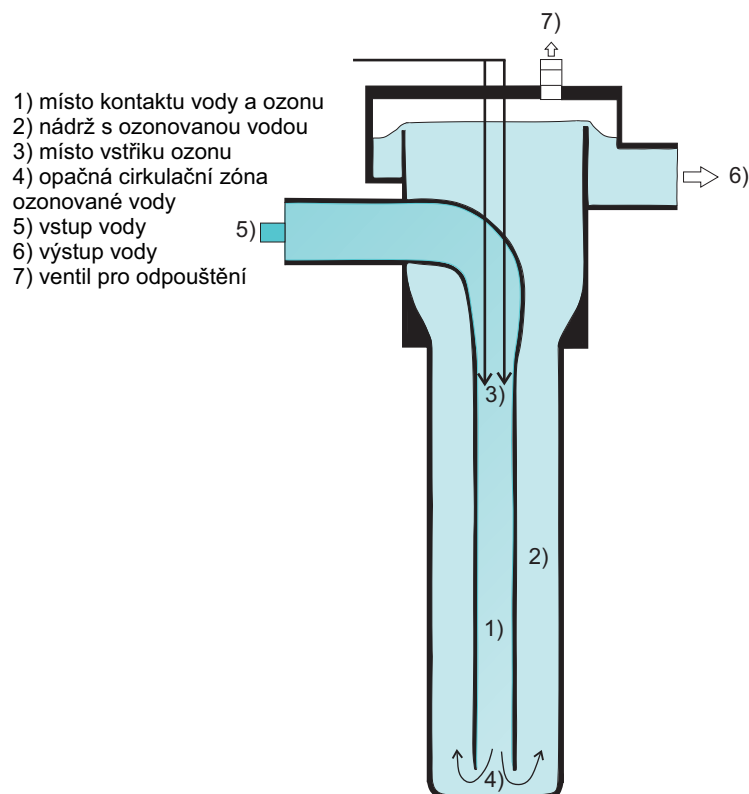
Z těchto důvodů jsme se v CSVG a.s. rozhodli použít tento typ kontaktoru a nabídnout tak na trh levnější variantu generátoru ozonované vody.



Obr. 2.9: Schéma membránového kontaktoru. Ozon proniká skrz membrány do dutých vláken, jimiž protéká voda. Zbytkové plyny jsou pak odvedeny do destrukturu.

Na konci této sekce je vhodné zmínit, že existuje řada dalších typů kontaktorů, např. kontaktor využívající turbíny či pohyblivé části, nebo tzv. trubkový kontaktor typu U. Ten se skládá ze dvou svislých soustředných trubek, kde do jedné proudí voda a do druhé je vstřikován ozon vysokorychlostní pumpou (rychlostí zhruba $1,7 \text{ m.s}^{-1}$) [55]. Vysoká turbulence vody s plynem ve vnitřní trubici pak vytváří bublinky a současně se zvyšuje hydrostatický tlak - výška kontaktoru dosahuje přibližně 20 m. Následně pak ozonovaná voda vytéká nahoru skrz vnější prstenec. Velká turbulence a vysoký tlak zajišťují dostatečné pronikání ozonu do vody [61]. Schéma trubkového kontaktoru typu U lze vidět na obrázku 2.10.

Existují dále i různé kombinace výše uvedených typu kontaktorů, jejich princip funkce je však podobný jako u výše uvedených typů.



Obr. 2.10: Schéma trubkového kontaktoru typu U. Výška může dosahovat až 20 m. Převzato a upraveno [55].

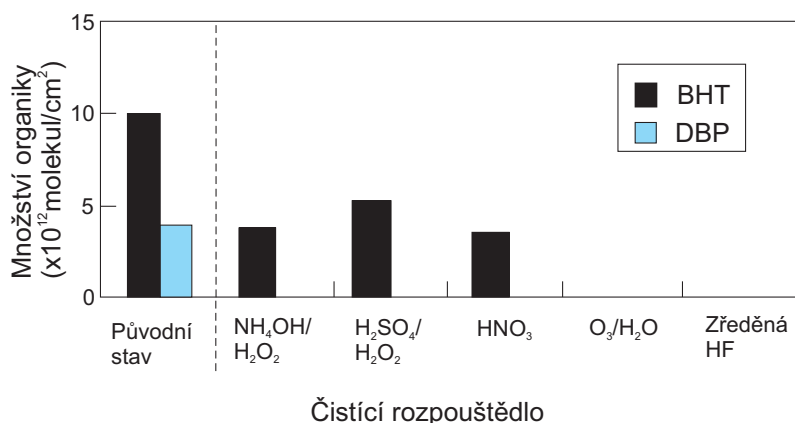
2.2 Aplikace DIO_3

Důvodem k vývoji vlastního generátoru ozonované vody ve firmě CSVG a. s. je potenciální aplikace v polovodičovém průmyslu. Proces čištění křemíkových desek je obecně značně složitý a DIO_3 je možné využít pouze v určitých částech technologického procesu. Např. Valíček ve svém průvodci pro polovodičovou výrobu (pro tehdejší společnost TESLA) již v roce 2000 napsal: „Současná výroba čipů integrovaných obvodů v M1 (označení budovy v tehdejší Tesle, kde se zpracovávali křemíkové desky) sestává zhruba ze 160 operací. Přibližně 30 % z nich jsou čistící postupy Si desek. Typická doba zpracování Si desky je okolo 25 dní v nepřetržitém provozu. Za tuto dobu urazí Si deska vzdálenost asi 1 km. Příležitostí k znečištění Si desky po této dráze je celá řada.“ [62] Od té doby se polovodičová výroba posunula značně technologicky vpřed a s ní i metody čištění křemíkových desek.

Jako první možná aplikace DIO_3 se jeví pasivace povrchu křemíku po procesu čištění kyselinou fluorovodíkovou. Při procesu čištění desky po použití kyseliny fluorovodíkové je obvykle deska omyta čistou DI vodou neobsahující rozpuštěný kyslík, aby na povrchu desky nevznikla vrstva oxidu a současně by se vytvořil ultračistý povrch křemíkové desky [63]. V praxi však bylo zjištěno, že takto čistý povrch není jednoduché uchovat a tak se někteří vědci začali zajímat o možnost oplachování ozonovanou vodou [64] [65] [66]. Zjistilo se, že křemík je po procesu čištění fluorovodíkovou kyselinou náchylný k uhlovodíkové adsorpci a částicové kontaminaci. Právě pasivací křemíkového povrchu tenkou vrstvou oxidu se může významně snížit pravděpodobnost kontaminace při přenosu křemíkové desky. Tímto způsobem se také minimalizuje drsnost desky [67] [68]. Mezi další výhody

pasivace patří i omezení vzniku defektů vlivem použití čisté vody neboli vzniku tzv. vodoznaků [68]. Ty vznikají po poslední úpravě v kyselině fluorovodíkové z důvodu vysoce hydrofóbní povahy křemičité desky a následně nesprávným sušením desky. Vlivem tohoto jevu mohou vzniknout lokální vrstvy oxidu z důvodu přítomnosti kyslíku rozpuštěného ve zbytkových vodních kapkách [1].

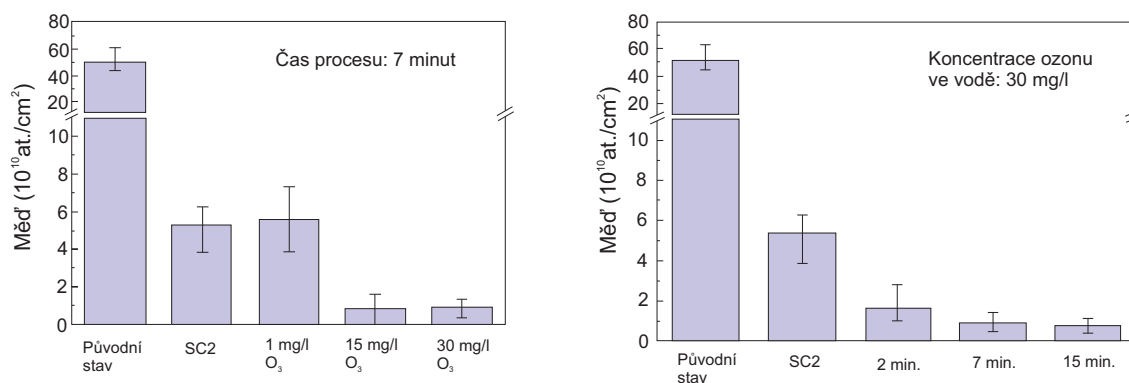
Další možností aplikace je čištění křemíkových desek. DIO_3 může být použita pro odstraňování organických nečistot. Tento krok je důležitý pro zvýšení účinnosti následných chemických procesů čištění desek [69] [70] [71]. Bylo potvrzeno, že DIO_3 je díky svým vysokým oxidačním vlastnostem velmi účinná při odstraňování organických nečistot z povrchu křemíkových desek [69] [72] [73]. Na obrázku 2.11 lze vidět výsledky porovnávání účinnosti odstranění organických molekul dibutylftalátu (DBP) a butylhydroxytoluenu (BHT), jež se běžně vyskytují jako těkavé organické zbytky z polymerních materiálů používaných v čistých prostorech.



Obr. 2.11: Povrchová koncentrace organických molekul BHT a DBP v závislosti na použitém čistícím rozpouštědle. Převzato a upraveno [72].

Výsledky jsou zajímavé - DIO_3 odstranila téměř všechny organické molekuly DBP i BHT stejně tak jako zředěná kyselina fluorovodíková. Naopak směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku (v polovodičovém průmyslu označovaná pod zkratkou SPM) a směs hydroxidu amonného a peroxidu vodíku (označovaná též jako APM) tak úspěšné nebyly (viz obrázek 2.11). Podobně dopadla i kyselina dusičná. Obdobných výsledků bylo dosaženo i při odstraňování jiných těkavých organických sloučenin, jež se často usazují na povrchu křemíkových desek v čistých prostorech. Vysoká účinnost odstranění organiky pak byla prokázána zejména při vyšších koncentracích ozonu ve vodě (přibližně 20 mg/l a víc) [73].

Další vhodnou aplikací DIO_3 v procesu čištění křemíkových desek je odstranění kovových nečistot jako například mědi a stříbra [74] [75] [76]. Bylo zjištěno, že koncentrace těchto kovů na znečištěné křemíkové desce klesla z 10^{13} atomů/cm² na 10^{10} atomů/cm² při použití DIO_3 o koncentraci 3 mg/l ozonu po dobu 5 minut [74] [75]. Dále bylo potvrzeno, že DIO_3 odstraňuje lépe částice mědi než klasická technologie používaná pro odstraňování kovových částic z desek neboli metoda, která je označovaná jako SC2 (Standard Clean 2). Kern v [77] popisuje, že nejčastěji je směs SC2 tvořena vodou, peroxidem vodíku a kyselinou chlorovodíkovou. Poměry zmíněných komponent bývají většinou 6:1:1, 8:2:1 nebo 5:1:1. Výsledky a porovnání úrovně odstranění mědi z povrchu křemíkové desky metodou SC2 a metodou DIO_3 je možno vidět na obrázku 2.12. Vlevo na obrázku 2.12 lze vidět efekt zvyšování koncentrace ozonu ve vodě a vpravo je názorně naznačen efekt doby ponoření desky ve vodě.



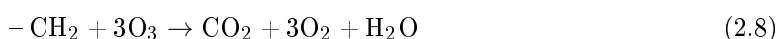
Obr. 2.12: Povrchová koncentrace atomů mědi na povrchu křemíkové desky v závislosti na rozdílné koncentraci ozonované vody (vlevo) a délce ponoření desky (vpravo). Směs SC2 byla v poměru 5:1:1 při teplotě 65 °C. Převzato a upraveno [76].

DIO₃ však není příliš účinná při odstraňování kovových částic přechodných kovů, např. železa, niklu a kovů alkalických zemin, tedy hořčíku, vápníku a případně dalších prvků [1].

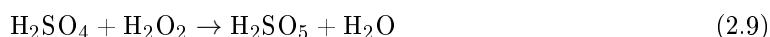
Další možností aplikace DIO₃ je odstraňování fotorezistu. Zde by DIO₃ mohla nahradit již přes dvacet let nejčastěji používanou směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku (SPM) [1]. Tato směs dokáže odstraňovat organické i anorganické zbytky a při odstraňování fotorezistu se ukázala být rychlá a spolehlivá. Použití kyseliny však má i své nevýhody - velkou spotřebu drahých chemikálií, vysokou spotřebu DI vody pro proplachování a také vysoké nároky na bezpečnost [1].

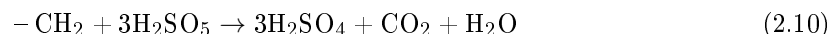
Ozon se nejdříve zkoušel používat jako náhrada peroxidu vodíku v roztoku SPM pro úsporu nákladů za chemikálie [78] [79]. Při použití SPM je třeba periodické výměny roztoku SPM pro zajištění optimální účinnosti odstraňování fotorezistu [78] [79]. Při použití ozonu místo peroxidu vodíku ve směsi s kyselinou sírovou bylo zjištěno, že při zajištění kontinuálního přísunu plynného ozonu do kyseliny sírové může tato směs efektivně oxidovat sady kontaminovaných desek až po dobu 1 týdne při nižších teplotách (okolo 90 °C), aniž by byla ovlivněna účinnost odstraňování rezistu. Pro srovnání, typická „doba života“ (tedy doba, po kterou je zachována relativně vysoká účinnost odstraňování rezistu) pro směs SPM je okolo 8-12 h [78] [79]. Použití kyseliny sírové společně s ozonem však stále přináší jisté nevýhody spojené s používáním kyselin. Tedy nutnost častého promývání DI vodou, otázka bezpečnosti používání, vysoké náklady na chemikálie a nešetrnost k životnímu prostředí. V návaznosti na tyto skutečnosti začalo být zkoumáno použití DIO₃ jakožto vhodné alternativy SPM pro odstraňování rezistu [80] [81] [82].

Ozon rozpuštěný v DI vodě odstraňuje fotorezist tak, že polymery fotorezistu rozkládá na oxid uhličitý, vodu a kyslík [1] [2]. Důležitý je zde i proces odstranění fotorezistu. Zatímco u SPM je fotorezist „odříznut“ od povrchu desky, u DIO₃ dochází k přímé oxidaci fotorezistu s DIO₃ a tloušťka vrstvy se pak postupně zmenšuje, až úplně vymizí [1] [2]. V literatuře se běžně uvádí, že ozon reaguje při odstraňování fotorezistu dle následujících oxidačních rovnic:

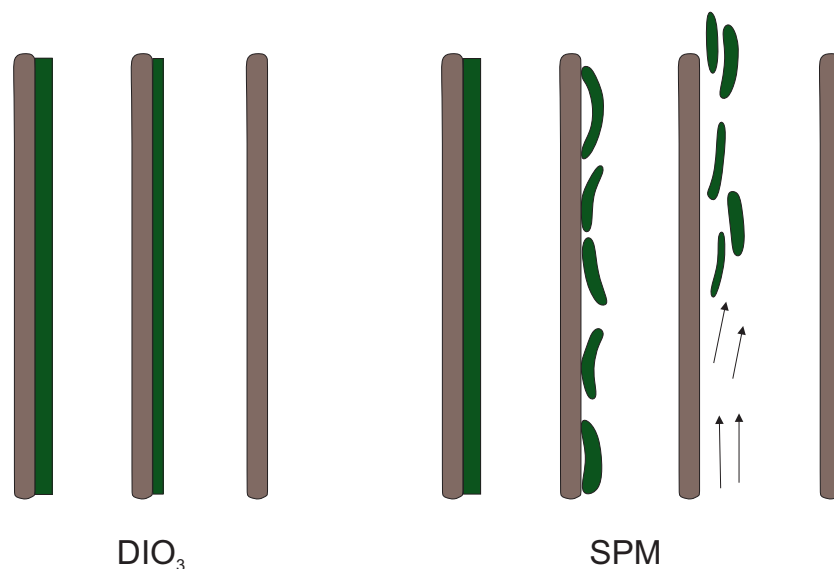


Z rovnic 2.7 a 2.8 vyplývá, že ozon reaguje s vázaným uhlíkem (-C-) popř. uhlovodíkovou skupinou (-CH₂). U SPM pak reakce vypadají následovně:





Je třeba zde zmínit, že po odstranění fotorezistu pomocí DIO_3 se na povrchu křemíku vytvoří tenká vrstva oxidu (zhruba o tloušťce 1 nm), jejíž výhody byly zmíněny výše u pasivace povrchu [2]. Schéma tohoto procesu je uvedeno na obrázku 2.13.

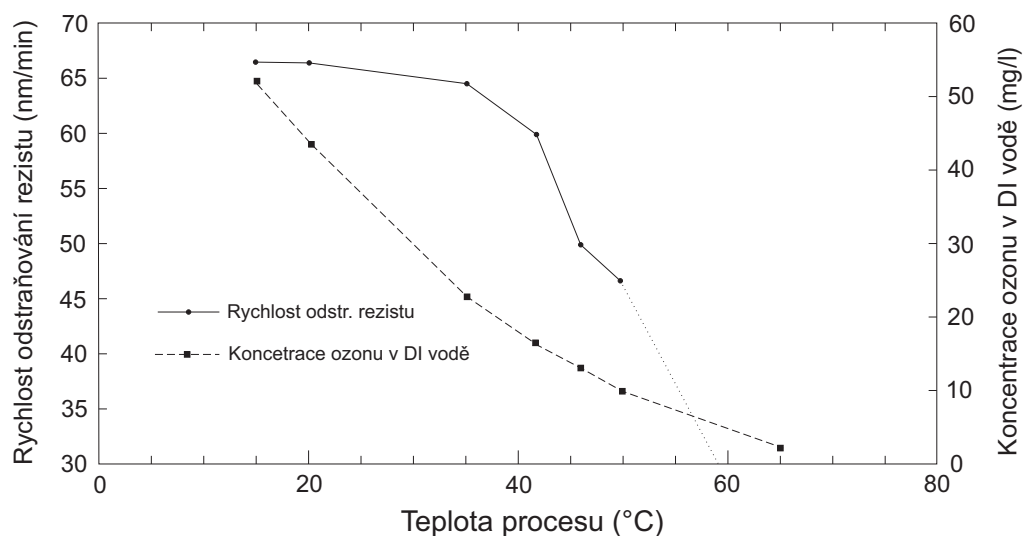


Obr. 2.13: Princip odstraňování fotorezistu - vlevo pomocí DIO_3 a vpravo pomocí SPM. Vlevo reaguje DIO_3 přímo s vrstvou fotorezistu, snižuje její tloušťku až dojde k úplnému odstranění fotorezistu. Vpravo reaguje SPM s vrstvou fotorezistu pomocí přímého podleptávání vrstvy od povrchu křemíku, a poté jsou plátky fotorezistu volně odnášeny pryč od povrchu křemíkové desky. Převzato a upraveno [2].

Další zajímavou vlastností je vliv koncentrace ozonu v DI vodě na rychlost odstraňování rezistu. Jak je uvedeno na obrázku 2.14, rychlost odstraňování rezistu významně roste se zvyšující se hodnotou rozpuštěného ozonu ve vodě. Data na obrázku 2.14 také ukazují, že optimálních výsledků bylo dosaženo při procesní teplotě menší než 40°C a rychlost leptání rezistu pak dosahovala okolo 65 nm/min. Fakt, že optimálních výsledků je dosahováno při relativně nízkých teplotách má v průmyslu velký význam - zjednodušení konstrukce, eliminace strojních zařízení a nižší energetická náročnost procesu. Těchto výsledků bylo Songem a kol. [2] dosahováno pro nejrozličnější typy rezistů, např: AZ 1518, 7209 a 7220; HIPR 512; JSR 7158 a IX710; MCPRI 7010; PFX 15D1; PFI 26A, 26B, a 38A9; Shipley S1808 a S1813; System 827 apod. Bylo zjištěno, že typ rezistu nemá na rychlost odstraňování v DIO_3 významný vliv [2]. Poslední příklad účinnosti DIO_3 je odstranění rezistu Si desek ve srovnání s metodou SPM. Výsledky porovnání jsou v tabulce na obrázku 2.15. Výsledky byly získány pomocí rentgenovské fluorescenční spektroskopie využívající totálního odrazu (TXRF). Princip TXRF je popsán v dodatku 6.1. V tabulce na obrázku 2.15 jsou uvedeny také výsledky analýz pro referenční křemíkovou desku (na níž nebyl nanesen rezist) a detekční limity pro jednotlivé prvky. Z tabulky na obrázku lze vidět, že užitím DIO_3 je možné významně snížit množství kovových nečistot. Zejména v případě síry je rozdíl v porovnání s SPM markantní [2]. Vyšší koncentrace síry na povrchu desky zřejmě souvisejí s přítomností kyseliny sírové v roztoku SPM [2].

Podobné účinnosti čištění Si desek očekáváme u našeho nově konstruovaného generátoru ozonované

vody. Testování proběhne ve společnosti ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm, kde by měl být generátor testován přímo ve výrobě a výsledky by měly být porovnány s technologií založenou na SPM. Podrobný popis generátoru a výsledky měření budou uvedeny v dalších kapitolách.



Obr. 2.14: Závislost koncentrace ozonu v DI vodě a odpovídající rychlost odstraňování rezistu v závislosti na teplotě procesu. Převzato a upraveno [2].

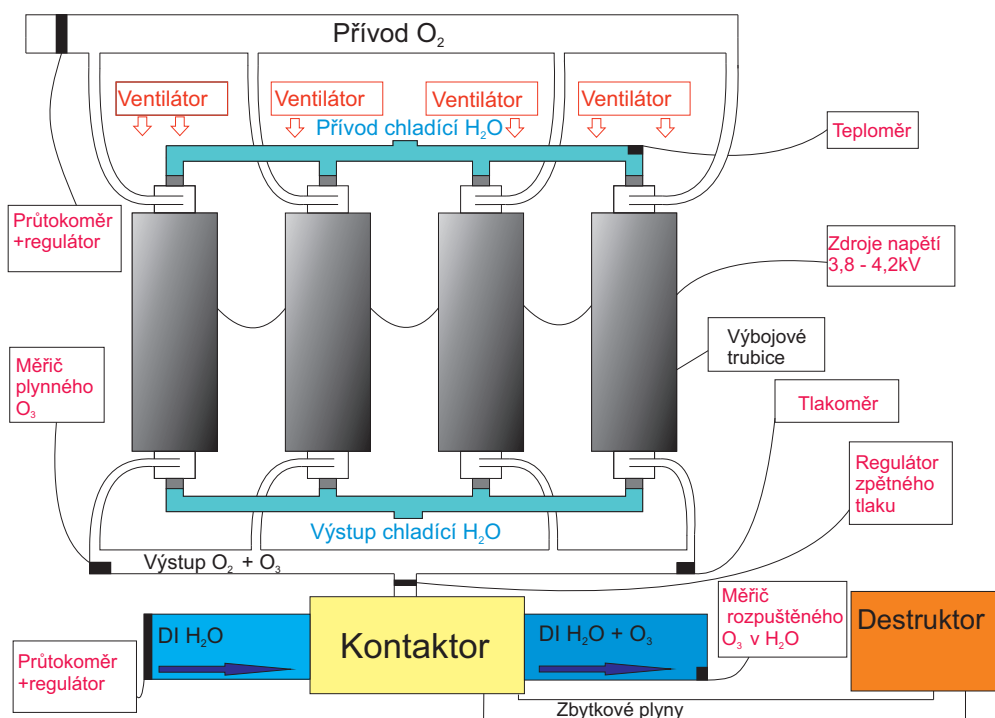
Typ procesu	Kovové nečistoty (10^{10} at./cm ²)														
	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb
SPM	750	5.6	75	2.3	<DL	0.18	<DL	0.92	0.05	0.18	0.03	0.98	<DL	0,9	0,02
DIO ₃	52	20	3.1	0.5	0.6	<DL	0.05	0.66	<DL	0.18	0.03	0.42	0.12	0.86	0.039
Křemíková d. (referenční)	82	40	<DL	0.6	<DL	<DL	<DL	0.09	<DL	0.02	0.06	0.05	0.02	0.39	0.005
Detekční limit (DL)	3.5	0.6	0.8	0.3	0.2	0.07	0.048	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.005

Obr. 2.15: Porovnání účinnosti odstranění kovových nečistot na povrchu křemíkové desky po odstranění rezistu metodami SPM a DIO₃. V tabulce jsou uvedeny detekční limity pro jednotlivé prvky a také koncentrace nečistot na referenční křemíkové desce. Převzato a upraveno [2].

3 PROTOTYP Č. 1

3.1 Schéma zapojení prototypu č. 1

V této kapitole bude popsán první prototyp vytvořený ve společnosti CSVG a.s. Jak již bylo zmíněno dříve, každý generátor ozonované vody musí mít tři důležité součásti - generátor ozonu, kontaktor a destruktory. Pro snadnější pochopení je na obrázku 3.1 uvedeno schéma prototypu č. 1. Pro tento prototyp byly pro generaci ozonu použity výbojové trubice společnosti DGOzone Ltd. Trubice pro generaci ozonu využívají dielektrický bariérový výboj, popsáný již dříve v podkapitole 1.6.1. Jejich vnitřní elektroda je chlazená vodou a jejich vnější elektroda je chlazená vzduchem. Prototyp obsahoval celkem čtyři stejné výbojové trubice, kdy každá z nich měla vlastní zdroj střídavého napětí o velikosti 3,8-4 kV s frekvencí 6 kHz. K trubicím je dále přiveden kyslík pomocí hadic z PFA. Výstup z trubic je dále veden do kontaktoru. Do kontaktoru je také přivedena DI voda, ve které se ozon v kontaktoru rozpouští. Použitý kontaktor je výrobkem firmy Entegris s průmyslovým názvem pHasor® II membránový kontaktor. Dutá vlákna kontaktoru jsou vyrobená z PFA (viz podkapitola 2.1.5). Zbytkové plyny jsou z kontaktoru odvedeny do termálně katalytického destruktory, který byl popsán v podkapitole 1.7. Celý generátor byl sestaven a uchycen na propylenovém rámu, který byl vyroben přímo pro tento prototyp.

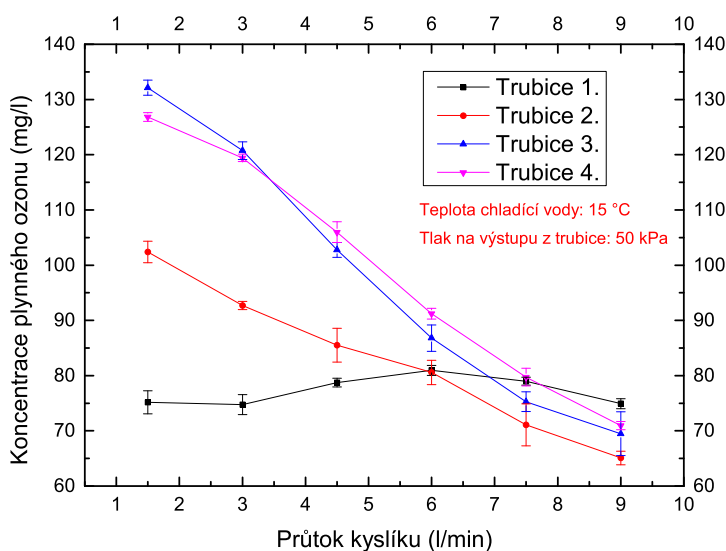


Obr. 3.1: Schéma prototypu č. 1. Ve schématu jsou zakresleny také jednotlivé měřiče a regulátory. Základní princip je takový, že kyslík proudí do výbojových trubic, kde se v důsledku dielektrického bariérového výboje generuje ozon. Ozon společně s kyslíkem pak proudí do kontaktoru, kde dochází k mísení s DI vodou. Zbytkové plyny proudí do destruktory.

3.2 Testování vlivu parametrů u prototypu č. 1

Při testování byla nejdříve zkoumána závislost průtoku kyslíku na generaci plynného ozonu. Pomocí regulátoru zpětného tlaku před kontaktozem byl nastaven tlak na výstupu jednotlivých trubic na 50 kPa. Teplota na vstupu chladicí vody byla 15 °C. Výsledky pro jednotlivé trubice jsou uvedeny na obrázku 3.2. Z obrázku je patrné, že první trubice má nestandardní průběh závislosti koncentrace na průtoku. V celém rozsahu průtoků kyslíku je generován ozon v nízké koncentraci. Pravděpodobným důvodem je poškození trubice, chyba při výrobě nebo vnitřní kontaminace trubice. Nižší koncentrace plynného ozonu byla naměřena i pro 2. trubici. Důvodem může být opět chyba při výrobě, poškození nebo vnitřní kontaminace trubice. Podobné výsledky - nízké koncentrace plynného ozonu pro 1. a 2. trubici byly získány i v ostatních měřeních u prototypu č. 1. V dalším textu tedy již tento fakt zmiňován nebude a bude uvažováno, že příčinou je zřejmě jedna z výše zmíněných skutečností.

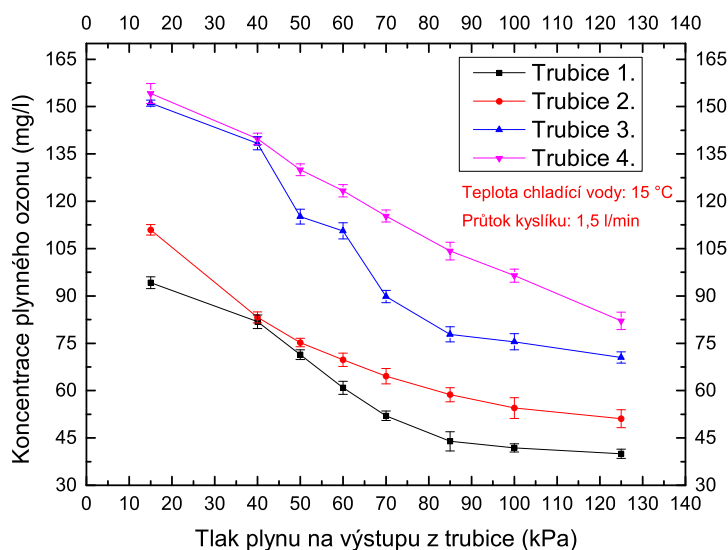
Křivky pro 3. a 4. trubici jsou s ohledem na nejistoty měření téměř totožné. Pro 3. trubici a průtok kyslíku 1,5 l/min dosahuje koncentrace plynného ozonu hodnot přes 130 mg/l. Při stejných podmínkách však koncentrace plynného ozonu z 1. trubice nedosahuje ani 80 mg/l. Tyto trubice by však dle výrobce stejných výsledků dosahovat měly.



Obr. 3.2: Závislost koncentrace generovaného ozonu na průtoku kyslíku trubicemi. U 2., 3. a 4. trubice lze pozorovat klesající koncentraci generovaného ozonu se vzrůstajícím průtokem kyslíku. 1. trubice má nestandardní průběh závislosti koncentrace na průtoku. Koncentrace plynného ozonu pro 1. a 2. trubici jsou značně menší než u 3. a 4. trubice zřejmě kvůli poškození trubic, vnitřní kontaminaci nebo chybě ve výrobě trubic.

V dalších experimentech byl zjišťován vliv tlaku na výstupu z jednotlivých trubic. Průtok kyslíku v trubicích byl nastaven na 1,5 l/min (což odpovídá dle obrázku 3.2 nejvyšším hodnotám koncentrací generovaného ozonu pro 2., 3. a 4. trubici). Teplota chladicí vody byla 15 °C. Výsledky jsou shrnuty na obrázku 3.3. Při zvyšování tlaku na výstupu trubice dochází k poklesu koncentrace ozonu na výstupu z trubice. Také zde bylo zjištěno, že jednotlivé trubice dosahují při stejných parametrech různých výsledků. Nutno zde zmínit, že pro správnou funkci a životnost výbojových trubic výrobce

doporučuje tlak alespoň 50 kPa a minimální průtok kyslíku 1,5 l/min.

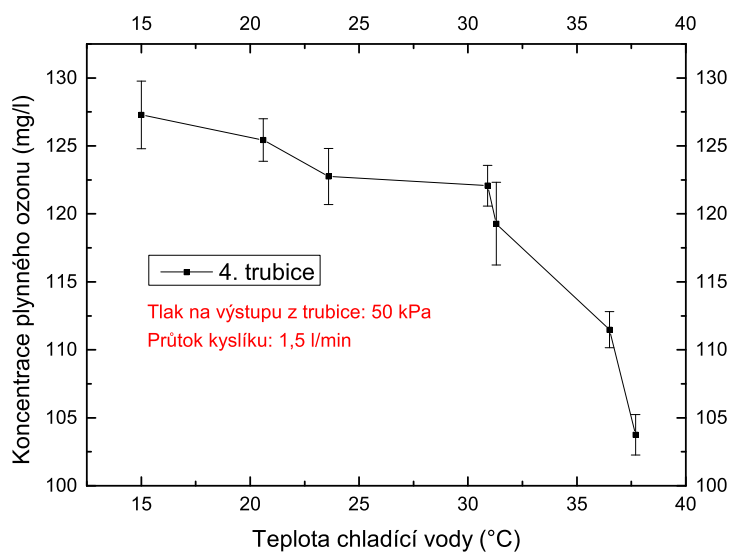


Obr. 3.3: Koncentrace generovaného ozonu v závislosti na výstupním tlaku trubic. U všech trubic lze pozorovat snižování koncentrace generovaného ozonu se zvyšujícím se tlakem.

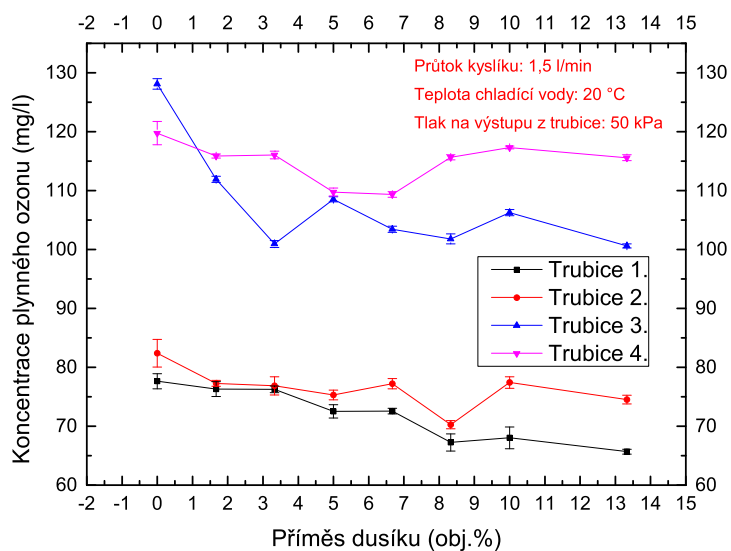
Dle doporučení výrobce trubic a z obrázku 3.2 a 3.3 vyplývá, že optimálních provozních parametrů (pro nejvyšší koncentraci plynného ozonu) bude dosaženo pro tlak 50 kPa a průtok kyslíku 1,5 l/min.

Následně byl při těchto parametrech zkoumán vliv teploty chladicí vody. Tento experiment byl proveden pouze na jedné trubici, aby nedošlo k ovlivnění teploty ostatními trubicemi, které jsou k přívodu chladicí vody připojeny paralelně. Výsledky experimentu jsou uvedeny na obrázku 3.4. Graf udává závislost koncentrace plynného ozonu ze 4. trubice na teplotě chladicí vody. Při zvyšování teploty chladicí vody dochází nejprve k mírnému poklesu koncentrace plynného ozonu. Tento pokles není tak výrazný a v rozmezí teplot 20-30 °C chladicí vody je vliv teploty vody zanedbatelný. Při zvýšení teploty chladicí vody nad 30 °C dochází k prudkému snížení koncentrace plynného ozonu. Je třeba zde poznamenat, že byla použita kohoutková voda, kde se teplota měnila jen po otočení kohoutku. Při zkoumání koncentrace ozonu za nižších chladicích teplot by bylo třeba speciálního zařízení pro chlazení vody, což by mohlo celý proces výroby generátoru prodražit. Po domluvě s vedením CSVG a.s. byla zaměřena pozornost na jiné parametry ovlivňující výslednou koncentraci.

Dalším zkoumaným parametrem byla příměs malého množství dusíku smíchaného s kyslíkem na vstupu do výbojových trubic. Dle teorie by příměs dusíku měla zvýšit výtěžek ozonu o 2 - 7 % při přimíchání 5 až 8 objemových procent dusíku, viz obrázek 1.9 [32]. Výsledky měření jsou shrnuty na obrázku 3.5. Je zde vidět, že přidáním i malého množství dusíku má nepříznivý vliv na výslednou koncentraci plynného ozonu na výstupu ze všech trubic. U 1. a 2. trubice byla naměřená koncentrace opět snížena oproti koncentracím naměřeným pro 3. a 4. trubic. Mírné anomálie lze vidět u 2., 3. a 4. trubice - kde se hodnota mírně zvýšila přidáním zhruba 10 % dusíku. Při srovnání s experimentem, kdy nebyl použit příměsový dusík, zde nebylo dosaženo zvýšené koncentrace plynného ozonu. Experiment tedy nepotvrdil pozitivní vliv příměsi dusíku.

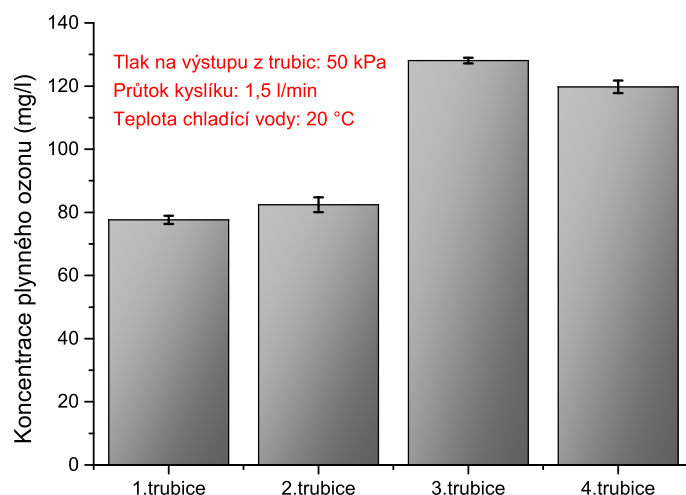


Obr. 3.4: Závislost koncentrace plynného ozonu na teplotě chladicí vody u 4. trubice při použití průtoku kyslíku 1,5 l/min a tlaku na výstupu z trubice 50 kPa. Při zvyšování teploty chladicí vody dochází nejprve k mírnému poklesu koncentrace plynného ozonu, přičemž při překročení přibližně 30 °C je tento pokles mnohem výraznější.



Obr. 3.5: Závislost výsledné koncentraci plynného ozonu na příměsi dusíku v napouštěném plynu. Lze pozorovat, že přidáním i malého množství dusíku výsledná koncentrace mírně klesá u všech trubic. Mírné anomálie lze vidět u 2., 3. a 4. trubice - kde se hodnota mírně zvýšila přidáním zhruba 10 % dusíku.

Průměrné hodnoty koncentrací plynného ozonu pro jednotlivé trubice jsou naznačeny v obrázku 3.6. Při měření byly nastaveny zřejmě nejlepší podmínky: tlak na výstupu z trubice 50 kPa, průtok kyslíku 1,5 l/min a teplota chladicí vody 20 °C. Teplota kohoutkové vody závisí na ročním období. Z tohoto důvodu byla v pozdějších experimentech voda teplejší (20 °C).



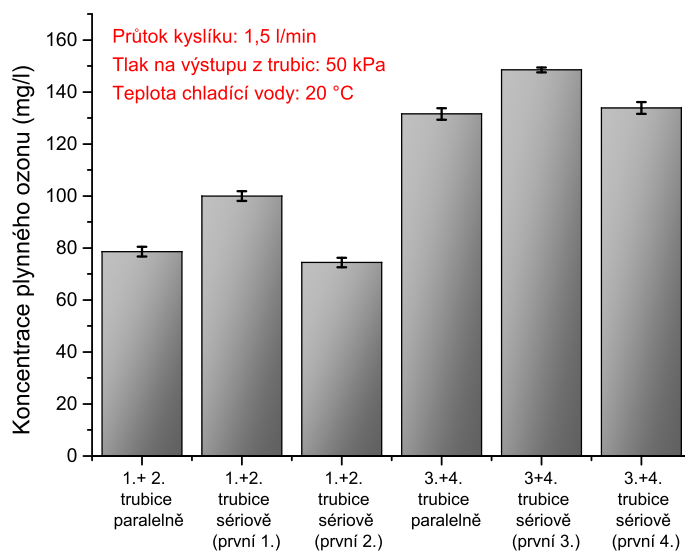
Obr. 3.6: Průměrné naměřené hodnoty koncentrací plynného ozonu z jednotlivých trubic. Parametry měření: tlak na výstupu z trubic 50 kPa, průtok kyslíku 1,5 l/min, teplota chladicí vody 20 °C. Nejlepších výsledků dosáhla 3. trubice, která dosáhla koncentrace plynného ozonu téměř 130 mg/l.

Pro zajímavost bylo testováno i sériové a paralelní zapojení 1. a 2. trubice a dále pak 3. a 4. trubice. Výsledky tohoto měření jsou shrnuty na obrázku 3.7. Bylo zjištěno, že nejlepších naměřených výsledků bylo dosaženo při zapojení sériovém, kdy výstup z jedné trubice směřoval do vstupu druhé trubice. Nejvyšších koncentrací bylo dosaženo při použití sériového zapojení 3. a 4. trubice (jako první byla v sérii zapojena 3. trubice), kde hodnota koncentrace plynného ozonu dosahovala téměř 150 mg/l. V rámci experimentů byly testovány i sestavy tří i čtyř trubic současně, zde však výsledky nedosahovaly uspokojivých hodnot.

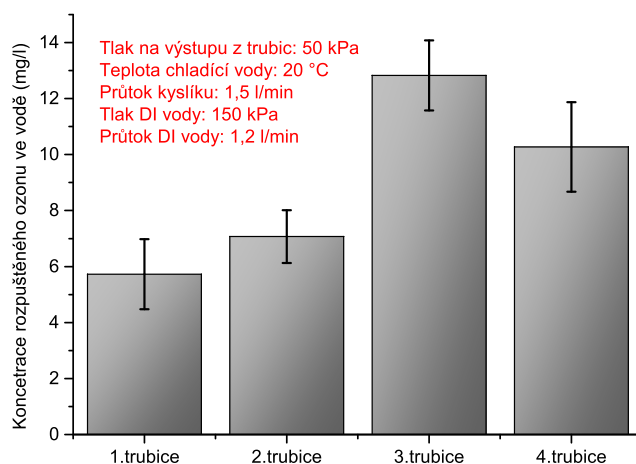
Jako poslední bylo u jednotlivých trubic provedena měření samotné koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 3.8. Nejlepších výsledků dosahuje 3. trubice s koncentrací okolo 13 mg/l rozpuštěného ozonu ve vodě. Parametry, při kterých bylo uvedených hodnot dosaženo, jsou uvedeny na obrázku 3.8.

Fotografie přední a zadní strany prototypu č. 1 jsou na obrázku 3.9.

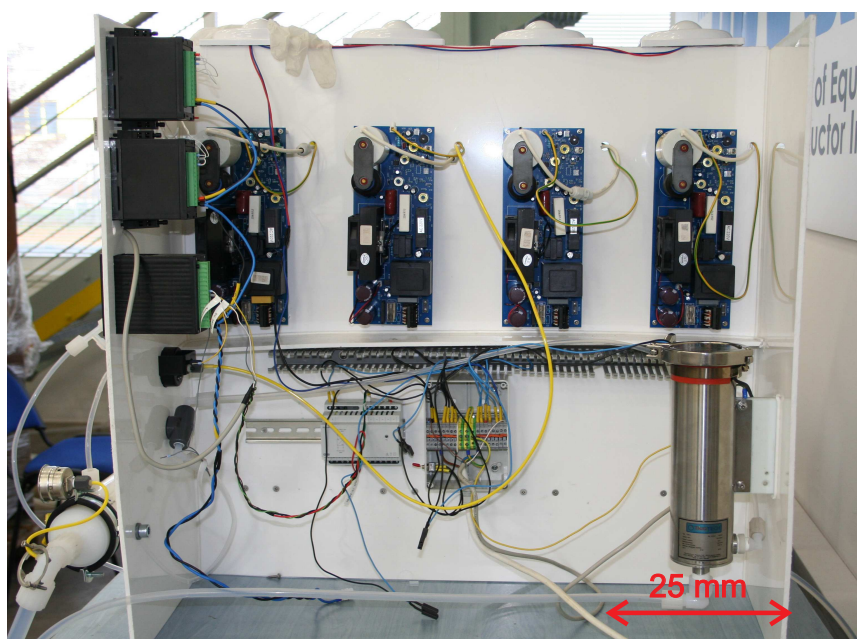
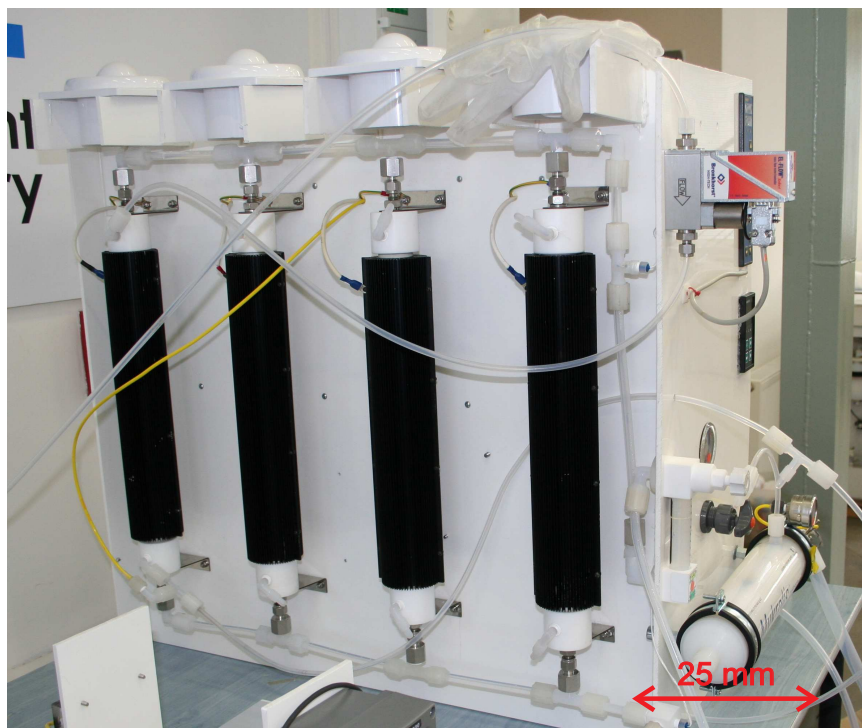
Pro použití v průmyslu jsou však tyto výbojové trubice nevhodné, protože jsou málo výkonné. Navíc rozptýl výkonů jednotlivých trubic není zárukou jejich dostatečné kvality. Ve firmě CSVG a.s. bychom chtěli generovat ozonovanou vodu o koncentraci až 40 mg/l rozpuštěného ozonu ve vodě, což značně přesahuje naměřené data z výbojových trubic. V další části bude tedy probrán prototyp č.2, jenž se bude skládat z výkonnějšího generátoru ozonu (vytvářejícího vyšší koncentrace plynného ozonu) a bude obsahovat řadu dalších vylepšení, která budou popsána v následující kapitole.



Obr. 3.7: Naměřené výsledky pro sériové a paralelní zapojení 1. a 2. trubice a 3. a 4. trubice. U zapojení 1. a 2. trubice se ukázalo jako nejlepší zapojení sériové (1. trubice zapojena jako první), při němž bylo dosaženo koncentrace téměř 100 mg/l plynného ozonu. U zapojení 3. a 4. trubice bylo nejlepšího výsledku dosaženo také při zapojení sériovém (3. trubice zapojena jako první), kde výsledná koncentrace dosahovala téměř 150 mg/l plynného ozonu.



Obr. 3.8: Koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě pro jednotlivé trubice. Nejlepšího výsledku dosahuje 3. trubice, pro kterou byla naměřena koncentrace okolo 13 mg/l rozpuštěného ozonu ve vodě.

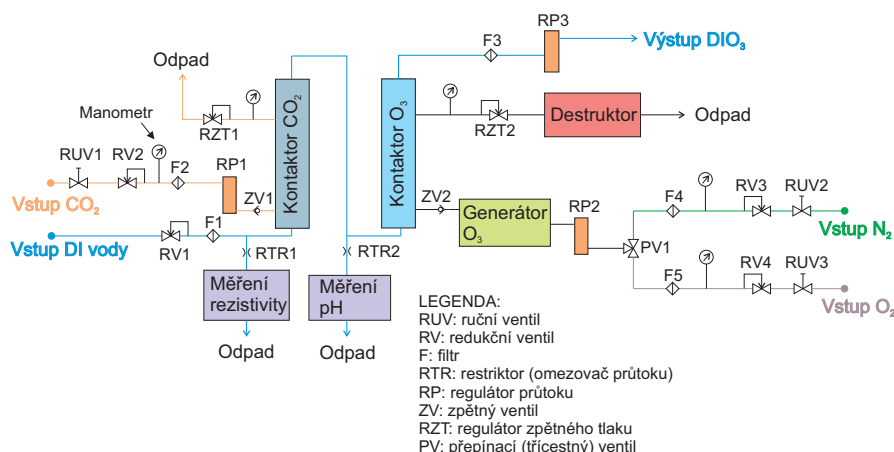


Obr. 3.9: Fotografie prototypu č. 1 zepředu - nahoře a zezadu - dole.

4 PROTOTYP Č. 2

4.1 Schéma zapojení prototypu č. 2

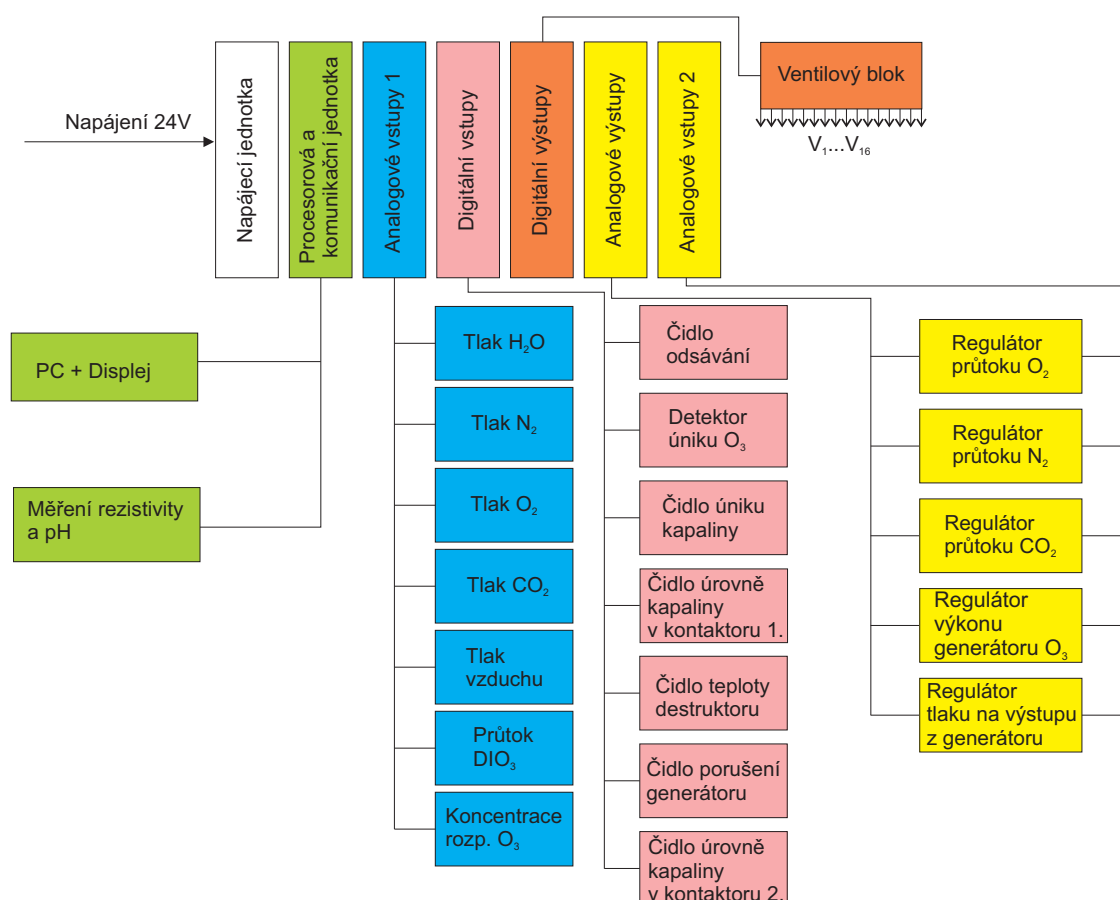
Prototyp č. 2 byl na základě zkušeností nabytých při konstrukci prototypu č. 1 značně vylepšen. Základ ovšem zůstává opět stejný, tj. je složen z generátoru plynného ozonu, membránového kontaktoru a destrukturu. Zjednodušené schéma prototypu č. 2 lze vidět na obrázku 4.1. Na rozdíl od prototypu č. 1 je tento prototyp cíleně určen pro testování v polovodičovém průmyslu. Prototyp č. 2 je značně sofistikovanější (lepší konstrukce a výkon) a je v něm instalována i potřebná elektronika pro optimální nastavení parametrů (obsahuje řídicí PLC systém, bezpečnostní okruhy, PC pro ovládání displeje apod. - viz podkapitola 4.2). Na obrázku 4.1 lze vidět, že do DI vody je nejdříve přiveden (skrz další kontaktor) oxid uhličitý - ten by měl podle teorie snížit hodnotu pH vody a usnadnit tak rozpustnost ozonu ve vodě. Výstup vody z kontaktoru pro oxid uhličitý je pak odváděn do vstupu kontaktoru pro ozon a přebytky plynu jsou odvedeny do odpadu. Do kontaktoru pro ozon je přiveden přívod z generátoru plynného ozonu. Na vstupu do generátoru plynného ozonu se nachází přepínací (třícestný) ventil PV1, který umožňuje přepínat přívody dusíku a kyslíku. Dusík se bude používat jen z bezpečnostních důvodů - např. pro „propláchnutí“ generátoru a kontaktoru nebo před budoucím servisním zásahem (např. výměna kontaktorů apod.). Na vstupech všech plynů (tj. dusíku, kyslíku i oxidu uhličitého) se nacházejí postupně ruční ventily RUV1 až RUV3, redukční ventily RV2 až RV4, manometry a filtry F2, F4 a F5. Před vstupem DI vody do kontaktoru pro oxid uhličitý je umístěn redukční ventil RV1 a filtr F1. Před vstupem plynů do kontaktoru, tj. oxidu uhličitého a směsi ozonu s kyslíkem se umísťují zpětné ventily ZV1 a ZV2, jež umožňují průtok pouze jedním směrem. Na výstupu z kontaktorů se dále nacházejí manometry a regulátory zpětného tlaku RZT1 a RZT2, umožňující regulaci tlaku plynu v kontaktorech. Výstup plynů z kontaktoru ozonu je opět odváděn do destrukturu a poté do odpadu. Voda s rozpuštěným ozonem pak z kontaktoru ozonu prochází ještě jedním filtrem F3 a regulátorem průtoku RP3. Před vstupem DI vody do kontaktoru oxidu uhličitého se provádí měření rezistivity, které slouží i jako kontrola čistoty vody. Důležitým krokem je měření pH před vstupem vody do kontaktoru pro ozon, jež bude důležité pro zkoumání vlivu pH na rozpustnost ozonu ve vodě. Pro doplnění je na obrázku 4.1 vyobrazena také legenda symbolů. Ve schématu je u označení symbolů také číslo pořadí daného prvku v přístroji např. F5 značí pátý filtr.



Obr. 4.1: Zjednodušené schéma prototypu č.2 ve společnosti CSVG a.s.

4.2 Elektrotechnický popis prototypu č. 2

Důležitou součástí celého zařízení je programovatelný logický automat neboli PLC systém (z anglického Programmable Logic Controller). PLC slouží k řízení prototypu č. 2 v reálném čase. Nutno zde poznamenat, že PLC jednotka jako celek tvoří jakýsi „mozek“ celého prototypu č. 2. Jako PLC prvek se v prototypu č. 2 používá Tecomat TC700 od společnosti Teco a.s. PLC je tvořen celkem sedmi jednotkami. Postupně zleva: napájení PLC, procesorová a komunikační jednotka (RS 485, RS 232, ethernet), modul analogových vstupů 1, modul digitálních vstupů, modul digitálních výstupů, modul analogových výstupů a modul analogových vstupů 2. Základní schéma PLC v prototypu č. 2 je na obrázku 4.2. PLC jednotka komunikuje s jednotlivými prvky systému (měřiče, čidla, generátor, ventily apod.) a získané informace dále zpracovává a posílá informace do PC, který je následně zobrazuje na dotykovém displeji (např. aktuální koncentrace ozonu ve vodě, tlak vody, tlak na výstupu z generátoru apod.).



Obr. 4.2: Schéma PLC systému u prototypu č. 2.

Procesorová a komunikační jednotka slouží ke komunikaci PLC s PC a také s měřičem rezistivity a pH. Modul analogových vstupů zpracovává informace o konkrétních hodnotách z měřičů, např. aktuálním průtoku, aktuální koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě, tlaku apod. Modul analogových výstupů umožňuje nastavení konkrétních hodnot, např. jaký se má udržovat tlak či jaké průtoky plynů mají být nastaveny. Toho je dosaženo díky přítomnosti PID regulátorů (viz podkapitola 4.2.1) v elektrotechnických prvcích (regulátory průtoku plynů a regulátor tlaku na

výstupu z generátoru). Regulátor výkonu generátoru se bude řídit ručně. Z teorie PID regulátorů vyplývá (viz 4.2.1), že pro zapojení regulátorů se zpětnou vazbou je nutné mít dané regulátory zapojeny v analogových vstupech i výstupech (princip zpětné vazby).

Modul digitálních vstupů zpracovává informace např. z čidel, zda jsou sepnutá nebo ne (čili zjednodušeně binární informace on/off). Pomocí modulu digitálních výstupů lze ovládat především otevírání/zavírání elektropneumatických ventilů. Ty však při této diplomové práci použity nebyly, ale očekává se však jejich využití v budoucnosti.

Program pro řízení PLC je napsán v prostředí MOSAIC a jsou v něm definovány jednotlivé parametry pro dosažení vysoké koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. Tento program byl vytvořen zaměstnancem CSVG a.s. Zde bude vysvětlen zjednodušeně.

V programu budou nastaveny počáteční hodnoty parametrů, jež budou odpovídat těm nejlepším výsledkům koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě získané v předchozích experimentech. Při testování bude nutno dále vybrat jednu veličinu, podle které se bude koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě měnit (např. tlak na výstupu z generátoru plynného ozonu). Požadavek na tuto veličinu je následující: rychlá reakce změny dané veličiny na celkovou koncentraci ozonu ve vodě. To, že se vybere pouze jediná veličina, která bude ovládat celkovou koncentraci ozonu rozpuštěného ve vodě, bylo dohodnuto s vedením CSVG a.s. a to jednak z hlediska snadnějšího ovládání a jednak z hlediska rychlosti regulace. Změna koncentrace ozonu ve vodě pak bude řízena pomocí PID regulátoru. Například, když bude třeba nastavit koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě na 20 mg/l, zadá se do programu požadovaná hodnota. PLC systém pak pomocí modulu analogových výstupů začne komunikovat s PID regulátorem dané veličiny, např. regulátorem průtoku, který začne danou veličinu, např. průtok měnit tak, aby bylo dosaženo požadované hodnoty koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. Okamžité hodnoty koncentrací jsou následně zaznamenány pomocí modulu analogových vstupů. PLC tyto informace zpracuje a pošle do PC, kde budou dále zobrazeny na dotykovém displeji.

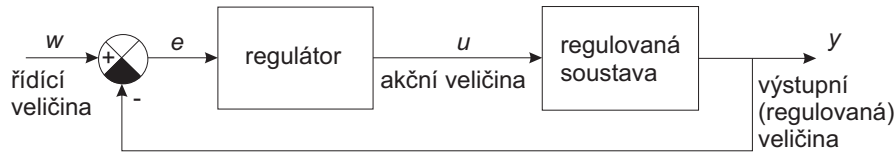
V další sekci budou tedy testovány parametry na vliv generace plynného ozonu a poté vliv vybraných parametrů na samotnou koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě. Nejdříve však bude stručně vysvětlena teorie PID regulátorů.

4.2.1 PID regulátor

V této sekci budou velmi stručně vysvětleny základy lineárního spojitého proporcionálně-integračně-derivačního regulátoru neboli zkráceně PID regulátoru. PID regulátory jsou tvořeny třemi základními složkami - proporcionální, integrační a derivační. Obecně jsou regulátory zařízení, jež automaticky mění akční veličinu $u(t)$ tak, aby regulovaná veličina $y(t)$ měla žádanou hodnotu $w(t)$ [83]. Důležitým parametrem u PID regulátorů je regulační odchylka $e(t)$ (vstup do regulátoru) [83]. Ta je definována jako rozdíl žádané hodnoty $w(t)$ a skutečné hodnoty $y(t)$, tj.

$$e(t) = w(t) - y(t). \quad (4.1)$$

PID regulátor v závislosti na velikosti regulační odchylky mění akční veličinu. Reakce regulátoru na vznik regulační odchylky jsou pak výše zmíněné proporcionální, integrační a derivační chování regulátoru. Pro optimální funkci regulátoru se stanovují tzv. parametry regulátoru, které řídí jednotlivé složky. Parametry regulátoru jsou: zesílení $r_0(-)$, které řídí proporcionální složku regulátoru, integrační konstanta $r_i(s^{-1})$, která řídí integrační složku regulátoru a derivační konstanta $r_d(s^{-1})$, řídící derivační složku regulátoru. Výsledek působení jednotlivých složek se sčítá ve výslednou akční veličinu regulátoru $u(t)$ [84]. Schéma použití PID regulátoru v řídicím systému je na obrázku 4.3.



Obr. 4.3: Schéma zapojení regulátoru do řídicího systému se zpětnou vazbou. Do řídicího systému je vložena informace o velikosti řídící veličiny neboli žádané hodnoty w , např. množství rozpuštěného ozonu ve vodě. Díky zpětné vazbě je do řídicího systému přivedena informace o aktuální výstupní (regulované) veličině. Rozdíl těchto dvou veličin pak udává regulační odchylku e (vstup do regulátoru). Regulátor pak na základě velikosti vstupní regulační odchylky e působí akční veličinou u na regulovanou soustavu (např. velikost tlaku na výstupu z generátoru), což způsobí změnu ve velikosti výstupní veličiny y . Převzato z [83].

U proporcionálního chování regulátoru je akční zásah přímo úměrný regulační odchylce, tj.

$$u(t) = r_0 e(t). \quad (4.2)$$

Zjednodušeně řečeno má proporcionální regulátor funkci zesilovače. Čím vyšší je hodnota zesílení r_0 , tím více regulátor reguluje („tlačí“ soustavu k žádané hodnotě w). Použití pouze proporcionálního regulátoru (také označován jako P regulátor) je spojeno s ustálením regulované veličiny na nové hodnotě s trvalou regulační odchylkou. To lze částečně kompenzovat zvýšením parametru zesílení r_0 (zmenšení trvalé regulační odchylky). Při použití příliš vysoké hodnoty r_0 však mohou nastat potíže v nestabilitě regulačního obvodu - soustava se může rozkmitat. Proto se v praxi většinou k P regulátoru přidává integrační část regulátoru, která zajistí odstranění trvalé regulační odchylky (tzv. PI regulátor) [84].

V integračním chování regulátoru neboli v tzv. I regulátoru, je akční zásah úměrný integrálu z regulační odchylky, tj.

$$u(t) = u(0) + r_i \int_0^t e(\tau) d\tau. \quad (4.3)$$

Toto chování regulátoru tedy způsobuje neustálou změnu akční veličiny tak, aby se dosáhlo nulové trvalé regulační odchylky.

Poslední součástí regulátoru je derivační člen, který se vyskytuje pouze ve složitějších regulátorech, např. typu PID či PD. Akční veličina je zde přímo úměrná derivaci regulační odchylky, tedy

$$u(t) = r_d \frac{de(t)}{dt}. \quad (4.4)$$

Derivační chování regulátoru pak umožňuje předem kompenzovat změny regulované veličiny. Zjednodušeně lze říci, že derivační složka při přiblížení regulované veličiny k žádané hodnotě pracuje jako zesilovač směrem od žádané hodnoty. Může se tedy používat k tlumení zákmítů regulované veličiny [84].

Akční veličinu na výstupu z PID regulátoru lze pak definovat jako součet jednotlivých složek, tj. rovnic 4.2, 4.3 a 4.4, tedy

$$u(t) = r_0 e(t) + r_i \int_0^t e(\tau) d\tau + r_d \frac{de(t)}{dt} + u(0). \quad (4.5)$$

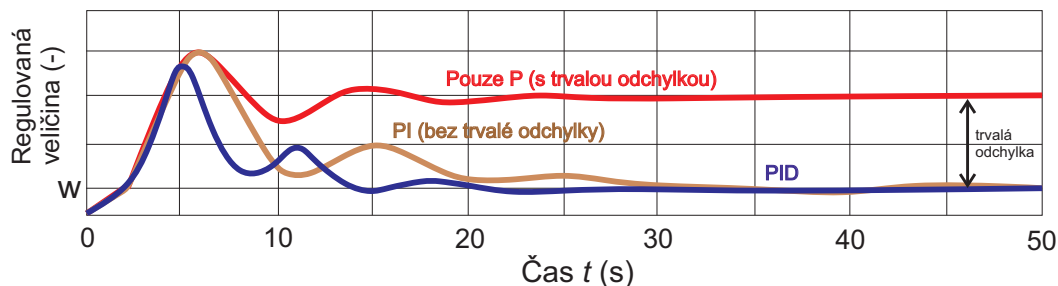
V praxi se však většinou používá následující tvar rovnice PID regulátorů [85]:

$$u(t) = K e(t) + \frac{K}{T_I} \int_0^t e(\tau) d\tau + K T_D \frac{de(t)}{dt} + u(0), \quad (4.6)$$

kde hodnota $K(-)$ je faktor zesílení, $T_I(s)$ je integrační časová konstanta a $T_D(s)$ je derivační časová konstanta. Mezi parametry v rovnici 4.5 a 4.6 pak platí následující vztahy [85]:

$$r_0 = K, \quad r_i = \frac{K}{T_I}, \quad r_d = K \cdot T_D. \quad (4.7)$$

Příklad vlivu jednotlivých typů regulátorů na amplitudu regulované veličiny v závislosti na čase může vypadat jako na obrázku 4.4. Parametry PID regulátorů, tj. K , T_I a T_D , budou u prototypu č. 2 určeny experimentálně.



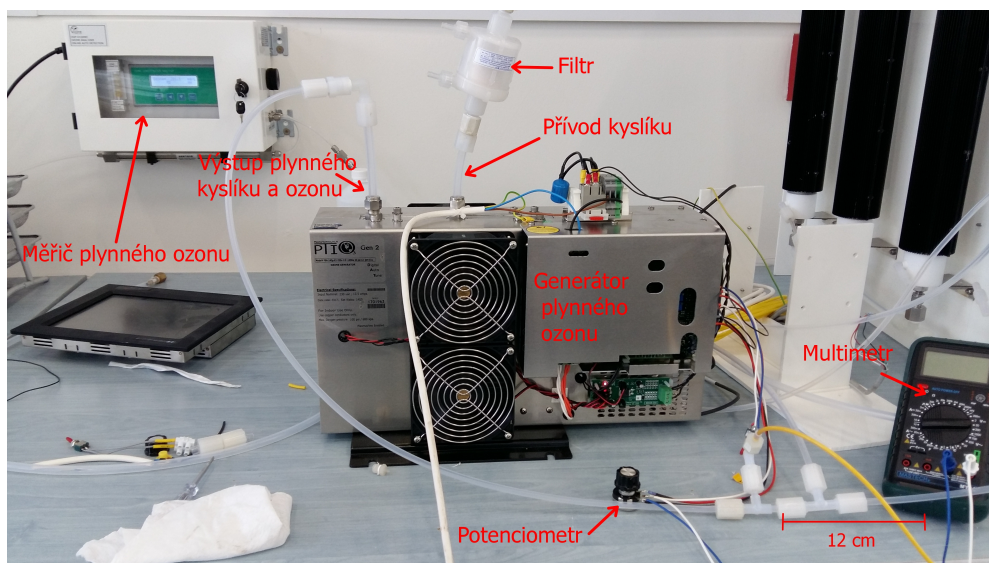
Obr. 4.4: Velikost amplitudy regulované veličiny v závislosti na čase t pro jednotlivé typy regulátorů P, PI a PID. Lze vidět, že u P regulátoru se vyskytuje trvalá odchylka od žádané hodnoty w . Regulátor PI trvalou odchylku odstraňuje a kmitá kolem hodnoty w . Nejlepších výsledků je dosaženo pro PID regulátor, který v předstihu kompenzuje výchyly díky derivační složce. Převzato a upraveno [84].

4.3 Testování vlivu vstupních parametrů u prototypu č. 2

4.3.1 Testování generátoru plynného ozonu

Na začátku této podkapitoly je nutno zmínit, že byl použit generátor Plasma Blocks® druhé generace společnosti Plasma Technics, Inc. Nový generátor je znázorněn na obrázku 4.5. Fotografie byla pořízena při samotném testování generátoru. Jedná se o nejvýkonnější generátor z celé řady, u něhož výrobce dokládá, že by měl vytvořit až 140 gramů ozonu za hodinu. Pro doplnění - trubice použité u prototypu č. 1 by dle výrobce měly vytvářet nejvíce 40 gramů ozonu za hodinu.

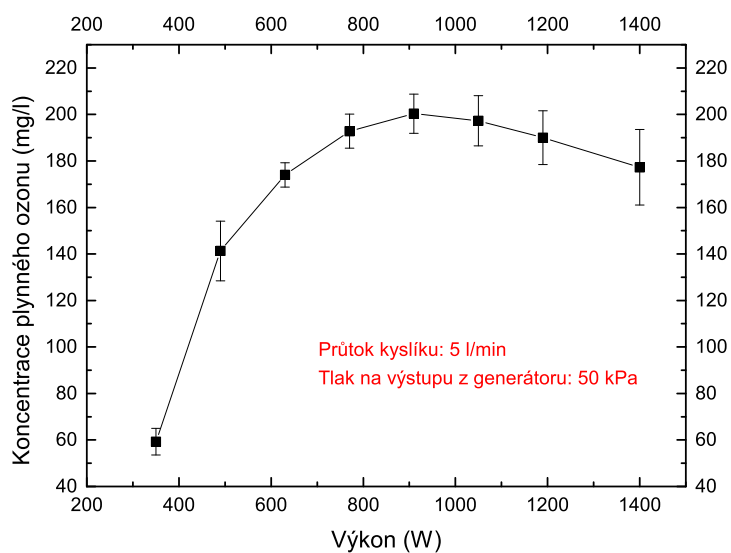
Ke generátoru byl připojen potenciometr pro ruční regulaci výkonu a k němu multimetr pro měření využití výkonu generátoru. Na horní ploše generátoru lze vidět přívod kyslíku, který prochází ještě před vstupem do generátoru skrze filtr. Nalevo od přívodu kyslíku se nachází výstup z generátoru - tedy plynná směs ozonu a kyslíku. Z tohoto výstupu je pak přivedena hadice i do měřiče plynného ozonu pro stanovení koncentrace. Měřič plynného ozonu má svůj vlastní destruktory, kterým po analýze proudí směs testovaného plynu a je tak zajištěna destrukce ozonu. Směs plynného ozonu a kyslíku, jež nebyla použita k analýze pomocí měřiče plynného ozonu, pak proudí přímo do destruktory (pouze při těchto měřeních generátoru plynného ozonu). Nejprve je třeba totiž zjistit vliv jednotlivých parametrů na výslednou koncentraci plynného ozonu. Po zapojení generátoru plynného ozonu do jednotky generátoru DIO_3 již totiž nebude možnost kontrolovat vliv těchto parametrů na generaci plynného ozonu, ale bude možné pozorovat vliv těchto parametrů na koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě. Měřič plynného ozonu totiž není základní součástí generátoru DIO_3 .



Obr. 4.5: Fotografie zakoupeného generátoru od společnosti Plasma Technics.

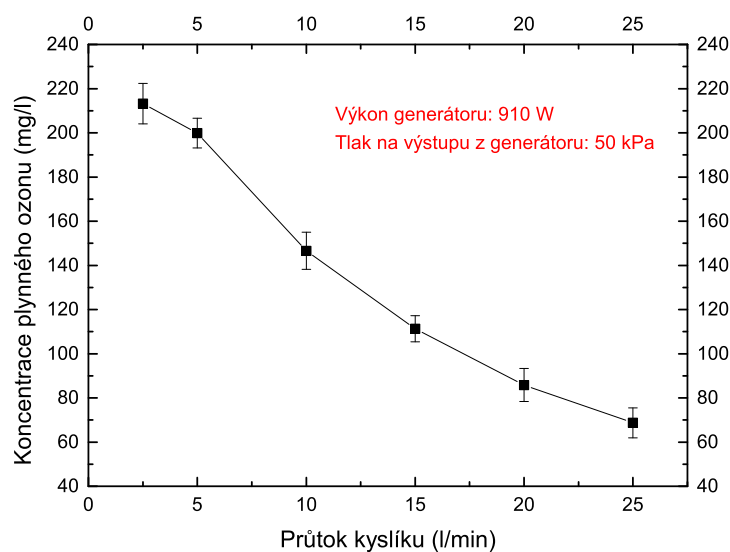
Mezi výhody nového generátoru patří například automatické regulované chlazení pomocí ventilátorů umístěných na bočních stranách generátoru nebo možnost regulace výkonu generátoru podle potřeby uživatele. Oproti trubicím v prototypu č. 1 navíc není nutné propojovat více jednotek za sebou nebo paralelně vedle sebe.

Prvním testovaným parametrem nového generátoru byla závislost koncentrace plynného ozonu na výkonu generátoru. Výkon generátoru byl řízen pomocí potenciometru. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 4.6.



Obr. 4.6: Závislost koncentrace plynného ozonu na výkonu generátoru. Maximum koncentrace plynného ozonu bylo naměřeno pro výkon 910 W.

Je zřejmé, že křivka dosahuje maxima při hodnotě výkonu 910 W. Bylo zajímavé, že koncentrace nerostla lineárně se zvyšujícím se výkonem generátoru. Později bylo zjištěno, že generátor obsahuje bezpečnostní pojistku, která se spustí je-li možné vlivem vysokého výkonu poškodit generátor (vznik jisker apod.). Od hodnoty 910 W pak koncentrace plynného ozonu s rostoucím výkonem klesala téměř lineárně - důvodem je nejspíše výše zmiňovaná bezpečnostní pojistka. Výsledky na obrázku 4.6 byly získány pro průtok kyslíku 5 l/min a tlak na výstupu z generátoru 50 kPa. Dalším parametrem, jenž byl testován, byl průtok kyslíku. Bylo očekáváno, že při vyšších hodnotách průtoku bude naměřená koncentrace plynného ozonu menší - stejně jako u prototypu č. 1. Tato predikce se potvrdila. Výsledky měření jsou uvedeny na obrázku 4.7. Těchto výsledků bylo dosaženo pro tlak na výstupu z generátoru 50 kPa a výkon generátoru 910 W.



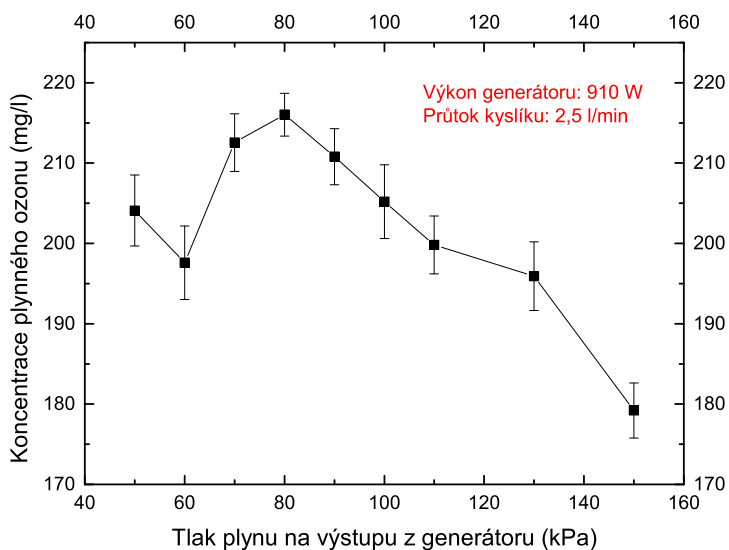
Obr. 4.7: Závislost koncentrace plynného ozonu na průtoku kyslíku. Při zvyšující se hodnotě průtoku klesá koncentrace plynného ozonu.

Vliv tlaku na výstupu z generátoru na koncentraci plynného ozonu je uveden na obrázku 4.8. Proč generátor reaguje na změny tlaku takto, je zatím předmětem zkoumání. Důležité ovšem je, že nejlepších koncentrací plynného ozonu bylo dosaženo pro tlak 80 kPa. Tyto výsledky byly získány pro průtok kyslíku 2,5 l/min a výkon generátoru 910 W.

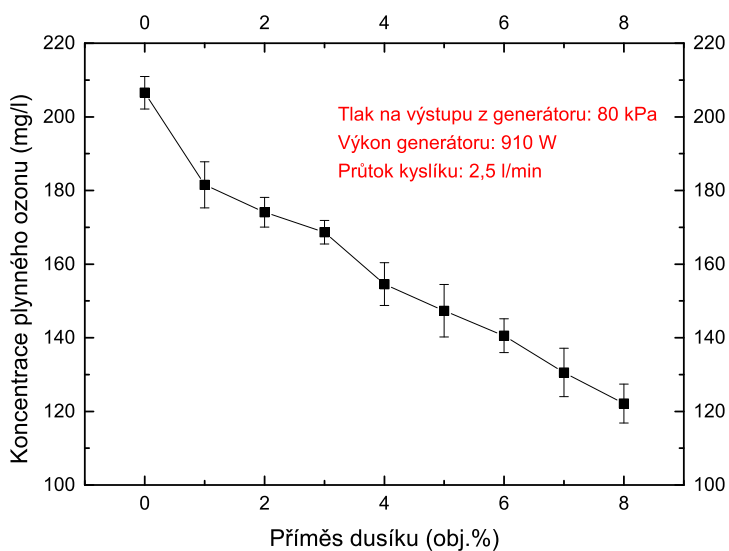
Posledním zkoumaným parametrem byla příměs dusíku na vstupu do generátoru plynného ozonu. Výsledky dopadly podobně jako u prototypu č. 1 - dusík nezvyšuje koncentraci plynného ozonu, ale naopak jeho přítomnost výstupní koncentraci ozonu snižuje. Výsledky měření lze vidět na obrázku 4.9. Výsledky byly dosaženy pro tlak na výstupu z generátoru 80 kPa, výkon generátoru 910 W a průtok kyslíku 2,5 l/min. Dusík se tedy na vstup do generátoru při provozu přivádět nebude. Bude však sloužit pro bezpečnostní „propláchnutí“ generátoru ozonu. V případě vzniku provozních potíží tedy dojde k vypnutí přívodu kyslíku a do generátoru bude vpouštěn čistý dusík.

Nejlepších výsledků (při nichž se vytváří podle obrázků 4.6, 4.7, 4.8 a 4.9) nejvyšší koncentrace plynného ozonu) by se měl generátor používat v těchto procesních parametrech: tlak na výstupu z generátoru 80 kPa, výkon generátoru 910 W, bez příměsi dusíku na vstupu do generátoru a při nízkém průtoku kyslíku do 5 l/min. Výsledkem bude maximální koncentrace plynného ozonu, což

také zajistí vyšší koncentraci ozonu ve vodě.



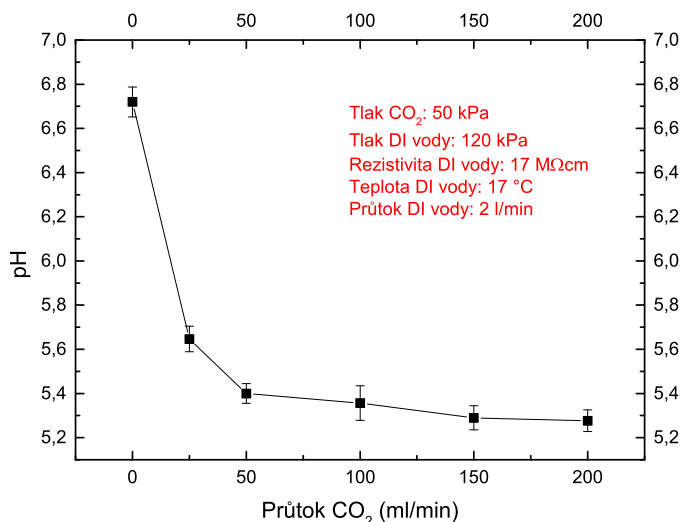
Obr. 4.8: Závislost koncentrace plynného ozonu na tlaku na výstupu z generátoru. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro tlak 80 kPa. Při vyšších tlacích je možné pozorovat pokles koncentrace plynného ozonu.



Obr. 4.9: Závislost koncentrace plynného ozonu na příměsi objemových % dusíku na vstupu do generátoru plynného ozonu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro plnicí směs bez přidaného dusíku.

4.3.2 Testování vybraných parametrů na koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě

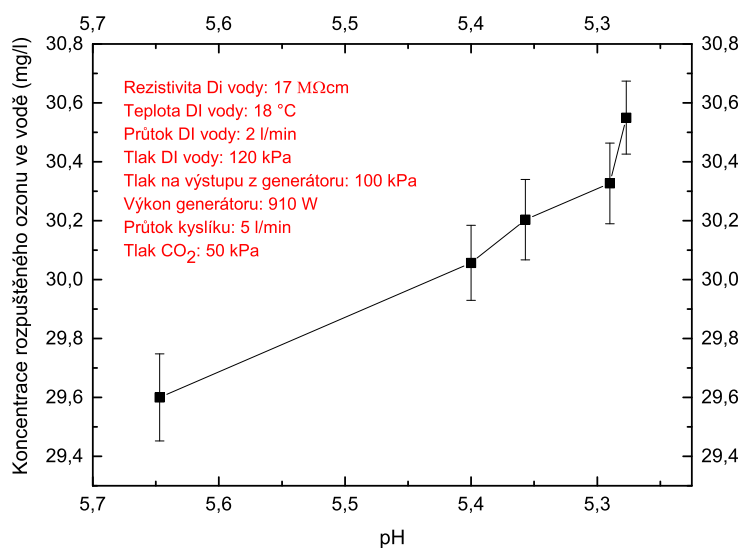
Kromě testování parametrů, které mají vliv na generaci plynného ozonu, byla dále zkoumána závislost vybraných parametrů na koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě. Dle schématu na obrázku 4.1 je vidět, že do prototypu č. 2 byl skrze první kontaktor přiveden oxid uhličitý pro snížení hodnoty pH vody, což by dle teorie mělo vést k lepší rozpustnosti ozonu (viz obrázek 1.3). Skutečnou závislost změny pH na průtoku oxidu uhličitého je možné pozorovat na obrázku 4.10.



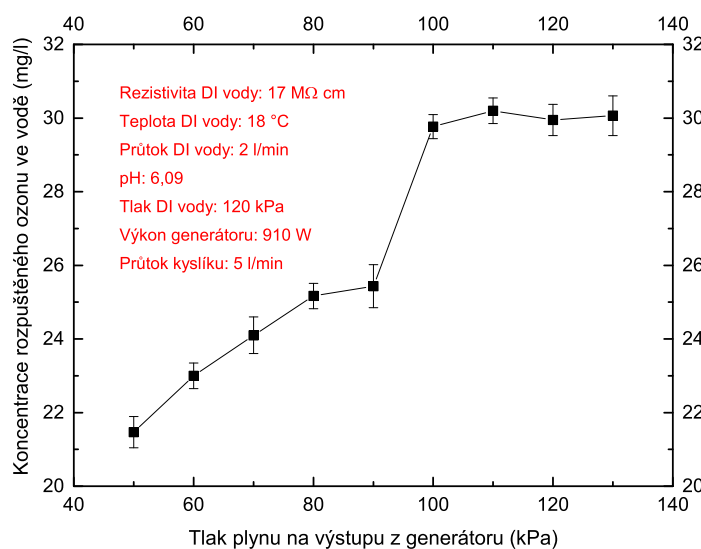
Obr. 4.10: Závislost pH na průtoku oxidu uhličitého. Při nastavení průtoku CO₂ 25 ml/min klesá hodnota pH více jak o 1 stupeň. Vyšší průtoky CO₂ pak vedou k dalšímu mírnému snižování hodnoty pH.

Průtok oxidu uhličitého byl zvyšován až do hodnoty 200 ml/min. Vyšší průtok by mohl vést ke snížení kvality DIO₃ (např. vznik bublinek) a tak nebyl aplikován. Graf byl získán při provozních parametrech, které jsou uvedeny červeně na obrázku 4.10. V návaznosti na změnu pH vody pomocí změny průtoku CO₂, byl dále zkoumán vliv hodnoty pH na koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě. Do DI vody byl skrze první kontaktor opět vpouštěn oxid uhličitý. Změnou průtoku CO₂ pak bylo dosahováno změn pH vody. Výsledná závislost hodnoty pH na koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě je uvedena na obrázku 4.11. V souladu s teorií bylo dosaženo zvýšení koncentrace rozpuštěného ozonu. Z obrázku je patrné, že koncentrace dosahovala přes 30 mg/l. Tato hodnota je více než 2x vyšší než byla hodnota získaná u trubice č. 3 u prototypu č. 1 (viz obrázek 3.8).

Posledním testovaným parametrem byla závislost koncentrace rozpuštěného ozonu na tlaku plynu na výstupu. Výsledek je možné vidět na obrázku 4.12. Při srovnání s obrázkem 4.8 je možné vidět jisté změny. Zatímco podle obrázku 4.8 je dosaženo nejvyšších koncentrací plynného ozonu pro tlak 80 kPa, na obrázku 4.12 je dosaženo vyšší rozpustnosti ozonu ve vodě pro vyšší tlak na výstupu z generátoru. Teoreticky by totiž mělo platit, že čím vyšší je parciální tlak ozonu (nejvyšší je dle obrázku 4.8 při 80 kPa), tím lépe by se při daném tlaku měl ozon rozpouštět. Při vyšším tlaku může být pravděpodobně snazší prostup plynu polopropustnou membránou. Data na obrázku 4.12 byla získána při provozních parametrech vyznačených na obrázku červenou barvou.



Obr. 4.11: Závislost koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě na pH. Se sníženou hodnotou pH se ozon rozpouští ve vodě snáze. Hodnota pH byla měněna úpravou průtoku CO₂. Nejnižší hodnoty pH bylo dosaženo pro průtok CO₂ 200 ml/min.



Obr. 4.12: Závislost koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě na tlaku plynu na výstupu z generátoru. Nejlepších výsledků bylo dosahováno pro tlaky vyšší než 100 kPa.

Existuje řada dalších parametrů, které by mohly být testovány. Z nich je možné uvést např. tlak DI vody na vstupu do kontaktoru, průtok kyslíku a průtok DI vody řízený pomocí regulátorů, tlak

CO₂ apod. Tyto parametry však budou voleny konstantní z důvodu zjednodušení optimalizace. V budoucnosti však tyto parametry budou zkoumány také.

Pro dosažení nejvyšších hodnot rozpuštěného ozonu ve vodě by tedy měly být nastaveny tyto základní parametry: tlak na výstupu z generátoru vyšší nebo roven 100 kPa a průtok CO₂ alespoň 50 ml/min. Parametry, které budou nastaveny konstantní jsou: tlak CO₂ 50 kPa, průtok kyslíku 5 l/min, průtok DI vody 2 l/min, tlak DI vody 120 kPa, výkon generátoru 910 W. Teplota DI vody by měla být 20 °C (obvyklá teplota vody ve firmě) a její rezistivita by měla dosahovat alespoň 17 MΩcm.

Tyto parametry jsou však optimální pouze pro dosažení nejvyšších hodnot koncentrací rozpuštěného ozonu (například pro čištění křemíkových desek). Rozdílné aplikace DIO₃ však mohou požadovat různé koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. Výsledná koncentrace tedy musí být nějakým parametrem ovládána. Po domluvě ve společnosti CSVG a.s. bude regulace koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě probíhat pomocí PID regulátoru, který bude řídit tlak plynu na výstupu generátoru. Tento parametr byl vybrán z důvodu výhodné charakteristiky závislosti koncentrace na tlaku plynu (viz obrázek 4.12) a rychlé odezvy koncentrace rozpuštěného ozonu na změnu tohoto tlaku.

Na závěr této kapitoly jsou na obrázku 4.13 vloženy fotografie přední a zadní strany prototypu č. 2.



Obr. 4.13: Fotografie přední strany prototypu č. 2 (vlevo) a vpravo zadní strany prototypu č. 2.

5 TESTOVÁNÍ PROTOTYPU Č. 2 V POLOVODIČOVÉ VÝROBĚ

5.1 Sprejová myčka FSI MERCURY

Generátor DIO_3 se může pro aplikace v polovodičové výrobě použít jako externí zdroj ozonované vody, tj. DIO_3 je možné dodávat do více zařízení najednou nebo se může připojit pouze do jednoho zařízení. Je ovšem vždy na uvážení uživatele, jakým způsobem lze DIO_3 integrovat do procesu výroby polovodičů.

Prototyp č. 2 byl připojen ke sprejové myčce FSI MERCURY instalované ve firmě ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm. Sprejová myčka FSI MERCURY obsahuje řídicí systém a lze na ní nastavovat programy mytí křemíkových desek. Konkrétně nás zajímají programy zobrazené v tabulce 5.1, tj. M47 - program kompletního předdifúzního mytí křemíkových desek a program M51 - program odstraňování fotorezistu. Jak již bylo zmíněno dříve, v praxi se běžně pro čištění a odstraňování organických nečistot používá směs SPM. SPM tedy bude nahrazena DIO_3 jak v programu M51 pro odstraňování organických nečistot, tak v programu M47 pro odstraňování fotorezistu. Ostatní kroky procesu čištění zůstanou stejné. Další kroky programu M51 mají následující význam - kyselina fluorovodíková slouží k odstraňování přírodního oxidu. SC1 (Standard Clean 1) je směs tvořená $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{DI H}_2\text{O}$ v poměru 1:1:5 a používá se pro odstraňování částic z povrchu desek. SC2 (Standard Clean 2) se skládá z $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{DI H}_2\text{O}$ v poměru 1:1:5. SC2 se používá pro odstraňování kovových kontaminací. Mezi jednotlivými kroky jsou křemíkové desky proplachovány a následně sušeny přímo ve sprejové myčce.

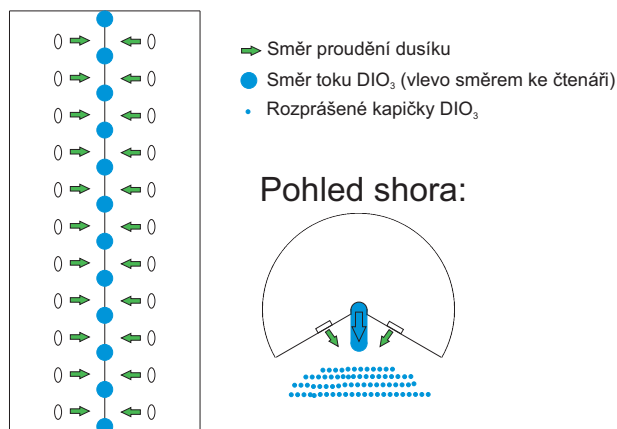
Tab. 5.1: Popis programů M47 a M51 používaných ve sprejové myčce FSI MERCURY.

program M47			
	krok	délka kroku (s)	popis
	1	180	SPM ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, poměr: 4:1)
	2	360	oplach DI vodou
	3	360	sušení dusíkem
program M51			
	krok	délka kroku (s)	popis
	1	45	SPM ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$, poměr: 4:1)
	2	360	oplach DI vodou
	3	15	HF (5 %)
	4	360	oplach DI vodou
	5	90	SC1
	6	360	oplach DI vodou
	7	90	SC2
	8	360	oplach DI vodou
	9	360	sušení dusíkem

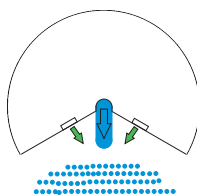
Princip aplikace ozonované vody uvnitř sprejové myčky na křemíkové desky je schematicky nakreslen na obrázku 5.1. Je zde nakreslen rozprašovací sloupek, kterým je přivedena ozonovaná voda do myčky. Pomocí sloupku je pak voda rozprášena na křemíkové desky. Desky jsou uchyceny v držá-

cích, jež se spolu s podstavou otáčejí. Na konci programů jsou ve třech současných krocích desky osušeny. Nejdříve je pomocí sloupku přiváděn čistý dusík pro odstranění zbytkových kapek, poté se zrychlí otáčení držáků s deskami (dosáhne se tím větší odstředivé síly) a nakonec je zapnuto vyhřívání umístěné v poklopu myčky. Sušení desek přímo v myčce je bezesporu výhodou oproti starší metodě čištění využívající vaniček s chemikáliemi, která používá externě umístěné sušičky desek. Vnitřní prostor myčky je zřejmý z obrázku 5.2.

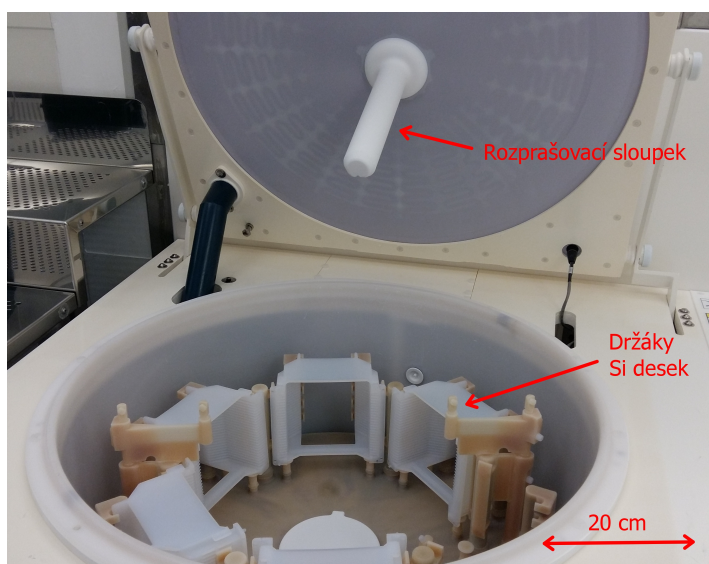
Pohled zepředu:



Pohled shora:



Obr. 5.1: Princip aplikace ozonované vody na křemíkové desky. Voda je stříkána skrz malé otvory směrem ke čtenáři (vlevo). Z bočních stran jsou nasměrovány otvory s dusíkem. DIO_3 je pak rozprašována na malé kapičky.



Obr. 5.2: Fotografie vnitřního prostoru sprejové myčky FSI MERCURY.

5.2 Výsledky čištění pomocí DIO₃ a pomocí klasické technologie SPM

Prototyp č. 2 byl převezen a v šedých prostorech společnosti ON Semiconductor v Rožnově pod Radhoštěm připojen k výše zmíněné sprejové myčce. Generátor se výškově do šedých prostor nevejde a byl tak umístěn „naležato“. Parametry měření byly nastaveny následovně: průtok CO₂ 50 ml/min, tlak CO₂ 50 kPa, průtok kyslíku 5 l/min, průtok DI vody 2 l/min, tlak DI vody 120 kPa, výkon generátoru 910 W. Tlak na výstupu byl regulován pomocí PID regulátoru pro dosažení co možná nejvyšší koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. Pomocí PID regulátoru bylo dosaženo hodnoty koncentrace rozpuštěného ozonu 25 mg/l. Při této koncentraci byla provedena všechna měření. Vyšších koncentrací nebylo dosaženo zřejmě kvůli „ležaté“ poloze kontaktorů. Tento problém se bude muset v budoucnosti vyřešit.

Po vyčištění desek programem M51 - kompletním předdifúzním mytím využívající SPM, byla ke sprejové myčce přivedena DIO₃. Proces čištění se opakoval s novými deskami, tentokrát v modifikovaném programu M51, ve kterém byla SPM nahrazena DIO₃. Tři druhy desek (deska čištěná pomocí SPM, deska čištěná pomocí DIO₃ a referenční křemíková deska) byly testovány na přítomnost kovových kontaminací pomocí metody TXRF ve společnosti ON Semiconductor. Pro doplnění - referenční deska je deska ze stejné sady jako desky čištěné pomocí procesu M51 ve sprejové myčce. Referenční deska však nebyla nijak omývána a ani na ní nebyl nanášen žádný fotorezist. Křemíkové desky měly krystalografickou orientaci (111) a byly dopovány fosforem.

Výsledky čištění pomocí programu M51 jak pro DIO₃, tak pomocí klasické technologie předdifúzního mytí lze vidět v tabulce 5.2. TXRF analýza probíhala vždy na třech místech křemíkové desky označených na obrázku polohami X,Y. Polohy X,Y označují polohu na desce vztahenou k nulové hodnotě na desce, tj. 0,0, která odpovídá středu desky. Poloha 27, -27 pak odpovídá poloze posunuté o 27 mm v ose x a -27 mm v ose y. Z tabulky 5.2 je patrné, že čištění pomocí klasické technologie přineslo relativně vysoké znečištění desky sírou a chlórem. Toto znečištění bylo předpokládáno již v teorii popsané dříve. Naopak při použití DIO₃ je síry a chlóru významně méně oproti klasické technologii. Bohužel přibyla kontaminace draslíkem, vápníkem a antimonem. Měření probíhalo při nastavené koncentraci 25 mg/l rozpuštěného ozonu ve vodě.

Tab. 5.2: Výsledky měření TXRF analýzy pro program M51 - kompletní předdifúzní mytí, pomocí SPM a pomocí DIO₃. Koncentrace atomů prvků je v jednotkách at./cm² (v tabulce neuvedeno). Koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě byla 25 mg/l.

Typ procesu	X, Y (mm)	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb
M51 s SPM	0,0	540	1500	<9,7	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<2,3	<0,9	<0,8	<0,7	<0,5	<4,4
M51 s SPM	-27,27	1300	210	<9,7	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<2,7	<1,2	<0,9	<0,8	<0,7	<0,5	<4,4
M51 s SPM	27,-27	2700	1900	<9,7	<6,7	<6,0	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<0,8	<0,7	<0,5	<4,4
M51 s DIO ₃	0,0	410	320	1900	780	<3,5	<2,6	<5,2	<1,5	<1,2	<0,9	<0,8	<0,7	<0,5	<23
M51 s DIO ₃	-27,27	<180	<110	540	590	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<2,5	<0,7	<0,5	610
M51 s DIO ₃	27,-27	140	180	<9,7	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<2,6	<0,9	<0,8	<0,7	<0,5	<4,4
Ref.deska	0,0	1700	1900	<9,7	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<2,7	<0,7	<0,5	<4,4
Ref.deska	-27,27	210	570	<9,7	<6,7	<6,2	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<0,8	<2,3	<0,5	<4,4
Ref.deska	27,-27	300	590	<9,7	<6,7	<8,3	<2,6	<1,9	<1,5	<2,5	<0,9	<0,8	<2,3	<0,5	<4,4

Lepších výsledků by pravděpodobně bylo dosaženo delším čištěním desek v ozonované vodě nebo použitím vyšší koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě. To bude předmětem dalšího výzkumu. Testování pokračovalo tak, že se do sprejové myčky vložily referenční desky, na něž byl v Rožnově pod Radhoštěm nanesen negativní fotorezist HNR 999. Složení tohoto rezistu je patentováno. Fotorezist by měl obsahovat polyisopren a bis-2,6-(4-azidobenzyliden)-4-metylcyklohexanon rozpuštěný v xylenu.

Zde bylo dosaženo důležitých výsledků. Výsledky TXRF analýzy jsou shrnuty v tabulce 5.3. Kromě výsledků získaných při odstraňování fotorezistu pomocí klasické technologie využívající SPM a technologie využívající DIO_3 jsou v tabulce 5.3 opět uvedeny naměřené hodnoty pro referenční desku, na niž nebylo aplikováno žádné čištění ani fotorezist (stejná referenční deska jako v tabulce 5.2).

Tab. 5.3: Výsledky TXRF analýzy pro program M47 - odstraňování fotorezistu, pomocí klasické technologie využívající SPM a pomocí DIO_3 . Koncentrace atomů prvků je v jednotkách at./cm^2 (v tabulce neuvedeno). Koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě byla 25 mg/l .

Typ procesu	X, Y (mm)	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sb
M47 s SPM	0,0	2300	1400	980	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<0,8	<2,1	<0,5	<4,4
M47 s SPM	-27,27	2400	690	820	<6,7	<3,5	<2,6	<3,5	<3,1	<2,3	<2,0	<2,6	<0,7	<0,5	<4,4
M47 s SPM	27,-27	2700	820	470	<6,7	<3,5	<2,6	<3,0	<3,0	<2,0	<2,3	<2,4	<0,7	<0,5	<4,4
M47 s DIO_3	0,0	200	270	750	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<0,8	<2,1	<0,5	<4,4
M47 s DIO_3	-27,27	240	520	730	<6,7	<3,5	<2,6	<3,5	<3,1	<2,3	<2,0	<2,6	<0,7	<0,5	<4,4
M47 s DIO_3	27,-27	210	680	250	<6,7	<3,5	<2,6	<3,0	<3,0	<2,0	<2,3	<2,4	<0,7	<0,5	<4,4
Ref.deska	0,0	1700	1900	<9,7	<6,7	<3,5	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<2,7	<0,7	<0,5	<4,4
Ref.deska	-27,27	210	570	<9,7	<6,7	<6,2	<2,6	<1,9	<1,5	<1,2	<0,9	<0,8	<2,3	<0,5	<4,4
Ref.deska	27,-27	300	590	<9,7	<6,7	<8,3	<2,6	<1,9	<1,5	<2,5	<0,9	<0,8	<2,3	<0,5	<4,4

Výsledky měření byly velmi povzbudivé. Bylo zjištěno, že DIO_3 dokázala snížit koncentrace síry, chlóru a draslíku více než klasická technologie využívající SPM. Zejména u síry byl zaznamenán více než desetinásobný pokles koncentrace oproti klasické technologii. Kromě těchto tří prvků byly koncentrace kovových kontaminací po odstranění fotorezistu srovnatelné u obou technologií.

Zajímavá je u tabulek 5.2 a 5.3 přítomnost draslíku a speciálně u programu M51 i přítomnost vápníku a antimonu. Po diskuzi s techniky z ON Semiconductor bylo zjištěno, že obdobných výsledků a stejná kontaminace (K, Ca a Sb) se v poslední době vyskytuje i při kontrolních testech přímo v ON Semiconductor. Na hledání příčiny kontaminace se v současnosti pracuje.

Kromě TXRF analýzy byla provedena i komplementární měření na CEITECu v Brně. Využilo se dvou dalších metod - spektroskopie rozptylu iontů nízkých energií (LEIS) a hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů využívající analyzátor doby letu částic (TOF SIMS). Obě metody jsou stručně popsány v dodatcích 6.2 a 6.3. Koncentrace prvků analyzovaných metodou LEIS jsou shrnuty v tabulce 5.4. Kromě přítomnosti křemíku a kyslíku, které tvoří vlastní povrch desky, bylo detekováno i významné množství mědi, sodíku a fluoru. Při použití DIO_3 bylo možné pozorovat pokles koncentrace mědi oproti klasické technologii využívající SPM. Tento fakt byl pozorován i u Pipia a kol., viz obrázek 2.12. Pokles byl pozorován i u sodíku při odstraňování fotorezistu, kde při použití DIO_3 nebyl sodík vůbec detekován. Koncentrace fluoru byla u procesu odstraňování fotorezistu (tj. M47) srovnatelná jak u klasické technologie, tak u DIO_3 . U procesu předdifúzního mytí (tj. M51) pomocí DIO_3 fluor vůbec detekován nebyl. U klasické technologie využívající SPM

dosahovala jeho koncentrace až $1 \cdot 10^{13}$ at./cm².

Tab. 5.4: Výsledky LEIS analýz pro program M51 a M47

	Cu (at./cm ²)	F (at./cm ²)	Na (at./cm ²)	O (at./cm ²)	Si (at./cm ²)
M51 s SPM	$3 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$
M51 s DIO ₃	$4 \cdot 10^{10}$	0	$1 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$
Referenční deska	$2 \cdot 10^{11}$	0	0	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$
M47 s SPM	$1 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$
M47 s DIO ₃	$6 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{13}$	0	$5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$
Referenční deska	$2 \cdot 10^{11}$	0	0	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{14}$

Zajímavé je porovnání tabulky 5.4 s předchozí analýzou TXRF v tabulkách 5.2 a 5.3. Při srovnání analýz TXRF a LEIS si lze všimnout, že u TXRF metody nebyla měď detekována. U obou metod byly použité jiné desky, které však prošly stejnými procesy úprav. Typ desek zůstal stejný: Si (111) N typu, dopované fosforem. Měření na TXRF však proběhlo ihned po čištění a deska nemusela být řezána na menší části. Veškerá manipulace s deskami pak proběhla uvnitř čistých prostor. Oproti tomu desky měřené na CEITECu bylo nutné před analýzou nařezat na menší části. Při řezání či při přenosu desek z Rožnova pod Radhoštěm do Brna pak mohlo dojít k mírné kontaminaci. Z tabulek 5.2 a 5.3 je patrné, že koncentrace prvků se liší s polohou na desce (viz pozice: X, Y) a může se tak jednat i o lokální kontaminaci.

Poslední analýza, která byla prováděna u těchto desek, byla analýza pomocí TOF SIMS. Tato metoda byla použita k určení organických nečistot. Při dopadu nabitých iontů může dojít k vyražení sekundárních iontů, klastrů a jiných částic, jež lze analyzovat díky jejich rozdílné době letu v analyzátoru (viz dodatek 6.2). Při analýze byla zaměřena pozornost na uhlovodíky a prvky, které jsou součástí negativního fotorezistu HNR 999.

Bylo zjištěno, že koncentrace dusíku (běžná součást fotorezistu HNR 999) se snížila přibližně o 70 % při použití DIO₃ v procesu M47 (odstraňování fotorezistu) oproti klasické technologii. Při stejném procesu se prokázalo snížení koncentrace i dalších skupin, jež mohou být „vytrženy“ ze zbytků fotorezistu, který zůstal na křemíkové desce, tj. CH₃⁻ přibližně o 70 % a skupiny C₂H₃N o 30 %. Pro zajímavost byly stejné skupiny testovány i po procesu kompletního předdifúzního mytí, tj. po programu M51. Výsledky byly opět podobné - DIO₃ dokázala snížit koncentraci dusíku cca o 60 %, koncentrace skupiny CH₃⁻ klesla o 45 % a skupiny C₂H₃N o 50 % oproti klasické technologii využívající SPM. Výsledků bylo dosaženo porovnáním intenzit píků pro daný klastr, získaných ze spektra křemíkové desky čištěné pomocí SPM a pomocí DIO₃.

Na závěr této sekce je vhodné dodat, že tyto analýzy byly provedeny pouze jednou a jejich výsledky bude nutné v budoucnosti ještě potvrdit. Výsledky z tabulek 5.2, 5.3 a 5.4 ovšem naznačují, že DIO₃ by mohla být účinnější a současně levnější variantou klasické technologie založené na SPM.

6 ZÁVĚR

První kapitoly této diplomové práce byly věnovány problematice tvorby a aplikace ozonu a ozonované vody. Byly popsány možnosti využití ozonované vody v polovodičové výrobě, ale i v jiných aplikacích. Samotná experimentální část začala třetí kapitolou, kde je popsán první prototyp sestavený ve společnosti CSVG a.s. Rád bych zde zmínil, že na tomto prototypu jsem začal pracovat již před rokem. Kromě samotného sestavení - svařování polypropylenové kostry, montáže a zapojení obvodů - s čímž mi pomáhal kolega Petr Zapletal, jsem desítky různých měření pro zjištění závislosti koncentrace ozonu na vstupních parametrech tohoto prototypu provedl samostatně. Nevýhodou u prvního prototypu byl vyšší počet trubíc. Každá trubice mnou byla testována několikrát za sebou zvlášť, ale i společně s ostatními trubicemi. Měření jsem opakoval a zpracoval statisticky, aby se dosáhlo věrohodných výsledků. Výsledky jsou uvedeny v kapitole 3.1. Z důvodu nedostatečného výkonu prvního prototypu bylo nutné provést větší úpravy návrhu a zkonstruovat prototyp č. 2.

Tento prototyp byl již předem určen k testování a použití v polovodičové výrobě a je značně sofistikovanější. Prototyp č. 2 obsahuje kromě systému PLC, PID regulátorů a dalších prvků rovněž měřič rezistivity a pH. Podrobný popis prototypu je uveden v kapitole 4.

Elektrické zapojování obvodů, např. PLC do svorkovnic, PC, displej apod. jsem prováděl samostatně, pouze v některých případech byla montáž prováděna pod dohledem Pavla Řediny, který má s podobnými systémy hluboké zkušenosti.

Testování generátoru po sestavení jsem prováděl sám bez jakékoliv pomoci. Testován byl vliv různých parametrů na koncentraci plynného ozonu a poté také vliv parametrů ovlivňujících koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě. Zde bych zmínil významný vliv napouštění CO_2 do prvního kontaktoru, což byl jeden z mých příspěvků ke konstrukci zařízení po teoretickém studiu problematiky aplikace Henryho zákona. Po domluvě jsme tedy ve firmě CSVG a.s. zakoupili stejný typ kontaktoru (vytvořený na zakázku) nejen pro ozon, ale i pro CO_2 . Vliv nižšího pH na lepší rozpustnost ozonu ve vodě se skutečně potvrdil (viz obrázek 4.11). Dalším mnou navrhovaným vylepšením, které bylo zkoumáno u obou prototypů, bylo připouštění malého množství dusíku k plnicímu plynu (kyslík) do generátoru plynného ozonu, které by dle literatury mělo zvýšit výtěžek ozonu o 2 až 7 % [32]. U obou prototypů se pozitivní vliv příměsi dusíku na koncentraci plynného ozonu nepotvrdil.

Po testování parametrů prototypu č. 2 byly stanoveny jednotlivé podmínky pro dosažení nejvyšší koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě následovně: tlak na výstupu z generátoru vyšší nebo roven 100 kPa, průtok CO_2 alespoň 50 ml/min, tlak CO_2 50 kPa, průtok kyslíku 5 l/min, průtok DI vody 2 l/min, tlak DI vody 120 kPa a výkon generátoru 910 W. Současně se stanovilo, že tyto parametry budou nastaveny konstantně při testování v ON Semiconductor kromě tlaku na výstupu z generátoru, který bude regulován PID regulátorem. Z důvodu nedostatku místa musel být prototyp č. 2 umístěn v šedých prostorech ON Semiconductor „naležato“. Tento fakt měl pravděpodobně vliv na maximální dosaženou koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě v Rožnově pod Radhoštěm, 25 mg/l (oproti koncentraci přes 30 mg/l v CSVG a.s.). I při této koncentraci však bylo dosaženo výborných výsledků (viz kapitola 5).

Bylo zjištěno, že DIO_3 se zdá být vhodnou alternativou pro použití v polovodičovém průmyslu. V oblasti odstraňování fotorezistu dokonce DIO_3 (program M47) dosahovala lepších výsledků než technologie založená na SPM. Analýzy byly provedeny metodami TXRF ve firmě ON Semiconductor a TOF SIMS a LEIS na CEITECu při VUT v Brně. Metoda LEIS potvrdila, že DIO_3 je schopná odstraňovat lépe měď než klasická technologie využívající SPM. Metoda TOF SIMS zase prokázala dobrou účinnost v odstraňování některých částí fotorezistu (uhlovodíkové skupiny, dusík). Pro potvrzení těchto měření je však potřeba provést podrobnější analýzy čištěných desek.

S jistotou se dá říci, že u takto čistých křemíkových desek záleží kromě analyzovaného místa na desce také na jakékoliv kontaminaci desek, které celé měření mohou významně ovlivnit.

Dle mého názoru jsme v CSVG a.s. schopni při dalším vývoji generátoru dosáhnout ještě vyšších koncentrací rozpuštěného ozonu ve vodě. Pro dosažení těchto koncentrací však bude zapotřebí řídit více parametrů generátoru současně. Výhodou by však měla být přítomnost PLC systému a celkového elektronického ovládání generátoru. Vyšší koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě by pak mohla dále zvýšit účinnost odstraňování nečistot a zrychlit i odstraňování fotorezistu.

Výsledky získané v této práci a poptávka po těchto systémech ve světě ukazují, že použití DIO_3 v polovodičové výrobě by mohlo brzy nahradit starší technologii využívající SPM. DIO_3 je kromě potvrzené vysoké účinnosti v odstraňování fotorezistu také mnohem levnější než drahé chemikálie (SPM), šetrnější k životnímu prostředí, snižuje spotřebu DI vody (není nutné proplachování) a navíc omezuje vysoké nároky na bezpečnost a uložení chemikálií.

Ve společnosti CSVG a.s. budu na prototypu dále pracovat s cílem dosáhnout koncentraci až 40 mg/l rozpuštěného ozonu ve vodě. O tento prototyp projevila zájem již první světová firma, která však požaduje koncentraci alespoň 40 mg/l. Obdobný generátor od jiné společnosti již na trhu existuje, využívá však jiných principů přivedení ozonu do vody (princip statického mixéru). Prototyp vytvořený ve společnosti CSVG a.s. by měl být cenově asi o čtvrtinu výhodnější a měl by mnohem rychleji reagovat na změny cílové koncentrace pomocí PID regulátorů než konkurenční výrobek.

Na závěr bych znovu rád poděkoval celému kolektivu CSVG a.s. a jmenovitě pak především mému strýci Pavlovi Ředinovi, který mi umožnil vůbec tuto práci realizovat. Dále pak Ing. Petru Bábořovi, Ph.D. a Ing. Michalovi Potočkovi, Ph.D. za měření provedené na CEITECu v Brně pomocí metod TOF SIMS a LEIS. V neposlední řadě bych zde znovu rád poděkoval vedoucímu práce panu Ing. Stanislavu Vobornému, Ph.D. za odborné vedení v průběhu celé práce.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019) , CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

REFERENCE

- [1] CHEN, G. S. *The Application of DI-O3 Water on Wafer Surface Preparation* [online]. Allentown, PA 18106, USA: Akcion, 1999 [cit. 2016-11-23]. Dostupné z: <http://www.ozomax.com/pdf/dio3prep.pdf>
- [2] SONG, J.I., R. NOVAK, I. KASHKOUSH a P. BOELEN. Using an ozonated DI-water technology for photoresist removal. *Micro Magazine* [online]. A Canon Communications LLC Publication, **2004**(3), 1-6. Dostupné také z: <http://www.akrionsystems.com/wp-content/uploads/2012/01/Using-ozonated-DI-water-technology-for-photoresist-removal.pdf>
- [3] RICE, R. G. a A. NETZER. Handbook of ozone technology and applications. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science, 1984. ISBN 02-504-0324-2.
- [4] Ozone chemistry. University Corporation for Atmospheric Research [online]. Boulder, CO, 2000 [cit. 2017-02-07]. Dostupné z: <https://www.ucar.edu/communications/gcip/misod/m1pdfc2.pdf>
- [5] MARIGNAC, C. a M. DE LA RIVE. Sur la production et la nature de l'ozone. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1845, (20: 808).
- [6] SIEMENS, W. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten. *Annalen Der Physik*. 1857, (178.9), 66-122.
- [7] SHAKHASHIRI, B. Z. Chemical of the Week: Ozone [online]. 2007 [cit. 2017-02-07]. Dostupné z: <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/PDF/Ozone.pdf>
- [8] ERIKSSON, M. Ozone chemistry in aqueous solution : Ozone decomposition and stabilization. Department of Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, 2005. 37 s. Licentiate thesis.[cit. 2017-02-07]. Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:8778/FULLTEXT01.pdf>.
- [9] ED.: BOHNET M. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 6th ed. ; Release 2000-. New York: Wiley, 2000. ISBN 978-352-7306-732.
- [10] BELTRAN, J. F. *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 2004. ISBN 15-667-0629-7.
- [11] VENOSA, A.D. a E.J. OPATKEN. Ozone Disinfection—State of the Art. *Preconf. Workshop on Wastewater Disinfection, 52nd Annual WPCF Conf.* Houston, Texas, 1979.
- [12] ROTH, J. A. a D. E. SULLIVAN. Solubility of ozone in water. *Industrial*. 1981, **20**(2), 137-140. DOI: 10.1021/i100002a004. ISSN 0196-4313. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i100002a004>
- [13] ROSENTHAL, H. Selected bibliography on ozone: its biological effects and technical applications. Nanaimo, BC: *Pacific Biological Station, Fisheries and Marine Service*, 1974.
- [14] BAILEY, S. P. *Ozonation in organic chemistry*. New York: Academic Press, 1982. Organic chemistry (New York, N.Y.), v. 39. ISBN 01-207-3102-9.

- [15] HUGHES, R. H. Structure of Ozone from the Microwave Spectrum between 9000 and 45 000 Mc. *The Journal of Chemical Physics*. 1956, **24**(1), 131-138. DOI: 10.1063/1.1700813. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1700813>
- [16] GORDY W., R. TRAMBARULO, S. N. GHOSH a C. A. BURRUS. The Molecular Structure, Dipole Moment, and g Factor of Ozone from Its Microwave Spectrum. *The Journal of Chemical Physics*. 1953, **21**(5), 851-855. DOI: 10.1063/1.1699045. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1699045>
- [17] 18.2 The Outer Regions of the Atmosphere [online]. [cit. 2017-02-07]. Dostupné z: <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3312/3392285/blb1802.html>
- [18] LUO, Y. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2003. ISBN 08-493-1589-1.
- [19] SHAPLEY, P. Bind energy: Ozone [online]. In: . 1. University of Illinois, 2012 [cit. 2017-02-07]. Dostupné z: <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/A4/2.html>
- [20] LIPPERT, E. Ozonová vrstva Země: vznik, funkce, poškození a jeho důsledky, možnosti nápravy. Praha: Vesmír, 1995. ISBN 80-901-1315-X.
- [21] NOVÁK, I. Ozonová vrstva a skleníkový efekt. In: Katedra fyziky PŘF OU [online]. [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: http://artemis.osu.cz/Student/0VSE_tex.pdf
- [22] MATOUŠKOVÁ, L. Znečištění ovzduší přízemním ozonem. In: *Resort životního prostředí* [online]. CENIA, česká informační agentura životního prostředí [cit. 2017-02-08]. Dostupné z: [http://www.cenia.cz/web/www/cenia-akt-tema.nsf/\\$pid/MZPEBFL8NIS5](http://www.cenia.cz/web/www/cenia-akt-tema.nsf/$pid/MZPEBFL8NIS5)
- [23] Přízemní (troposférický) ozon. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2017-05-21]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/meteo/om/weather_links/Pocasi/Navody/Prizemni_ozon/text_ozon.htm
- [24] WAGNER, H.-E., R. BRANDENBURG, K.V. KOZLOV, A. SONNENFELD, P. MICHEL a J.F. BEHNKE. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. *Vacuum*. 2003, **71**(3), 417-436. DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00765-0. ISSN 0042207x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X02007650>
- [25] VOJKOVSKÁ, H. *Studium sterilizačního účinku dielektrického bariérového výboje na eukaryotní mikroorganismy*. Brno, 2008. Bakalářská práce. VUT. Vedoucí práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
- [26] RAKNESS, K. L. *Ozone in drinking water treatment: process design, operation, and optimization*. Denver, CO: American Water Works Association, 2005. ISBN 15-832-1379-1.
- [27] MURANYI, P., WUNDERLICH, J., HEISE, M. Sterilization efficiency of a cascaded dielectric barrier discharge. *Journal of applied microbiology*, 2007, 103.5: 1535-1544.
- [28] VRAJOVÁ, J. *Studium sterilizačních účinků dielektrického bariérového výboje*. [s.l.], 2008. 31 s. Pojednání k dizertační práci.
- [29] ČECH, J. *Porovnávací studium vlivů parametrů výboje na vlastnosti plazmatu koplanárního bariérového výboje*. Brno, 2006. Diplomová práce. MU.

- [30] HORN, R.J., STRAUGHTON, J.B, DYER-SMITH, P., LEWIS, D.R.: Criteria for selection of feed gas for ozone generation. *Ozone Science & Engineering*. 1996, Vol. 18, p. 57-72
- [31] FENDRYCH, A. *Studium kinetiky samovolného rozpadu ozonu ve vodě*. Brno, 2010. Diplomový práce. VUT. Vedoucí práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.
- [32] CROMWELL, W. E., a kol. Effect of Gaseous Diluents on Energy Yield of Ozone Generation from Oxygen. *Ozone Chem. & Tech., American Chemical Society*, 1959, 304
- [33] STANLEY, B.T. *Feedgas for Modern High-Performance ozone generators*[online]. 1999 [cit. 2017-02-17]. Dostupný z: http://www.degremont-technologies.com/IMG/pdf/tech_ozonia_feedgas.pdf
- [34] LIAO, P.B., R.K. ALLEN a V.C. OBLAS. *International Ozone Institute Technical Symposium: Ozone Disinfection for Olympia Wastewater treatment Plant*. Los Angeles, 1979.
- [35] JŮN, P. a M. BROUČEK. Slovník použitých výrazů. In: *Stavařina* [online]. [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: <http://www.stavarina.cz/slovník.htm>
- [36] HORVÁTH, M., L. BILITZKY a J. HÜTTNER. *Ozone*. Budapest: Akad. Kiadó, 1985. ISBN 96-305-3358-8.
- [37] RIESENFELD, E. H. Die Bildung und Zersetzung von Ozon. *Zeitschrift für Angewandte Chemie*. 1929, **42**(28), 729-734. DOI: 10.1002/ange.19290422802. ISSN 00448249. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.19290422802>
- [38] DIMITROV, A., K. SEPPELT, D. SCHEFFLER a H. WILLNER. Chemical Synthesis of Ozone, Isotopic Labeling, and Redistribution. *Journal of the American Chemical Society*. 1998, **120**(34), 8711-8714. DOI: 10.1021/ja980887n. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja980887n>
- [39] FISCHER, F. a K. MASSENEZ. Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1907, **52**(1), 229-255. DOI: 10.1002/zaac.19070520121. ISSN 08631778. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/zaac.19070520121>
- [40] BHATTACHARYA, S. *Conventional and advanced food processing technologies*. UK: John Wiley, 2015. ISBN 9781118406328.
- [41] Ozone destructor. *Water Aps: Water - make it simple and let it works* [online]. Farum, Denmark: © Copyright 2017 by Water ApS [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: <http://www.water.dk/ozone-destructor/>
- [42] SHAMMAS, N. K. a L. K. WANG. Ozonation. *Physicochemical Treatment Processes*. Totowa, NJ: Humana Press, 2005, , 315. DOI: 10.1385/1-59259-820-x:315. ISBN 978-1-58829-165-3. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1385/1-59259-820-x:315>
- [43] KOPECKÝ, J. Aktivní uhlí - technologie pro úpravu pitných a bazénových vod. *Vodní hospodářství* [online]. **2003**(7), 183-185 [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: <http://www.jako.cz/VH7-2003-AktivniUhli-valid-030709.pdf>
- [44] UPADHYAY, K. a J. K. SRIVASTAVA. Application of ozone in the treatment of industrial and municipal wastewater. *I Control Pollution*, 2005. Dostupné také z: <https://goo.gl/CKV0jV>

- [45] Ozonoterapie. In: *Canadian Medical Care: Family Medical Centre* [online]. 2017 [cit. 2017-02-16]. Dostupné z: <http://www.cmcpraha.cz/cs-CZ/obor/ozonoterapie>
- [46] Léčebná praxe: Vliv ozonu, aktivního kyslíku na lidský organismus. In: *Therapy systems* [online]. [cit. 2017-02-16]. Dostupné z: <http://www.therapy.cz/lecebna-praxe-ozonoterapie.php>
- [47] Deionized Water vs Distilled Water: What's the Difference. In: Water and More: Distilled Water, Deionized Water [online]. 2016 [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: <http://www.waterandmorehub.com/deionized-water-vs-distilled-water/>
- [48] LIGHT, T. S., S. LICHT, A. C. BEVILACQUA a K. R. MORASH. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005, **8**(1), E16-. DOI: 10.1149/1.1836121. ISSN 10990062. Dostupné také z: <http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1836121>
- [49] LANGLAIS, B., D. A. RECKHOW a D. R. BRINK. *Ozone in water treatment: application and engineering : cooperative research report*. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, 1991. ISBN 08-737-1474-1.
- [50] QUÍÑONES BOLAÑOS, E., J. T. OCAMPO, L. C. RODRÍGUEZ. Applicability of computational fluid dynamics to simulate ozonation processes. *Ingeniería y Desarrollo*, 2008, **24**: 97-116.
- [51] Venturi Meters. In: Codecogs [online]. 2014 [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: http://www.codecogs.com/library/engineering/fluid_mechanics/pipes/venturi-meters.php
- [52] Venturi Injection vs. Bubble Diffusers. In: Ozone solution [online]. Iowa [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: http://www.ozoneapplications.com/info/venturi_injection_vs_bubble_diffusers.htm
- [53] MCKETTA, J. J. *Unit operations handbook*. New York: Marcel Dekker, 1993. ISBN 08-247-8670-X.
- [54] HAAN, A. B. a H. BOSCH. *Industrial separation processes: fundamentals*. Berlin: De Gruyter, 2013. De Gruyter graduate. ISBN 978-3-11-030669-9.
- [55] *SUEZ's degremont® water handbook* [online]. [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <https://www.suezwaterhandbook.com/processes-and-technologies/oxidation-disinfection/oxidation-and-disinfection-using-ozone/selecting-ozonation-reactors>
- [56] SULAYMON, A. H., ABDUL RAZZAK H., AL. KARAGHOULI a M. H. FLAYEH. The Factors Affecting the Absorption of Ozone in Water. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering* [online]. **2009**(1) [cit. 2017-03-03]. ISSN 1997-4884. Dostupné z: <http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=4687>
- [57] JIROUT, T. Průtok porézní vrstvou. In: Fakulta strojní ČVUT Praha [online]. [cit. 2017-03-03]. Dostupné z: <http://users.fsfd.cvut.cz/~jiroutom/vyuka/hmz/hmz3.pdf>
- [58] PINES, D. S., MIN K., ERGAS S. J. a D. A. RECKHOW. Investigation of an Ozone Membrane Contactor System. *Ozone: Science*. 2005, **27**(3), 209-217. DOI: 10.1080/01919510590945750. ISSN 0191-9512. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510590945750>

- [59] PELLICER, J., V. GARCÍA-MORALES a M. J. HERNÁNDEZ. On the demonstration of the Young-Laplace equation in introductory physics courses. *Physics Education*. 2000, **35**(2), 126-129. DOI: 10.1088/0031-9120/35/2/309. ISSN 0031-9120. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0031-9120/35/i=2/a=309?key=crossref.f4eb5ffb53bc4b86ed1b5a10b2f8c2cc>
- [60] ROIZARD, D. Gas-Liquid Membrane Contactor. *Encyclopedia of membranes*. Rende, Itálie: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016, s. 871-874. ISBN 978-3-662-44323-1.
- [61] ROUSTAN, M. a kol. Practical design of a new ozone contactor: the deep U-tube. *Ozone: science & engineering*, 1992, 14.5: 427-438.
- [62] VALÍČEK, J. Průvodce po křemíkové technologii. Rožnov pod Radhoštěm: TESLA SEZAM, 2000.
- [63] YABE K., Y. MOTOMURA, H. ISHIKAWA, T. MIZUNIWA a T. OHMI, *Microcontamination*, 7 (2), 1989, pp. 37-46.
- [64] KRUSSELL W. C. a D. I. GOLLAND. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing I*, (eds., R.E. NOVAK and J. RUZZYLLO), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1990, pp. 23-32.
- [65] NELSON S. In *Semiconductor Pure Water and Chemical Conference 1996 Proceedings*, (ed., M.K. BALASZ), Balazs Analytical Laboratory, 1996, pp. 230-242.
- [66] Li L., W. LEE, T. GILTON a F. GONZÁLEZ. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, (eds., R.E. Novak and J. Ruzyllo), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1998, pp. 272-279.
- [67] NAKAMURA K., T. FUTATSUKI, K. MAKIHARA a T. OHMI. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing III*, (eds., R.E. NOVAK and J. RUZZYLLO), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1994, pp. 70-77.
- [68] PARK, J. The Hydrophilization of Process Wafers in Dilute Hydrogen Peroxide Solutions and Ozonated Deionized Water and Its Effects on Defects and Gate Oxide Integrity. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1997-9-15, **36**(Part 1, No. 9A), 5416-5420. DOI: 10.1143/JJAP.36.5416. ISSN 0021-4922. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/1347-4065/36/5416>
- [69] OHMI T. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing III*, (eds., R.E. NOVAK and J. RUZZYLLO), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1994, pp. 3-14
- [70] TARDIF F., G. QUAGLIOTTI, T. BAFFERT a L. SECOURGEON. In *Proceedings of the Third International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces (UCPSS '96)*, (eds. HEYNS M., MEURIS M. a MERTENS P.). Leuven: Acco, 1996. ISBN 90-334-3758-9., 309-312
- [71] HATTORI T. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, (eds., R.E. Novak and J. Ruzyllo), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1998, pp. 3-14.
- [72] SAGA K. a T. HATTORI. In *Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, (eds. HEYNS M., MEURIS M. a MERTENS P.). Leuven: Acco, 1996. ISBN 90-334-3758-9. pp. 299-303.

- [73] OLLIER E., S. MARTHON, G. QUAGLIOTTI a F. TARDIF. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, (eds., R.E. NOVAK and J. RUZZYLLO), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1998, pp. 447-454.
- [74] TARDIF F., T. LARDIN, P. BOELEN, R. NOVAK a I. KASHKOUSH. In *Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, (eds., M. Heyns, M. Meuris and P. Mertens), Acco, Leuven (Belgie), 1996, pp. 175-178.
- [75] TARDIF F., LARDIN T., SANDRIER B., BOLEN P., R. MATTHEWS, I. KASHKOUSH a R. NOVAK. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, (eds., R.E. Novak and J. Ruzyllo), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1998, pp. 15-22.
- [76] F. PIPIA F., E. BELLANDI, B. CRIVELLI a M. ALESSANDRI. In *Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, (eds., M. Heyns, M. Meuris and P. Mertens), Scitec Publications Ltd, Zuerich- Uetikon (Switzerland), 1998, pp. 109-112.
- [77] KERN, W. *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology: science, technology, and applications*. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications, 1993. ISBN 08-155-1331-3.
- [78] WEI J., G. SMOLINSKY, S. VERHAVERBEKE a J. PARKER. In *Semiconductor Pure Water and Chemical Conference 1996 Proceedings*, (ed., M.K. BALASZ), Balazs Analytical Laboratory, 1997, pp. 81-97
- [79] WEI J. a S. VERHAVERBEKE. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, (eds., R.E. Novak and J. Ruzyllo), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1998, pp. 496-504.
- [80] KASHKOUSH I., R. MATTHEWS, R. NOVAK, E. BRAUSE, F. CARRILLO a B. RAJARAM. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 477, (eds., G.S. Higashi, M. Hirose, S. Raghavan and S. Verhaverbeke), Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1997, pp. 173-178.
- [81] KASHKOUSH I., R. NOVAK, R. MATTHEWS a M. LAMARRA. *Future Fab International*, Vol. 1, Issue 3, Technology Publishing Ltd., London, UK, 1997, pp. 249-254.
- [82] KASHKOUSH I., R. MATTHEWS a R. NOVAK. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, (eds., R.E. Novak and J. Ruzyllo), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1998, pp. 471-479.
- [83] OŽANA, Š. *Navrhování a realizace regulátorů: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2605-9.
- [84] Co znamená PID. In: *Automa - časopis pro automatizační techniku* [online]. 2003 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: http://automa.cz/cz/casopis-clanky/co-znamená-pid-2003_03_28768_3811/
- [85] BOBÁL, V. *Praktické aspekty samočinně se nastavujících regulátorů: algoritmy a implementace*. Brno: VUTUM, 1999. ISBN 80-214-1299-2.
- [86] PÁNEK, P. *Fyzikální principy technologie výroby polovodičů: Čištění a analýza povrchu křemíku*. Brno: Masarykova univerzita, 2013.
- [87] KLOCKENKAMPER, R. a A. BOHLEN. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods*. Second edition. ISBN 978-1-118-46027-6.

- [88] HATTORI, T. *Ultraclean surface processing of silicon wafers: secrets of VLSI manufacturing*. New York: Springer, c1998. ISBN 35-406-1672-1.
- [89] SALEEM, M. a H. GALLA. Surface view of the lateral organization of lipids and proteins in lung surfactant model systems—A ToF-SIMS approach. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. **1798**(4), 730-740. DOI: 10.1016/j.bbamem.2009.10.011. ISSN 00052736. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0005273609003642>
- [90] MATOLÍN, V. Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů - SIMS. In: *Fyzikální sekce Matematicko-fyzikální fakulty UK* [online]. Praha, 2002 [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/evf075/sims_p8.doc
- [91] Kinematic factor derivation. In: *Co-axial impact collision ion scattering spectroscopy (CAICISS)* [online]. University of Warwick, UK [cit. 2017-05-24]. Dostupné z: <http://www.caiciss.co.uk/kinematic.pdf>
- [92] KOLÍBAL M. *TOF-LEIS Analysis of Ultrathin Films*. Disertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Ústav fyzikálního inženýrství, Brno 2007.
- [93] JONNER, J. *Analýza a modifikace tenkých vrstev pomocí iontových svazků*. Brno, 2010. Diplomová práce. VUT. Vedoucí práce Ing. Petr Bábora, Ph.D.

SEZNAM ZKRATEK

AIM automatizovaný imisní monitoring

APM směs hydroxidu amonného a peroxidu vodíku

BHT butyl-hydroxytoluen

DBP dibutyl ftalát

DI deionizovaný/á

DIO₃ deionizovaná ozonovaná voda

F filtr

LEIS Spektroskopie rozptylu iontů nízkých energií

M47 program předdifúzního mytí ve sprejové myčce FSI MERCURY

M51 program odstraňování fotorezistu ve sprejové myčce FSI MERCURY

OSHA agentura pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci

PFA perfluorokarboxy kopolymer

PID proporcionálně-integračně derivační

PLC programovatelný logický automat

PPM počet částic na jeden milion

PV přepínací ventil

PVDF polyvinylidenfluorid

RP regulátor průtoku

RUV ruční ventil

RV redukční ventil

RTR restriktor

RZT regulátor zpětného tlaku

SC1 standard clean 1 - směs vody hydroxidu amonného a peroxidu vodíku

SC2 standard clean 2 - směs vody, peroxidu vodíku a kyseliny chlorovodíkové

SPM směs kyseliny sírové a peroxidu vodíku

THM trihalometany

TOF SIMS hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů využívající analyzátor doby letu částic

TXRF fluorescenční spektroskopie využívající totálního odrazu

VOC těkavé organické látky

ZV zpětný ventil

SEZNAM OBRÁZKŮ

1.1	Původní historický náčrtek výbojové trubice podle Siemense. (natūrl. Grösse značí normální velikost) Převzato z [6].	3
1.2	Závislost koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě na teplotě.	5
1.3	Závislost koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě na pH.	6
1.4	Závislost rozpustnosti ozonu ($\mu\text{mol/l}$) na čase t (min) v různých typech vod při 20°C . 1 - dvakrát destilovaná voda, 2 - destilovaná voda, 3 - kohoutková voda, 4 - podzemní voda s nízkou tvrdostí, 5 - filtrovaná voda z Curyšského jezera, 6 - filtrovaná voda z Bodamského jezera. Převzato a upraveno z [13].	6
1.5	Rezonanční struktura ozonu. I-dvojná vazba se vyskytuje vpravo; II-dvojná vazba se vyskytuje vlevo; III a IV bez dvojné vazby; Převzato a upraveno z [10].	7
1.6	Princip generace ozonu objemovým dielektrickým bariérovým výbojem. Prostorem mezi elektrodami proudí kyslík, jenž je díky působení dielektrického bariérového výboje z části přeměněn na ozon. V tomto schématu lze vidět i vzduchem chlazenou vnější elektrodu a vodou chlazenou vnitřní elektrodu. Chlazení elektrod je velmi důležité, protože energie dodávaná zdrojem je vyvedena formou tepla až z 85 % [26].	10
1.7	Princip vzniku mikrovýboje. Elektrony se hromadí u kladně nabitě anody a po překročení průrazného napětí plynu dojde k zapálení mikrovýboje. Mikrovýboj pak postupuje směrem k záporně nabitě elektrodě pokryté dielektrickou vrstvou. Na obrázku je naznačena oblast mikrovýboje (výbojový kanál) s charakteristickým rozměrem r_{max} , který dosahuje $200\ \mu\text{m}$ [25]. Po dopadu výboje na dielektrickou vrstvu dochází k rozložení náboje o maximálním poloměru r_0 . Dochází k poklesu napětí v plynu pod hodnotu průrazného napětí plynu. Důsledkem toho výboj zaniká. Vpravo: základní chemické rovnice vzniku a zániku ozonu. Převzato a upraveno [24].	11
1.8	Rozdělení dielektrického bariérového výboje: zleva: objemový, povrchový a koplánární výboj. Převzato z [29].	12
1.9	V grafu je zobrazena závislost poměru výtěžku s příměsí a bez příměsí v závislosti na množství připouštěného plynu (v obj. procentech). Lze vidět, že pro dusík v množství okolo 5 až 8 objemových procent je přírůstek nejvyšší. V grafu jsou zakresleny i křivky pro argon a oxid uhličitý, jež však výtěžek ozonu zmenšují. Převzato a upraveno z [32].	13
1.10	Závislost relativního výtěžku ozonu na teplotě chladicí vody. Původní hodnota, k níž je stanoven relativní výtěžek ozonu je označena kolečkem (20°C). Převzato a upraveno [34].	13
1.11	Závislost relativního výtěžku ozonu na teplotě rosného bodu. Původní hodnota, k níž je stanoven relativní výtěžek ozonu je označena kolečkem tj. -50°C . Převzato a upraveno [3].	14
1.12	Závislost relativního výtěžku ozonu na relativní velikosti průtoku kyslíku. Tento obrázek byl vytvořen při konstantním výkonu generátoru. Původní hodnota, k níž je stanoven relativní výtěžek ozonu je označena kolečkem. Převzato a upraveno [3].	14
1.13	Schéma jednotky pro generaci ozonu pomocí elektrolýzy. Ozon vystupuje ven z elektrolytu a je unášen proudem vzduchu pryč z jednotky. Převzato a upraveno [3].	15

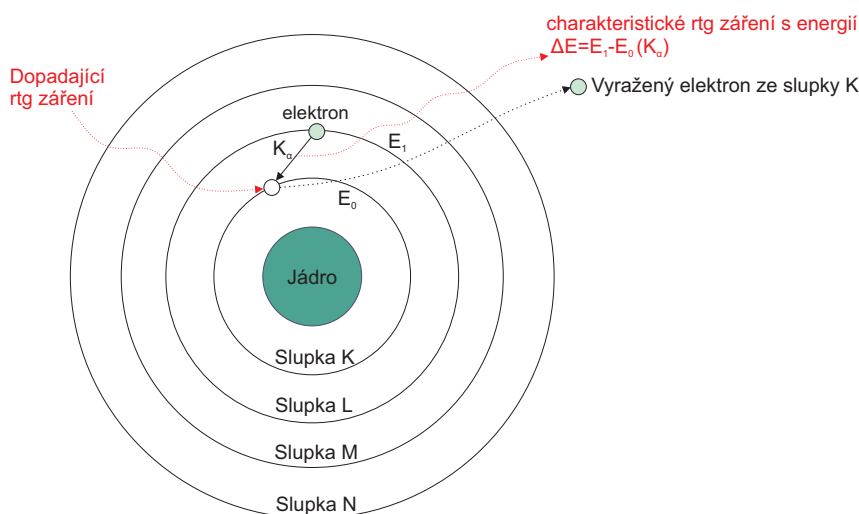
2.1	Schéma bublinkového kontaktoru. Ozon je přiveden skrz difuzory do komor s vodou. Tam ozon probublává a reaguje s nečistotami, popř. se velmi málo rozpouští. Ozon, který se probublá nad hladinu vody je odveden do destrukturu. Převzato a upraveno [50].	20
2.2	Princip Venturiho efektu. Kapalina proudící zleva doprava má v místě zúžení o průměru d nižší tlak p_2 a vyšší rychlost v_2 než v místech trubice s větším průměrem D . Hodnoty p_3 , v_3 jsou stejné jako p_1 a v_1 . Ozon je pak přiváděn bočním přívodem do zúženého prostoru vlivem podtlaku. Následně se ozon mísí s vodou a poté se v ní i rozpouští - vzniká DIO_3 . Převzato a upraveno [51].	20
2.3	Venturiho injektor. Převzato a upraveno [52].	21
2.4	Schéma sloupcového kontaktoru. Ozon proniká ze spodní části sloupce přes náplň nahoru a voda vlivem gravitace proniká skrze náplň dolů. Dochází tak k mísení ozonu s vodou. Vyčištěná voda odtéká ve spodní části kontaktoru pryč vývodem a obdobně zbytkový ozon je v horní části vyveden pryč k destrukci. Převzato a upraveno [57].	22
2.5	Schémata typických náplňových tělísek [54].	22
2.6	Schéma typického zapojení statického mixéru pro přivádění ozonu do vody. První statický mixér slouží především k disperzi ozonu ve vodě. Druhý je pak navržen pro samotné rozpouštění ozonu ve vodě (vznik větších bublin s větší kontaktní oblastí pro absorpci ozonu). Převzato a upraveno [55].	23
2.7	a) Základní schéma polopropustné membrány v membránovém kontaktoru - membrána umožňuje skrze pórovitou strukturu průchod plynné fázi a současně zabraňuje průchodu kapaliny v opačném směru; b) detail mikropóru polopropustné membrány s naznačenou geometrií rozhraní; c) tekutá hemisférická kapka pro odvození Youngovy-Laplaceovy rovnice.	25
2.8	Mikroskopická struktura mikroporézní polypropylenové membrány. Pořízeno pomocí SEM, 9000 x zvětšeno. Převzato z [60].	25
2.9	Schéma membránového kontaktoru. Ozon proniká skrz membrány do dutých vláken, jimiž protéká voda. Zbytkové plyny jsou pak odvedeny do destrukturu.	26
2.10	Schéma trubkového kontaktoru typu U. Výška může dosahovat až 20 m. Převzato a upraveno [55].	27
2.11	Povrchová koncentrace organických molekul BHT a DBP v závislosti na použitém čisticím rozpouštědle. Převzato a upraveno [72].	28
2.12	Povrchová koncentrace atomů mědi na povrchu křemíkové desky v závislosti na rozdílné koncentraci ozonované vody (vlevo) a délce ponoření desky (vpravo). Směs SC2 byla v poměru 5:1:1 při teplotě 65 °C. Převzato a upraveno [76].	29
2.13	Princip odstraňování fotorezistu - vlevo pomocí DIO_3 a vpravo pomocí SPM. Vlevo reaguje DIO_3 přímo s vrstvou fotorezistu, snižuje její tloušťku až dojde k úplnému odstranění fotorezistu. Vpravo reaguje SPM s vrstvou fotorezistu pomocí přímého podleptávání vrstvy od povrchu křemíku, a poté jsou plátky fotorezistu volně odnášeny pryč od povrchu křemíkové desky. Převzato a upraveno [2].	30
2.14	Závislost koncentrace ozonu v DI vodě a odpovídající rychlost odstraňování rezistu v závislosti na teplotě procesu. Převzato a upraveno [2].	31
2.15	Porovnání účinnosti odstranění kovových nečistot na povrchu křemíkové desky po odstranění rezistu metodami SPM a DIO_3 . V tabulce jsou uvedeny detekční limity pro jednotlivé prvky a také koncentrace nečistot na referenční křemíkové desce. Převzato a upraveno [2].	31

3.1	Schéma prototypu č. 1. Ve schématu jsou zakresleny také jednotlivé měřiče a regulátory. Základní princip je takový, že kyslík proudí do výbojových trubic, kde se v důsledku dielektrického bariérového výboje generuje ozon. Ozon společně s kyslíkem pak proudí do kontaktoru, kde dochází k mísení s DI vodou. Zbytkové plyny proudí do destruktoru.	33
3.2	Závislost koncentrace generovaného ozonu na průtoku kyslíku trubicemi. U 2., 3. a 4. trubice lze pozorovat klesající koncentraci generovaného ozonu se vzrůstajícím průtokem kyslíku. 1. trubice má nestandardní průběh závislosti koncentrace na průtoku. Koncentrace plynného ozonu pro 1. a 2. trubici jsou značně menší než u 3. a 4. trubice zřejmě kvůli poškození trubic, vnitřní kontaminaci nebo chybě ve výrobě trubic.	34
3.3	Koncentrace generovaného ozonu v závislosti na výstupním tlaku trubic. U všech trubic lze pozorovat snižování koncentrace generovaného ozonu se zvyšujícím se tlakem.	35
3.4	Závislost koncentrace plynného ozonu na teplotě chladicí vody u 4. trubice při použití průtoku kyslíku 1,5 l/min a tlaku na výstupu z trubice 50 kPa. Při zvyšování teploty chladicí vody dochází nejprve k mírnému poklesu koncentrace plynného ozonu, přičemž při překročení přibližně 30 °C je tento pokles mnohem výraznější.	36
3.5	Závislost výsledné koncentraci plynného ozonu na příměsi dusíku v napouštěném plynu. Lze pozorovat, že přidáním i malého množství dusíku výsledná koncentrace mírně klesá u všech trubic. Mírné anomálie lze vidět u 2., 3. a 4. trubice - kde se hodnota mírně zvýšila přidáním zhruba 10 % dusíku.	36
3.6	Průměrné naměřené hodnoty koncentrací plynného ozonu z jednotlivých trubic. Parametry měření: tlak na výstupu z trubic 50 kPa, průtok kyslíku 1,5 l/min, teplota chladicí vody 20 °C. Nejlepších výsledků dosáhla 3. trubice, která dosáhla koncentrace plynného ozonu téměř 130 mg/l.	37
3.7	Naměřené výsledky pro sériové a paralelní zapojení 1. a 2. trubice a 3. a 4. trubice. U zapojení 1. a 2. trubice se ukázalo jako nejlepší zapojení sériové (1. trubice zapojena jako první), při němž bylo dosaženo koncentrace téměř 100 mg/l plynného ozonu. U zapojení 3. a 4. trubice bylo nejlepšího výsledku dosaženo také při zapojení sériovém (3. trubice zapojena jako první), kde výsledná koncentrace dosahovala téměř 150 mg/l plynného ozonu.	38
3.8	Koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě pro jednotlivé trubice. Nejlepšího výsledku dosahuje 3. trubice, pro kterou byla naměřena koncentrace okolo 13 mg/l rozpuštěného ozonu ve vodě.	38
3.9	Fotografie prototypu č. 1 zepředu - nahoře a zezadu - dole.	39
4.1	Zjednodušené schéma prototypu č.2 ve společnosti CSVG a.s.	41
4.2	Schéma PLC systému u prototypu č. 2.	42
4.3	Schéma zapojení regulátoru do řídicího systému se zpětnou vazbou. Do řídicího systému je vložena informace o velikosti řídicí veličiny neboli žádané hodnoty w , např. množství rozpuštěného ozonu ve vodě. Díky zpětné vazbě je do řídicího systému přivedena informace o aktuální výstupní (regulované) veličině. Rozdíl těchto dvou veličin pak udává regulační odchylku e (vstup do regulátoru). Regulátor pak na základě velikosti vstupní regulační odchylky e působí akční veličinou u na regulovanou soustavu (např. velikost tlaku na výstupu z generátoru), což způsobí změnu ve velikosti výstupní veličiny y . Převzato z [83].	44

4.4	Velikost amplitudy regulované veličiny v závislosti na čase t pro jednotlivé typy regulátorů P, PI a PID. Lze vidět, že u P regulátoru se vyskytuje trvalá odchylka od žádané hodnoty w . Regulátor PI trvalou odchylku odstraňuje a kmitá kolem hodnoty w . Nejlepších výsledků je dosaženo pro PID regulátor, který v předstihu kompenzuje výchylky díky derivační složce. Převzato a upraveno [84].	45
4.5	Fotografie zakoupeného generátoru od společnosti Plasma Technics.	46
4.6	Závislost koncentrace plynného ozonu na výkonu generátoru. Maximum koncentrace plynného ozonu bylo naměřeno pro výkon 910 W.	46
4.7	Závislost koncentrace plynného ozonu na průtoku kyslíku. Při zvyšující se hodnotě průtoku klesá koncentrace plynného ozonu.	47
4.8	Závislost koncentrace plynného ozonu na tlaku na výstupu z generátoru. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro tlak 80 kPa. Při vyšších tlacích je možné pozorovat pokles koncentrace plynného ozonu.	48
4.9	Závislost koncentrace plynného ozonu na příměsi objemových % dusíku na vstupu do generátoru plynného ozonu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro plnicí směs bez přidaného dusíku.	48
4.10	Závislost pH na průtoku oxidu uhličitého. Při nastavení průtoku CO_2 25 ml/min klesá hodnota pH více jak o 1 stupeň. Vyšší průtoky CO_2 pak vedou k dalšímu mírnému snižování hodnoty pH.	49
4.11	Závislost koncentraci rozpuštěného ozonu ve vodě na pH. Se sníženou hodnotou pH se ozon rozpouští ve vodě snáze. Hodnota pH byla měněna úpravou průtoku CO_2 . Nejnižší hodnoty pH bylo dosaženo pro průtok CO_2 200 ml/min.	50
4.12	Závislost koncentrace rozpuštěného ozonu ve vodě na tlaku plynu na výstupu z generátoru. Nejlepších výsledků bylo dosahováno pro tlaky vyšší než 100 kPa.	50
4.13	Fotografie přední strany prototypu č. 2 (vlevo) a vpravo zadní strany prototypu č. 2.	51
5.1	Princip aplikace ozonované vody na křemíkové desky. Voda je stříkána skrz malé otvory směrem ke čtenáři (vlevo). Z bočních stran jsou nasměrovány otvory s dusíkem. DIO_3 je pak rozprašována na malé kapičky.	54
5.2	Fotografie vnitřního prostoru sprejové myčky FSI MERCURY.	54
6.1	Princip vyzařování charakteristického rentgenového záření. Na atom dopadá rentgenové záření o dostatečné energii, jež vyrazí elektron z vnitřní slupky K. Prázdný prostor je následně vyplněn elektronem, který přešel z vyšší energiové hladiny (v obrázku ze slupky L - přechod K_α) do nižší. Při tomto přechodu jsou vyzařeny fotony s charakteristickou energií, danou rozdílem energetických hladin L a K.	75
6.2	Schéma zařízení TXRF. Generované rentgenové záření dopadá na Si desku pod úhlem menším než je mezní úhel totální reflexe ϕ_c , kde se poté úplně odráží. Při dopadu na křemíkovou desku dochází ke vzniku fluorescenčního rentgenového záření, které je detekováno pomocí Si(Li) detektoru. Převzato a upraveno [87].	76
6.3	Základní schéma lomu paprsku na rozhraní dvou rozhraní. Na obrázku je naznačena situace, kdy $n_1 > n_2$ - nastává tedy lom od kolmice.	76
6.4	Příklad fluorescenčního spektra povrchu Si desky. Převzato a upraveno [88].	77
6.5	Experimentální uspořádání TOF SIMS. Převzato a upraveno [89].	78
6.6	Princip binární kolize. Převzato a upraveno [91].	80
6.7	Princip metody LEIS.	81

6.1 Dodatek A: TXRF

Při metodě TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence) je vzorek ozářen pomocí rentgenového záření pod velmi malým úhlem, aby došlo k totálnímu odrazu. Při dopadu rentgenového záření na vzorek nastává jev tzv. fluorescence. Při tomto jevu je z nižších hladin elektronového obalu vyražen elektron, na jehož místo pak sestoupí elektron z vyšší hladiny za současného vyzáření energie rovné rozdílu obou hladin [86]. Tímto způsobem je vyzářeno rentgenové záření charakteristické pro daný prvek. Detekci tohoto záření lze pak analyzovat povrch křemíkové desky. Schéma energiového přechodu lze vidět na obrázku 6.1 a základní schéma principu TXRF je uvedeno na obrázku 6.2. V praxi se ještě mezi zdroj rentgenového záření a vzorek vkládá monochromátor a štěrby, jež zajišťují lepší signál píků prvků, popř. snižují šum [87].



Obr. 6.1: Princip vyzařování charakteristického rentgenového záření. Na atom dopadá rentgenové záření o dostatečné energii, jež vyrazí elektron z vnitřní slupky K. Prázdný prostor je následně vyplněn elektronem, který přešel z vyšší energiové hladiny (v obrázku ze slupky L - přechod K_α) do nižší. Při tomto přechodu jsou vyzářeny fotony s charakteristickou energií, danou rozdílem energetických hladin L a K.

Pro odvození úhlu, při kterém nastává totální reflexe je třeba vycházet z definice indexu lomu v oboru rentgenového záření, tedy [86]

$$n = 1 - \delta + i\beta, \quad (6.1)$$

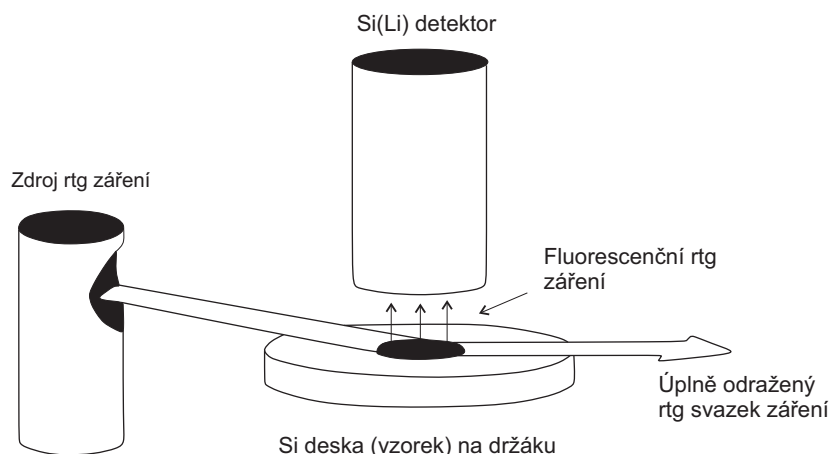
kde δ je tzv. dekrement indexu lomu a může být definován jako

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \frac{Z}{A} \rho, \quad (6.2)$$

kde N_A je Avogadrova konstanta, r_0 poloměr elektronu, λ vlnová délka, Z protonové číslo, A atomová hmotnost a ρ hustota látky. Reálná část indexu lomu udává informaci o rozptylu, zatímco imaginární část indexu lomu, tj. β vypovídá o absorpci látky a je definována jako

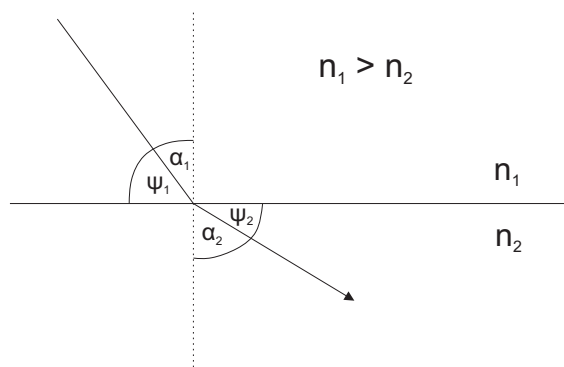
$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu, \quad (6.3)$$

kde μ je absorpční koeficient [86]. Jestliže je zanedbána absorpce, z rovnice 6.1 vyplývá, že reálná část indexu lomu je menší než 1. V tomto případě se záření tedy šíří z prostředí opticky hustšího



Obr. 6.2: Schéma zařízení TXRF. Generované rentgenové záření dopadá na Si desku pod úhlem menším než je mezní úhel totální reflexe ϕ_c , kde se poté úplně odráží. Při dopadu na křemíkovou desku dochází ke vzniku fluorescenčního rentgenového záření, které je detekováno pomocí Si(Li) detektoru. Převzato a upraveno [87].

do prostředí opticky řidšího a dochází k lomu od kolmice. Při překročení mezní hodnoty nastává úplný odraz. Tento mezní úhel označíme ϕ_c a nazveme úhlem totální reflexe. Lom od kolmice je naznačen na obrázku 6.3.



Obr. 6.3: Základní schéma lomu paprsku na rozhraní dvou rozhraní. Na obrázku je naznačena situace, kdy $n_1 > n_2$ - nastává tedy lom od kolmice.

Snellův zákon pro lom paprsku je dán vztahem

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2. \quad (6.4)$$

Nechť je dána situace, že prostředí s indexem lomu n_1 je vzduch, tj. $n_1 \cong 1$ a index lomu druhého prostředí je dán reálnou částí rovnice 6.1. Dále pak je převeden Snellův zákon na kosinový tvar čili

$$n_1 \cos \psi_1 = n_2 \cos \psi_2. \quad (6.5)$$

Pro mezní úhel totální reflexe je $\psi_1 = \phi_c$ a $\psi_2 = 0$. Po dosazení do rovnice 6.5 a při současném dosazení za indexy lomu se získá

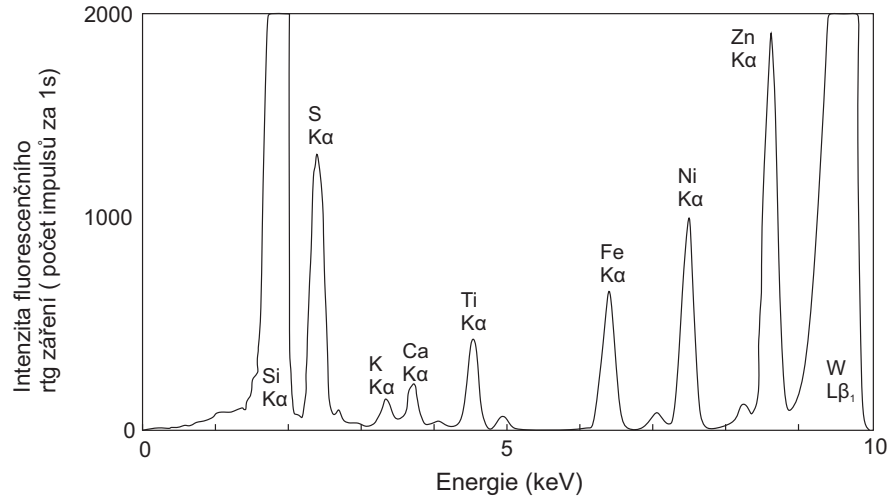
$$\cos \phi_c = 1 - \delta. \quad (6.6)$$

Funkci kosinus lze pro malé úhly aproximovat např. pomocí Taylorovy řady, kdy se uvažují první dva nenulové členy řady (chyba je velmi malá), tedy $\cos\phi_c \cong 1 - \frac{\phi_c^2}{2!}$. Po dosazení této aproximace do rovnice 6.6 lze stanovit mezní úhel totálního odrazu ϕ_c (při původním zanedbání absorpce) jako [86]

$$\phi_c \cong \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{N_A}{\pi} r_0 \lambda^2 \frac{Z}{A} \rho}. \quad (6.7)$$

Totální reflexe pak nastává pro úhly ϕ , jež splňují podmínku $0 < \phi < \phi_c$. V rovnici 6.7 lze vidět, že hodnota mezního úhlu závisí na vlnové délce. Jako budící záření se běžně používá čára Mo-K α_1 (17,44 keV, přechod $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$) nebo W-L β_1 (9,671 keV, přechod $2d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$). Pro čáru Mo-K α_1 je mezní úhel totálního odrazu křemíku dán jako $\phi_c = 1,75$ mrad [86]. Je tedy jasné, že křemíková deska je při metodě TXRF ozářena pod velmi malým úhlem, aby došlo k totálnímu odrazu. Důležitým faktem je i přítomnost přirozeného oxidu na povrchu křemíkové desky. Mezní úhel tohoto oxidu je však menší než pro křemík, takže správnou volbou úhlu lze docílit průniku záření přes oxidovou vrstvu na křemíkovou desku, kde následně dochází k totální reflexi. Fluorescenční spektrum pak dává informaci o kontaminaci desky v oblasti oxidu a rozhraní. Typické charakteristické spektrum získané pomocí TXRF lze vidět na obrázku 6.4.

Citlivost TXRF je přibližně 10^9 at/cm² a je tak ideální pro stanovení kontaminací na povrchu velmi čistých křemíkových desek [86]. Jiná dosud nezmíněná výhoda TXRF je ta, že se snižujícím se úhlem dopadu klesá hloubka průniku záření. Vzhledem k nízkému úhlu ozáření při TXRF tak bývá omezeno fluorescenční záření křemíkové desky a je tak analyzována pouze kontaminace na povrchu. Kromě aplikace v polovodičovém průmyslu, je TXRF často využívanou metodou pro analýzu biologických vzorků, analýzu vysoce čistých chemikálií či kontrolu složení tenkých vrstev [86]. Nevýhodou TXRF je zhoršená citlivost metody u lehčích prvků [86].



Obr. 6.4: Příklad fluorescenčního spektra povrchu Si desky. Převzato a upraveno [88].

6.2 Dodatek B: TOF SIMS

V tomto dodatku bude velmi stručně popsána metoda TOF SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy), která byla použita pro analýzu části výsledků získaných v této diplomové práci. V této metodě je pomocí iontů Cs^+ nebo Bi^+ o relativně nízké energii (jednotky až desítky keV) „bombardován“ povrch vzorku po dávkách do 10^{12} atomů/ cm^2 (tzv. pulsní režim statické SIMS) [86]. Díky použití tohoto pulsního režimu nedochází k hloubkovému odprašování vzorku. Sekundární ionty vyražené ze vzorku jsou následně urychlovány díky extrakčním elektrodám směrem do analyzátoru doby letu - TOF analyzátoru [86]. Kinetická energie sekundárních iontů je spjata s napětím U na extrakčních elektrodách vztahem

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = qU, \quad (6.8)$$

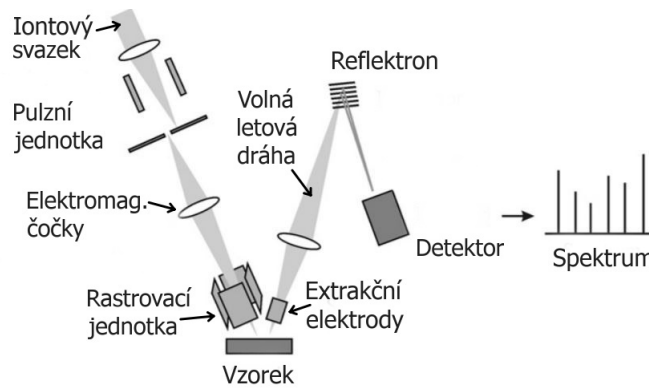
kde m je hmotnost sekundárního iontu, v je jeho rychlost a q je jeho náboj. V TOF analyzátoru urazí sekundární ionty vzdálenost L trubice za čas T , tedy

$$T = \frac{L}{v}. \quad (6.9)$$

Dosazením rychlosti v z rovnice 6.9 do rovnice 6.8 se získá vztah pro poměr hmotnosti a náboje jako

$$\frac{m}{q} = \frac{2UT^2}{L^2}. \quad (6.10)$$

Z rovnice 6.10 vyplývá, že ionty různého poměru m/q urazí dráhu v trubici L různě rychle. Na základě poměru m/q lze tedy určit, o jaký iont se jedná. Oproti jiným analyzátorům využívaných u SIMS (kvadrupól a magnetický sektor) je u TOF SIMS získáno hmotnostní spektrum „najednou“ [90]. Základní schéma metody TOF SIMS je na obrázku 6.5. Z obrázku je patrné, že u svazku primárních iontů se nachází tzv. pulzní jednotka, která zajišťuje nanosekundové pulsy iontů. Svazek iontů následně směřuje skrze čočku a rastrovací jednotku na vzorek. Rastrovací jednotka zajišťuje vychylování svazku iontů. Vyražené sekundární ionty jsou dále přitahovány extrakční elektrodou do prostoru volné letové dráhy (na částice nepůsobí žádné elektromagnetické pole), kde se měří čas letu částice T - pomocí TOF analyzátoru (na obrázku nenaznačen). Součástí TOF analyzátoru bývá i tzv. reflekttron, který prodlužuje dráhu iontů a umožňuje kompenzovat počáteční rozdělení kinetických energií sekundárních iontů (princip energetické fokusace iontového svazku) [90]. Reflekttron tedy pracuje jako elektrostatické zrcadlo. Metoda TOF SIMS je metoda po-



Obr. 6.5: Experimentální uspořádání TOF SIMS. Převzato a upraveno [89].

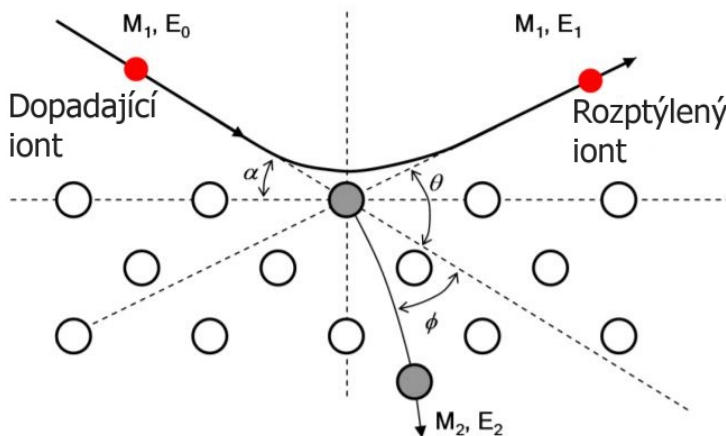
vrchová a často se v technologii výroby polovodičů využívá k analýze organických látek na povrchu vzorku, ale umožňuje určení také iontů např. Na, Mg, Al, Ca, Fe, Zn, Cl, Br a podobně [86].

6.3 Dodatek C: LEIS

Metoda LEIS (Low Energy Ion Scattering) je další metoda používaná k analýze povrchů. Tato metoda využívá rozptylu iontů o nízkých energiích (stovky eV až jednotky keV) na povrchu vzorku. Při dopadu těchto iontů (často He^+ nebo ionty vzácných plynů) dochází k jaderné srážce. Taková srážka se v literatuře často popisuje pomocí modelu binární srážky. Při binární srážce musí být splněny zákony zachování hybnosti a energie, které po vhodných úpravách vedou ke vztahu pro tzv. kinematický faktor K , definovaný jako [92]

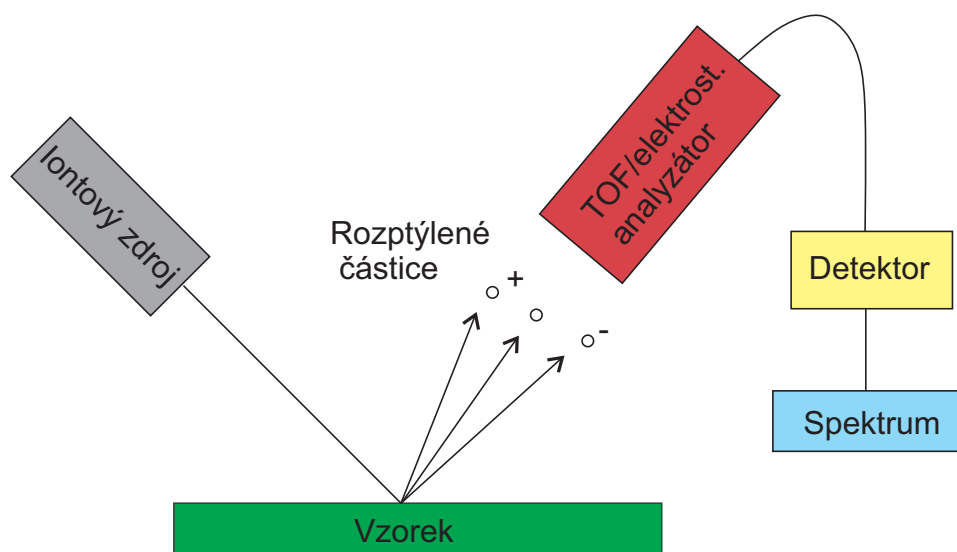
$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{\cos\theta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2\theta}}{A + 1} \right)^2, \quad (6.11)$$

kde E_1 je energie rozptýleného iontu, E_0 je energie dopadajícího iontu, θ je úhel, pod kterým je dopadající iont rozptýlen a A je poměr hmotností atomu vzorku ku hmotnosti dopadajícího iontu, tj. $A = M_2/M_1$. Schéma dopadu iontu a význam jednotlivých proměnných je uveden na obrázku 6.6. Z rovnice 6.11 vyplývá, že pokud je známa energie rozptýleného iontu E_1 , lze poté stanovit i hmotnost atomu vzorku M_2 . Ostatní veličiny jsou totiž známy - energie dopadajícího iontu E_0 je definována urychlovacím napětím ve zdroji, hmotnost M_1 dopadajícího iontu je určena znalostí druhu plynu v iontovém zdroji a rozptylový úhel θ je stanoven polohou zdroje, terče a detektoru. K určení energie rozptýlených iontů se u metody LEIS běžně používají dva typy analyzátorů - elektrostatický a TOF. Analyzátor TOF byl již probrán u metody TOF SIMS. U elektrostatických analyzátorů je měněna velikost intenzity elektrostatického pole tak, aby daným analyzátozem proletěl jen iont žádané energie. Nejčastěji se využívá tzv. hemisférický analyzátor, ve kterém se vlivem elektrostatické síly zakřivuje dráha iontu (či nabitě částice).



Obr. 6.6: Princip binární kolize. Převzato a upraveno [91].

Metoda LEIS se používá především k určení složení nejvrchnějších vrstev, ale umožňuje (zejména při vyšších energiích) získat informace i z větší hloubky vzorku. Metoda LEIS je prakticky nedestruktivní (nebo jen velmi málo oproti např. SIMS). Mezi nevýhody patří horší rozlišení u těžších prvků při použití lehkých iontů [93]. Na obrázku 6.7 je zobrazeno typické schéma pro LEIS.



Obr. 6.7: Princip metody LEIS.