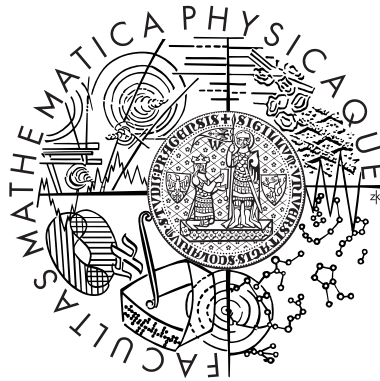


Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Stanislav Haviar

### Nanomanipulace v SEM

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Studijní program: Obecná fyzika

2008

Chtěl bych poděkovat všem členům katedry za nezbytnou pomoc při řešení této práce, jmenovitě pak dr. Josefu Myslivečkovi za instruktáž výroby hrotů a doc. Ivanu Oššťádalovi za provedení depozice funkčních vrstev.

Děkuji Mgr. Františku Matějkovi za poskytnutí prezentace o elektronové litografii.

Hlavní dík patří prof. Vladimíru Matolínovi za poutavé vedení mé bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne 27. 5. 2008

Stanislav Haviar

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Přehled metod</b>	<b>7</b>
2.1	Elektronová litografie . . . . .	7
2.1.1	Rezist . . . . .	8
2.1.2	Proximity efekt . . . . .	13
2.1.3	Expozice . . . . .	14
2.1.4	Vyvolávání obrazu . . . . .	16
2.1.5	Depozice funkční vrstvy . . . . .	18
2.1.6	Odstranění vrstvy rezistu: <i>Lift-off</i> . . . . .	18
2.2	Depozice tenkých vrstev [1] . . . . .	19
2.3	Nanomanipulace . . . . .	22
2.3.1	Nanomanipulátory . . . . .	22
2.3.2	Hroty a jejich příprava . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Cíle práce</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>Experiment</b>	<b>27</b>
4.1	Aparatura . . . . .	27
4.2	Litografický proces a jeho výsledky . . . . .	28
4.3	Nanomanipulace . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>42</b>
	<b>Literatura</b>	<b>43</b>
	<b>Seznam zkratk</b>	<b>46</b>
<b>A</b>	<b>Defekty litografického obrazu</b>	<b>47</b>

<b>B Modul DrawBeam</b>	<b>55</b>
<b>C Elektronová litografie – postup</b>	<b>57</b>

Název práce: Nanomanipulace v SEM

Autor: Stanislav Haviar

Katedra (ústav): Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

e-mail vedoucího: matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstrakt: V práci je popsán pracovní postup elektronové litografie v řádkovacím elektronovém mikroskopu Tescan MIRA\ LMH. Jsou uvedeny vhodné parametry pro vytváření plošných mikrostruktur a nanodrátů o šířce menší než jeden mikrometr. Dále jsou diskutovány možnosti měření vodivosti vytvořených struktur prostřednictvím nanomanipulátoru se dvěma samostatnými hroty, který byl instalován přímo v elektronovém mikroskopu. Přílohy jsou snímky vytvořených modelových kovových struktur.

Klíčová slova: elektronová litografie, nanomanipulace, nanodrát, SEM

Title: Nanomanipulation in SEM

Author: Stanislav Haviar

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Prof. RNDr. Vladimír Matolín, DrSc.

Supervisor's e-mail address: matolin@mbox.troja.mff.cuni.cz

Abstract: The process flow of electron beam lithography in scanning electron microscope Tescan MIRA\ LMH is described. Optimal parameters for this equipment for creating flat micro-structures and nanowires were found. Furthermore are described possibilities of conductivity measuring via two-cantilever-nanomanipulator placed directly in the electron microscope. Figures of fabricated model metal structures are attached.

Keywords: electron beam lithography, nanomanipulation, nanowire, EBL, SEM

# Kapitola 1

## Úvod

Skupina povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu se mimo jiné zabývá i zkoumáním struktur tvořených oxidy kovů. Úspěšné je například jejich využití v katalytických procesech.

Atraktivní je i potenciální aplikace nanodráťových oxidických struktur jako prvků elektronických součástek. Například struktury  $\text{SnO}_2$  vykazují zajímavé elektrické vlastnosti závislé na okolí (chemické složení aj.), takže by mohly sloužit jako základní prvek elektronických senzorů. [5]

Výroba takových submikronových struktur, která předchází samotnému měření, je komplikovaný technologický proces, který je v laboratorním prostředí specifický pro jednotlivé materiály i pro jednotlivé technologické postupy.

V současné době jsou komerčně dostupné kompletní systémy, které poskytují možnost provádět nanomanipulace se submikronovými objekty, a to i přímo v řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM – *Scanning Electron Microscope*). Pomocí manipulátorů lze lokálně zjišťovat parametry povrchových struktur, zejména pak jejich vodivost.

Tato práce zkoumá problematiku vytváření mikro/nanostruktur v SEM pomocí elektronové litografie. Následně jsou na modelových kovových strukturách testovány možnosti lokálního měření elektrické vodivosti vytvořených nanodráťů pomocí nanomanipulátorů.

# Kapitola 2

## Přehled metod

### 2.1 Elektronová litografie

Elektronová litografie (EBL – *Electron Beam Lithography*) je technologie určená k vytváření submikronových struktur.

Hlavní předností EBL je, že oproti ostatním typům litografií dosahuje lepšího rozlišení. U světelných litografií je rozměr nejmenších objektů, které lze reprodukovat, omezen hlavně vlnovou délkou světla použitého k expozici. Například praktické rozlišení UV litografie je  $150\text{ nm}^1$ , rentgenovské pak  $70\text{ nm}$ . V elektronové litografii je místo elektromagnetického vlnění užito fokusovaného svazku urychlených elektronů. Rozlišení je tak omezeno jinými parametry než vlnovou délkou (fokusací svazku, vlastnostmi použitých materiálů). Díky tomu je možné vytvářet struktury menší než  $50\text{ nm}$ . [2]

Oproti všem ostatním nanolitografickým metodám nevyžaduje EBL pro svůj průběh výrobu nákladných masek<sup>2</sup> nebo matic. Vykreslování obrazu probíhá postupně úzkým svazkem, který je elektromagneticky vychylován. To přináší možnost levně vytvářet malosériové produkty, případně užívat EBL v laboratorních podmínkách. Sériová expozice však také znamená, že metoda je řádově (až tisíckrát) pomalejší než ostatní litografie, takže je zatím nevhodná pro širší uplatnění v elektronickém průmyslu.

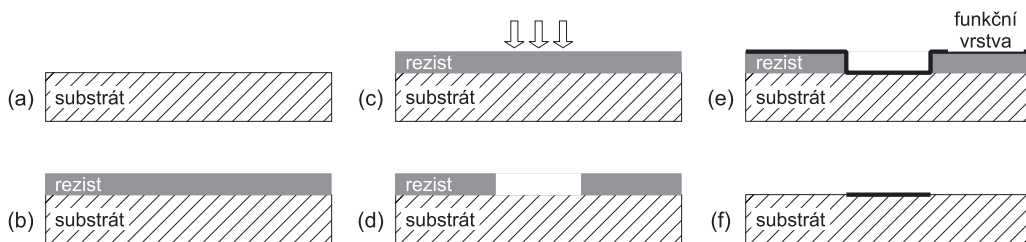
---

<sup>1</sup>V současné době je užívána i EUV (*Extreme Ultra Violet*) litografie, která využívá světla o vlnové délce  $13,5\text{ nm}$ , se kterým se dosahuje rozlišení pod  $100\text{ nm}$ , avšak za cenu značně komplikovanější technologie.

<sup>2</sup>Přes *masku* je ve světelných litografiích prováděna expozice citlivé vrstvy.

Zvláště pro laboratorní využití je podstatná varianta EBL, kterou lze uskutečnit v upraveném řádkovacím elektronovém mikroskopu, kdy je řádkující svazek elektronů použit pro exponování. Parametry litografického procesu u takovýchto zařízení jsou ale jedinečné téměř pro každý přístroj.

**Postup** v elektronové litografii se v podstatných bodech neliší od ostatních typů litografií. Schéma zjednodušeného postupu je na obrázku 2.1: Citlivá vrstva (tzv. *rezist*) je nanášena na podložku (a, b). *Expozice* elektronovým svazkem změní lokálně vlastnosti látky rezistu (c). To umožní následně při *vyvolání* selektivně odstranit ovlivněné části rezistu (d). Po *depozici funkční vrstvy* na vytvořenou strukturu (e) je provedeno odstranění zbylého rezistu (tzv. *lift-off*), který s sebou odnese část funkční vrstvy, která nebyla deponována přímo na obnaženou podložku (f).



Obrázek 2.1: Schéma postupu elektronové litografie.

### 2.1.1 Rezist

*Rezist* je materiál, který vlivem působení dopadajících elektronů mění svoji chemickou strukturu. U *pozitivních rezistů* jsou oblasti, které byly ozářeny svazkem elektronů, následně odstraněny – vyvoláním (typicky rozpouštědlem), čímž dochází k vytvoření požadované struktury v materiálu rezistu. U *negativních rezistů* je tomu naopak. Odstraňuje se materiál, který nebyl vystaven proudu elektronů.

#### Materiály, citlivost rezistů

V elektronové litografii se pro rezist typicky využívá polymerních materiálů. Při interakci elektronů s molekulami může docházet ke *štěpení řetězce* na kratší frakce nebo mohou nastávat *síťovací procesy*, které spojují molekuly



polymeru [11, 12, 16, 17, 20]. *Vývojkou* takovýchto rezistů jsou organická rozpouštědla, která snadno odnášejí kratší frakce polymerů a nereagují příliš s nezkrácenými či sesíťovanými molekulami. Příkladem výše popsaných rezistů jsou pozitivní rezisty PMMA (polymethylmethakrylát)<sup>3</sup> či ZEP (kopolymer chlormethakrylátu a methylstyrenu) [20], mezi negativní rezisty patří například P(GMA-co-EA) (kopolymer glycidyl methakrylát a ethyl akrylát).

Pravděpodobnost uskutečnění procesů je samozřejmě závislá na chemické konfiguraci polymeru. Závisí také na molární hmotnosti (tedy na délce řetězce), která je vždy v určitém rozsahu dispersní. Pro popis polymeru z tohoto hlediska se užívá veličin [11]:

$M_W$  hmotnostně průměrná molární hmotnost

$M_N$  numericky průměrná molární hmotnost

$d = \frac{M_W}{M_D}$  dispersivita polymeru.

Molární hmotnost molekuly také ovlivňuje rychlost rozpouštění

$$\nu = M^\alpha, \quad (2.1)$$

kde  $\alpha$  je pro dané rozpouštědlo konstanta. [11]

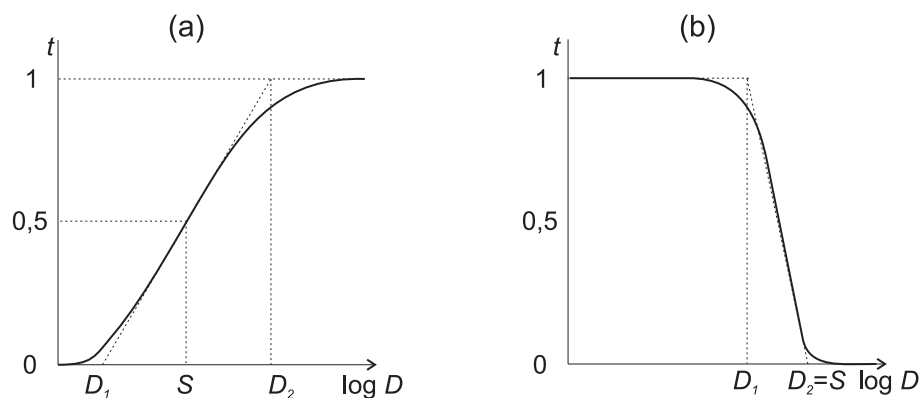
U pozitivních rezistů nastává štěpení řetězce – *degradace rezistu*. U negativních rezistů je využíváno síťování polymeru – vzniká tzv. *sesíťovaný* (*crosslinked*) rezist, ve kterém se vytváří trojrozměrná síť. Dávka ozáření, při které vznikne trojrozměrná síť, je označována [11] jako *bod gelace*.

Obrázek 2.2 zobrazuje křivku citlivosti pozitivního i negativního rezistu – závislost relativní tloušťky rezistu po vyvolání na dávce ozáření. Ta se dá pro relativní tloušťku okolo jedné poloviny přiblížit jako lineární. Pokud uvažujeme tuto lineární závislost v celém rozsahu relativní tloušťky, získáme hodnoty  $D_1$ , resp.  $D_2$ , které určují mezní dávku, při které nedochází ke změnám v rezistu, resp. minimální dávku, která způsobí změnu v celé tloušťce rezistu.

U pozitivních rezistů je tedy  $D_1$  mezní hodnota dávky ozáření, při které ještě nedochází k odstranění rezistu při vyvolání. Hodnota  $D_2$  stanovuje nejnižší nutnou dávku k úplnému odstranění rezistu. Citlivost  $S$  je dána právě touto hodnotou.

U negativního rezistu se expozice dávkou nižší než  $D_1$  neprojeví a rezist je ve vývojce smyt. Dávka  $D_2$  (bod gelace) je pak minimální dávka nutná k vytvoření úplné trojrozměrné sítě. Jako citlivost rezistu je obvykle uvažována dávka potřebná k sesíťování poloviny tloušťky rezistu [11].

<sup>3</sup>PMMA se dá zároveň využít i jako negativní rezist, případně kombinovat obě metody na jediné vrstvě. Jak uvádí například [19].



Obrázek 2.2: Křivka relativní tloušťky  $t$  rezistu po vyvolání v závislosti na dávce ozáření  $D$ : (a) pozitivní rezist, (b) negativní rezist. Grafy vytvořeny na podkladě [12] obr. 2.21 a [11].

Kontrast rezistu je pak dán vztahem [11, 12]

$$\gamma = \frac{1}{\log \frac{D_2}{D_1}}. \quad (2.2)$$

Kontrast výsledného obrazu souvisí i s vyvoláváním. Liddle a kol. [9] uvádějí pojem kontrastu v souvislosti s vyvolávacím procesem takto:

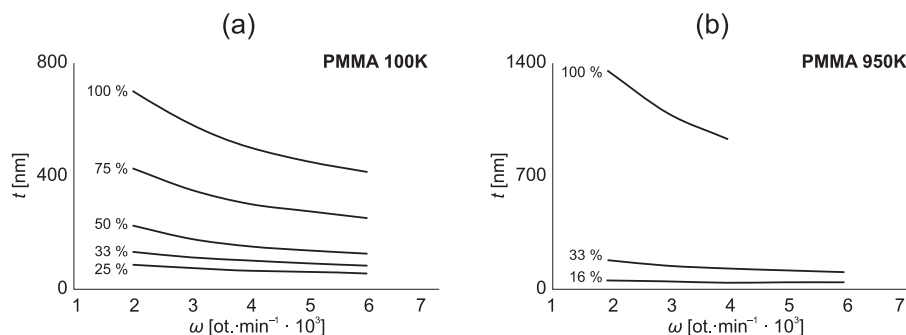
Kontrast rezistu je míra nelineárnosti chování vyvolávacího procesu vůči chemickému procesu probíhajícímu v materiálu po expozici. Určuje, jak detailně je předloha převedena do struktury rezistu.

Takto je kontrast zaveden jako funkce rychlosti rozpouštění  $R$  a dávky  $D$

$$\gamma = \frac{d \ln R}{d \ln D}. \quad (2.3)$$

### Tloušťka a příprava rezistu

Vrstvy rezistů využívané v elektronové litografii mají typickou tloušťku od desítek po stovky nanometrů.



Obrázek 2.3: Křivky odstředivého lití pro PMMA v roztoku anisolu v různých koncentracích pro dvě různé molární hmotnosti. Grafy zobrazují závislost tloušťky vrstvy na otáčkách při odstředivém lití.

**Odstředivé lití** Polymerní rezisty jsou nanášeny technikou odstředivého lití (*spin coating*). Roztok látky je umístěn na substrát (ovrstvovaný vzorek) a umístěn do odstředivky s danými otáčkami. Roztok se tak rovnoměrně rozlije po podložce a vytvoří souvislou vrstvu. Výsledná tloušťka  $t$  rezistu se dá odhadnout ze vztahu [11]:

$$t = k_\nu \left( c^2 \omega^{-\frac{1}{2}} \right), \quad (2.4)$$

kde  $k_\nu$  je konstanta daná viskózními vlastnostmi roztoku a také parametry odstředivky,  $c$  je koncentrace roztoku v molárních procentech a  $\omega$  je frekvence otáček.

Tloušťka vrstvy však není přesně konstantní na celém substrátu, což se projeví při malých otáčkách, případně u malých vzorků. Okrajové části jsou pak pokryty o  $\Delta t$  mocnější vrstvou. Zvýšení okraje pro vzorek o poloměru  $r$  se dá určit z povrchového napětí roztoku  $\gamma$  a hustoty  $s$  dle vztahu [11]:

$$\Delta t = \left( \frac{2\gamma}{s\omega^2 r} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Obrázek 2.3 zobrazuje křivky odstředivého lití (*spin curves*) pro PMMA v roztoku anisolu pro dvě různé molární hmotnosti.

**Tepelné zpracování** Po vytvoření vrstvy odstředivým litím je nutné materiál před ozářením vytvrdit. Toto se provádí vypékáním vrstvy. Materiál se může zahřívat buď v horkovzdušné sušárně [11], nebo systémem *hot plate*,

tedy na vyhřáté podložce [11, 12, 20, 21]. Teploty se pohybují nad bodem skelného přechodu a samozřejmě je důležité nepřekročit teplotu, při které dochází k degradaci rezistu [11].

Některé druhy rezistů je nutné tepelně zpracovat, vytvrdit, i po vyvolání, případně dokonce po expozici.

Hodnoty vhodných otáček, koncentrací roztoků a teplot zpracování pro jednotlivé druhy rezistů jsou udávány výrobcí.

*Vícevrstvé rezisty* [17, 20] jsou citlivé vrstvy, které se skládají ze dvou a více typů materiálů. Příkladem může být dvouvrstvý rezist, kde svrchní vrstvu tvoří méně citlivý rezist PMMA s větší molekulární hmotností, a spodní vrstvu pak tvoří citlivější – lehčí PMMA. Tímto uspořádáním se napomáhá vytvoření dobrého profilu po vyvolání (viz obr. 2.8) – ve vrchní vrstvě je vyvolán pouze malý otvor, ve spodní větší.

### **Interakce materiálu rezistu s dopadajícími elektrony [12]**

Část elektronů, které dopadají ve svazku na rezist, se od povrchu pružně odráží. Pro litografický proces jsou však podstatné elektrony, které vstupují do materiálu. Svazek elektronů, který je velmi dobře fokusován do malé oblasti, se však v látce nešíří přímo. Elektrony se při průchodu materiálem odchylní o menší či větší úhel, čímž se značně zvětšuje efektivní rozměr svazku a tím i minimální velikost vytvářených struktur. Z hlediska elektronové litografie jsou podstatné tyto procesy:

**Dopředný rozptyl** Elektrony při průchodu látkou se mohou rozptylovat o malé úhly. Tyto reakce způsobí, že průměr elektronového svazku je na spodní straně rezistu mnohokrát větší. Pro nárůst efektivního průměru takto rozptýleného svazku je uváděn (v [12] 2.31) empirický vztah:

$$d_f = 0,9 \cdot \left( \frac{R_t}{V_b} \right)^{1,5}, \quad (2.6)$$

kde  $R_t$  je tloušťka rezistu,  $V_b$  pak napětí, kterými byly elektrony urychleny.

Je patrné, že vliv dopředného rozptylu se dá omezit použitím tenčích vrstev rezistů a vyšším urychlovacím napětím. Pro dosažení vyššího rozlišení je účelné vliv dopředného rozptylu omezit, někdy se však dá využít rozšiřující se profil svazku společně s vhodným vyvolávacím procesem k vytvoření přesněji

ohraničených struktur, než jakých by bylo možné dosáhnout nerozsbíhavým svazkem.

**Zpětný rozptyl** Některé z elektronů se mohou při průchodu materiálem rozptýlit o značné úhly a dokonce prostupovat rezistem zpět v opačném směru. Takto mohou exponovat i oblasti velmi vzdálené primárnímu svazku.

**Sekundární elektrony** Elektrony svazku mohou z materiálu uvolňovat sekundární elektrony. Uvolnění těchto elektronů je jedním z hlavních procesů, které způsobují chemické změny v materiálu rezistu. Jedná se většinou o nízkoenergetické částice s energiemi mezi 2 až 50 eV, a proto se v materiálu pohybují pouze několik málo nanometrů. Hrubě se dá odhadnout, že se na rozšíření efektivního průměru svazku podílejí přibližně hodnotou 10 nm. Tvoří tak hlavní část prakticky použitelných minimálních efektivních rozměrů svazku.

**Tepelné jevy [11]** Vlivem interakce s elektrony se materiál rezistu zahřívá. Při nevhodných podmínkách může nastat přehřátí rezistu a dojde k ovlivnění sousedních neexponovaných míst. Proto je třeba vhodně volit dávku ozáření a dobu expozice tak, aby mohlo být teplo odvedeno.

### 2.1.2 Proximity efekt

*Proximity efekt* je způsoben převážně zpětně rozptýlenými elektrony. Částečně se na něm mohou podílet i řídky generované sekundární elektrony s energiemi nad 1 keV. Proximity efekt způsobuje, že jsou ovlivněny i části rezistu, které nebyly přímo exponovány. Jedná se o oblasti, které mohou být značně vzdáleny od exponovaného místa, řádově i o několik desetin mikrometru. Efekt způsobuje, že tvary vyvolaných struktur nemusí být pouze „zvětšeny“ o konstantní hodnotu (jako to způsobují rozptýlené elektrony), ale výsledný tvar, či přímo vyvolání / nevyvolání struktury, je ovlivněn i ostatními objekty, které jsou vykreslovány v blízkosti.

Rozeznáváme dva hlavní projevy proximity efektu [20]: *inter-proximitu* a *intra-proximitu*. Tyto dva efekty ilustrují obrázky 2.4. Inter-proximita způsobuje vyvolání oblastí mezi dvěma objekty. Čím blíže jsou objekty u sebe a čím větší jsou celkově, tím víc se proximity efekt projeví. Intra-proximita naopak způsobuje nedovyvolání oblastí, které jsou na okraji vykresleného objektu.



Obrázek 2.4: (a) *Inter-proximita* způsobuje vyvolání neozářených oblastí mezi dvěma objekty. (b) *Intra-proximita* způsobuje nevyvolání okrajových částí ozářených oblastí. [20]

Efekt inter-proximity je vidět také na obrázku 2.5. Vykreslovanými objekty byly čtverce o straně 10  $\mu\text{m}$ . Kvůli příliš vysoké dávce však došlo k vytvoření oválů, které jsou však v případě nejvyšších dávek ozařování propojeny vlivem inter-proximity.

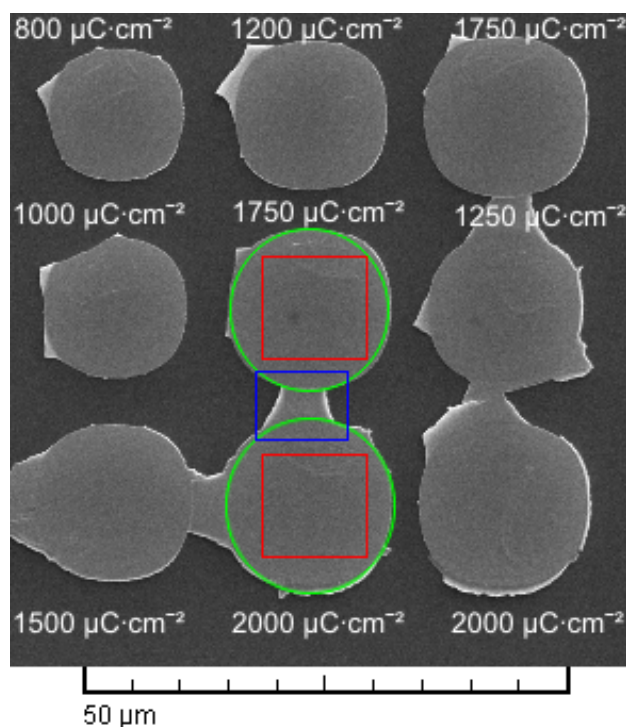
Působení proximity efektu je popisováno dvěma gausiány závislými na míře laterálního rozptylu a na doletu zpětně rozptýlených elektronů. [11] Jedná se vlastně o Fourierovu transformaci hustoty absorbované energie, která je obdobně popisována dvěma gausiány [12].

### 2.1.3 Expozice

Rozlišení elektronové litografie závisí hlavně na šířce svazku a energii použitých elektronů. Průměr použitých svazků se pohybuje v řádu jednotek nanometrů. Svazkem se dá vykreslovat bod po bodu (*single point EBL* [1]), případně rýsovat struktury vektorově.

V průmyslových aplikacích se používají také svazky s průřezem složitějších tvarů (*shape projection, cell projection* [12]); tyto modifikace slouží především k urychlení produkce.

Typická napětí užívaná pro urychlení elektronů jsou desítky až stovky elektronvoltů. Vyšší napětí umožňuje nejen lepší fokusaci elektronového svazku, ale především posouvá oblast generace zpětně rozptýlených elektronů, které jsou hlavní příčinou proximity efektu, hlouběji do materiálu, v ideálním případě až do oblasti substrátu, kde už nedegradují rezist. Jednoduše, svazek se začne rozptylovat až hlouběji v materiálu. (Monte Carlo simulace [18, 20]) Tento efekt je ilustrován obrázkem 2.6.

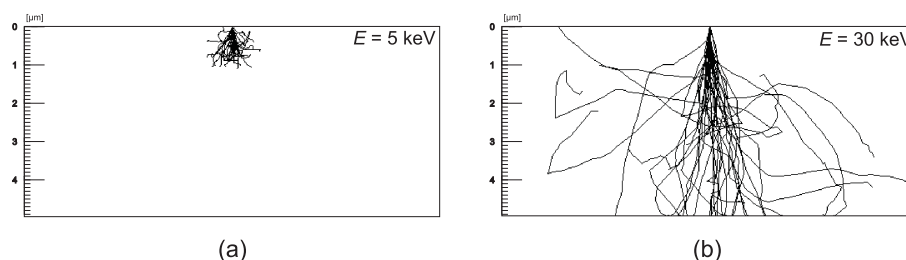


Obrázek 2.5: SEM snímek útvarů z chromu vytvořených elektronovou litografií. Mezi některými ovály je zřejmé propojení v důsledku proximity efektu. (červeně původně vykreslený čtverec; zeleně oválný útvar, který vznikl místo čtverce vinou příliš vysoké dávky ozáření; modře inter-proximity efekt)

Velikost proudu ovlivňuje výsledek litografického procesu. Příliš velké proudy mohou vést k rychlému přehřátí oblasti, snižují také rozlišení metody.

Stopa elektronového paprsku se po povrchu nepohybuje rovnoměrně, ale postupuje po diskretních krocích. Na každém pixelu setrvá paprsek po určité době  $t_{dwell}$ . Minimální krok  $d_{bss}$ , o který se může paprsek posunout, je určen parametry přístroje [20]. Vzhledem k charakteristickým minimálním průměrům svazku (jednotky nanometrů) není preciznější pohyb nutný. Krok paprsku (*beam step size*) může přímo souviset s průměrem svazku. Poměr průměru paprsku a délka kroku se označuje *overlap*. Výsledný obraz je pak rastrem ozářených a neozářených pixelů.

Pro výpočet doby, po kterou paprsek setrvá na pixelu, lze při požadované



Obrázek 2.6: Simulace Monte Carlo průchodu primárních elektronů uhlíkovou vrstvou o tloušťce 5  $\mu\text{m}$  pro energie (a) 5 keV a (b) 30 keV. Zřetelně je vidět, že při vyšších energiích je povrchová vrstva ovlivněna svazkem méně rozptýleným. Vytvořeno pomocí appletu [18].

dávce  $D$  a proudu elektronů  $I$  odvodit jednoduchý vztah (např. [20])

$$t_{\text{dwell}} [\mu\text{s}] = \frac{D \left[ \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} \right] \cdot d_{\text{bss}}^2 [\mu\text{m}]}{0,1 \cdot I [\text{nA}]}, \quad (2.7)$$

kde  $d_{\text{bss}}^2$  je plocha jednoho pixelu.

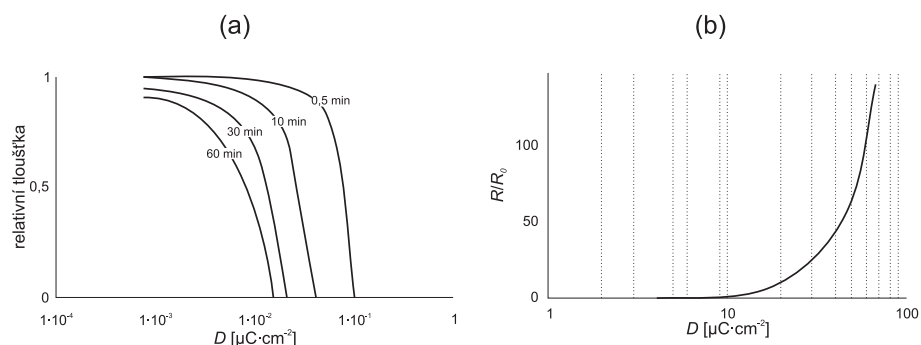
Navigace paprsku je prováděna automaticky elektronikou přístroje. Předloha je uložena ve specifickém formátu, který používá pouze dané zařízení; pro přenášení komplexnějších matic z běžných technických formátů (např. CAD) je třeba provést konverzi. Softwarem je také řešena problematika zarovnávání vzorku při vícenásobných procesech ozařování tak, aby byl zaručen přesný překryv.

### 2.1.4 Vyvolávání obrazu

V elektronové litografii se pro polymerní rezisty používají jako vývojky organická rozpouštědla. Důležité je volit látku, která rychle rozpouští pouze ozářené oblasti (pozitivní rezisty), resp. nesesíťované (negativní rezisty) a pomalu působí na zbytek vrstvy.

Pro pozitivní rezisty lze určit relativní rychlost rozpouštění  $R/R_0$ , když  $R_0$  je rychlost rozpouštění neozářeného rezistu. Důležitá je znalost závislosti této veličiny na dávce ozáření. Příklad takovéto závislosti je zobrazen v grafu 2.7 (b) pro PMMA. Závislost relativní tloušťky rezistu po vyvolání na dávce ozáření pro různé doby vyvolávání je zobrazena v 2.7 (a). Je zřejmé, že s rostoucí dobou působení vývojky se zvyšuje citlivost rezistu (snižuje se mezní dávka), ale na úkor kontrastu, který se snižuje. [11]

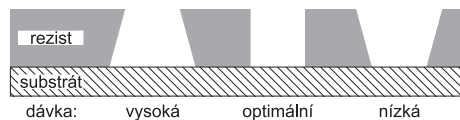




Obrázek 2.7: (a) Závislost relativní tloušťky po vyvolávání 60, 30, 10 a 0,5 minuty na logaritmu dávky ozařování  $D$  pro pozitivní rezist PMMA. (b) Závislost relativní rychlosti rozpouštění na logaritmu dávky ozařování  $D$  pro PMMA. [11]

U negativních rezistů ve vývojce dochází nejen k odplavení neozářených částí, ale také k *bobtnání* sesíťovaných částí (*swellingu*). Tento jev může značně zhoršit kontrast a rozlišení negativních rezistů. Proto je vhodné i u negativních rezistů zajistit co nejkratší možnou dobu vyvolávání. [11, 17]

Koncentrace rozpouštědla i doba, po kterou vývojka působí, ovlivňuje nejen „míru vyvolání“, tj. mocnost vrstvy rezistu, kterou vývojka odnese, ale také profil okrajů rezistu, který zůstává po vyvolání na substrátu. Ideálním stavem jsou svislé stěny zbylého rezistu, případně mírný převis neodleptané vrstvy, který zajistí přesné ohrazení následně deponované vrstvy a bezproblémové odstranění rezistu. Příliš vysoká dávka způsobí velký převis nevyvolaného rezistu, což může způsobit jeho zborcení při následných procedurách [16]. Příliš nízká dávka naopak způsobí šikmé stěny rezistu. Deponovaná vrstva na pozůstalém rezistu pak nemusí být při lift-offu ostře oddělena – neodtrhne se. Vliv dávky ozařování (a tedy i na způsob vyvolávání) na profil rezistu ilustruje obrázek 2.8.



Obrázek 2.8: Vliv dávky ozařování na reliéf rezistu po vyvolání. Dle [11].

Vhodné typy rozpouštědel pro daný rezist uvádí jeho výrobce, stejně tak jako dobu potřebnou k vyvolání vrstvy o určité tloušťce.

Například pro PMMA je jako vývojka doporučován [12, 20, 25] isopropylalkohol (IPA) ve směsi s methylisobutylketonem (MIBK) či s vodou. Poměry jednotlivých složek ovlivňují rozlišení, citlivost, a tedy i kontrast procedury.

*Self-developing* rezisty jsou materiály, na které není nutno po ozáření působit vývojkou. Materiál rezistu se po ozáření rozpadá na složky, které samy se sebou reagují a vyvolávají obraz. [17]

### 2.1.5 Depozice funkční vrstvy

Cílem litografického procesu není struktura tvořená rezistem, ale jiným materiálem. Po vyvolání obrazu (a případném vytvrzení) se proto nanáší další vrstva materiálu. Ta po finálním odstranění rezistu zůstává pouze tam, kde rezist po vyvolání nebyl, a naopak.

Více o způsobech depozice je uvedeno v kapitole 2.2 Depozice tenkých vrstev.

### 2.1.6 Odstranění vrstvy rezistu: *Lift-off*

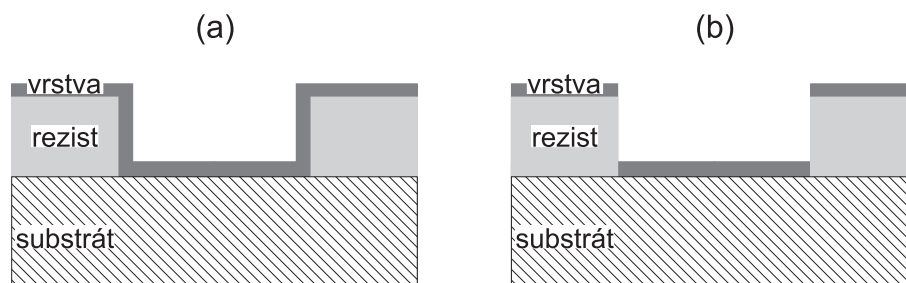
Závěrečnou fází litografického procesu je tzv. lift-off, při kterém dochází k odstranění (*stripování*) oblastí rezistu, které nebyly smyty vývojkou. Dojde tak k odnesení funkční vrstvy ze substrátu v místech, kde po vyvolání rezist zůstal.

Výrobci rezistů doporučují pro jednotlivé rezisty vhodné postupy odstraňování. V zásadě se jedná o dva typy lift-offu:

*Suchý* způsob spočívá v použití plazmatu kyslíku, který je aplikován na vrstvu. Jde o způsob užitý především u negativních rezistů. Plazma kyslíku způsobuje štěpení řetězce polymeru a odnášení materiálu pryč [11, 17].

*Mokrý* lift-off je proveden ponořením do lázně s *removerem*, směsí rozpouštědel vhodných pro daný materiál rezistu. [11, 12, 20]

Doba, po kterou je třeba remover nechat působit, se pohybuje od desítek sekund po několik hodin. Pro zlepšení lift-offu je možné použít ultrazvuku [12]. Po aplikaci removeru je vhodné výsledný produkt opláchnout v původně použité vývojce, pro odstranění všech zbytků rezistu [12, 20]. Případně je vhodné před finálním odstraněním rezist vytvrdit ještě jedním celoplošným ozářením elektronovým svazkem [20].



Obrázek 2.9: (a) Deponovaná vrstva materiálu pokrývá zcela všechny nerovnosti rezistu. (b) Vrstva je deponována směrově, shora, pokrývá pouze vodorovné části.

Jak je uvedeno výše, pro polymerní organické rezisty je vhodným prostředkem pro lift-off směs rozpouštědel, například pro PMMA jsou doporučovanými removery methylechlorid [12], aceton [20], směs chloroformu a toluenu [11] či N-methyl pyrolidinon [25].

## 2.2 Depozice tenkých vrstev [1]

Po vytvoření definované struktury rezistu se většinou pokračuje depozicí funkční vrstvy, tj. materiálu, ze kterého má být tvořena výsledná struktura.

Vlastnosti deponované vrstvy, které jsou pro většinu aplikací podstatné, jsou *tloušťka* vrstvy, vnitřní *pnutí* materiálu po skončení procedury, *složení* vrstvy, míra *adheze*. Podstatné je také, jak vrstva pokrývá schody v rezistové masce a jakým způsobem je homogenní.

Pro některé aplikace je podstatné, aby vrstva pokryla celý schod rezistu, jindy je naopak žádoucí, aby bylo pokrývání směrové a pokrylo například pouze vodorovné části struktury, jak ilustrují obrázky 2.9 (a) a (b)).

Existuje mnoho možností, jak nanášet funkční vrstvy; zde je přehled hlavních metod, které jsou podstatné v litografických procesech:

**Chemické napařování** *Chemical Vapor Deposition* (CVD) probíhá za vysokých teplot ( $550 - 900$  °C) a nízkých tlaků ( $10^1 - 10^2$  Pa). Materiál deponované vrstvy je přiváděn ve formě chemické sloučeniny k vyhřívanému vzorku ve formě plynu. Dochází k chemické reakci mezi povrchem vzorku a plynem a vzniká požadovaná vrstva a plynné zplodiny, které jsou odváděny

z pracovní komory, kde celý proces probíhá.

Kromě nízkotlakého chemického napařování (LPCVD) lze chemické napařování provozovat i za nižších teplot, kdy se vytvoří silně reaktivní plazma (PECVD).

LPCVD má výborné krytí i velmi členitých povrchů, materiál se dobře dostává i do okolí ostrých výčnělků. PECVD vykazuje v tomto ohledu horší vlastnosti, zvláště u pokrývání vnitřku hlubokých nerovností.

Jednou z adaptací CVD je také *epitaxní růst* deponovaného materiálu. Jedná se o postupný kontrolovaný růst jedné atomové vrstvy po druhé. Metoda je limitována omezeným množstvím materiálů, které lze její pomocí aplikovat. Jedná se však o metodu velmi rychlou a snadno použitelnou pro velké množství vzorků najednou.

**Napařování** *Physical vapor deposition* spočívá v přenosu napařovaného materiálu na wafer přímo parami. Atomy materiálu se přímo, bez vzniku vedlejších chemických zplodin zabudovávají do povrchu vzorku. Páry se uvolňují ze zahřívání pevné fáze materiálu, případně z taveniny. Použití různých způsobů je závislé na materiálu, požadované rychlosti, případně na nárocích, které klademe na geometrii zdroje atomů (bodový zdroj, plošný zdroj apod.).

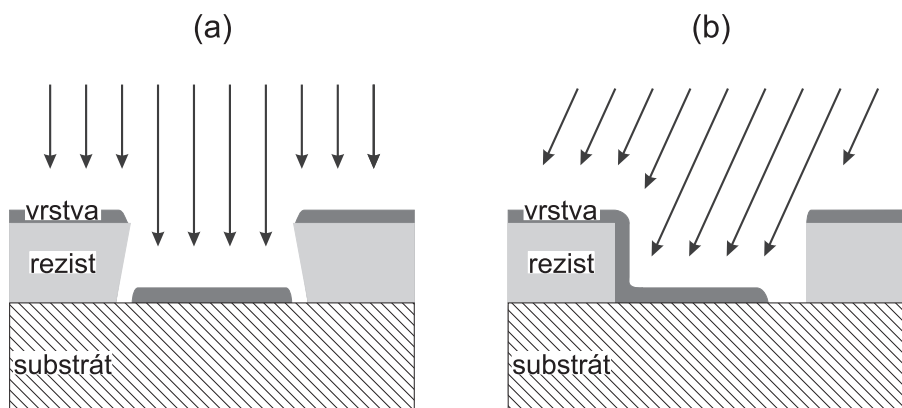
Zahřívání se provádí přímo průchodem elektrického proudu, či pomocí elektronového bombardu.

Napařováním se nejčastěji deponují *vrstvy kovů*, i když pro některá dielektrika je také možné tento postup použít.

Protože lze vytvořit dobře bodový napařovací zdroj, může se u napařovaných vrstev objevit *efekt stínování*, kdy se nenapaří části, které jsou překrývány jinými výčnělky – jsou v geometrickém stínu. Ilustrace stínování je vidět na obrázku 2.10 pro dva různé úhly, pod kterými je ze vzorku vidět napařovací zdroj.

**Naprašování** (*Sputtering*) V této metodě jsou atomy naprašovaného materiálu uvolňovány energetickými ionty (typicky ionty argonu). Tyto uvolňují *jednotlivé atomy* nebo víceatomové částice materiálu, které pak dopadají na vzorek.

Podstatné je, že naprašování je teoreticky použitelné pro *většinu materiálů*, nemá v tomto ohledu limity jako napařování.



Obrázek 2.10: Efekt stínování způsobuje, že na místa, která jsou v geometrickém stínu vůči zdroji napařování, není deponován materiál. (a) Kolmý dopad napařovaných atomů. (b) Atomy dopadají pod nenulovým úhlem. [1]

Napařování i napařování jsou postupy, které se často využívají v systémech integrujících více zdrojů materiálu. V takovýchto zařízeních lze vyrábět přesně definované vícevrstvy o několika komponentách.

Tohoto efektu je třeba využít při depozici materiálů s nízkou adhezí na primárním povrchu (substrátu vzorku) a vytvořit mezi substrátem a deponovaným materiálem mezivrstvu, která obě složky snadno udrží.

Obě metody jsou navíc vhodné k přípravě velmi tenkých vrstev, neboť je lze kontrolovat s rozlišením téměř jedné monovrstvy.

**Elektro-plátování** Slouží k vytváření silnějších vrstev (typicky desítky mikrometrů). Přes masku vytvořenou litografií se na substrát deponuje materiál z elektrolytického roztoku. Substrát tedy musí být z vodivého materiálu. Většinou jsou však primární substráty špatně vodivé. Pak lze použít tenkou vrstvu kovu deponovanou před ovrstvením rezistem, která je pak při finálním lift-offu rezistu také smyta.

*Oxidace substrátu* nedeponuje nový materiál na povrch. Nicméně aplikace kyslíku na wafer se na povrchu vytváří vrstva oxidu o rozdílných vlastnostech (hlavně vodivosti). Nejčastěji se oxidují křemíkové wafery. Typická tloušťka vrstvy oxidu po skončení procedury je od desítek Ångströmů po jednotky mikrometrů.



Obrázek 2.11: Příklady mikro/nano-polohovacích elementů. [23, 27]

## 2.3 Nanomanipulace

Nanomanipulace je jedním z postupů, kterým lze vytvářet definované struktury o submikronových rozměrech. Systémů pro nanomanipulaci však lze použít i pro analytické účely, například pro měření vodivosti materiálů *in-situ*, či k vyhledávání a testování defektů materiálu. V kombinaci s řádkovacím elektronovým mikroskopem (SEM) či se systémy využívajícími fokusovaný iontový svazek (FIB) se jedná o účinný nástroj, který právě díky možné integraci do mikroskopu značně zrychluje rutinní technologické procedury (jako například přípravu vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii iontovým krájením – [7]), které se tak dají provádět najednou. Přináší i možnosti provádět operace, které by bez integrace systémů nebyly realizovatelné.

### 2.3.1 Nanomanipulátory

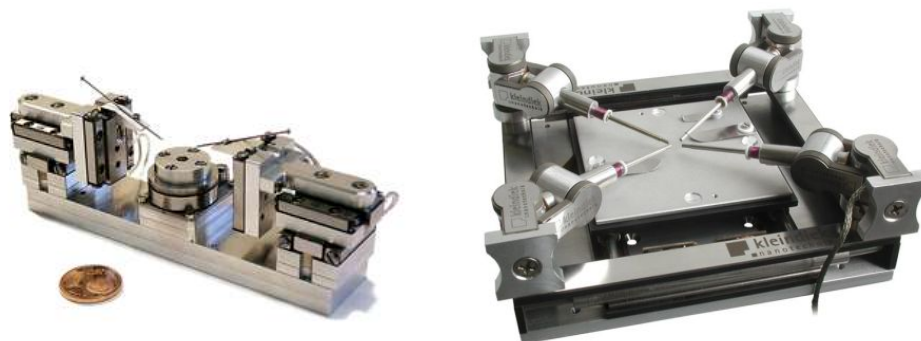
V současné době existuje mnoho komerčních řešení, která poskytují jednotlivé základní komponenty, jako jsou lineární či rotační *polohovací elementy* s krokovým posuvem, *krokové motory* a přídatná zařízení jako *mikro-svěrky*, *sondy* určené k měření vodivosti, *mikro-injekce* aj. Aktivní části mohou být také doplněny senzory polohy, síly aj. Příklady takovýchto zařízení jsou na obrázku 2.11.

Systémy nanomanipulace jsou řízeny elektronicky. Obsluha může být řešena moduly pro ruční ovládání (joysticky apod.), případně jsou systémy ovládány pomocí počítače s příslušným připojením či převodníkem.

Pohyb elementů je zajišťován piezoelektrickými prvky, které poskytují sub-nanometrové rozlišení (Dokumentace firem Kleindiek Nanotechnik [24] a SmarAct GmbH [27]). Firma Kleindiek uvádí u lineárních elementů rozliše-

ní 0,25 nm v rozsahu 1  $\mu\text{m}$ . Hrubější posuny jsou krokovány po 50 – 500 nm [27]. U rotačních elementů se přesnost pohybuje kolem  $10^{-7}$  rad.

Jednotlivé prvky, které se pohybují po jedné ose, případně se otáčejí kolem jedné osy, se dle aplikace spojují v systémy, které poskytují možnost manipulace do všech směrů. Příklad takovýchto komplexních řešení jsou zobrazeny na obrázku 2.12. Pracovní prostor takových systémů se pohybuje od jednotek po stovky kubických centimetrů. Rychlosti pohybů jsou od oddělených kroků až po jednotky milimetrů za sekundu.



(a) Systém se dvěma samostatnými hroty a otočným držákem vzorku. Kartézský systém – použity lineární motory. (b) Soustava čtyř samostatných ramen, každé vybavené dvěma rotačními polohovači a jedním vysouvacím lineárním.

Obrázek 2.12: Příklady komplexních systémů nanomanipulace. [24, 27]

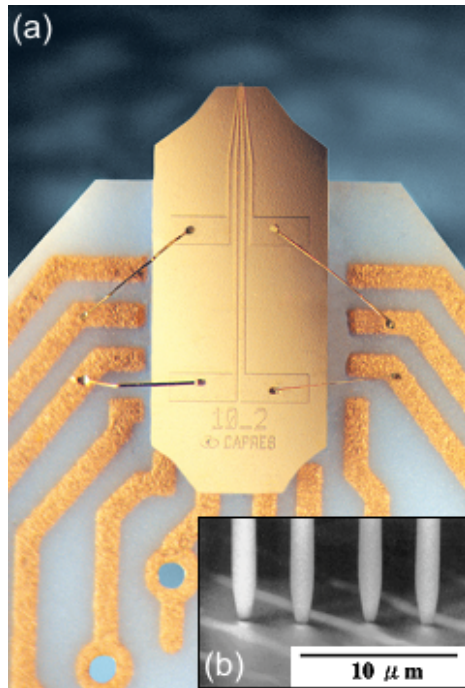
Takováto zařízení mají rozměry několika centimetrů, proto je možno je používat přímo v SEM. Polohovací elementy fungují na atmosférickém tlaku, tak i ve vakuových systémech<sup>4</sup> [27]; pracují v omezeném teplotním rozsahu. Například [24] pro svoje produkty uvádí hodnoty 273 – 353 K, existují však i nízkoteplotní verze pracující i při teplotě kapalného dusíku (77 K), či dokonce helia (4 K). Nosnost prvků se pohybuje v řádu jednotek gramů.

Vlastními operačními nástroji jsou většinou koncové hroty, které jsou připevněny na polohovacích elementech. Kovové hroty se dle potřebné ostrosti vyrábějí mechanickým opracováním, případně elektrochemickým leptáním (viz níže 2.3.2 Hroty a jejich příprava).

Kromě jednoduchých hrotů mohou být systémy opatřeny uchopovacími zařízeními, která dokáží uchopit až submikronové předměty. Opět existují

<sup>4</sup>Systémy ve vakuových komorách se s řídicím modulem propojují kabelem přes průchodku.

komerční řešení s nanometrovými citlivostmi. (Dokumentace takto nabízených „mikro/nano-kleští“ např. [22, 26]).



Obrázek 2.13: Záběr na systém čtyřbodového měření vodivosti. (a) Detail zařízení a makroskopického připojení hrotů. [22] (b) SEM detail hrotů [4]

Nanomanipulátory jako analytické přístroje často slouží k měření vodivosti materiálů. Měření ohmické závislosti lokálně pouze dvěma vodiči (v tomto případě dvěma hroty), je u povrchových struktur značně komplikované a naráží na problémy Schotkyho přechodů a podobné. Miniaturizace měřicích sond poskytuje možnost provádět i čtyřbodové měření (4PP) in-situ, kde nenastávají problémy, jako při měření pouze dvěma vodiči [14]. Navíc (jak ukazují Hasegawa a kol. [4],) čím menší sonda je použita, tím více je měření povrchové, tj. nezahrnuje do výsledku vodivost substrátu, na kterém se nachází zkoumaný objekt. Sondy pro 4PP se dají vyrábět pomocí FIB [15]. Dostupné jsou i komerční produkty, firma Capres A/S nabízí mimo 4PP sond i dvanáctibodové sondy (dokumentace produktů v [22]). Příklad 4PP sondy je na obrázku 2.13.

Přibližování sond 4PP je možné řídit zpětnou vazbou reagující na proud mezi dvěma hroty. Případně se dá užít obdobného postupu založeného na snímání tunelového proudu. Přiblížení je pak bezpečné a nehrozí poškození hrotu. Takový systém bezpečného přiblížení popisuje v dokumentaci svých produktů například firma Kleindiek Nanotechnik [24].

### 2.3.2 Hroty a jejich příprava

Mimo speciální zakončení manipulátorů (kleštičky, injekce aj.) se nejčastěji užívá tenkých kovových hrotů. Různé aplikace vyžadují různě ostré hroty.



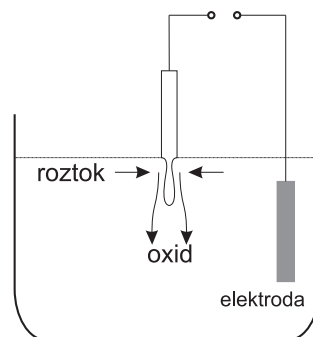
Pro většinu aplikací „na vzduchu“ – v optických mikroskopech apod. – postačují hroty vyrobené mechanickým opracováním kovového drátu.

Pro preciznější aplikace se hroty dají vyrobit elektrochemickým leptáním drátu, podobně jako je tomu u hrotů pro STM.<sup>5</sup>

Přehled metod, kterými se odleptávají hroty, uvádí Melmed [13]. Jedná se o různé adaptace procesu, při kterém probíhá elektrochemické leptání kovového drátu. Z materiálů používaných v STM (Pt/Ir [8, 10], Au, W) je pro nanomanipulaci vhodný wolfram.

Proces probíhá v roztoku vhodného rozpouštědla (pro wolfram je to NaOH). Kovová část (drátek) je jednou elektrodou, druhou je leptací mřížka, která je zpravidla celá ponořena do roztoku a obklopuje hrot, případně se nachází pod hrotem.<sup>6</sup> Jsou možná i jiná uspořádání, např. leptání hrotu „naležato“ [10], případně leptání v bláně tvořené roztokem v kruhové elektrodě – mřížce [6].

Kromě posledně zmíněného postupu leptání v bláně se často využívá efektu, který nastává u hladiny v místě, kde je ponořen drátek. Schéma 2.14 ilustruje, jak oxid wolframu, který je těžší než čistý leptací roztok, klesá podél hrotu. Tím je nasáván čerstvý leptající roztok podél hladiny ke hrotu. Leptání tak neprobíhá podél celé ponořené části rovnoměrně a vy-leptává se charakteristický tvar hrotu.



Obrázek 2.14: Schéma elektrochemického leptání kovového hrotu.

<sup>5</sup>Nároky na špičatost hrotů pro nanomanipulaci nejsou tak vysoké, jako u STM, naopak jsou vhodnější třeba i tupější hroty, které ale snesou přímý kontakt s objekty.

<sup>6</sup>Geometrie leptací cívky ovlivňuje podstatně výsledný tvar hrotu.

# Kapitola 3

## Cíle práce

- Otestovat možnosti elektronové litografie na aparatuře Katedry fyziky povrchů a plazmatu – stanovit vhodné parametry nastavení přístroje.
- Vytvořit pomocí elektronové litografie modelovou kovovou strukturu.
- Otestovat možnosti nanomanipulace v řádkovacím elektronovém mikroskopu, zvláště pak možnost měřit vodivostní vlastnosti submikronových objektů (např. vytvořených elektronovou litografií).

# Kapitola 4

## Experiment

### 4.1 Aparatura

**Elektronový mikroskop** Experiment probíhal na mikroskopu Tescan MIRA\ LMH. Zdrojem elektronů je horká Schotkyho katoda pracující na teplotě 1800 K, která je umístěna v samostatné komoře při tlaku  $10^{-8}$  Pa. Měření probíhají v komoře čerpané na tlak  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa a nižší.

Energii primárních elektronů lze spojitě měnit od 500 eV do 30 keV. Kromě detektorů sekundárních elektronů (SE) a zpětně rozptýlených elektronů (BSE) lze využít detektor pro měření spektra rentgenového záření EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) od firmy Bruker.

**Elektronová litografie v SEM** Elektronový mikroskop MIRA\ poskytuje možnost provádět přímo skenovacím svazkem expozici pro elektronovou litografii pomocí modulu *Draw beam* (také od firmy Tescan). Modul umožňuje vykreslovat objekty v režimu *single point* (bod po bodu). Zadání objektů je možné jak vektorově (jednotlivé prvky jsou ale vykresleny bodově), tak bitmapou (přímé udání pixelů).

Software umožňuje přesně nastavit všechny podstatné parametry ozařování: *Dose* (dávku) v  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , *Overlap* (nebo také *beam step size*, tj. krok, o který se paprsek posune po expozici jednoho pixelu) v násobcích průměru svazku (*spot size*) v rozsahu 1 – 100<sup>1</sup>, *Probe current* (absorbovaný proud). Všechny tři parametry slouží k výpočtu doby, po které se paprsek přesune na

---

<sup>1</sup>Při typickém průměru svazku při energii 30 keV do 3 nm lze tedy postupovat až o stovky nanometrů.

další pixel. Výpočet vychází ze vzorce 2.7. Další možností je také rozložit expozici do více dílčích kroků – průchodů svazku přes jednotlivé pixely. Nastavení poskytuje možnost mezi vykreslováním jednotlivých objektů (případně mezi jednotlivými dílčími expozicemi) vykreslování po určitou dobu zdržet.

Ukázka uživatelského rozhraní je vidět na obrázku B.1 v příloze B. Modul Draw Beam.

Jako rezist byla použita dodaná hotová vrstva PMMA o tloušťce 110 nm na křemíkovém waferu.

Depozice funkčních vrstev byla provedena na pracovišti Skupiny tenkých vrstev na Katedře fyziky povrchů a plazmatu. Jednalo se o napařování vrstev mědi, zlata a chromu.

**Nanomanipulátor** Do komory mikroskopu byly instalovány nanomanipulátory od firmy SmarAct GmbH. Jednalo se o systém *7D – Manipulator* (obr. 4.1). Vzorek je na něm uložen na otočném stolku SR1207 a manipulace může probíhat prostřednictvím dvou ramen, z nichž každým je pohybováno třemi lineárními motory řady SL07 (1×SL0715 2×SL0720). Na jedno rameno je možné umístit mikro-uchopovač (také od firmy SmarAct).

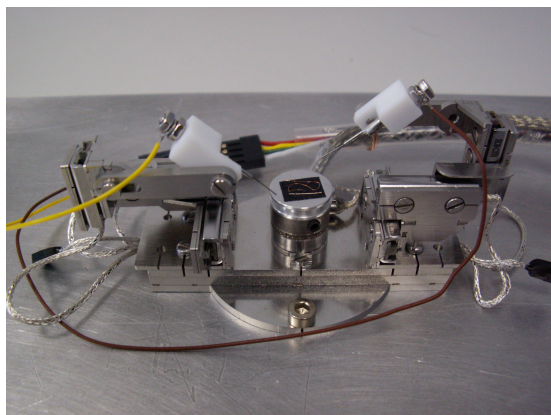
Aby bylo nanomanipulátorem možné měřit vodivost, byla ramena opatřena nevodivými teflonovými držáky, na které je možné připojit vodiče izolované od kostry. Hroty se umísťují jednoduše zasunutím do nerezové trubičky, která je připevněna k teflonovým držákům. Hroty byly vyrobeny elektrochemickým leptáním.

Vodivost byla měřena (pouze orientačně) běžným digitálním ohmmetrem.

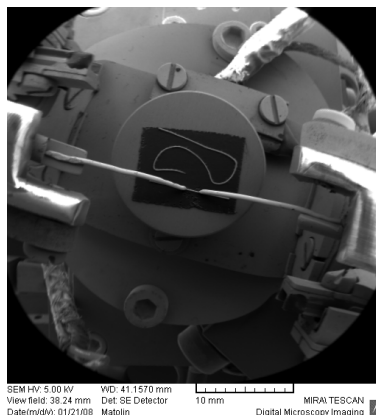
## 4.2 Litografický proces a jeho výsledky

**Rezist** Litografie byla provedena v řádkovacím elektronovém mikroskopu na vzorku s rezistem PMMA (molární hmotnost cca 950 K) o tloušťce 110 nm. Rezist byl nanesen na křemíkovém waferu.

Ozařováno bylo postupně několik vzorků, každý na třech až sedmi místech – ve čtvercových oblastech  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Bylo testováno vytváření rezistové masky jak na plošných objektech, tak i na liniích (pouze jedna řádka pixelů). Byl testován vliv ozáření na rezist pro různé dávky, pro různé velikosti kroku



(a) Fotografie upravených nanomanipulátorů.



(b) SEM snímek systému s testovacími hroty.

Obrázek 4.1: Snímky systému nanomanipulátorů.

paprsku, pro vícenásobnou dílčí expozici. Zkoumáno bylo i vyvolání sérií linií, které byly vykresleny těsně vedle sebe.

**Expozice a vyvolání** Dle doporučení dodavatele rezistu byly pro plošné objekty užívány expoziční dávky v řádu stovek  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , pro linie je třeba větších dávek, a to od  $2000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  výše. Konkrétně byly testovány hodnoty v rozsahu:

*plošné objekty* 100 – 1000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  
*linie* 1000 – 10 000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Krok paprsku byl testován v plném rozsahu přístroje, tj. přibližně v rozmezí 2 – 250 nm.

Energie elektronů byla vždy použita shodně 30 keV. Fokuse svazku byla v rozmezí 2 – 3 nm.

Vyvolání proběhlo v roztoku IPA : voda – 93 : 7. Vzorek byl zakápnut roztokem na dobu 30 s, poté byl přikápnut čerstvý roztok a po dalších 30 s byl alkohol odstraněn (odfoukán).

Po vyvolání je možné v elektronovém mikroskopu zkontrolovat mezi-výsledek litografického procesu. Aby nedošlo k vytvoření sesíťování PMMA, který by tak reagoval jako negativní rezist, bylo nutné provést kontrolu při nízké energii primárních elektronů 3 – 5 keV. Při kontrole je částečně vidět, zda byla expozice (v souvislosti s ostatními parametry) dostatečná, tzn.

jestli prosvítá v místě odvyvolaného rezistu křemíkový wafer. Dobrá viditelnost a ostrost vyvolaných objektů však ještě nezaručuje stejný výsledek po finálním lift-offu.

Obrázek 4.2 zobrazuje několik linií různými expozičními. Je zřetelně vidět, jak jsou čáry jasnější (tj. rezist se lépe odleptal) s rostoucí expoziční. Overlap je pro všechny čáry stejný: 2 – svazek skáče mezi pixely o dvojnásobek průměru svazku.

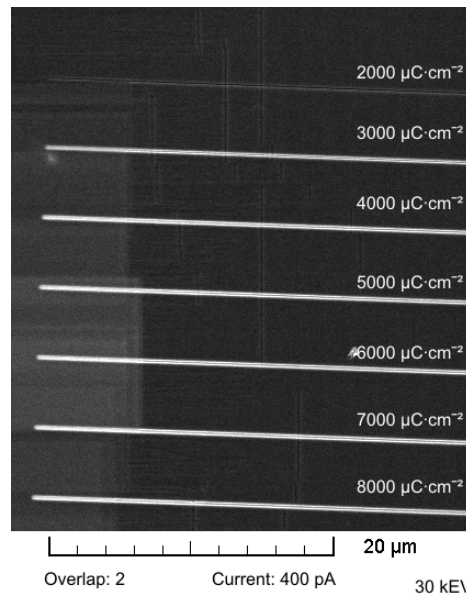
Šířku čáry, která se vyvolá, neovlivňuje pouze délka expozice, ale i rozdělení dávky, tedy jak dlouho setrvává paprsek na jednom pixelu ( $t_{dwell}$ ) – to lze přímo ovlivnit nastavením overlapu. Obecně platí, že čára je širší a sytější, pokud je osvětleno méně pixelů, ale každý po delší čas. Při příliš velkých krocích hrozí, že expozice rezistu v okolí dopadajícího svazku je silně nehomogenní a že uprostřed se přehřátý rezist sesítuje. Místo jedolité čáry tak vzniká korálkovitá struktura.

Podoby čar pro různé hodnoty overlapu ilustruje obrázek 4.3.

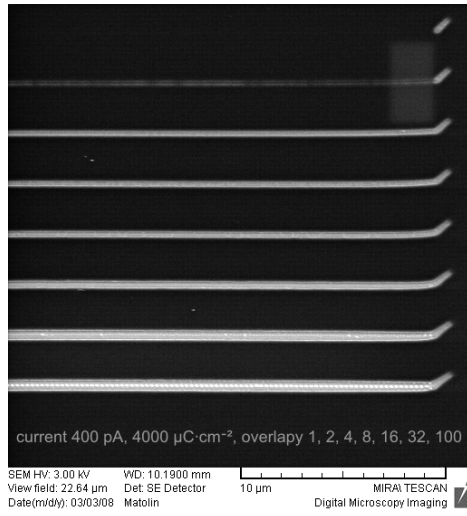
Závislost kvality vyvolání plošných objektů na expoziční je zobrazena na obrázku 4.4(a). V tomto případě se jednalo o kruhy s expozičními od 300 do 700  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Stejně jako u čar vyšší dávka způsobí lepší vykreslení objektu – vyvolání až na křemíkový substrát. Závislost na overlapu (také na obrázku 4.4(a)) je v rozmezí 10 – 50 rozdílná než u linií. Pro vyšší overlapu byly dostatečně exponovány pouze vnitřní části plošek.

Při příliš velké expoziční dochází vlivem proximity efektu a přehřátí rezistu k vyvolání oblastí, které se tvarem značně liší od oblastí, které přímo ozařoval svazek. Na obrázku 4.4(b) jsou vidět objekty, které byly vykreslovány jako čtverce. Navíc v třetí řadě „čtverců“ je zřetelný jistý posuv vyvolané oblasti. Drift nastal u objektů, které byly vykreslovány režimem dílčích expoziční (5  $\times$  až 25  $\times$ ).

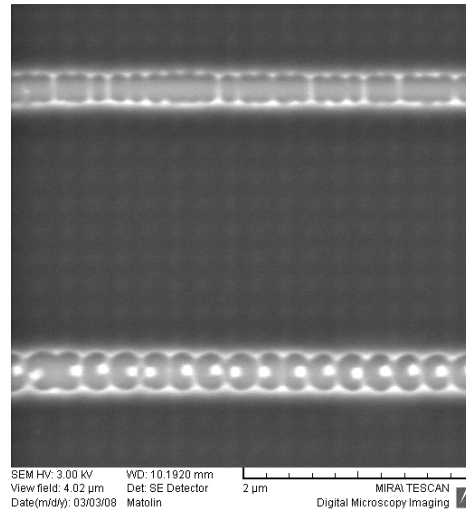
Ukázalo se, že mimo velikost dávky ovlivňuje tvar vyvolané oblasti i veli-



Obrázek 4.2: SEM snímek vyvolaného rezistu. Linie s různou dávkou ozařování.

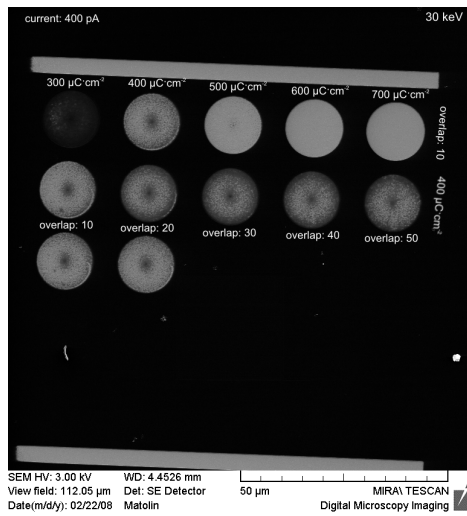


(a) Overlap shora: 1, 2, 4, 8, 16, 32, 100

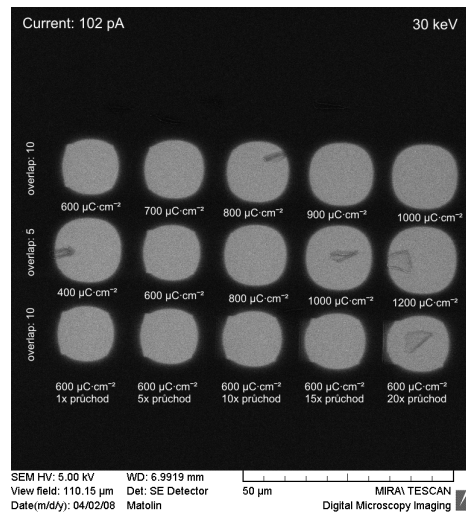


(b) Detail. Overlap 80 a 100

Obrázek 4.3: SEM snímek korálkovité struktury, které vzniknou v rezistu po vyvolání při příliš velikém overlapu.



(a) Závislost kvality vyvolání struktury pro kruhy s různými expozičními hodnotami a velikostmi overlapu.



(b) Ukázka deformace vykreslovaného tvaru (čtverce) při příliš vysoké expoziční hodnotě.

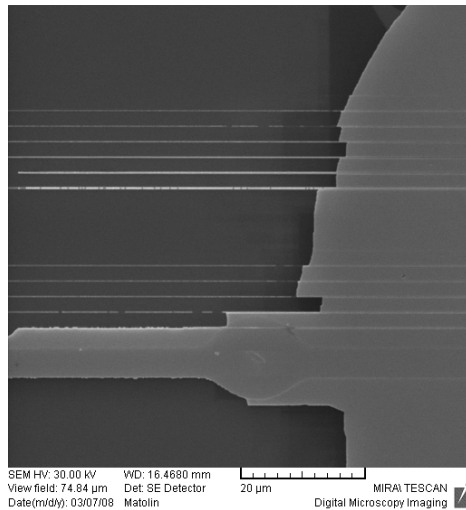
Obrázek 4.4: SEM snímek vyvolaného rezistu.

kost proudu. I když je dávka stejná, vyšší proudy způsobují pravděpodobně přehřátí rezistu. Možné je i větší rozptylování svazku v materiálu vrstvy v důsledku jejího nabíjení.

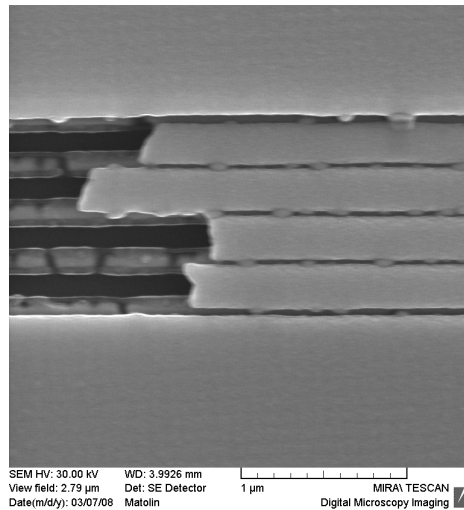
Další defekty obrazu, ke kterým může v důsledku chybně nastavených parametrů dojít jsou popsány v dodatku A Defekty litografického obrazu.

**Depozice kovové vrstvy a lift-off** Byly provedeny depozice tří různých kovů na rezistové polotovary. Napařována byla vrstva mědi (cca 150 nm), napařovány byly vrstvy zlata (asi 50 nm) a chromu (přibližně 100 nm).

Pro lift-off bylo použito roztoku dimethylchloridu. V acetonu se dosahovalo obdobných výsledků, ale působil rychleji. Proto byl dále používán aceton. Vyrovnaných výsledků se dosáhlo postupem, kdy byl vzorek ponechán v čistém acetonu po dobu 8 minut a poté umístěn na 1 až 3 minuty do ultrazvukové pračky.



(a) Čáry s různou expozicí. Rozpouštědlo nerozpustilo všechny rezist mezi čarami.



(b) Detail série pěti čar. Nad i pod sérií zůstala vrstva rezistu a mědi. Stejně tak mezi čarami.

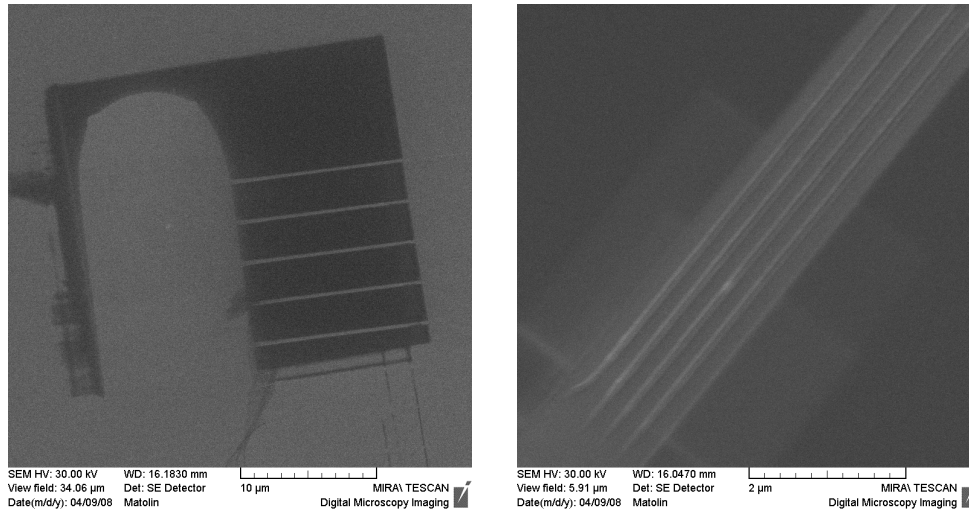
Obrázek 4.5: SEM snímek výsledku litografického procesu. Vrstva mědi s rezistem nebyla při lift-offu zcela odstraněna.

Ani v jednom z pokusů nedošlo k bezchybnému lift-offu vrstvy kovu na nevyvolaných částech.

V případě zlata byla pravděpodobně kvůli nízké adhezi vrstva umyta zcela. A to i v místech, kde kontrola po vyvolání (při 3 keV) ukázala správný



výsledek. Místo zlatých struktur byly v SEM pozorovány pouze „stíny“ struktur (obrázek 4.6). A to pouze v oblastech, kde byla po vyvolání provedena kontrola v SEM.



(a) Zřetelně je vidět oblast, která byla ovlivněna prohlížením při nízké energii po vyvolání.

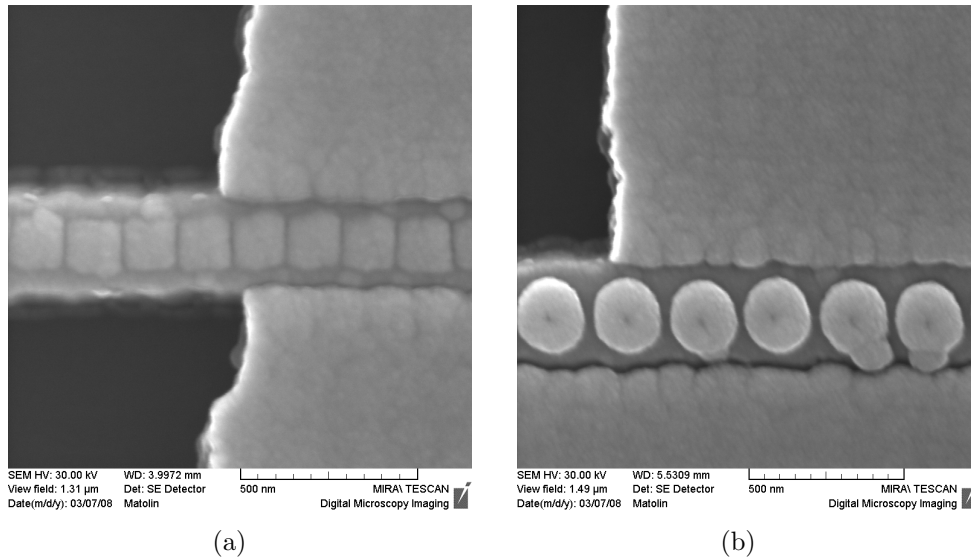
(b) Detail série čar.

Obrázek 4.6: SEM snímek struktur na křemíkovém waferu poté, co byla chybně smyta celá deponovaná zlatá vrstva.

Vyšší adhezi vykazaly vrstvy mědi a chromu. Měděná vrstva (která byla odstraňována dimetylchloridem) dokonce zůstala na mnoha místech neporušena 4.5. Na vzorku zůstaly oblasti s Cu na rezistové vrstvě, i když by měly být smyty. Zajímavě se chovala vrstva na čarách, které byly vykresleny s velkým overlapem, což je vidět na detailech 4.7(a) a 4.7(b).

Nejllepšího výsledku bylo dosaženo u chromové vrstvy, kde se umyly téměř všechny části, které nebyly exponované. Vrstva chromu dobře držela, pro precizní odstranění byla ponechána v ultrazvukové pračce delší dobu (3 minuty). Oblasti s chromovými strukturami (vykreslené ve čtvercích  $100 \times 100 \mu\text{m}$ ) se v průběhu praní v ultrazvuku objevily jako lesklé body, bylo tak možné odhadnout vhodnou dobu stripování.

Stejně jako u mědi nebyly okraje objektů ideálně rovné. To je způsobeno pravděpodobně neideálním profilem struktur po vyvolání. Stěny vyleptaného rezistu by měly být kolmé, případně by měly vytvořit převis nad substrátem. Z detailu 4.8(a) se však spíše zdá, že reliéf je opačný – v rezistu se vytvořil



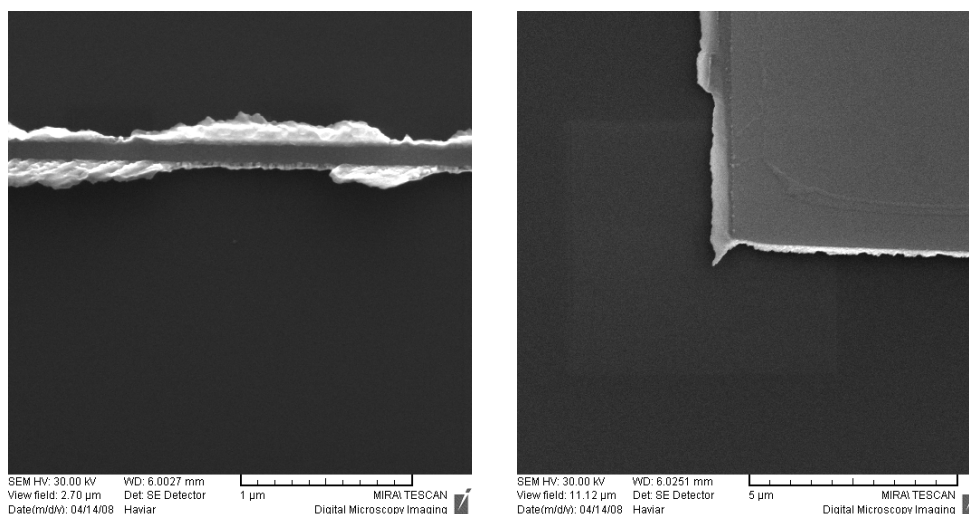
Obrázek 4.7: SEM snímek výsledku litografického procesu. Čáry vykreslené s příliš velkým overlapem, kde pravděpodobně došlo k sesíťování v rezistu a vytvořila se tak korálkovitá struktura.

po vyvolání žlábek se šikmými stěnami. Při stripování pak došlo k nerovnoměrnému odtrhávání vrstvy kovu. Profil rezistových struktur je přímo závislý na dávce ozařování, tzn. některé struktury byly vytvořeny mnohem čistěji. Detail 4.8(b) ukazuje okraj vytvořené plošky (čtverce  $10 \times 10 \mu\text{m}$ ), jejíž okraj se jeví mít správný sklon.

Ukázalo se také, že kontrola (byť nízkoenergetickými elektrony) ovlivňuje výsledek. V oblastech, které byly doexponovány při kontrole, byly vytvořené čáry (čili chromové drátky) ostře přerušeny, zatímco ostatní čáry (které nebyly poškozeny kontrolou) měly oblé konce. Viz detail 4.9. Je možné, že kontrola vede k difúzi polymeru, který tak může vytvořit tenkou vrstvu v místech, kde vyvolání rezist odstranilo. To následně způsobí odstranění vrstvy kovu v těchto místech při lift-offu.

Stejně jako u mědi, v některých místech nedošlo k úplnému odstranění rezistu s chromovou vrstvou, jak je vidět na obrázku 4.10. Toto může být důsledek neideálního sklonu stěn rezistu po vyvolání. Místo děr se svislými stěnami se v rezistu vytvoří žlábků, které po depozici vrstvy kovu vytvoří strukturu, pod kterou se při lift-offu rozpouštědlo nedostane.

Ze snímků výsledných chromových struktur vychází, že pro lineární útva-



(a) Okraje chromového drátku jsou po-trhány pravděpodobně v důsledku nevhodného sklonu reliéfu vyvolaného rezistu.

(b) Okraj chromové plošky je přímější. Expozice byla ideálnější pro reliéf vyvolaného rezistu.

Obrázek 4.8: SEM snímek okrajů chromových struktur po stripování.

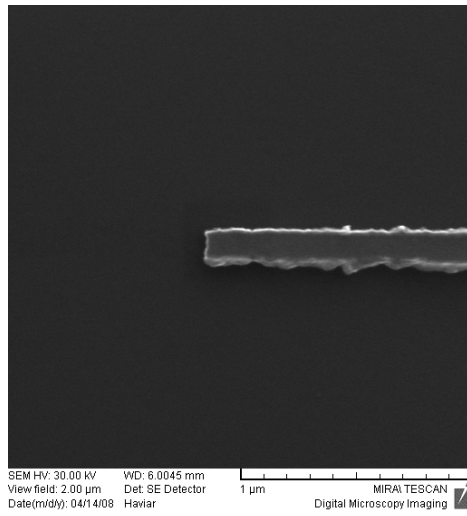
ry – nanodráty – je vhodné používat co nejmenších hodnot overlapu (tj. 1 – 2). Dobré výsledky jsou pro daný rezist PMMA o tloušťce 110 nm dávky mezi 5000 a 7000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Příklad dobře připravené plošné struktury je na obrázku 4.11(a). Na-proti tomu obrázek 4.11(b) ukazuje strukturu, která vznikla ozařováním čtverce  $10 \times 10 \mu\text{m}$  vlivem příliš vysoké dávky. Vhodnými hodnotami pro vytvoření plošné struktury se ukázaly expoziční dávka 300 – 400  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  a overlap 2 až 4.

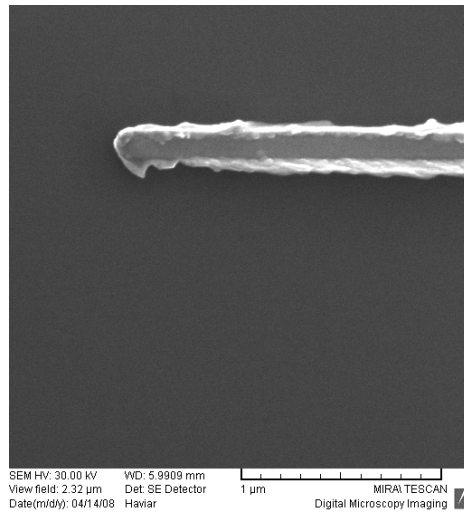
Pro expozici je vhodné používat relativně nižších proudů, tj. asi 100 pA.

Pozorování řádkovacím elektronovým mikroskopem v módu sekundárních elektronů bylo doplněno analýzou EDX. Obrázek 4.12 ukazuje analýzu jednoho z nanodrátů. Obrázek 4.13 ukazuje, že korálkovité struktury vytvořené přexponovaným rezistem, byly také pokryty mědí (stejně jako ostatní měděné nanodráty).

V dodatku C je uveden kompletní vzorový postup elektronové litografie s vhodnými parametry.

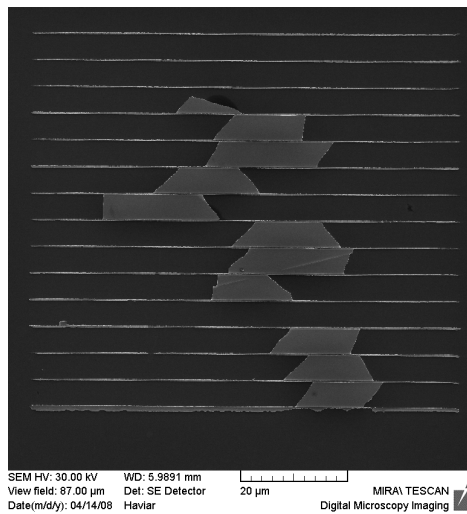


(a) Je zřetelně vidět místo, kde došlo k doexponování rezistu – ostré přerušení drátu.

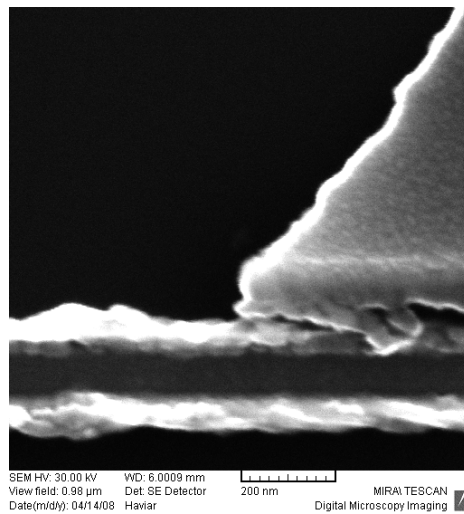


(b) Drátek je nepřerušen, je oble zakončen.

Obrázek 4.9: SEM snímek chromových submikronových drátů.

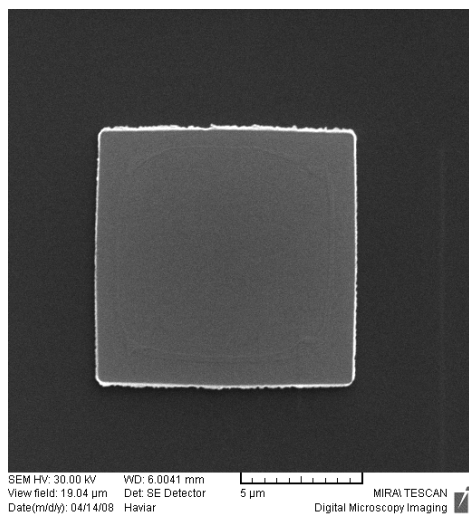


(a)

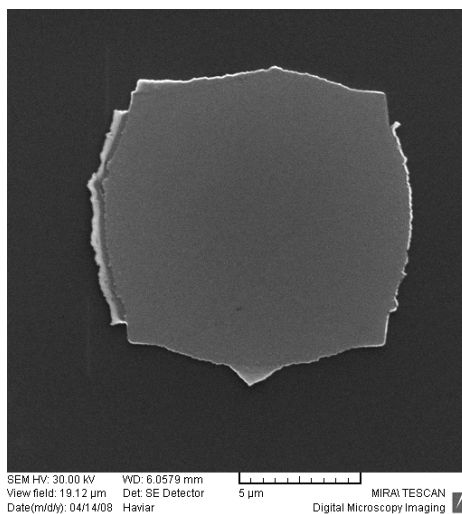


(b) Detail.

Obrázek 4.10: SEM snímek chromových submikronových drátů, v oblastech mezi dráty někdy nedošlo k odstranění rezistu s vrstvou chromu.

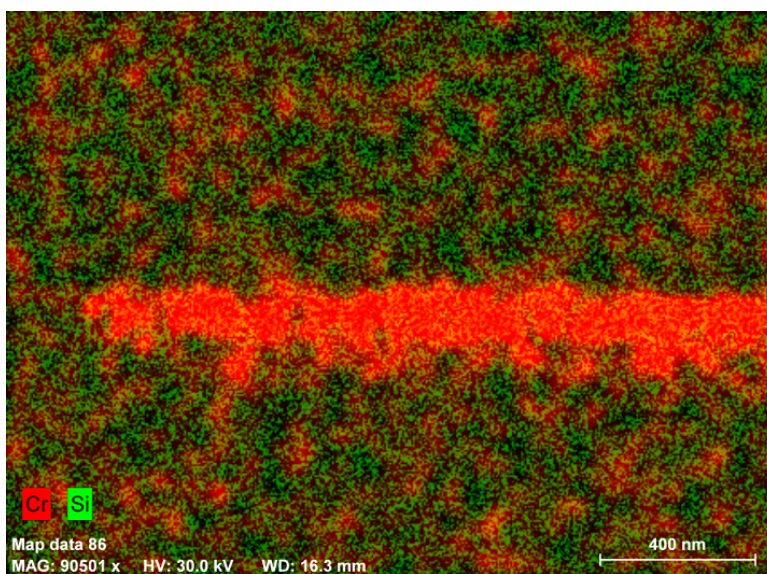


(a) Výsledná struktura pro dávku  $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a overlap 2.

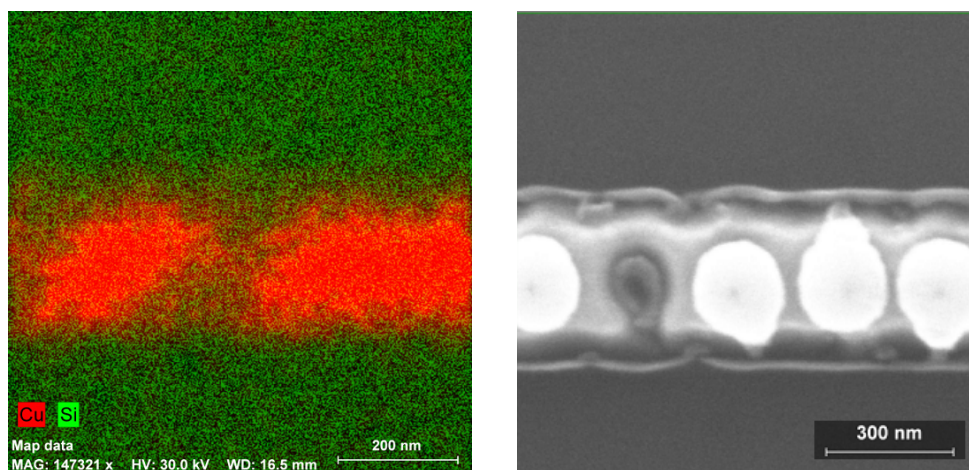


(b) Výsledná struktura pro dávku  $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a overlap 2.

Obrázek 4.11: SEM snímek oblastí, které byly ozařovány jako čtverce  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Při větší dávce, dochází k vyvolání zdeformovaného tvaru.



Obrázek 4.12: EDX analýza chromového nanodrátu vytvořeného elektronovou litografií.



(a) EDX.

(b) SEM – SE detektor

Obrázek 4.13: EDX analýza korálkovité struktury na přeexponovaném rezistu po depozici měděné vrstvy.

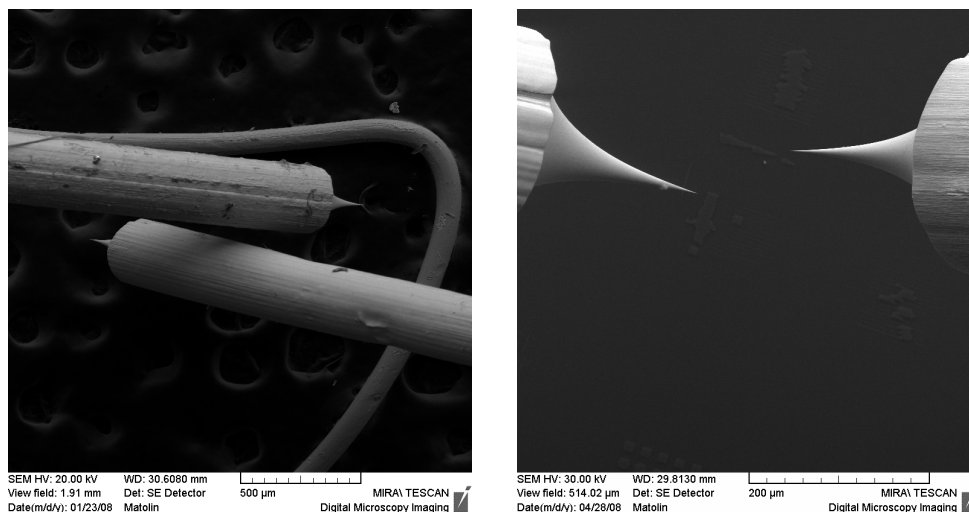
### 4.3 Nanomanipulace

Na strukturách vytvořených litografií byly vyzkoušeny možnosti instalovaných nanomanipulátorů.

Jako manipulační nástroje byly užity hroty leptané z wolframového drátu o průměru 0,2 mm. Elektrochemické leptání probíhalo v roztoku NaOH. Postup přípravy vycházel z návodu Mgr. Martina Setvína. Postup je primárně určen pro přípravu hrotů pro tunelovou skenovací mikroskopii na oddělení pracovní Skupiny tenkých vrstev na Katedře fyziky povrchů a plazmatu.

Protože kvalita (ostrost, bezvadnost) hrotů potřebných pro nanomanipulaci nemusí být tak vysoká jako pro tunelovou mikroskopii, bylo možné leptací proces zjednodušit. Například je vhodné zkrátit doby očišťování drátu a začišťování neostrých konců v zájmu zachování dostatečné tuhosti drátu pro pozdější manipulaci (instalace do nanomanipulátorů). Pro nanomanipulaci je možné použít i hroty s drobnými defekty, které nejsou podstatné pro toto použití a které by již byly nevhodné pro tunelovou mikroskopii.

Cílem testu bylo uskutečnit kvalitativní měření na kovových nanodrátech (s průměrem okolo 200 nm). Kovové struktury slouží jako modelové systémy, na kterých bylo třeba ověřit možnosti zařízení. Cílem je umožnit měření vo-



(a) Hroty nad cvičným měděným drátkem. (b) Detail hrotů nad strukturami chromu vytvořených EBL.

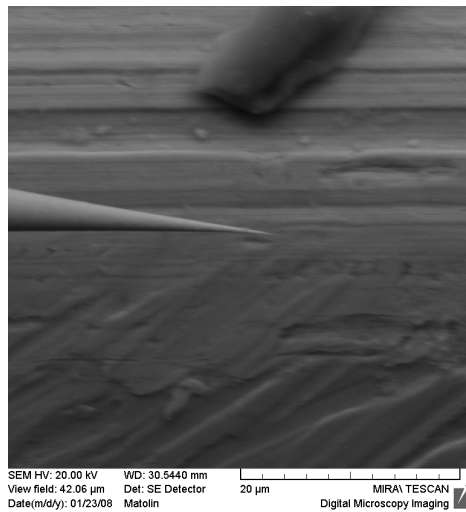
Obrázek 4.14: SEM snímky wolframových hrotů nad vzorky.

divosti definované vyrobených submikronových struktur z oxidických materiálů.

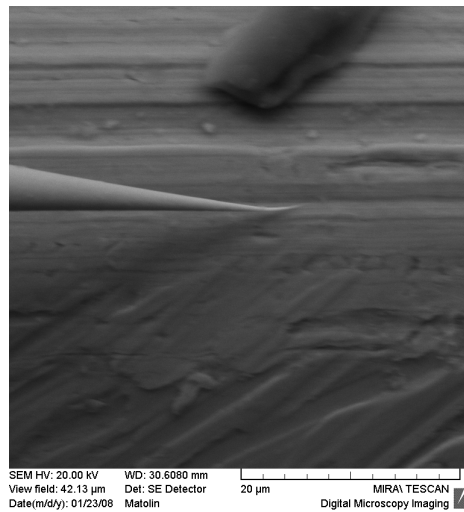
Detaily hrotů nad vzorky jsou v obrázku 4.14.

Jemnost posunu v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku se ukázala jako dostačující pro navedení špičky hrotu na modelové nanodráty. Při dostatečném zvětšení je možné špičku směřovat nad drát. Obtížnější je však pouze ze záběrů SEM určit, kdy se hrot při přibližování dotknul povrchu. Při prvním kontaktu to lze poznat podle ohýbání špičky, jak ilustruje obrázek 4.15.

Problémem je, že při příliš velkém kroku přibližování může dojít k ohnutí špičky směrem od povrchu (obrázek 4.16) a hrot se opírá o vzorek v jiném místě třeba i mimo zorné pole mikroskopu, které je zaměřeno na špičku hrotu. V SEM se obtížně odhaduje hloubka, ve které se nachází konec hrotu. Změna polohy špičky se dá odhadovat pouze přibližně podle změny pracovní vzdálenosti čočky, při které se jeví obraz ostrý. To, že se hrot dotýká waferu ohybem a ne svým koncem ilustrují obrázky 4.16(a) a 4.16(b), na kterých jsou vidět oblasti, kudy byl hrot tažen po povrchu. V místech pod ohybem hrotu došlo k setření chromových nanodrátů.

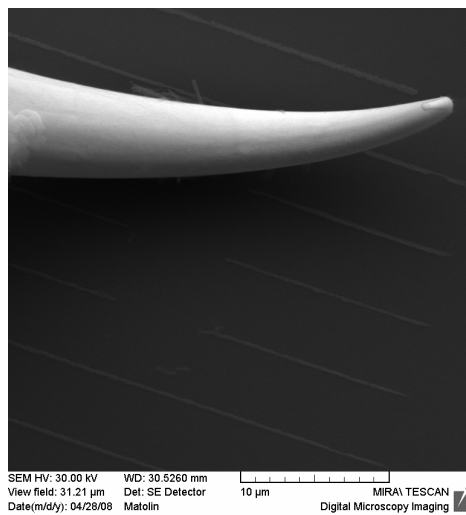


(a) Žádný kontakt.

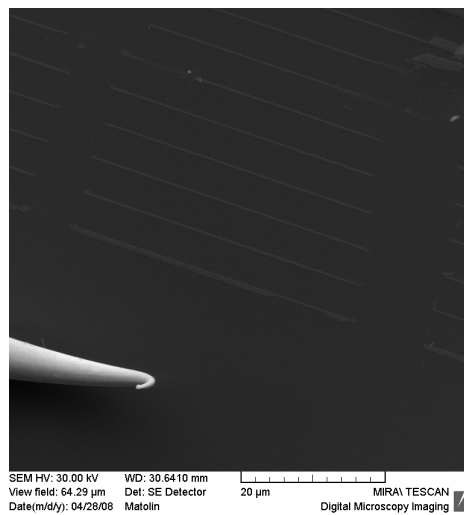


(b) Špička se ohýbá o povrch.

Obrázek 4.15: SEM snímek přibližování špičky hrotu k povrchu měděného drátku.



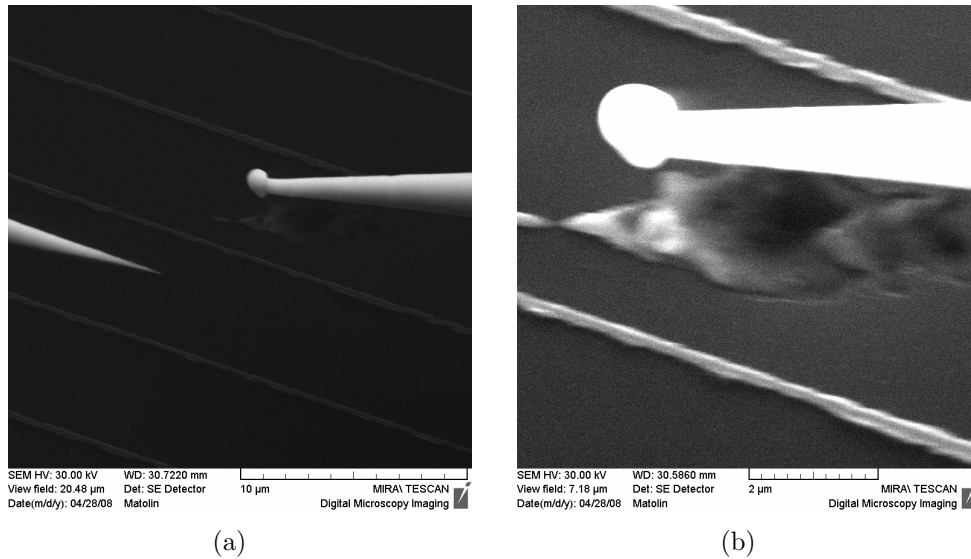
(a) Špička se při ohýbání vzdaluje od povrchu.



(b) V místě ohybu se hrot dotýká povrchu – stírá chromové nanodráty.

Obrázek 4.16: SEM detail špičky wolframového hrotu nad chromovými nanodráty.





Obrázek 4.17: Snímky utavené špičky wolframového hrotu při použití příliš vysokého napětí (cca 5 V). Křemíkový povrch je rovněž poškozen.

Pokud je vzorek uzemněn, případě je připojen již k jednomu hrotu, lze další hroty přibližovat k povrchu a sledovat zároveň vodivost mezi oběma hroty. Kontakt (druhého) hrotu tak zjistíme dříve.

Při přibližování se však nesmí použít příliš vysokého napětí mezi hroty, které může způsobit utavení špičky, deformaci struktur na povrchu vzorku, případně samotného waferu; toto ilustruje obrázek 4.17.

Kontaktovat nanodrát hroty přímo na dvou místech se tak jeví jako obtížný úkol. Pro měření budou spíše praktičtější struktury složené z větších kontaktů, do kterých se bude moci i silněji opřít tupější hrot. Kontakty pak budou propojeny sledovanými nano/mikrostrukturami. Případně je možné vytvořit i struktury s makroskopickými ploškami, které by bylo možno kontaktovat i „na vzduchu“ například v optickém mikroskopu.

# Kapitola 5

## Závěr

V průběhu experimentu byly otestovány možnosti elektronové litografie v řádkovacím elektronovém mikroskopu. Bylo zjištěno vhodné nastavení přístroje pro vytváření struktur v rezistu PMMA.

Napařováním chromové vrstvy byly vytvořeny modelové struktury. Jednalo se o plošky s rozměry od jednotek mikrometrů a o nanodráty s příčnými průměry pod 200 nm.

Na modelových strukturách byly zkoušeny možnosti nanomanipulátorů s leptanými wolframovými hroty. Byla tak získána metodika přibližování hrotu k povrchu vzorku a podařilo se kontaktovat kovový nanodrát na dvou místech, i když měření vodivosti bylo pouze kvalitativní (je kontakt / není kontakt).

Poznatky budou na pracovišti dále uplatněny při vytváření jednodimenzionálních struktur z oxidů kovů, které bude možno nakontaktovat a měřit tak jejich charakteristiky.

# Literatura

- [1] BHUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology. Springer, 2007. 1916 p. ISBN 978-3-540-29855-7. Part A, Chapter 7.1, Basic Microfabrication Techniques, p. 199-205
- [2] BHUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology. Springer, 2007. 1916 p. ISBN 978-3-540-29855-7. Part A, Chapter 8.1, Emerging Nanopatterning Methods, p. 243
- [3] CHRISTINA, M. et al. Nanolithography on thin layers of PMMA using atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 2005, vol. 16, p. 1016–1022.
- [4] HASEGAWA, S. et al. Surface-State Bands on Silicon –Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag Surface Superstructure–. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 39, p. 3815-3822
- [5] HERNANDEZ-RAMIREZ, F. et al. Portable microsensors based on individual SnO<sub>2</sub> nanowires. *Nanotechnology*, 2007, vol. 18, i. 49
- [6] KLEIN, M.; SCHWITZGEBEL, G. An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunnelling microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, vol. 68, i. 8, p. 3099-3103
- [7] LEE, J. C.; LEE, B. H. The Versatile Application for In-situ Liftout TEM Sample Preparation by Micromanipulator and Nanomotor [online]. [cit. 2008-05-06]. Dostupné z <http://www.nanotechnik.com/fileadmin/public/publications/9447-2.pdf>
- [8] LIBIOULLE, L.; HOUBION, Y.; GILLES, J.-M. Very sharp platinum tips for scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, vol. 66, i. 1, p. 97-100

- [9] LIDDLE, J. A.; GALLATIN, G. M.; OCOLA, L. E. Resist Requirements and Limitations for Nanoscale Electron-Beam Patterning. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, vol. 739, i. 19, p. 19-30
- [10] LINDAHL, J.; TAKANEN, T.; MONTELIUS, L. Easy and reproducible method for making sharp tips of Pt/Ir. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1998, vol. 16, i. 6, p. 3077-3081
- [11] MATĚJKA, F. Ústav přístrojové techniky AV ČR. *Elektronová litografie. Teoretické základy a rezistový proces* [osobní sdělení – prezentace]. 2008
- [12] MCCORD, M. A.; ROOKS, M. J. *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, Volume 1: Microlithography* [online]. Poslední revize 5. 4. 2008, [cit. 2008-05-12]. Dostupné z [http://www.cnf.cornell.edu/cnf\\_spietoc.html](http://www.cnf.cornell.edu/cnf_spietoc.html).
- [13] MELMED, A. J. The art and science and other aspects of making sharp tips. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1991, vol. 9, i. 2, p. 601-607
- [14] MULDER, J. J. L. An in-situ four-point probe method for the electrical characterization of beam induced depositions [online, pdf]. c2005, poslední revize 31. 10. 2005, [cit. 2007-11-26]. Dostupné z [http://www.nanotechnik.com/fileadmin/public/publications/in-situ\\_four-point-probe.pdf](http://www.nanotechnik.com/fileadmin/public/publications/in-situ_four-point-probe.pdf)
- [15] NAGASE, M. Nano-four-point-probe systems. *Research Activities in NTT Basic research Laboratories*, 2003, vol. 14, p. 20
- [16] REICHMANIS, E.; THOMPSON, L. F. Polymer Materials for Microlithography. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1987, vol. 17, p. 235-271
- [17] REICHMANIS, E.; NOVEMBRE, A. E. Lithographic resist materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1993, vol. 23, p. 11-43
- [18] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *www.matter.org.uk, Transmission Electron Microscopy, Electron scattering* [online applet]. Poslední revize 1. 1. 2007, [cit. 2008-05-03]. Dostupné z [http://www.matter.org.uk/tem/electron\\_scattering.htm](http://www.matter.org.uk/tem/electron_scattering.htm)

- [19] ZAILER, I. et al. Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures. *Semicond. Sci. Technol.*, 1996, vol. 11, p. 1235–1238
- [20] *Electron Beam Lithography System, Vistec EBPG5000* [online]. c2003, poslední revize 14. 7. 2007, [cit. 2008-05-12]. Dostupné z [http://cmi.epfl.ch/nanotools/VistecEBPG5000/VistecEBPG5000\\_introduction.html](http://cmi.epfl.ch/nanotools/VistecEBPG5000/VistecEBPG5000_introduction.html)
- [21] University of Washington; Nanotech User Facility *Electron Beam Lithography in PMMA* [online]. c2004, poslední revize: 12. 8. 2005, [cit. 2008-05-12]. Dostupné z <https://depts.washington.edu/ntuf/facility/training.php>
- [22] Dokumentace produktů firmy Capres A/S [online]. [cit. 2008-05-06]. Dostupné z <http://www.capres.com/Default.aspx?ID=25>
- [23] Dokumentace produktu firmy Femtotools GmbH [online]. [cit. 2008-05-11]. Dostupné z <http://www.femtotools.com/gripper.htm>
- [24] Dokumentace produktů firmy Kleindiek Nanotechnik [online]. [cit. 2008-05-07]. Dostupné z <http://www.nanotechnik.com/products.html>
- [25] Dokumentace Microchem Corp. (PMMA Rezist) [online]. Poslední revize 1. 1. 2008, [cit. 2008-05-04]. Dostupné z <http://www.microchem.com:80/products/pmma.htm>
- [26] Dokumentace produktu Nanomanipulator firmy Nascatec GmbH [online]. [cit. 2008-05-07]. Dostupné z <http://www.nascatec.de/english/index-1-nanomanipulator.html>
- [27] Dokumentace produktů firmy SmarAct GmbH [online]. [cit. 2007-10-16]. Dostupné z <http://www.smaract.de>

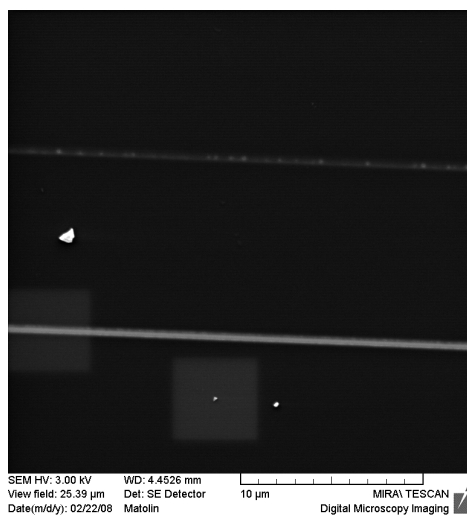
# Seznam zkratek

4PP	Four-point probing	čtyřbodové měření (vodivosti)
BSE	Backscattered electrons	(detektor) zpětně rozptýlených elektronů
CVD	Chemical vapor deposition	chemické napařování
EBL	Electron beam lithography	elektronová litografie
EDX	Energy-dispersive X-Ray spectroscopy	energieově disperzní rentgenovská spektroskopie
FIB	Focused Ion Beam	system operující s fokusovaným svazkem iontů
IPA	isopropylalkohol	
LPCVD	Low-pressure chemical vapor deposition	nízkotlaké chemické napařování
MIKB		methylisobutylketon
NMP		N-methyl pyrrolidinon
PECVD	Plasma-enhanced chemical vapor deposition	plazmové chemické napařování
PMMA		polymethylmethakrylát
SE	Secondary electrons	(detektor) sekundárních elektronů
SEM	Scanning electron microscope	Řádkovací elektronový mikroskop
STM	Scanning tunnel microscopy	Řádkovací tunelová mikroskopie
UV	Ultra violet	Ultra-fialové záření
ZEP		kopolymer chlormethakrylátu a methylstyrenu

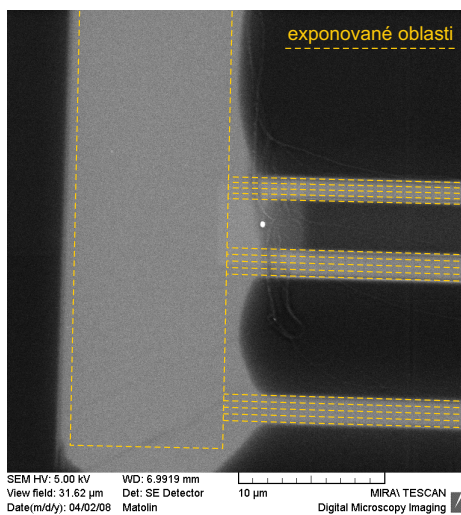
# Dodatek A

## Defekty litografického obrazu

Nevhodně zvolené parametry litografického postupu nebo jeho chybné provedení může vést k defektům struktur, které byly litografií vytvářeny. Dále jsou zobrazeny obrázky z řádkovacího elektronového mikroskopu, které ilustrují některé z problémů, které mohou vzniknout:

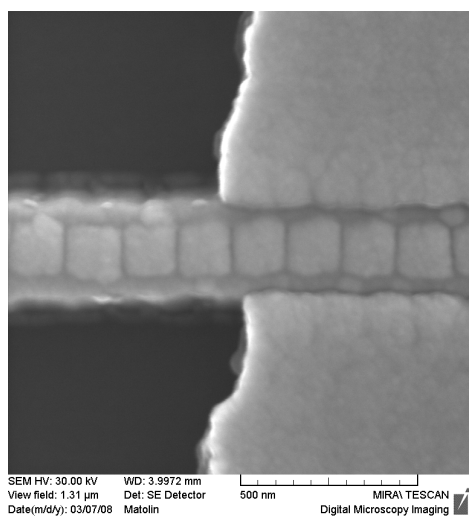


(a) Příliš *malá dávka* ozáření může způsobit nevyvolání vykreslené oblasti, případně je vyvolaná struktura nehomogenní.

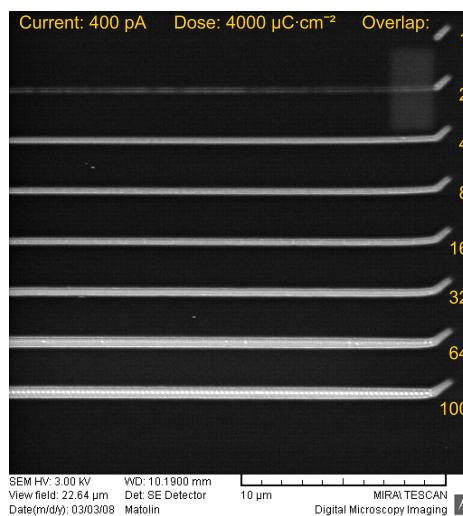


(b) *Velká dávka* naopak způsobuje vyvolání i oblastí, které nebyly přímo ozařovány.

Obrázek A.1: Nevhodná dávka ozařování.



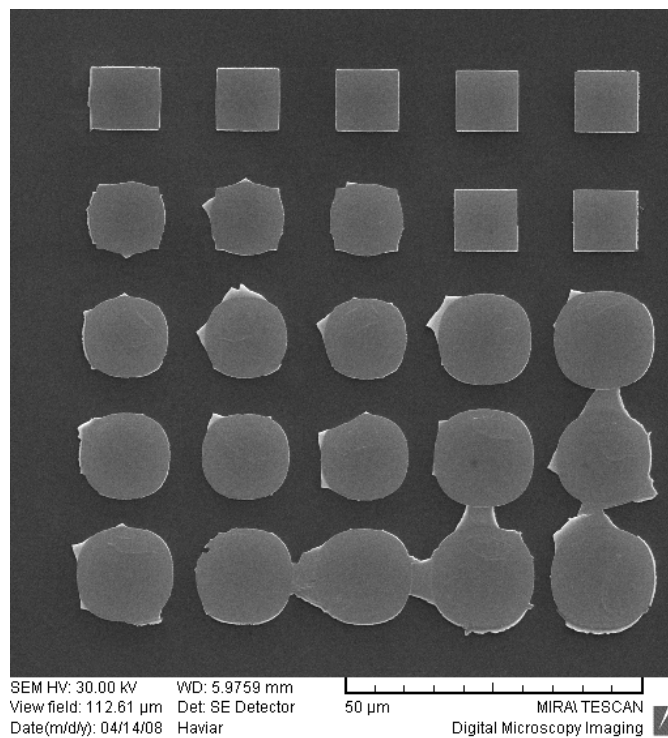
(a) Příliš *vysoká hodnota overlapu* způsobuje při vykreslování linií vytvoření koráلكové struktury.



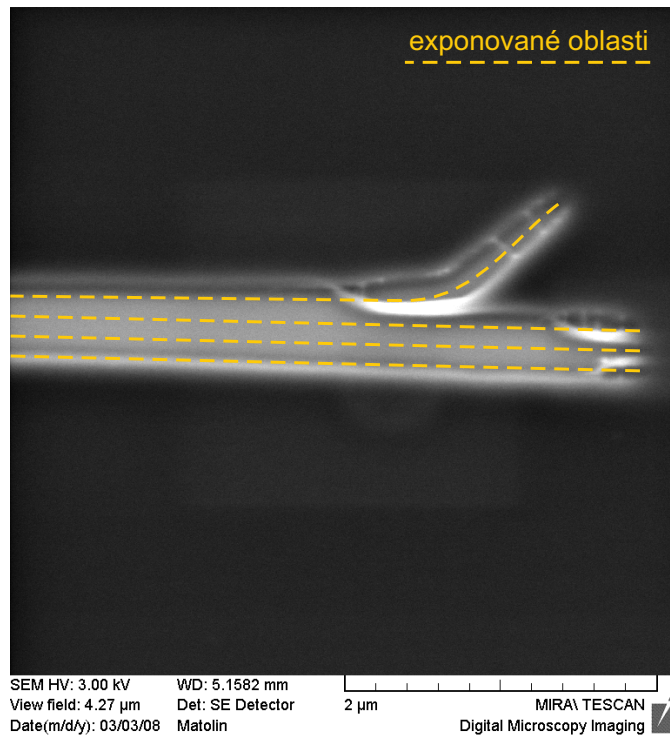
(b) Při vykreslování linií je nutné při použití *malých hodnot overlapu* používat vyšší dávky ozáření.

Obrázek A.2: Nevhodně zvolený overlap.

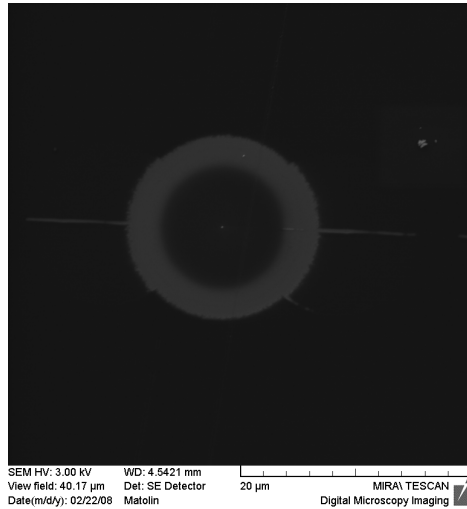




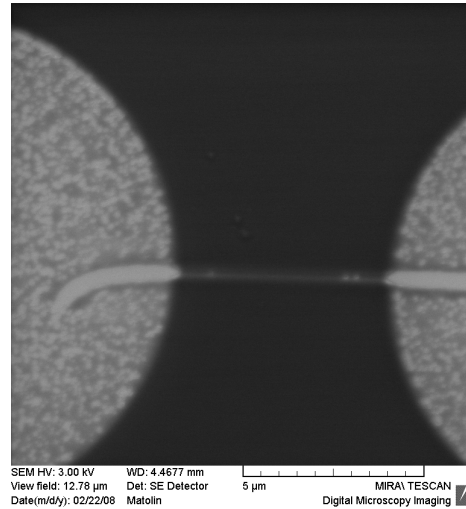
Obrázek A.3: Při příliš vysoké dávce ozáření, může docházet k **proximity efektu** – Propojení čtverců dole. Detail na obr. 2.5 v kapitole 2.1.2.



Obrázek A.4: **Objekty** vykreslené **příliš blízko vedle sebe** se mohou slít v jeden. Na snímku útvar po vyvolání. Vykresleny byly čtyři čáry ve vzdálenosti 100 nm.

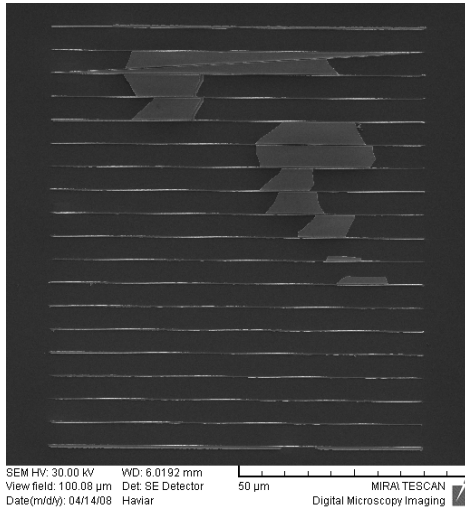


(a) Pro vykreslování je nutné mít aktivní mimo elektromagnetického také elektrostatický blanker svazku. Pokud jsou blankery špatně nastavené, může se uprostřed vykreslovaného obrazu objevit **parazitní stopa**.

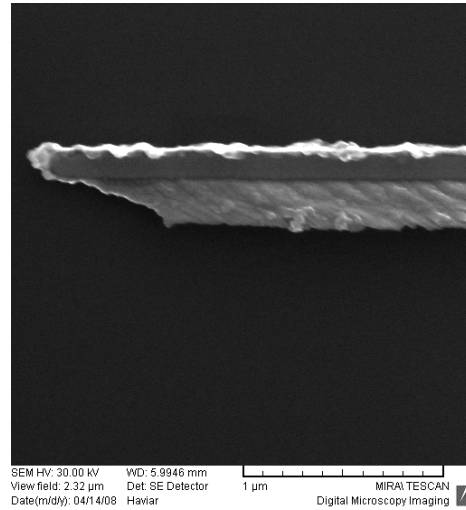


(b) Mezi vykreslováním jednotlivých objektů je vhodné nastavit *delay*, tedy prodlevu, po kterou má paprsek počkat před dalším vykreslováním. Zamezí se tak **ohybu čar**, který vznikne při přechodu svazku na vykreslování dalšího objektu.

Obrázek A.5: V SEM paprsek řádkuje povrch vzorku postupně z jednoho rohu do protějšího. Pro správné vykreslování složitějších struktur je pro elektronovou litografii nutné správně nastavit synchronizované zastíňování svazku tzv. *blankery*.

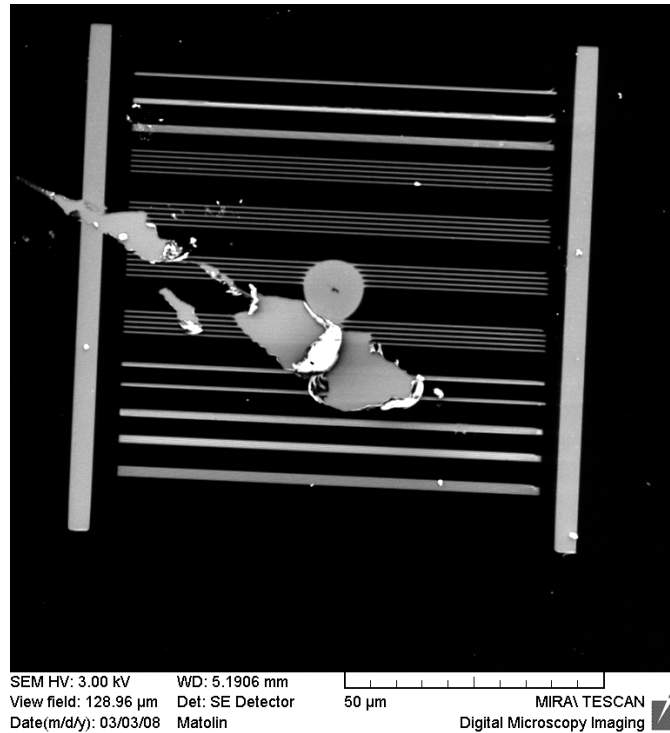


(a) Pokud je profil rezistu nevhodný (vytvoří se žlábek), rozpouštědlo se při lift-offu špatně dostává pod funkční vrstvu a neodnese ji tak všude.

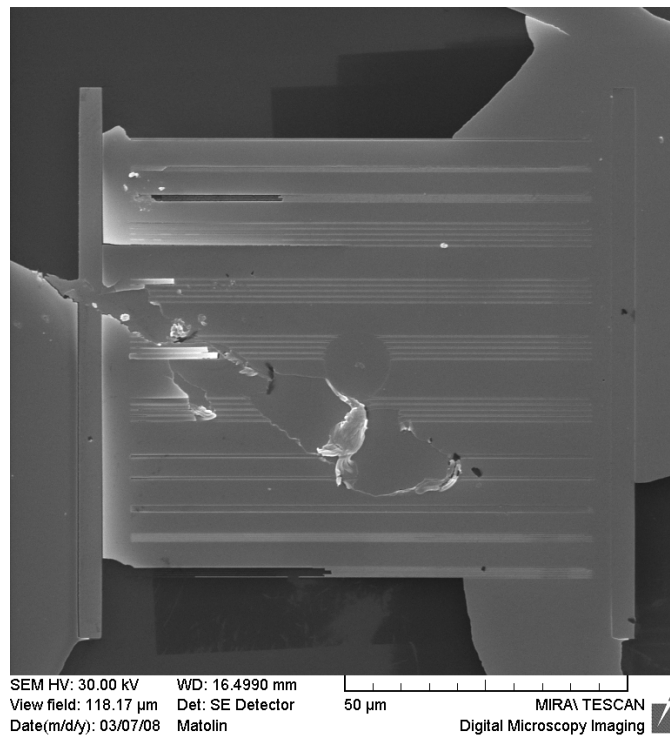


(b) Ze stejného důvodu nejsou okraje struktur rovné, ale funkční vrstva se na okrajích nepravidelně odtrhává.

Obrázek A.6: **Nevhodný profil rezistu** po vyvolání. Ideálně by měly mít struktury v rezistu po vyvolání kolmé stěny, případně by měly vytvářet mírný převis.



Obrázek A.7: V SEM nelze povrch rezistu před litografií prohlédnout, protože by došlo k ozáření. Proto se může stát, že **proces proběhne na nečistotách nebo nerovnostech na povrchu.**



Obrázek A.8: Pokud není při lift-offu použito dostatečně silné rozpouštělo, nebo je aplikováno příliš krátce, **vrstva neozářeného rezistu se neodstraní.**

# Dodatek B

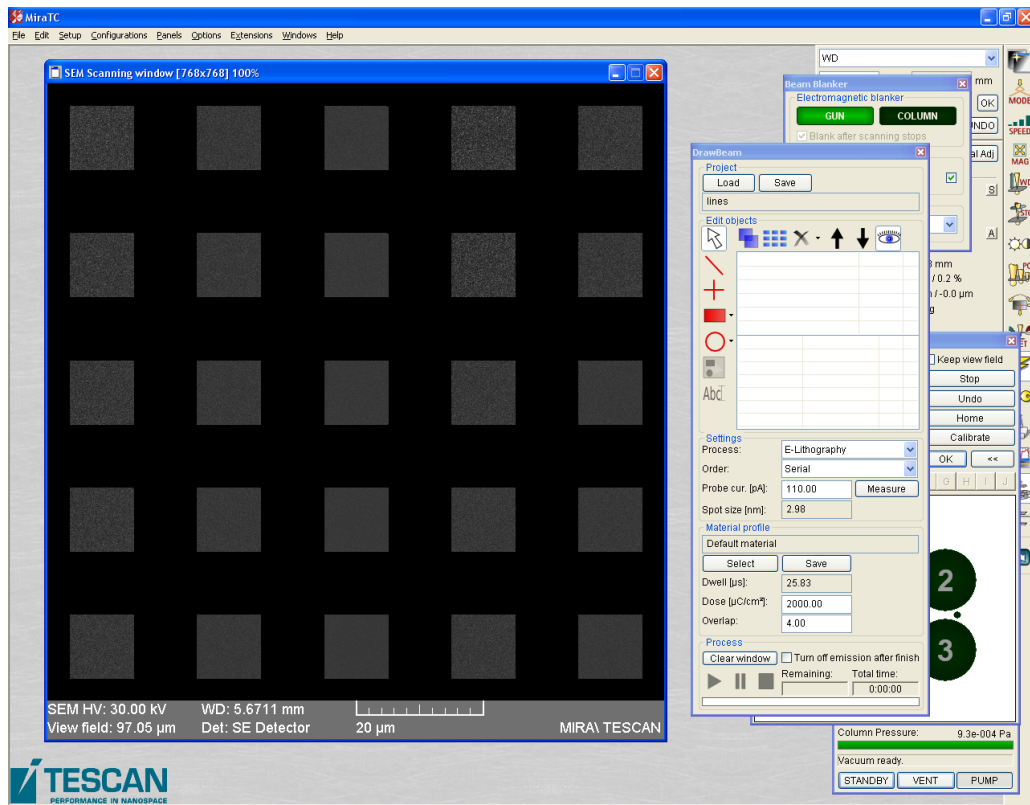
## Modul DrawBeam

Modul Drawbeam je softwarem určeným pro mikroskop MIRA\ pro expozici rezistů v elektronové litografii.

Obrázek B.1 zobrazuje pracovní okno pro ovládání mikroskopu s otevřeným podoknem DrawBeam. V podokně SEM Scanning window jsou vidět oblasti (čtverce), které byly na oblasti  $97\ \mu\text{m} \times 97\ \mu\text{m}$  vykresleny<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Místa, kde došlo k degradaci rezistu, se však liší od těch ozářených vlivem proximity efektu nebo kvůli přehřátí rezistu. Tvar vyvolané oblasti je i proto jiný než ten, který se ukáže v podokně DrawBeam.



Obrázek B.1: Ukázka pracovního okna s modulem DrawBeam.



## Dodatek C

# Elektronová litografie – postup

**Příprava rezistu** Při pokusech byla používána již hotová rezistová vrstva. Návod na přípravu vlastních vrstev na substrátech lze nalézt v Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication, Volume 1: Microlithography [12], případně na webových stránkách jednotlivých výrobců rezistů (například [25]).

**Expozice** V elektronovém mikroskopu MIRA\ je vhodné používat energii primárních elektronů 30 keV. Pro rezist PMMA o tloušťce 110 nm je vhodná hodnota expoziční dávky pro čáry  $6000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , pro plošné objekty  $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  při overlapu 2 a proudu 100 pA.

**Vyvolání** Vývojkou je roztok isopropylalkohol : voda – 93 : 7. Vzorek se celý zakápně kapkou vývojky a po 30 s se přikápně čerstvý roztok. Po dalších 30 s se vývojka ze vzorečku odfoukne.

**Depozice funkční vrstvy** Napaření nebo naprášení vrstvy materiálu.

**Lift-off** Vzorek je ponořen do čistého acetonu na cca 8 minut a poté asi na 2 minuty přesunut do ultrazvukové pračky. (Záleží ovšem také na vlastnostech funkční vrstvy, zda takovýto postup snese.)  
Osušení ofoukáním.