



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

APLIKACE FOKUSOVANÉHO IONTOVÉHO A ELEKTRONOVÉHO SVAZKU V NANOTECHNOLOGIÍCH

APPLICATION OF THE FOCUSED ION AND ELECTRON BEAM IN NANOTECHNOLOGIES

TEZE DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS STATEMENT

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Mgr. Ing. TOMÁŠ ŠAMOŘIL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. RNDr. TOMÁŠ ŠIKOLA, CSc.

BRNO 2015

Abstrakt

Systémy pracující současně s fokusovanými elektronovými a iontovými svazky jsou v dnešní době velmi důležitými nástroji v oblasti mikro- a nanotechnologií. Kromě zobrazování a analýzy vzorků je lze rovněž využít k litografii, jejíž aplikací jsou připravovány struktury požadovaného tvaru a rozměrů v mikrometrovém až nanometrovém měřítku. Práce nejprve pojednává o jedné z litografických metod – depozici indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem, u níž je hledáno optimální nastavení podmínek expozice a studována kvalita deponovaných kovových struktur z hlediska tvaru a prvkového složení. Následně je věnována pozornost i dalším typům litografických metod (elektronová, iontová), které jsou aplikovány k přípravě leptacích masek pro následné selektivní mokré leptání monokrystalického křemíku. Kromě optimalizace tohoto procesu je studováno využití leptaného povrchu Si např. pro pozdější selektivní růst kovových materiálů. U leptaných, tvarově a rozměrově definovaných 2D, resp. 3D struktur je studium v některých případech zaměřeno i na jejich funkční vlastnosti.

Abstract

Nowadays, the systems that allow simultaneous employment of both focused electron and ion beams are very important tools in the field of micro- and nanotechnology. In addition to imaging and analysis, they can be used for lithography, which is applied for preparation of structures with required shapes and dimensions at the micrometer and nanometer scale. The first part of the thesis deals with one lithographic method – focused electron or ion beam induced deposition, for which a suitable adjustment of exposition parameters is searched and quality of deposited metal structures in terms of shape and elemental composition studied. Subsequently, attention is paid also to other types of lithographic methods (electron or ion beam lithography), which are applied in preparation of etching masks for the subsequent selective wet etching of silicon single crystals. In addition to optimization of mentioned techniques, the application of etched silicon surfaces for, e.g., selective growth of metal structures has been studied. The last part of the thesis is focused on functional properties of selected 2D or 3D structures.

Obsah

OBSAH	1
ÚVOD	3
Cíle doktorské práce	3
1 SYSTÉMY FIB-SEM	3
2 EXPOZIČNÍ PARAMETRY	4
3 PROCESY INDUKOVANÉ FOKUSOVANÝMI SVAZKY	5
4 VYUŽITÍ FOKUSOVANÉHO ELEKTRONOVÉHO SVAZKU – EBL.....	7
5 SELEKTIVNÍ MOKRÉ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU	7
5.1 Vlastnosti monokrystalického křemíku.....	7
5.2 Úvod do problematiky leptání.....	9
5.2.1 Selektivní leptání	9
5.2.2 Izotropní a anizotropní leptání	10
5.3 Anizotropní selektivní mokré leptání Si v hydroxidech	10
5.3.1 Způsoby ovlivnění rychlosti leptání a kvality leptaných struktur.....	10
6 CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH METODOU FEBID A FIBID	11
6.1 Optimalizace procesu FEBID	11
6.1.1 Depozice Pt.....	12
6.1.2 Depozice W.....	12
6.2 Optimalizace procesu FIBID.....	13
6.2.1 Depozice Pt.....	14
6.2.2 Depozice W.....	15
6.3 Prvková analýza depozitů	16
6.3.1 Složení depozitu vytvořeného metodou FEBID	16
6.3.2 Složení depozitu vytvořeného pomocí metody FIBID	17
6.4 Studium kvality a okolí deponovaných struktur	17
7 PŘÍPRAVA STRUKTUR SELEKTIVNÍM MOKRÝM LEPTÁNÍM KŘEMÍKU... 19	
7.1 Metody přípravy leptací masky a jejich optimalizace.....	20
7.1.1 Příprava masky expozicí fokusovaným iontovým svazkem.....	20
7.1.2 Vytvoření leptací masky pomocí EBL.....	21
7.1.3 Výroba leptací masky metodou FEBID/FIBID	21
7.2 Leptání v roztocích KOH	22
7.2.1 Podmínky a rychlost procesu	22
7.2.2 Vliv izopropylalkoholu v leptací směsi	23
7.2.3 Orientace masky vzhledem k povrchu substrátu	23
7.3 Porovnání použitých leptacích masek	24
7.4 Využití leptání v KOH	25
7.4.1 Příprava definovaných struktur pomocí 2D a 3D masek.....	25

7.4.2	Určení hloubky struktur vytvořených pomocí FIB	25
7.4.3	Měření transportních elektrických vlastností křemíkových nanopásků	27
7.4.4	Selektivní růst gallia	28
ZÁVĚR.....		30
LITERATURA		32

Úvod

Předním tématem dnešního výzkumu v moderních oblastech fyzikálních a materiálových věd je vytváření, úprava, manipulace a zobrazování struktur v mikrometrovém a nanometrovém měřítku. K tomuto účelu jsou běžně používány litografické metody a zařízení s aplikací fokusovaných svazků nabitých částic. V případě elektronů se jedná o rastrovací/transmisní elektronovou mikroskopii (SEM/TEM – *Scanning/Transmission Electron Microscopy*). Obdobou je technologie fokusovaného iontového svazku (FIB – *Focused Ion Beam*). Tato zařízení společně s dalšími analytickými metodami slouží také ke studiu materiálového složení, transportních, optických a jiných vlastností studovaných struktur a materiálů.

Pro rozšíření možností jednoho přístroje se lze v praxi setkat s rastrovacím elektronovým mikroskopem, který je navíc vybaven zařízením FIB. Taková kombinace dvou technologií, označované například FIB-SEM, umožňuje in-situ pozorování pomocí elektronového svazku v reálném čase, a tedy přímou kontrolu práce s mikro- a nanostrukturami ve formě jejich modifikace, manipulace, atd.

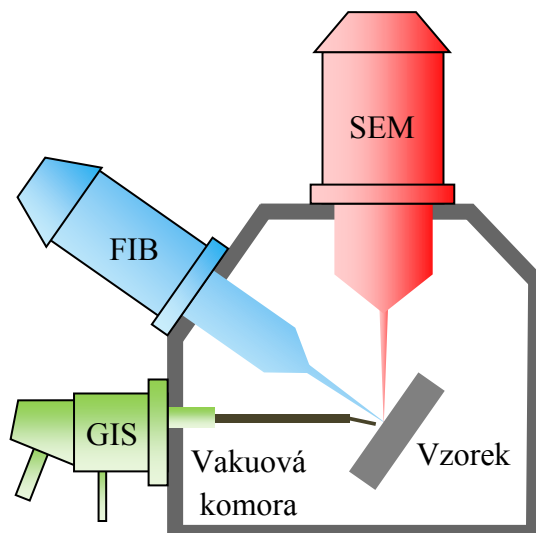
Cíle doktorské práce

Práce autora byla v rámci přípravy mikro- a nanostruktur různými litografickými technikami zaměřena na využití zařízení FIB-SEM s ionty gallia. Konkrétně bylo cílem doktorského studia provést optimalizaci procesu depozice indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem za použití platinového nebo wolframového prekursoru. Zároveň byla studována kvalita depozic připravených struktur. Dalším cílem byla příprava mikro- a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání křemíku s krystalografickou orientací (100) a jejich následná charakterizace i studium využití. Přitom k leptání byly použity rozdílné roztoky hydroxidu draselného a různé leptací masky vytvořené asistencí fokusovaného elektronového nebo iontového svazku.

1 Systémy FIB-SEM

Z důvodu požadavku vysokého vakua je nutné, aby zařízení FIB bylo pro svůj provoz připojeno na vakuovou komoru, kterou je možné vyčerpat na tlak $< 10^{-3}$ Pa. V praxi je možné se setkat s mnoha přístrojovými konfiguracemi, které obsahují připojený iontový tubus. Nejčastějším uspořádáním bývá kombinace iontového a elektronového tubusu, kdy se fokusované svazky protínají v určitém pracovním bodě. Konfigurace FIB-SEM (též DualBeam nebo CrossBeam [1]) je nejvíce zastoupená, neboť umožňuje kontrolu práce s fokusovaným iontovým svazkem nedestruktivním zobrazováním pomocí SEM.

Konkrétními přístroji, které jsou založeny na konfiguraci FIB-SEM a byly používány pro účely doktorského studia autora, jsou mikroskopy s označením LYRA3 FIB-FESEM [2], resp. FERA3 [3] od společnosti TESCAN, jež jsou vybaveny elektronovým tubusem s Schottkyho katodou a iontovým tubusem typu Canion/Cobra se zdrojem galliových iontů typu LMIS (*Liquid Metal Ion Source*, [1]), resp. i-FIB (Xe plazmový) [4]. Úhel mezi osami elektronového a iontového tubusu je u těchto přístrojů 55° a pracovní vzdálenost činí 9 mm pro SEM a 12 mm pro FIB. Mikroskopy jsou vybaveny i systémem vstřikování plynu pro



Obrázek 1.1: Schéma konfigurace zařízení využívající elektronový a iontový svazek (uspořádání FIB-SEM) s přítomností systému vstřikování plynu (GIS – *Gas Injection System*)

přívod pěti různých prekurzorů [5], přitom tři slouží k depozici Pt, W, SiO_x a zbývající k leptání (XeF₂, H₂O). Schéma vakuové komory s elektronovým a iontovým tubusem včetně systému vstřikování plynu zařízení FIB-SEM je uvedeno v obrázku 1.1.

2 Expoziční parametry

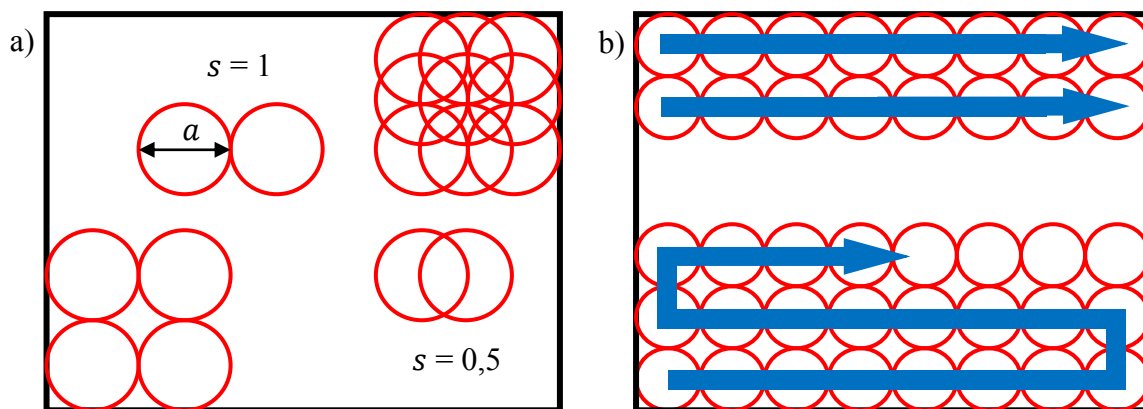
Pro optimální vytváření mikro- a nanostruktur požadovaných rozměrů a tvarů pomocí odprašování fokusovaným iontovým svazkem je obvykle nutné minimalizovat vliv nežádoucích jevů, které odprašování doprovází (redepozice, nabobtnání, implantace, promíchávání, ...). Toho lze dosáhnout použitím vhodných expozičních parametrů a nastavení iontového svazku.

Vytváření struktur na povrchu vzorku pomocí lokálního odprašování fokusovaným iontovým svazkem je běžně řízeno pomocí programového rozhraní, v němž je možné před samotnou expozicí vykreslovat objekty definovaných tvarů a velikostí. Kreslicí pole je přitom tvořeno soustavou jednotlivých plošných elementů – pixelů v maticovém uspořádání. Během expozice jsou pak objekty vykreslovány na povrch vzorku jednotlivými přeběhy za použití vychylování a odklánění fokusovaného iontového svazku.

Jedním ze základních expozičních parametrů je velikost stopy svazku a , jež je závislá na nastavení systému FIB a udává nejlepší dosažitelné rozlišení celého procesu expozice. Mezi další expoziční parametry, které také ovlivňují vlastnosti odprašováním vytvořené struktury a jsou navíc spjaté s kreslicím polem, patří rozteč s , jež charakterizuje, jak se sousední, svazkem vykreslované pixely překrývají (viz obrázek 2.1a), a dále krok expozice b udávající vzdálenost středů sousedních pixelů. Mezi uvedenými parametry platí následující vztah:

$$s = \frac{b}{a}. \quad (2.1)$$

Aby odprašováním vytvářená struktura měla požadované rozměry a odebírání materiálu bylo provedeno homogenně, je nutné, aby byla nastavena reálná hodnota velikosti stopy



Obrázek 2.1: Znázornění a) překryvu sousedních svazkem vykreslovaných pixelů pro rozteč 0,5, resp. 1 a b) chodu svazku při vykreslování požadované struktury: zpětný běh (nahore) a „cik-cak“ (dole)

svazku a zároveň hodnota rozteče nebyla vyšší než 1. V opačném případě nemusí být zajištěna rovnoměrnost odprašování, v krajním případě bude struktura tvořena polem děr se zřetelným přeběhem svazku během expozice.

Mezi další základní parametry expozice patří dávka D , kterou lze obecně vyjádřit jako počet nabitých částic na jednotku plochy, běžně udávanou v μm^2 nebo cm^2 . Pokud je expozice provedena výše popsáním postupem (přes pixelové pole), pak je dávka dána vztahem:

$$D = \frac{ItN}{eb^2}, \quad (2.2)$$

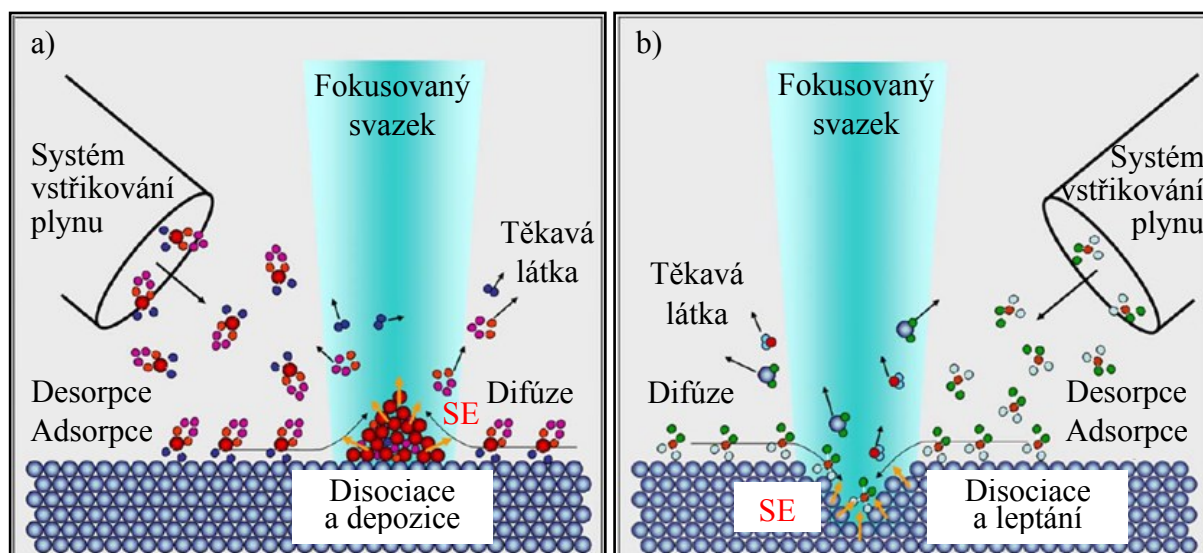
kde I je iontový proud, t prodleva svazku v bodě (*dwelt time*), tedy doba setrvání svazku v jednom vykreslovaném bodě. N udává počet přeběhů (skenů) přes pixel o ploše b^2 , e značí elementární náboj. Při odprašování materiálů, u nichž je známa hodnota rychlosti odprašování R (udávaná v jednotkách $\mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$), se zadává přímo požadovaná hloubka struktury h . Dávku iontů pak lze pomocí těchto parametrů určit vztahem:

$$D = h/eR. \quad (2.3)$$

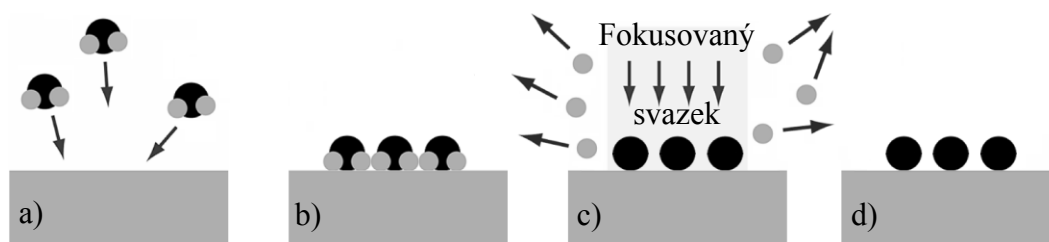
Při procesu odprašování je důležitý i způsob přeběhu iontového svazku během vykreslování požadovaného objektu (viz obrázek 2.1b) a pořadí vykreslování jednotlivých objektů. Pořadí může být buď sériové, kdy každý objekt je postupně zcela vytvořen, nebo paralelní [6]. V tomto případě jsou objekty vykreslovány postupně všechny během každého přeběhu svazku. Sériové pořadí není vždy vhodné použít u objektů, které se překrývají, a to především z důvodu redepozice odprašovaného materiálu.

3 Procesy indukované fokusovanými svazky

Mezi méně časté litografické techniky patří procesy indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (FEBIP/FIBIP – *Focused Electron/Ion Beam Induced Processes*) [7]. Tyto metody umožňují buď přímou selektivní depozici (FEBID/FIBID – *Focused Electron/Ion Beam Induced Deposition*, viz obrázek 3.1a), nebo naopak leptání



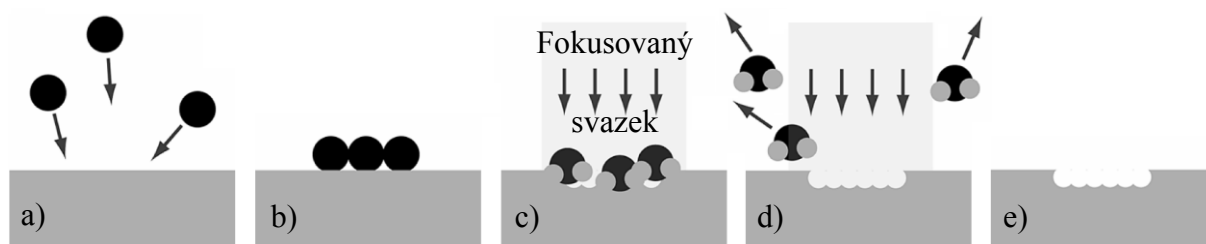
Obrázek 3.1: Zobrazení principu a) depozice a b) leptání indukovaných fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (SE – sekundární elektrony účastníci se procesu; [6]); u procesů FIBIP dochází navíc ještě k odprašování, implantaci, amorfizaci a promíchávání.



Obrázek 3.2: Znázornění depozice indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem v jednotlivých krocích: a) přivedení molekul prekursoru do systému a b) jejich následná adsorpce na povrch substrátu, c) disociace adsorbovaných molekul vlivem interakcí s elektrony/ionty a únik těkavých komponent do prostoru vakua, d) depozit (převzato a upraveno z [7])

(FEBIE/FIBIE – *Focused Electron/Ion Beam Induced Etching*, viz obrázek 3.1b) materiálu za vzniku struktur definovaných tvarů a rozměrů. Jsou založeny na aplikaci vhodného plynu – prekursoru, jehož na povrch substrátu adsorbované molekuly jsou následkem působení svazku elektronů nebo iontů rozkládány na těkavé a netěkavé komponenty. V případě depozice těkavá část desorbuje z povrchu substrátu a netěkavá na povrchu setrvává jako součást deponované struktury. Při procesu leptání dochází k chemické reakci netěkavé složky prekursoru s materiálem substrátu za vzniku molekul těkavých, které z povrchu desorbují. Zda bude docházet k depozici či leptání, závisí především na chemickém složení použitého prekursoru, jenž je k místu zájmu na vzorku přiváděn systémem vstřikování plynu – GIS.

Pomocí procesů FEBID/FIBID, resp. FEBIE/FIBIE, jejichž jednotlivé dílčí kroky jsou uvedeny v obrázku 3.2, resp. 3.3, lze deponovat nebo leptat širokou škálu nejen kovových materiálů. Zda bude probíhat depozice nebo leptání závisí především na použitém typu prekursoru, který je běžně použitelný pro elektronový a zároveň i iontový svazek. I přesto, že jednotlivé kroky procesů FIBIE a FIBID jsou srovnatelné s případem elektronového svazku



Obrázek 3.3: Vizualizace procesu FEBIE/FIBIE po krocích: a) přivedení a b) adsorpce molekul prekursoru na povrch substrátu, c) chemická reakce elektrony/ionty disociovaných molekul prekursoru s materiálem substrátu za vzniku těkavých částic, které d) desorbují z povrchu, e) vyleptaná struktura (převzato a upraveno z [7]).

a zároveň se velmi často používají i stejné typy prekursorů, jejich výsledek může být zcela jiný. Hlavní příčinou je schopnost urychlených iontů odprašovat materiál. Další ovlivnění je způsobeno implantací iontů, které může znehodnocovat čistotu depozitu a povrchové vlastnosti substrátu. Při leptání a depozici dochází také k promíchávání, proto molekuly a její komponenty lze nalézt i v povrchových vrstvách substrátu a naopak jeho atomy/molekuly částečně v depozitu. Následkem uvedených dějů může při procesu FIBID s nevhodným nastavením podmínek depozice (parametry expozice, tok prekursoru, pracovní tlak, ...) docházet k úbytku materiálu na povrchu vzorku vlivem převahy odpašování.

4 Využití fokusovaného elektronového svazku – EBL

Fokusovaný elektronový svazek je především využíván pro studium vlastností vzorků. Detekcí sekundárních částic a záření lze určit topografii jejich povrchu, prvkové složení, atd. Kromě různých typů analýz je fokusovaný elektronový svazek používán také k přípravě definovaných struktur v rámci elektronové litografie (EBL – *Electron Beam Lithography*) [8].

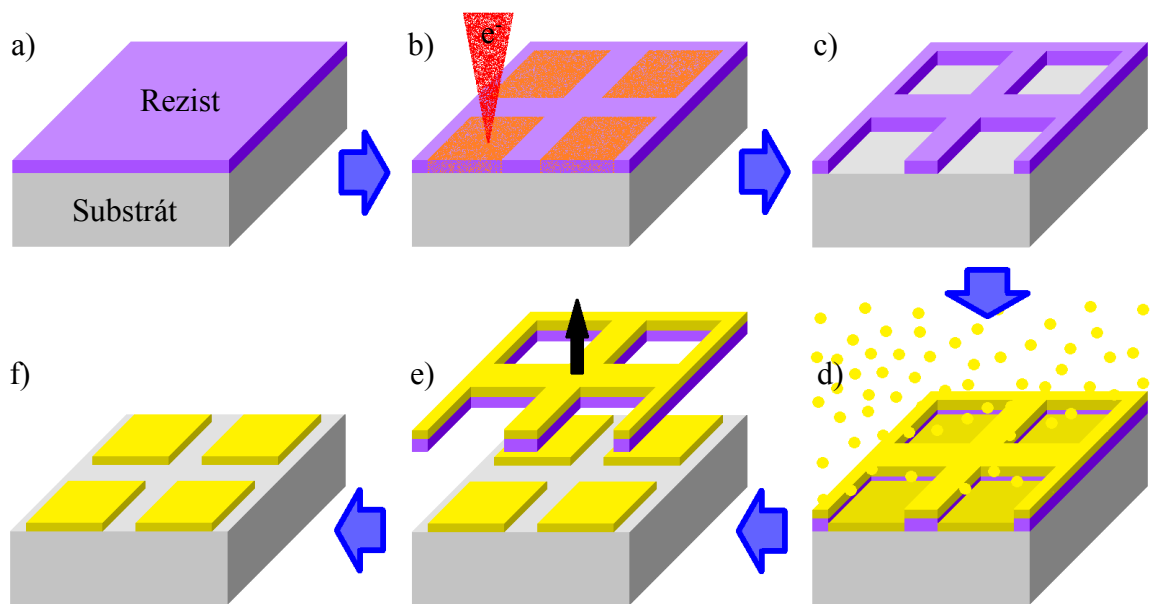
Elektronová litografie se skládá z několika kroků, které jsou schematicky znázorněny v obrázku 4.1. Prvním z nich je nanesení vrstvy vhodné látky – elektronového rezistu na povrch vzorku např. pomocí odstředování (*spin-coating*; [9]). Poté následuje expozice rezistu elektronovým svazkem a vyvolání, které může být např. pro potřeby suchého leptání posledním krokem EBL. Avšak pro většinu aplikací se ještě provádí depozice požadovaného materiálu na vzorek a proces *lift-off* (standardně používaný angl. výraz) [10], který je založen na odstranění zbývajících rezistu máčením ve vhodném rozpouštědle, při němž je odplaven i přebytečný materiál, který byl na povrch rezistu nanesen depozicí.

5 Selektivní mokré leptání křemíku

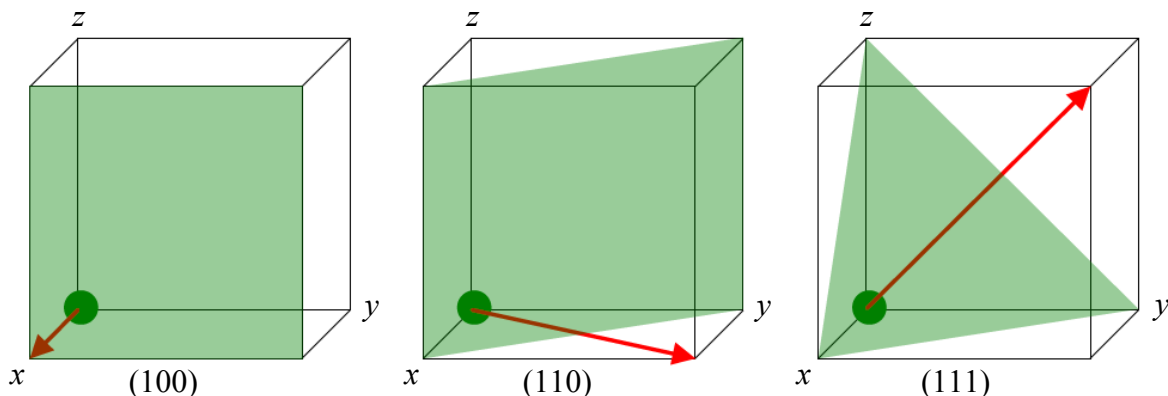
Tato část práce se přímo zabývá selektivním mokřím leptáním monokrystalického křemíku, proto jsou před uvedením této problematiky nejprve popsány vlastnosti leptané látky.

5.1 Vlastnosti monokrystalického křemíku

Křemík, s chemickým označením Si a protonovým číslem 14, je velmi rozšířeným prvkem, který se v přírodě vyskytuje jen jako součást chemických sloučenin. V praxi se však křemík



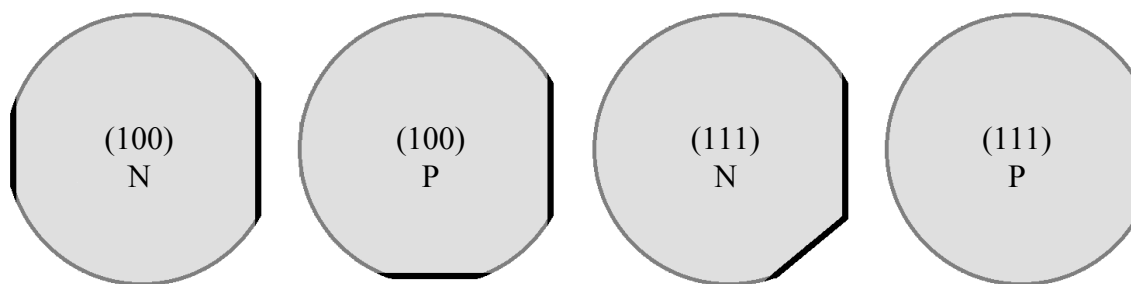
Obrázek 4.1: Schéma procesu elektronové litografie: a) nanesení vrstvy rezistu, b) expozice elektronovým svazkem, c) vyvolání, d) depozice požadovaného materiálu, e) proces lift-off, f) výsledná struktura; pro potřeby některých leptacích procesů končí celý proces krokem c).



Obrázek 5.1: Znázornění krystalografických rovin (100), (110), (111) a krystalografických směrů [100], [110], [111] (zleva, převzato z [11])

používá v jeho čisté, monokrystalické, polykystalické, případně amorfní formě. Křemík krystalizuje v diamantové kubické krystalické struktuře.

Pro anizotropní selektivní mokré leptání křemíku je důležitý popis tzv. krystalografických rovin a směrů v krystalickém substrátu. K popisu orientace krystalografických rovin se používají Millerovy indexy (hkl), kde h , k , l jsou celá nesoudělná čísla, jejichž převrácené (reciproké) hodnoty odpovídají poměrným úsekům, které vytíná příslušná rovina na krystalografických osách [12]. Zápis (hkl) značí jednu nebo soustavu více rovnoběžných rovin. Označení $\{hkl\}$ určuje z hlediska symetrie soubor vzájemně ekvivalentních rovin. Jednotlivé krystalografické směry se zapisují ve tvaru $[uvw]$. Indexy u , v , w každého směru v krystalu jsou také nesoudělná čísla. Příslušný vektor je veden z počátku do nejbližšího mřížkového bodu, jenž leží v popisovaném směru. Soubor ekvivalentních směrů se zapisuje ve tvaru $\langle uvw \rangle$. Vybrané krystalografické roviny a směry jsou pro názornost uvedeny



Obrázek 5.2: Značení krystalografické orientace a dotování (N nebo P) křemíkových desek, kde primární, resp. sekundární fazeta náleží delšímu, resp. kratšímu seříznutí (převzato a upraveno z [13]).

v obrázku 5.1. Jednotlivé roviny či směry navzájem svírají různé úhly, např. mezi rovinami (100) a (111) je úhel $54,7^\circ$.

Především v polovodičovém průmyslu se hojně používají desky z monokrystalického křemíku s označením (100), resp. (111), které znamená, že leštěný povrch desky je s určitou tolerancí souhlasný s krystalografickými rovinami (100), resp. (111). Aby byly jednotlivé desky od sebe rozeznatelné (i z hlediska dotování), tak se provádí specifické seříznutí jejich krajů, vytvořením tzv. fazet (viz obrázek 5.2).

5.2 Úvod do problematiky leptání

Leptání, jež má chemický, fyzikální, resp. obojí charakter, je založeno na úpravě povrchu materiálu prostřednictvím rozpuštění materiálu vzorku chemicky agresivní sloučeninou (leptadlem) nebo působením částic s dostatečně vysokou kinetickou energií.

Leptací procesy jsou klasifikovány z hlediska různých kritérií. Jedním z nich je skupenství použitého leptadla. V případě, že se k leptání materiálu použije vodný roztok (hydroxid, kyselina,...), mluvíme o mokřím leptání (mokré chemické či elektrochemické [14]). Pokud je leptadlem plyn, pak se jedná o suché leptání (tzv. z plynné fáze, [13]).

Každý proces leptání je kromě chemických reakcí charakterizován především rychlostí, s jakou probíhá. Ta obecně udává objemové množství odebraného materiálu za jednotku času. V praxi však pro jednoduchost určuje úbytek materiálu v určitém, obvykle kolmém směru a uvádí se v jednotkách $\mu\text{m}/\text{min}$. V tomto případě pak můžeme pro rychlost leptání psát:

$$R = \frac{d}{t}, \quad (5.1)$$

kde d je hloubka vyleptané struktury v definovaném (kolmém) směru a t doba jejího vytváření. Hodnota R je ovlivňována volbou leptadla a podmínkami leptání. Zvýšení teploty kapalného nebo plynného roztoku leptadla obvykle způsobí její navýšení. Vliv má ovšem i koncentrace, čistota a množství leptadla, jeho přístup k leptanému místu a kvalita odleptávaného materiálu (čistota, defekty, dotování).

5.2.1 Selektivní leptání

U některých aplikací (např. při výrobě integrovaných obvodů) je nutné, aby leptání neprobíhalo po celém povrchu vzorku, ale jen na určitých místech. Lokální úbytek materiálu je zajištěn pomocí selektivního leptání [9], které je založeno na použití leptadel schopných

rozdílnou rychlostí leptat různé materiály. Přitom odlišnost rychlostí charakterizuje selektivita S , jež je dána vztahem [15]

$$S = R_a/R_b, \quad (5.2)$$

kde R_a je rychlost leptání materiálu, který chceme odstranit, a R_b zbývajících.

Provést leptání selektivně lze buď neřízeně, kdy je vzorek složený z různých materiálů, které se leptají v daném leptadle různou rychlostí, nebo řízeně, kdy je použita leptací (krycí) maska požadovaných tvarů a rozměrů. Přitom leptací maska, která se obvykle připravuje litografickými metodami, musí vykazovat vůči působení leptadla dostatečnou odolnost, tedy vhodnou hodnotu S .

5.2.2 Izotropní a anizotropní leptání

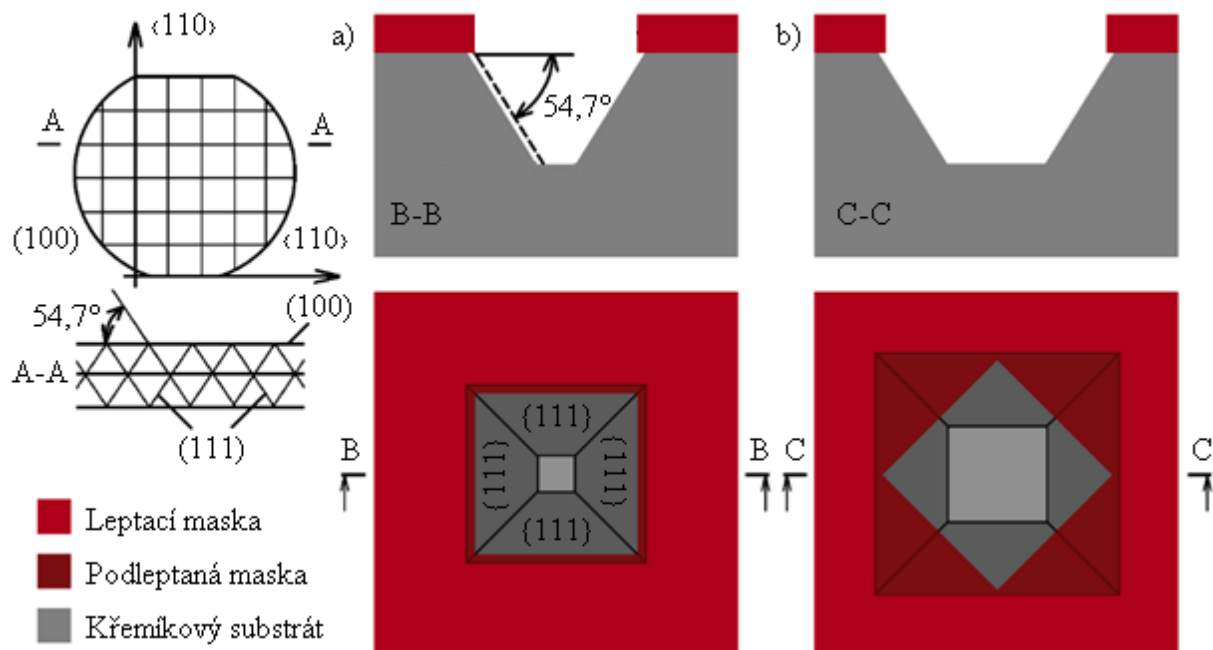
Leptání materiálu může probíhat ve všech směrech stejným způsobem nebo rozdílně. Pokud hodnota R nezávisí na směru, pak mluvíme o izotropním leptání. V opačném případě pak o anizotropním. Zda se bude leptaný materiál chovat izotropně či anizotropně, závisí na použité metodě a typu leptadla. Směrovost leptání se projevuje především u monokrystalických materiálů, kde se hodnota R může lišit pro jednotlivé orientace krystalografických rovin. Odlišnost jednotlivých rychlostí pro příslušné roviny lze charakterizovat opět pomocí selektivity, která se v tomto případě obvykle udává vzhledem ke krystalografické orientaci s nejpomalejším odleptáváním.

5.3 Anizotropní selektivní mokré leptání Si v hydroxidech

Izotropní vlastnosti vykazuje monokrystalický křemík při selektivním mokrému leptání např. v roztocích kyselin HNO_3 a HF [16], zatímco anizotropní při použití roztoků KOH , TMAH , NaOH , atd. [17]. Anizotropní chování křemíku v hydroxidech, které je velmi výrazné, způsobují rozdílné rychlosti leptání materiálu pro různé krystalografické orientace. Například při leptání křemíku v třicetiprocentním vodném roztoku KOH o teplotě 70°C vykazují hlavní orientace (100) a (110) vůči (111) selektivitu 160 a 290 [18]. Proto je v případě selektivního leptání vhodné před vytvořením leptací masky s určitým motivem zvážit její natočení vzhledem k uspořádání krystalografických rovin v křemíkové desce, které je, jak již bylo zmíněno, při výrobě naznačeno seříznutím původně kruhového okraje desky. Orientace masky navíc ovlivňuje i úroveň jejího podleptání a po dostatečně dlouhé době také její případné uvolnění z povrchu leptaného křemíkového substrátu. Příklad výsledku leptání Si s leptací maskou čtvercového motivu v roztoku hydroxidu je uveden v obrázku 5.3.

5.3.1 Způsoby ovlivnění rychlosti leptání a kvality leptaných struktur

Rychlost leptání křemíku v jednotlivých krystalografických směrech lze snížit přítomností alkoholu (IPA – isopropylalkohol, EDP – etylen-diamino-pyrokatechol, atd.) v leptadle [19], neboť dochází ke změně pH roztoku a snížení relativní koncentrace vody. Přitom hodnota R se pro každý směr mění jinak. V případě izopropylalkoholu je relativní snížení u směru [100] oproti ostatním směrům nejvyšší, což u leptání křemíku s orientací (100) redukuje úroveň podleptání masky [20]. Přítomnost alkoholu v roztoku navíc způsobuje snížení množství defektů na povrchu křemíku a snížení jeho drsnosti.



Obrázek 5.3: Vliv natočení a) 0° a b) 45° čtvercového motivu v leptací masce vzhledem ke krystalografickým rovinám křemíkové desky s orientací (100) při anizotropním leptání v KOH; průřez středem vyleptané struktury a pohled shora (znázornění desky v levé části bylo převzato z [21]).

6 Charakterizace struktur připravených metodou FEBID a FIBID

Jedním z cílů doktorského studia byla optimalizace a charakterizace procesu depozice indukované fokusovaným elektronovým, resp. iontovým svazkem za použití prekurzorů určených k přípravě depozitů z platiny nebo wolframu ($\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$, $\text{W}(\text{CO})_6$). Po nalezení vhodných podmínek byly vytvořeny definované struktury, které byly následně podrobeny chemické analýze metodou EDX. Pro účel těchto experimentů bylo použito zařízení LYRA3 FIB-FESEM s iontovým tubusem typu Cobra.

Pro aplikace metody FEBID, resp. FIBID je z praktického hlediska důležité, aby proces probíhal pokud možno nejrychleji a zároveň aby kvalita (tvar, rozměry, čistota) depozic vytvořených struktur byla co nejlepší. Vlastnosti depozitu se odvíjí jak od použitého prekurzoru a zařízení, tak i od nastavení parametrů expozice. Vzhledem k zařízení a prekurzoru, které je v našem případě pevně dáno, byla optimalizace procesu depozice provedena změnou parametrů expozice, a to nejprve za použití fokusovaného elektronového a posléze iontového svazku, pro oba typy vždy s úhlem dopadu 0° . Význam parametrů expozice a její průběh je popsán v kapitole 2.

6.1 Optimalizace procesu FEBID

Z výsledků prvotních experimentů bylo zřejmé, že bude obtížné dosáhnout takového nastavení expozice, aby byly co nejlépe splněny oba požadavky – vysoká rychlost a kvalita

depozice. Aby struktury byly co nejvhodnější pro použití v mikro- a nanotechnologiích, bylo jako hlavní kritérium (při výběru optimálních expozičních podmínek) zvolena kvalita vytvořených struktur z hlediska geometrie (dodržení požadovaného tvaru a rozměrů, rovnoměrnosti pokrytí – konstantní výšky depozitu po celé ploše struktury, kolmosti okrajové hrany). Rychlost depozice byla až sekundárním kritériem.

Konkrétním záměrem optimalizace průběhu expozice bylo určit vhodné hodnoty prodlevy svazku v bodě t a rozteče s pro kinetické energie elektronů 10 keV a 30 keV a jejich proud 400 pA. Pro tento účel byly experimentálně určeny závislosti relativní výšky depozitu h_{rel} (metoda AFM) na prodlevě svazku v bodě t v rozmezí od 0,02 μs do 3,00 μs , pro šest vybraných hodnot rozteče s (0,5, 0,7, 1,0, 1,5, 2,0 a 3,0).

Vykreslování testovacích struktur ve tvaru čtverce s velikostí hrany 1 μm bylo při expozici provedeno ve všech případech způsobem „cik-cak“ (viz obrázek 2.1b). Velikost dávky D byla nastavena na 10 nC/ μm^2 , tedy $6,24 \cdot 10^{10}$ elektronů/ μm^2 . Testovací struktury byly vytvořeny na vzorcích z monokrystalického Si(100) typu N (dotování fosforem) s nativní vrstvou SiO₂ o tloušťce do 2 nm a s tvarem obdélníku o rozměrech 7 $\times$ 15 mm². Tlak uvnitř vakuové komory mikroskopu se před vpuštěním prekurzoru pohyboval v řádu 10⁻⁴ Pa. Po provedení depozice byla výška vytvořených struktur určena pomocí mikroskopie atomárních sil v kontaktním módu.

6.1.1 Depozice Pt

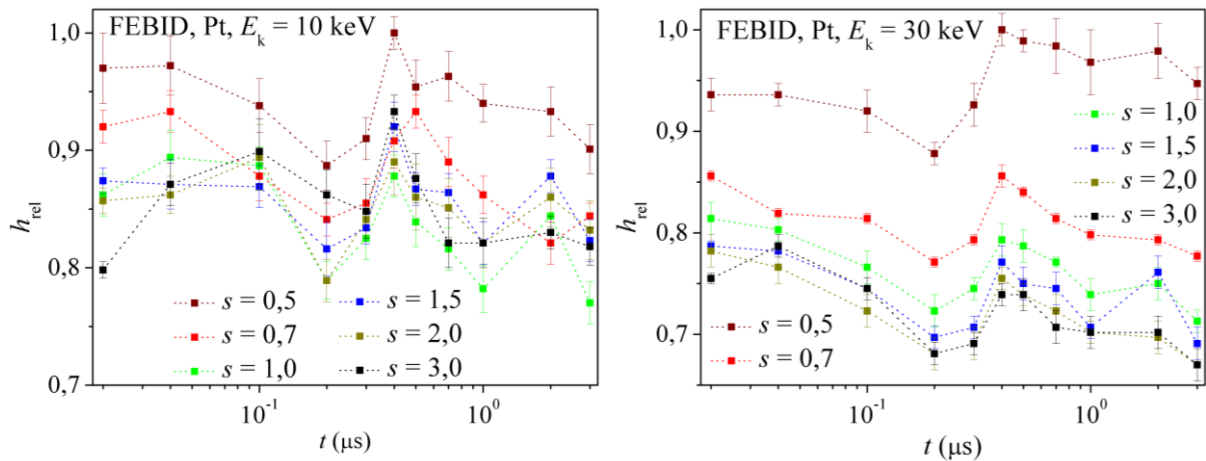
Naměřené závislosti relativní výšky depozitu $h_{\text{rel}}(t)$ pro případ depozice platiny při použití primárních elektronů s kinetickou energií $E_k = 10$ keV (30 keV) jsou uvedeny v obrázku 6.1. Veškeré hodnoty relativní výšky depozitů jsou vztaženy k nejvyšší výšce depozitu h_D , která je rovna $(43,5 \pm 0,6)$ nm pro 10 keV a $(18,8 \pm 0,3)$ nm pro 30 keV. Těmto hodnotám pak odpovídají dle vztahu

$$R_D = h_D / eD \quad (6.1)$$

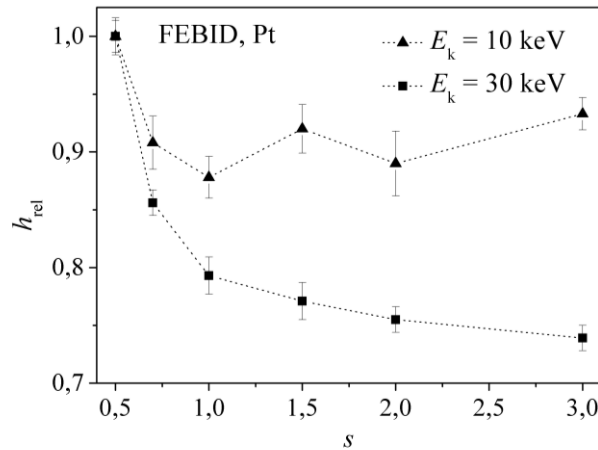
depoziční rychlosti $R_D = (4,35 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ (10 keV) a $R_D = (1,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ (30 keV). V obrázku 6.2 jsou uvedeny závislosti relativní výšky platinového depozitu na rozteči s pro obě použité energie elektronů ve svazku, kde data byla vynesena pro hodnoty prodlevy svazku bodě $t = 0,4 \mu\text{s}$, u níž je vykazována nejvyšší rychlost depozice při zachování homogenní výšky depozitu na celé jeho ploše (viz obrázek 6.7 v podkapitole 6.4). Z uvedeného grafu je zřejmé, že rychlost depozice je nejvyšší pro nejmenší použitou hodnotu rozteče $s = 0,5$ s příslušnou rychlostí depozice $R_D = (4,35 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro energii elektronů 10 keV a $R_D = (1,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro 30 keV. Zároveň lze z průběhu závislosti odhadnout, že by pro nižší hodnoty rozteče byla depoziční rychlost ještě vyšší.

6.1.2 Depozice W

Průběh experimentu, včetně expozičních podmínek, byl stejný jako v případě depozice platiny. Z naměřených výsledků bylo pozorováno, že jako nejvhodnější hodnoty prodlevy svazku v bodě a rozteče, pro které je opět vykazována nejvyšší rychlost depozice při zachování homogenní výšky depozitu na celé jeho ploše, lze uvést $t = 0,7 \mu\text{s}$, $s = 0,5$ pro $E_k = 10$ keV a $t = 0,5 \mu\text{s}$, $s = 0,5$ pro $E_k = 30$ keV. Přitom těmto hodnotám přísluší rychlost depozice



Obrázek 6.1: Závislosti relativní výšky platinového depozitu (metoda AFM) na prodlevě svazku v bodě t pro hodnoty rozteče s od 0,5 do 3 a kinetickou energii elektronů ve svazku 10 keV (vlevo) a 30 keV (vpravo); hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depozitu ($43,5 \pm 0,6$) nm pro 10 keV a ($18,8 \pm 0,3$) nm pro 30 keV.



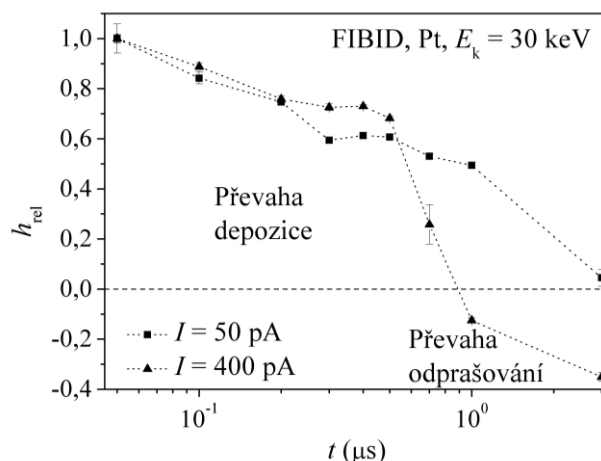
Obrázek 6.2: Závislosti relativní výšky platinového depozitu na rozteči s pro hodnotu prodlevy svazku v bodě $0,4 \mu\text{s}$ a kinetickou energii elektronů 10 keV, 30 keV; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depozitu ($43,5 \pm 0,6$) nm pro 10 keV a ($18,8 \pm 0,3$) nm pro 30 keV.

$R_D = (1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro kinetickou energii elektronů 10 keV a $R_D = (0,67 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro 30 keV.

6.2 Optimalizace procesu FIBID

Obdobně jako v případě depozice indukované fokusovaným elektronovým svazkem (FEBID), tak i u metody FIBID byl zkoumán vliv nastavení expozičních parametrů na vlastnosti vytvořených struktur. Při použití fokusovaného svazku galliových iontů však dochází nejen k depozici, ale také k odprašování. Při nevhodném nastavení expozice může být depoziční rychlost nejen podstatně snížena, ale případně může naopak docházet k úbytku materiálu substrátu.

Průběh experimentů, k nimž byla použita stejná zařízení, typ substrátu a prekursorů jako v případě metody FEBID, byl takový, že nejprve byly zjištěny závislosti relativní výšky exponované oblasti h_{rel} na prodlevě svazku v bodě t (od $0,05 \mu\text{s}$ do $3,00 \mu\text{s}$) pro vybranou



Obrázek 6.3: Závislosti relativní výšky platinového depozitu (metoda AFM), resp. hloubky odprašení na prodlevě svazku v bodě t pro hodnotu rozteče $s = 1$ a iontové proudy 50 pA a 400 pA; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depozitu (909 ± 53) nm pro menší uvedený proud, resp. (519 ± 9) nm pro vyšší.

hodnotu rozteče, konkrétně $s = 1$. Přitom testovací struktury byly vytvořeny pomocí dvou různých proudů iontů ve svazku, 50 pA a 400 pA s jejich nejvyšší možnou kinetickou energií 30 keV. Tvar struktur byl čtvercový s velikostí hrany 3 μm pro menší iontový proud, resp. 5 μm pro vyšší. Dávka byla nastavena na 1 $\text{nC}/\mu\text{m}^2$, čemuž odpovídá $6,24 \cdot 10^9$ iontů/ μm^2 . Velikosti stopy pro uvedenou energii a proudy byly určeny experimentálně pomocí odprašování několik desítek nanometrů tlusté vrstvy zlata na křemíkovém substrátu. Předlohou byla linie, z jejíž šířky byla přibližně odhadnuta velikost stopy, konkrétně 50 nm pro iontový proud 50 pA a 100 nm pro 400 pA.

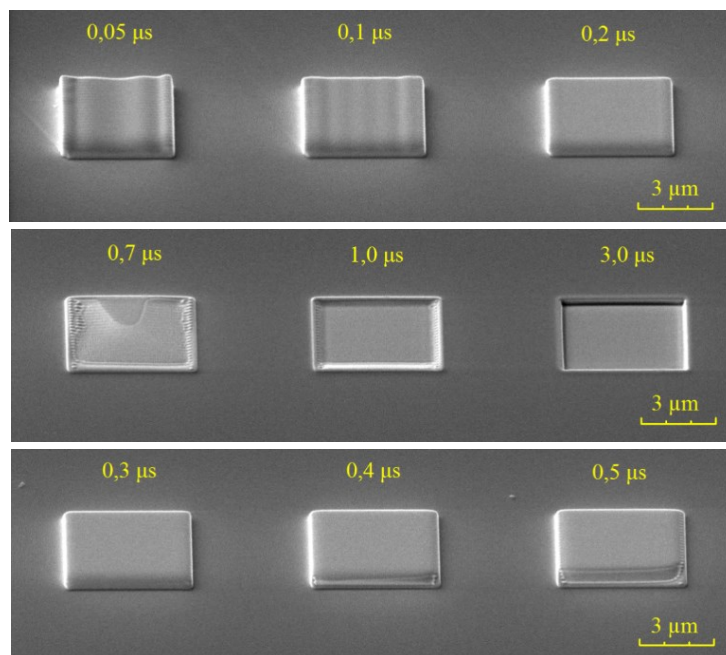
Z naměřené závislosti $h_{\text{rel}}(t)$ (metoda AFM) a zhodnocení kvality depozitu z hlediska tvaru, byla určena vhodná hodnota prodlevy svazku v bodě, která byla nastavena při druhé sérii experimentů, jejímž výstupem byly závislosti relativní výšky exponované oblasti na rozteči s . Rozměry depozitů, vlastnosti iontového svazku a dávka byly shodné jako v případě určování závislosti $h_{\text{rel}}(t)$.

6.2.1 Depozice Pt

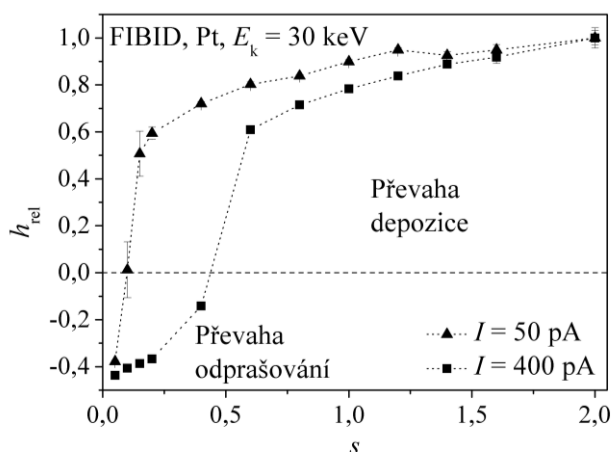
Naměřené závislosti relativní výšky povrchu po expozici na prodlevě svazku v bodě pro obě použité hodnoty iontového proudu, které jsou uvedeny v obrázku 6.3, vykazují klesající tendenci ve směru rostoucí hodnoty t . Kladné hodnoty h_{rel} značí, že výtěžek depozice převahuje nad výtěžkem odprašování. Naopak pro záporné dochází k odprašování povrchových vrstev substrátu. Depozicí vytvořené struktury jsou zobrazeny v obrázku 6.4.

V obrázku 6.5 jsou uvedeny závislosti relativní výšky platinového depozitu resp. hloubky odprašení na rozteči s (od 0,05 do 2,00). Prodleva svazku v bodě t byla pro oba výše uvedené iontové proudy nastavena na 0,2 μs , neboť pro tuto hodnotu je rychlost depozice při zachování rovného povrchu depozitu nejvyšší (viz horní část obrázku 6.4).

Z naměřené závislosti $h_{\text{rel}}(s)$ (viz obrázek 6.5) a tvarové kvality depozitu bylo pozorováno, že nejvhodnější nastavení expozice je pro iontové proudy 50 pA a 400 pA a kinetickou energii iontů 30 keV zastoupeno prodlevou svazku v bodě 0,2 μs , roztečí 1 a těmito hodnotám



Obrázek 6.4: Zobrazení (SEM, náklon vzorku 55°) vlivu nastavení hodnoty prodlevy svazku v bodě (viz popisek) na výšku platinových struktur vytvořených metodou FIBID při použití iontového proudu 400 pA

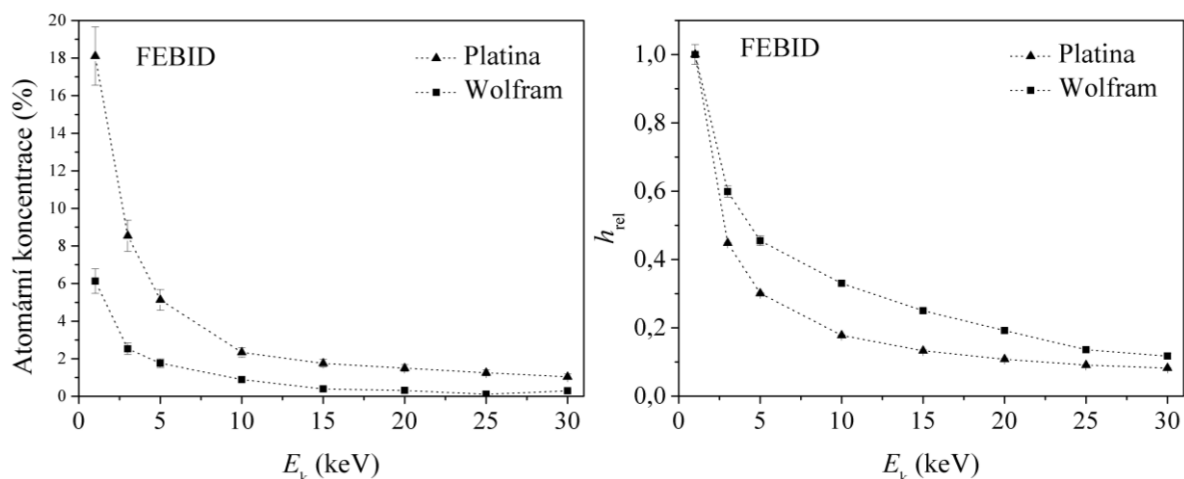


Obrázek 6.5: Grafické závislosti relativní výšky platinového depositu resp. hloubky odprašení na rozteči s pro hodnotu prodlevy svazku v bodě $0,2 \mu\text{s}$ a iontové proudy 50 pA a 400 pA; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depositu $(653 \pm 20) \text{ nm}$ pro menší proud, resp. $(599 \pm 26) \text{ nm}$ pro vyšší.

příslušnou rychlostí depozice $R_D = (0,59 \pm 0,01) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro nižší hodnotu iontového proudu a $R_D = (0,47 \pm 0,01) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro vyšší. Pro větší hodnoty s je již pozorovatelný průběh chodu svazku při vykreslování expoziční předlohy.

6.2.2 Depozice W

Experiment probíhal shodným způsobem jako v případě depozice platiny. Z výsledků měření bylo určeno, že rovnováha mezi depozicí a odprašováním se nachází přibližně pro prodlevu $t = 0,6 \mu\text{s}$ pro iontový proud 50 pA a $t = 0,4 \mu\text{s}$ pro 400 pA. Jako nejvhodnější hodnoty



Obrázek 6.6: Závislost atomární koncentrace platiny, resp. wolframu (metoda EDX) v depozitu (vlevo) a relativní výšky depozitu (metoda AFM, vpravo) na kinetické energii primárních elektronů; hodnotě $h_{rel} = 1$ náleží výška depozitu (718 ± 4) nm pro Pt a (119 ± 3) nm pro W.

dlevy svazku v bodě a rozteče pro depozici lze uvést $t = 0,2 \mu s$ a $s = 1$, kterým přísluší rychlosti růstu depozitu $R_D = (0,079 \pm 0,004) \mu m^3 nA^{-1} s^{-1}$ pro proud iontů 50 pA a $R_D = (0,117 \pm 0,002) \mu m^3 nA^{-1} s^{-1}$ pro 400 pA.

6.3 Prvková analýza depozitů

Kromě rychlosti růstu a kvality tvaru platinového, resp. wolframového depozitu byla pozornost věnována také jeho prvkovému složení. Zkoumána byla nejen koncentrace platiny, resp. wolframu, ale také složek kontaminace – uhlíku a kyslíku, u metody FIBID i přítomnost gallia. Určení složení depozitu bylo provedeno pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDX – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

6.3.1 Složení depozitu vytvořeného metodou FEBID

Pro účely analýzy EDX, která byla provedena pro více hodnot kinetických energií primárních elektronů použitých k depozici (od 1 keV do 30 keV), byly opět na křemíkovém substrátu vytvořeny čtvercové struktury o hraně $5 \mu m$ za použití dávky elektronů $25 nC/\mu m^2$, tedy $15,6 \cdot 10^{10}$ elektronů/ μm^2 . Elektronový proud byl opět 400 pA. Hodnota rozteče byla ve všech případech 0,5, avšak prodleva svazku v bodě byla nastavena rozdílně: $0,4 \mu s$ pro Pt a $0,5 \mu s$ pro W. Při analýze byla použita energie primárních elektronů 20 keV. Analýza v případě wolframového depozitu proběhla ihned po depozici, tedy bez vyjmutí vzorku na vzduch, aby se předešlo chemické reakci povrchových atomů wolframu s kyslíkem.

Ze závislostí koncentrace Pt a W na kinetické energii primárních elektronů E_k (viz obrázek 6.6) je zřejmý zprvu mírný a posléze prudký nárůst této koncentrace směrem k nižším hodnotám E_k (až přibližně dvacetinásobně pro 1 keV ve srovnání s 30 keV). Koncentrace kyslíku se pro oba prekursorů pohybovala okolo hodnoty 12 % a koncentrace uhlíku se blížila hodnotě 90 %.

Kromě chemického složení byla zároveň studována i výška depozitu (metoda AFM) v závislosti na energii primárních elektronů (viz obrázek 6.6), kde hodnotě $h_{rel} = 1$ přísluší

výška (718 ± 4) nm pro Pt a (119 ± 3) nm pro W. Z naměřených závislostí je patrné, že rychlost depozice je o řád vyšší pro energii 1 keV oproti 30 keV a má podobný průběh pro oba typy prekursoru.

6.3.2 Složení depozitu vytvořeného pomocí metody FIBID

Oproti analýze EDX provedené u struktur vytvořených metodou FEBID, byla chemická čistota depozitu připraveného za asistence fokusovaného iontového svazku zkoumána pro použité proudy 50 pA a 400 pA a jen pro energii iontů 30 keV. Pro účely měření byly na křemíkovém substrátu připraveny struktury čtvercového tvaru o hraně 3 μm , resp. 8 μm iontovým proudem 50 pA, resp. 400 pA. Expoziční parametry t , s , D byly nastaveny na hodnoty 0,2 μs , 1 a 5 $\text{nC}/\mu\text{m}^2$, tedy $3,1 \cdot 10^{10}$ iontů/ μm^2 . K buzení rentgenového spektra byly opět použity elektrony s kinetickou energií 20 keV. Z výsledků analýzy (viz tabulka 6.1) je oproti metodě FEBID zřejmá podstatně vyšší čistota depozitu, avšak s přítomností nezanedbatelného množství atomů gallia.

Tabulka 6.1: Prvkové složení platinového a wolframového depozitu určené pomocí EDX

	Atomární koncentrace příslušného prvku (%)			
I (pA)	Pt	C	O	Ga
50	$28,0 \pm 0,8$	$55,0 \pm 7,1$	$1,5 \pm 0,5$	$15,4 \pm 0,4$
400	$28,6 \pm 0,7$	$52,8 \pm 7,0$	$1,3 \pm 0,4$	$17,2 \pm 0,4$
I (pA)	W	C	O	Ga
50	$40,2 \pm 1,1$	$35,8 \pm 6,0$	$3,2 \pm 0,9$	$20,8 \pm 0,6$
400	$40,1 \pm 1,0$	$36,6 \pm 6,0$	$2,5 \pm 0,8$	$20,8 \pm 0,6$

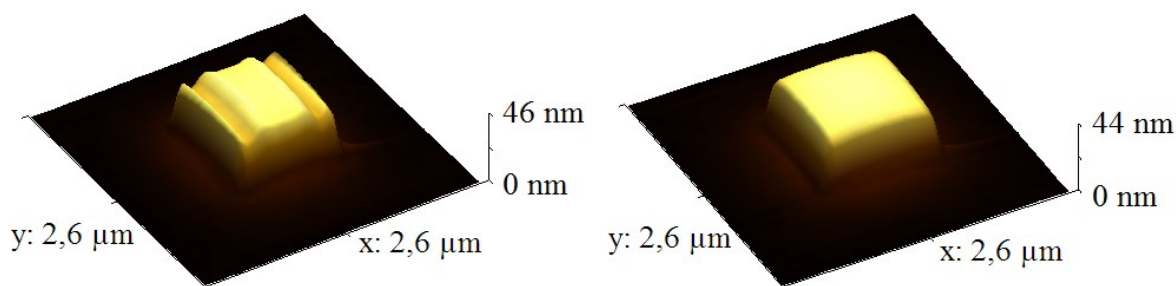
6.4 Studium kvality a okolí deponovaných struktur

Parametry expozice ovlivňují rychlost, s jakou probíhá, a také čistotu, resp. rozměrovou a tvarovou kvalitu depozitu. Zároveň je však ovlivňováno i okolí deponované struktury působením sekundárních částic (sekundární a zpětně-odražené elektrony).

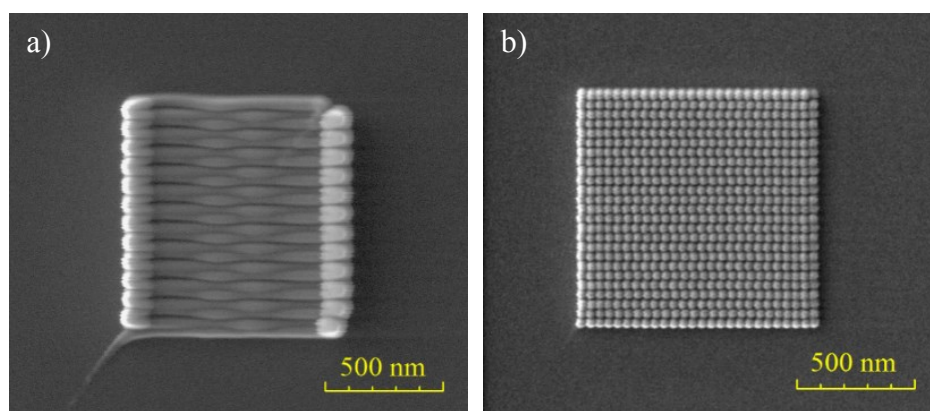
Příliš nízká hodnota prodlevy svazku v bodě v kombinaci se způsobem přeběhu svazku při jejím vykreslování „cik-cak“ mělo během experimentů popsanych v podkapitolách 6.1.1 a 6.1.2 za následek výškovou nehomogenitu deponovaného materiálu v krajních částech depozitu (viz obrázek 6.7). Tento defekt se již neobjevoval pro hodnoty vyšší nebo rovné $t = 0,1 \mu\text{s}$ u metody FEBID a $t = 0,2 \mu\text{s}$ pro FIBID.

Podstatný vliv na tvar depozic vytvořených struktur vykazuje také nastavení rozteče, a to u hodnot mnohokrát větších (FEBID) nebo jen již o desetiny vyšších (FIBID) než 1, neboť elektronová, resp. iontová dávka je na exponované ploše při vykreslování rozložena velmi nerovnoměrně. U vyšších hodnot začne být zřejmý průběh chodu svazku a poloha jednotlivých pixelů předlohy (viz obrázek 6.8a). Pokud je navíc nastavena hodnota prodlevy svazku v bodě v jednotkách μs , pak deponovaná struktura je rozložena do nanopilířků v polohách pixelů předlohy (viz obrázek 6.8b).

Disociace molekul prekursoru a následná depozice není vlivem zpětně-odražených a sekundárních elektronů způsobována jen v místě dopadu primárních elektronů, ale také



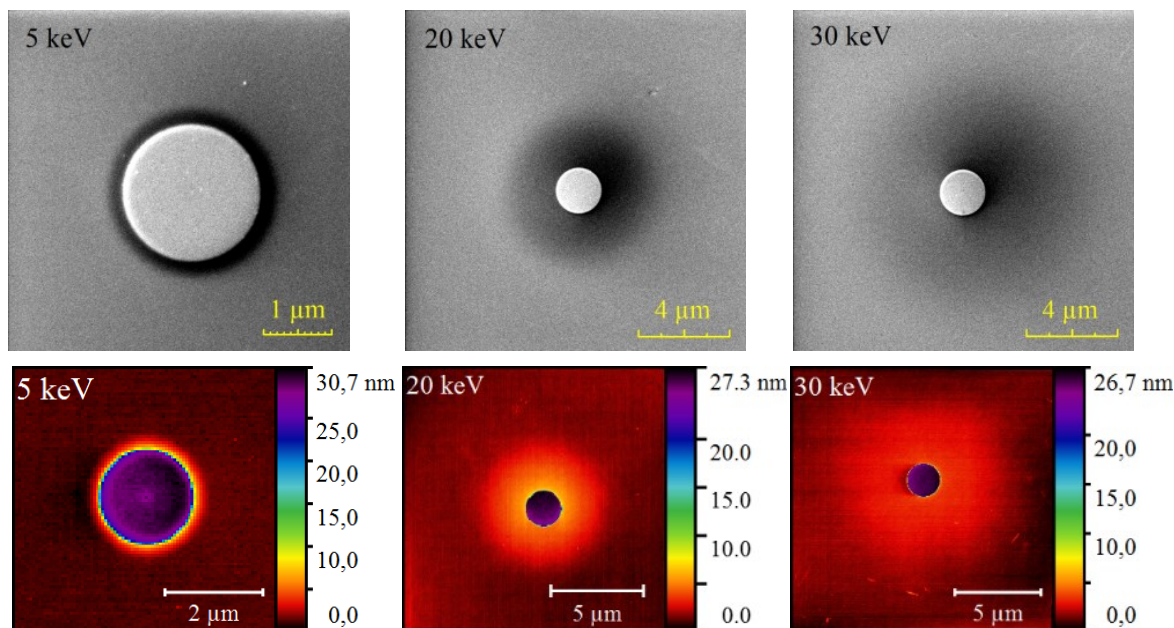
Obrázek 6.7: Zobrazení topografie (AFM) platinového depozitu ve tvaru čtverce o hraně $1\text{ }\mu\text{m}$ vytvořeného metodou FEBID za použití prodlevy svazku v bodě $0,02\text{ }\mu\text{s}$ (vlevo) a $0,4\text{ }\mu\text{s}$ (vpravo), energie elektronů $E_k = 10\text{ keV}$ a rozteče $s = 0,5$; způsob vykreslování struktury byl nastaven „cik-cak“ s obrátou chodu při levém a pravém okraji.



Obrázek 6.8: Zobrazení (SEM) vlivu nastavení příliš vysoké hodnoty ($s = 10$) rozteče na topografii depozic vytvořené platinové struktury při použití prodlevy svazku v bodě a) $0,1\text{ }\mu\text{s}$ a b) $1\text{ }\mu\text{s}$; kinetická energie primárních elektronů při depozici byla nastavena na 30 keV , proud 400 pA a dávka $20\text{ nC}/\mu\text{m}^2$, tedy $12,5 \cdot 10^{10}$ elektronů/ μm^2 .

v jeho blízkém okolí. Přitom vzdálenost od místa expozice, do jaké sekundární částice zapříčiňují nežádoucí depozici, je závislá na kinetické energii primárních elektronů, materiálu substrátu a na výšce a prvkovém složení depozitu. Efekt okolní depozice se v menší míře projevuje i u metody FIBID (viz obrázek 6.4), avšak především působením sekundárních elektronů a primárních iontů z okraje intenzitního profilu svazku.

Rozsah ovlivnění lze u metody FEBID přibližně odhadnout pomocí výpočtu trajektorií zpětně-odražených elektronů ve vhodném programu. Experimentálně lze ovlivnění okolí pozorovat např. pomocí SEM, resp. SPM. Pro tento účel byly metodou FEBID na křemíkovém substrátu vytvořeny platinové kruhy (z důvodu rotační symetrie) o poloměru $1\text{ }\mu\text{m}$ a výškou přibližně 25 nm . Přitom byly použity různé hodnoty kinetické energie primárních elektronů. Zobrazení struktur a okolí bylo provedeno pomocí AFM a následně SEM s detekcí sekundárních elektronů. Výsledky zobrazené v obrázku 6.9 ukazují, jak daleko přibližně zasahuje vliv sekundárních částic na depozici v okolí exponované plochy. Dosah se pohybuje v jednotkách mikrometrů pro $E_k = 30\text{ keV}$ a ve stech nanometrů pro jednotky keV. Z výsledků je také zřejmé, že čím nižší je hodnota E_k , tím vyšší je odchylka okrajové stěny depozitu u povrchu substrátu od kolmého směru.



Obrázek 6.9: Zobrazení (SEM – v horní části a AFM ve spodní) přibližného dosahu působení sekundárních částic, které zapříčinily nežádoucí depozici i v okolí depozitu (Pt) ve tvaru kruhu o poloměru 1 μm a výšce okolo 25 nm, který byl připraven svazkem elektronů s energií 5 keV až 30 keV.

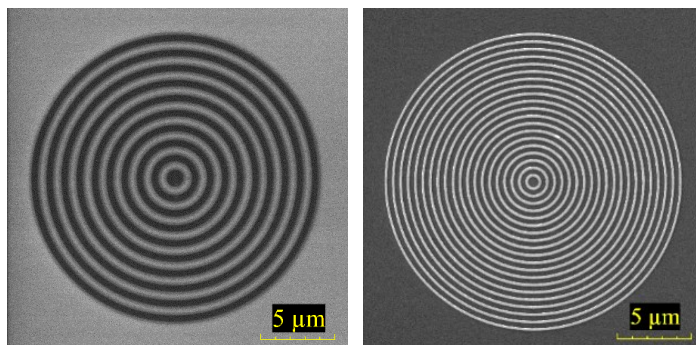
7 Příprava struktur selektivním mokrým leptáním křemíku

V rámci doktorského studia autora byla pozornost věnována také přípravě struktur v mikro- a nanometrovém měřítku pomocí selektivního chemického mokrého leptání monokrystalického křemíku s krystalografickou orientací (100) pomocí hydroxidu draselného rozpuštěného buď jen ve vodě, nebo ve směsi vody a izopropylalkoholu. Při použití těchto roztoků KOH se projevují anizotropní vlastnosti leptaného materiálu. Výsledky vybraných experimentů byly již publikovány v odborném časopise [22].

Provedení lokálního, tedy selektivního průběhu mokrého leptání je zajišťováno maskou, která se obvykle vytváří pomocí optické litografie. Avšak v rámci této práce byly leptací masky připravovány méně používanými metodami, které využívají expozici fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem.

Technika FIB sloužila k lokální amorfizaci povrchu křemíku nebo indukované depozici (FIBID). Elektronový svazek byl použit v rámci EBL a metody FEBID. Uvedené litografické metody jsou zde po jejich optimalizaci porovnány především z hlediska použitelnosti a kvality připravené masky.

Po optimalizaci přípravy masek je v této práci věnována pozornost také vlivu anizotropního chování monokrystalického křemíku na morfologii vyleptaných struktur. Poté následuje studium možností tvorby mikro- a nanostruktur z hlediska jejich požadovaného tvaru. Závěr kapitoly je věnován aplikacím některých z nich, resp. studiu funkčních (transportních elektrických) vlastností.



Obrázek 7.1: Příklad leptací masky tvořené amorfizovaným křemíkem s implantovanými ionty gallia (vlevo) a zlatem jako výsledek EBL (vpravo)

K provedení všech zde uvedených litografických metod byl použit již zmíněný rastrovací elektronový mikroskop LYRA3 FIB-FESEM s produkcí iontů gallia.

Pro veškeré procesy mokrého leptání byl v rámci této práce jako substrát použit monokrystalický křemík s krystalografickou orientací (100) a typu N (dotování fosforem) s rezistivitou (0,0090–0,0093) Ωcm . Hlavním důvodem výběru byla skutečnost, že pro danou orientaci lze oproti např. (110) nebo (111) vytvořit širší spektrum symetrických struktur (např. inverzní pyramidy, pravidelné mnohoúhelníky, atd.). Zároveň rychlost leptání je ve srovnání s orientací (111) podstatně vyšší (viz podkapitola 5.3). Před použitím byla vybraná křemíková deska, na jejímž povrchu byla vždy přítomna nativní vrstva SiO_2 o tloušťce (1–2) nm, nařezána na substráty obdélníkového tvaru s obvyklými rozměry $7 \times 15 \text{ mm}^2$. Přitom jejich kratší hrany byly vždy rovnoběžné s primární fazetou desky, aby natočení leptacích masek mohlo být svázáno s orientací krystalografických rovin.

7.1 Metody přípravy leptací masky a jejich optimalizace

Kvalita leptáním vytvořených struktur se významně odvíjí od leptací masky, jejíž vlastnosti jsou závislé na metodě, kterou byla připravena. Pro možnost porovnání bylo použito několik litografických technik, u nichž bylo sledováno nejen dodržení tvaru a rozměrů masky dle požadavku (předlohy), ale také volba materiálu, z něhož je tvořena. Dále byla pozornost zaměřena na použitelnost pro různé aplikace až po kombinování jednotlivých typů masek.

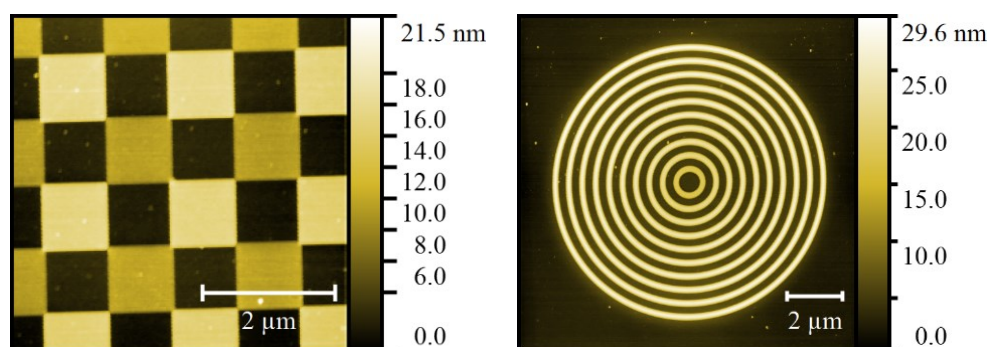
7.1.1 Příprava masky expozicí fokusovaným iontovým svazkem

Jedním z důsledků interakce vysokoenergiových iontů s povrchem pevné látky je narušení původního uspořádání atomů – amorfizace (viz kapitola 2). Zároveň dochází také k implantaci iontů. V případě monokrystalického křemíku a iontů gallia uvedené jevy modifikují jeho povrch takovým způsobem, že exponované místo může být odolné vůči chemickému působení nejen roztoku KOH, ale také TMAH [23, 24]. V obrázku 7.1 je metodou SEM zobrazen příklad morfologie vybrané masky připravené dle softwarové předlohy pomocí expozice fokusovaným svazkem galliových iontů s kinetickou energií 30 keV.

Aby exponovaná oblast byla použitelná jako leptací maska, tak je nutné, aby úroveň modifikace povrchu křemíku v místě expozice byla dostatečná, musí být tedy použita určitá minimální dávka. Její hodnota pro různé energie iontů, doby leptání a 30% vodné roztoky KOH (o teplotě 50 °C) bez a s přídavkem izopropylalkoholu je uvedena v tabulce 7.1.

Tabulka 7.1: Hodnoty minimální dávky iontů pro přípravu leptací masky (viz šedé pole)

Dávka (10^7 iontů/ μm^2)		Energie iontů (keV)		
Roztok	Doba leptání (min)	10	20	30
KOH	3	1,1	1,6	1,6
	5	1,6	2,1	2,6
KOH + IPA	3	2,1	2,1	2,6
	5	2,6	2,6	2,6



Obrázek 7.2: Topografie (AFM) platinové leptací masky vytvořené metodou FEBID (vlevo) a FIBID (vpravo)

7.1.2 Vytvoření leptací masky pomocí EBL

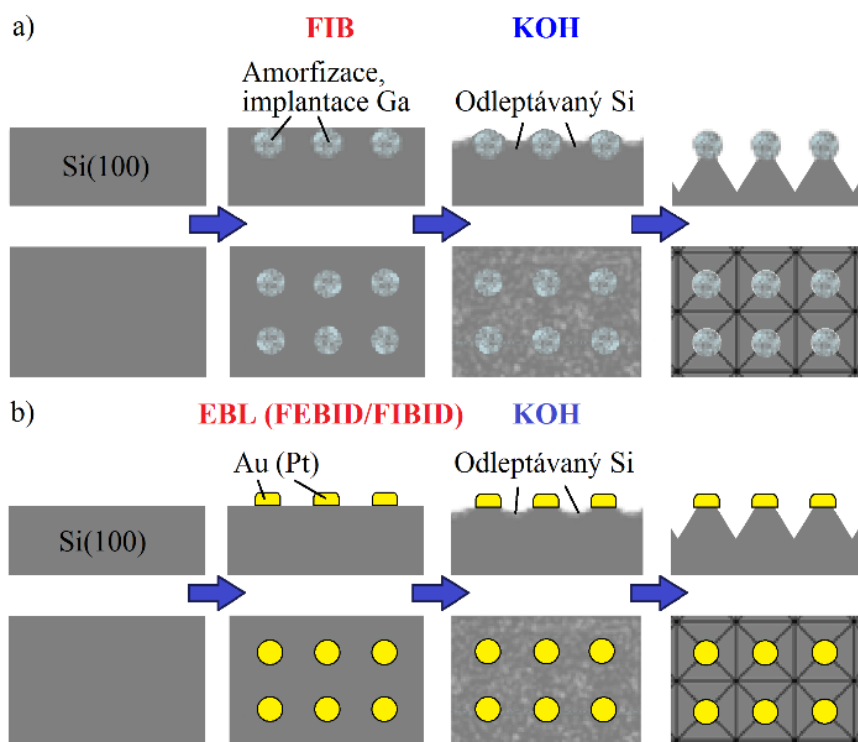
Pro účely selektivního mokrého leptání křemíku byly vytvořeny masky ze zlata, které vykazuje velmi vysokou hodnotu selektivity v případě použití hydroxidů jako leptadla.

Jako rezist byl použit PMMA (polymetyl-metakrylát) s molekulární váhou 495 rozpuštěný v anizolu s koncentrací 2 %. Expozice tohoto pozitivního rezistu byla provedena elektronovým svazkem dle softwarové předlohy při nastavení kinetické energie primárních částic 30 keV a proudu obvykle v rozmezí (400–500) pA. Hodnota použité elektronové dávky byla $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, případně $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Po následujícím vyvolání v roztoku MIBK:IPA (1:3) při pokojové teplotě po dobu 90 s byla provedena depozice 30 nm Au (s adhezí, 3 nm tlustou vrstvou Ti) metodou naprašování iontovým svazkem.

V závěru celého procesu byla rozpuštěna zbývající vrstva rezistu v acetonu a kov na neexponovaných místech byl mechanicky odstraněn pomocí ultrazvukové. Příklad kovové masky, zobrazené před leptáním pomocí SEM, je uveden v obrázku 7.1.

7.1.3 Výroba leptací masky metodou FEBID/FIBID

Leptací masku lze také připravit lokální depozicí indukovanou fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (FEBID/FIBID). V případě této práce byl pro obě depoziční metody použit opět platinový prekurzor $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$. Pro depozici pomocí elektronů byla jejich energie nastavena na 5 keV a u iontů na 30 keV. Příklady leptacích masek z platinových depozitů na křemíkovém substrátu, zobrazených pomocí AFM před provedením leptání, jsou uvedeny v obrázku 7.2.



Obrázek 7.3: Schéma procesu selektivního mokrého leptání Si(100) v roztocích KOH (v pohledu v řezu a shora) za použití leptací masky ve tvaru bodů vytvořených metodou a) FIB a b) EBL, resp. FEBID/FIBID

7.2 Leptání v roztocích KOH

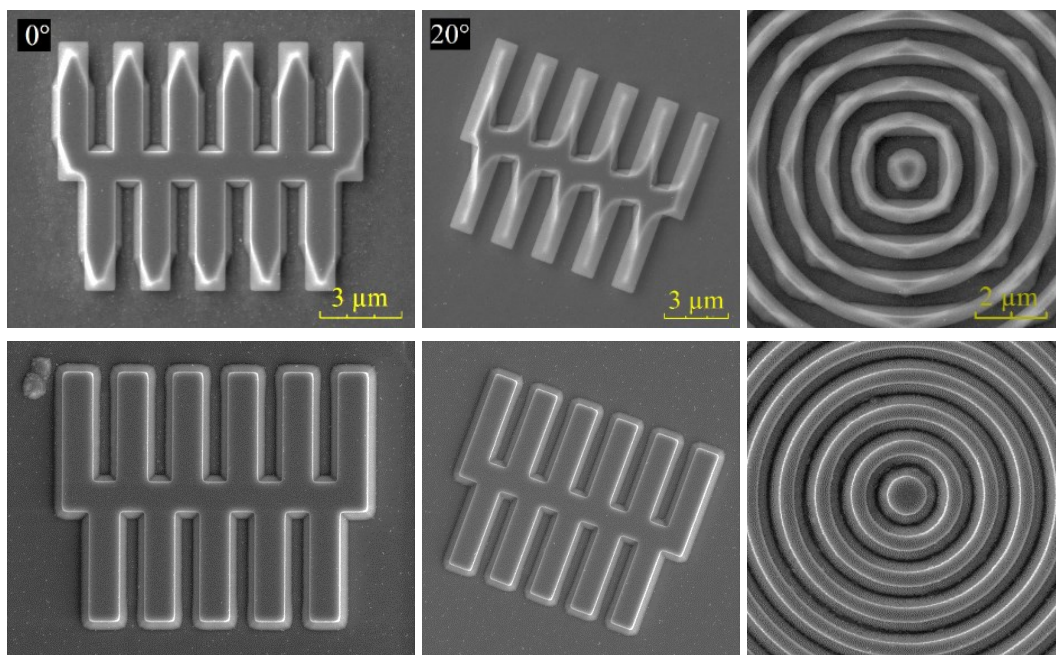
Křemíkové substráty byly po vytvoření krycí masky chemicky leptány buď v 30% (z hlediska hmotnosti) vodném roztoku KOH polovodičové čistoty, nebo ve směsi KOH:H₂O:IPA s koncentrací 30 %, kde poměr vody a izopropylalkoholu činil 4:1. Uvedený poměr H₂O a IPA byl převzat z [25].

7.2.1 Podmínky a rychlost procesu

Průběh leptání křemíku pomocí KOH je pro použité typy leptacích masek schematicky naznačeno v obrázku 7.3. Doba leptání, která se v rámci jednotlivých experimentů obvykle lišila, se pohybovala v řádu jednotek minut. Teplota byla pro možnost vzájemného porovnávání výsledků a také dostatečnou rychlost procesu leptání nastavena pokaždé na $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Vlastností hydroxidu draselného je schopnost leptat také oxid křemičitý, avšak jen s rychlostí v jednotkách nm/min, což mělo za následek, že v první až druhé minutě byla na povrchu křemíku stále přítomna část původní nativní vrstvy SiO₂. Po jejím úplném odleptání je křemík dále leptán převážně homogenně.

Uvedenými podmínkami leptání byla dána rychlost tohoto procesu ve směru kolmém na povrch substrátu, tedy v krystalografickém směru [100]. Její hodnota byla určena experimentálně pro oba používané roztoky hydroxidu draselného. Její konkrétní hodnoty byly $R_{\text{KOH}} = (0,22 \pm 0,02) \mu\text{m/min}$ a $R_{\text{KOH+IPA}} = (0,20 \pm 0,01) \mu\text{m/min}$.



Obrázek 7.4: Znázornění anizotropního chování křemíku a úrovně podleptání masky (FIB) po 3,5 min trvajícím leptání v roztoku KOH bez izopropylalkoholu (vždy nahoře) a s ním; uvedené natočení hřebenovité masky je vztaženo k hlavní fazetě křemíkové desky, která je rovnoběžná s horizontální stranou každého zobrazení.

7.2.2 Vliv izopropylalkoholu v leptací směsi

Přítomností izopropylalkoholu (IPA) v roztoku KOH je kromě snížení leptací rychlosti dosaženo také zvýšení rovinnosti povrchu úbytkem defektů, převážně ve tvaru různě velkých a náhodně se nacházejících pyramid a to na celé ploše substrátu.

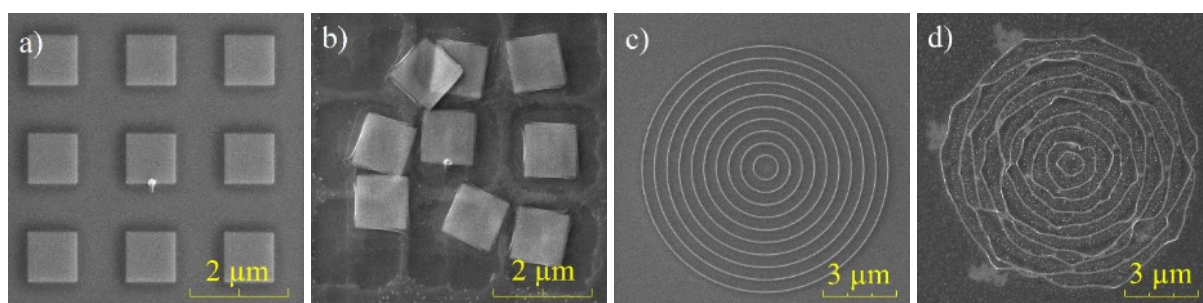
IPA způsobuje také nižší úroveň podleptání při stejné hloubce leptané struktury, neboť hodnota R u rovin (111), (110), resp. s vyššími indexy je oproti (100) podstatně více relativně snížena. Tím se rapidně zvyšuje selektivita S pro roviny (100). Experimentálně bylo určeno, že IPA pro zde popsané podmínky leptání a roztoky snížil rychlost leptání křemíku u rovin (100) o deset procent, zatímco u rovin (111) sedmkrát.

7.2.3 Orientace masky vzhledem k povrchu substrátu

Z důvodu anizotropního chování monokrystalického křemíku při leptání v hydroxidech je výsledný tvar vyleptaných struktur a úroveň podleptání masky závislá nejen na tvaru masky, ale také na její orientaci vzhledem ke krystalografické orientaci povrchu.

Pro studium anizotropie byly vytvořeny struktury, u nichž je zřetelné rozsáhlé podleptání masky (viz obrázek 7.4). Zároveň jsou lépe porovnatelné s výsledkem leptání v roztoku KOH s izopropylalkoholem, neboť jak již bylo zmíněno výše, IPA v roztoku hydroxidu draselného způsobí značné snížení rychlosti leptání většiny krystalografických rovin oproti (100). To způsobuje nejen nízké podleptání masky, ale také jeho sníženou závislost na orientaci masky vůči krystalografické orientaci povrchu substrátu.

Pokud je maska na substrátu vhodně natočena, resp. leptání trvá dostatečně dlouho, pak dochází k jejímu odpadnutí a zároveň povrch pod ní je zarovnan s okolím.



Obrázek 7.5: Morfologie masek připravených metodou FEBID a), c) a výsledek neúspěšného leptání křemíku v roztoku KOH s přidavkem izopropylalkoholu po dobu 2 min, při němž došlo k uvolnění platinového depozitu b), d).

7.3 Porovnání použitých leptacích masek

Použitelnost leptací masky je dána především chemickou odolností materiálu, ze kterého je složena, vůči leptadlu. Při použití EBL, resp. FEBID/FIBID je možné lokálně nanést širokou škálu materiálů, zatímco použití amorfizace a implantace Ga pomocí FIB je velice omezené v rámci běžně používaných typů leptadel a zároveň i substrátů jiných než křemík. Na druhou stranu, obrovskou výhodou použití FIB je možnost vytváření trojrozměrných a víceúrovňových masek, neboť fokusovaným iontovým svazkem je možné provádět také lokální odprašování. Naopak technika EBL umožňuje vytvářet pouze rovinné masky, nelze ji tedy použít u povrchů s vysokou drsností. Avšak jejich tloušťka může být v porovnání s amorfizací a implantací gallia pomocí FIB podstatně vyšší, neboť výška depozitu u elektronové litografie je limitována výškou rezistu, zatímco u fokusovaného iontového svazku penetrační hloubkou. Pokud nebudeme brát v úvahu nežádoucí depozici materiálu v okolí expozice, tak metody FEBID a FIBID nejsou v tomto ohledu limitovány.

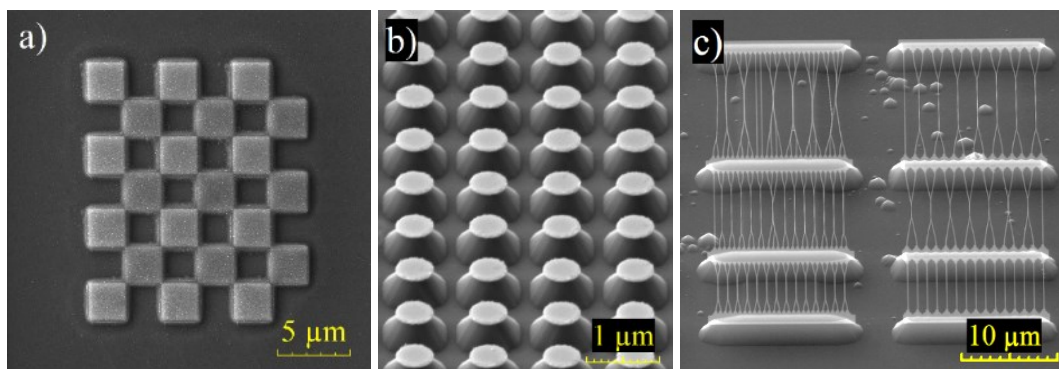
Z hlediska přípravy masky jsou FEBID/FIBID a amorfizace pomocí FIB metodami přímými, zatímco EBL se skládá z několika kroků.

Kromě chemické odolnosti masky je však také nutné, aby měla dostatečně vysokou přilnavost k povrchu substrátu a nedocházelo k jejímu. Z výsledků autorem provedených experimentů bylo zjištěno, že masky připravené pomocí amorfizace, metody EBL a FIBID splnily svůj účel. Avšak u masky vytvořené technikou FEBID byla pozorována příliš nízká přilnavost k povrchu křemíkového substrátu, což se projevilo uvolněním části masky, případně jejím odplavením během leptání. Výsledek tohoto jevu znázorňuje obrázek 7.5.

U masky připravené metodou FIBID odplavení nenastává, což je způsobeno tím, že na počátku depozice je povrch křemíku částečně amorfizován, jedná se tedy ve skutečnosti o kombinaci depozitu a amorfního křemíku pod ním.

Rozdílnost mezi maskami připravených jednotlivými metodami je dána také jejich pozicí vůči rozhraní substrátu a okolí. U EBL a FEBID je materiál masky vždy na povrchu křemíku, resp. nativní vrstvy oxidu. Naopak po amorfizaci a implantaci Ga pomocí FIB je uložen v povrchové vrstvě substrátu. Metodou FIBID je, jak již bylo zmíněno, vytvořena maska nad i pod rozhraním Si/okolí.

Z hlediska rozlišení nabízí všechny litografické metody možnost přípravy masek v rozměrech již od několika desítek nanometrů.



Obrázek 7.6: Zobrazení výsledku leptání křemíku s: a) platinovou maskou vytvořenou metodou FIBID ve tvaru šachovnice, b) zlatou maskou (EBL) ve tvaru kruhů a c) maskou z amorfizovaného Si ve tvaru pásků (část b) a c) – pozorování při náklonu vzorku 55°)

7.4 Využití leptání v KOH

Selektivní mokré leptání křemíku v roztocích hydroxidů je důležitým procesem především v polovodičovém průmyslu k vytváření struktur požadovaných tvarů a rozměrů. V rámci této práce je pozornost věnována nejen modifikaci povrchu Si a přípravě definovaných struktur, ale také v některých případech i jejich aplikaci v oblasti základního výzkumu, které jsou uvedeny níže.

7.4.1 Příprava definovaných struktur pomocí 2D a 3D masek

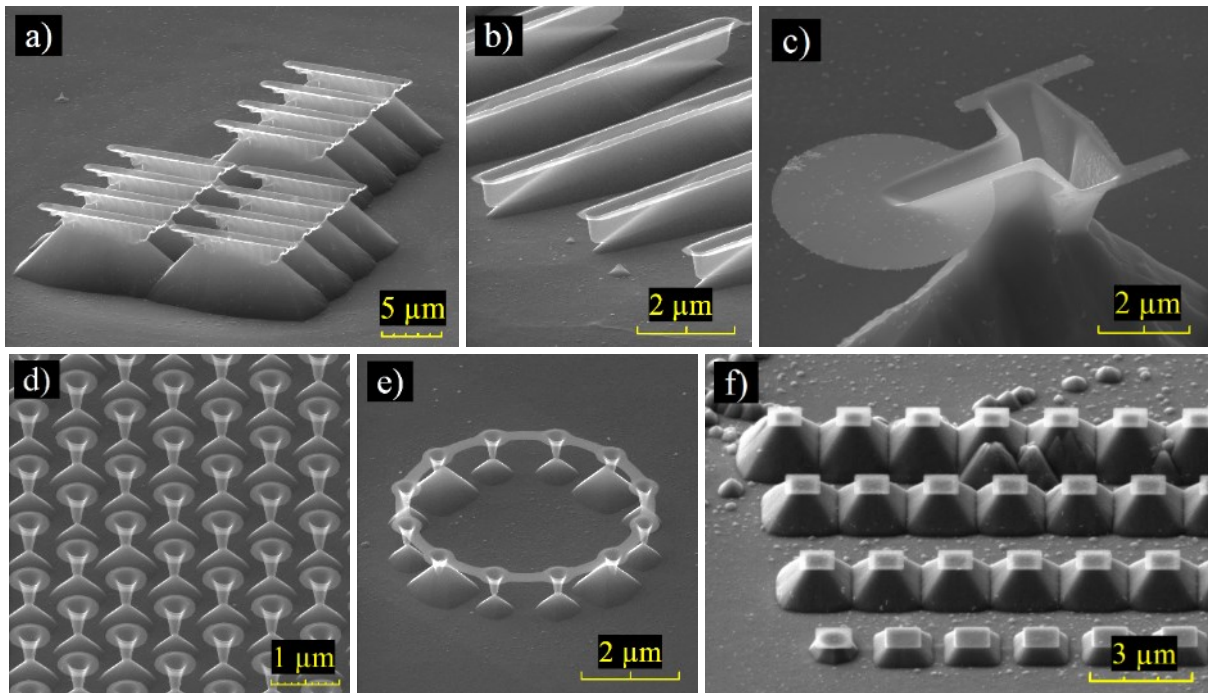
V rámci experimentů byly kromě průběhu leptání zkoumány také možnosti přípravy tvarově a rozměrově odlišných struktur na povrchu křemíku. Jednotlivé masky byly přitom většinou rovinné, avšak v případě aplikace FIB se jednalo i o využití třetího rozměru pomocí lokálního odprašování. Vybrané vyleptané struktury vytvořené za použití rozdílných masek jednoduššího i složitějšího formátu a zobrazené pomocí SEM jsou uvedeny v obrázku 7.6 a 7.7.

7.4.2 Určení hloubky struktur vytvořených pomocí FIB

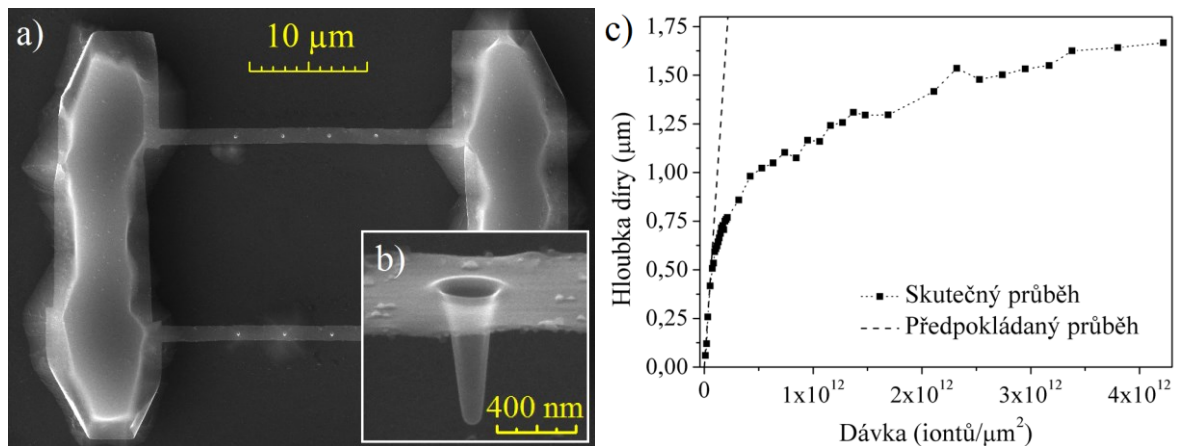
Vlivem redepozice materiálu během odprašování pomocí FIB je způsobeno, že při vytváření struktur se šířkou blízkou velikosti stopy svazku se jejich hloubka lineárně nezvyšuje s rostoucí dávkou iontů, tak jak tomu je u velkých ploch, ale dochází k dosažení určité maximální hloubky, kdy redeponovaný materiál vyvažuje množství odprašeného.

Skutečný tvar struktur připravených pomocí fokusovaného svazku galliových iontů v povrchu monokrystalického křemíku lze určit také následnou aplikací selektivního mokrého leptání, při němž je provedeno částečné či úplné podleptání odprašených útvarů, jejichž stěny jsou tvořené amorfizovaným křemíkem s implantovanými ionty gallia.

Příklad této metody byl autorem využit k určení skutečné hloubky děr vytvořených kolmo do povrchu Si(100) bodovou expozicí iontovým svazkem (energie 30 keV, proud 200 pA) s postupně se zvyšující dávkou. Zároveň byla provedena i amorfizace okolí děr takovým způsobem, aby bylo zajištěno jejich zavěšení za okraje při následném úplném podleptání vodným roztokem KOH po dobu 15 min (viz obrázek 7.8). Celé uskupení děr a nosných struktur bylo vzhledem k větší fazetě křemíkové desky pootočeno o 45°, aby bylo rychleji dosaženo podleptání. V závěru byla u vyleptaných původních děr odměřena jejich

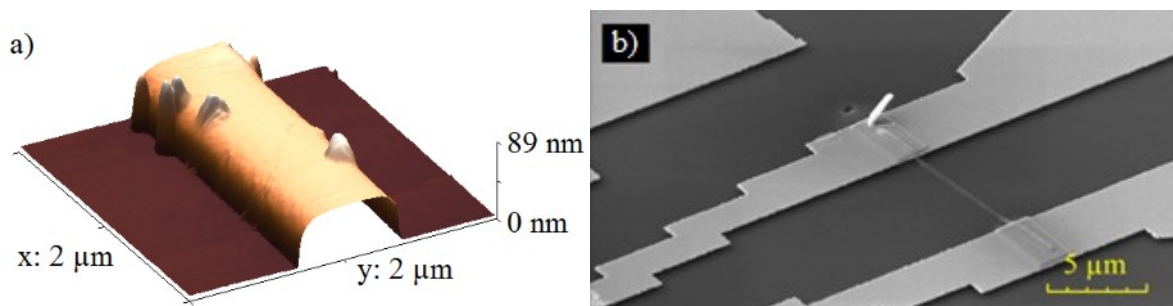


Obrázek 7.7: Trojrozměrné útvary vytvořené selektivním mokrým leptáním křemíku s maskou připravenou pomocí FIB: využití kombinace lokální amorfizace a hloubkového odprašování při a) – c) plošné, d) bodové expozici a e) obojí; v části c) je uvedena víceúrovňová struktura vyrobená opakovaným leptáním a přípravou posunutě čtvercové masky (zobrazení vždy při náklonu 55°).



Obrázek 7.8: Zobrazení a) systému podleptaných děr a b) detailu díry (při náklonu vzorku 70°); v části c) je uvedena skutečná a předpokládaná závislost hloubky děr na použité dávce iontů.

hloubka pomocí SEM při náklonu vzorku 70° a sestrojena závislost skutečné hloubky děr na použité dávce iontů (viz obrázek 7.8c), kde je pro porovnání uveden předpokládaný průběh určený lineární aproximací z prvních 3 bodů. Závislost potvrzuje nejen předpoklad nelineárního vývoje hloubky odprašených děr na dávce iontů vlivem redepozice, ale také postupné přibližování průběhu k určité mezní hodnotě hloubky děr (viz pravá část grafu), která je přibližně pětinasobkem šířky díry.



Obrázek 7.9: Zobrazení morfologie pásku z amorfizovaného křemíku s implantovaným Ga po jeho přemístění na vzorek se zlatými elektrodami na 285 nm tlusté izolační vrstvě SiO₂: a) pomocí AFM (část pásku), b) pomocí SEM při náklonu vzorku 55°

Tabulka 7.2: Naměřené hodnoty rozměrů a odporů jednotlivých pásků připravených pomocí příslušných dávek iontů

Pásek	1	2	3	4	5	6
Dávka (10 ⁷ iontů/μm ²)	6,4	6,4	10,6	10,6	21,2	21,2
<i>l</i> (nm)	5300	7750	6600	7900	7730	7700
<i>š</i> (nm)	125	533	184	572	266	658
<i>v</i> (nm)	35	35	45	45	55	55
<i>R_p</i> (GΩ)	97,3	23,4	15,0	1,8	2,3	0,3
<i>ρ</i> (Ωcm)	8031	5629	1884	585	439	140

7.4.3 Měření transportních elektrických vlastností křemíkových nanopásků

V rámci experimentů byly zkoumány také elektrické vlastnosti amorfizovaného křemíku s implantovaným galliem ve formě mikro- a nanopásků. Jejich příprava byla provedena pomocí selektivního mokrého leptání Si(100) v 30% roztoku KOH po dobu 8 min o teplotě 50 °C. Leptací maska vytvořená lokální expozicí fokusovaným svazkem iontů s kinetickou energií 30 keV a proudem 200 pA byla z důvodu urychlení podleptání pásků pootočena o 45° vzhledem k hlavní fazetě křemíkové desky. Při expozici byly použity tři rozdílné dávky iontů a šířka pásků byla nastavena na dvě odlišné hodnoty. Po vytvoření byly pásy v systému FIB-SEM přemístěny na zlaté elektrické kontakty, které byly předpřipraveny elektronovou litografií na křemíku s izolační, 280 nm tlustou vrstvou SiO₂. Tento proces byl proveden pomocí jehly nanomanipulátoru v kombinaci s lokální depozicí metodou FEBID a odprašování fokusovaným iontovým svazkem. Následně byly určeny rozměry pásků (délka *l*, šířka *š* a výška *v*) pomocí AFM a SEM (viz obrázek 7.9) a naměřeny voltampérové charakteristiky dvoubodovou metodou při pokojové teplotě. Lineárním proložením těchto charakteristik byly určeny odpory *R_p* jednotlivých pásků. Měrný odpor *ρ* byl vypočítán dle vztahu

$$\rho = \frac{S}{l} R_p, \quad (8.1)$$

kde *S* značí průřez a je roven součinu šířky a výšky pásu. Z výsledných hodnot, které jsou uvedeny v tabulce 7.2, je patrné, že pro vyšší dávky iontů hodnota měrného odporu klesá. Tento jev je pravděpodobně způsoben vyšší koncentrací gallia v Si. Zároveň je zřejmé, že

odpor pásků poměrně rychle (nelineárně) klesá s jejich rostoucí šířkou, což je v souladu s literaturou [23].

7.4.4 Selektivní růst gallia

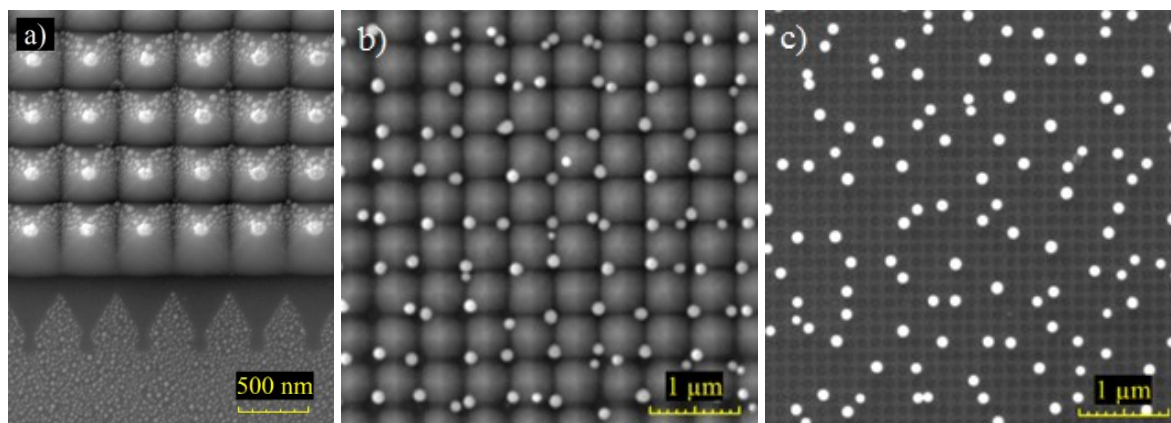
Poslední zde uvedenou aplikací selektivního mokrého leptání je modifikace povrchu substrátu Si za účelem vytvoření záchytných nukleačních pozic k následné selektivní depozici gallia prováděné ve spolupráci s Ing. Jindřichem Machem, Ph.D.

Postup experimentu byl takový, že nejprve byly na povrchu Si(100) vytvořeny definované struktury různých tvarů a rozměrů jako nukleační pozice pro atomy Ga během depozice. K tomuto účelu bylo použito selektivní mokré leptání substrátu v 30% roztoku KOH s přídavkem izopropylalkoholu po dobu 3 min nebo 4,5 min o teplotě 50 °C. Leptací maska, ve tvaru čárových čtvercových mřížek, apod., byla vytvořena lokální expozicí povrchu Si fokusovaným iontovým svazkem (energie 30 keV, proud 200 pA, dávka $6,4 \cdot 10^7$ iontů/ μm^2).

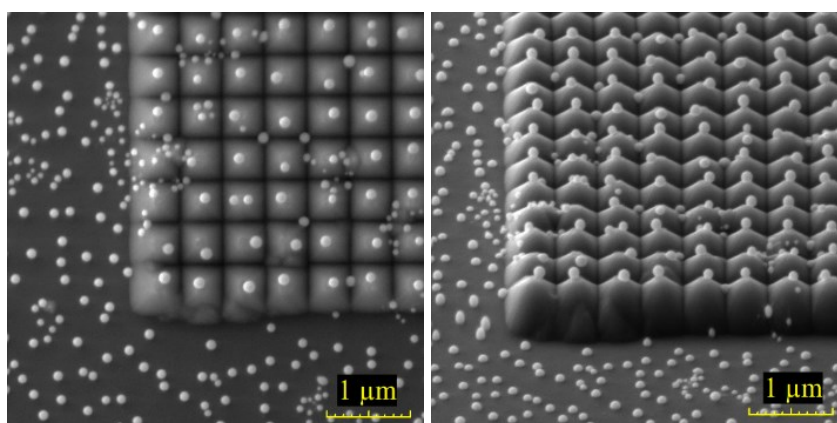
Po leptání byl substrát umístěn do ultravakuové komory na Ústavu fyzikálního inženýrství, v níž byl nejprve žhán průchodem elektrického proudu po dobu 120 min při teplotě 400 °C, aby se odstranily povrchové nečistoty (H_2O , C a skupin OH^-), zatímco nativní vrstva oxidu křemičitého zůstala beze změny. Následně již byla provedena depozice gallia při konstantní teplotě, jejíž konkrétní hodnota se pro jednotlivé substráty pohybovala v rozmezí (200–300) °C s chybou nastavení ± 5 °C. Depoziční čas byl pokaždé stejný, a to 120 min. Úhel dopadu atomů gallia z důvodu umístění komerční efúzní cely na UHV komoře vzhledem k rovině povrchu vzorku nebyl kolmý, ale 57°.

Pozorováním morfologie povrchu vzorků pomocí SEM bylo zjištěno, že v našem případě pro účely selektivního růstu není ponechání nativní oxidové vrstvy vhodné z důvodu příliš nízké hodnoty difúzní délky atomů gallia vzhledem k rozměrům předpřipravené struktury. Například při depoziční teplotě 260 °C docházelo k hustému pokrytí povrchu galliovými nanočásticemi (viz obrázek 7.10a). Aby se hodnota difúzní délky gallia na oxidu zvětšila, zvýšila se depoziční teplota na 280 °C. To však způsobilo tak vysokou úroveň desorpce gallia z povrchu, že na něm nebyly přítomny zcela žádné nanočástice.

I z dalších experimentů bylo zřejmé, že není možné dosáhnout požadovaného výsledku, proto se přistoupilo k odstranění nativní vrstvy SiO_2 několik minut před vložením substrátu do UHV komory. K tomuto účelu byl použit 2% vodný roztok kyseliny fluorovodíkové (HF), do něhož byl substrát pokaždé vložen na dobu 2 min. Tím zároveň docházelo k terminování křemíkového povrchu vodíkem, které zabránilo opětovné oxidaci po dobu několika desítek minut [26]. Odstraněním oxidové vrstvy se zvýšila difúzní délka atomů gallia na povrchu substrátu a bylo dosaženo podstatně lepších výsledků již pro depoziční teplotu 200 °C, neboť galliové atomy tvořily uskupení jen v požadovaných dolních pozicích mezi vyvýšeninami povrchu ve formě pyramid, resp. děr (viz obrázek 7.10b, 7.10c). Avšak tímto způsobem nebyla pokryta celá strukturovaná oblast, protože se galliové nanočástice nacházely buď v nežádoucích pozicích, nebo byly vynechány ty požadované. Pokud se depoziční teplota zvýšila na 270 °C a na vrcholcích pyramid zůstala oproti předchozímu případu zbývající část leptací masky z amorfizovaného křemíku, pak galliové nanostruktury vznikaly naopak na vrcholcích pyramid (viz obrázek 7.11), opět ale ne v rámci celé strukturované oblasti.



Obrázek 7.10: Výsledek depozice gallia na substrát a) s nativní vrstvou SiO₂ při teplotě 260 °C, kde je patrný stínový efekt vlivem šikmého dopadu atomů gallia na povrch, a b), c) bez nativní vrstvy SiO₂ při teplotě 200 °C; umístění galliových nanostruktur b) v nejnižších polohách v poli maticově uspořádaných pyramid a c) v pozicích děr.



Obrázek 7.11: Znázornění pozice galliových nanostruktur na vrcholcích pyramid s pozůstatky leptací masky (vpravo je zobrazena tatáž pozice, ale při náklonu vzorku 55°).

Optimalizace procesu selektivního růstu gallia stále probíhá, proto zde uvedené výsledky jsou průběžné. Po nalezení nejvhodnějšího způsobu úpravy povrchu křemíku a depozičních podmínek tak, aby se galliové nanostruktury nacházely v požadovaných pozicích, bude experiment přesměrován k selektivnímu růstu GaN metodou sekvenční depozice.

Závěr

Příprava tvarově a rozměrově definovaných struktur s vysokou opakovatelností je jedním ze základních pilířů mikro- a nanotechnologií, a to jak v rámci komerčního průmyslu, tak i základního výzkumu.

Cílem dizertační práce bylo studium využití zařízení, které umožňuje produkci jak fokusovaného svazku elektronů, tak i iontů gallia, pro přípravu mikro- a nanostruktur požadovaných vlastností různými litografickými metodami. Zároveň byla provedena studie aplikace těchto metod k vytváření krycích masek pro selektivní mokré leptání monokrystalického křemíku.

Experimentální úsek práce je věnován dvěma oblastem výzkumu, které jsou navzájem částečně propojeny. Nejprve se autor věnuje optimalizaci procesu depozice indukované fokusovaným elektronovým (FEBID) nebo iontovým (FIBID) svazkem na příslušném zařízení, která se týkala dvou konkrétních typů prekurzorů – platinového a wolframového. Konkrétně byl zkoumán vliv nastavení expozičních parametrů na rychlost depozice a kvalitu vytvořených struktur z hlediska prvkového složení a dodržení požadovaného tvaru a rozměrů.

Při depozici platiny metodou FEBID bylo pro kinetické energie primárních elektronů 10 keV a 30 keV a proud 400 pA zjištěno, že nejvhodnější hodnotou prodlevy svazku v bodě je 0,4 μ s a rozteče 0,5, kdy je vykazována nejvyšší rychlost depozice při zachování požadované homogenní výšky depozitu v celé jeho ploše. Pro wolframový prekurzor se jeví vhodnější hodnota prodlevy svazku v bodě 0,7 μ s pro energii 10 keV a 0,5 μ s pro 30 keV. Rozteč zůstává stejná. Z provedených experimentů bylo také zjištěno, že čistota (podíl kovu vůči uhlíkové a kyslíkové kontaminaci) i rychlost depozice u obou typů prekurzorů rapidně roste s klesající kinetickou energií primárních elektronů. Avšak je tomu na úkor kvality tvaru depozitu. Zároveň bylo pozorováno, že dosah ovlivnění okolí nežádoucí depozicí způsobenou sekundárními částicemi roste z důvodu rozdílného rozsahu interakcí společně s energií elektronů ve svazku.

Obdobné experimenty byly provedeny v rámci depozice metodou FIBID. Z jejich výsledků bylo pro energii iontů gallia ve svazku 30 keV a dva různé proudy 50 pA a 400 pA zjištěno, že optimální hodnota prodlevy svazku v bodě činí 0,2 μ s a rozteč 1,0. Při jejich nastavení byla pozorovatelná nejvyšší rychlost depozice při zachování homogenity povrchu depozitu v celé jeho ploše.

Porovnáním výsledků experimentálních depozic indukovaných fokusovanými svazky bylo u obou použitých prekurzorů pozorováno, že z hlediska čistoty depozitu a rychlosti jeho růstu je podstatně vhodnější aplikace iontů, avšak je nutné zmínit, že v deponovaném materiálu je přítomno nezanedbatelné množství gallia jako následek implantace. Naopak výhodou použití metody FEBID ve srovnání s FIBID je možnost vytváření tvarově lépe definovaných struktur pro stejné kinetické energie primárních částic. Zároveň nevýhodou depozice indukované fokusovaným iontovým svazkem je vysoká závislost výsledku procesu na expozičních parametrech, neboť při jejich špatném nastavení může docházet k převaze odprašování.

Druhou oblastí výzkumu autora byla příprava mikro- a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání křemíku s krystalografickou orientací (100). K jeho provedení byly využity dva odlišné 30% vodné roztoky hydroxidu draselného (bez nebo s přídavkem izopropylalko-

holu) a několik rozdílných typů leptacích masek vytvořených lokální amorfizací a implantací gallia pomocí FIB, elektronovou litografií, nebo metodami FEBID a FIBID. U těchto masek byla provedena optimalizace jejich přípravy, dále byly studovány jejich vlastnosti, obecná a konkrétní (pro křemík) použitelnost a poté byly vzájemně porovnávány z hlediska výhod, resp. nevýhod. Nakonec byly představeny vybrané struktury, z nichž některé byly charakterizovány a použity pro vybrané aplikace.

Z výsledků experimentů bylo v souladu s literaturou pozorováno, že přítomnost izopropylalkoholu ve vodném roztoku KOH způsobí rapidní snížení rychlosti leptání ve většině krystalografických směrů kromě [100] a tím i úroveň podleptání masky pro její libovolnou orientaci vzhledem k hlavní fazetě křemíkové desky. IPA v leptadle dále redukuje množství defektů na povrchu leptaného křemíku.

Z hlediska použitelnosti uvedených metod přípravy leptacích masek na Si(100) bylo zjištěno, že technika FEBID v kombinaci s platinovým prekurzorem nebyla v rámci použitých podmínek leptání vhodná z důvodu nízké adheze depozitu k povrchu substrátu a jeho následného odplavení roztokem KOH. U masek připravených ostatními metodami byla přilnavost dostačující. Porovnáme-li dále výhody zbývajících metod pro účely této práce, tak aplikace lokální amorfizace a implantace gallia pomocí FIB umožňovala oproti EBL přípravu nejen dvojrozměrných, ale také trojrozměrných masek. U amorfizace expozicí fokusovaným iontovým svazkem (i techniky FIBID) se navíc jedná o metodu přímou, která se neskládá z více litografických kroků.

Po optimalizaci přípravy masek a procesu leptání byly pro znázornění možností tohoto kombinovaného procesu vytvořeny různé struktury definovaných tvarů a rozměrů. Selektivní mokré leptání bylo také využito k určení hloubky velmi úzkých struktur, při jejichž přípravě odprašováním pomocí FIB se projevoval velký vliv redepozice. Výsledky poukazují na klesající tendenci nárůstu hodnoty hloubky struktury pro lineárně rostoucí dávku iontů. U vyleptaných pásků z amorfizovaného křemíku s implantovaným galliem byly studovány jejich transportní elektrické vlastnosti, které závisí na použité dávce iontů během amorfizace. Zároveň byla pozorována nelineární závislost odporu pásky na jeho šířce. V závěru práce jsou uvedeny průběžné výsledky selektivní depozice gallia v závislosti na teplotě a dalších depozičních podmínkách, tvaru povrchu křemíku upraveného mokřím leptáním a přítomnosti nativní vrstvy SiO₂. Experimenty bylo dosaženo selektivního růstu gallia buď v nejnižších polohách v poli maticově uspořádaných pyramid, nebo (při jiných depozičních podmínkách), na jejich vrcholcích.

Literatura

- [1] Yao, N.: *Focused Ion Beam Systems – Basics and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007. ISBN 978-0-521-83199-4.
- [2] *Technical specification of LYRA3 microscope*. [online]. [cit. 2015-9-20]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/en/products/lyra-fib-fesem/lyra3-xm>
- [3] *Technical specification of FERA3 microscope*. [online]. [cit. 2015-9-20]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/en/products/fera/fera3-xm>
- [4] *ORSAY PHYSICS – FIB products*. [online]. [cit. 2015-9-15]. Dostupné z: <http://www.orsayphysics.com/type-fib.html>
- [5] *ORSAY PHYSICS – GIS-5 product*. [online]. [cit. 2015-9-17]. Dostupné z: <http://www.orsayphysics.com/product-gis-5.html#>
- [6] Utke, I., Moshkalev, S., Russell, P.: *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams – Principles and Applications*. Oxford University Press, New York, 2012. ISBN 978-0-19-973421-4.
- [7] Randolph, S., J., Fowlkes, J., D., Rack, P., D.: *Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, č. 31, 2006, s. 55–89.
- [8] Matějka, F.: *Praktická elektronová litografie*. Vyd. 1. Ústav přístrojové techniky AV ČR, Brno, 2013. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [9] Gatzen, H., H., Saile, V., Leuthold, J.: *Micro and Nano Fabrication*. Springer, Berlin, 2015. ISBN 978-3-662-44394-1.
- [10] Rai-Choudhury, P.: *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*. Institution of Engineering and Technology, Stevenage, 1997. ISBN 978-0852969069.
- [11] Krátký, S.: *Technologie leptání křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. 77 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Milan Matějka.
- [12] Kittel, C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha, 1985.
- [13] Madou, M., J.: *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. Boca Raton: CRC Press LCC, 2002. ISBN 0-8493-0826-7.
- [14] Bhattacharyya, B.: *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*. Elsevier, Oxford, 2015. ISBN 978-0-323-32737-4.

- [15] Mistkawi, N., G.: *Fundamental Studies in Selective Wet Etching and Corrosion Processes for High-Performance Semiconductor Devices*. Portland State University, (2010). Dissertations and Theses, 2010, 198 s.
- [16] Schwartz., B., Robbins, H.: *Chemical Etching of Silicon – IV. Etching Technology*. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, č. 12, 1976, s. 1903–1909.
- [17] Kovacs, G., T., A. a kol.: *Bulk Micromachining of Silicon*. Proceedings of the IEEE, č. 8, 1998, s. 1536–1551.
- [18] Sato, K. a kol.: *Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration*. Sensors and Actuators A, č. 64, 1998, s. 87–93.
- [19] Zubel, I., Barycka, I.: *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions I. The geometric description of figures developed under etching Si (100) in various solutions*. Sensors and Actuators A, č. 70, 1998, s. 250–259.
- [20] Zubel, I.: *Silicon anisotropic etching in alkaline solutions III: On the possibility of spatial structures forming in the course of Si (100) anisotropic etching in KOH and KOH + IPA solutions*. Sensors and Actuators, č. 84, 2000, s. 116–125.
- [21] Balajka, J.: *Výroba membrán pomocí anizotropního leptání křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [22] Šamořil, T., Metelka, O., Šikola, T.: *Příprava mikro a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání křemíku*. Jemná mechanika a optika, roč. 59, č. 6–7, 2014, s. 192–195.
- [23] Böttger, R. a kol.: *Characterization of Si nanowires fabricated by Ga⁺ FIB implantation and subsequent selective wet etching*. J. Micromech. Microeng., č. 21, 2011, s. 1–8.
- [24] Sievilä, A., Chekurov, N., Tittoten, I.: *The fabrication of silicon nanostructures by focused-ion-beam implantation and TMAH wet etching*. Nanotechnology, č. 21, 2010, s. 1–6.
- [25] Seidel, H. a kol.: *Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: II. Influence of Dopants*. J. Electrochem. Soc., sv. 137, č. 11, 1990, s. 3626–3632.
- [26] Kolíbal, M. a kol.: *Stability of hydrogen-terminated vicinal Si(111) surface under ambient atmosphere*. Applied Surface Science, č. 256, 2010, s. 3423–3426.