

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE NA NEVODIVÝCH SUBSTRÁTECH

ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY ON NON-CONDUCTIVE SUBSTRATES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Zuzana Hovádková

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR Ing. Petr Dvořák

BRNO 2018



Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka:	Zuzana Hovádková
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Petr Dvořák
Akademický rok:	2017/18

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

Elektronová litografie na nevodivých substrátech

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V poslední době je výrobě nanostruktur věnována velká pozornost vědecké komunity z důvodů ovlivňování elektrických, magnetických a optických vlastností. Kovové nanostruktury (nejčastěji Au, Ag, Al) na nevodivých a transparentních substrátech (nejčastěji sklo) hrají významnou roli v plazmonice, která zkoumá interakci světla a hmoty. Její aplikace jsou v biosenzorice, 2D optice a Ramanově spektroskopii. Tato práce se bude zaměřovat na vliv různých parametrů elektronové litografie na kvalitu těchto plazmonických nanostruktur.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Proveďte rešeršní studii výroby a charakterizace nanostruktur pomocí elektronové litografie.
- 2) Připravte nanostruktury pomocí elektronové litografie na nevodivých substrátech.
- 3) Pokuste se charakterizovat topografii vyrobených nanostruktur.

Seznam doporučené literatury:

BUSHAN, B., Handbook of nano-technology, Springer, Heidelberg Dordrecht London New York, (2010), DOI: 10.1007/978-3-642-02525-9.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc. ředitel ústavu doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně / Technická 2896/2 / 616 69 / Brno

Abstrakt

Elektronová litografie zažívá v posledních letech velký rozmach, zejména díky možnosti vytvořit velké struktury s přesným rozlišením. Tato práce se zabývá elektronovou litografií na nevodivých substrátech, a to konkrétně na skle. Litografie na skle má využití zejména v biologii, kde je potřeba transparentních substrátů pro světlo, které jsou zároveň netoxické pro růst buněk. V experimentální části jsou ukázány dva způsoby kompenzace akumulovaného náboje a porovnány možnosti jejich dalšího využití.

Abstract

The expansion of electron beam lithography has been really fast during last years. It is mostly because its capability to create big structures with a fine resolution. This study focuses on electron beam lithography on non-conductive substrates, exactly on glass. The lithography on glass is mostly used in life sciences. Because of the transparence of the substrate and its non-toxicity it can be used for cell adhesion. In the experimental section there are shown and compared two techniques how to compensate the charge accumulated on the top of the surface.

Klíčová slova

Litografie elektronovým svazkem (EBL), skenovací elektronová mirkoskopie (SEM), spin coating, elektronová litografie za variabilního tlaku (VP EBL), depozice vodivé vrstvy, efekt nabíjení

Keywords

Electron beam lithography (EBL), scanning electron microscopy (SEM), spin coating, variable pressure electron beam lithography (VP EBL), deposition of conductive layer, charging effect

HOVÁDKOVÁ, Z. *Elektronová litografie na nevodivých substrátech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 36 s. Vedoucí Ing. Petr Dvořák.

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma "Elektronová litografie na nevodivých substrátech" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

V Brně dne

(podpis autora)

V první řadě bych chtěla poděkovat firmě Tescan Brno s.r.o., a to jmenovitě Ing. Milošovi Hrabovskému a Ing. Rostislavovi Váňovi za umožnění mé práce, jejich podporu a pomoc. Dále bych ráda poděkovala Ing. Petru Dvořákovi za jeho vedení této práce. Za úzkou spolupráci a pomoc při zpracování výsledků děkuji Ing. Jakubovi Pospíšilovi a oboru Histologie a embryologie Masarykovy univerzity. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mým rodičům, přátelům a partnerovi za neustálou podporu při studiu a psaní této práce.

Zuzana Hovádková

Obsah

1	Úvo	d		3	
Ú	Úvod 3				
2	Teo	retická	. část	4	
	2.1	Elektro	on jako vlna	4	
	2.2	Interal	ce elektronů s hmotou	6	
		2.2.1	Elastické interakce	6	
		2.2.2	Neelastické interakce	7	
	2.3	Elektro	onová mikroskopie	9	
		2.3.1	SEM aparatura	10	
	2.4	Nevod	ivé substráty	11	
		2.4.1	Mikroskopie za variabilního tlaku	11	
		2.4.2	Pokrytí vodivou vrstvou	12	
	2.5	Elektro	onová litografie	13	
3	3 Experimentální část		14		
	3.1 Substrat		14		
		3.1.1	Spin coating	14	
	3.2 Elektronová litografie		15		
		3.2.1	VP EBL	15	
		3.2.2	Výsledky VP EBL	15	
		3.2.3	Litografie na vzorku s nadeponovanou vodivou vrstvou	18	
		3.2.4	Výsledky s deponovanou ITO vrstvou	19	
		3.2.5	Vyvolání a depozice platiny	22	
4	Záv	ěr		28	
5	Literatura 2			29	
6	Seznam použitých zkratek		31		

1. Úvod

Elektronová litografie (EBL, z angl. *Electron Beam Lithography*) je metoda využívající přesně zafokusovaný elektronový svazek k vytváření jemných struktur [1]. Toho se využívá například v polovodičovém průmyslu při výrobě transistorů, pro výrobu nanofotonických materiálů a metamateriálů, dále i v biologii a lékařství [2].

Elektronová litografie se začala rozvíjet v 60. letech 20. století spolu s rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM, z angl. *Scanning Electron Microscope*). Díky vynalezení PMMA (polymethylmethakrylát) v roce 1968 byl učiněn významný průlom. Tento materiál disponuje vysokým rolišením (pod 50 nm [3]), jeho další výhodou je cenová dostupnost. Ovšem nejvíce významnou se tato metoda stala v 90. letech 20. století, a to díky minimalizaci v průmyslu, například v polovodičovém průmyslu, kde se stala optická litografie nedostatečnou kvůli jejímu difrakčnímu limitu ovlivněnému vlnovou délkou světla [4].

První část této práce se zabývá rešeršní studií interakce elektronů s povrchem vzorku, problémy s nabíjením nevodivých substrátů, jejich řešením a elektronovou litografií samotnou. V hlavní části je shrnuta problematika přípravy vzorků, následná expozice připravených obrazců a problémy expozice jemných struktur na velké plochy. Výsledky jsou porovnány a diskutovány v samotném závěru této práce.

2. Teoretická část

Teoretická část této práce se zaměřuje převážně na interakce elektronu s hmotou. Dále se věnuje studii elektronové mikroskopie a v závěru litografii elektronovým svazkem.

2.1. Elektron jako vlna

Elektron byl poprvé objeven sirem Josephem Johnem Thomsonem v roce 1897 [5]. Za tento objev dostal anglický fyzik Nobelovu cenu. Až do roku 1924 byl elektron považován pouze za elementární částici s negativním nábojem. To vyvrátil francouzský fyzik Louis de Broglie, který prokázal korpuskulárně vlnový dualismus (dualismus částice-vlna), za což taktéž dostal roku 1929 Nobelovu cenu [6]. To znamená, že se částice chová jako vlna, a naopak vlna se chová jako částice. Všem volným hmotným objektům s hybností p přiřadil vlnovou délku λ vztahem

$$\lambda = h/p = h/mv, \tag{2.1}$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \,\text{J} \cdot \text{s}$), m hmotnost a v rychlost.

Elektron urychlený v elektrickém poli s rozdílem potenciál
ů $\,U$ získá energii rovnou

$$E = eU, (2.2)$$

kdeeje velikost elementárního náboje (
 $e=1,602\cdot10^{19}\,{\rm C}).$ Tato energie odpovídá kinetické energii

$$E_k = mv^2/2.$$
 (2.3)

Dosazením a spojením rovnic (2.1), (2.2) a (2.3) získáme pro de Broglieho vlnovou délku následovný vztah [7]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}.\tag{2.4}$$

Uvedený vztah platí pro nerelativistické částice, protože pokud se částice pohybuje rychlostí, jejíž velikost je porovnatelná s velikostí rychlosti světla ve vakuu, je nutné do výpočtů zahrnout vztahy vyplývající z teorie relativity [8]. V této práci se využívá urychlovací napětí U = 30 kV, tedy velikost rychlosti okolo $1 \cdot 10^8$ m/s, proto jsou relativistické korekce zanedbatelné.

Výše uvedená rovnice (2.4) definuje vztah mezi urychlovacím napětím, vlnovou délkou a tedy i rozlišovací schopností (nejmenší vzdáleností dvou bodů v obraze, jež lze od sebe ještě rozeznat). Ze vztahu (2.4) je patrné, že čím větší je napětí, tím je menší vlnová délka, tím pádem se zlepšuje rozlišovací schopnost.

Díky korpuskulárně vlnovému charakteru mají elektrony nejen částicový, ale i vlnový charakter, mohou spolu tedy interagovat. V elekronových mikroskopech jsou vlny s koherentním charakterem, což znamená, že mají stejné vlnové délky a jsou spolu ve fázi [9]. Zároveň spolu vlny interferují (viz obrázek 2.1). Jsou dva extrémní typy interferencí vln se stejnou vlnovou délkou.

2. TEORETICKÁ ČÁST

(B)

Obrázek 2.1: Schéma dvou mezních typů interferencí dvou vln. (A) konstruktivní interference, kdy jsou vlny vzájemně ve fázi, (B) destruktivní interference, kdy je fáze dvou vln posunutá o polovinu vlnové délky. Převzato a upraveno z [9].

První případ se nazývá tzv. konstruktivní interference, která nastává, jsou-li vlny vzájemně ve fázi a mají amplitudu o stejné velikosti. Amplituda výsledné vlny je nakonec dvojnásobkem původních velikostí.

Druhý typ, tzv. destruktivní interference, nastává, když jsou dvě vlny se stejnou amplitudou, ale jejich fáze je posunutá přesně o polovinu vlnové délky - tehdy se vlny zároveň vyruší [9].

Výše zmíněný korpuskulárně vlnový dualismus a s tím spojené chování elektronů je základ pro elektronovou mikroskopii.

2.2. Interakce elektronů s hmotou

Dalším, nesmírně důležitým, faktem pro správné porozumění elektronové mikroskopie, jsou interakce elektronů s hmotou. Kdykoliv elektron pronikne do pevné látky, interaguje s jejími atomy. V atomu může elektron interagovat buď s kladně nabitým jádrem, nebo se záporně nabitým elektronovým plynem, který jádro obklopuje. Tato skutečnost zapřičiňuje několik možných jevů, například některé elektrony jsou ihned odraženy ven ze vzorku, jiné nahradí elektrony, které již v substrátu byly. Tyto interakce jsou rozděleny do dvou základních skupin, a to elastické a neelastické [10]. Jejich výsledkem jsou signály, které mohou být dále analyzovány a použity pro zobrazování elektronovým mikroskopem. V následujících podkapitolách je ukázán a vysvětlen vznik některých z těchto signálů.

2.2.1. Elastické interakce

Elastickými se interakce nazývají v případě, že při srážce nedochází ke ztrátě energie. Elektron má tedy po srážce stejnou energii jako před ní [10].

Projde-li elektron materiálem bez interakce s okolními atomy, může být tato situace značena za elastickou interakci. V tomto případě totiž nedochází ke ztrátám energie a takové elektrony pokračují v původní trase svazku. Dále elastický rozptyl vzniká tehdy, když jsou elektrony ze své původní trasy odkloněny Coulombovskými (nebo elektrostratickými) interakcemi s pozitivním potenciálem uvnitř elektronového mraku. V tomto případě ztrácejí primární elektrony pouze zanedbatelné množství energie [9].

Pokud elektron interaguje tímto způsobem s jádrem, nastává tzv. zpětné odražení (angl. *back scattering*). Tento fakt se dá jednoduše popsat pomocí Coulombovy síly, jež je dána rovnicí

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 r^2},\tag{2.5}$$

kde Q_1 a Q_2 jsou velikosti nábojů, ε_0 je permitivita vakua ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{N}^{-1}$) a r je vzdálenost nábojů Q_1 a Q_2 . Z rovnice (2.5) je patrné, že čím blíže elektron jádru je (čím je menší r), tím je větší tato síla, tedy i větší rozptylový úhel. Může tedy nastat tzv. zpětné odražení, kdy elektrony opět vylétnou ze substrátu ven. Elektrony, které se takto dostanou ven z pevné látky, pak nazýváme zpětně odražené elektrony (BSE, z angl. *Back Scattered Electrons*) (viz obrázek 2.2). V případě elastických interakcí nedochází k ionizaci atomu.



Obrázek 2.2: Schéma elastických interakcí elektronů s hmotou. Lze vidět rozp
tyl prošlých elektronů a vznik BSE. Převzato a upraveno z
 [10].

2.2.2. Neelastické interakce

Neelastickou nazýváme interakci, dochází-li k přenosu energie původních elektronů do materiálu. Energie elektronů je po interakci se vzorkem výrazně nižší [9]. Při neelastických interakcích může docházet k ionizaci atomu.

Tyto interakce mají za následek vznik mnoha různých signálů, jako jsou například sekundární elektrony (SE, z ang. *Secondary Electrons*), rentgenové záření, Augerovy elektrony, plasmony, fotony nebo třeba katodoluminescence [10].

Pro zobrazování v elektronovém mikroskopu se nejvíce využívají SE, případně pro analýzu spekter charakteristické rentgenové záření, které jsou popsány v dalším textu.

Sekundární elektrony: Ke tvorbě sekundárních elektronů může dojít několika způsoby, tzv. pomalé SE mají malou energii (typicky pod 50 eV) a vznikají z elektronů lokalizovaných ve valenční vrstvě [11]. K jejich odtrhnutí je tedy potřeba jen malé energie. Tyto elektrony nesou informace o morfologii a topografii povrchu. Dalšími jsou tzv. rychlé SE, které jsou původně lokalizované ve vnitřní vrstvě a jsou vázány pevněji. K oddělení rychlých SE je tedy zapotřebí větší energie, což následně vede k ionizaci atomu a tvorbě charakteristického rentgenového záření nebo Augerových elektronů.



Obrázek 2.3: Schéma neelastických interakcí, konkrétně vzniku SE. Převzato a upraveno z[10].

Charakteristické rentgenové záření: Rentgenové záření s charakteristickou energií může být emitováno v případě vyražení elektronu z vnitřních energetických hladin. Tento elektron je následně nahrazen elektronem z vnějších hladin za vyzáření kvanta rentgenového záření [9].

Charakteristické rentgenové záření se v mikroskopech využívá především pro analýzu spekter, pro zobrazování a následnou elektronovou litografii se využívají převážně SE. Principem funkce elektronových mikroskopů se zabývá následující kapitola.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.3. Elektronová mikroskopie

Výše zmíněného jevu korpuskulárně vlnového dualismu a interakcí elektronů s hmotou se využívá v elektronové mikroskopii. Největší výhodou této metody je, že díky používání elektronů místo elektromagnetického vlnění k zobrazování, nejsme omezeni difrakčním limitem světla. Proto nám elektronová mikroskopie umožňuje zobrazovat mnohem menší struktury s větším detailem [12].

Rozlišujeme dva základní typy elektronových mikroskopů: transmisní elektronový mikroskop (TEM), který snímá transmisní (prošlé) elektrony, a rastrovací elektronový mikroskop (SEM), který snímá elektrony rozptýlené (viz obrázek 2.4). Zatímco v SEM se elektronový svazek zaměřuje vždy jen na jedno konkrétní místo na povrchu substrátu a svazek prochází po povrchu po řádcích, kdy zjišťuje úroveň signálu, v TEM se prosvítí svazkem rovnou celý vzorek. Existuje typ mikroskopu, který tyto dvě techniky spojí, tzv. STEM (rastrovací transmisní elektronový miktroskop, z angl. *Scanning Transmission Electron Microscope*). Tento typ mikroskopie sice snímá transmisní elektrony jako TEM, neprozařuje ovšem rovnou celý vzorek, ale elektronový paprsek snímá substrát řádek po řádku, tak jako v SEM.



Obrázek 2.4: Schéma TEM (levý obrázek) a SEM (pravý obrázek). TEM snímá transmisní elektrony, proto je fluorescenční obrazovka umstěná až pod vzorkem, zatímco SEM detekuje roptýlené, tak je detektor nastaven na snímání SE. Převzato a upraveno z [12].

U obou typů zmíněných mikroskopů máme zdroj elektronů, který emituje elektronový svazek. Ten je následně soustavou kondenzorových čoček usměrňován a urychlován. Jak nám napovídá název TEM, v tomto mikroskopu se pozoruje vzorek pomocí prošlých (transmisních) elektronů, zatímco u SEM pomocí roptýlených [13].

Čím větší mají elektrony rychlost, tím kratší je jejich vlnová délka (viz rovnice (2.4)). S menší vlnovou délkou se zlepšuje rozlišovací schopnost mikroskopu. Teoreticky to zna-

2.3. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

mená, že rozlišení elektronového mikroskopu není limitováno. Prakticky to ovšem není pravda, limit je dán díky systému objektivových čoček. TEM je díky vyššímu urychlovacímu napětí elektronů (typicky kolem 100 kV) schopen dosáhnout lepšího rozlišení než SEM, jehož urychlovací napětí se typicky pohybuje okolo 30 kV.

V transmisním elektronovém mikroskopu je nezbytný ultra tenký vzorek, který je svazkem elektronů prosvícen. Proto je také potřeba výše zmíněného většího urychlovacího napětí. Na rozdíl u rastrovacího elektronového mikroskopu nehraje tloušťka vzorku tak významnou roli.

Tato práce se zabývá elektronovou litografií na nevodivých substrátech, které nejsou ultra tenké, dále bude proto zaměřena pozornost jen na SEM.

2.3.1. SEM aparatura

Veškerá litografie elektronovým svazkem, která byla zpracována v této práci, probíhala na mikroskopu Tescan MIRA3. Jedná se o SEM, kde se elektrony emitují pomocí tzv. Schottkyho katody (autoemisní katoda, FEG, z angl. *Field Emission Gun*). Pro schottkyho emisi je typický wolframový hrot, na jehož povrchu je vrstva ZrO. To znamená, že elektrony emituje žhavené wolframové vlákno, u nějž je umístěna elektroda s kladným napětím. Ta emituje elektrické pole, které vytrhává elektrony z povrchu vlákna [14].

Schéma daného elektronového mikroskopu lze vidět na obrázku 2.5.



Obrázek 2.5: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu MIRA3. Převzato a upraveno z [15].

Elektrony emitované Schottkyho katodou jsou následně urychleny a usměrněny anodami s kladným napětím a soustavou cívek a čoček.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.4. Nevodivé substráty

Když vložíme do elektronového mikroskopu nevodivý vzorek, začne se na povrchu akumulovat negativní náboj. Tím nastane tzv. efekt nabíjení (angl. *charging effect*) (obrázek 2.6). Díky negativním potenciálovým čarám, které se objeví u povrchu, se začne nabíjet i okolí přímo osvětleného místa, až se nakonec nabíjí vzorek celý [16]. To způsobí zhoršené zobrazovací schopnosti mikroskopu a je nemožné ho použít pro elektronovou litografii, jelikož se díky nabíjení zvětšuje stopa svazku, tudíž zmenšuje přesnost exponovaných obrazců.



Obrázek 2.6: Schéma nabíjení vzorku. Lze vidět akumulaci náboje a s tím spojený rozptyl elektronového svazku. Převzato a upraveno z [17].

Tato práce se zabývá dvěma způsoby kompenzace akumulace náboje, a to elektronovou mikroskopií za variabilního tlaku a nanesením vodivé vrstvy na povrch substrátu [18].

2.4.1. Mikroskopie za variabilního tlaku

Elektronová mikroskopie za variabilního tlaku (VP, z angl . Variable Pressure) je zvláštní případ mikroskopie, používaný převážně pro kompenzaci náboje a pro zobrazování biologických vzorků. Při použití této metody se zvýší tlak v komoře, takže nastane přechod z vysokého vakua $(10^{-3}-10^{-4})$ Pa do nízkého vakua, v řádu 10^2 Pa. V tomto případě probíhá kompenzace náboje pomocí interakcí elektronů v plynu, kterým je napuštěna komora, a následným vytvořením kladných iontů, které částečně kompenzují negativní náboj akumulovaný na povrchu vzorku. Je velmi důležité, aby byl počet elektronů, které interagují se vzorkem dostatečně velký na to, aby detektory získaly postačující signál, a zároveň aby bylo v komoře dost molekul, které se ionizují a tím neutralizují nabíjení [19]. Pokud by byl počet ionizujících molekul příliš malý, stále by nastával efekt nabíjení, kterému se snažíme vyvarovat, naopak v případě příliš velkého počtu již detektory nepřijímají dostatečný signál a zhorší se kontrast výstupního obrazu natolik, že uživatel není schopen téměř nic rozpoznat.

2.4. NEVODIVÉ SUBSTRÁTY

2.4.2. Pokrytí vodivou vrstvou

Další, nejspíš nejčastější možností kompenzace náboje, je depozice vodivé vrstvy na povrch substrátu. Po nanesení vodivé vrstvy se již vzorek chová jako by byl vodivý a náboj se na něm nekumuluje [18].

Největší nevýhodou této metody je přidání dalšího kroku do procesu elektronové litografie.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.5. Elektronová litografie

Elektronová litografie je metoda, kdy se pomocí přesně fokusovaného svazku elektronů exponuje obrazec do resistu. Pro co nejpřesnější zápis je potřeba mít co nejmenší stopu svazku, proto musí být přesně zaostřený a povrch vzorku se nesmí nabíjet.

Resist je chemická látka, najčastěji polymer, která může být dvojího typu - pozitivní, který má dlouhé vazby, které se po osvícení elektronovým svazkem zničí, nebo negativní, který má naopak krátké vazby, které při osvícení zesíťují. To má za následek, že při následném vyvolání ve vývojce osvícená místa buď vymizí, nebo zůstanou [20]. Obvykle se nanáší na povrch metodou zvanou spin coating (odstředivé lití, SC).



Obrázek 2.7: Schéma expozice elektronové litografie v závislosti na použitém resistu. V pozitivním resistu se dlouhé vazby zničí, zatímco v negativním krátké vazby zesíťují. Převzato a upraveno z [21].

Nejčastěji používané urychlovací napětí pro expozici v klasických SEM je 30 kV. Používá se pro to, aby byly optické aberace, způsobené čočkami, co nejmenší (vyšší urychlovací napětí vede k menší chromatické aberaci, ke kratší vlnové délce a tím pádem k menší difrakci) a zároveň aby byl co nejmenší rozptyl elektronu v resistu, který způsobuje menší přesnost jemných struktur. Tento jev se nazývá tzv. proximity efekt a dá se ovlivnit několika způsoby, např. softwarově, úpravou energie svazku, případně dávkou elektronů, nebo úpravou exponovaného obrazce [20].

Po expozici je nutné vzorek vyvolat v tzv. vývojce. Ta způsobí již dříve zmíněnou degradaci vazeb, nebo naopak jejich zesíťování. Následně se na vyvolaný substrát nanáší tenká vrstva kovu a provede se tzv. odplavení (LO, z angl. *Lift-Off*), což znamená, že se odstraní zbylá vrstva resistu na povrchu substrátu a zůstanou pouze místa s nadeponovaným kovem přímo na vzorku.



Obrázek 2.8: Schéma procesu elektronové litografie za použití pozitivního resistu. Na připravený substrát se nanese resist, který se exponuje elektronovým svazkem a následně vyvolá ve vývojce. Celý substrát se dále pokoví a zbývající resist se odstraní metodou LO, takže na povrchu substrátu zůstanou pouze vybraná pokovená místa. Převzato a upraveno z [22].

3. Experimentální část

Tato kapitola se zabývá experimentální částí bakalářské práce. Nejprve bude probrána příprava vzorků a elektronová litografie a nakonec budou ukázány a diskutovány výsledky. Celý experiment probíhal v rastrovacím elektronovém mikroskopu Tescan MIRA3, jehož fungování je podrobně popsáno a vysvětleno v kapitole 2.3

3.1. Substrát

Jako substrát byla zvolena laboratorní sklíčka o průměru 12 mm a tloušťce 1.5H (standardní značení tloušťky 0, 17–0, 18 mm). Jedná se o standardní skla, která jsou používána pro biologické účely. Očištění povrchu vzorku probíhalo na Masarykově univerzitě a staral se o ně Ing. Jakub Pospíšil. Nejprve byla skla vložena do sonikátoru s roztokem MetOH na 15 minut. Následně v roztoku na bázi piranhi (MQ (z angl. *Molecular Quartermasters*)/NH₃/H₂O₂) zahřáta na 55°C. Nakonec byla skla třikrát omyta s MQ a vložena do sonikátoru s MQ po dobu 5 minut. Posledním krokem bylo jejich osušení dusíkem [23].

3.1.1. Spin coating

Další fází přípravy vzorku pro elektronovou litografii je nanesení vrstvy resistu. To probíhá pomocí tzv. odstředivého lití (SC, z angl. *Spin Coating*). Jedná se o metodu nanášení tenkých filmů roztoků na rovný povrch vzorku pomocí odstředivých sil (viz obrázek 3.1). Samotný proces se skládá z několika částí.



Obrázek 3.1: Schéma metodiky SC. Nejprve se nanese na povrch substrátu resist, ze kterého se pomocí metody spin coating vytvoří tenká vrstva. Převzato a upraveno z [24].

V této práci se nejprve vzorek zahřál po dobu dvou minut na 150°C pro jeho dehydrataci (zbavení se vody). Dále byl nanesen adhezní promotor AR 300-80, který zajišťuje lepší adhezi resistu k povrchu vzorku. Substrát se následně opět zahřál (150°C, 2 minuty) pro odpaření rozpouštědla. Posledním krokem bylo nanesení samotného resistu. Pro tuto práci byl zvolen pozitivní resist CSAR 62 o koncentraci pevncýh částic 9% při teplotě 25°C a metodou spin coating (500 rpm po dobu 5 s, 4000 rpm po dobu 60 s) byla nanesena vrstva o tloušťce 200 nm [25]. Nakonec byl substrát opět zahřán pro vypaření rozpouštědla, tentokrát po dobu 60 s opět na 150°C.

Výsledkem tohoto procesu je nanesení 200 nm tenké vrstvy pozitivního resistu.

3.2. Elektronová litografie

Hlavní část experimentální práce byla expozice elektronovým svazkem. Vzorek byl exponován ve skenovacím elektronovém mikroskopu Tescan MIRA3. Byly experimentálně testovány dva způsoby, jak zabránit akumulaci náboje na povrchu, a to elektronová litografie za variabilního tlaku (VP EBL, z angl. *Variable Pressure Electron Beam Lithography*) a nanesení vodivé vrstvy ITO (cínem dopovaný indium oxid, z angl. *Indium Tin Oxide*).

3.2.1. VP EBL

První varianta, zvolená pro kompenzaci akumulovaného náboje, byla litografie za variabilního tlaku. Pro expozici byl zvolen vzor (angl. *pattern*) ve tvaru mikroplošek, a to konkrétně šestiúhelníků (viz obrázek 3.2) tří různých velikostí, a to $10 \,\mu\text{m}$, $20 \,\mu\text{m}$ a $40 \,\mu\text{m}$, které byly poskládány do polí o velikosti $200 \,\mu\text{m}$ (obrázek 3.2). Hexagony byly zvoleny z důvodu šestiúhelníkového tvaru buněk.



Obrázek 3.2: Předloha pro expozici metodou VP EBL. Šestiúhelníky, zvolené kvůli předpokládané adhezi buněk, poskládány do mikrosplošek.

3.2.2. Výsledky VP EBL

Jak již bylo zmíněno výše (kapitola 2.4), elektronová mikroskopie za variabilního tlaku má kvůli připouštěnému tlaku mnohem horší rozlišení, což v praxi znamená, že se hůře i fokusuje na povrch vzorku a litografie není tak přesná. Proto byly pro test zvoleny jen mikroplošky, ne nanočáry, a i dokonce expozice nejmenších plošek o velikosti 10 μ m se ukázala být velmi obtížná (viz obrázek 3.3, na kterém jde vidět, že plošky této velikosti již nebyly exponovány s velkou přesností). Pro optimalizaci této procedury byly zvoleny čtyři tlaky, ve kterých expozice probíhala, a to 150 Pa, 140 Pa, 130 Pa a 120 Pa, a zároveň byl udělán test dávek. Jedinými dále použitelnými se ukázaly parametry, kdy expozice vzorku proběhla za tlaku v komoře 130 Pa, s urychlovacím napětím 30 kV, pracovní vzdáleností 9 mm a dávkou 90 μ m/cm². Expozice za nižších tlaků se ukázala být neproveditelná z důvodu nabíjení vzorku (obrázek 3.4), zatímco při expozici za vyšších tlaků nebyl počet interagujích elektronů dostatečně vysoký, proto se litografie vůbec nezdařila. Následné nasnímání proběhlo taktéž při tlaku 130 Pa.

3.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE



Obrázek 3.3: Mikroplošky nejmenší velikosti $(10\,\mu{\rm m})$ exponované metodou VP EBL. Lze vidět velmi špatná přesnost této metody na menších obrazcích.



Obrázek 3.4: Mikroplošky exponované metodou VP EBL za příliš malého tlaku (120 Pa). Z důvodu nabíjení vzorku je celý expozice velmi nepřesná, tím pádem zničená.



Obrázek 3.5: Exponované mikroplošky po EBL ve VP při parametrech, které byly zvoleny za ideální.

Na předchozím obrázku 3.5 lze vidět, že i přes zvolení tlaku v komoře 130 Pa, se substrát stále trochu nabíjel (černé artefakty na obrázku). Ovšem při zvolení vyššího tlaku pro expozici bylo velmi špatné rozlišení, tak byly nasnímané fotky nepoužitelné. Mikroplošky byly následně Ing. Jakubem Pospíšilem analyzovány metodou AFM (mikroskopie atomových sil, z angl. *Atomic Force Microscopy*).



Obrázek 3.6: Analýza mikroplošek exponovaných metodou VP EBL z AFM. Zpracováno Ing. Jakubem Pospíšilem

Výška výsledných struktur po elektronové litografii byla 60 nm.

3.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

Tato metoda byla vyhodnocena za nevhodnou, jelikož díky zvýšenému tlaku v komoře se znatelně zhoršily rozlišovací schopnosti mikroskopu. Mnohem hůře se zaostřovalo na vzorek a byl zároveň větší proximity efekt. Zároveň byla horší adheze resistu, a to i přes použití adhezivního promotoru, což se ukazuje na výsledné výšce struktur, která byla pouze 60 nm.

Největší výhodou této metody je omezení počtu kroků přípravy vzorků, které se zvyšují při nanesení vodivé vrstvy.

3.2.3. Litografie na vzorku s nadeponovanou vodivou vrstvou

Druhá varianta, která byla použita na odvedení záporného náboje z povrchu vzorku, byla depozice vodivé vrstvy cínem dopovaného oxidu inditého (ITO).

Depozice vodivé vrstvy: Vrstva ITO byla nadeponována pomocí naprašovačky Quorum. Byla nanesena vrstva tenká 20 nm. ITO má vlastnost, že při dostatečně tenké vrstvě je transparentní ve světelném mikroskopu a zároveň je netoxické pro živé buňky v biologických aplikacích. Tato vrstva byla nanesena hned po omytí skel, před nanesením resistu. Varianta nanesení vodivé vrstvy na resist nebyla zvolena z důvodu požadavku malé tloušťky čar (pod 100 nm) exponovaných na velkých plochách (v řádu $10^2 \,\mu$ m).

Při následné EBL byly exponovány mikroplošky složené z nanočar (viz obrázek 3.7). Ty byly poskládány pomocí tzv. sešití (angl. *stiching*) do čtverců o velikosti $(400 \times 400) \,\mu\text{m}^2$ (viz obrázek 3.8). Metoda sešívání více čtverců vedle sebe byla zvolena pro velkou úsporu času za cenu pouze malé ztráty přesnosti expozice obrazce. Vzor byl zvolen opět z biologických důvodů očekávané adheze buněk se šestiúhelníkovým tvarem.



Obrázek 3.7: Vzor pro expozici metodou EBL - hexagonální struktury, které byly zvolen z důvodu předpokládané adheze buněk, (A) struktury bez jádra, složené pouze z nanočar, (B) struktury s jádrem.

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, tyto obrazce byly poskládány do následujících mikroplošek (obrázek 3.8). Levý obrazec se skládá z šestiúhelníků bez jádra, zatímco pravý z šestiúhelníků s jádrem. Každý ze tří čtverců v sobě ukrývá hexagony o určitých velikostech - největší o velikosti $25 \,\mu$ m, prostřední $12,5 \,\mu$ m a nejmenší o velikosti $6,25 \,\mu$ m.



Obrázek 3.8: Výsledný vzor pro elektronovou litografii, kde lze vidět sešití polí do mikroplošek.

3.2.4. Výsledky s deponovanou ITO vrstvou

Skla, u kterých byla zvolena metoda kompenzace náboje pomocí depozice vodivé vrstvy ITO měla mnohem lepší výsledky. Bylo na nich možné dosáhnout většího rozlišení na velkých plochách. U těchto skel byly zvoleny za optimální následující parametry: urychlovací napětí 30 kV, pracovní vzdálenost 9 mm a dávka $92 \,\mu\text{C/cm}^2$. Dávka byla zvolena experimentální metodou, kdy byl proveden test dávek a při následné analýze byla označena za nejvhodnější (viz obrázek 3.9, na kterém lze vidět použití malé dávky, tedy vzor není správně exponovaný a ukazuje se zde v místech spojů nanočar proximity efekt, a obrázek 3.10, na kterém naopak byla použita příliš velká dávka, čáry jsou moc tlusté a občas dokonce mezi nimi není ani mezera). Pole po expozici a vyvolání (které proběhlo tak, že byl substrát vložen na 1 minutu do roztoku amyl acetátu, následně byl omyt isopropylalkoholem (IPA) a destilovanou vodou a osušen dusíkem) lze vidět na obrázku 3.7 a celý výsledný obrazec na obrázku 3.13.

3.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE



Obrázek 3.9: Vzor, který nebyl exponován dostatečnou dávkou (použitá dávka byla $85\,\mu\mathrm{C/cm^2}).$ Lze pozorovat neúplné propálení resistu a zároveň v místě styku nanočar proximity efekt.



Obrázek 3.10: Vzor, který byl exponován příliš velkou dávkou ($96 \,\mu C/cm^2$). Lze vidět, že exponované čáry jsou příliš tlusté, a to tak, že se občas dokonce i spojí v jednu.



Obrázek 3.11: Plošky s jádrem po EBL. Lze pozorovat artefakty způsobené nečistotami při nanášení a chybu způsobenou sešitím polí.



Obrázek 3.12: Plošky bez jádra po EBL.

3.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE



Obrázek 3.13: Výsledný obrazec po EBL, který se skládá z menších vzorů. Spojen byl metodou sešívání polí.

Na předchozích výsledcích jsou vidět nečistoty, které napadaly do resistu během jeho nanášení, což bylo nejspíš způsobeno přítomností nečistot v laboratoři. Zároveň lze pozorovat nepřesnosti způsobené sešíváním polí. Ovšem největší problémy se začaly objevovat po nanesení platiny a následném LO.

3.2.5. Vyvolání a depozice platiny

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, po expozici vzoru metodou EBL byl substrát vložen na 1 minutu do roztoku amyl acetátu, ve kterém proběhlo vyvolání vzorku. Následně bylo sklo omyto tekutinami IPA a destilovanou vodou a vysušeno dusíkem. Poté byl substrát opět předán Ing. Jakubu Pospíšilovi, který na ně nanesl 20 nm tenkou vrstvu platiny a následně udělal LO - smytí vrstvy zbývajícího resistu, a to ve sloučenině NEP (N-EthylPyrrolidone), zahřáté na 80°C po dobu 20 minut.

Byly řešeny dva největší problémy, a to nedostatečné vymytí platiny po LO a strhávání nanočar.

Nesmývání platiny

První jmenovaný problém je nesmývání platiny po LO. Nesmytá místa lze vidět na obrázku 3.14, nasnímaném v elektronovém mikroskopu. Tato místa nemohla být z důvodu praktické proveditelnosti nasnímána metodou AFM.



Obrázek 3.14: Skla po EBL a depozici platiny, kde je patrné špatné smývání platiny.

Tento problém se řešil úpravou vzoru (viz obrázek 3.15), čímž se manuálně opravil i proximity efekt. Úprava spočívala ve vynechání malé mezery mezi nanočárami, a to z důvodu, aby se platina lépe odmývala. Jak již bylo zmíněno, dále se tím manuálně opravil proximity efekt - spojnice, kde se dotýkaly čáry, nebyly přeexponované.



Obrázek 3.15: Vynechané mezery mezi čárami pro opravu vzoru pro lepší odmývání platiny a pro manuální korekci proximity efektu.

Strhávání nanočar

Další problém, který jsme museli vyřešit, bylo strhávání nanočar po LO. Na obrázku 3.16 je patrné, že se na povrchu udržely pouze plošky, které neměly nanometrovou velikost, zatímco čáry, jejich velikost měla být pod 100 nm, se strhaly. Tento jev šel vidět i po nasnímání v AFM (viz obrázek 3.17), kde je na místo očekávaného výskytu čar mezi jádry pouze povrch substrátu.

3.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE



Obrázek 3.16: Substrát po EBL a nanesení platiny. Lze pozorovat strhávání nanočar po LO, způsobené jejich malou šířkou.



Obrázek 3.17: Snímek z AFM, kde lze vidět, že se na povrchu substrátu čáry nedržely, pouze středy, které neměly nanometrovou velikost. Zpracováno Ing. Jakubem Pospíšilem

Tento problém byl řešen nanesením vrstvy tantalu, jakožto adhezivní vrstvy mezi platinou a povrchem vzorku. Tantal byl zvolen opět pro netoxičnost vůči biologickým materiálům.

Obě navržená řešení (oprava vzoru pro lepší smývání platiny a nanesení adhezivní vrstvy tantalu) se ukázala být užitečná a napomohla opravě vzhledu substrátů po LO, kdy se již odmývaly určená místa a zároveň se nanočáry udržely na povrchu (viz obrázek 3.18). Pro zjištění přesné šířky a výšky čar byly vzorky opět analyzovány metodou AFM (viz obrázek 3.19). Na výsledné ploše $(400 \times 400) \,\mu\text{m}^2$ se podařilo dosáhnout požadovaných parametrů struktur (šířky čar 80 nm a výšky 15 nm), což bylo účelem práce.



Obrázek 3.18: Výsledné exponované struktury po všech korekcích.



Obrázek 3.19: Snímek z AFM, který dokazuje, že se nanočáry po opravách na substrátu udržely. Zpracováno Ing. Jakubem Pospíšilem.

I konečný test funkčnosti skla pro biologické účely se ukázal být úspěšným (viz obrázek 3.22). Lze pozorovat buňky, které se mají tvar kuliček (viz obrázek 3.20), což znamená, že se na povrch neuchytily a uhynuly. Ovšem u některých buněk lze vidět, že adheze proběhla

3.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

úspěšně (viz obrázek 3.21, kde jsou buňky v jejich přirozeném prostředí, tzv. Matrigelu), proto bude tato metoda podrobena dalšímu zkoumání a testování.



Obrázek 3.20: Tvar buněk, které se správně neuchytí a zahynou.



Obrázek 3.21: Tvar buněk v Matrigelu. U těchto proběhla adheze na povrch, nemají už tedy kulovitý tvar.



Obrázek 3.22: Konečný test adheze buněk na obrazce vytvořené na skle. Buňky, které se jeví jako kuličky, se neuchytily, zatímco ty ostatní dál rostou.

4. Závěr

V této práci byl prodiskutován problém nabíjení vzorku v elektronovém mikroskopu a při litografii elektronovým svazkem. Byla navržena a vyzkoušena dvě možná řešení elektronové litografie na skle. Tato sklíčka byla dále použita pro biologické účely a pro zkoumání adheze buněk (viz obrázek 3.22).

Prvním řešením byla elektronová litografie za variabilního tlaku, která byla zvolena za nevhodnou, protože kvůli zhoršeným zobrazovacím schopnostem mikroskopu bylo velmi složité zafokusovat přímo na povrch substrátu, což způsobovalo větší stopu svazku, tím pádem menší přesnost litografie. Tato metoda byla zavrhnuta po vyzkoušení expozice mikroplošek (viz obrázky 3.5 a 3.6).

Druhým řešením, kterým se tato práce zabývala, bylo nanesení vodivé vrstvy ITO na povrch substrátu. ITO bylo zvoleno pro jeho transparentnost ve světelném mikroskopu a pro jeho netoxičnost vůči buňkám. Tato metoda byla vyhodnocena jako vhodná pro další práci. Pro expozici byla zvolena stomikronová pole, která se skládala ze série nanočar poskládaných do šestiúhelníků. Tato pole byla poskládána vedle sebe tak, aby vytvořila čtverec $(400 \times 400) \,\mu\text{m}^2$ (viz obrázky 3.11, 3.12 a 3.13).

Dále jsou v práci řešeny dva stěžejní problémy, a to zajištění nesmývání celé vrstvy platiny při LO (obrázek 3.14) a strhávání platinových nanočar (viz obrázky 3.16 a 3.17). První problém byl vyřešen úpravou patternu tak, že byla mezi čarami vynechána mezera (viz obrázek 3.15), což napomohlo odmývaní a zároveň zmenšení proximity efektu. Druhý se řešil deponací vrstvy tantalu jakožto adherentní vrstvy mezi platinou a ITO. Tantal byl opět zvolen pro svou netoxičnost v biologických experimentech. Vyřešení těchto základních problému napomohlo k vytvoření pravidelných kontrolovaných vzorů na skle, které jsou použitelné pro další zkoumání a zcela vyhovující pro biologické aplikace. (viz obrázky 3.18 a 3.19).

5. Literatura

- Pease, R. F. W.: Electron beam lithography. Contemporary Physics, 1981. URL https://doi.org/10.1080/00107518108231531
- Chen, Y.: Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering*, 2015.
 URL https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.042
- [3] Allresist, PMMA resist sheet. URL http://www.allresist.com/ebeamresist-positiv-highresolution-pmma/
- [4] Tseng, A. A.; Chen, K.: Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2003. URL https://doi.org/10.1109/TEPM.2003.817714
- [5] Falconer, I.: Corpuscles, Electrons and Cathode Rays: J. J. Thomson and the 'Discovery of the Electron'. The British Journal for the History of Science, 2009. URL https://doi.org/10.1017/S0007087400023955
- [6] Abragam, A.: Louis Victor Pierre Raymond De Broglie, 15 August 1892 19 March 1987. Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society, 1988. URL https://doi.org/10.1098/rsbm.1988.0002
- [7] Diner, S.; Selleri, F.: The Wave-Particle Dualism. 1984.
- [8] Umul, Y. Z.: Universality of the de Broglie-Einstein velocity equation.
- [9] Krumeich, F.: Properties of Electrons, thei Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy. 2015.
- [10] Hessler-Wyser, A.: Intensive TEM/SEM training: Electron-matter interaction. 2009.
- Seiler, H.: Secondary electron emission in the scanning electron microscope. Journal of Applied Physics, 1983.
 URL https://doi.org/10.1063/1.332840
- [12] Bozzola, J. J.: Electron Microscopy. 1992.
- [13] Bhushan, B.: Handbook of nanotechnology. 2004.
- [14] Murphy, E. L.: Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region. *Physical Review*, 1956. URL https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1464
- [15] TESCAN: Manuál mikroskopu Tescan MIRA3. URL https://www.tescan.com/en-us/technology/sem/mira3
- [16] Goldstein, J. I.; Joy, D. C.: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 1981.

- [17] Cui, B.: Fabrication in the nanoscale: principles, technology and applications. URL https://uwaterloo.ca/institute-nanotechnology/people-profiles/ bo-cui
- [18] Zhang, I.; Cui, B.: Charging effect reduction in electron beam lithography with nA beam current. *Microelectronic Engineering*, 2011.
 URL https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.12.103
- [19] Stokes, D. J.: Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). 2008.
- [20] Bhushan, B.: Encyclopedia of nanotechnology. 2012.
- [21] Gangnaik, A.: Characterisation of a novel electron beam lithography resist, SML and its comparison to PMMA and ZEP resists. *Microelectronic Engineering*, 2014. URL https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.06.013
- [22] Dhakal, D.: Microelectronics: Fabrication of micro/nano structures on silicon surface. URL http://www.dileepnanotech.com/electronics/electronics1.html
- [23] Pospíšil, J.; Hovádková, Z.; Hrabovský, M.: Nanopatterning substrates of adhesion of stem cells [unpublished work]. 2018.
- [24] Teodorescu, M.: Research on Biomimetics Applicability in Textile Products Thesis summary. 2012. URL https://www.researchgate.net/publication/311616041_Research_on_ Biomimetics_Applicability_in_Textile_Products_-_Thesis_summary
- [25] Allresist, CSAR resist sheet. URL http://www.allresist.com/csar-62-ar-p-6200/

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

6. Seznam použitých zkratek

AFM	mikroskopie atomárních sil
BSE	zpětně odražené elektrony
EBL	litografie elektronovým svazkem
FEG	autoemisní katoda
IPA	isopropylalkohol
ITO	cínem dopovaný indium oxid
LO	lift-off
SC	spin coating, metoda odstředivého lití
SE	sekundární elektrony
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
STEM	rastrovací transmisní elektronový mikroskop
TEM	transmisní elektronový mikroskop
VP	variabilní tlak
VP EBL	litografie elektronovým svazkem za variabilního tlaku