



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

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

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.

Klíčová slova:

Fokusovaný iontový svazek, gallium, odprašování, amorfizace, depozice indukovaná fokusovaným elektronovým/iontovým svazkem, selektivní růst, mokré leptání, hydroxid draselný, FIB, FEBID, FIBID, EBL

Keywords:

Focused ion beam, galium, milling, amorphization, focused electron/ion beam induced deposition, selective growth, wet etching, potassium hydroxide, FIB, FEBID, FIBID, EBL

ŠAMOŘIL, T. *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 126 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou dizertační práci vypracoval samostatně pod odborným vedením prof. RNDr. Tomáše Šikoly, CSc., a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, uvádím v seznamu použité literatury.

Ing. Mgr. Tomáš Šamořil

Poděkování

Rád bych poděkoval zejména panu prof. RNDr. Tomáši Šikolovi, CSc. za konzultace a připomínky během práce. Dále děkuji panu prof. RNDr. Jiřímu Spoustovi, Ph.D., Ing. Jindřichu Machovi, Ph.D., doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D., Ing. Petru Dvořákovi, Ing. Zuzaně Liškové a dalším kolegům z Ústavu fyzikálního inženýrství za spolupráci a cenné rady během diskuzí. Také děkuji své rodině za podporu během studia.

Analýzy části vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur a ve Sdílené laboratoři strukturní analýzy CEITEC VUT a byly hrazeny z projektu CEITEC – open access LM2011020.

Práce byla podpořena projektem AMISPEC (TE01020233), jejímž poskytovatelem je Technologická agentura České republiky.

Obsah

OBSAH	1
ÚVOD	5
1 SYSTÉMY S FOKUSOVANÝMI SVAZKY	7
1.1 Stavba rastrovacího elektronového mikroskopu.....	7
1.1.1 Elektronové zdroje.....	8
1.1.2 Konstrukce rastrovacího elektronového mikroskopu.....	8
1.2 Zařízení FIB.....	9
1.2.1 Zdroj iontů v zařízení FIB typu LMIS.....	10
1.2.2 Stavba a vlastnosti galliového iontového tubusu.....	11
1.2.3 Uspořádání aparatury se zařízením FIB.....	12
2 INTERAKCE ČÁSTIC S PEVNOU LÁTKOU	15
2.1 Chování primárních částic při vniku do pevné látky.....	15
2.2 Interakční objem.....	19
2.3 Expozice povrchu pevné látky fokusovaným iontovým svazkem.....	22
2.4 Vytváření struktur lokálním odprašováním pomocí FIB.....	23
3 PROCESY INDUKOVANÉ FOKUSOVANÝMI SVAZKY	29
3.1 Depozice a leptání indukované fokusovaným elektronovým svazkem.....	29
3.1.1 Proces leptání metodou FEBIE.....	30
3.1.2 Proces depozice metodou FEBID.....	30
3.2 Depozice a leptání indukované pomocí FIB.....	31
3.3 Teoretické pozadí FEBIP/FIBIP a jevy ovlivňující jejich výsledek.....	32
3.4 Systém vstřikování plynu GIS.....	36
3.4.1 Složení systému vstřikování plynu.....	36
3.4.2 Tok plynu na výstupu trysky.....	36
3.5 Aplikace procesů indukovaných fokusovanými svazky.....	37
3.5.1 Využití leptání metodou FEBIE a FIBIE.....	37
3.5.2 Aplikace metody FEBID a FIBID.....	38
4 VYUŽITÍ FOKUSOVANÉHO ELEKTRONOVÉHO SVAZKU – EBL	41
4.1 Nanesení vrstvy rezistu na substrát.....	41
4.2 Expozice rezistu elektronovým svazkem.....	42
4.2.1 Obecné dělení a vlastnosti elektronových rezistů.....	42
4.2.2 Proximity efekt.....	44
4.2.3 Nejčastěji používané elektronové rezisty.....	45
4.2.4 Metody expozice.....	45
4.3 Postup vyvolání.....	46
4.3.1 Vyvolání PMMA.....	47
4.4 Proces lift-off.....	47

5	APLIKACE TECHNOLOGIE FIB.....	49
5.1	Běžné využití dvousvazkového systému FIB-SEM.....	49
5.2	Použití zařízení FIB na Ústavu fyzikálního inženýrství	51
5.2.1	Tvorba definovaných plazmonických struktur pro měření SNOM.....	51
5.2.2	Příprava plazmonických antén	53
5.2.3	Úprava SPM sond.....	54
5.2.4	Vytváření uspořádaných Ga a GaN nanostruktur.....	56
6	SELEKTIVNÍ MOKRÉ LEPTÁNÍ KŘEMÍKU	61
6.1	Vlastnosti monokrystalického křemíku	61
6.2	Úvod do problematiky leptání	62
6.2.1	Klasifikace leptání	62
6.2.2	Charakterizace procesu.....	63
6.2.3	Selektivní leptání	64
6.2.4	Izotropní a anizotropní leptání.....	64
6.3	Anizotropní selektivní mokré leptání Si v hydroxidech	65
6.3.1	Parametry leptaných struktur a úroveň podleptání masky	66
6.3.2	Modely anizotropního leptání.....	67
6.3.3	Způsoby ovlivnění rychlosti leptání a kvality leptaných struktur	69
7	CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH METODOU FEBID A FIBID	71
7.1	Optimalizace procesu FEBID	71
7.1.1	Depozice Pt.....	72
7.1.2	Depozice W	74
7.2	Optimalizace procesu FIBID	76
7.2.1	Depozice Pt.....	77
7.2.2	Depozice W	79
7.3	Prvková analýza depozitů	81
7.3.1	Složení depozitu vytvořeného metodou FEBID.....	81
7.3.2	Složení depozitu vytvořeného pomocí metody FIBID.....	85
7.4	Studium kvality a okolí deponovaných struktur	86
8	PŘÍPRAVA STRUKTUR SELEKTIVNÍM MOKRÝM LEPTÁNÍM KŘEMÍKU ..	89
8.1	Metody přípravy leptací masky a jejich optimalizace	90
8.1.1	Příprava masky expozicí fokusovaným iontovým svazkem	90
8.1.2	Vytvoření leptací masky pomocí EBL	91
8.1.3	Výroba leptací masky metodou FEBID/FIBID.....	92
8.2	Leptání v roztocích KOH.....	93
8.2.1	Podmínky a rychlost procesu.....	93
8.2.2	Vliv izopropylalkoholu v leptací směsi.....	95
8.2.3	Orientace masky vzhledem k povrchu substrátu.....	96
8.3	Porovnání použitých leptacích masek.....	98
8.4	Využití leptání v KOH.....	100
8.4.1	Příprava definovaných struktur pomocí 2D a 3D masek.....	100

8.4.2	Kombinování litografických masek	102
8.4.3	Příprava čistého, tvarově modifikovaného povrchu křemíku	102
8.4.4	Určení hloubky struktur vytvořených pomocí FIB	103
8.4.5	Měření transportních elektrických vlastností křemíkových nanopásků	105
8.4.6	Selektivní růst gallia	107
ZÁVĚR	111
LITERATURA	115
SEZNAM ZKRATEK	125

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.

Z historického hlediska byly základy technologie fokusovaného elektronového svazku v rámci transmisní mikroskopie položeny Ernstem Ruskou již v roce 1931 [1]. První rastrovací elektronový mikroskop byl sestaven o 11 let později V. K. Zworykinem [2]. Technologie FIB byla prvně použita v roce 1961 V. E. Krohnem [3]. Avšak komerční produkce zařízení FIB započala až v osmdesátých letech minulého století a to především pro potřeby polovodičového průmyslu, materiálového inženýrství a výzkumných laboratoří. V průběhu vývoje technologie FIB bylo sestrojeno mnoho druhů zařízení, které se lišily především typem zdroje iontů (plynné, využívající tekutý kov, ...), energií iontů, maximální hodnotou proudu ve svazku a minimální velikostí stopy udávající rozlišení systému FIB. V současnosti nejpopulárnější systém s fokusovaným iontovým svazkem využívá jako zdroj tekutý kov – gallium, neboť má v mnoha ohledech velmi vhodné vlastnosti.

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.

Na využití zařízení FIB-SEM s ionty gallia je v rámci přípravy mikro- a nanostruktur různými litografickými technikami zaměřeno doktorské studium autora. Zároveň jsou vytvořené struktury použity i pro účely selektivního mokrého leptání monokrystalického křemíku.

V teoretické části dizertační práce je pozornost věnována nejprve tématu vytváření a formování fokusovaného elektronového a iontového svazku, včetně popisu konstrukce příslušných zařízení. Následující kapitola se zabývá interakcemi vysokoenergiových elektronů a iontů s materiálem pevné látky. Zároveň je zde představen vliv nastavení expozičních podmínek na vlastnosti iontovým svazkem vytvářené struktury. Popis procesů leptání a depozice indukovaných fokusovanými svazky elektronů a iontů je uveden v kapitole třetí. Jiným využitím SEM a FIB se zabývají další dvě kapitoly, v nichž některé uvedené aplikace byly provedeny přímo autorem práce. Teorii uzavírá problematika selektivního mokrého leptání křemíku.

Experimentální úsek práce je rozdělen do dvou oblastí. Prvně se autor zabývá optimalizační procesy depozice indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem

za použití platinového nebo wolframového prekurzoru. Zároveň je studována kvalita depozic připravených struktur. V druhé oblasti je pozornost věnována přípravě mikro- a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání křemíku s krystalografickou orientací (100) a jejich následné charakterizaci. Přitom leptadlem byly roztoky KOH a k vytvoření leptacích masek byly použity rozdílné litografické metody, které využívají fokusovaný elektronový nebo iontový svazek.

1 Systémy s fokusovanými svazky

Elektronová a iontová mikroskopie je analogií optické mikroskopie, jejíž rozlišovací schopnost d je limitována vlnovou délkou viditelného světla λ v rozsahu (390–790) nm dle Abbeho vztahu [4]

$$d = 0,61\lambda/\text{NA}, \quad (1.1)$$

kde $\text{NA} = n \sin\alpha$ značí numerickou a α poloviční úhlovou aperturu optického systému v prostředí s indexem lomu n .

Základem elektronové, resp. iontové mikroskopie je vytvoření a použití fokusovaného svazku elektronů, resp. iontů s vlnovou délkou λ , která vychází z de Broglieho vztahu [5]

$$\lambda = \frac{h}{p} = h/\sqrt{2m_0E_k(1 + E_k/2m_0c^2)}, \quad (1.2)$$

kde h je Planckova konstanta, p relativistická hybnost, m_0 klidová hmotnost elektronu nebo iontu a c rychlost světla ve vakuu. E_k značí kinetickou energii částice, která je v případě elektronových mikroskopů a zařízení FIB dána urychlovacím napětím U dle vztahu

$$E_k = eU, \quad (1.3)$$

kde e je elementární náboj. Například pro elektron s kinetickou energií 30 keV je vlnová délka rovna hodnotě 7 pm a pro iont se stejnou energií 0,02 pm. Použijeme-li k určení minimálního teoretického rozlišení SEM/TEM, resp. FIB vztah (1.1) s $n = 1$, pak získáme hodnotu o přibližně pět řádů nižší než pro světlo. Avšak skutečné rozlišení mikroskopu je zásadně ovlivněno optickými vadami (sférická, chromatická, otvorová, astigmatismus) [6] optického systému, proto jeho hodnota je přibližně o dva řády horší než mezní. Současné transmisní mikroskopy, které jsou vybaveny speciálními technologiemi pro korekci vad, nabízí rozlišení až pod 0,1 nm [7].

Kromě typu používaných částic se elektronová/iontová mikroskopie zásadně liší od světelné lepším rozlišením a s ním použitelným zvětšením, větší složitostí zařízení a požadavkem vakua. Avšak všechny druhy mikroskopie umožňují provádět širokou škálu v průmyslu a ve výzkumu nepostradatelných, principiálně rozdílných analytických metod. Popis konstrukce, funkce a využití elektronového mikroskopu a zařízení FIB je uvedeno v následujících odstavcích a kapitolách této práce.

1.1 Stavba rastrovacího elektronového mikroskopu

Obecně lze elektronové mikroskopy rozdělit do dvou skupin – rastrovací a transmisní. Každý používá jiný způsob zobrazení, ale základní prvky konstrukce jsou pro obě skupiny shodné. Oproti svým předchůdcům jsou dnešní mikroskopy plně řízené počítačem a jednotlivé výrobní typy se mezi sebou liší především rozlišením, urychlovacím napětím, proudem elektronů ve svazku, systémem detektorů a konstrukčním uspořádáním. Jedním z hlavních prvků každého mikroskopu je zdroj elektronů, který je z hlediska jejich uvolňování obvykle

založen na termoemisi nebo působení silného elektrostatického pole. Kinetická energie elektronů je řízena elektrostaticky. K fokusaci a vychylování elektronového svazku slouží systém elektrostatických a elektromagnetických čoček.

1.1.1 Elektronové zdroje

V moderních elektronových mikroskopech je v současnosti využíváno několik typů elektronových zdrojů, které se od sebe navzájem liší především velikostí konce katody, dále koherentností svazku a maximálním dosažitelným proudem včetně jeho prostorového rozložení (jas). Z hlediska provozních nákladů je důležitá i pořizovací cena a životnost. Zdroje lze rozdělit do dvou skupin: termoemisní a autoemisní.

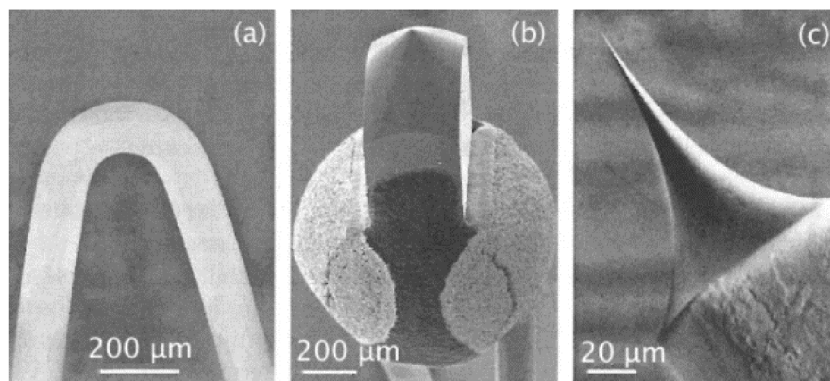
V termoemisních zdrojích jsou elektrony emitovány buď ze žhaveného wolframového vlákna, které je ohnuté do písmene V (levnější a méně kvalitní varianta s kratší, několik set hodinovou životností), nebo ze zabroušeného krystalu LaB_6 , resp. CeB_6 , umístěného na žhaveném vlákně z wolframu, se životností okolo 1000 hodin [8]. Zdroj s krystalem, jenž oproti verzi se samotným vláknem vyžaduje lepší vakuum, je dodáván do termoemisních mikroskopů s požadavkem na lepší rozlišení a jas.

U autoemisních elektronových zdrojů, jejichž katody jsou obvykle tvořeny wolframovým vláknem s odleptaným koncem do tvaru špičky s poloměrem křivosti okolo $0,1 \mu\text{m}$, jsou elektrony emitovány buď jen vlivem silného elektrostatického pole (tzv. studená emise), nebo i s podporou žhavení (tzv. termoautoemise), které kromě zvýšení emise také slouží k zabránění adsorpce zbytkových plynů. U termoautoemisních zdrojů je wolframová špička navíc pokrývána ultratenkou vrstvou oxidu zirkonu, která snižuje výstupní práci elektronů. U současných elektronových mikroskopů se velmi často používají termoautoemisní zdroje elektronů s tzv. Schottkyho katodou. Ta je tvořena drátkem z monokrystalického wolframu, jehož konec je tvarován do špičky především pomocí leptání. Tělo drátku, na němž je uložen zásobník s ZrO_2 , je bodovým svařováním přichyceno k wolframovému vlákně. Průchodem elektrického proudu tímto vláknem je zajištěno žhavení katody na provozní teplotu 1800 K [9].

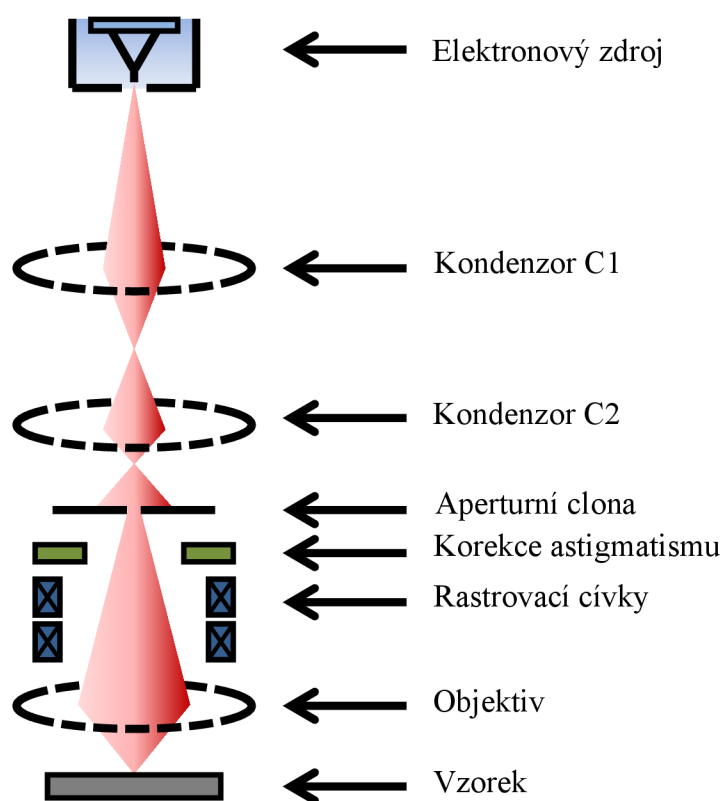
Autoemisní elektronové zdroje jsou oproti termoemisním sice podstatně dražší a vyžadují ultra-vysoké vakuum, ale nabízí mnohem vyšší jas a životnost delší než 1 rok. Tyto zdroje jsou používány v elektronových mikroskopech s velmi vysokým rozlišením. Zmíněné elektronové zdroje jsou zobrazeny v obrázku 1.1.

1.1.2 Konstrukce rastrovacího elektronového mikroskopu

Elektronový tubus zařízení SEM se v základní verzi skládá ze zdroje elektronů, fokusační soustavy, kompenzátoru astigmatismu a vychylovacího systému (viz obrázek 1.2). Elektrony emitované ze zdroje jsou urychleny elektrostatickým polem anody, která se nachází v prostoru mezi zdrojem a první elektromagnetickou čočkou – kondenzorem C1. Ten svazek fokusuje na druhý kondenzor C2, za nímž je umístěna aperturní clona ořezávající výsledný zobrazovací svazek. Buzením čoček C1 a C2 je regulován proud elektronů ve svazku. Pod clonou je umístěn elektromagnetický okupól pro korekci astigmatismu. Rastrování svazkem po vzorku je prováděno jeho vychylováním pomocí rastrovacích cívek. Koncové zaostření svazku je zajištěno poslední elektromagnetickou čočkou – objektivem.



Obrázek 1.1: Typy používaných elektronových zdrojů: a) termoemisní s wolframovým vláknem ve tvaru V, b) termoemisní s krystalem LaB₆, c) autoemisní; převzato z [8]



Obrázek 1.2: Schéma rastrovacího elektronového mikroskopu s gaussovským profilem svazku; převzato a upraveno z [10]

Standardní rozsah urychlovacího napětí u rastrovacích elektronových mikroskopů se pohybuje od desetin kV do 30 kV a proud elektronů ve svazku od jednotek pA do desítek nA. Zároveň je u systémů SEM s nejlepší korekcí vad dosahováno sub-nanometrového rozlišení.

1.2 Zařízení FIB

Podobně jako elektronový mikroskop je zařízení FIB zdrojem nabitých částic – iontů. Tyto, převážně těžší, ionty s vysokou kinetickou energií jsou pomocí optické soustavy také

formovány do svazku a soustředěny do velmi malé oblasti – stopy. Navíc zařízení FIB umožňuje svazek iontů vychylovat a provádět rastrování. Kromě odprašování a depozice je možné povrch studovaného vzorku i zobrazovat pomocí detekce sekundárních elektronů (případně iontů), podobně jako při použití elektronového svazku.

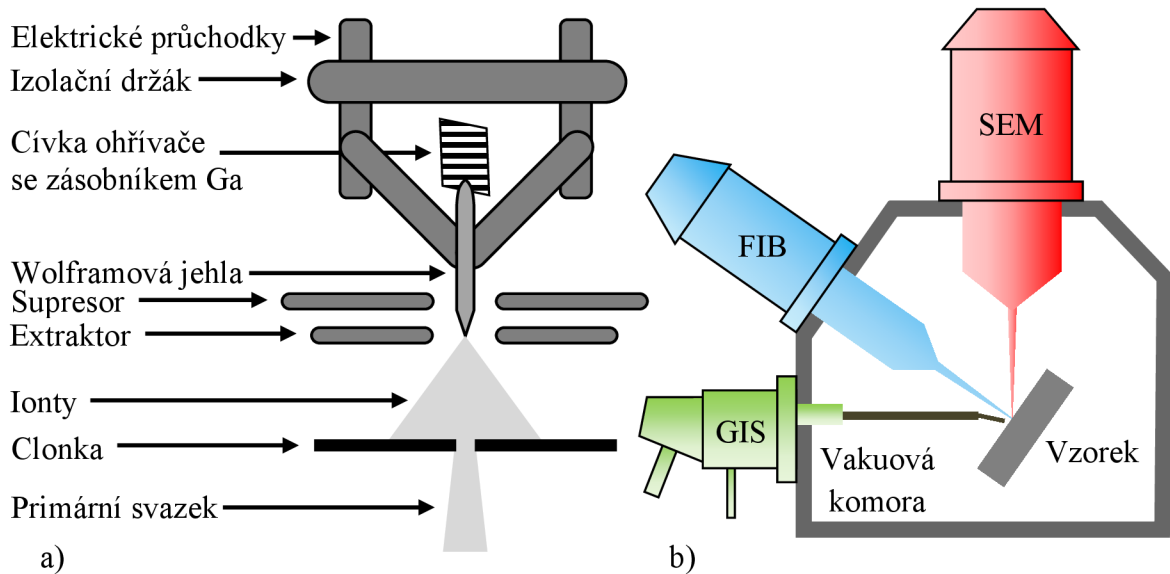
V dnešní době je možné se setkat s mnoha typy zařízení FIB, která se liší jak použitým typem iontů a jejich získáváním, tak i konstrukcí, rozsahem urychlovacího napětí, atd. Některé typy získávají ionty z plazmatu (např. Xe plazmový FIB, [11], [12]), nebo ionizováním plynu působením silného elektrického pole (GFIS – *Gas Field Ion Source*, např. He FIB, [13]). V současnosti mezi nejrozšířenější zařízení produkující fokusovaný iontový svazek patří typ, v jehož zdroji jsou ionizovány atomy čistého kovu nebo jeho slitin v kapalně fázi (LMIS – *Liquid Metal Ion Source*). Zařízení FIB s tímto zdrojem je používáno i v rámci této práce, proto je mu následně věnována větší pozornost.

1.2.1 Zdroj iontů v zařízení FIB typu LMIS

Pro ionizaci ve zdrojích LMIS se používají prvky s nízkým bodem tání – Ga, In, Sn, nebo s bodem tání vyšším – Be, resp. Si, B, As, Ge, atd. [8]. Je možné se setkat také s kombinací jiných prvků s uvedenými ve formě slitin za účelem snížení původní, příliš vysoké teploty tání – AuSi, AuGe [14]. Následně je však nutné použít k jejich vzájemnému oddělení hmotnostní filtr iontů používající kombinaci elektrického a magnetického pole [15].

Zdroj typu LMIS s produkcí galliových iontů, který je jistě nejpoužívanějším typem zdrojů v zařízeních FIB, používá uvedený prvek z mnoha důvodů. Prvním z nich je jeho nízký bod tání (29,8 °C) a tedy možnost použití nízké operační teploty, která minimalizuje interdifúzi s wolframovým substrátem (hrotem). Dalším důvodem je vysoká hmotnost iontu, dostatečná k odprašování těžších prvků, avšak ne tak vysoká, aby při zobrazování docházelo okamžitě k poničení vzorku. Třetím důvodem je velmi nízká rychlost odpařování gallia v tekutém stavu, což má za následek dlouhou životnost zásobníku tohoto kovu a tedy i zdroje iontů (~400 μA -hodina/mg [8]). Dalšími důvody je nízká tenze par Ga a teplota vypařování pod 1000 °C [16] ve vysokém vakuu.

Schéma galliového zdroje iontů je zobrazeno v obrázku 1.3a. Základem je wolframové vlákno, které nese W jehlu s poloměrem špičky hrotu (2–5) μm [8]. Na jejím druhém konci je umístěn zásobník Ga. Před provozem zdroje je zásobník nejprve zahřát na teplotu blízkou teplotě vypařování. Gallium poté steče ke špičce jehly, která je zahřívána vedením tepla z vlákna žhaveného průchodem elektrického proudu. Na špičce jehly se tak vytvoří tenká vrstvička tekutého gallia (tento stav vydrží několik týdnů provozu zařízení FIB, poté je celý proces žhavení nutné opakovat, aby se spotřebovaná vrstva gallia obnovila). Po spuštění emise se působením silného elektrického pole (řádově 10^{10} V/m) vytvoří na špičce jehly kuželovité zakončení – tzv. *Taylorův kužel* [8, 10] s poloměrem křivosti v řádu jednotek nanometrů, z něhož jsou emitovány ionty Ga. Tak silné pole je vytvářeno rozdílem potenciálů mezi jehlou s ostrým zakončením a sférickou elektrostatickou elektrodou – extraktorem, který je umístěn v blízkém okolí špičky jehly. Energie iontů je nastavována kladným napětím přivedeném na jehlu (převážně 1 kV až 30 kV, resp. 60 kV). Rozdíl napětí mezi jehlou a extraktorem se nazývá extrakční napětí, jehož hodnota určuje velikost emisního proudu



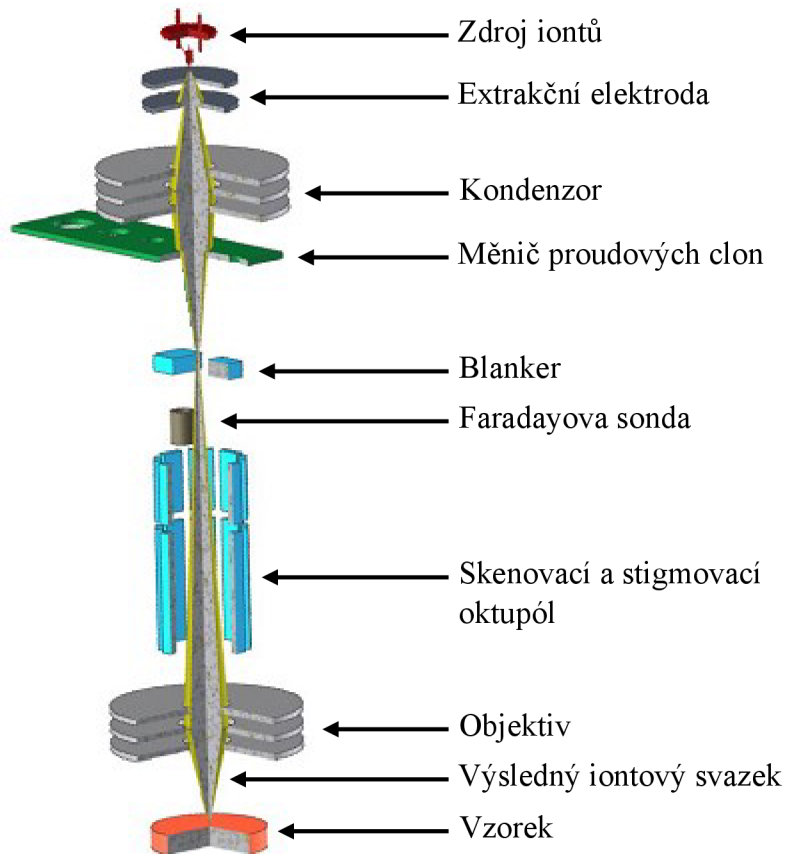
Obrázek 1.3: Schéma: a) zdroje iontů v zařízení FIB, ve kterém jsou ionizovány atomy kovu v kapalně fázi – typ LMIS [17], b) konfigurace zařízení využívající elektronový a iontový svazek (uspořádání FIB-SEM) s přítomností systému vstřikování plynu (GIS – *Gas Injection System*).

(obvykle $1 \mu\text{A}$ až $3 \mu\text{A}$) [8]. K udržení tohoto proudu na konstantní hodnotě slouží supresorové napětí mezi jehlou a pomocnou sférickou elektrodou – supresorem. Pro výše popsaný proces je nutné, aby zdroj iontů byl umístěn v prostředí s tlakem menším než 10^{-6} Pa, kterého je dosaženo pomocí iontové vývěvy.

1.2.2 Stavba a vlastnosti galliového iontového tubusu

Parametry výsledného fokusovaného iontového svazku jsou ovlivněny jak velikostí zdroje iontů, tak uspořádáním a nastavením optických komponent v tubusu. Mezi základní parametry patří velikost stopy, která udává rozlišení zařízení FIB a pohybuje se v řádu jednotek až desítek nanometrů. Dalším důležitým parametrem je proud iontů ve svazku a jejich energie v keV. Podstatná je i znalost profilu svazku, u něhož se v některých případech pro jednoduchost udává, že je blízký gaussovskému.

Pro aplikace uváděné v této práci je až na výjimku používán galliový FIB (typ Canion, resp. Cobra) od výrobce Orsay Physics [11]. Dále pak i xenonový plazmový FIB (i-FIB). Schéma tubusu verze Canion je zobrazeno v obrázku 1.4 a jeho princip je následující: Systém kondenzorové čočky a měnitelných proudových clon různých průměrů ořezává svazek iontů Ga^+ vzniklého ve zdroji a určuje výsledný iontový proud. Vychylování a korekce astigmatismu oříznutého svazku je zajištěno pomocí dvojitého oktupólu. Zaostření iontového svazku na povrch vzorku je nakonec provedeno pomocí objektivu. K přerušování výstupu iontů z tubusu slouží elektroda pro odklánění svazku a k měření iontového proudu Faradayova sonda. Prostor zdroje iontů a kondenzoru je při vypnutí emise oddělen od zbytku tubusu vakuovým ventilem. Technické specifikace používaného zařízení FIB jsou uvedeny v tabulce 1.1.



Obrázek 1.4: Vnitřní schéma zařízení FIB od firmy Orsay Physics (typ Canion) [18]

Tabulka 1.1: Technické specifikace zařízení FIB typu Cobra, Canion s galliovými ionty a i-FIB (xenonový plazmový FIB) od firmy Orsay Physics [19, 20]

Rozlišení (pro 30 kV)	< 2,5 nm (Cobra); < 5 nm (Canion); 25 nm (i-FIB)
Zvětšení	150× – 1 000 000×
Urychlovací napětí	(0,5–30) kV pro Ga FIB; (3–30) kV pro i-FIB
Proud iontů ve svazku	1 pA – 40 nA pro Ga FIB; 20 pA – 2 μA pro i-FIB

1.2.3 Uspořádání aparatury se zařízením FIB

Z důvodu požadavku vysokého vakua je nutné zařízení FIB pro svůj provoz připojit na vakuovou komoru, kterou je možné vyčerpávat na tlak $< 10^{-3}$ Pa. V praxi je možné se setkat s mnoha přístrojovými konfiguracemi, které obsahují připojený iontový tubus. Nejčastějším uspořádáním je kombinace iontového a elektronového tubusu, kdy se fokusované svazky protínají v určitém pracovním bodě. Konfigurace FIB-SEM (též DualBeam nebo CrossBeam [8]), názorně zobrazená v obrázku 1.3b, je nejvíce zastoupená, neboť umožňuje kontrolu práce s fokusovaným iontovým svazkem nedestruktivním zobrazováním pomocí SEM. Další výhody tohoto uspořádání jsou uvedeny v následující kapitole.

Jedním z konkrétních přístrojů, který je založen na konfiguraci FIB-SEM a byl používán pro účely této práce, je mikroskop s označením LYRA3 FIB-FESEM, resp. FERA3 od společnosti TESCAN, jenž je vybaven elektronovým tubusem s Schottkyho katodou a již zmíněným iontovým tubusem typu Canion/Cobra, resp. i-FIB [19, 20]. Úhel mezi elektronovým a iontovým tubusem je u těchto přístrojů 55° a pracovní vzdálenost činí 9 mm pro SEM a 12 mm pro FIB. Mikroskopy jsou vybaveny i systémy vstřikování plynu pro přívod pěti různých prekurzorů [21], přitom tři slouží depozici Pt, W, SiO_x a zbývající k leptání (XeF_2 , H_2O).

2 Interakce částic s pevnou látkou

Při dopadu vysokoenergiových elektricky nabitých částic na povrch zkoumaného vzorku dochází k několika procesům, které jsou dány interakcí těchto částic s povrchovou a vnitřní strukturou pevné látky. Přitom vlastnosti interakce závisí především na typu, energii a trajektorii dopadajících, tzv. primárních částic a na atomárním složení, resp. uspořádání atomů pevné látky v oblasti blízké (jednotky mikrometrů) jejího povrchu.

2.1 Chování primárních částic při vniku do pevné látky

V případě vniku elektricky nabitě primární částice do pevné látky dochází k její interakci s vnitřní strukturou této látky na atomární úrovni, a to ve formě rozptylu, tedy vychýlení této částice do jiného směru. Pokud při tomto procesu navíc nedojde ke ztrátě kinetické energie systému elektrostaticky interagujících částic (primární částice s jádrem atomu nebo elektrony v elektronovém obalu atomu případně volnými), pak se jedná o *elastický rozptyl* [6]. Pravděpodobnost energiově bezztrátového rozptylu do určitého směru je výrazně závislá na třech parametrech. Roste silně s nábojem primární částice Z_1e , kde Z_1 je atomové číslo iontu a e elementární náboj (pro elektron je $Z_1 = 1$). Zároveň pravděpodobnost roste i se zvyšujícím se nábojem jádra atomu pevné látky Z_2e . Naopak klesá se zvyšující se kinetickou energií E_k rozptylované částice, a to s úměrou $1/E_k^2$. Pravděpodobnost směrového elastického rozptylu je možné vyjádřit pomocí diferenciálního účinného průřezu $\sigma(\theta)$, který lze formulovat Rutherfordovým vztahem [22]:

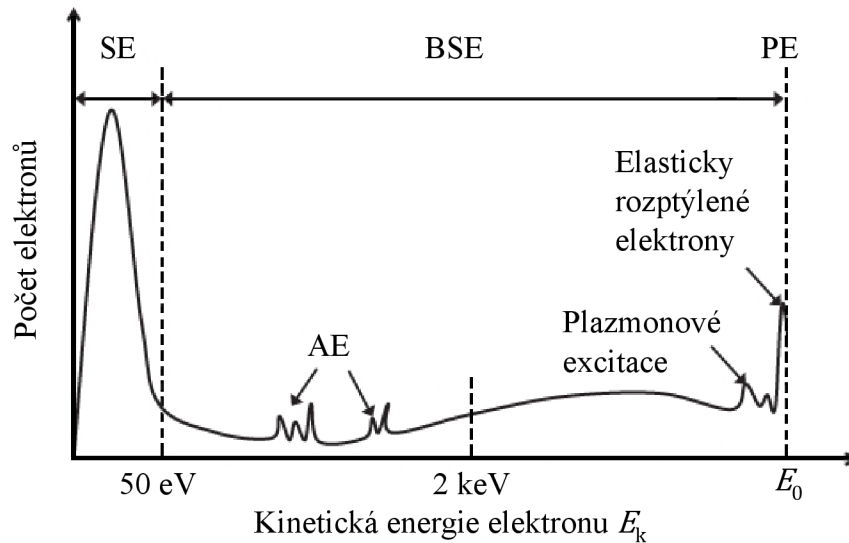
$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_k} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (2.1)$$

kde θ značí úhel mezi směrem pohybu vychylované částice před a po rozptylu. Pravděpodobnost rozptylu do všech směrů určuje tzv. totální účinný průřez σ_{tot} , který lze určit integrováním vztahu (2.1) přes celý prostorový úhel Ω :

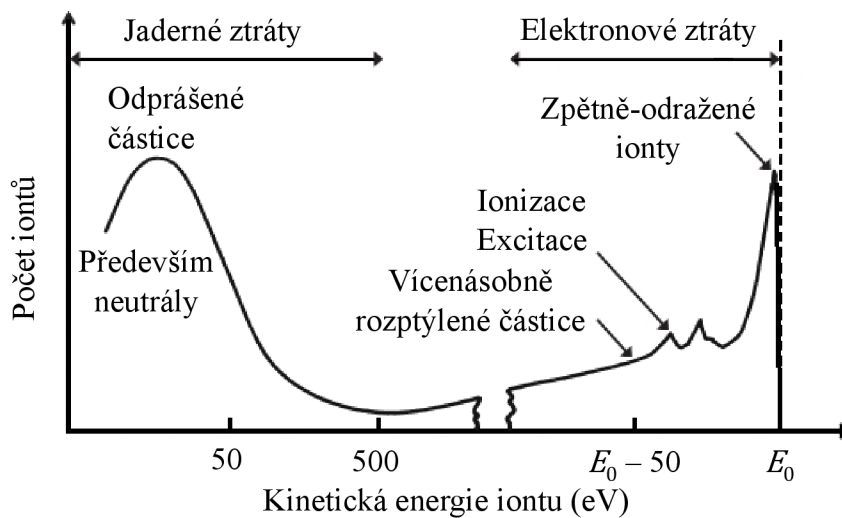
$$\sigma_{\text{tot}} = \int_{\Omega} \sigma(\theta) d\Omega. \quad (2.2)$$

Jestliže dojde ke ztrátě kinetické energie systému interagujících částic, pak mluvíme o *neelastickém rozptylu*. Přitom velikost úbytku energie závisí především na typu interakce. Pro názornost a propojení s následujícím textem je v obrázku 2.1, resp. 2.2 uveden příklad energiového spektra elektronů, resp. iontů s uvedením oblastí náležících příslušným sekundárním částicím a excitacím.

U elektronů jako primárních částic, může následkem neelastického rozptylu dojít např. k předání energie elektronu v pevné látce, a to volnému (plazmonová excitace se ztrátou energie v jednotkách až desítkách eV) nebo nacházejícímu se v elektronovém obalu atomu (obalová excitace), který následně přejde do vyšší energiové hladiny, případně je emitován v podobě tzv. sekundárního elektronu (SE – *Secondary Electron*). Jestliže byl uvolněn



Obrázek 2.1: Příklad energiového spektra dopadajících primárních elektronů s počáteční kinetickou energií E_0 a následně emitovaných elektronů (SE – sekundární elektrony, BSE – zpětně-odražené elektrony, AE – Augerovy elektrony, PE – primární elektrony; osa x není lineární (převzato a upraveno z [10]).



Obrázek 2.2: Energiové spektrum iontů s počáteční kinetickou energií E_0 a sekundárních částic po interakci s pevnou látkou; osa x není lineární (převzato a upraveno z [22]).

elektron z pozice ve vnitřní vrstvě elektronového obalu, pak je tato pozice následně zaplněna elektronem z energiové hladiny vyšší. Přitom kvantum přebytečné energie je následně buď vyzářeno ve formě elektromagnetické energie v rentgenovém spektru, nebo předáno elektronu z vnější vrstvy obalu, který je následně uvolněn za vzniku tzv. Augerova elektronu (AE – *Auger Electron*) [23]. Pokud naopak došlo (v případě nekovových materiálů) k přechodu elektronu z valenčního pásu do vodivostního a vzniku páru elektron-díra, pak jejich zpětnou rekombinací může vzniknout tzv. *katodoluminiscenční záření* [6] v UV, viditelné, případně infračervené oblasti světelného spektra. V případě interakce elektronu s jádrem atomu dochází k jeho zpomalení, jež je doprovázeno vyzářením brzdného rentgenového záření.

Na rozdíl od elektronů jako primárních částic, dochází vlivem působení iontů s vysokou kinetickou energií také k významné vnitřní změně struktury pevné látky. Při jaderných srážkách, během nichž primární ionty ztrácejí významnou část své energie, dochází podél trajektorií těchto iontů k přemísťování atomů pevné látky, které následně interagují se svými sousedními atomy a inicializují tzv. kolizní kaskádu. Tento jev má za následek promíchávání atomů v pevné látce a jejich odprašování na povrchu, které je jen zřídka způsobeno přímo primárním iontem. Částečné množství odprašených částic se v určitých případech vrací zpět na povrch vzorku formou redepozice do oblasti blízké jejich původní pozice. U krystalických materiálů dochází vlivem kolizních kaskád a působení primárních iontů také k amorfizaci, tedy narušení původně pravidelného uspořádání atomů v mřížce.

Primární elektrony (ionty) celkem projdou po vniknutí do pevné látky určitým počtem po sobě jdoucích rozptylů, a to elastických i neelastických. Vzdálenost, kterou elektrony, resp. ionty urazí mezi jednotlivými interakcemi je charakterizována veličinou *střední volná dráha* λ , pro niž platí vztah [6]

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \rho \sigma}, \quad (2.3)$$

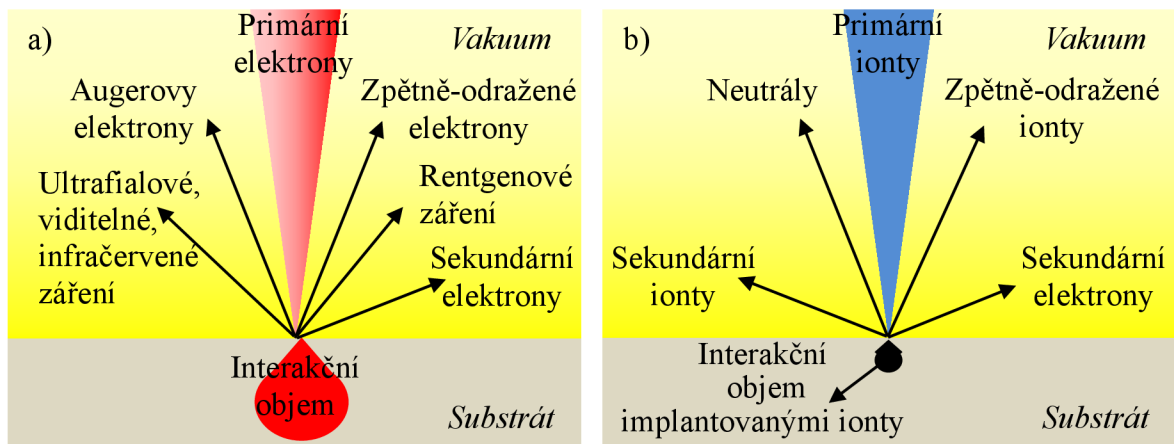
kde A , resp. ρ značí molární hmotnost, resp. hustotu pevné látky a N_0 Avogadrovu konstantu.

Po všech interakcích jsou primární částice buď zachyceny ve vzorku, nebo jej naopak opouští. Veškeré elektrony, které vyletí zpět ze vzorku, se nazývají zpětně-odražené elektrony (BSE – *Back-scattered Electrons*) [8]. U iontů se analogicky jedná o zpětně-odražené ionty.

Pokud je vzorek dostatečně tenký a energie primárních částic velká, pak může dojít také k jejich průchodu – transmisi. V případě elektronů pak mluvíme o tzv. prošlých elektronech (TE – *Transmission Electrons*) [24].

Pro přehlednost jsou konkrétní jevy, které mohou nastat během interakcí primárních elektronů s pevnou látkou, dále zobrazeny v obrázku 2.3a a shrnuty do následujícího seznamu:

- 1) zpětný odraz – produkce zpětně-odražených elektronů, jejichž detekce v rastrovací elektronové mikroskopii udává materiálový kontrast a na jejichž difrakci je založena metoda EBSD (*Electron Backscatter Diffraction*) [25] určující krystalografickou strukturu (poly)krystalických materiálů,
- 2) průchod vhodně tenkým vzorkem – produkce transmisních elektronů, které se využívají v rámci transmisní elektronové mikroskopie [24],
- 3) absorpce – u elektronů dochází k jejich odvodu nebo kumulaci (nabíjení),
- 4) emise sekundárních elektronů s energií, jejichž detekce je využívána ke studiu topografie povrchu zkoumaného vzorku v rastrovací elektronové mikroskopii,
- 5) emise Augerových elektronů, která je základem Augerovy elektronové spektroskopie (AES – *Auger Electron Microscopy*) využívané pro prvkovou analýzu [23],
- 6) emise charakteristického (brzdného) rentgenového záření, na jehož spektrální analýze a následném určení prvkového složení zkoumané látky je založena energiově/vlnově dispersní spektroskopie (EDX/WDX – *Energy/Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy*) [6],

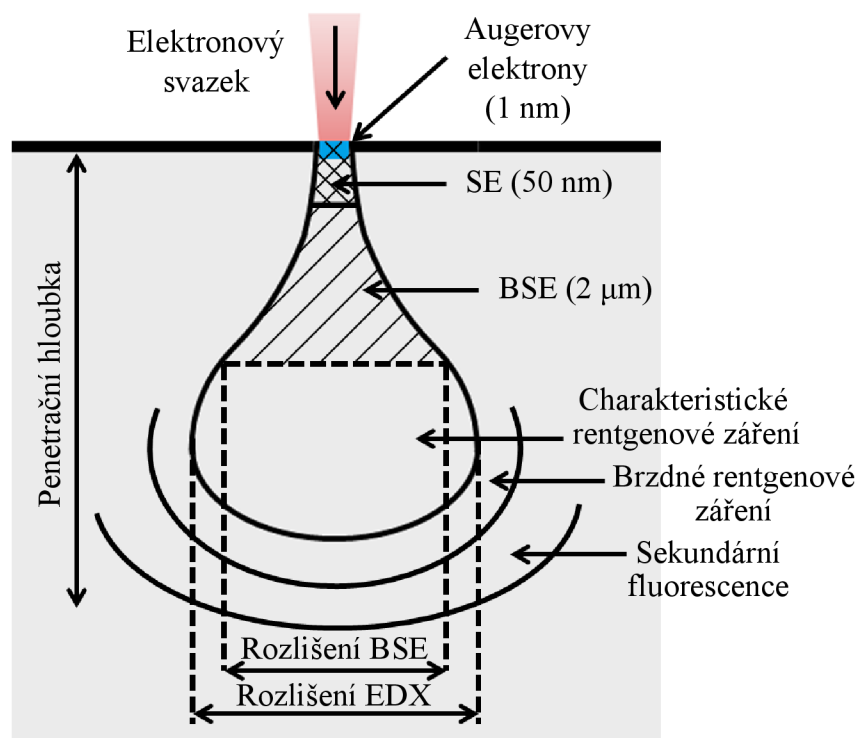


Obrázek 2.3: Schéma interakce a) elektronů a b) iontů s pevnou látkou se zobrazenými následky interakčního procesu – emitované částice a záření (převzato a upraveno z [26])

- 7) emise světelného záření, které je základem např. katodoluminiscence (CL – *Cathodoluminescence*) [6],
- 8) tvorba párů elektron-díra,
- 9) ionizace,
- 10) indukce elektrického proudu (EBIC – *Electron Beam Induced Current*), pomocí níž se zkoumají polovodičové struktury [27],
- 11) plazmonové a (fononové) excitace jako základ metody (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*) [28],
- 12) lokální ohřev,
- 13) porušení chemických vazeb.

V případě iontů jako primárních částic probíhají následující, v obrázku 2.3b znázorněné, děje:

- 1) zpětný odraz – produkce zpětně-odražených iontů s energií menší než energie iontů primárních,
- 2) průchod iontů dostatečně tenkou vrstvou materiálu – produkce prošlých iontů,
- 3) absorpce – implantace iontů, následný odvod náboje nebo jeho kumulace,
- 4) emise SE (možnost studia topografie povrchu),
- 5) emise sekundárních iontů/neutrálů,
- 6) odprašování,
- 7) lokální ohřev,
- 8) excitace fononů,
- 9) změna vnitřní struktury a uspořádání atomů (promíchávání, amorfizace, krystalizace),
- 10) porušení chemických vazeb,
- 11) ionizace.

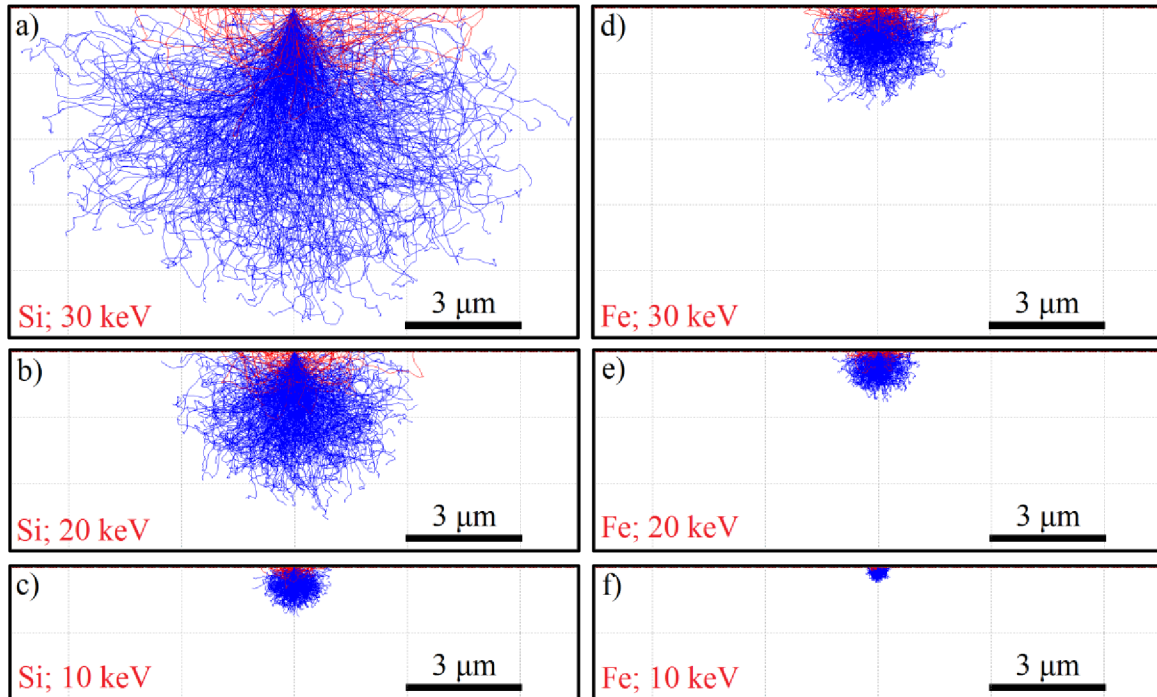


Obrázek 2.4: Ilustrace oblasti ovlivněné dopadem primárních elektronů – interakčního objemu v pevné látce s rozsahy prostorového rozlišení a přibližné informační hloubky (uvedeno v závorkách) některých částic/záření (převzato a upraveno z [22])

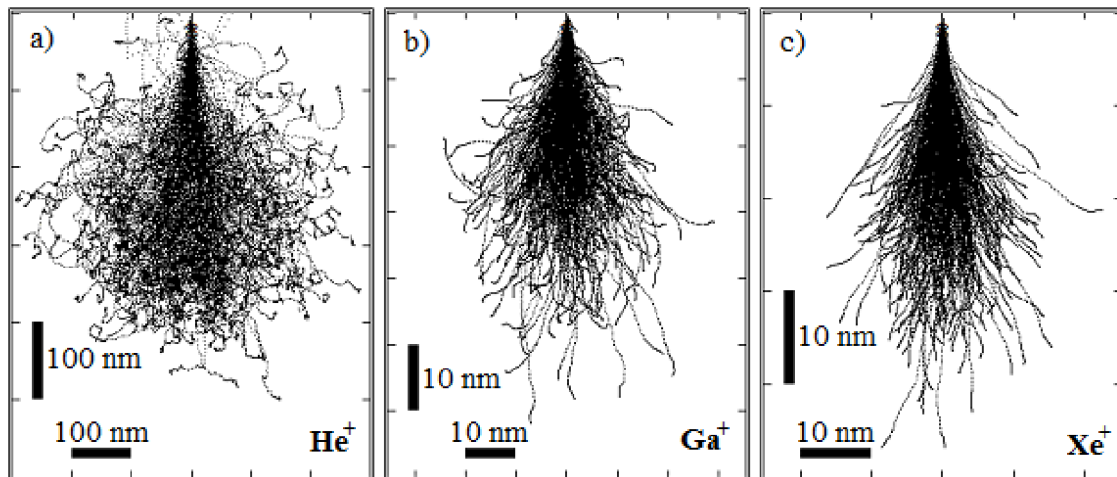
2.2 Interakční objem

V oblasti blízké povrchu vzorku, kde probíhají elastické, resp. neelastické interakce primárních a sekundárních částic, se nazývá *interakční objem*, který sahá až do tzv. penetrační hloubky. Velikost a tvar interakčního objemu, včetně hodnoty penetrační hloubky, závisí jak na vlastnostech primárních částic (typ, energie, úhel dopadu), tak i na chemickém složení a struktuře materiálu. V obrázku 2.4 je uvedena ilustrace interakčního objemu s rozdělením do oblastí, z nichž jsou emitovány sekundární detekovatelné částice a záření. Z obrázku 2.5, kde jsou pro porovnání zobrazeny vypočtené trajektorie elektronů (simulace Monte Carlo v programu CASINO, [29]) ve vybraných materiálech (Si, Fe) pro rozdílné kinetické energie primárních částic (30 keV, 20 keV a 10 keV), je patrná výrazná závislost dosahu těchto částic na jejich energii a materiálu pevné látky. Vypočtené trajektorie iontů (simulace Monte Carlo v programu SRIM, [30]) s rozdílnými hmotnostmi (He^+ , Ga^+ a Xe^+) a energiemi (10 keV, 30 keV) v železe jsou uvedeny v obrázku 2.6. Zde je nejen patrný významný rozdíl dosahu primárních částic v závislosti na jejich hmotnosti, ale také vysoká odlišnost od elektronů se stejnou energií. Obrázek 2.7 znázorňuje dále vliv úhlu dopadu primárních elektronů na tvar interakčního objemu (CASINO).

Velikost penetračního objemu závisí také na uspořádání atomů v ovlivňované oblasti pevné látky. Například u (poly)krystalických materiálů je možné dosah působení primárních částic zvýšit procesem kanálování, během něhož se primární částice šíří po dopadu na povrch pevné látky specifickým směrem, v němž atomy na úrovni krystalu netvoří překážku

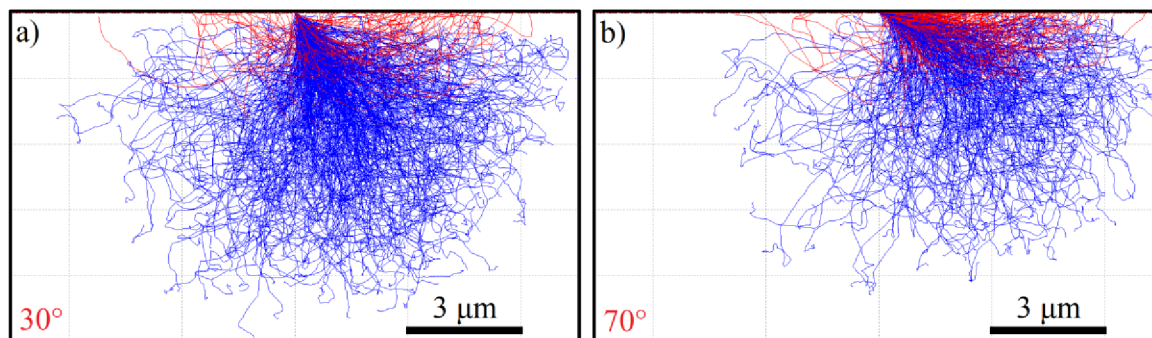


Obrázek 2.5: Porovnání vypočtených trajektorií na povrch kolmo dopadajících primárních elektronů v amorfním křemíku s kinetickou energií a) 30 keV, b) 20 keV c) 10 keV a v železe s energií d) 30 keV, e) 20 keV f) 10 keV; ve všech případech byl počet elektronů 500. Červeně jsou označeny trajektorie zpětně-odražených a modře absorbovaných elektronů. Pro výpočty byl použit software CASINO, který je založen na metodě Monte Carlo.



Obrázek 2.6: Srovnání vypočtených trajektorií různě hmotných primárních iontů a) He^+ ($Z_1 = 2$), b) Ga^+ ($Z_1 = 31$) a c) Xe^+ ($Z_1 = 54$) s kinetickou energií 30 keV v amorfním Si po kolmém dopadu na jeho povrch; k výpočtům byl použit software SRIM, jenž je založený na matematické metodě Monte Carlo.

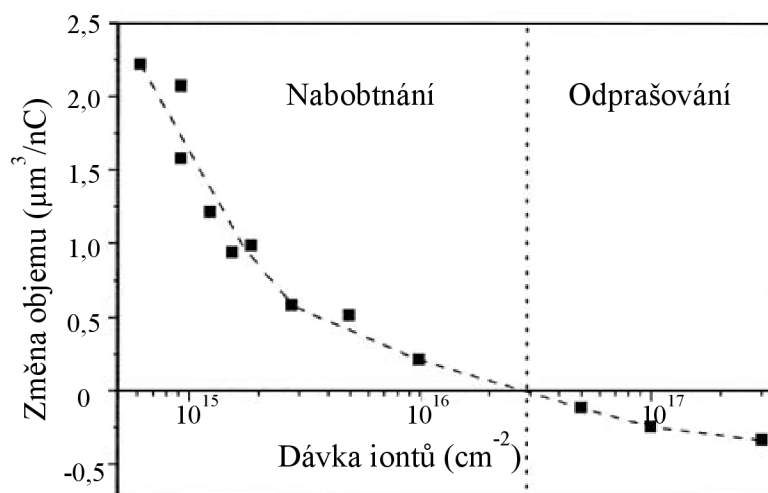
(např. podél krystalografických os nebo rovin). V tomto případě primární částice ztrácí svoji kinetickou energii mnohem pomaleji a penetrační hloubka je větší než v případě stejné látky v amorfním stavu.



Obrázek 2.7: Vliv úhlu dopadu primárních elektronů s energií 30 keV na tvar interakčního objemu v amorfním Si: a) 30°, b) 70°; výpočty byly opět provedeny pomocí programu CASINO.

Tabulka 2.1: Parametry elektronového a galliového iontového svazku s hodnotami veličin, které charakterizují interakci vysokoenergiových částic s pevnou látkou (převzato z [8]).

Částice	FIB	SEM
Typ	Iont Ga^+	Elektron
Elementární náboj	+1	-1
Hmotnost	$1,2 \cdot 10^{-25}$ kg	$9,1 \cdot 10^{-31}$ kg
Rychlost při 30 keV	$2,8 \cdot 10^5$ m/s	$1,0 \cdot 10^8$ m/s
Rychlost při 2 keV	$7,3 \cdot 10^4$ m/s	$2,6 \cdot 10^7$ m/s
Hybnost při 30 keV	$3,4 \cdot 10^{-20}$ kg m/s	$9,1 \cdot 10^{-23}$ kg m/s
Hybnost při 2 keV	$8,8 \cdot 10^{-21}$ kg m/s	$2,4 \cdot 10^{-23}$ kg m/s
Svazek		
Velikost stopy	jednotky nm	jednotky nm
Energie (standardně)	do 30 keV	do 30 keV
Proud	v rozsahu pA až nA	v rozsahu pA až nA
Penetrační hloubka (nm)		
V polymeru při 30 keV	60	12000
V polymeru při 2 keV	12	100
V železe při 30 keV	20	1800
V železe při 2 keV	4	25
Průměrný signál na 100 částic při 20 keV		
Sekundární elektrony	100–200	50–75
Zpětně-odražené elektrony	0	30–50
Atomy substrátu	500	0
Sekundární ionty	30	0
Rentgenový foton	0	0,7



Obrázek 2.8: Experimentálně určená závislost zvětšení nebo zmenšení objemu povrchu křemíku na dávce dopadajících iontů Ga s energií 30 keV; svislá přerušovaná čára představuje pomyslnou hranici mezi „nabobtnáním“ (vlevo) a odprašováním (vpravo) [31].

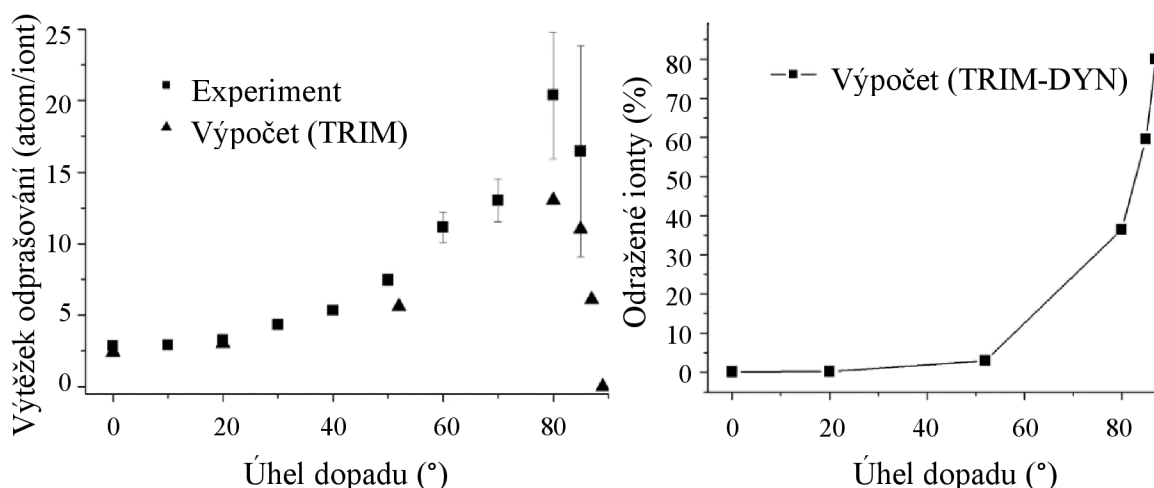
Jak již bylo zmíněno, o několik řádů vyšší hmotnost a hybnost iontu oproti elektronu má za následek schopnost odprašovat materiál povrchu pevné látky a vytvářet více defektů v penetrované povrchové vrstvě, včetně implantace primárních iontů. Tento jev je nutné brát v úvahu při studiu topografie povrchu zkoumané oblasti vzorku. Na rozdíl od zobrazování povrchu detekcí sekundárních elektronů za použití elektronového svazku, které je považováno ve většině případů jako nedestruktivní metoda, použití iontů pro stejný účel poškozuje povrch vzorku v závislosti na energii a proudu těchto iontů ve svazku. Pro porovnání jsou v tabulce 2.1 uvedeny fyzikální vlastnosti elektronového a galliového iontového svazku s hodnotami veličin, které charakterizují interakci iontů s pevnou látkou.

2.3 Expozice povrchu pevné látky fokusovaným iontovým svazkem

Jak již bylo uvedeno výše, interakce iontů s atomy pevné látky způsobují lokální odprašování, depozici, redepozici, implantaci, promíchávání či zpětný rozptyl. U krystalických materiálů kromě uvedených jevů dochází i k „nabobtnání“ povrchu, tedy jeho lokálnímu vyvýšení vlivem amorfizace a implantace pro malou dávku iontů. V obrázku 2.8 je uvedena experimentální závislost zvětšení (nabobtnání) až zmenšení (odprašování) objemu povrchu křemíku na dávce dopadajících galliových iontů s energií 30 keV.

Při interakci fokusovaného iontového svazku s povrchem vzorku může dojít i k fyzikálně-chemickým procesům. Podobný typ interakce, která je využívána např. k depozici kovových prvků na povrchu substrátu nebo k jeho leptání, je popsána v následující kapitole 3.

Uvedené interakce svazku primárních iontů s materiálem vzorku závisí nejen na jejich kinetické energii a tedy hmotnostech a rychlostech, ale také na jejich množství a úhlu dopadu φ , hmotnostech a energiích vazeb atomů vzorku a jeho teplotě. Úhel dopadu měřený od kolmice k povrchu vzorku má rozhodující vliv především při procesu odprašování. Účinnost tohoto procesu popisuje veličina zvaná výtěžek odprašování $Y_s(\varphi)$, která je dána vztahem [8]:



Obrázek 2.9: Závislost výtěžku odprašování Y_S na úhlu dopadu φ určená experimentálně i pomocí simulací v TRIM (vlevo) a poměru odražených iontů na φ získaná pomocí výpočtů v TRIM-DYN (vpravo), (energie iontů Ga^+ : 30 keV, substrát: Si, [31])

$$Y_S(\varphi) = \text{počet odprašených atomů} / \text{počet dopadajících iontů}. \quad (2.4)$$

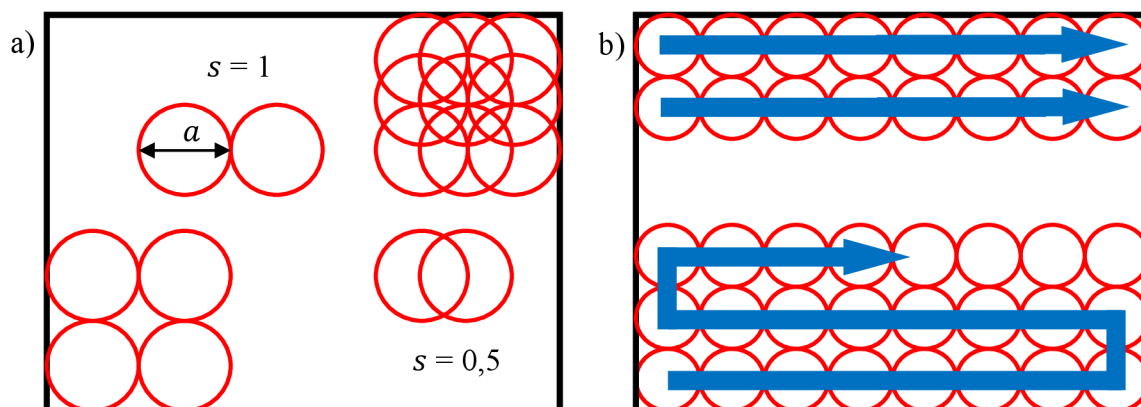
V obrázku 2.9a je zobrazená i experimentálně určená závislost výtěžku odprašování na úhlu dopadu pro ionty Ga^+ (30 keV) a substrát Si. Z této závislosti a obrázku 2.9b, který zobrazuje poměr zpětně-odražených iontů k dopadajícím, je patrné, že pro nízké hodnoty φ dochází k průniku většího množství primárních iontů do povrchu substrátu, tedy větší implantaci a amorfizaci. V případě nerovnosti povrchu vzorku dochází obecně k rychlejšímu odprašování povrchových hran.

2.4 Vytváření struktur lokálním odprašováním pomocí FIB

Pro optimální vytváření mikro- a nanostruktur požadovaných rozměrů a tvarů pomocí odprašování fokusovaným iontovým svazkem je v mnoha případech nutné minimalizovat vliv nežádoucích jevů, které odprašování doprovází (redepozice, nabobtnání, implantace, promíchávání, ...). Toho lze dosáhnout použitím vhodných expozičních parametrů včetně 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 expoziční 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 spjaty s kreslicím polem, patří rozteč s , jež charakterizuje, jak



Obrázek 2.10: Znáznornění 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“

se sousední, svazkem vykreslované pixely překrývají (viz obrázek 2.10a), a dále krok expozice b udávající vzdálenost středů sousedních pixelů. Mezi uvedenými parametry platí následující vztah:

$$s = \frac{b}{a}. \quad (2.5)$$

Aby odprašování vytvářená struktura měla požadované rozměry a odebrání materiálu bylo provedeno homogenně, je nutné, aby byla nastavena reálná hodnota velikosti stopy 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. Vliv nastavení správné, resp. nesprávné hodnoty velikosti stopy iontového svazku na výsledek odprašování tenké zlaté vrstvy na křemíku je pro znázornění uveden v obrázku 2.11.

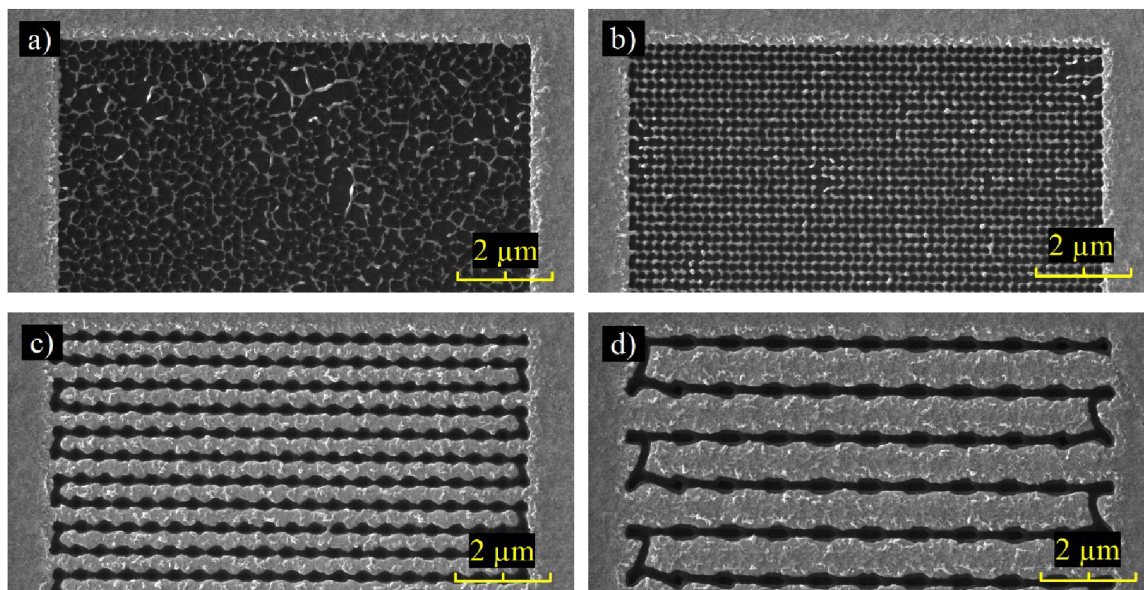
Mezi další základní parametry expozice patří dávka D , kterou lze obecně vyjádřit jako počet nabitých částic na jednotku plochy, běžně udávanou v μm^2 nebo cm^2 . Pokud je expozice provedena výše popsaným postupem (přes pixelové pole), pak je dávka dána vztahem:

$$D = \frac{ItN}{eb^2}, \quad (2.6)$$

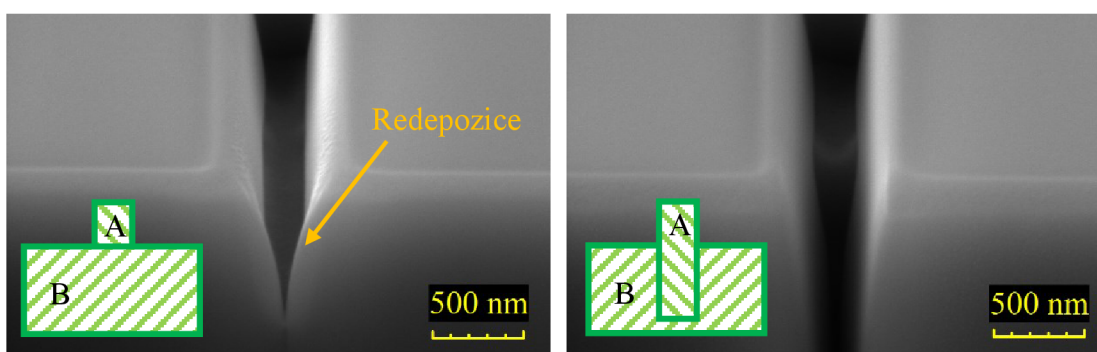
kde I je iontový proud, t prodleva svazku v bodě (*dwell time*), tedy doba setrvání svazku v jednom vykreslovaném bodě. N udává počet přeběhů (skenu) přes pixel o ploše b^2 , e značí elementární náboj. Při odprašování materiálů, u nichž je známa hodnota rychlosti odprašování R (udávaná v jednotkách $\mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$),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

$$D = h/eR. \quad (2.7)$$

Při procesu odprašování je důležitý i způsob přeběhu iontového svazku během vykreslování požadovaného objektu (viz obrázek 2.10b) a pořadí vykreslování jednotlivých objektů.



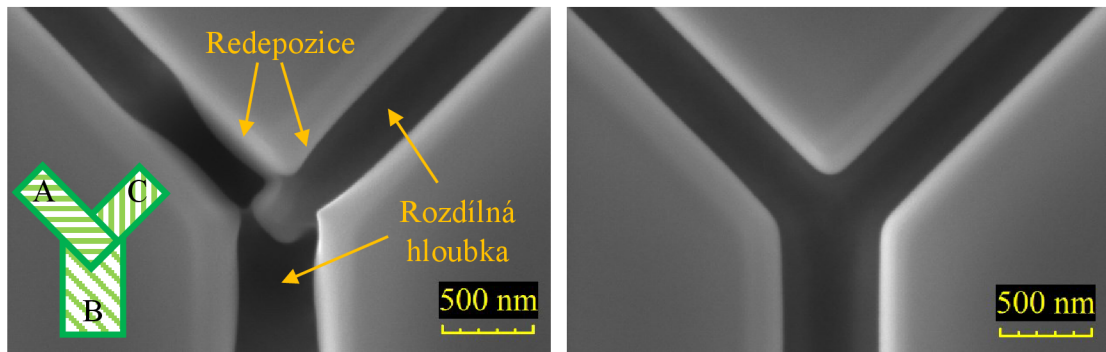
Obrázek 2.11: Vliv nastavení velikosti stopy iontového svazku na homogenitu procesu odprašování 60 nm tlusté zlaté vrstvy na křemíku při zadání: a) skutečné hodnoty stopy 140 nm a fiktivních hodnot stopy b) 200 nm, c) 500 nm a d) 1000 nm; použitá hodnota rozteče byla 1 a způsob přeběhu „cik-cak“; zbývající zlato na odprašované ploše v části a) je způsobeno polykrystalickou strukturou vrstvy; vytvořeno autorem.



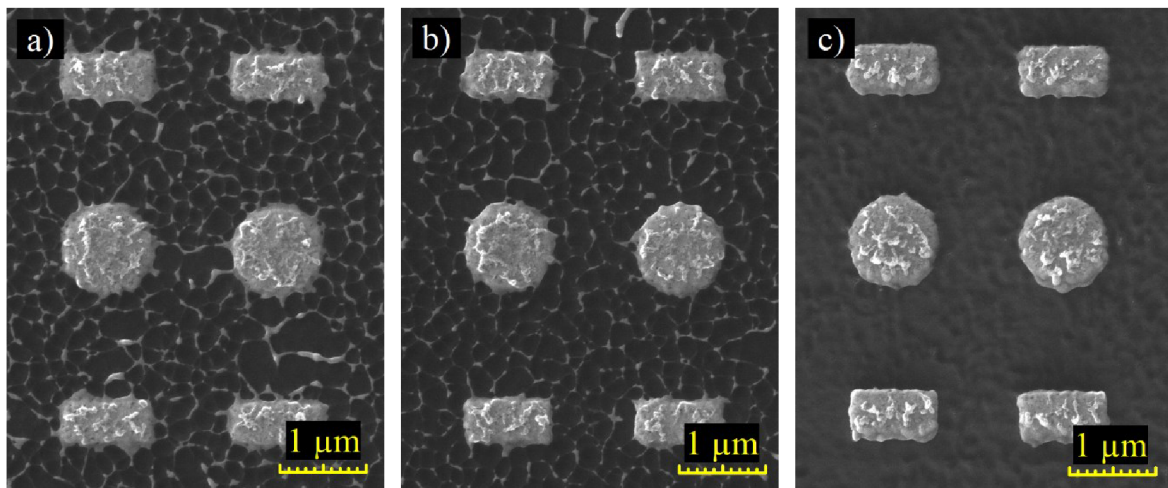
Obrázek 2.12: Vliv pořadí objektů A, B (vlevo) a B, A (vpravo) na tvar výsledné struktury při odprašování povrchu monokrystalického křemíku galliovým fokusovaným iontovým svazkem (30 keV); zobrazení pomocí SEM při náklonu vzorku 55°; vytvořeno autorem

Pořadí může být buď sériové, kdy každý objekt je postupně zcela vytvořen, nebo paralelní [10]. V tomto případě jsou objekty vykreslovány postupně všechny během každého přeběhu svazku. Sériové pořadí není vždy vhodné použít u objektů, které se překrývají, neboť jejich pořadí může zásadně ovlivnit tvar výsledné struktury vlivem redepozice odprašovaného materiálu (viz obrázek 2.12) a také rozdílnou rychlostí odprašování na hranách struktur (viz obrázek 2.13).

Výsledek procesu odprašování lze v určitých případech, např. u kovových polykrystalických vrstev, ovlivnit hodnotou prodlevy svazku v bodě [10]. Čím vyšší je nastavena, tím méně topografický bude povrch odprašované plochy. Zároveň je dosaženo kvalitnější hrany



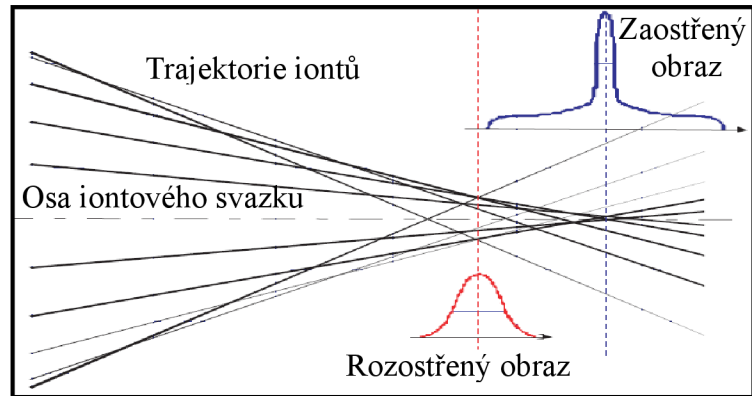
Obrázek 2.13: Porovnání výsledné odprašené struktury při sériové (vlevo) a paralelní (vpravo) expozici objektů v pořadí A, B, C; energie iontů gallia ve svazku: 30 keV; kolmé zobrazení pomocí SEM; vytvořeno autorem.



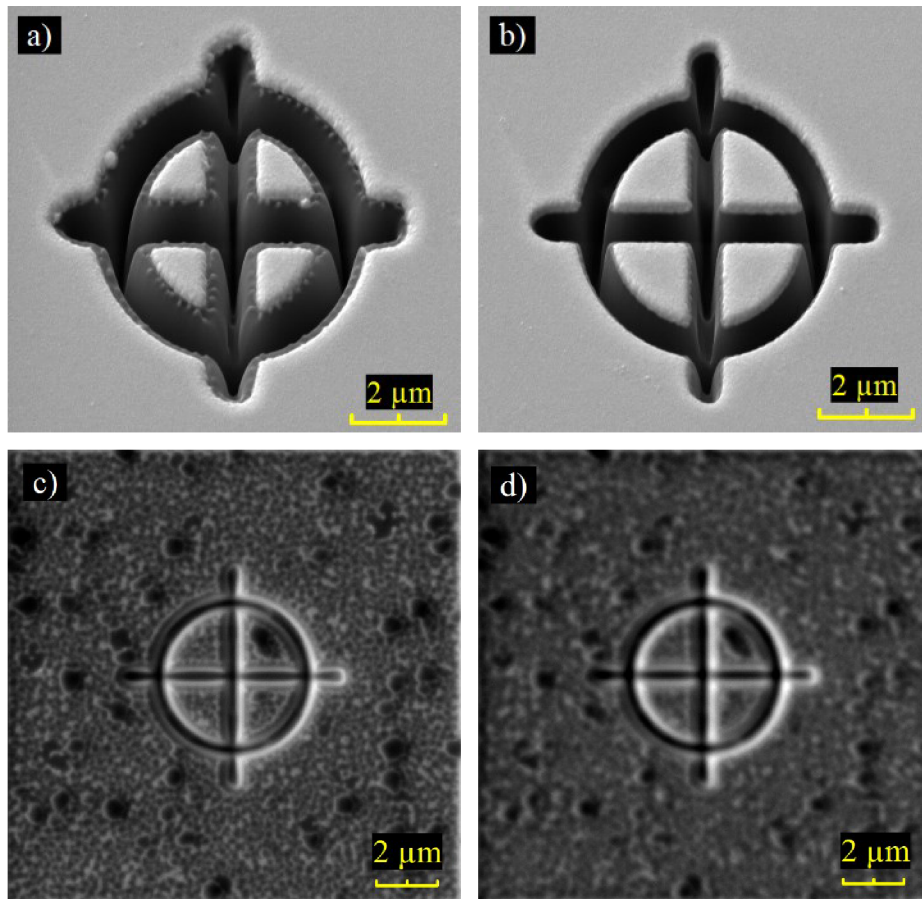
Obrázek 2.14: Znázornění vlivu nastavení hodnoty prodlevy svazku v bodě a) 0,1 μ s, b) 1 μ s a c) 20 μ s na kvalitu odprašení 60 nm tlusté vrstvy zlata na Si složené z nanokrystalických zrn a na tvar připravených struktur ve tvaru kruhu a obdélníku; dávka iontů byla ve všech případech stejná; vytvořeno autorem.

struktur. Příklad ovlivnění kvality odprašování zlaté vrstvy při vytváření kruhových a obdélníkových zlatých struktur za použití stejné dávky iontů je uvedeno v obrázku 2.14.

Při tvorbě struktur vyššími iontovými proudy (jednotky až desítky nA) je obvykle vhodné použít mírné rozostření svazku, které má za následek strmější definici jeho okraje [32] (viz obrázek 2.15). Tím lze dosáhnout přípravy především hlubokých struktur s ostřejšími povrchovými hranami (viz příklad v obrázku 2.16). Podrobnější popis problematiky fokusovaného iontového svazku lze nalézt např. v [8] a [10].



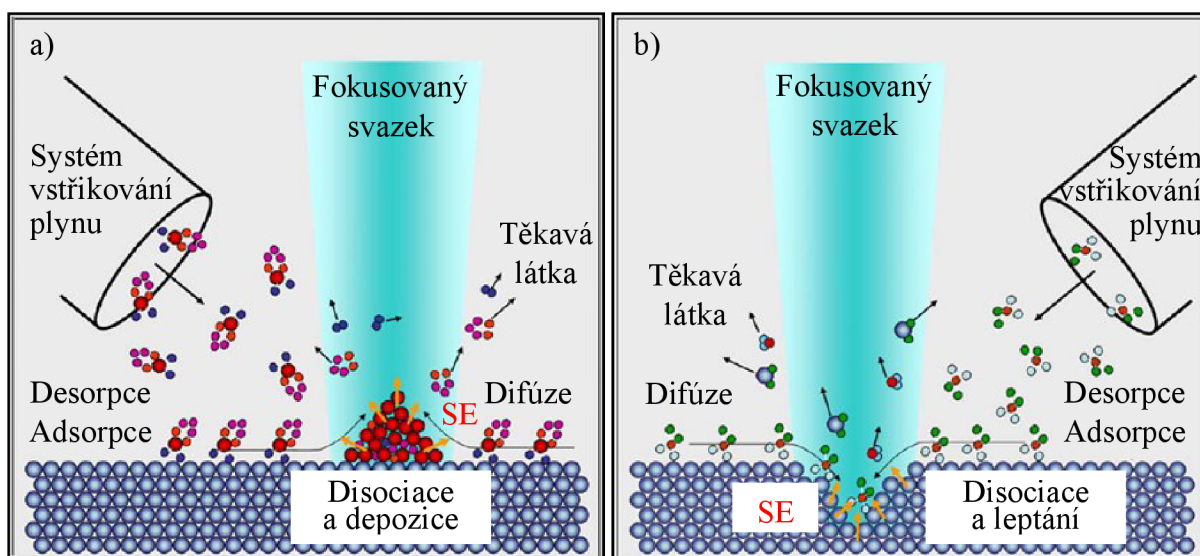
Obrázek 2.15: Schematické znázornění trajektorií iontů na výstupu zařízení FIB a příslušný tvar profilu iontového svazku vhodného pro zobrazování topografie povrchu vzorku (zaostřený obraz) nebo vhodného pro tvorbu definovaných struktur lokálním odprašováním (rozostřený obraz); převzato a upraveno z [32]



Obrázek 2.16: Srovnání kvality struktury připravené na křemíkovém substrátu se 100 nm tlustou vrstvou zlata pomocí a) zaostřeného a b) mírně rozostřeného iontového svazku (zobrazení pomocí SEM při náklonu vzorku 55°); kolmé zobrazení pomocí použitého zaostřeného a rozostřeného iontového svazku (2 nA, 30 keV) je uvedeno v c) a d). Rozostření bylo provedeno snížením napětí na objektivu o 10 V; vytvořeno autorem.

3 Procesy indukované fokusovanými svazky

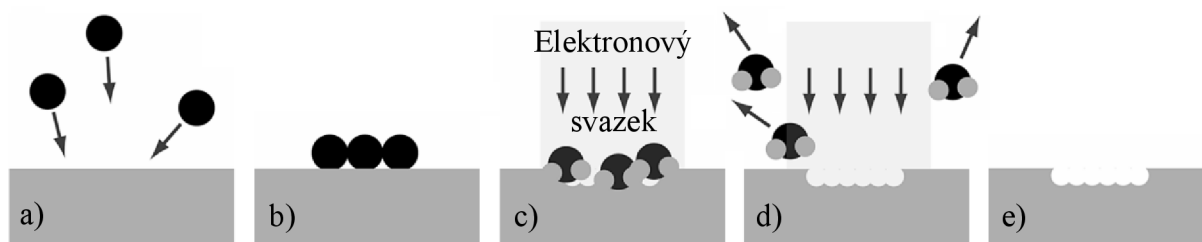
Mezi méně obvyklé litografické techniky patří procesy indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (FEBIP/FIBIP – *Focused Electron/Ion Beam Induced Processes*) [33]. Tyto metody umožňují buď přímou selektivní depozici (FEBID/FIBID – *Focused Electron/Ion Beam Induced Deposition*) nebo naopak odebrání – leptání (FEBIE/FIBIE – *Focused Electron/Ion Beam Induced Etching*) 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 (viz podkapitola 3.4). Procesy indukované fokusovanými svazky, schematicky znázorněné v obrázku 3.1, jsou následně podrobněji popsány zvlášť pro každý typ částic ve svazku.



Obrázek 3.1: Zobrazení principu a) depozice a b) leptání indukovaných fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (SE – sekundární elektrony účastníci se procesu; [10]); u procesů FIBIP dochází navíc ještě k odprašování, implantaci, amorfizaci a promíchávání.

3.1 Depozice a leptání indukované fokusovaným elektronovým svazkem

Historicky sahá počátek depozice indukované fokusovaným elektronovým svazkem již do doby, kdy byly poprvé použity elektronové mikroskopy. Avšak v prvních desetiletích technologie TEM, později SEM tento proces byl nežádoucí, neboť způsoboval obtíže při pozorování vlivem tvorby kontaminace uhlovodíky na povrchu vzorku. K eliminaci tohoto

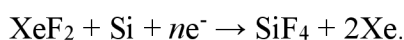


Obrázek 3.2: Znárodnění leptání indukovaného fokusovaným elektronovým svazkem v jednotlivých krocích: a) přivedení molekul prekursoru do systému a b) jejich následná adsorpce na povrch substrátu, c) chemická reakce elektrony disociovaných molekul s materiálem substrátu za vzniku těkavých částic, které d) desorbují z povrchu, e) vyleptaná struktura (převzato a upraveno z [33]).

jevu se proto postupem času začalo používat chlazení vzorku a jeho blízkého okolí, případně zvýšení tlaku v těsné blízkosti jeho povrchu lokálním připouštěním čistých plynů (Ar, O₂, N₂, ...) [34]. Po ochlazení organických, na uhlíku postavených vzorků, bylo však pozorováno jejich vysoké poškození po osvětlení elektronovým svazkem. Příčinou degradace vzorků byla adsorpce molekul vody na povrch vzorku následkem snížení teploty a následná chemická reakce mezi fragmenty molekul vody disociovaných interakcí s elektrony a uhlíkem v organické struktuře. Tímto bylo dosaženo prvního pozorovaného a řízeného procesu FEBIE [35]. První úmyslnou řízenou depozicí metodou FEBID byla v roce 1961 [36] příprava kovových vrstev za použití organokovových prekursorů.

3.1.1 Proces leptání metodou FEBIE

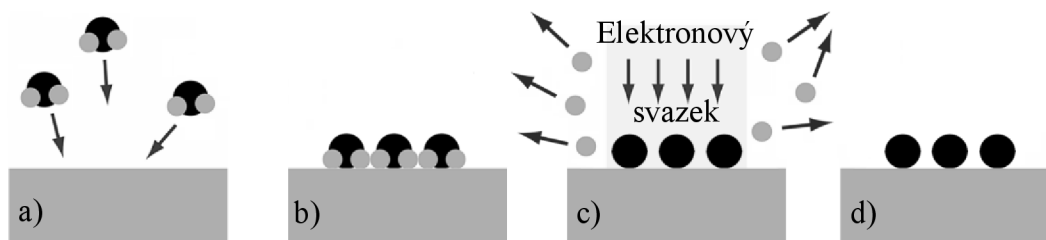
Leptání indukované fokusovaným elektronovým svazkem je proces, při němž elektrony s dostatečnou energií stimulují chemické reakce mezi komponenty molekul prekursoru a povrchovými atomy/molekulami substrátu. Prvním krokem procesu leptání je přivedení molekul prekursoru do systému a jejich následná adsorpce na povrch substrátu. Poté následují již zmíněné chemické reakce za asistence elektronového svazku, jejichž produktem jsou těkavé částice, které unikají do okolí a jsou odčerpávány ze systému. Jednotlivé uvedené kroky procesu FEBIE popisuje obrázek 3.2. Příkladem metody FEBIE je leptání křemíku pomocí prekursoru s obsahem fluoru. Probíhající chemickou reakci lze zapsat pomocí rovnice [8]:



V tabulce 3.1 jsou uvedeny vybrané prekursory a materiály vhodné pro leptání.

3.1.2 Proces depozice metodou FEBID

Oproti leptání má depozice indukovaná fokusovaným elektronovým svazkem za následek dodávání nového materiálu. Celý proces FEBID, který je dle jednotlivých kroků znázorněn obrázkem 3.3, začíná opět přiváděním molekul prekursoru do systému. Po adsorpci těchto molekul na povrch substrátu dochází následkem působení elektronového svazku k jejich disociaci na částice, jež postupně vytváří deponovanou strukturu, a na těkavé komponenty,

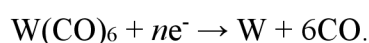


Obrázek 3.3: Vizualizace procesu FEBID po krocích: a) přivedení a b) adsorpce molekul prekurzoru na povrch substrátu, c) disociace adsorbovaných molekul vlivem interakcí s elektrony a únik těkavých komponent do prostoru vakua, d) deposit (převzato a upraveno z [33])

Tabulka 3.1: Seznam vybraných prekurzorů vhodných pro leptání příslušných materiálů metodou FEBIE (převzato z [17])

Prekurzor	Optimální energie elektronů (keV)	Materiál vhodný k leptání
XeF ₂	1,5	SiC, Si ₃ N ₄
XeF ₂	0,7 (10)	Si
XeF ₂	1,5 (3, 5, 7, 9 a 12)	SiO ₂
H ₂ O	5	C z kontaminace
H ₂ O	25	Diamant
O ₂	10	Diamant
H ₂ /Cl ₂	–	Si, GaAs, GaN
Cl ₂	2–3	CrO _x

kteří jsou po desorpci z povrchu odčerpány pryč ze systému. Například při depozici wolframu dochází k fyzikálně-chemickému ději, jenž lze popsat rovnicí [33]:



Pomocí metody FEBID lze vytvářet nejen kovové, ale také polovodičové i dielektrické struktury. Vybrané typy prekurzorů jsou uvedeny v tabulce 3.2.

3.2 Depozice a leptání indukované pomocí FIB

Obdobně jako u procesů FEBIP je možné asistencí fokusovaného iontového svazku provádět selektivní leptání nebo depozici široké škály nejen kovových materiálů. I přesto, že jednotlivé kroky procesů FIBIE a FIBID jsou srovnatelné s případem elektronového svazku (viz obrázky 3.1 až 3.3) a zároveň se velmi často používají i stejné typy prekurzorů, jejich výsledek může být zcela jiný. Hlavní příčinou je schopnost urychlených iontů odprašovat materiál. V kombinaci s vhodným leptacím prekurzorem lze dosáhnout několikanásobně rychlejšího odstraňování materiálu substrátu oproti samostatnému odprašování. V tabulce 3.3 jsou uvedena

Tabulka 3.2: Vybrané prekurzory používané k depozici uvedených materiálů metodou FEBID; zkratky Me, Cp znamenají metyl, cyklopentadienyl (převzato z [17]).

Prekurzor {přídavný plyn}	Optimální energie elektronů (keV)	Složení depozitu {kontaminace}
MeCpPt(Me) ₃	15	Pt {C, O}
W(CO) ₆	3, 5, 25	W {C, O}
Fe(CO) ₅ {H ₂ O}	30	Fe ₃ O ₄ {C}
Si(Me) ₄	5, 10 a 25	SiO ₂ {C}
Cr(C ₆ H ₆) ₂	–	Cr {C, O}
Al(CH ₃) ₃	6	Al {C}
Co ₂ (CO) ₈	15–30	Co {C, O}

Tabulka 3.3: Relativní zvýšení rychlosti leptání vybraných polovodičů za použití halogenových prekurzorů ve srovnání se samotným odprašováním galliovým fokusovaným iontovým svazkem s energií iontů 30 keV (převzato z [8])

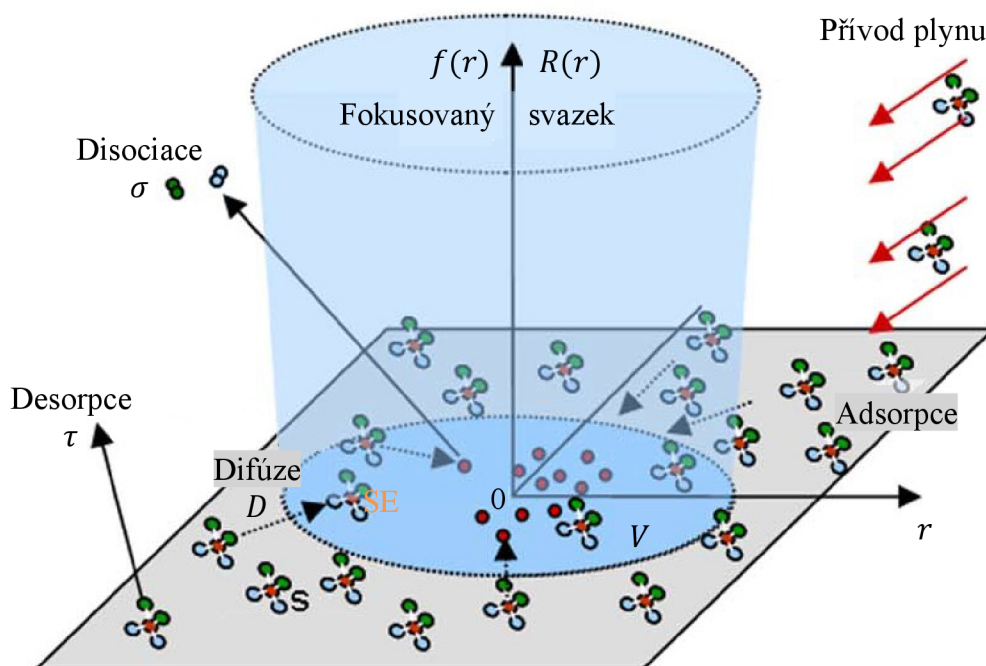
Prekurzor	Leptaný materiál					
	Si	SiO ₂	Al	W	GaAs	InP
XeF ₂	7–12	7–10	1	7–10	–	–
Cl ₂	11	1	5–10	1	50	4
I ₂	5–10	1,0–1,5	5–15	–	10–15	11–13

relativní zvýšení leptacích rychlostí pro běžně používané prekurzory a některé vhodné materiály. Výsledek procesu FIBID/FIBIE je velmi závislý na expozičních parametrech, jejichž nevhodným nastavením může dojít ke snížení rychlosti depozice/leptání až k převaze vlivu odprašování. 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.

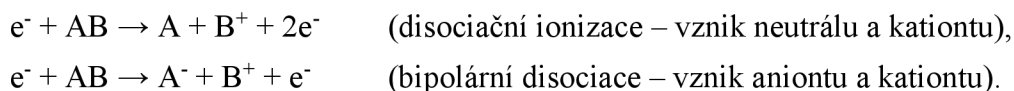
3.3 Teoretické pozadí FEBIP/FIBIP a jevy ovlivňující jejich výsledek

Jak již bylo zmíněno, procesy indukované fokusovanými svazky jsou založeny na fyzikálně-chemických dějích, započatých disociací molekul prekurzoru, jež může v případě elektronů (analogicky pak u iontů) probíhat následujícími způsoby [10]:





Obrázek 3.4: Znázornění systému s rotační symetrií použitý při určení rychlosti leptání nebo depozice indukované fokusovaným elektronovým, resp. iontovým svazkem, včetně pohybových procesů molekul; τ značí dobu pobytu molekuly na povrchu substrátu (převzato a upraveno z [17]).



Přitom jednotlivé disociace nejsou způsobeny jen primárními částicemi, ale také sekundárními. U procesů za asistence elektronového svazku jimi jsou sekundární a zpětně-odražené elektrony, v případě FIBIP sekundární elektrony a atomy substrátu, které se vlivem kolizních kaskád dostaly na povrch a mají dostatek energie pro disociaci molekul prekurzoru [37].

Důležitou charakteristikou procesu depozice, resp. leptání indukovaného fokusovaným svazkem je rychlost, s jakou probíhá. K vyjádření této veličiny se používá několik různých přístupů. Jednodušším je model spojitě depozice/leptání, který pracuje s disociačním účinným průřezem σ_D , jenž není ovlivněn rozdílnými energiemi sekundárních částic, také přispívajících k disociaci molekul prekurzoru adsorbovaných na povrch substrátu. V případě systému s rotační symetrií (viz obrázek 3.4) je rychlost $R_{ch}(r)$ chemické depozice, resp. leptání indukovaného fokusovaným elektronovým svazkem v kolmém směru dána vztahem [10]:

$$R_{ch}(r) = VN(r)\sigma_D f(r) = R_{FEB}(r), \quad (3.1)$$

kde r je kolmá vzdálenost od středu svazek primárních elektronů, V objem disociované molekuly nebo odleptaného atomu a $N(r)$ počet adsorbovaných molekul prekurzoru na jednotku plochy. V prostorovém rozložení elektronů $f(r)$ jsou zahrnuty jak primární elektrony, tak i jimi emitované sekundární a zpětně-odražené elektrony.

Podobná úvaha se týká aplikace FIB, kde depozice nebo leptání závisí na prostorovém rozložení (opět označíme $f(r)$) všech, již výše zmíněných částic, jež se mohou podílet na disociaci adsorbovaných molekul prekurzoru. Avšak oproti FEBIP je nutné brát v úvahu i vliv odprašování, proto vztah pro rychlost $R_{\text{FIB}}(r)$ procesů FIBIE a FIBID nabývá tvaru:

$$R_{\text{FIB}}(r) = R_{\text{ch}}(r) \pm Y_S V f(r) (1 - N(r)/N_0), \quad (3.2)$$

kde Y_S je tzv. výtěžek odprašování, tedy množství odprašených částic na počet primárních iontů. N_0 značí počet molekul prekurzoru na jednotku plně pokryté plochy (v jedné monovrstvě). Znaménko plus v rovnici (3.2) je aplikováno v případě leptání a minus naopak u procesu depozice. Pokud je pokrytí nízké, tedy $N(r)/N_0 \ll 1$, pak lze použít aproximaci ve tvaru:

$$R_{\text{FIB}}(r) \approx R_{\text{ch}}(r) \pm Y_S V f(r). \quad (3.3)$$

Uvedené rychlosti leptání a depozic za asistence FIB jsou v literatuře často také vyjadřovány pomocí výtěžků, prostřednictvím relace $Y = R/Vf$. Vztahy (3.2) a (3.3) lze tedy zapsat ve tvaru:

$$Y_{\text{FIB}} = Y_{\text{ch}} \pm Y_S (1 - N(r)/N_0) \approx Y_{\text{ch}} \pm Y_S, \quad (3.4)$$

kde Y_{FIB} je čistý výtěžek procesu leptání nebo depozice, který udává výsledné množství deponovaných nebo odleptaných částic na počet primárních iontů, $Y_{\text{ch}} = N(r)\sigma_D$ je výtěžek leptání, resp. depozice vzhledem k disociacím molekul. Je zřejmé, že k úspěšnému provedení depozice musí být výtěžek z disociace molekul vyšší než z odprašování.

Popsaný model je aproximací přístupu, jenž nezanedbává rozdílnost energií částic, které mohou způsobit disociaci molekul. Vztah (3.1) v tomto případě nabývá tvaru [10]:

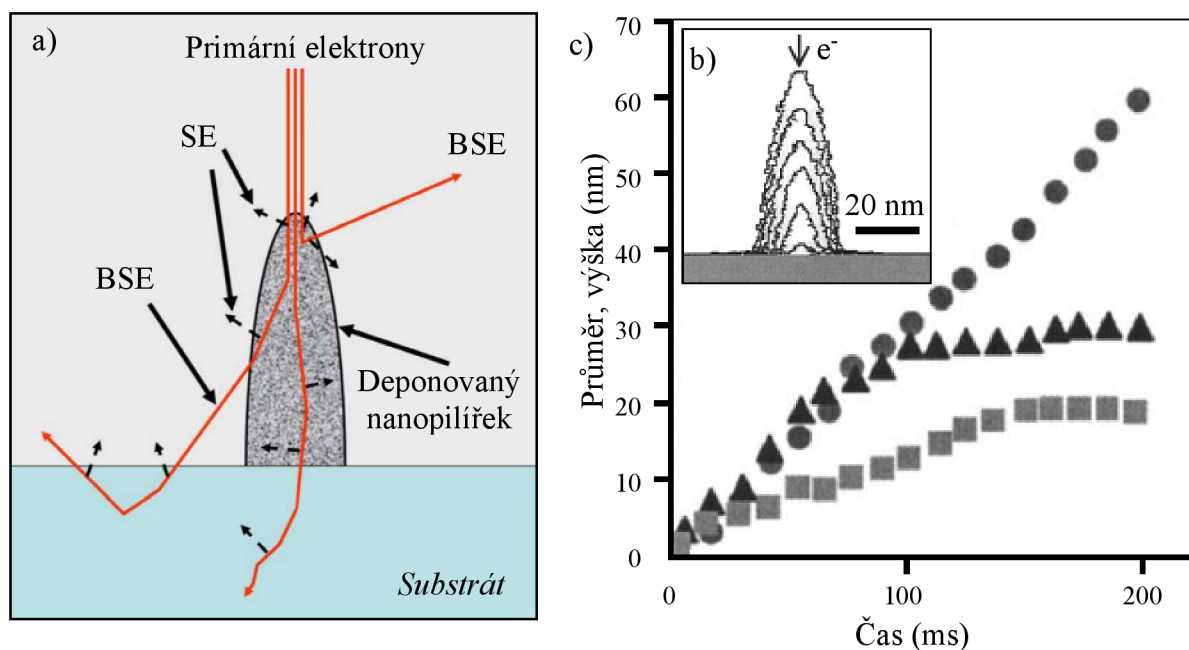
$$R_{\text{ch}}(r) = VN(r) \int_0^{E_0} \sigma_D(E) f(r, E) dE, \quad (3.5)$$

kde E_0 je energie primárních částic. Jednotlivé členy rovnice (3.5) jsou pro jednotlivé typy prekurzoru a experimentální podmínky v praxi určovány buď experimentálně, nebo z důvodu náročnosti početně pomocí simulací Monte Carlo.

Z rovnice (3.2), resp. (3.4) je patrné, že rychlost depozice indukovaná fokusovaným iontovým svazkem se odvíjí od úrovně pokrytí povrchu substrátu molekulami prekurzoru, které se však s časem mění. Rozšířené modely tedy počítají s časově proměnným počtem adsorbovaných molekul $N = N(r, t)$, jehož změnu lze zapsat ve tvaru [17]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = sJ \left(1 - \frac{N}{N_0}\right) + D \left(\frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial N}{\partial r}\right) - \frac{N}{\tau} - \sigma_D f N, \quad (3.6)$$

kde $f = f(r, t)$ je brán také jako časově závislý. Jednotlivé členy na pravé straně rovnice postupně značí adsorpci, difúzi, desorpci a disociaci molekul prekurzoru na, po a z povrchu substrátu. Veličina s , resp. J , D a τ je koeficient ulpění, resp. tok přiváděného plynného prekurzoru, koeficient difúze a doba pobytu molekuly na povrchu substrátu.



Obrázek 3.5: Schematické znázornění trajektorií sekundárních částic při depozici nanopilířku metodou FEBID a), sekvence simulacemi (Monte Carlo) určených profilů kontaminační stopy vytvořené svazkem elektronů (200 keV) s nulovým průměrem b) a časový vývoj výšky této struktury (kolečka), jejího průměru u základny (trojúhelníky) a ve střední výšce (čtverce) c) (převzato a upraveno z [17])

Při experimentech je proces depozice či leptání především závislý na množství a způsobu připouštění prekursoru k povrchu substrátu a parametrech expozice (energie primárních částic, dávka, doba mezi jednotlivými přeběhy svazku a jeho prodleva v bodě), jež probíhá obdobně jako v případě elektronové litografie nebo iontového odprašování. Z výsledků experimentů, založených především na použití prekursoru z organometalických molekul, také plyne, že deponovaný materiál obsahuje kromě atomů požadovaného prvku i např. atomy uhlíku, kyslíku, apod. Nežádoucí přítomnost těchto prvků je zapříčiněna nedostatečně rychle probíhající desorpcí těkavých částic, které jsou překryty molekulami prekursoru nově adsorbovanými na povrch substrátu. Eliminace přítomnosti kontaminací v depozitu se v některých případech provádí in-situ připouštěním dalšího prekursoru, například pro snížení uhlíku v deponovaných zlatých strukturách je vhodné připouštět vodní páru [38, 39], nebo až po depozici plazmatickým čištěním [40].

Materiál deponovaný metodou FIBID má oproti FEBID obvykle nižší úroveň kontaminací v depozitu [10]. Nejen z tohoto důvodu, ale také kvůli rychlejší depoziční rychlosti se v praxi depozice pomocí FIB používá mnohem častěji. Výjimkou jsou však aplikace (např. při práci s biologickými preparáty), u nichž je nežádoucí implantace iontů (především u galliového svazku).

Vliv na průběh procesů indukovaných fokusovanými svazky má také teplota substrátu a topografie jeho povrchu. Zvýšení teploty má totiž za následek zkrácení doby pobytu molekuly prekursoru na povrchu substrátu τ , a tím zvýšení počtu desorbovaných částic. Zároveň je při tvorbě definovaných struktur nutné brát v úvahu jejich rozšiřování při neustálé

expozici vlivem sekundárních částic. Proto například při tvorbě struktur ve tvaru pilířků je pouze šířka jejich vrchní části blízká velikosti stopy svazku (viz obrázek 3.5). Sekundární částice také způsobují depozici i v blízkém okolí místa expozice (viz podkapitola 7.4).

Nelze také opomenout, že je obtížné provádět depozici či leptání na nevodivých vzorcích, neboť nabíjení zredukuje rychlost procesu a způsobí degradaci tvaru vytvářených struktur. Podrobnější popis problematiky FEBIP a FIBIP lze nalézt např. v [8, 10].

3.4 Systém vstřikování plynu GIS

Během procesu leptání nebo depozice indukované fokusovaným elektronovým/iontovým svazkem je prekursor lokálně přiváděn na povrch vzorku pomocí systému vstřikování plynu (GIS; viz obrázek 3.6), jehož obvyklé uložení v komerčních rastrovacích elektronových mikroskopech je uvedeno v obrázku 1.3b v první kapitole.

3.4.1 Složení systému vstřikování plynu

Zařízení GIS se skládá ze zásobníku, kde je uchován prekursor v pevné, kapalně či plynné fázi v závislosti na jeho typu. Při aplikaci systému je prekursor v případě potřeby ohříván (pevnotávkové typy), respektive chlazen (např. XeF_2) na pracovní teplotu, která je doporučena dodavatelem prekursoru, resp. výrobcem zařízení. Prekursor v plynné fázi je následně odváděn ze zásobníku pomocí kapilárního vedení k výstupní trysce. V případě některých plynů je pracovní teplota vedení i trysky obvykle zvyšována oproti pokojové teplotě o desítky stupňů Celsia, aby nedocházelo k ulpění molekul na vnitřních stěnách systému.

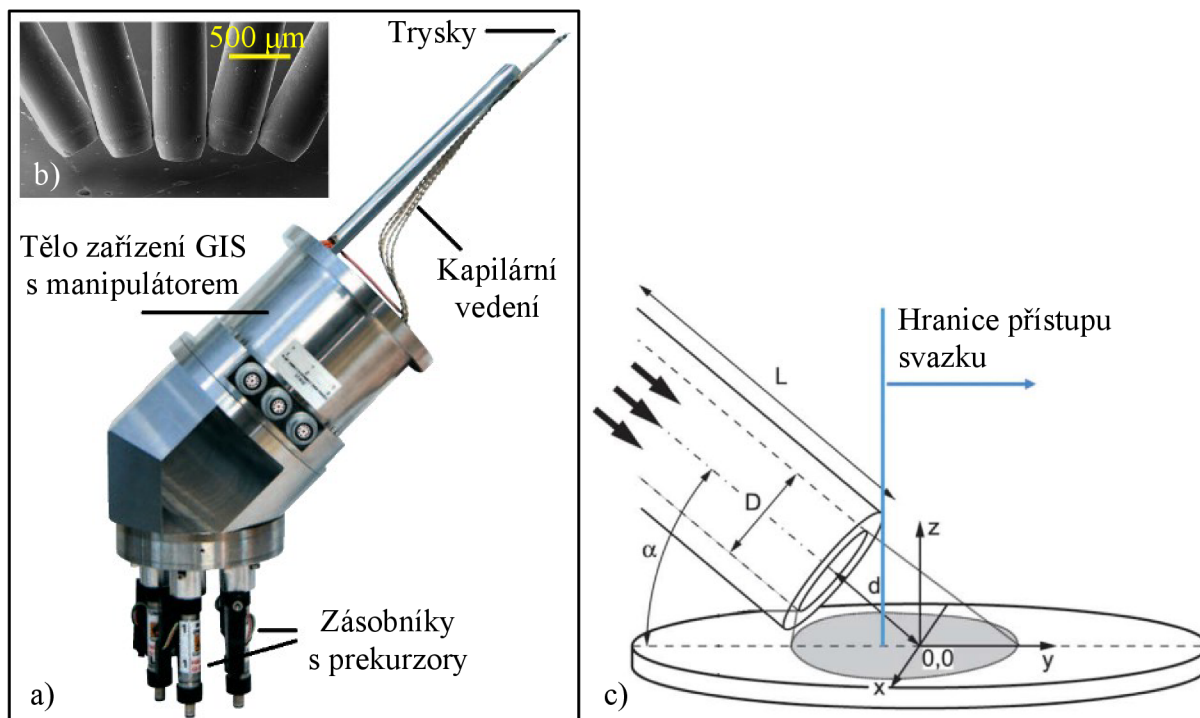
Při práci se zařízením GIS je otevření, resp. uzavření přívodu plynu do trysek při depozici nebo leptání zajištěno pomocí systému ventilů uvnitř vedení. Pohyb pro přemístění do pracovní polohy je v případě nefixní trysky včetně vedení prováděno pomocí motorizované jednotky, na níž je uložena.

3.4.2 Tok plynu na výstupu trysky

Pro optimální průběh leptání nebo depozice pomocí fokusovaných svazků je důležité průběžně dodávat na povrch substrátu dostatečné množství nových molekul prekursoru. Jejich tok na povrch závisí na geometrii trysky GIS, ze které vystupují. Ta má obvykle tvar trubičky s kolmo nebo šikmo zaříznutým koncem. Zároveň její osa je odchýlená od osy fokusovaného svazku, aby nestínila dopadu primárních částic na vzorek. Rozprostření molekul dopadajících na substrát je závislé na jejich toku z trysky, úhlu dopadu a vzdálenosti konce trysky od povrchu. Například u válcovité trysky se, dle kinetické teorie plynů pro rovnoměrný tok částic, na jejím výstupu (v jednotkách molekul na jednotku plochy a času) používá vztah [17]:

$$J = PN_A(2\pi MRT)^{-1/2}4D/3L, \quad (3.7)$$

kde P je tlak uvnitř vakuové komory, N_A je Avogadrova a R molární plynová konstanta, M molární hmotnost molekuly plynu a T termodynamická teplota. D je konstantní vnitřní průměr trysky a L její délka (viz obrázek 3.6c). Pro platnost vztahu (3.7) musí být splněna podmínka $L \gg D$. Výsledné rozprostření molekul prekursoru adsorbovaných na povrch v blízkosti výstupu trysky je určováno buď experimentálně, např. pomocí lokální chemické



Obrázek 3.6: Zařízení GIS: a) komerční verze s pěti různými prekurzory (každý s vlastní tryskou) od společnosti Orsay Physics [21], b) zobrazení trysek pomocí SEM (pořízeno autorem), c) tryska s popisem rozměrů, které ovlivňují tok plynu na jejím výstupu [17].

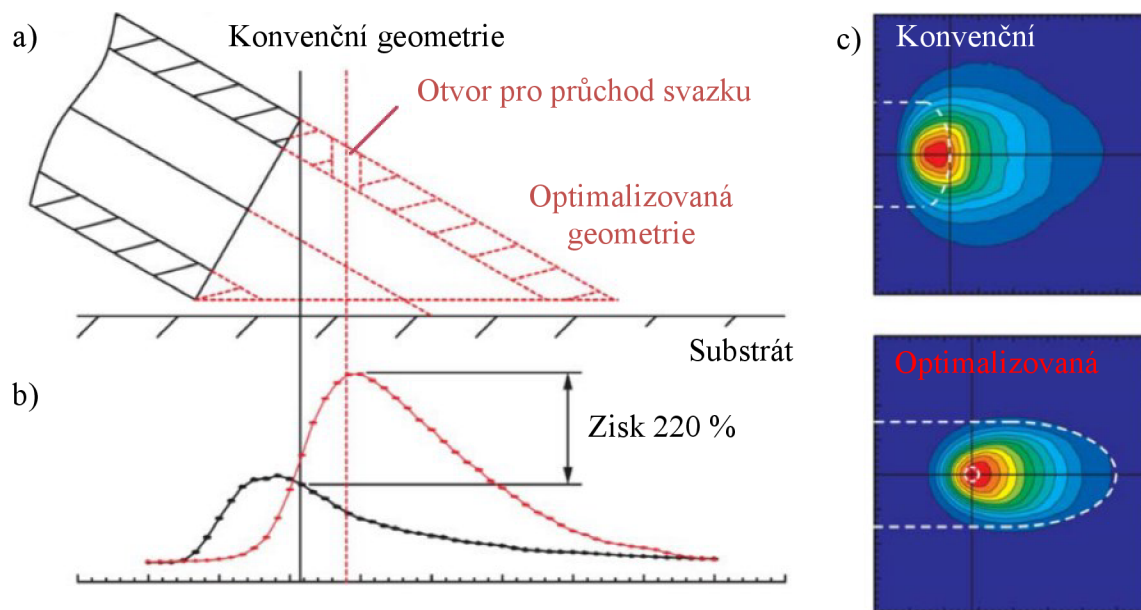
depozice z plynné fáze, kdy prekurzor je přiváděn na ohříváný substrát [41], nebo pomocí simulací (Monte Carlo). V obrázku 3.7 je uveden výsledek těchto simulací pro běžnou a optimalizovanou geometrii konce trysky. Zvýšení a homogenizaci toku plynného prekurzoru na povrch substrátu lze zajistit také pomocí dvojice symetricky naproti sobě umístěných trysek [42], použitím virtuální komory [43], atd.

3.5 Aplikace procesů indukovaných fokusovanými svazky

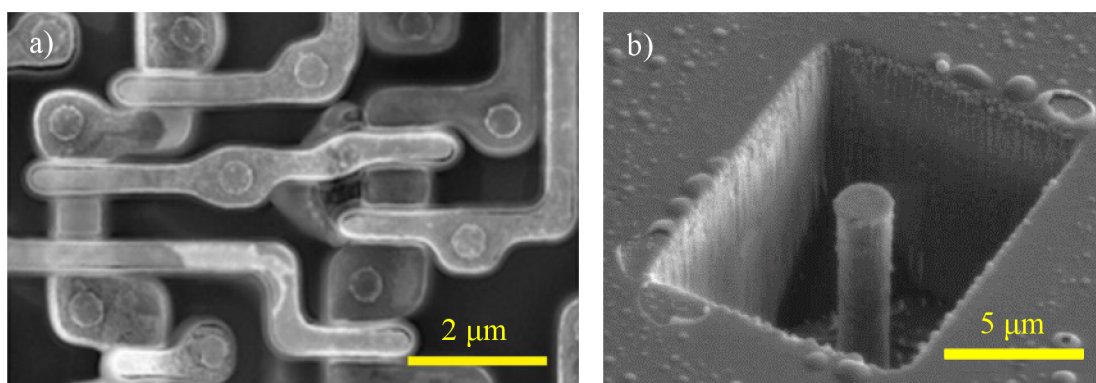
Metody FEBIP a FIBIP nachází široké uplatnění při procesech, během nichž je důležité precizní odstraňování materiálu, depozice, resp. kombinace obojího s přímou navigací pomocí zobrazování s vysokým rozlišením a řízení v reálném čase. Aplikace se především týkají přípravy a testování struktur v oblasti mikro- a nanotechnologií, avšak z důvodu nízké produkce se jedná převážně o oblast výzkumnou.

3.5.1 Využití leptání metodou FEBIE a FIBIE

Leptání indukované fokusovanými svazky je často využíváno při zkoumání kvality a hledání defektů u integrovaných obvodů v mikroelektronickém průmyslu. Pro tento účel se používá např. prekurzor XeF_2 , který je obvykle dodáván v komerčních zařízeních GIS. Při odprašování a aplikaci tohoto prekurzoru dochází k selektivnímu leptání, při němž je odstraňován polovodičový materiál, zatímco kovová elektrická vedení zůstávají (viz obrázek 3.8a).



Obrázek 3.7: Simulace (Monte Carlo) toku molekul z trysek různých geometrií dopadajících na povrch: a) příčný řez konvenční a optimalizovanou tryskou podél jejich os, b) rozložení molekul podél osy x a c) na ploše pod tryskami (převzato a upraveno z [17])

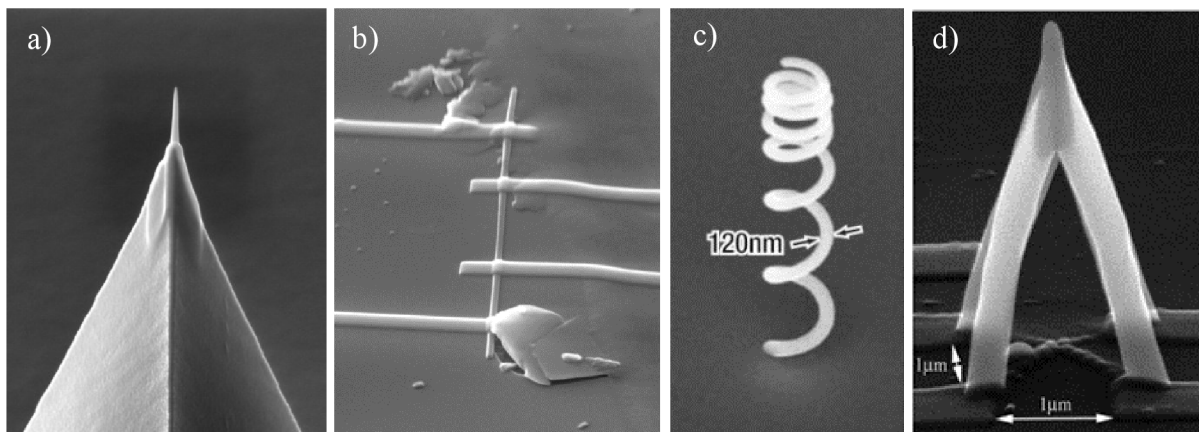


Obrázek 3.8: Aplikace metody: a) FIBIE – selektivní leptání integrovaných obvodů (převzato z [44]) a b) FEBIE – výroba piličku v diamantu (převzato z [45])

Jak již bylo zmíněno, lze pomocí vodních par lokálně leptat materiály na bázi uhlíku. V obrázku 3.8b je uveden piliček v diamantu vytvořený metodou FEBIE. Další aplikaci na tuto metodu – leptání organického rezistu lze nalézt např. v [46].

3.5.2 Aplikace metody FEBID a FIBID

V současnosti je nabízena široká škála prekurzorů, pomocí nichž je možné lokální depozicí vytvořit struktury z různých kovových, polovodičových a dielektrických materiálů. Oproti standardním litografickým metodám (elektronová, optická, ...) jsou struktury vytvářeny přímo, navíc je možné v závislosti na přístrojovém vybavení použít k depozici více typů materiálu. Další výhodou oproti EBL a jiným litografickým technikám je možnost přípravy 3D struktur.



Obrázek 3.9: Vybrané aplikace depozice indukované fokusovanými svazky: a) depozice (FEBID) platinové špičky na hrot sondy pro AFM, b) kontaktování stříbrného nanovlákná pomocí platinového prekursoru (FIBID), c) wolframová spirála (FIBID) [50], d) pyramida ze zlata (FEBID) [17]; část a) a b) byla vytvořena autorem.

Pro analýzu vnitřních struktur vzorků v zařízení FIB-SEM je depozice za asistence fokusovaného svazku důležitá k tvorbě ochranné (obvykle platinové) vrstvy, jež zabraňuje odprašování materiálu povrchu substrátu na hraně příčného řezu. Zároveň zajišťuje snížení drsnosti stěny řezu (viz podkapitola 5.1). Obdobně je depozice nutná k přípravě vzorků (lamel) pro transmisní elektronový mikroskop. V tomto případě je využita i k uchycení lamely nejprve k hrotu jehly nanomanipulátoru a poté k držáku určeného pro TEM. Důležitost si proces FEBID nebo FIBID zachovává i při manipulaci s jakýmkoliv jinými mikro- a nanoobjekty.

Mezi další aplikace lze uvést přípravu elektrických kontaktů propojujících struktury o rozměrech v řádu mikrometrů, resp. nanometrů s kontakty větších rozměrů, předpřipravených např. pomocí EBL [47]. Lokální depozicí je též možné provést opravu kovových, resp. izolačních struktur. Metoda FEBID/FIBID nachází své uplatnění také při výrobě opticky aktivních struktur [48] nebo při modifikaci hrotů sond pro SPM (*Scanning Probe Microscopy*) [49]. Vybrané aplikace popisované metody jsou znázorněny v obrázku 3.9.

4 Využití fokusovaného elektronového svazku – EBL

Fokusovaný elektronový svazek je především využíván pro studium vlastností vzorků. Detekci sekundárních částic a záření lze určit topografií jejich povrchu, prvkové složení, atd. Kromě různých typů analýz je fokusovaný elektronový svazek používán také k přípravě definovaných struktur s rozměry v milimetrovém až nanometrovém rozsahu. Za přímou metodu vyvážení struktur lze považovat depozici nebo leptání indukované fokusovaným elektronovým svazkem, které je podrobněji popsáno již v předchozí kapitole. Nepřímou metodou je elektronová litografie (EBL – *Electron Beam Lithography*) [51], jež byla v rámci této práce mnohokrát použita.

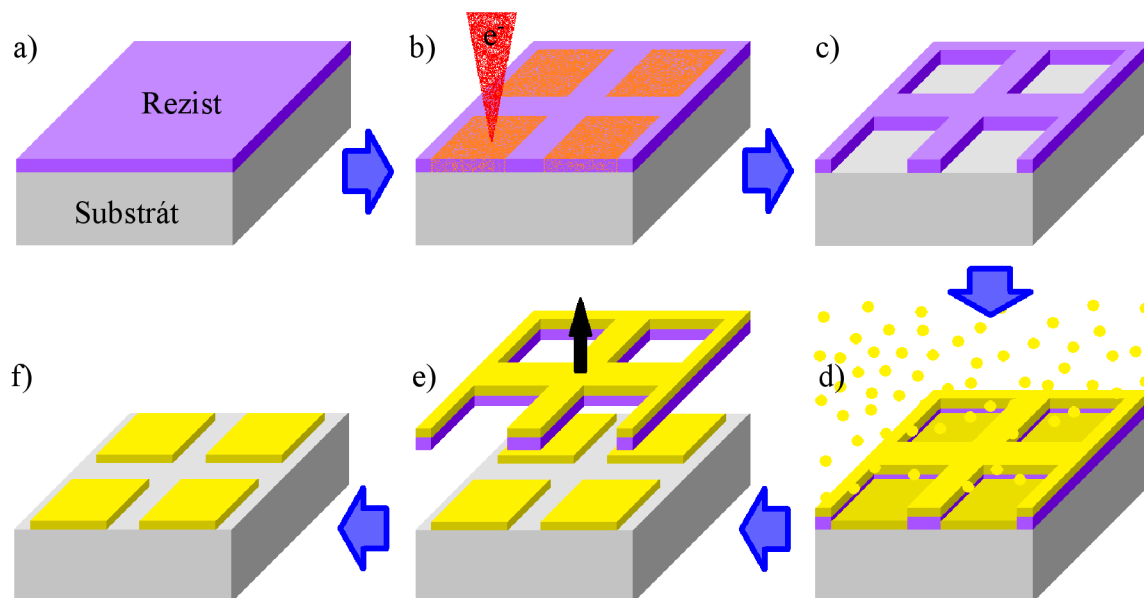
Počátek historie elektronové litografie spadá do období konce šedesátých let minulého století [52] a v posledních desetiletích její použití rapidně vzrostlo. Využití nachází především v polovodičovém průmyslu při výrobě masek pro optickou litografii a nízko-objemové výrobě integrovaných obvodů. Zároveň je v současnosti nedílnou součástí při výrobě mikro- a nanostruktur v oblasti základního i aplikovaného výzkumu. Obdobně jako optická litografie je založena na osvětlení citlivého materiálu – rezistu. Obecně dosahuje mnohem lepšího rozlišení, které je limitováno velikostí stopy elektronového svazku a také jeho rozšířením v materiálu rezistu.

Elektronová litografie se skládá z několika kroků. Prvním z nich je nanesení vrstvy vhodné látky – elektronového rezistu na povrch vzorku. Vhodnost rezistu je dána jeho strukturální citlivostí na působení elektronů s vysokou energií. Poté následuje expozice rezistu elektronovým svazkem a vyvolání, které může být např. pro potřeby suchého leptání posledním krokem EBL. Avšak pro většinu aplikací následuje ještě depozice požadovaného, obvykle kovového materiálu a proces lift-off, vysvětlený níže. Rozšířený postup elektronové litografie je znázorněn v obrázku 4.1 a jednotlivé kroky detailněji popsány v následujících podkapitolách.

4.1 Nanesení vrstvy rezistu na substrát

Elektronový rezist je obvykle tvořen polymerní látkou, jež je před nanesením na povrch substrátu rozpuštěna v kapalném rozpouštědle. Základní požadovanou vlastností rezistu je schopnost vytvořit reliéfní vzor požadovaného tvaru a rozměrů po expozici elektronovým svazkem a procesu vyvolání.

Obdobně jako u jiných typů litografie, které jsou také založeny na použití rezistu, je nutné před expozicí dosáhnout jeho rovnoměrného rozprostření na povrchu substrátu bez přítomnosti defektů. Kromě kvality vrstvy rezistu je důležitá i opakovatelnost její přípravy. Mezi nejčastěji používanou techniku pro nanášení vrstev elektronového rezistu na rovné povrchy patří odstředování (*spin-coating*; [53]). Tato metoda je založena na využití odstředivé síly a umožňuje připravit velmi tenké homogenní vrstvy. Tloušťka rezistu, která se standardně pro potřeby EBL pohybuje v řádu desítek až stovek nanometrů, je řízena především



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).

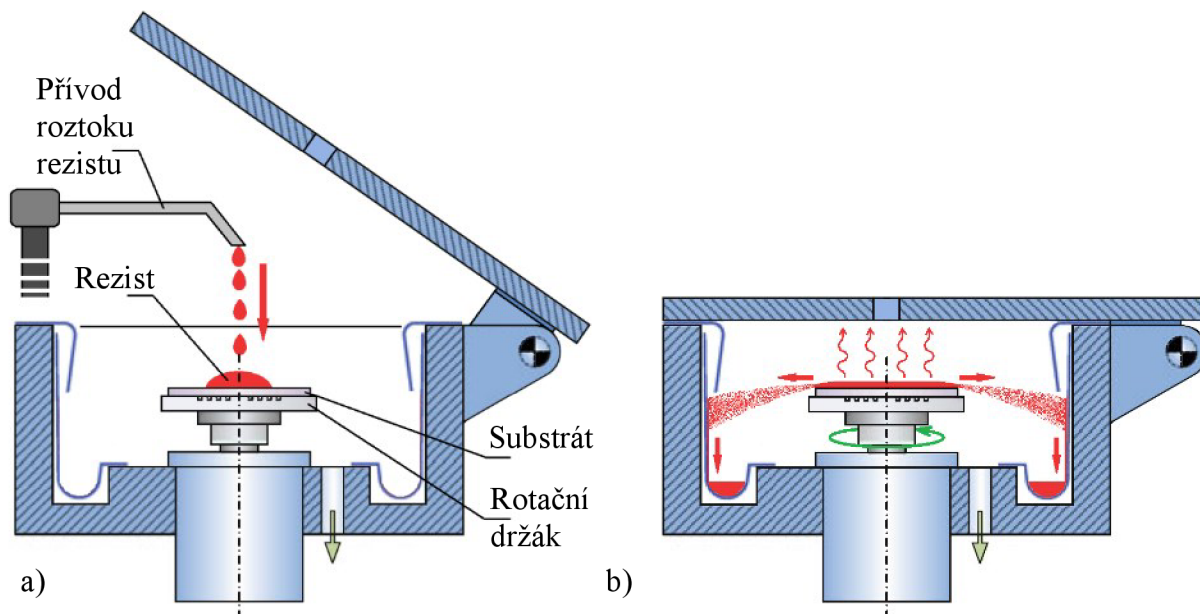
rychlostí (frekvencí) otáčení a koncentrací roztoku rezistu. Postup přípravy vrstvy rezistu je takový, že na substrát uchycený na rotační části zařízení je nanášeno definované množství roztoku rezistu, jež závisí na velikosti substrátu (obvykle stovky μl na čtvereční palec). Následně je substrát roztáčen buď přímo na konečnou frekvenci, udávanou v tisících otáčkách za minutu, nebo roztočení na konečnou frekvenci předchází výrazně pomalejší otáčení po dobu několika sekund. Během rotačního pohybu dochází vlivem odstředivé síly ke ztenčování vrstvy rezistu na požadovanou tloušťku. Konkrétní nastavení ovlivňuje výslednou homogenitu vrstvy rezistu. V některých případech se roztok rezistu nanáší na substrát až po jeho roztočení. Samotnému procesu odstředování, jehož schéma je znázorněno v obrázku 4.2, obvykle předchází ohřev substrátu na požadovanou teplotu, aby se zamezilo přítomnosti vody na jeho povrchu, která může zhoršit adhezi rezistu. Pro dokonalé odpaření rozpouštědla z nanesené vrstvy rezistu je ohřev substrátu velmi často prováděn i po procesu odstředování.

4.2 Expozice rezistu elektronovým svazkem

Po vytvoření homogenní vrstvy rezistu na povrchu substrátu je následujícím krokem expozice pomocí elektronového svazku, jejímž účelem je modifikace rezistu na molekulární úrovni. Nastavení průběhu expozice se odvíjí od vlastností použitého rezistu a následného způsobu vyvolání.

4.2.1 Obecné dělení a vlastnosti elektronových rezistů

Vlivem působení elektronů dochází ke štěpení nebo síťování polymerních řetězců. Štěpením je řetězec rozdělen na menší – lehčí části. Tím je snižována molekulární hmotnost rezistu a následně usnadněno jeho vyvolání – rozpuštění ve vhodné vývojce. Rezist, u něhož je



Obrázek 4.2: Znázornění přípravy vrstvy rezistu na povrchu substrátu metodou odstředování: a) nanesení vhodného množství roztoku rezistu na substrát, který je uchycený na rotačním držáku, b) ztenčování a homogenizace vrstvy rezistu vlivem rotace a následného odpařování rozpouštědla (převzato a upraveno z [53]).

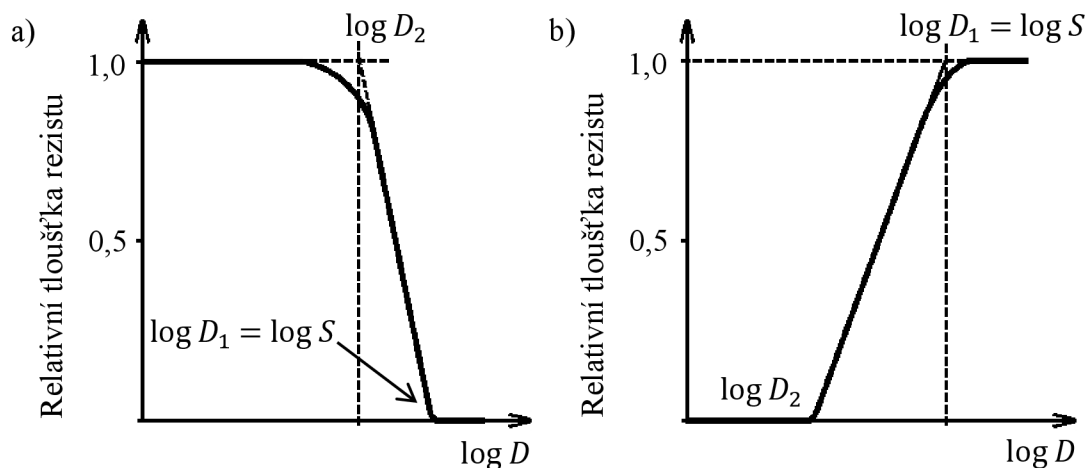
využíváno štěpení, se nazývá *pozitivní* [52]. Pokud je naopak aplikován opačný jev, kdy vlivem působení elektronového svazku dochází k síťování – spojování řetězců do složitějších struktur za vzniku těžších molekul se zhoršenou rozpustností ve vývojce, pak rezist vykazující tuto vlastnost se nazývá *negativní*.

Pro dosažení struktur v rezistu s požadovanými vlastnostmi (tvar, velikost) je důležité použít určitou minimální (kritickou) dávku elektronů D_1 , která je v praxi obvykle udávána v jednotkách $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Její hodnota je dána tzv. citlivostí rezistu S [51], pro niž platí, že u citlivějšího rezistu je nutné použít nižší velikost minimální dávky. Pokud je elektronová dávka nedostatečná (podexpozice), tak při vyvolání pozitivního rezistu nedochází k rozpuštění exponované části buď vůbec, nebo jen částečně. Naopak při použití příliš vysoké dávky (přeexpozice) dochází k deformaci a rozšíření struktur. U negativních rezistů způsobuje podexpozice narušení až rozpuštění exponované části a přeexpozice ke zvětšení až vzájemnému spojování sousedních struktur. Citlivost rezistu je určována experimentálně provedením dávkového testu, jehož výsledkem je po vyvolání závislost relativní tloušťky rezistu d_1/d_2 na logaritmu dávky (tzv. *křivka citlivosti*), kde veličina d_1 je tloušťka rezistu v exponované a d_2 v neosvícené oblasti. Příklad křivek citlivosti pro pozitivní a negativní rezist je uveden v obrázku 4.3. V případě pozitivního, resp. negativního rezistu průsečík křivky citlivosti s osou x , resp. s přímkou $d_1/d_2 = 1$ určuje citlivost rezistu S a tedy kritickou dávku.

Dalším důležitým parametrem charakterizujícím rezist je kontrast γ , který lze také zjistit pomocí křivky citlivosti. Kontrast, který je dán vztahem [51]

$$\gamma = [\log(D_2/D_1)]^{-1}, \quad (4.1)$$

kde D_2 je dávka extrapolovaná z lineární části křivky pro hodnotu relativní tloušťky 1, udává,



Obrázek 4.3: Křivka citlivosti a) pozitivního a b) negativního rezistu (převzato a upraveno z [51])

jak rychle reaguje rezist na změny expoziční dávky. Například vysoký kontrast je nutný pro přípravu struktur s vysokým rozlišením, zatímco nízký najde své využití při tvorbě struktur s neostrými hranami.

V praxi je nutné určit křivku citlivosti zvláště pro každý materiál substrátu, typ a tloušťku rezistu, nastavení expozice i postup vyvolání (typ vývojky, teplota,...). Obecně platí, že hodnota kritické dávky roste se zvětšující se tloušťkou vrstvy rezistu, resp. energií primárních elektronů a klesá se zvyšující se hustotou materiálu substrátu [54].

4.2.2 Proximity efekt

Interakcí primárních elektronů s atomy rezistu a substrátu dochází především k jejich rozptylu. Pokud nastává ve vrstvě rezistu, pak mluvíme o tzv. dopředném rozptylu (*forward scattering*), který má vliv na rozšíření stopy svazku Δd , které lze určit vztahem [55]

$$\Delta d = 0,9(t_R/U)^{3/2}, \quad (4.2)$$

kde t_R značí tloušťku rezistu a U urychlovací napětí udávající energii primárních elektronů. Jestliže primární elektrony, které vniknou do substrátu, interakcemi změni směr tak, že se vrátí zpět do rezistu, pak se jedná o zpětný rozptyl (*back-scattering*). Oba typy rozptylů mají vliv na rozlišení litografického procesu a jsou závislé na energii primárních elektronů, tloušťce vrstvy a materiálovém složení rezistu, resp. substrátu.

Kombinace uvedených typů rozptylu má za následek tzv. *proximity effect* [51], jehož působením dochází k ovlivnění rozměru a tvaru struktur po vyvolání oproti původnímu zadání. Proximity efekt se také projevuje u struktur, které jsou blízko u sebe, neboť zpětným rozptylem je ovlivněno okolí dopadu primárních elektronů až do vzdálenosti několika mikrometrů. Vhodným nastavením expozice jednotlivých struktur lze dosáhnout korekce proximity efektu a určité eliminace jeho vlivu na jejich výsledný tvar. V současnosti jsou korekční funkce standardní součástí programů u komerčních litografických systémů.

Tabulka 4.1: Citlivost a rozlišení vybraných rezistů pro energii elektronů 20 keV [54, 56]

Rezist	Typ	Citlivost ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Rozlišení (nm)
PMMA	+	100	10
ZEP-520	+	30	10
EBR-9	+	10	200
PBS	+	1	250
HSQ	-	–	20
COP	-	0,3	1000

4.2.3 Nejčastěji používané elektronové rezisty

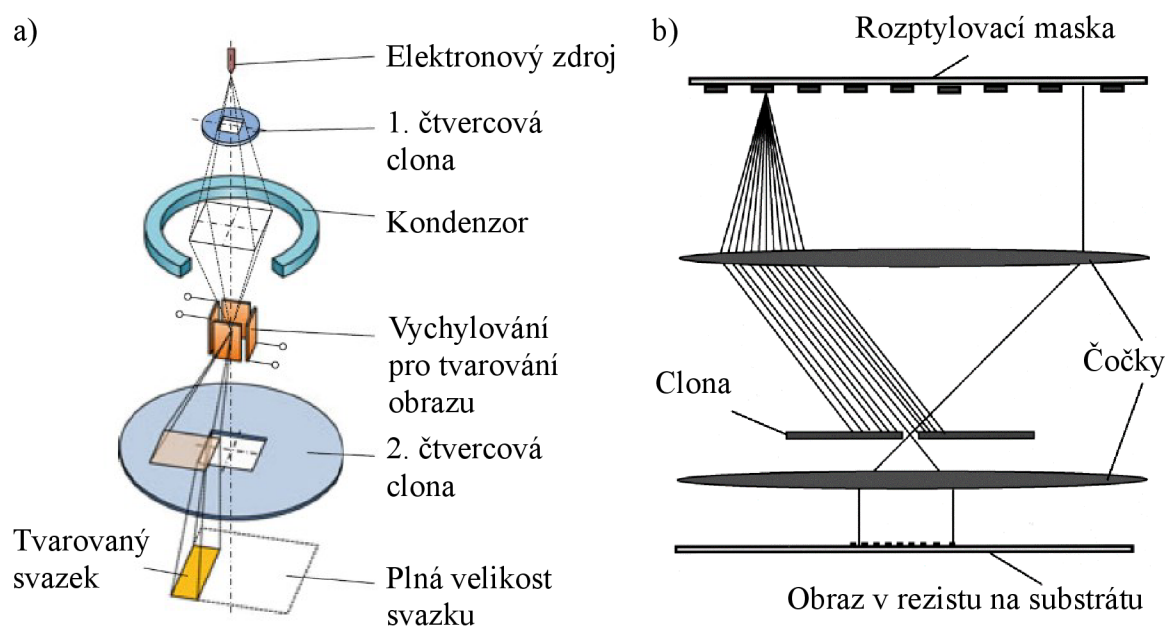
Do skupiny nejpoužívanějších, a zároveň i nejstarších, pozitivních rezistů patří PMMA (polymetyl-metakrylát), který je známý také jako plexisklo. Jedná se o průhledný syntetický polymer s chemickým vzorcem $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$ [57], který se v praxi používá se dvěma molárními hmotnostmi – 495 kg/mol nebo 950 kg/mol [52]. Rozpuštěn bývá běžně v chlorbenzenu nebo anizolu. Nejlepšího rozlišení u PMMA bylo dosaženo v jednotkách nanometrů [54], neboť vykazuje vysokou hodnotu citlivosti. Před nanesením rezistu je proveden ohřev substrátu na teplotu v rozsahu (170–200) °C po dobu okolo 60 min.

Relativně novým typem rezistu je ZEP-520 (kopolymer složený z α -chlorometakrylátu a α -methylstyrenu v poměru 1:1) s rozlišením a kontrastem blízkým PMMA, avšak s mnohem nižší citlivostí [58]. Dalším pozitivním rezistem je EBR-9 s akrylátovým základem [52]. Oproti PMMA má nižší citlivost, srovnatelnou s rezistem ZEP-520, avšak nižší rozlišení. Rezist PBS (polybuten-sulfon) je citlivější analogií EBR-9 [52].

Mezi nejpoužívanější negativní rezisty náleží HSQ (hydrogen-silsesquioxan) [54]. Jedná se o tekutou formu oxidu křemíku. Výhodou rezistu HSQ je ve srovnání s PMMA vysoká odolnost vůči suchému i mokrému leptání. Přitom oba rezisty mají blízké hodnoty rozlišení, citlivosti a kontrastu. Dalšími negativním rezistem je např. COP (epoxidový kopolymer glycidyl-metakrylátu a etyl-akrylátu) [52]. Konkrétní hodnoty citlivosti a rozlišení vybraných rezistů jsou uvedeny v tabulce 4.1.

4.2.4 Metody expozice

Ve výzkumu je nejrozšířenějším druhem expozice tzv. *přímý zápis* [51], který využívá velké množství elektronových litografů. V současné době lze provádět přímý zápis v celé řadě rastrovacích elektronových mikroskopů, které jsou vhodně hardwarově a programově vybaveny. Samotné expozici předchází tvorba předlohy v příslušném softwarovém modulu, jež je složena ze soustavy struktur požadovaných tvarů a rozměrů a převážně vkreslována do pixelového pole v maticovém uspořádání (obdobně jako v kapitole 2.4). Během expozice tuto předlohu fokusovaný elektronový svazek vykresluje na rezist. Přitom je využíváno vychylování svazku pomocí rastrovacích cívek. Přerušení svazku je prováděno jeho odkláněním



Obrázek 4.4: Schéma procesu expozice pomocí litografického systému: s a) tvarově modifikovaným elektronovým svazkem, b) typu SCALPEL s rozptylovací maskou (převzato a upraveno z a) [53], b) [60])

pomocí speciální elektrostatické elektrody umístěné v elektronovém tubusu. Pro některé aplikace se používá i tvarově modifikovaný (nekruhový) profil elektronového svazku [53] (viz obrázek 4.4a).

Další metodou expozice je *projekční zápis* [55], který využívá fyzické masky (šablony). Využití projekčního zápisu je v komerční sféře vzhledem k rychlejší expozici mnohem používanější než přímý zápis (ten je však obvykle používán k přípravě samotných šablon). Během expozice je nutné eliminovat ohřev absorpcí elektronů a s ním související rozměrovou, resp. tvarovou deformaci šablony. Tomuto nevyhovujícímu jevu je zabráněno např. v systému SCALPEL (*SCattering with Angular Limitation Projection Electron-beam Lithography*) [60], který používá rozptylovací masku namísto absorpční (viz obrázek 4.4b). Ta se skládá z tenké vrstvy nitridu křemíku (150 nm) s vrstvou zlata či wolframu (50 nm) ve formě určitého vzoru. Kovové struktury slouží jako elektrony rozptylující centra. Absorpce elektronů je při vysokých energiích (např. 100 keV) zanedbatelná a vlastnosti masky neovlivňující.

4.3 Postup vyvolání

Po expozici požadovaného motivu následuje vyvolání. V případě pozitivních rezistů je účelem tohoto procesu rozpuštění exponované části vrstvy rezistu v rozpouštědle – vývojce (*developer*). U negativních rezistů je rozpouštěna neexponovaná část. Výsledkem vyvolání je fyzický obraz ve vrstvě rezistu. Jeho kvalita závisí, kromě nastavení expozice, především na použité vývojce (typ chemikálie a její koncentrace) a na podmínkách vyvolání (čas, teplota, použití ultrazvuku). Uvedenými parametry lze ovlivnit výslednou citlivost a kontrast použitého rezistu. Ukončení procesu se provádí odstraněním vývojky odstředěním, nebo

oplachem pomocí vhodného roztoku (*stopper*). K vysušení je vhodné použít např. ofouknutí stlačeným dusíkem nebo suchým vzduchem.

U komerčních rezistů je optimální postup přípravy vrstvy, nastavení parametrů expozice a způsob vyvolání téměř vždy uváděn výrobcem, např. na příslušných internetových stránkách.

4.3.1 Vyvolání PMMA

V praxi se vyvolání PMMA provádí pomocí zředěného roztoku MIBK (metyl-izobutylketon), neboť samotné rozpouštědlo je příliš silné a i neexponované části rezistu rozpouštějí. Ke zředění se používá izopropylalkohol (IPA) a výsledkem je roztok MIBK:IPA v poměru 1:3 [52]. Doba vyvolání se používá v rozmezí (60–90) s a jeho ukončení se provádí pomocí samotného izopropylalkoholu. Snížení citlivosti a zvýšení kontrastu u PMMA je možné provést pomocí roztoku H₂O:IPA, případně MIBK:H₂O, vždy v poměru 3:7 [61]. Podstatného zlepšení kvality hran vyvolaných struktur, avšak za nutnosti zvýšení citlivosti, lze provést snížením teploty vývojky [62]. Ke zlepšení rozlišení rezistu PMMA se dosahuje vyvoláváním v ultrazvukové lázni [63]. Vysušení povrchu vzorku lze provést již výše zmíněnými metodami.

4.4 Proces lift-off

Pokud účelem elektronové litografie není pouze vytvoření požadovaných struktur ve vrstvě rezistu, např. pro následné suché leptání, ale je jím příprava např. kovových struktur na povrchu substrátu, pak je nutné provést tzv. proces *lift-off* (standardně používaný angl. výraz) [52]. Tento způsob přípravy struktur definovaných tvarů a rozměrů z materiálu jiného než rezist, je znázorněn v obrázku 4.1d až 4.1f. Po vyvolání rezistu je na substrát depozicí nanášena jedna nebo více vrstev požadovaného materiálu. V případě nízké přilnavosti depozitu k povrchu substrátu se obvykle nejprve provede depozice adhezivní vrstvy (např. Ti, Cr při tvorbě zlatých struktur na křemíku). Depozičních metod existuje mnoho, ale je nutné zvolit takovou, jež nepoškodí rezist a především vyvolané struktury. V případě depozice kovů se používá např. naprašování iontovým svazkem (IBS – *Ion Beam Sputtering*) [64], resp. za použití asistujícího iontového svazku (IBAD – *Ion Beam Assisted Deposition*), magnetronové naprašování, atd.

Po depozici požadovaného materiálu následuje odstranění rezistu máčením ve vhodném rozpouštědle (*stripper*). U PMMA se běžně používá aceton nebo metylenchlorid [52]. Tím je odplaven i materiál, který byl na povrch rezistu nanášen depozicí. Běžně se k urychlení a zkvalitnění tohoto procesu používá ultrazvuková lázeň. Po odstranění rezistu a přebytečného deponovaného materiálu následuje dle vhodnosti oplach demineralizovanou vodou a ofouknutí stlačeným dusíkem nebo suchým vzduchem.

Závěrem je podstatné uvést, že tloušťka deponované vrstvy by měla být dostatečně menší než tloušťka rezistu, aby nedocházelo ke vzniku souvislé deponované vrstvy. V opačném případě by bylo velmi obtížné proces lift-off úspěšně dokončit se zachováním kvality hran struktur. Proto je před provedením litografie vhodné zvážit tloušťku použité vrstvy rezistu.

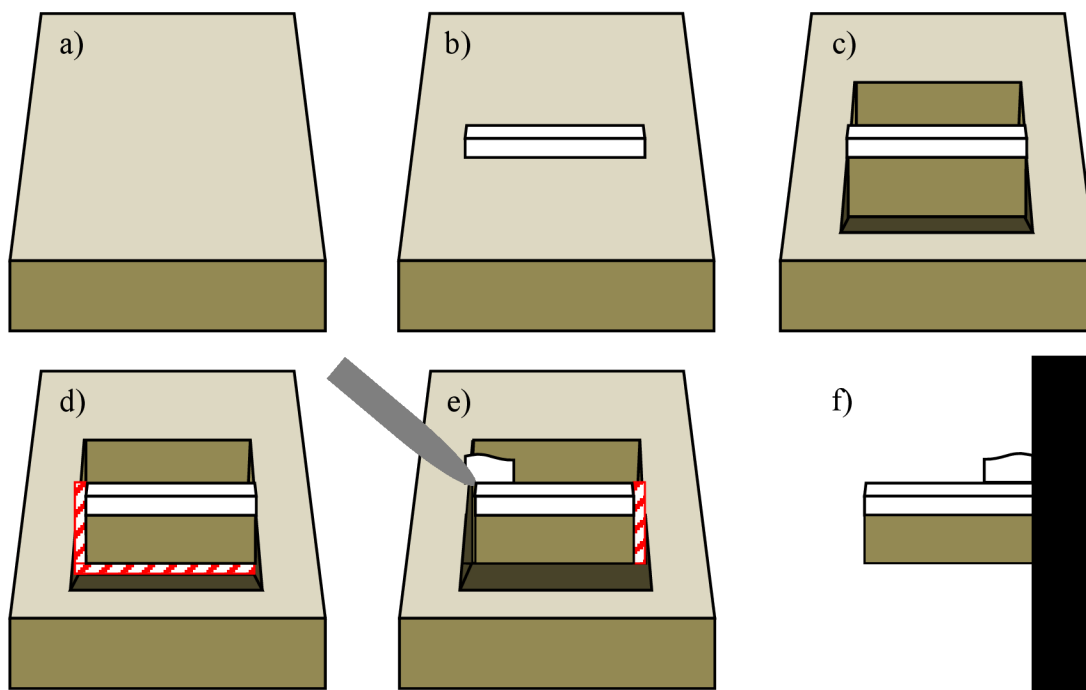
5 Aplikace technologie FIB

Už mnoho let jsou fokusované iontové svazky využívány pro široké spektrum aplikací, jež jsou zaměřeny na vytváření, modifikaci, manipulaci a analýzu struktur v mikrometrovém a nanometrovém měřítku, a to nejen v polovodičovém průmyslu, ale také v materiálových vědách, biologii, atd. K rozšíření možností využití zařízení, která produkují iontové svazky, přispívá spojení s elektronovými mikroskopy. V následujících dvou podkapitolách jsou uvedeny běžné aplikace zařízení FIB-SEM a následně méně běžné, konkrétnější, které byly použity nad rámec hlavních bodů doktorského studia.

5.1 Běžné využití dvousvazkového systému FIB-SEM

Zařízení FIB je nejběžněji používáno pro tvorbu mikro- a nanostruktur požadovaných tvarů a rozměrů pomocí lokálního odprašování. Avšak materiál lze nejen odebírat, ale také přidávat pomocí již popsané metody FIBID. Zároveň lze fokusované iontové svazky použít k zobrazování povrchu vzorku, při němž jsou detekovány sekundární elektrony. Oproti elektronovému svazku je však při stejné energii primárních částic dosaženo lepší povrchové citlivosti z důvodu menšího interakčního objemu (viz podkapitola 2.2). Nevýhodou je však nežádoucí poškození povrchu, proto je nutné při práci s fokusovanými svazky zvážit zobrazení povrchu vzorku v místě zájmu touto metodou. Na rozdíl od elektronového svazku lze povrch studovat i detekcí sekundárních iontů.

Lokální odprašování v kombinaci s metodou FIBID jsou základem velmi rozšířeného využití fokusovaných iontových svazků – výroba vzorků (tzv. lamel) pro transmisní elektronovou mikroskopii. K tomuto účelu se stále nejvíce používá FIB s galliovými ionty, avšak v posledních letech se velmi rozmáhá i využití iontů jiných prvků (Xe, Ne, ...). Postup výroby lamel, znázorněný v obrázku 5.1 nebo shlédnutelný na [65], je pro galliový FIB takový, že na povrchu vzorku, v místě zájmu je nejprve metodou FIBID vytvořena krycí vrstva (Pt, W, ...) s tloušťkou v jednotkách mikrometrů (viz obrázek 5.1b), která v místě lamely chrání povrch vzorku před odprašováním okrajem profilu iontového svazku a zároveň významně snižuje drsnost stěny lamely při leštění (*polishing*, [66]). Následně je materiál vzorku po obou stranách depozitu odprášen iontovým proudem v jednotkách až desítkách nA do hloubky přibližně 10 μm (viz obrázek 5.1c). Po odstranění okolního materiálu je menším iontovým proudem (stovky pA) lamela ztenčena a zaleštěna přibližně na tloušťku 100 nm. Poté je lamela pod úhlem odříznuta od vzorku na jednom okraji a zespodu (viz obrázek 5.1d). Na volném okraji je pak přichycena lokální depozicí Pt (FIBID) ke špičce jehly nanomanipulátoru a odříznuta od vzorku na protějším okraji (viz obrázek 5.1e). Po tomto kroku je TEM lamela přemístěna k držáku pro TEM mikroskopy, kde je uchycena opět depozicí Pt (viz obrázek 5.1f). Místo spoje mezi jehlou a lamelou je přerušeno iontovým svazkem. V závěrečné fázi je lamela ztenčena a doleštěna na tloušťku několika desítek nm. Přitom energie iontů se používá stejná jako v předchozích krocích (běžně 30 keV) nebo nižší, aby se snížil vliv amorfizace a implantace. Proud se pohybuje v desítkách pA.

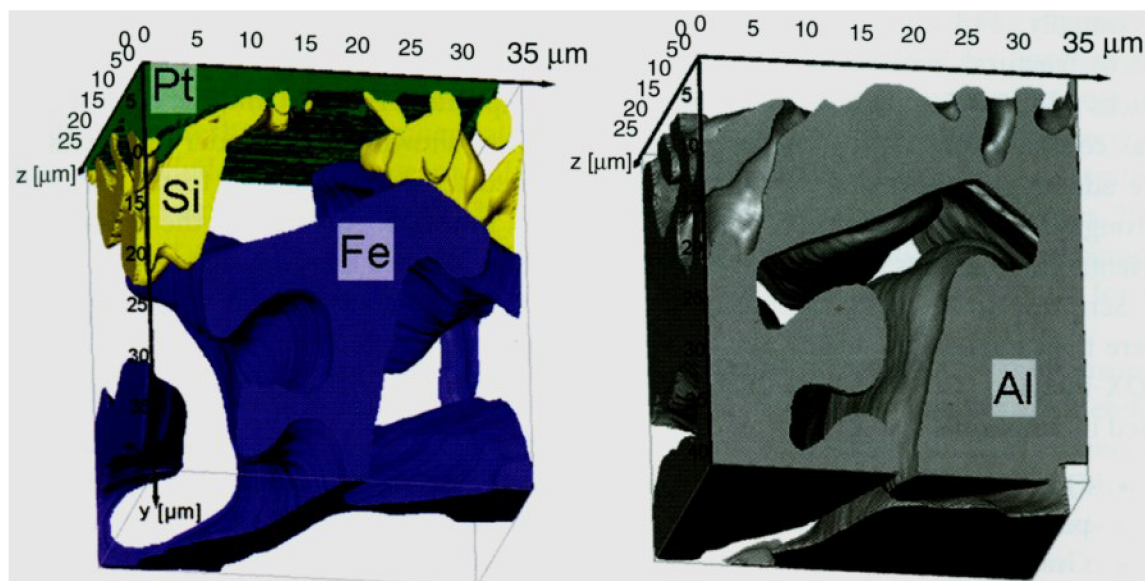


Obrázek 5.1: Schéma procesu výroby TEM lamely: a) výběr místa na vzorku, b) depozice ochranné kovové vrstvy, c) postranní odprášení materiálu substrátu, ztenčení a zaleštění lamely a d) její spodní a okrajové odřezání od substrátu (označeno červeným pruhovaným polem), e) přichycení lamely ke špičce jehly nanomanipulátoru depozicí kovu a její konečné oddělení od substrátu, f) přesun, přichycení lamely k TEM držáku (depozice kovu), její odříznutí od jehly a nakonec závěrečné ztenčení

Další obvyklou aplikací fokusovaného iontového svazku je vytvoření příčného řezu v požadovaném místě na vzorku (často s předchozí depozicí krycí vrstvy). Následnou analýzou stěny tohoto řezu pomocí zobrazování s detekcí SE, BSE nebo využitím metody EDX, apod. je možné lokálně kontrolovat vnitřní uspořádání, rozměry a materiálové složení např. integrovaných obvodů, jedno- či vícevrstevných systémů, slitin, biologických struktur, atd. Vytvoření příčného řezu je počátečním krokem 3D analýz, které používají FIB k mikro- až nanometrovému odebrání materiálu vzorku „vrstva po vrstvě“ v příčném směru. Přitom každá vrstva je před odstraněním analyzována dle potřeby pomocí detekce SE, BSE, EDX, WDX, EBSD, apod. Poskládáním informací z každé vrstvy lze poté získat 3D zobrazení odprášeného objemu. Příklad výsledku 3D EDX analýzy, rozložení prvků ve slitině, je uveden v obrázku 5.2. Materiálová mikroanalýza se provádí také pomocí hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS – *Secondary Ion Mass Spectrometry* nebo TOF-SIMS – *Time-of-Flight SIMS*) [67]. Pro účely těchto metod je materiál odprašován po vrstvách rovnoběžných s povrchem vzorku.

Pomocí fokusovaného iontového svazku je možné provést také lokální implantaci iontů a amorfizaci, která nachází uplatnění např. při selektivním mokřím leptání (viz kapitola 8).

Další aplikací bývá lokální přerušování elektrického kontaktu pomocí odprašování, nebo naopak vytvoření kontaktu nového pomocí procesu FIBID. Za použití vhodného prekurzoru



Obrázek 5.2: 3D rekonstrukce slitiny železa a hliníku získaná pomocí 3D EDX analýzy (převzato z [10])

lze deponovat i izolační materiál. Tato metoda je hojně používána v mikro- a nanoelektronice a ve výzkumu při studiu elektrických transportních vlastností různých 1D, 2D a 3D struktur.

Zařízení FIB je dále používáno k opravě struktur připravených jinými litografickými metodami (optická, EBL). Také je možné iontovým svazkem, analogicky k elektronovému, provádět expozici rezistů.

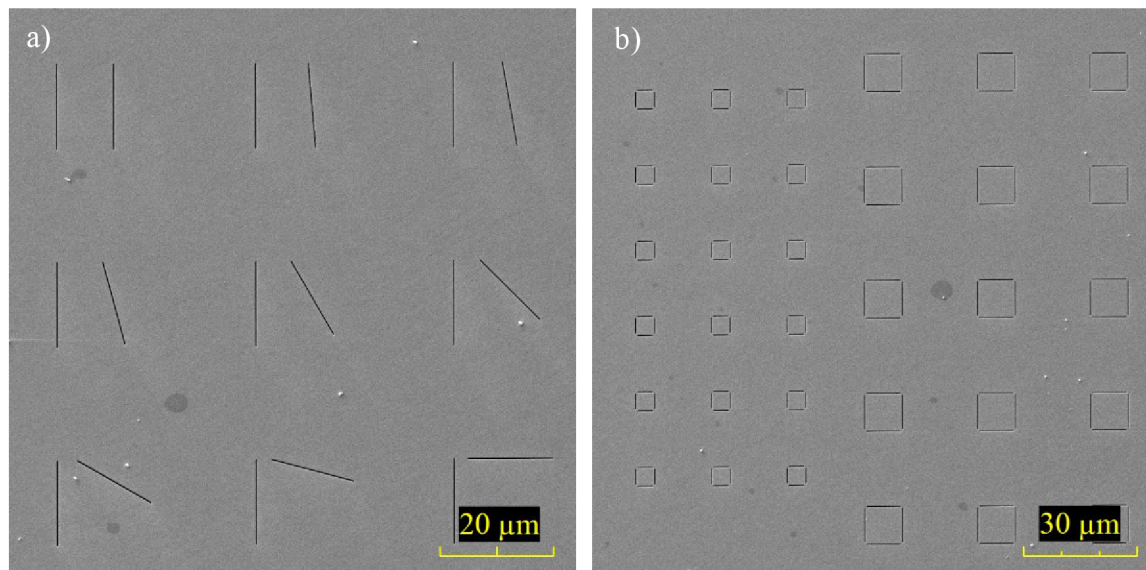
5.2 Použití zařízení FIB na Ústavu fyzikálního inženýrství

Kromě aplikací uvedených v experimentální části této práce byl fokusovaný iontový svazek autorem použit také na přípravu struktur v oblasti plazmoniky, k úpravě sond pro rastrovací sondovou mikroskopii (SPM) a k modifikaci povrchu křemíku pro následný selektivní růst Ga a GaN. Tyto aplikace jsou popsány níže.

Na Ústavu fyzikálního inženýrství nachází technologie fokusovaného iontového svazku své uplatnění i v dalších oblastech výzkumu, které jsou zaměřeny jak na studium vlastností magnetických, spintronických struktur, grafenu, atd., tak i na modifikaci povrchu materiálů pro následné vytváření mikro- a nanostruktur metodami top-down, apod.

5.2.1 Tvorba definovaných plazmonických struktur pro měření SNOM

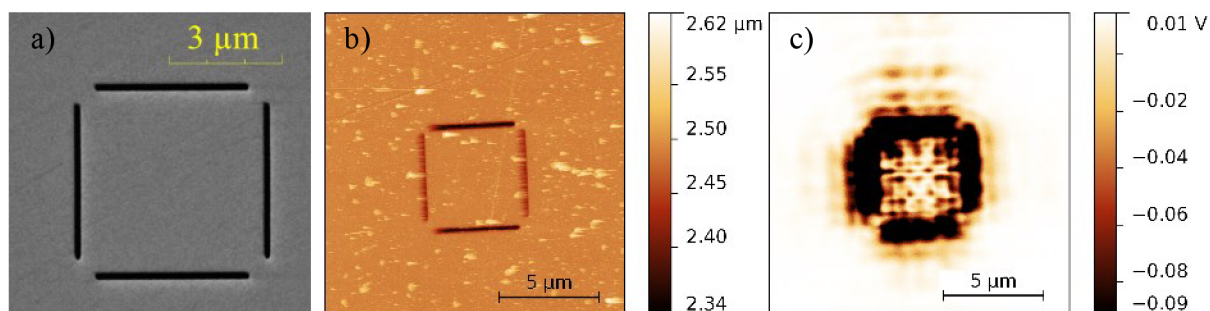
Oblast výzkumu, která se zabývá interakcí světelného záření s vodivostními elektrony v kovech, se nazývá plazmonika. Výhodou plazmonických struktur je schopnost při svých nanometrových rozměrech pracovat s elektromagnetickým zářením pod jeho difrakčním limitem. Proto mohou být tyto struktury využity jako součást nanosystémů pracujících s optoelektrickými rozhraními, na nichž dochází k transformaci světelného signálu na elektrický a naopak, avšak s frekvencí odpovídající řádově použitému elektromagnetickému záření. Teoretické pozadí plazmoniky je možné nalézt například v [68].



Obrázek 5.3: Zobrazení (SEM) plazmonických struktur odprašovaných pomocí FIB skrz 200 nm tlustou zlatou vrstvou nanesenou na skleněný substrát: a) dvojice drážek s délkou 15 μm , které svírají úhel 0°, 5°, 10°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° a 90°, b) čtveřice drážek ve čtvercovém uspořádání o stranách 5 μm a 10 μm .

Plazmonické struktury, jejichž rozměr se pohybuje v mikro- až nanometrovém měřítku, jsou běžně vyráběny pomocí UV nebo elektronové litografie a pomocí fokusovaných iontových svazků. Ke studiu lokálních plazmonových polaritonů (LPP) vázaných na kovové nanoobjekty jsou používány různé spektroskopické metody (např. FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, reflexní a transmisní optická spektroskopie, atd.). Povrchové plazmonové polaritony (PPP) šířící se na rozhraní dielektrika a kovu jsou obvykle studovány pomocí optické rastrovací mikroskopie v blízkém poli (SNOM – *Scanning Near-Field Optical Microscopy*) [69]. Ve spolupráci s Ing. Petrem Dvořákem a dalšími kolegy byl k přípravě plazmonických struktur použit právě fokusovaný iontový svazek a k jejich vyhodnocení metoda SNOM. Použitý materiál, tvar a rozměry vytvořených struktur byly zvoleny tak, aby naměřené interferenční obrazce byly možné relativně snadno porovnávat s teoretickými předpověďmi – výsledky z početních analytických i numerických simulací.

Pro přípravu plazmonických struktur byl použit substrát z křemenného skla. Na jeho povrch byla pomocí naprašování iontovým svazkem (IBS) nanášena 200 nm tlustá vrstva Au s adhezí titanovou vrstvou (3 nm). Poté následovalo vytvoření plazmonických struktur požadovaných tvarů a rozměrů. Prvním typem struktur byly dvojice drážek o délce 15 μm , které byly rovnoběžné a umístěny přímo vedle sebe. Vzájemná vzdálenost drážek byla zvolena 10 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm a 30 μm . Dalším typem plazmonických struktur byly opět dvojice drážek s délkou 15 μm , které svíraly úhel 0°, 5°, 10°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75° a 90°. Vzdálenost středu natočené drážky od kolmé byla vždy 10 μm . SEM zobrazení těchto struktur je uvedeno v obrázku 5.3a. Třetím typem plazmonických struktur byla čtveřice drážek ve čtvercovém uspořádání o stranách 5 μm , 10 μm , 15 μm a 20 μm (viz obrázek 5.3b). Parametry iontového svazku během odprašování uvedených plazmonických struktur byly: úhel dopadu 0°, energie iontů 30 keV, proud 120 pA a dávka $1,7 \cdot 10^9$ iontů/ μm^2 , která



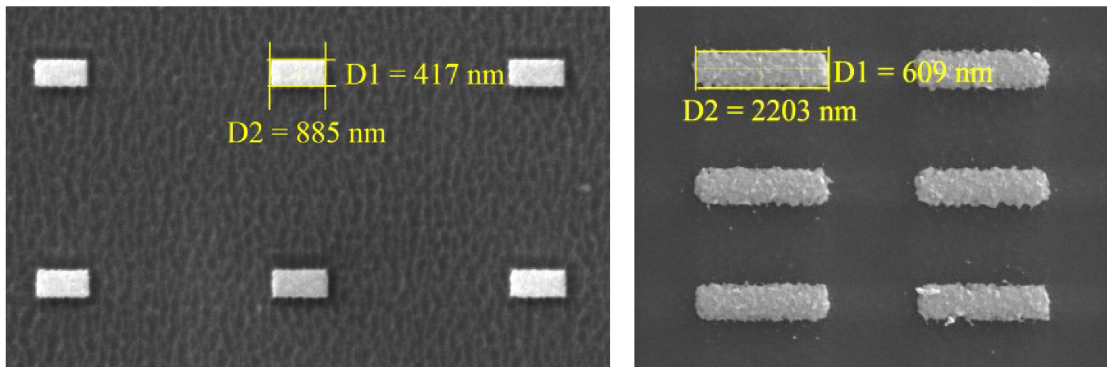
Obrázek 5.4: Plazmonická struktura tvořená čtveřicí drážek ve čtvercovém uspořádání o straně $5\ \mu\text{m}$: a) zobrazení pomocí SEM, b) topografie a c) invertovaný transmisní optický signál získaný měřením metodou SNOM

byla nastavena tak, aby struktury byly odprášeny až po skleněný substrát. Šířka všech drážek se pohybovala pod difrakčním limitem použitého světla během měření SNOM (He-Ne laser $633\ \text{nm}$), a to v rozmezí hodnot okolo $100\ \text{nm}$.

Pro měření v rámci rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli, které bylo provedeno Ing. Petrem Dvořákem, bylo použito zařízení SNOM NT-MDT NTEGRA Solaris. Struktury byly osvětleny zespodu (transmisní mód) pomocí již zmíněného He-Ne laseru a sběr signálu byl zajištěn pomocí komerčního optického vlákna s aperturním zakončením. V obrázku 5.4 je zobrazen detail plazmonické struktury zobrazené pomocí SEM a výsledky měření pomocí metody SNOM, v nichž naměřený nezpracovaný transmisní signál obsahuje zřejmý interferenční obrazec povrchových plazmonových polaritonů. Výsledky byly použity pro sepsání již vydaného článku v impaktovaném časopise [70].

5.2.2 Příprava plazmonických antén

Pomocí rozměrově a tvarově definovaných plazmonických antén je možné opticky sledovat změny dielektrické funkce v jejich okolí. Proto takové struktury začínají nacházet své uplatnění při tvorbě (bio)senzorů, jež jsou schopny detekovat nejrůznější chemické a biologické látky. Optické vlastnosti antén jsou ovlivněny nejen typem kovu, z kterého jsou složeny, tvarem, rozměry, vzájemným uspořádáním, ale také substrátem a prostředím, v němž se nacházejí. Běžně se plazmonické antény připravují pomocí EBL. Tato metoda však může být nahrazena i použitím fokusovaných iontových svazků. Jejich působení na materiál antén a substrátu vlivem amorfizace, implantace a promíchávání může ale ovlivnit výsledné optické vlastnosti plazmonických struktur. Pro zkoumání případného vlivu iontů, které stále probíhá, jsou připravovány zlaté plazmonické antény obdélníkového tvaru na křemíkových substrátech (studium vlivu rozdílné vodivosti substrátu). Zároveň je používáno zařízení FIB s produkcí nejen galliových, ale také xenonových iontů (studium vlivu ne/přítomnosti Ga v povrchu substrátu). Příklad plazmonických antén vytvořených oběma typy iontových svazků jsou uvedeny v obrázku 5.5. Optické vlastnosti jsou zkoumány metodou FTIR.



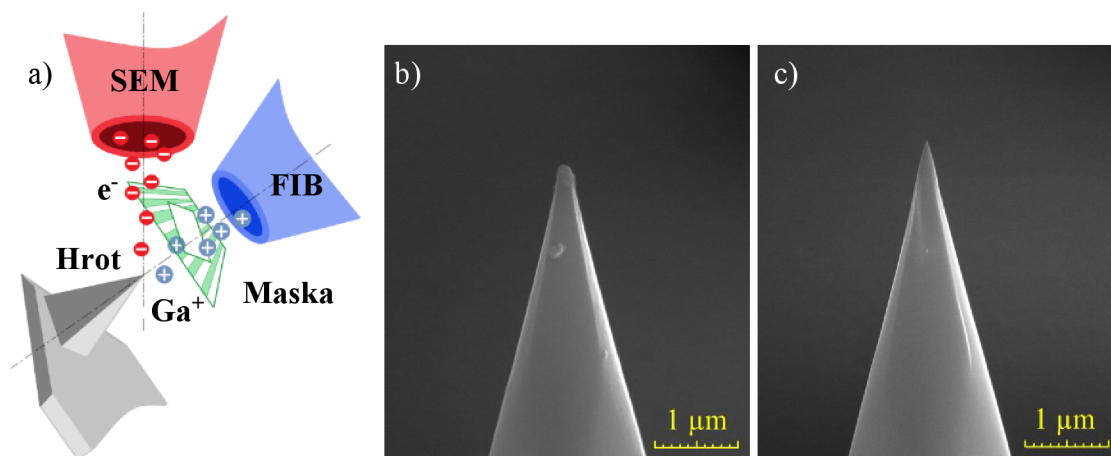
Obrázek 5.5: Pole plazmonických antén vytvořených pomocí lokálního odprašování zařízením FIB s produkcí galliových (vlevo) a xenonových (vpravo) iontů; k odprašování 100 nm tlusté vrstvy zlata na křemíkové podložce byla použita energie iontů 30 keV a proud okolo 300 pA pro Ga^+ , resp. 10 pA pro Xe^+ .

5.2.3 Úprava SPM sond

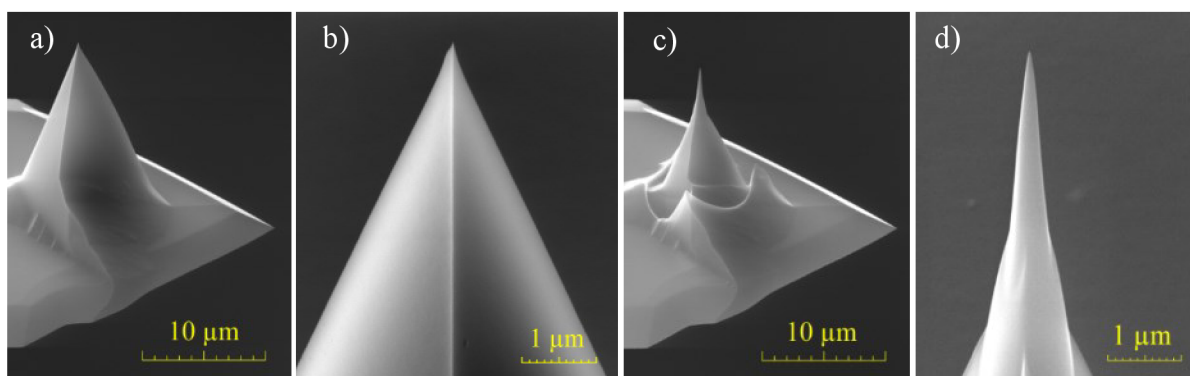
Nedílnou součástí určování povrchových vlastností materiálů je použití rastrovací sondové mikroskopie SPM. Kvalita zobrazení, která je především závislá na vlastnostech (materiál, tvar, rozměry) použité SPM sondy, se může při analýze měnit, neboť dochází k degradaci styčné části sondy – hrotu vlivem uchycení nečistot a opotřebení. Navíc standardní hroty nemusí vždy dostatečně splňovat požadavky například při měření hlubokých kolmých struktur, při nichž se příliš projevuje konvoluce hrotu a měřených struktur. Ta je obecně dána tvarem studovaných struktur a vrcholovým úhlem hrotu. Výsledná informace je následně zkreslena. Proto se často můžeme setkat s experimentálními metodami, zabývajícími se především geometrickou modifikací komerčních, nebo výrobou vlastních SPM sond [49, 71]. Jedna z těchto metod, která byla použita také autorem, je založena na aplikaci lokálního odprašování fokusovaným svazkem iontů gallia (případně xenonu). Konkrétně je pozornost zaměřena na opravu poškozených nebo modifikaci nepoužitých komerčních sond z křemíku pro mikroskopii atomárních sil (AFM – *Atomic Force Microscopy*).

Při práci se sondou pro AFM bylo její uložení v mikroskopu takové, že osa hrotu byla během opravy sesouhlasena s osou iontového tubusu (viz obrázek 5.6a) a kvalita celého procesu byla kontrolována pomocí SEM. Hrot s nízkou úrovní poškození a téměř bez nečistot bylo možné jednoduše opravit a přestříhat několikanásobným přerastrováním fokusovaným svazkem iontů s energií 30 keV. Nastavená hodnota proudu v rozmezí (400–800) pA umožňovala dostatečnou kontrolovatelnost procesu a přitom časovou nenáročnost (doba v jednotkách s a odpovídající dávka řádově $(10^8\text{--}10^9)$ iontů/ μm^2). Velký úhel dopadu iontů na stěny hrotu, který se pohyboval okolo hodnoty 70° , zapříčinil rychlejší úroveň odprašování. Příklad opravy hrotu pomocí fokusovaného svazku iontů gallia je uveden v obrázku 5.6b, 5.6c. Kvalita zobrazení topografie byla po opravě srovnatelná s novou sondou.

Pro měření hlubokých úzkých struktur je nutné buď pořídit speciální sondu s úzkým hrotem, nebo je možné ji vyrobit ze standardní sondy modifikací jejího hrotu fokusovaným iontovým svazkem. Lokálním odprašováním lze docílit redukce velikosti vrcholového úhlu hrotu na méně než 15° při zachování poloměru křivosti do hodnoty 10 nm. Pro tuto aplikaci je



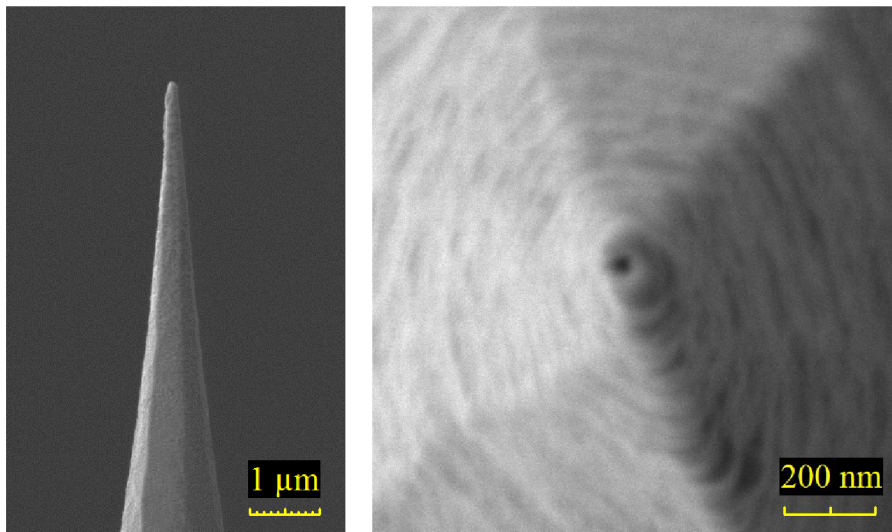
Obrázek 5.6: Zobrazení: a) pozice hrotu AFM sondy vůči elektronovému a iontovému svazku, b) poškozeného křemíkového hrotu pomocí SEM (starší typ CSG10 od NT-MDT), který byl opraven přerastrováním fokusovaným svazkem galliových iontů c).



Obrázek 5.7: Zobrazení nepoužitého AFM hrotu (typ CSG10) pomocí SEM a), b) před a c), d) po modifikaci tvaru – zúžení pomocí fokusovaného svazku galliových iontů; v částech b) a d) je uveden detail hrotu před a po provedení modifikace.

však nutné použít litografický softwarový modul, který kontroluje pozici iontového svazku a dobu v ní strávenou dle soustavy vykreslených obrazců (masky) a nastavených expozičních parametrů. Jako maska bylo použito mezikruží se středem v ose hrotu, vnitřním průměrem (100–200) nm a vnějším průměrem v jednotkách mikrometrů. Iontový proud se pohyboval v rozmezí stejném jako při opravě poškozených hrotů sond, avšak dávka nebyla nižší než 10^{10} iontů/ μm^2 a potřebný čas dosahoval desítek sekund. Modifikovaný hrot s poloměrem křivosti 8 nm je zobrazen v obrázku 5.7.

Získané zkušenosti z modifikace hrotů AFM sond byly ve spolupráci s Ing. Petrem Dvořákem uplatněny při výrobě vlastních sond pro měření SNOM, s předpokladem získání kvalitnějších výsledků během měření topografie a především blízkých optických polí než při použití komerčních sond. Prvním krokem výroby bylo leptání konce optického vlákna v roztoku kyseliny fluorovodíkové (HF) s koncentrací (20–40) % po dobu jedné až dvou hodin. Po leptání následovala depozice 150 nm tlusté vrstvy kovu (Al nebo Au) metodou IBS. V konečném kroku byl na konci vlákna vytvořen aperturní otvor skrz kovovou vrstvu



Obrázek 5.8: Zobrazení konce optického vlákna pomocí SEM: z boku po leptání v HF a depozici zlaté vrstvy (vlevo), shora po vytvoření aperturního otvoru s průměrem 35 nm pomocí FIB (vpravo; výsledky měření za použití nekomerčních sond jsou uvedeny v [72]).

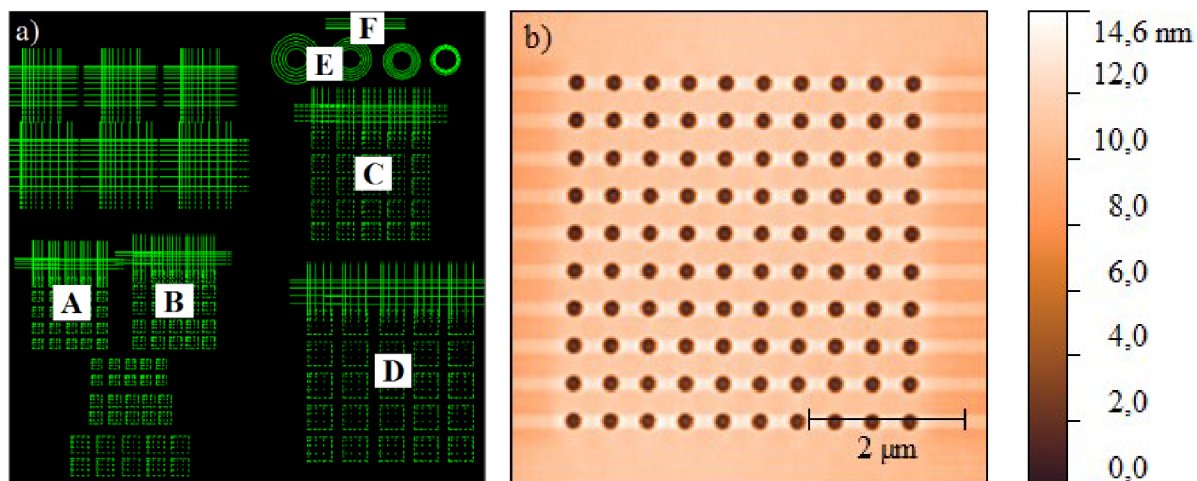
s průměrem několika desítek nm. K tomuto účelu byl použit galliový FIB s energií/proudem iontů 30 keV/<1 pA. Přitom osa vlákna byla ztotožněna s osou iontového tubusu. Příklad popsáním způsobem modifikované sondy pro SNOM je zobrazen v obrázku 5.8.

5.2.4 Vytváření uspořádaných Ga a GaN nanostruktur

Nitridu gallia je v současné době věnována značná pozornost z důvodu zvyšujících se technologických požadavků v oborech polovodičové elektroniky a optoelektroniky. Díky širokému pásmu zakázaných energií s přímým optickým přechodem (3,9 eV) se jeví GaN jako velmi perspektivní materiál, který lze užít při výrobě polovodičových diod pro modrou, fialovou i blízkou UV oblast světelného záření. Tento materiál má vysokou teplotní stabilitu a je jej možné použít i při vyšších teplotách (a jiných nepříznivých podmínkách, např. za zvýšené radiace), při nichž selhávají standardní polovodičové systémy, jež jsou založeny na Si a GaAs.

Součástí studia autora bylo vytváření uspořádaných nanostruktur nejprve z Ga a posléze ze zmiňovaného GaN. Zároveň byla sledována závislost jejich růstu na použitých depozičních podmínkách, a to především na teplotě substrátu. Veškeré výsledky vychází ze spolupráce s Ing. Jindřichem Machem, Ph.D, a studenty, kteří se tématem zabývali v rámci bakalářské práce pod jeho vedením [73, 74].

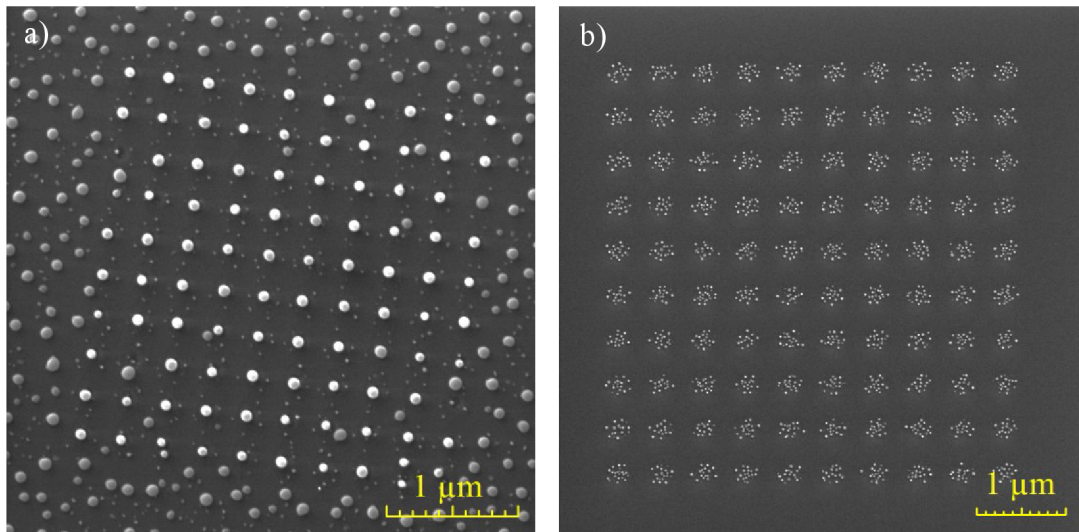
Pro vznik GaN struktur je nejprve nutné modifikovat povrch substrátu – připravit záchytná nukleační centra, ve kterých dochází k uvíznutí atomů nebo molekul a tedy k postupnému růstu deponovaného materiálu. Obdobně je tento princip uveden např. v [75]. Podkladem pro růst těchto struktur byl použit vodivý substrát Si(111) o rozměrech $5 \times 17 \text{ mm}^2$ s nativní vrstvou SiO_2 o tloušťce (1–2) nm. Povrchová modifikace byla provedena pomocí lokálního odprašování fokusovaným iontovým svazkem. Energie kolmo dopadajících iontů byla 30 keV a proud nabýval hodnoty přibližně 30 pA. Jako nukleační centra byly



Obrázek 5.9: Struktury pro selektivní růst vytvořené pomocí FIB: a) jejich celkové uskupení zobrazené v litografickém softwarovém modulu s velikostí kreslicího pole $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ (matice děr 10×10 s roztečí: A – 400 nm, B – 500 nm, C – 700 nm, D – 1000 nm; E – soustředné kružnice a F – úsečky), b) topografie matice děr zobrazená pomocí AFM (rozteč 500 nm, průměr 220 nm, hloubka 11 nm)

vytvořeny matice děr (10×10 , resp. 50×50) o průměru od 50 nm do 250 nm. Rozteč byla nastavena v rozmezí (400–1000) nm a hloubky děr od (1–20) nm. Ověřování rozměrů děr bylo provedeno pomocí AFM. Rozdíl mezi nastavenými a skutečnými hodnotami byl v případě průměru děr jen několik procent, avšak v případě hloubek byl velký. Reálná hodnota hloubky pro zadaných 20 nm byla jen 11 nm. Tuto skutečnost lze přisoudit redepozici materiálu během procesu odprašování. Dále byly vytvořeny skupiny o čtyřech a více soustředných kružnicích, z nichž vnitřní měla vždy průměr 8 μm . Průměr dalších kružnic narůstal konstantně o hodnotu 0,8 μm , 1,4 μm , 2,0 μm , nebo 2,6 μm . Součástí celé soustavy nukleačních pozic byly i úsečky délky 10 μm , jejichž vzájemná vzdálenost se postupně zvyšovala od hodnoty 400 nm do 1300 nm. Zadaná hloubka kružnic i úseček byla shodná – 15 nm. Rozdílnost rozměrů uvedených struktur byla nastavena se záměrem zjištění optimálních depozičních parametrů, především teploty substrátu, která nejvíce ovlivňuje difúzní délku atomů na povrchu. Celkové uskupení vytvořených struktur pro selektivní růst a detail matice děr zobrazený pomocí AFM je uveden v obrázku 5.9.

Po modifikaci povrchu křemíku byl vzorek vložen do UHV (*Ultra High Vacuum*) komory, kde byl nejprve žhán na teplotu 500 °C průchodem elektrického proudu. Žhání trvalo déle než dvě hodiny a bylo provedeno za účelem odstranění vody a nečistot z povrchu. Následná depoziice probíhala třemi rozdílnými způsoby. Zpočátku byla depoziice prováděna přímo. Vzorek byl vystaven současně atomárnímu svazku gallia i dusíkovému iontovému svazku. V tomto případě byl použit jediný zdroj (navrhnut a zkonstruován na Ústavu fyzikálního inženýrství [76, 77]), schopný vytvořit oba svazky současně, nebo kombinace tohoto zdroje (jen iontový svazek) s komerční efúzní celou (Omicron). Energie iontů dusíku byla nastavena na 50 eV a teplota substrátu 200 °C. Doba depoziice se pohybovala od 30 min do několika hodin. Z výsledků experimentů, které byly založeny na uvedeném principu



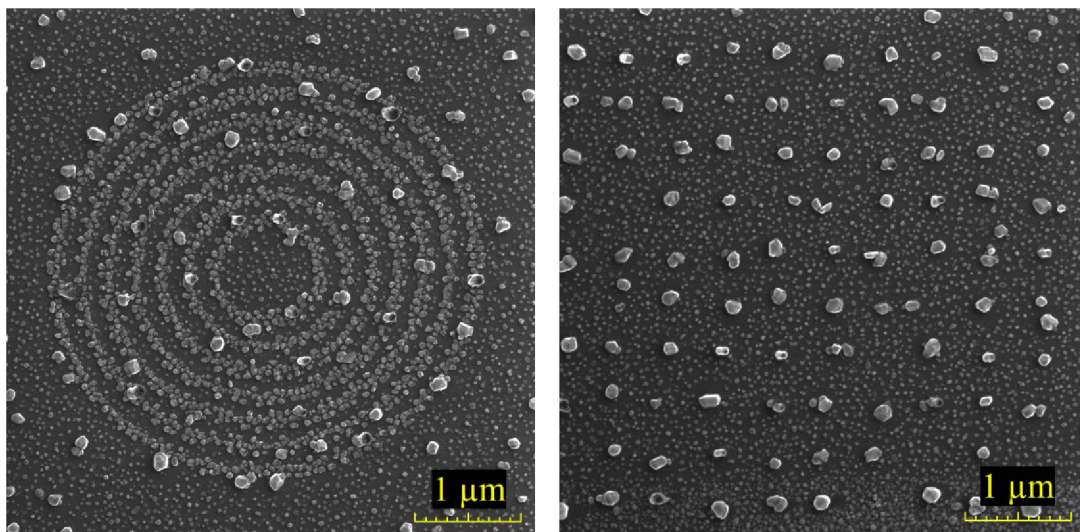
Obrázek 5.10: Zobrazení (SEM) uspořádaných Ga/GaN nanostruktur vytvořených a) přímou depozicí pomocí iontově-atomárního (I-A) zdroje (120 min, 200 °C) a b) za použití komerční efúzní cely pro depozici Ga a I-A zdroje pro postnitridaci (120 min + 120 min, 300 °C); záchytnými nukleačními centry jsou díry v maticovém uspořádání.

depozice, bylo zřejmé, že se nejedná o vhodnou metodu. Při depozici vznikaly zárodky jak z nitridu gallia, tak samotného gallia. Avšak zárodky GaN s nízkou povrchovou difúzní délkou na povrchu SiO₂ zůstaly po celé ploše povrchu, tedy i mezi odprášenými záchytnými centry. Oproti tomu gallium nejvíce uvízlo právě v těchto centrech, neboť má velkou povrchovou difúzní délku. Náznorný výsledek depozice je zobrazen v obrázku 5.10a.

Druhým způsobem vytvoření nanostruktur GaN je depozice Ga a následné vystavení vzorku dusíkovému iontovému svazku – tzv. postnitridace. Během těchto dvou procesů, trvajících každý po 120 min při teplotě substrátu 300 °C, nejprve deponované atomy gallia difundují do předpřipravených záchytných center, kde vytvoří zárodky. Následnou nitridací jsou Ga zárodky přeměněny na GaN nanokrystaly (viz obrázek 5.10b).

V třetím způsobu bylo využito střídání procesů depozice gallia a postnitridace – tzv. sekvenční depozice. Opět byly nejprve vytvořeny galliové zárodky, které byly poté nitridovány dopadem dusíkových iontů za vzniku GaN ostrůvků. Následující depozice gallia po stejnou dobu vytvořila na GaN ostrůvcích Ga povlak, který byl pak nitridací přeměněn na nitrid gallia napojující se na původní ostrůvek. Počet opakování tohoto procesu určoval konečný rozměr vzniklých GaN krystalů. Doba každého kroku byla zvolena na 60 min při teplotě vzorku 300 °C během depozice gallia a při pokojové teplotě (RT – *Room Temperature*) v průběhu nitridace (snížení desorpce gallia). Výsledek sekvenční depozice s obsazením nukleačních pozic > 90 % je zobrazen v obrázku 5.11.

Během zmíněných typů depozic měla hlavní význam teplota substrátu, neboť na ní je především závislá difúzní délka částic na povrchu substrátu. Jako nejlepší metoda přípravy uspořádaných nanostruktur se jeví GaN sekvenční depozice, o níž je sepsována publikace.



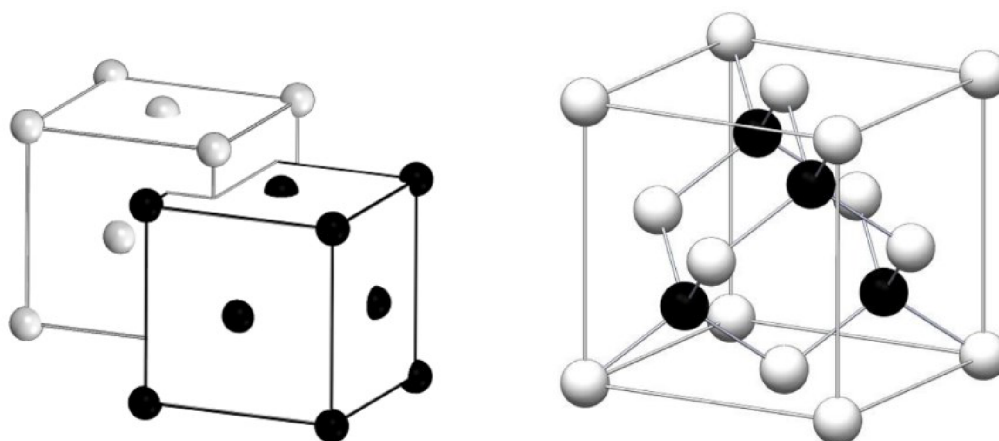
Obrázek 5.11: Uspořádané nanostruktury GaN zobrazené pomocí SEM a vytvořené sekvenční depozicí: 5 sekvencí, každá po 60 min (gallium, 300 °C) + 60 min (dusík, RT); poslední nitrídace trvala 120 min pro vytvoření maximálního počtu Ga-N vazeb; záchytnými nukleačními centry jsou soustředné kružnice (vlevo) a díry v maticovém uspořádání (vpravo).

6 Selektivní mokré leptání křemíku

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

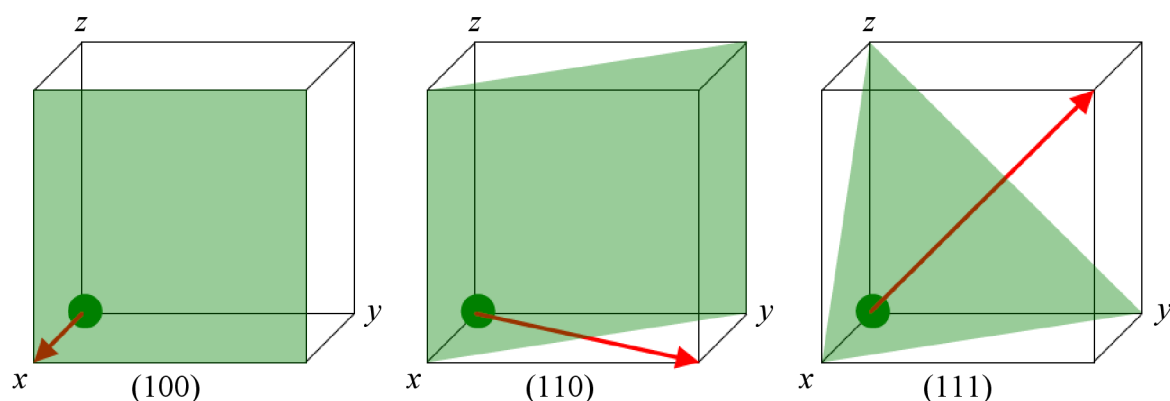
6.1 Vlastnosti monokrystalického křemíku

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 používá v jeho čisté, monokrystalické, polykrystalické, případně amorfní formě, do níž se přetváří tažením monokrystalického ingotu křemíku z taveniny v ochranné argonové atmosféře (Czochralského metoda, [78]). Křemík krystalizuje v diamantové kubické krystalické struktuře, jež vznikne vzájemným posunutím dvou kubických plošně centrovaných mřížek o $\frac{1}{4}$ tělesové úhlopříčky (viz obrázek 6.1). Přitom velikost mřížkové konstanty je 357,1 pm [79] a každý atom křemíku je zde vázán kovalentní vazbou ke svým čtyřem nejbližším sousedům.



Obrázek 6.1: Krystalová mřížka křemíku – diamantová mřížka tvořená vzájemně posunutými plošně centrovanými kubickými mřížkami (převzato z [80])

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 [81]. 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 v obrázku 6.2. V tabulce 6.1 jsou uvedeny úhly mezi důležitými krystalografickými rovinami a směry.



Obrázek 6.2: Znáznornění krystalografických rovin (100), (110), (111) a krystalografických směrů [100], [110], [111] (převzato z [82])

Tabulka 6.1: Úhly mezi vybranými krystalografickými rovinami a směry v kubické krystalové soustavě monokrystalického křemíku (převzato z [82])

(hkl)	$[uvw]$	Úhel ($^{\circ}$)	Úhel ($^{\circ}$)	Úhel ($^{\circ}$)
(100)	[100]	0,0	90,0	–
	[110]	45,0	90,0	–
	[111]	54,7	–	–
(110)	[110]	0,0	60,0	90,0
	[111]	35,3	90,0	–
(111)	[111]	0,0	70,5	–

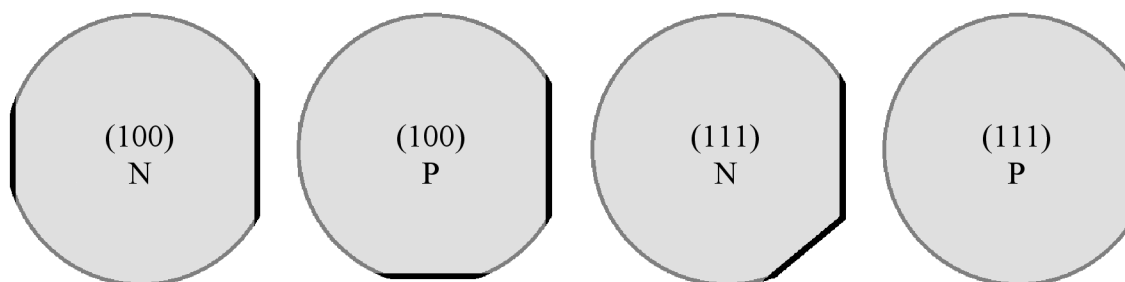
Především v polovodičovém průmyslu se hojně používají desky z monokrystalického křemíku s označením (100), resp. (111), které znamená, že leštěný povrch desky je s určitou tolerancí souhlasný s krystalografickými rovinami (100), resp. (111). Aby byly jednotlivé desky od sebe rozeznatelné (i z hlediska dotování), tak se provádí specifické seříznutí jejich krajů, vytvořením tzv. fazet (viz obrázek 6.3).

6.2 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.

6.2.1 Klasifikace leptání

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 mokré leptání (mokré chemické či elektrochemické [83]). Pokud je



Obrázek 6.3: Značení krystalografické orientace a dotování (N nebo P) křemíkových desek, kde primární, resp. sekundární fazeta náleží delšímu, resp. kratšímu seříznutí (převzato a upraveno z [80]).

leptadlem plyn, pak se jedná o suché leptání (tzv. z plynné fáze, [80]). Do této kategorie spadá i plazmové leptání, při němž k disociaci molekul plynného leptadla a následné aktivaci chemického působení slouží plazma [85]. Ta se také používá i k tvorbě iontů, které svojí kinetickou energií způsobují úbytek materiálu vzorku po dopadu na jeho povrchu. V tomto případě se jedná o tzv. iontové leptání, do něhož se zahrnuje i použití fokusovaných iontových svazků. Speciálním typem leptání materiálu je metoda FEBIE, resp. FIBIE (viz kapitola 3).

Pro praktické využití mokrého leptání, je nutné, aby byl cílový materiál dostatečně rozpustný v leptacím médiu, resp. aby bylo aspoň toto médium schopno odnést částice leptaného materiálu z povrchu. U suchého leptání je důležité, aby byly produkty reakce dostatečně tekavé. V opačném případě se na povrchu leptaného materiálu vytvoří pasivační vrstva, která zamezí přístupu novým částicím leptadla. Tím se může leptání zpomalit nebo dokonce zastavit.

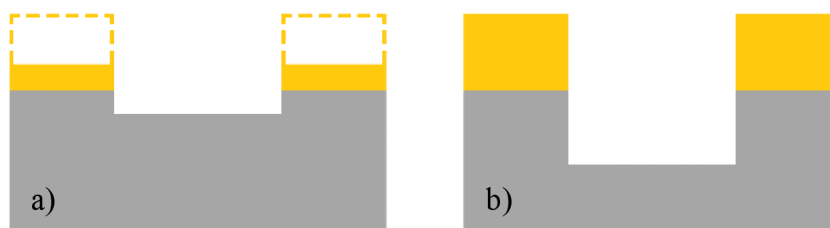
Při leptání lze vhodně zvoleným leptadlem upravovat povrch všech typů materiálů od vodičů, přes polovodiče až po dielektrické materiály. Pokud je požadováno provést leptání materiálu jen lokálně, pak mluvíme o selektivním leptání. Tato metoda je široce používaným technologickým procesem, který nachází uplatnění především v polovodičovém průmyslu při výrobě různě definovaných elektrických obvodů, fotovoltaických článků [85], apod. Kromě tvarové modifikace povrchu se u polovodičů používá leptání také k leštění či ztenčování substrátů a k diagnostice jejich kvality zvýrazněním dislokací a koncentračních profilů [86].

6.2.2 Charakterizace procesu

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:

$$R = \frac{d}{t}, \quad (6.1)$$

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



Obrázek 6.4: Příklad výsledku selektivního leptání za použití leptací masky (žlutě) s a) nízkou a b) vysokou selektivitou

i koncentrace, čistota a množství leptadla, jeho přístup k leptanému místu a kvalita odleptávaného materiálu (čistota, defekty, dotování).

6.2.3 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 [53], které je založeno na použití leptadel schopných rozdílnou rychlostí lepat různé materiály. Přitom odlišnost rychlostí charakterizuje selektivita S , jež je dána vztahem [87]

$$S = \frac{R_a}{R_b}, \quad (6.2)$$

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 musí vykazovat vůči působení leptadla dostatečnou odolnost, tedy vhodnou hodnotu S . Pokud se v praxi označí jako vysoká, pak to znamená, že se danou technikou leptá pouze materiál a nikoliv maska. Nízká hodnota S (jednotky a méně) analogicky znamená špatnou odolnost masky (viz obrázek 6.4).

Leptací masky slouží jako šablony leptaného motivu a zároveň mají ochrannou funkci vůči působení použitého leptadla. Obecně se dělí na tzv. tvrdé (kovy jako zlato, chrom, SiO_2 , atd.) a měkké masky (rezisty, apod.) [80]. Každý materiál je vhodný pro jiné procesy leptání (mokré, suché) a leptadla. Motiv v leptací masce se nejběžněji připravuje pomocí litografických metod. Nejvíce využívanou je optická litografie, a to pro svoje dostatečně vysoké rozlišení a vysokou produktivitu. Další častou metodou je elektronová litografie (viz kapitola 4), jež umožňuje vytvářet struktury až v nanometrovém měřítku. Rovněž i iontová litografie využívající FIB dosahuje tak vysokého rozlišení, avšak není tolik využívána. Fokuseovaný elektronový nebo iontový svazek je možné použít i k přímé lokální depozici materiálu (FEBID, FIBID; viz kapitola 3), který je možné následně použít také jako leptací masku.

6.2.4 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 (viz obrázek 6.5). Zda se bude leptaný materiál chovat izotropně či



Obrázek 6.5: Výsledek selektivního a) izotropního a b), c) anizotropního leptání; část c) znázorňuje případ krystalického materiálu.

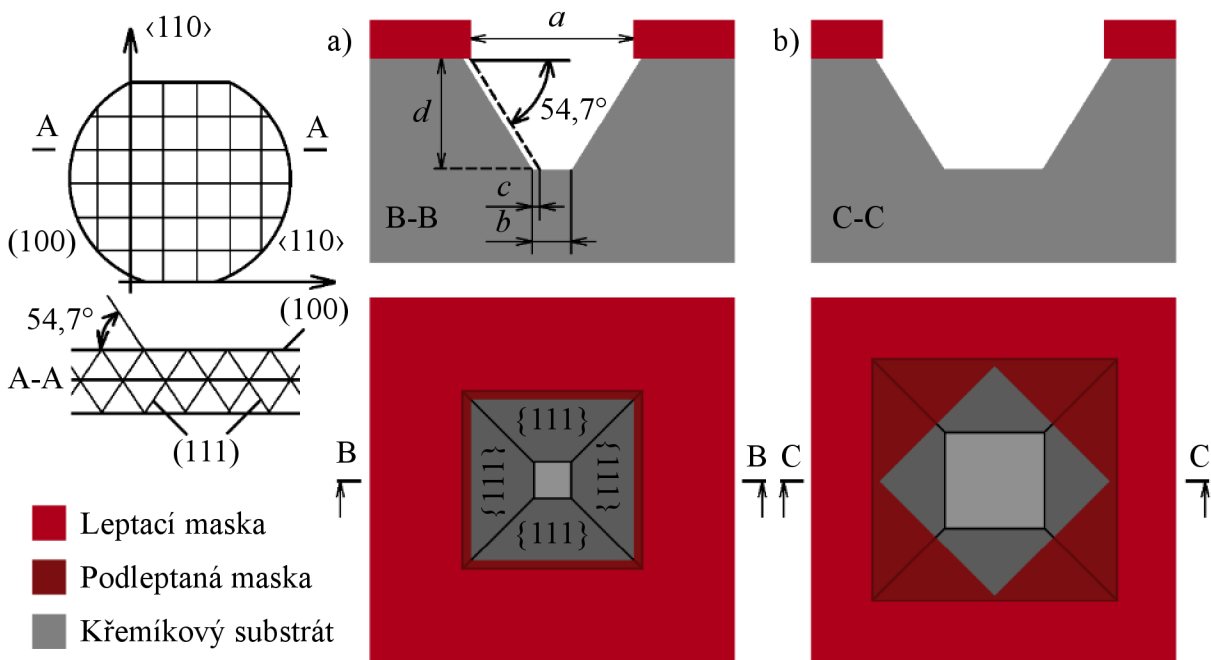
Tabulka 6.2: Závislost rychlosti leptání monokrystalického křemíku na krystalografické orientaci pro tři různé koncentrace vodného roztoku KOH o teplotě 70 °C (převzato z [88])

Krystalografická orientace Si	Hodnoty R pro rozdílné koncentrace KOH ($\mu\text{m}/\text{min}$)		
	30 %	40 %	50 %
(100)	0,797	0,599	0,539
(110)	1,455	1,294	0,870
(111)	0,005	0,009	0,009
(210)	1,561	1,233	0,959
(211)	1,319	0,950	0,621
(221)	0,714	0,544	0,322
(310)	1,456	1,088	0,757
(311)	1,436	1,067	0,746
(320)	1,543	1,287	1,013
(331)	1,160	0,800	0,489
(530)	1,556	1,280	1,033
(540)	1,512	1,287	0,914

anizotropně, závisí na použité metodě a typu leptadla. Směrovost leptání materiálu se projevuje především u monokrystalických, kde se hodnota R může lišit pro jednotlivé orientace krystalografických rovin (viz obrázek 6.5c). 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.

6.3 Anizotropní selektivní mokré leptání Si v hydroxidech

Izotropní vlastnosti vykazuje monokrystalický křemík při selektivním mokrému leptání např. v roztocích kyselin HNO_3 a HF [89], zatímco anizotropní při použití roztoků KOH, TMAH, NaOH, atd. [90]. 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 (viz tabulka 6.2). Proto je v případě



Obrázek 6.6: 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 – převzato z [91])

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.

6.3.1 Parametry leptaných struktur a úroveň podleptání masky

Orientace masky ovlivňuje také úroveň jejího podleptání (viz obrázek 6.6) a po dostatečně dlouhé době i její případné uvolnění z povrchu leptaného křemíkového substrátu. V případě čtvercového motivu v leptací masce, který má jednu stranu rovnoběžnou se seříznutou hranou křemíkové desky s orientací (100) (viz obrázek 6.6a) a zároveň označení rozměrů uvedených ve stejné části obrázku, platí pro podleptání masky c následující vztah:

$$c = \frac{R_{(111)}t}{\sin \alpha} = \frac{\sqrt{6}}{2} R_{(111)}t, \quad (6.3)$$

kde $R_{(111)}$ je rychlost leptání ve směru krystalografických rovin (111), t doba působení leptadla a $\alpha = 54,7^\circ$ je úhel mezi rovinami (100) a (111). Pokud je nutné určit hranu čtvercového dna, pak lze použít vztah:

$$b = a - \sqrt{2}d + 2c. \quad (6.4)$$

Jestliže se doba t vyjádří pomocí rychlosti leptání ve směru krystalografických rovin (100), tedy $t = d/R_{(100)}$, pak lze psát:

$$b = a - \sqrt{2}d \left(1 + \sqrt{3} \frac{R_{(111)}}{R_{(100)}} \right). \quad (6.5)$$

Z obrázku 6.6 je patrné, že pokud by proces leptání pokračoval, pak by nastalo protnutí rovin (111) v jednom bodě (u obdélníkového motivu pak v úsečce) na dně vyleptané struktury a odebrání dalšího materiálu substrátu v tomto místě by bylo rapidně zpomaleno. Úpravou vztahu 6.5 lze pak vyjádřit hloubku vyleptané inverzí pyramidy v okamžiku zmíněného protnutí, kdy $b = 0 \text{ }\mu\text{m}$:

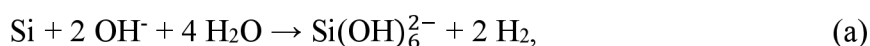
$$d = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{a}{1 + \sqrt{3} \frac{R_{(111)}}{R_{(100)}}}. \quad (6.6)$$

Analogicky je možné určit hrany dna a hloubku pro obdélníkový motiv v leptací masce. Určení tvaru a rozměrů vyleptaných struktur za použití tvarově složitějších motivů v masce se provádí pomocí speciálních programů, které umožňují provádět simulace a 3D modelování [92].

6.3.2 Modely anizotropního leptání

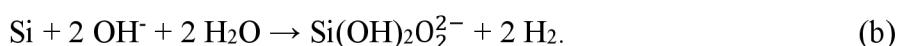
Chemický průběh procesu leptání monokrystalického křemíku v hydroxidech a ani původ jeho anizotropního chování, které se projevuje odlišnými rychlostmi leptání pro rozdílné krystalografické roviny, není zatím zcela objasněn. Existuje však několik modelů, jež se snaží tento proces přibližně vysvětlit a z nichž ty nejrozšířenější jsou uvedeny níže.

První chemické rovnice popisující proces leptání publikovali R. M. Finne a D. L. Klein [93]. Na základě chemické analýzy produktů reakcí a pozorování, že vodík se uvolňuje vůči křemíku v poměru $2\text{H}_2 : \text{Si}$, sestavili následující rovnici:



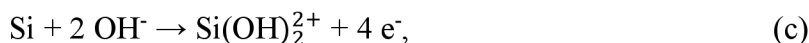
kde $(\text{OH})^-$ je hydroxidový iont. Reakcí vzniklý plynný vodík vytváří před únikem z povrchu křemíku bubliny, které lokálně ovlivňují průběh leptání. V jejich práci ale nebylo vysvětleno anizotropní chování křemíku.

Výstupem práce E. D. Palika [94] a kol., která je založena na monitorování OH^- skupiny pomocí Ramanovské spektroskopie během leptání v roztoku KOH, byla chemická rovnice modifikována na tvar:



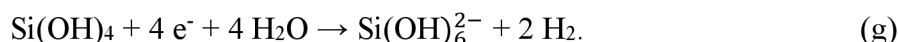
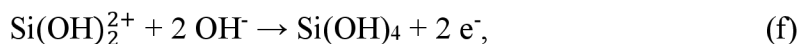
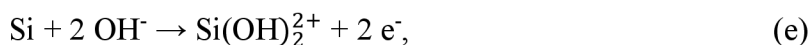
Autoři z výsledků experimentů, kde používali i roztoky obsahující alkohol, dospěli k závěru, že se chemických reakcí nezúčastňuje. V jejich pozdější práci uvažovali, že při chemických reakcích dochází k přenosu elektronu z OH^- do povrchové vazby a následně zpět k produktům reakce [95].

Další rozvoj v popisu reakcí přinesl ve své práci N. F. Raley a kol. [96], když při leptání borem dotovaného křemíku předpokládali, že během počáteční oxidační reakce jsou do vodivostního pásu přeneseny čtyři elektrony (c), které se poté vrací a zúčastňují redukční reakce (d):

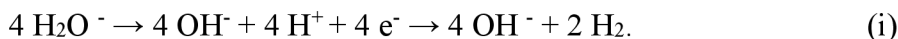


Tímto se začalo spojovat leptání křemíku s oxidačně-redukční chemickou reakcí.

Novější modely [80] vycházejí z rovnic (c), (d) a jsou také založeny na oxidaci povrchu křemíku v zásaditém prostředí pomocí hydroxidových iontů. Průběh chemické reakce se udává v následujícím sledu:



Přítom působení čtyř elektronů v reakci (g) má za následek rozpad molekuly vody za vzniku OH^- a vodíku:



U chemických reakcí se dále předpokládá, že povrch křemíku, na němž přímo vznikají skupiny OH^- vystupující v rovnici (i) a operující jako hlavní oxidační člen, se záporně nabíjí. Proto vlivem odpudivé síly nereagují s povrchem skupiny OH^- , které se nachází dále od něj. Důležitost vody při leptání vysvětluje výrazné snížení rychlosti leptání pro vysoké koncentrace hydroxidu [97].

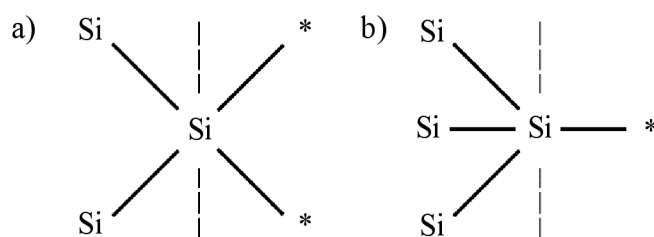
Vysvětlení anizotropního chování křemíku se snaží vysvětlit modely, které vychází ze závislosti rychlosti leptání na hustotě zaplnění rovin atomy se a opírají se o průběh chemických procesů.

Seidelův model [98] vysvětluje anizotropii křemíku během leptání na základě energie potřebné k odtržení atomu křemíku, který je vzhledem k jednotlivým rovinám vázaný jiným způsobem. V případě rovin $\{111\}$ je každý její atom navázán na tři další, které jsou pod rovinou, a jedna volná vazba směřuje nad tuto rovinu (viz obrázek 6.7). U rovin $\{100\}$ směřují dvě vazby k sousedním atomům pod a dvě volné nad nimi. Z počtu vazeb na sousední atomy pod rovinou, ve které se nachází, je zřejmé, že energie potřebná k jejich přerušení je menší v případě rovin $\{100\}$. To vysvětluje vyšší hodnotu rychlosti leptání těchto rovin. Výstupem práce autorů modelu je také určení vztahu pro výpočet rychlosti leptání křemíku v roztocích KOH, který je v dobré shodě s výsledky experimentů pro koncentrace leptadla v rozmezí 10 % až 60 % a jehož tvar je následující:

$$R = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^4 [\text{KOH}]^{\frac{1}{4}} e^{\frac{-E_a}{k_B T}}, \quad (6.7)$$

kde k_0 je empirická konstanta, $[\text{H}_2\text{O}]$ a $[\text{KOH}]$ jsou molární koncentrace, E_a aktivační energie, k_B Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota. Hodnoty k_0 a E_a se liší pro jednotlivé krystalografické roviny.

Dalším modelem je Elwenspoekův [99], který oproti Seidelově modelu podává hlubší vysvětlení procesu leptání, včetně toho, proč se oproti hydroxidům leptá křemík v kyselinách



Obrázek 6.7: Ilustrace volných vazeb směřujících nad příslušné krystalografické roviny a) $\{100\}$, b) $\{111\}$ a vazeb podpovrchových; přerušovaná čára značí pomyslnou hranici mezi křemíkem (vlevo) a okolím (převzato a upraveno [98])

izotropně. Model se snaží svázat teorii růstu krystalů a jejich rozpadem vlivem leptání, přitom vychází z předpokladu závislosti rychlosti těchto procesů na drsnosti povrchu roviny. Ta je u rovin $\{111\}$ nejmenší, neboť atomy jsou zde umístěny nejhustěji. Proto u těchto rovin dochází k nejpomalejší tvorbě nukleačních center a analogicky je rychlost leptání těchto rovin nejnižší.

6.3.3 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 [100], 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 nejnižší, což u leptání křemíku s orientací (100) redukuje úroveň podleptání masky [101]. Jako další vliv lze uvést snížení povrchového napětí povrchu a zlepšení jeho smáčivost [102]. Během leptání se na povrchu křemíku mohou vyskytnout nežádoucí defekty ve formě neuspořádaného systému struktur ve tvaru pyramid, které zvyšují drsnost. Příčinou je jak tvorba vodíkových bublin zabráňujícím dočasně přístup leptadla k povrchu, tak i rezidua křemíkových sloučenin, která jsou produktem chemických procesů. I tomuto jevu, který se vyskytuje především pro nízké koncentrace hydroxidů a teploty leptání, lze zamezit použitím alkoholů v leptací směsi a teplotou leptání blízkou jejich bodu varu [97].

Vysoké úrovně čistoty povrchu křemíku s absencí defektů lze dosáhnout pomocí ultrazvukových vln, které jsou aplikovány vložení nádoby s leptadlem a vzorkem do ultrazvukové lázně [103]. Vlivem působení vln dochází k uvolnění produktů leptání a vodíkových bublin, a tím více rovnoměrnému přístupu leptadla k povrchu.

Proces leptání je ovlivňován také dotováním. Pokud je monokrystalický křemík například silně dotován borem (typ P), pak dochází k výraznému snížení rychlosti leptání. Teorie uvedená v [104] vysvětluje tento jev tím, že atomy boru, způsobující děrovou vodivost, odebírají z blízkosti povrchu elektrony, které se zúčastňují chemických procesů (viz podkapitola 6.3.2). Následkem je snížení počtu hydroxidových iontů na povrchu a tím snížení leptací rychlosti. U dotování typu N (fosfor, ...) je ve srovnání s borem redukce rychlosti leptání pro vyšší koncentrace nižší, avšak pro nízké koncentrace srovnatelná.

7 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, v podkapitole 1.2 již uvedené, zařízení LYRA3 FIB-FESEM vybaveného elektronovým tubusem s Schottkyho katodou a iontovým tubusem typu Cobra, který produkuje galliové ionty.

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 podkapitole 2.4.

7.1 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 (viz podkapitola 2.4) pro zvolené hodnoty energie a proudu elektronů ve svazku. Pro tento účel byly experimentálně určeny závislosti relativní výšky depozitu h_{rel} (metoda AFM) na prodlevě svazku v bodě t pro kinetickou energii primárních elektronů 10 keV a 30 keV. Proud elektronů I_e ve svazku, měřený pomocí Faradayovy sondy na manipulatoru mikroskopu, byl vzhledem k vyšší energii elektronů zvolen 400 pA, při němž lze dosáhnout přibližně nejlepšího rozlišení, a tedy přípravy nejlépe tvarově a rozměrově definovaných mikro- a nanostruktur. Přitom velikost stopy, jež se pohybovala v jednotkách nanometrů a udává zmíněné rozlišení, byla obdržena výpočtem pomocí technologie *In-Flight Beam Tracing*, kterou je vybaven ovládací program mikroskopu. Závislost $h_{\text{rel}}(t)$ byla určena v rozmezí od 0,02 μs do 3,00 μs , a to nejen pro dvě různé energie elektronů, ale také 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 $1 \mu\text{m}$ bylo při expozici provedeno ve všech případech způsobem „cik-cak“ (viz obrázek 2.10). Velikost dávky D byla nastavena na $10 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$, tedy $6,24 \cdot 10^{10}$ elektronů/ μm^2 .

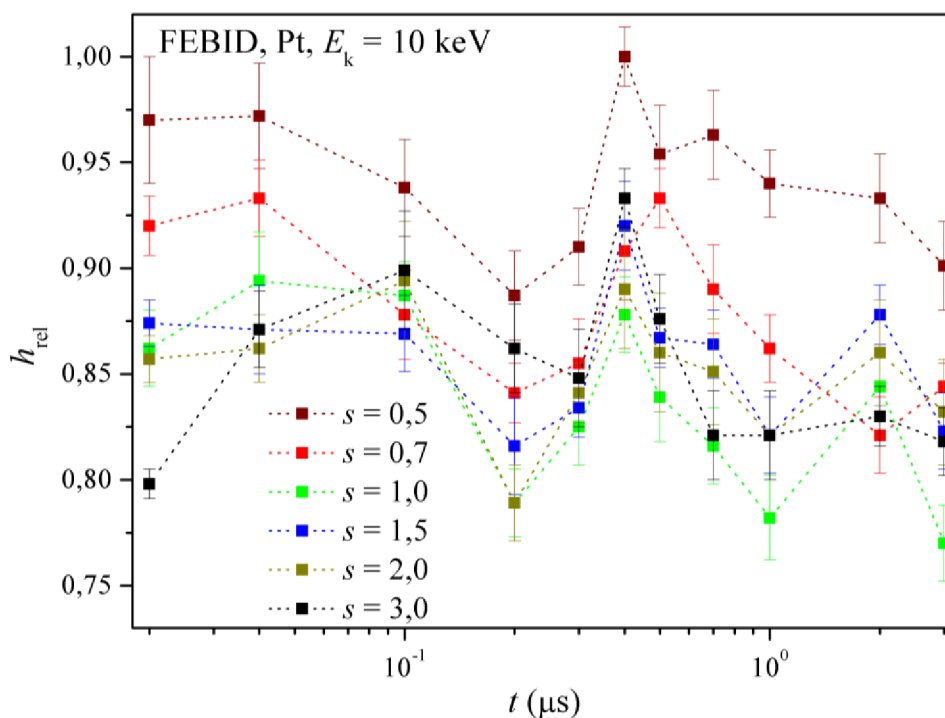
Průběh experimentu byl takový, že nejprve byla provedena dekontaminace komory mikroskopu pomocí plazmatického čištění po dobu 10 min (zařízení Evactron Model 25 od společnosti XEI Scientific [105]). Následně byly do komory mikroskopu vloženy vzorky z monokrystalického křemíku s krystalografickou orientací (100) a typu N (dotování fosforem). Tyto vzorky s nativní vrstvou SiO_2 o tloušťce do 2 nm a obdélníkového tvaru s rozměry $7 \times 15 \text{ mm}^2$ byly před použitím zbaveny povrchových nečistot pomocí postupného ponoření do acetonu, izopropylalkoholu a demineralizované vody za několikaminutového působení ultrazvuku (vložení kádinky s kapalinou a vzorkem do ultrazvukové lázně). 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 (zařízení NT-MDT NTegra [106]). Topografická data byla zpracována pomocí programu Gwyddion [107].

7.1.1 Depozice Pt

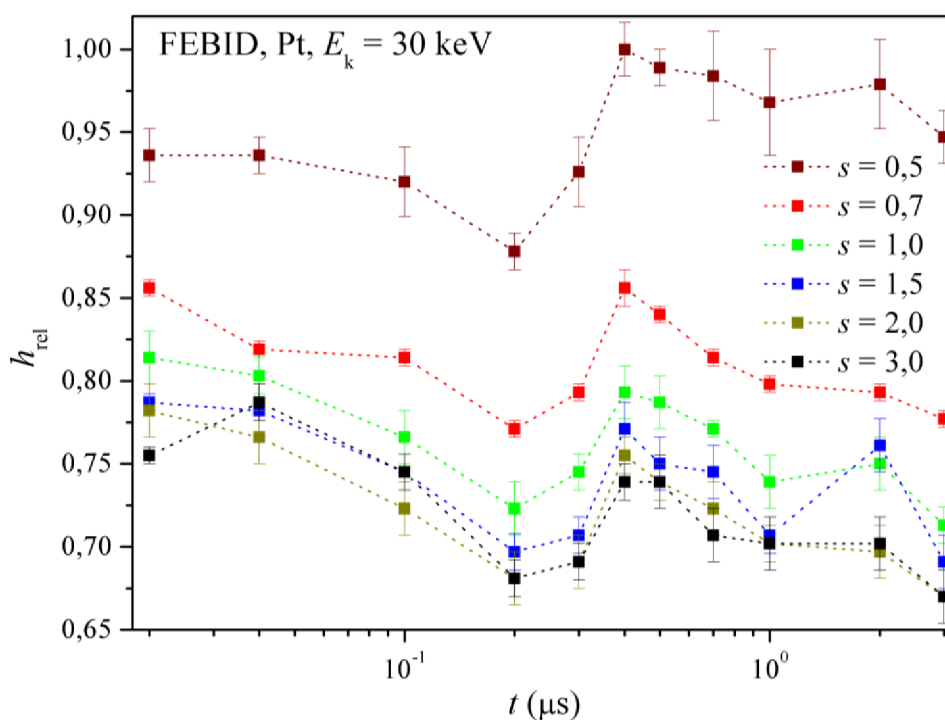
Naměřené závislosti relativní výšky depozitu $h_{\text{rel}}(t)$ pro případ depozice platiny při použití primárních elektronů s kinetickou energií $E_k = 10 \text{ keV}$ jsou uvedeny v obrázku 7.1 a pro 30 keV v obrázku 7.2. Veškeré hodnoty relativní výšky depozitů jsou vztaženy k nejvyšší výšce depozitu h_D , která je rovna $(43,5 \pm 0,6) \text{ nm}$ pro 10 keV a $(18,8 \pm 0,3) \text{ nm}$ pro 30 keV . Těmto hodnotám pak odpovídají dle vztahu

$$R_D = h_D/eD \quad (7.1)$$

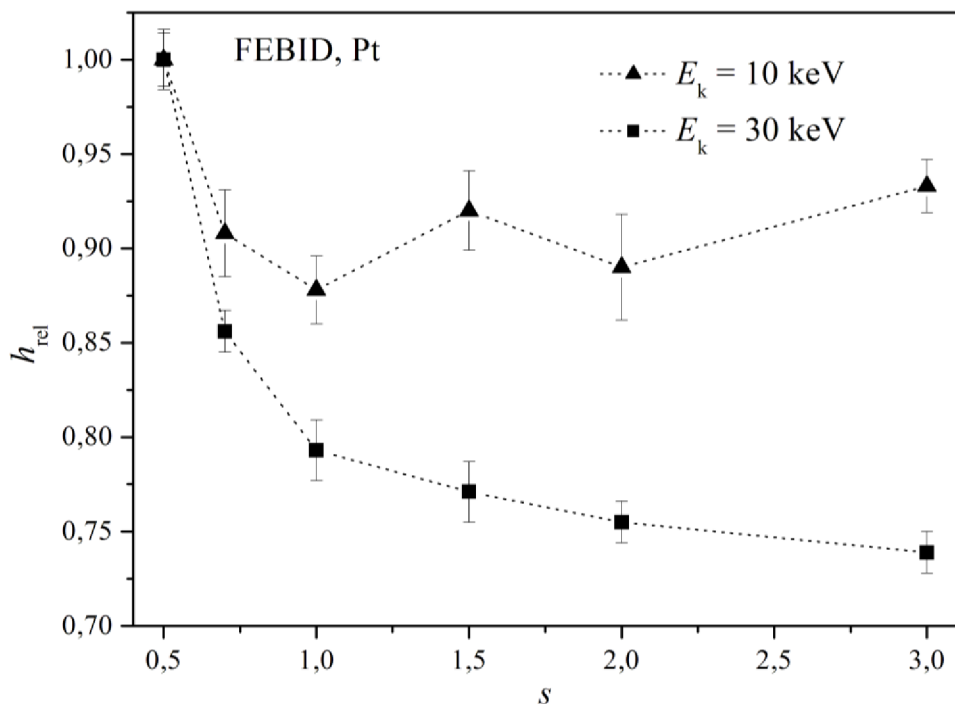
depoziční rychlosti $R_D = (4,35 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ (10 keV) a $R_D = (1,88 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ (30 keV). V obrázku 7.3 jsou uvedeny závislosti relativní výšky platinového depozitu na rozteči s pro obě použité 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 7.21 v podkapitole 7.4). Z uvedeného grafu je zřejmé, že rychlost depozice je nejvyšší pro nejmenší použitou hodnotu rozteče $s = 0,5 \text{ s}$ příslušnou rychlostí depozice $R_D = (4,35 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro kinetickou 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.



Obrázek 7.1: Závislosti relativní výšky platinového depositu (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; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depositu ($43,5 \pm 0,6$) nm.



Obrázek 7.2: Grafické závislosti relativní výšky platinového depositu na prodlevě svazku v bodě pro hodnoty rozteče od 0,5 do 3 a kinetickou energii elektronů ve svazku 30 keV; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depositu ($18,8 \pm 0,3$) nm.

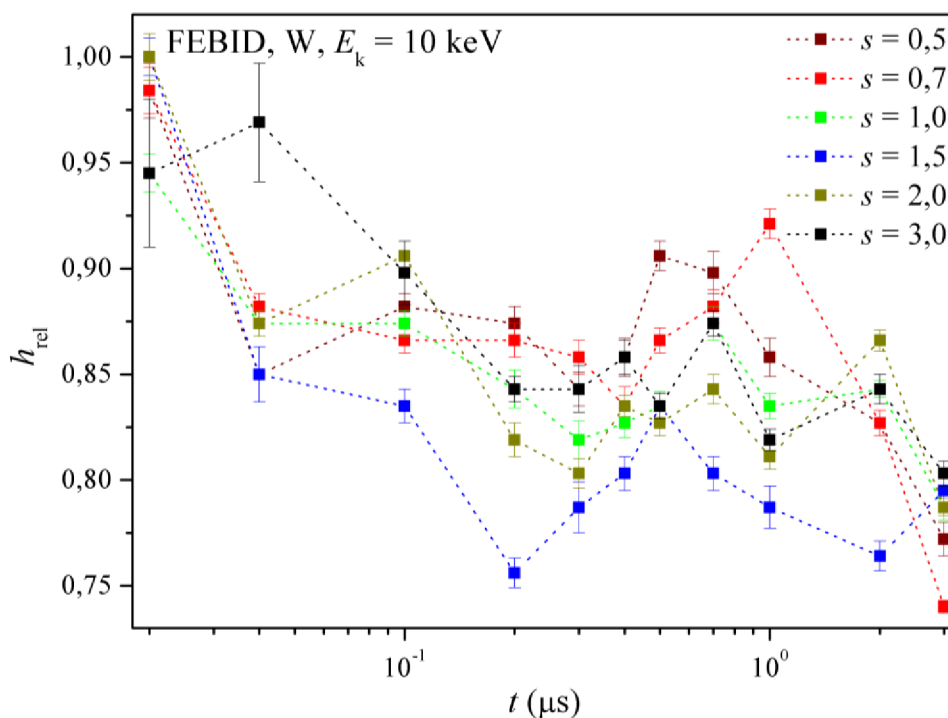


Obrázek 7.3: Závislosti relativní výšky platinového depozitu na rozteči s pro hodnotu prodlevy svazku v bodě $0,4 \mu\text{s}$ a kinetickou energii elektronů 10 keV, 30 keV; hodnota $h_{rel} = 1$ náleží výšce depozitu $(43,5 \pm 0,6)$ nm (pro nižší energii elektronů) a $(18,8 \pm 0,3)$ nm.

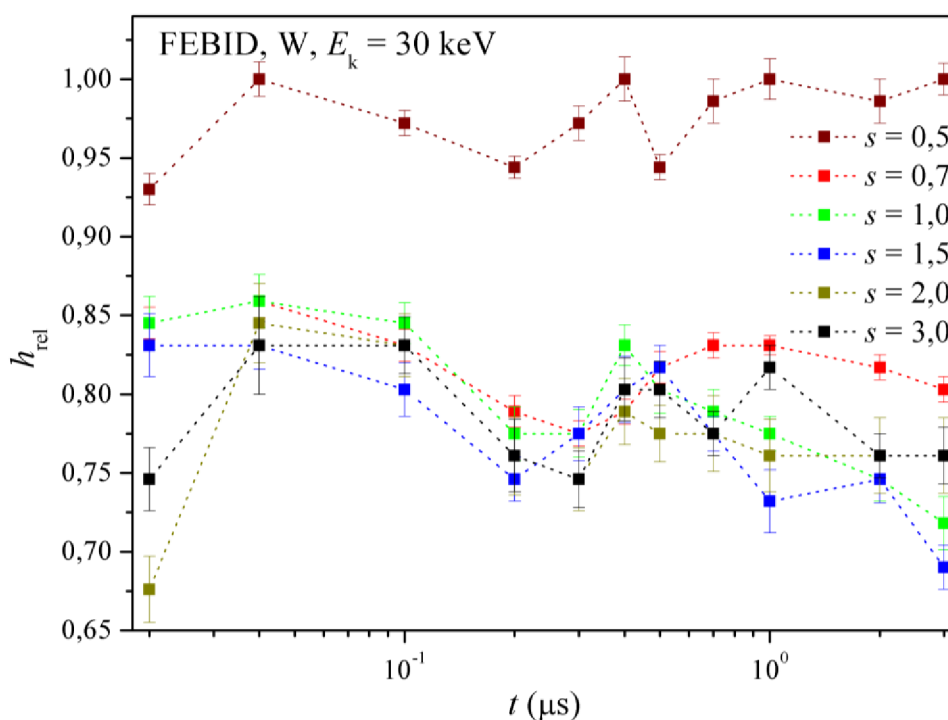
7.1.2 Depozice W

Průběh experimentu, včetně expozičních podmínek, byl stejný jako v případě depozice platiny. Závislosti $h_{rel}(t)$ pro kinetickou energii elektronů 10 keV, resp. 30 keV jsou znázorněny v obrázku 7.4, resp. 7.5 a náleží jim maximální hodnoty výšky depozitu $(12,7 \pm 0,1)$ nm, resp. $(7,1 \pm 0,1)$ nm. Těmto hodnotám h_D pak přísluší depoziční rychlosti $R_D = (1,27 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$, resp. $R_D = (0,71 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$.

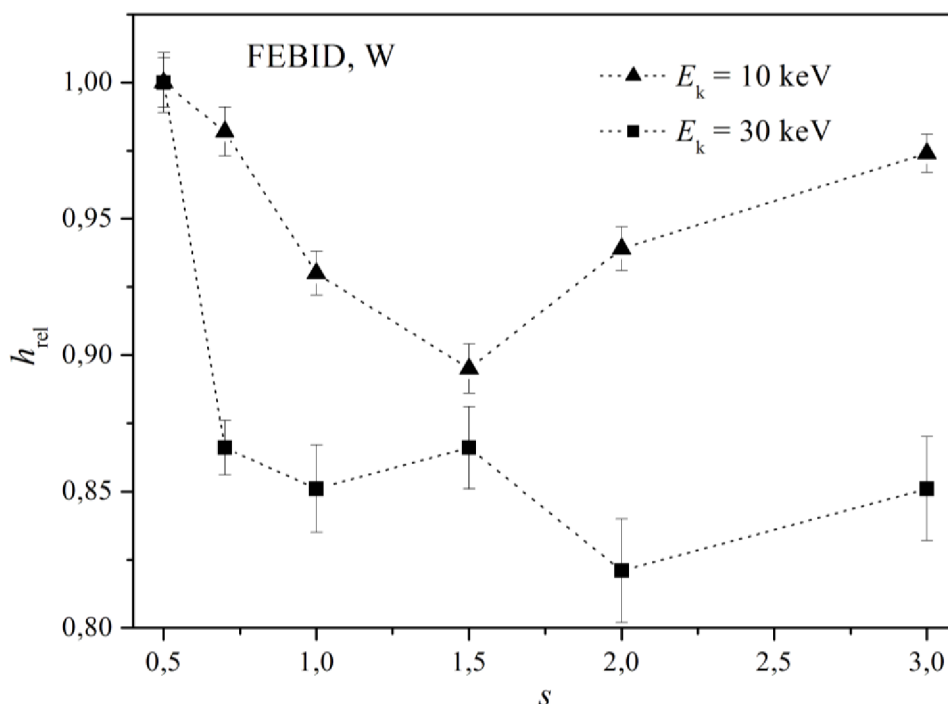
Obdobně jako pro depozici platiny jsou v obrázku 7.6 zobrazeny závislosti relativní výšky wolframového depozitu na rozteči s pro obě použité energie elektronů ve svazku. Data náleží prodlevám svazku $t = 0,7 \mu\text{s}$ (pro $E_k = 10$ keV) a $t = 0,5 \mu\text{s}$ (pro $E_k = 30$ keV), pro které je opět vykazována nejvyšší rychlost depozice při zachování homogenní výšky depozitu na celé jeho ploše. Pro rozteč $s = 0,5$ je opět vykazována nejvyšší rychlost depozice ($R_D = (1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ 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) a opět lze z průběhu závislosti $h_{rel}(s)$ usoudit, že by pro nižší hodnoty rozteče byla rychlost depozice ještě vyšší.



Obrázek 7.4: Grafické závislosti relativní výšky wolframového depositu (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; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depositu ($12,7 \pm 0,1$) nm.



Obrázek 7.5: Závislosti relativní výšky wolframového depositu v závislosti na prodlevě svazku v bodě pro hodnoty rozteče od 0,5 do 3 a kinetickou energii elektronů ve svazku 30 keV; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depositu ($7,1 \pm 0,1$) nm.

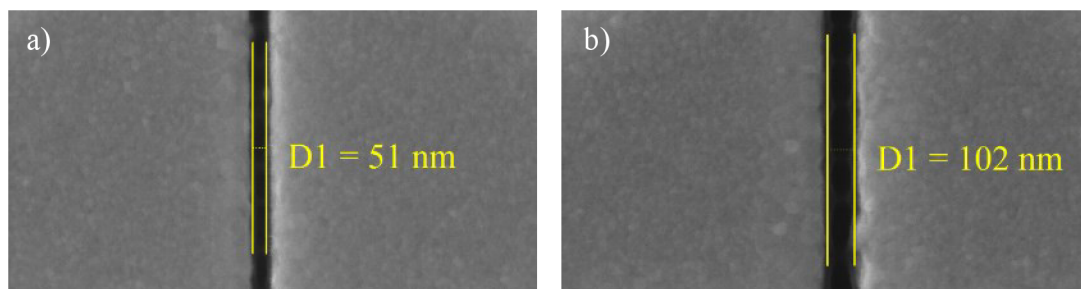


Obrázek 7.6: Grafické závislosti relativní výšky wolframového depositu na rozteči pro hodnotu prodlevy svazku $0,7 \mu\text{s}$ pro kinetickou energii elektronů 10 keV a $0,5 \mu\text{s}$ pro 30 keV ; hodnota $h_{rel} = 1$ náleží výšce depositu $(11,4 \pm 0,1) \text{ nm}$ pro kinetickou energii elektronů 10 keV a $(6,7 \pm 0,1) \text{ nm}$ pro 30 keV .

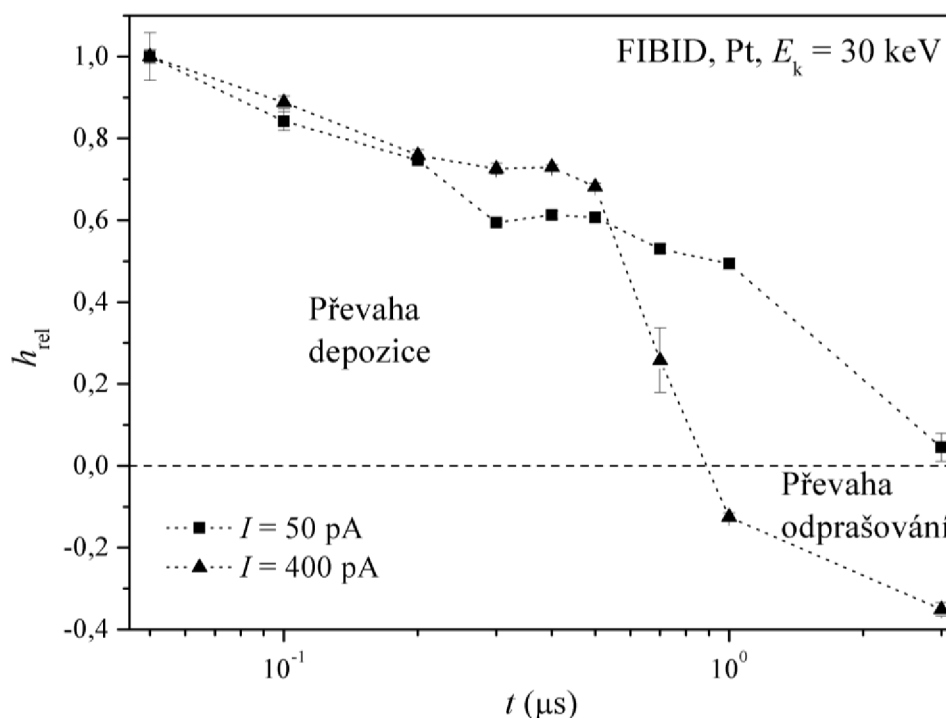
7.2 Optimalizace procesu FIBID

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 prekurzory 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 hodnotu rozteče, konkrétně $s = 1$. Přitom testovací struktury byly vytvořeny pomocí dvou různých proudů iontů ve svazku, 50 pA a 400 pA . Jejich tvar byl čtvercový s velikostí hrany $3 \mu\text{m}$ pro menší iontový proud, resp. $5 \mu\text{m}$ pro vyšší. Dávka byla nastavena na $1 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$, čemuž odpovídá $6,24 \cdot 10^9$ iontů/ μm^2 . Protože rozlišení použitého zařízení FIB je ve srovnání s rastrovacím elektronovým mikroskopem mnohem citelněji závislé na kinetické energii iontů ve svazku (při zachování stejné hodnoty I), tak E_k byla nastavena pouze na maximální hodnotu, tedy 30 keV . Velikosti stopy pro uvedenou energii a proudy byly určeny experimentálně pomocí odprašování několik desítek nanometrů tlusté vrstvy zlata na křemíkovém substrátu. Předlohou byla linie (viz obrázek 7.7), z jejíž šířky byla přibližně odhadnuta velikost stopy, konkrétně 50 nm pro iontový proud 50 pA a 100 nm pro 400 pA .



Obrázek 7.7: Určení přibližné velikosti průměru stopy iontového svazku pro proudy a) 50 pA a b) 400 pA vytvořením struktury ve tvaru linie do tenké vrstvy zlata na křemíku

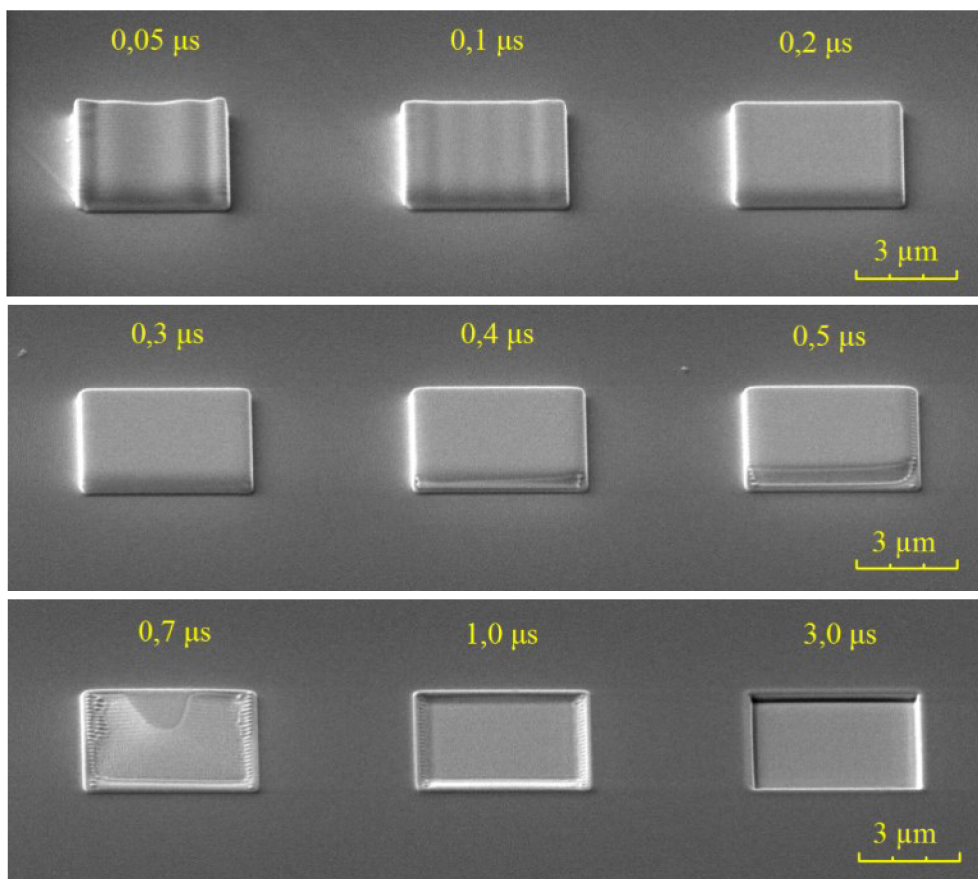


Obrázek 7.8: Závislosti relativní výšky platinového depositu (metoda AFM), resp. hloubky odprašení na prodlevě svazku v bodě t pro hodnotu rozteče $s = 1$ a iontové proudy 50 pA a 400 pA; hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ náleží výšce depositu (909 ± 53) nm pro menší uvedený proud, resp. (519 ± 9) nm pro vyšší.

Z naměřené závislosti $h_{\text{rel}}(t)$ (metoda AFM) a zhodnocení kvality depositu 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 depositů, vlastnosti iontového svazku a dávka byly shodné jako v případě určování závislosti $h_{\text{rel}}(t)$.

7.2.1 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 7.8, vykazují klesající

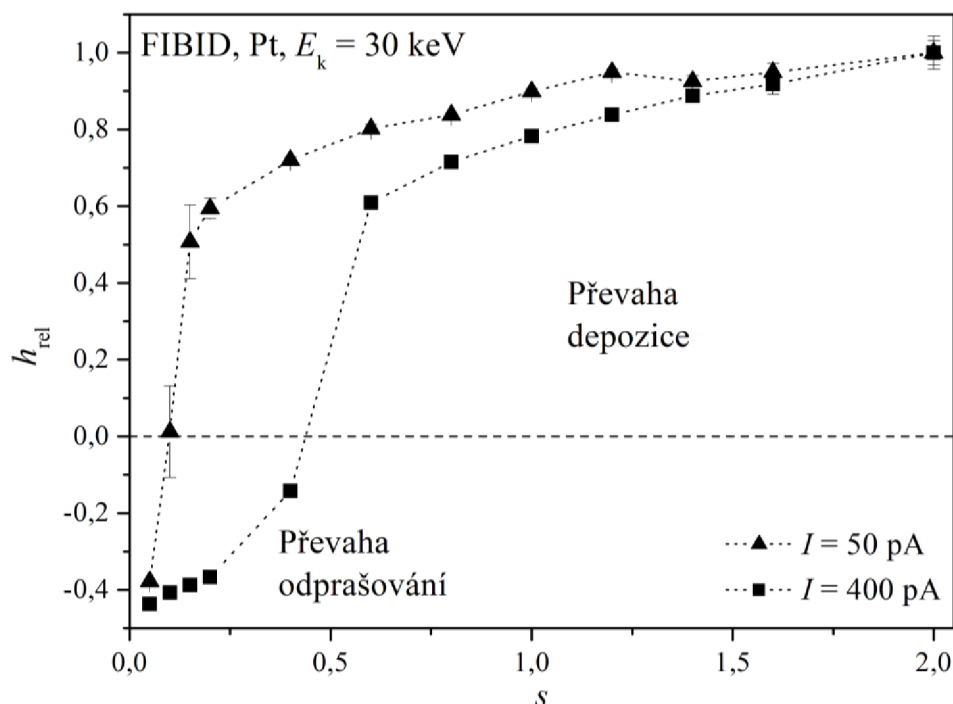


Obrázek 7.9: Zobrazení (SEM) vlivu nastavení hodnoty prodlevy svazku v bodě (viz popisek) na výšku platinových struktur vytvořených metodou FIBID při použití iontového proudu 400 pA

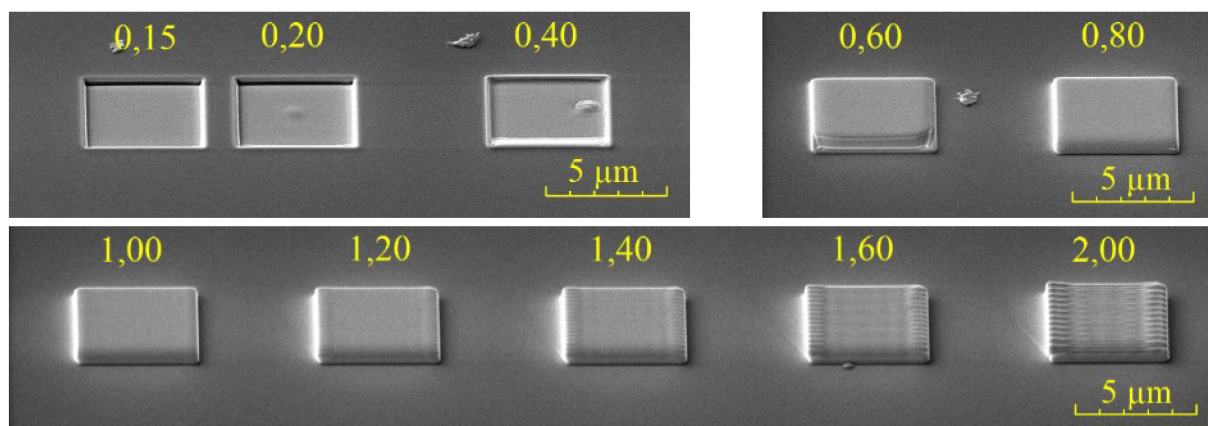
tendenci ve směru rostoucí hodnoty t . Kladné hodnoty h_{rel} značí, že výtěžek depozice převahuje nad výtěžkem odprašování. Naopak pro záporné dochází k odprašování povrchových vrstev substrátu. Rovnováha mezi oběma ději se nachází přibližně v bodě $t = 3,4 \mu\text{s}$ pro iontový proud 50 pA a $t = 0,9 \mu\text{s}$ pro 400 pA. Hodnota $h_{\text{rel}} = 1$ přísluší výšce depozitu $(909 \pm 53) \text{ nm}$ pro menší proud, resp. $(519 \pm 9) \text{ nm}$ pro větší, čemuž odpovídají depoziční rychlosti $R_D = (0,91 \pm 0,05) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $R_D = (0,52 \pm 0,01) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$. Depozicí vytvořené struktury jsou zobrazeny v obrázku 7.9.

V obrázku 7.10 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 $0,2 \mu\text{s}$, neboť pro tuto hodnotu je rychlost depozice při zachování rovného povrchu depozitu nejvyšší (viz horní část obrázku 7.9).

Z naměřené závislosti $h_{\text{rel}}(s)$ a tvarové kvality depozitu (viz obrázek 7.11) je patrné, že nejvhodnější nastavení expozice je pro iontové proudy 50 pA a 400 pA a energii iontů 30 keV zastoupeno prodlevou svazku v bodě $0,2 \mu\text{s}$, roztečí 1 a těmto hodnotám příslušnou rychlostí depozice $R_D = (0,59 \pm 0,01) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro nižší a $R_D = (0,47 \pm 0,01) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro vyšší hodnotu iontového proudu. Pro vyšší hodnot s je již pozorovatelný průběh chodu svazku při vykreslování expoziční předlohy.



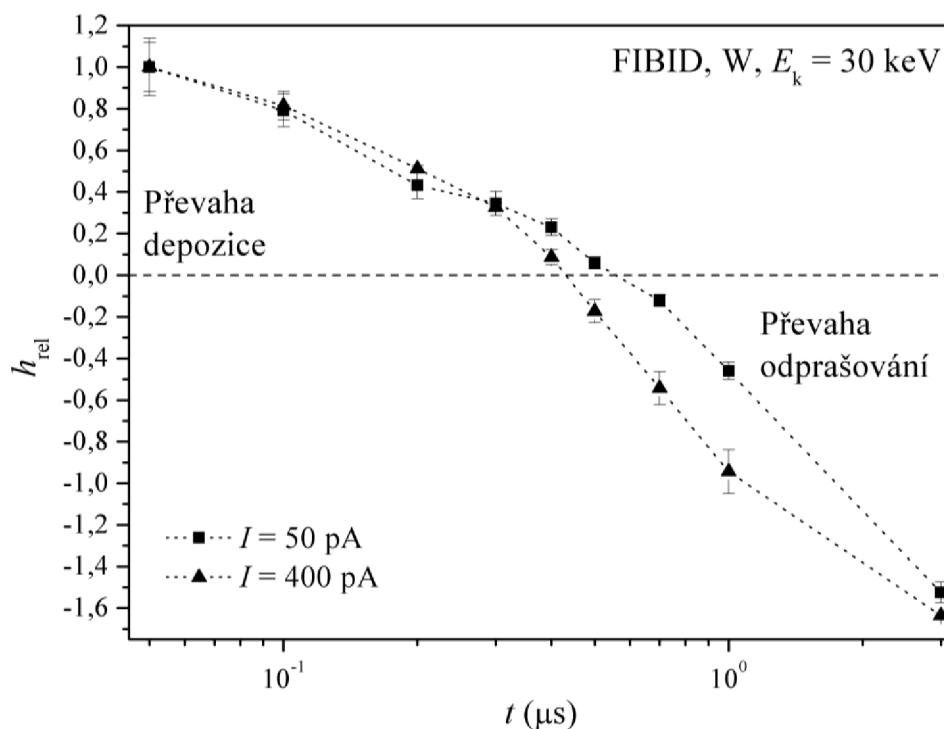
Obrázek 7.10: Grafické závislosti relativní výšky platiny depozitu resp. hloubky odprašení na rozteči s pro hodnotu prodlevy svazku v bodě $0,2 \mu\text{s}$ a iontové proudy 50 pA a 400 pA ; hodnota $h_{rel} = 1$ náleží výšce depozitu $(653 \pm 20) \text{ nm}$ pro menší proud, resp. $(599 \pm 26) \text{ nm}$ pro vyšší.



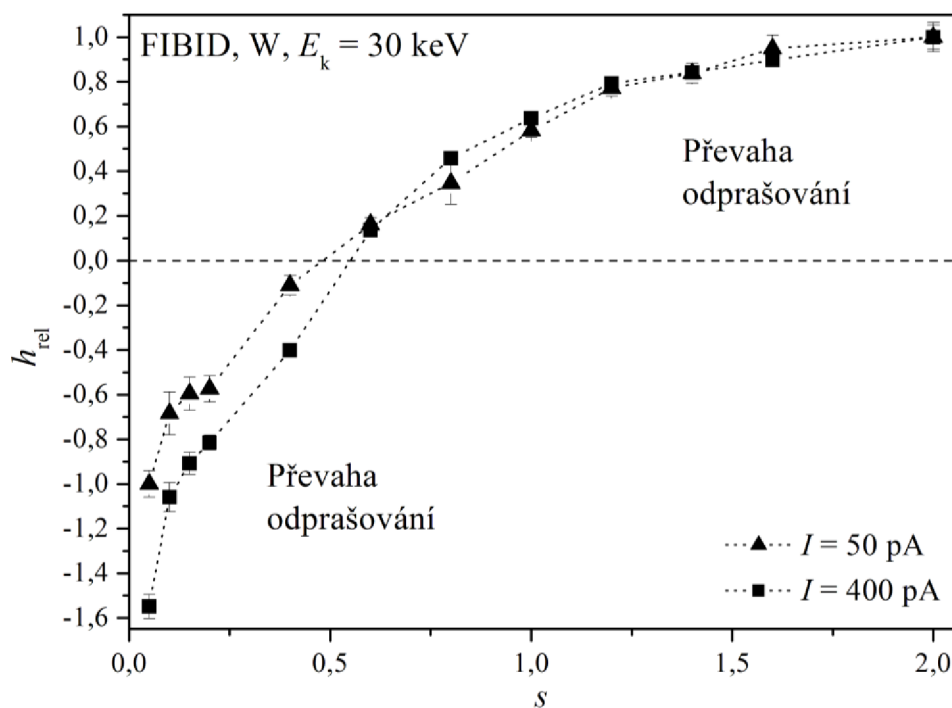
Obrázek 7.11: Zobrazení (SEM) vlivu nastavení hodnoty rozteče (viz popisek) na výšku Pt struktur připravených metodou FIBID za použití iontového proudu 400 pA

7.2.2 Depozice W

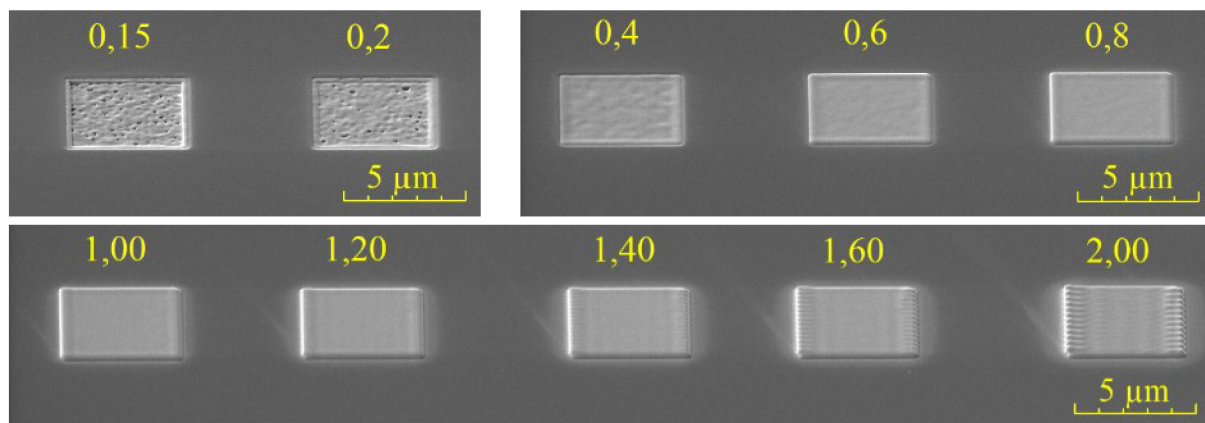
Experiment probíhal shodným způsobem jako v případě depozice platiny. Naměřené závislosti $h_{rel}(t)$ (metoda AFM) pro obě použité hodnoty iontového proudu jsou uvedeny v obrázku 7.12. Rovnováha mezi depozicí a odprašováním se nachází přibližně pro prodlevu $t = 0,6 \mu\text{s}$ pro iontový proud 50 pA a $t = 0,4 \mu\text{s}$ pro 400 pA . Hodnota $h_{rel} = 1$ přísluší výšce depozitu $(139 \pm 19) \text{ nm}$ pro menší proud, resp. $(162 \pm 19) \text{ nm}$ pro větší, čemuž odpovídají depoziční rychlosti $R_D = (0,14 \pm 0,02) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ a $R_D = (0,16 \pm 0,02) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$.



Obrázek 7.12: Závislosti relativní výšky wolframového depozitu, resp. hloubky odprašení na prodlevě svazku v bodě t pro hodnotu rozteče $s = 1$ a iontové proudy 50 pA a 400 pA; hodnota $h_{rel} = 1$ náleží výšce depozitu (139 ± 19) nm pro menší uvedený proud, resp. (162 ± 19) nm pro vyšší.



Obrázek 7.13: Grafické závislosti relativní výšky wolframového depozitu resp. hloubky odprašení na rozteči pro hodnotu prodlevy svazku v bodě $0,2 \mu s$ a iontové proudy 50 pA a 400 pA; hodnota $h_{rel} = 1$ náleží výšce depozitu (136 ± 9) nm pro menší proud, resp. (184 ± 10) nm pro vyšší.



Obrázek 7.14: Znázornění (SEM) vlivu hodnoty rozteče (viz popisek) na výšku wolframových struktur připravených metodou FEBID za použití iontového proudu 400 pA

Tvary struktur jsou pro jednotlivé hodnoty prodlevy svazku v bodě podobné jako u depozice platiny, proto závislost $h_{\text{rel}}(s)$, zobrazená v obrázku 7.13, byla určována opět pro $t = 0,2 \mu\text{s}$. Z obrázku 7.14, v němž jsou uvedeny wolframové depozity náležící jednotlivým hodnotám rozteče, je zřejmá vhodná kvalita povrchu a rychlosti růstu depozitu ($R_D = (0,079 \pm 0,004) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro nižší a $R_D = (0,117 \pm 0,002) \mu\text{m}^3\text{nA}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro vyšší hodnotu iontového proudu) pro $s = 1$.

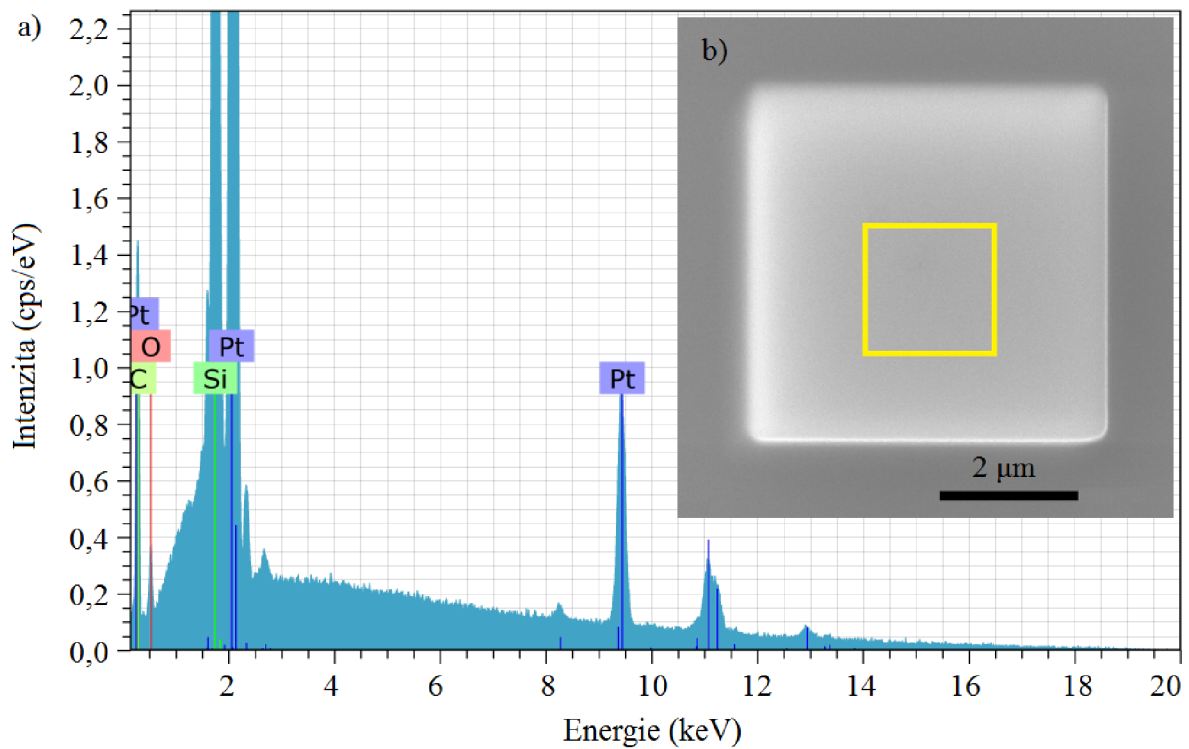
7.3 Prvková analýza depozitů

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 FEBID i přítomnost gallia. Určení složení depozitu bylo provedeno metodou EDX za použití analyzátoru typu Quantax od společnosti Bruker [108], kterým byl mikroskop také vybaven.

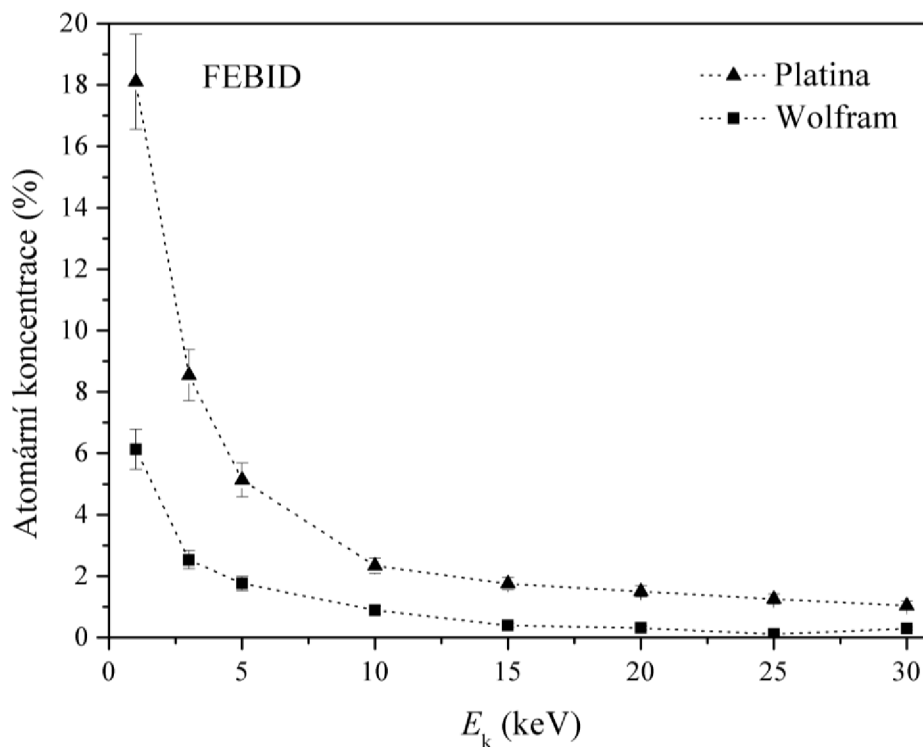
7.3.1 Složení depozitu vytvořeného metodou FEBID

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 $5 \mu\text{m}$ za použití dávky elektronů $25 \text{nC}/\mu\text{m}^2$, 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: $0,4 \mu\text{s}$ pro Pt a $0,5 \mu\text{s}$ pro W. Při analýze byla použita energie primárních elektronů 20 keV, neboť hlavní energiové píky pro platinu a wolfram v charakteristickém rentgenovém spektru se nacházejí jak v blízkosti hodnoty 2 keV, tak i 10 keV (příklad spektra je uveden v obrázku 7.15). Použití takové energie však pro nepříliš vysokou výšku depozitu způsobilo výskyt energiových píků i pro křemík. Proto bylo nutné koncentraci C, O a Pt, resp. W přepočítat do 100% podílu. 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.

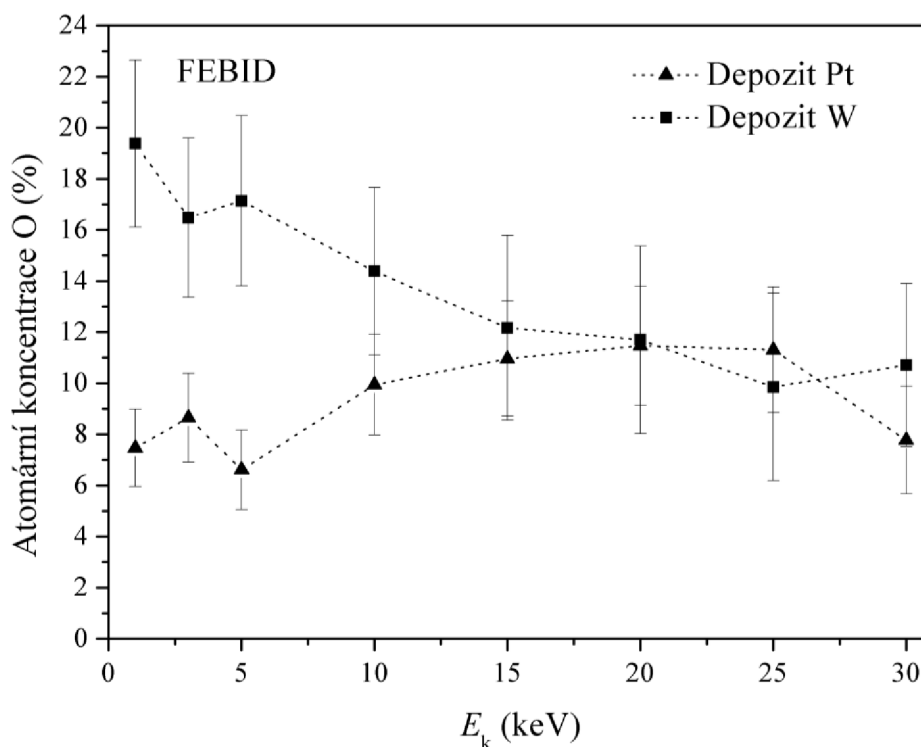
Ze závislosti koncentrace Pt a W na kinetické energii primárních elektronů E_k (viz obrázek 7.16) je zřejmý zprvu mírný a posléze prudký nárůst této koncentrace směrem



Obrázek 7.15: Příklad EDX spektra a) získaného analýzou platinové struktury deponované za použití elektronů s kinetickou energií 1 keV, která je zobrazena v části b) pomocí SEM. Analyzovaná oblast je ohraničena žlutou barvou.



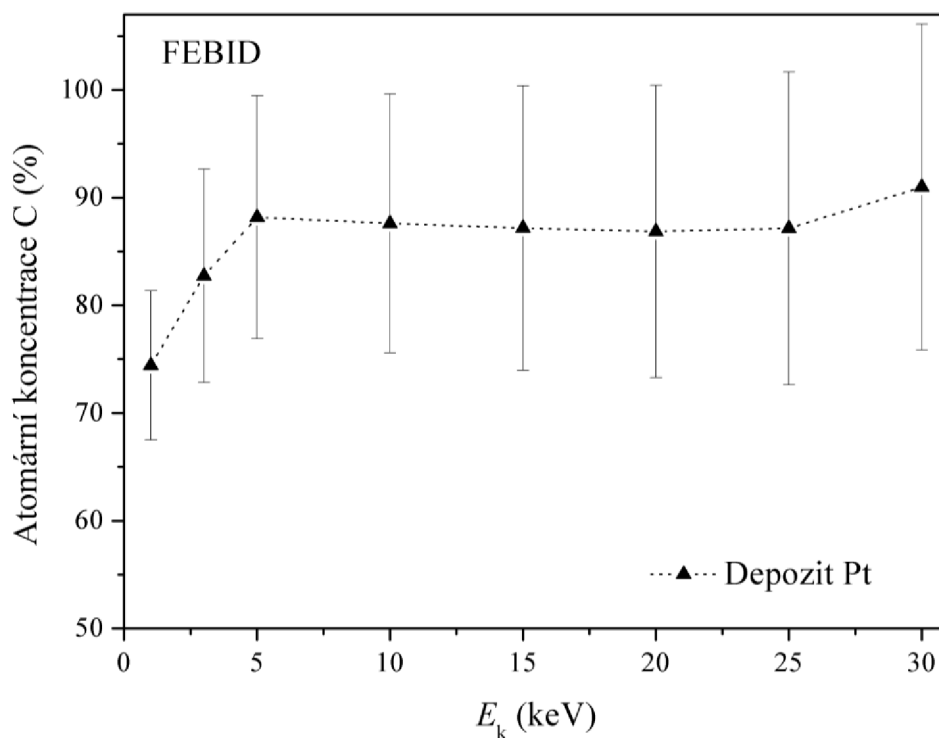
Obrázek 7.16: Závislost atomární koncentrace platiny, resp. wolframu (metoda EDX) v depozitu na energii primárních elektronů použitých pro depozici



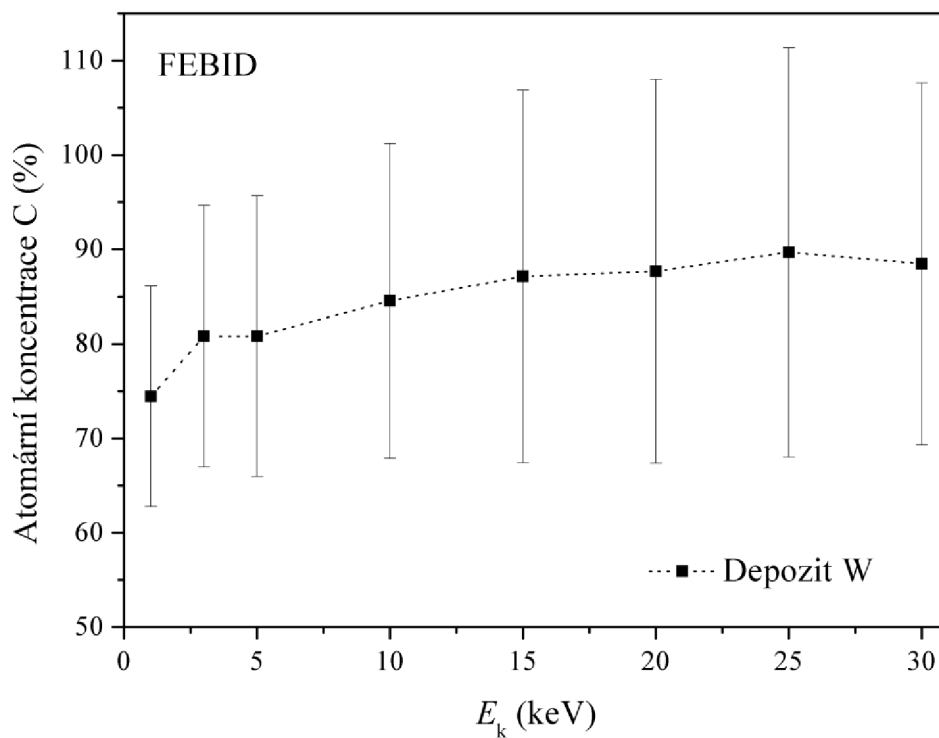
Obrázek 7.17: Závislosti atomárních koncentrací kyslíku v depozitu na energii primárních elektronů použitých pro depozici

k nižším hodnotám E_k (až přibližně dvacetinásobně pro 1 keV ve srovnání s 30 keV). V případě koncentrace kyslíku (viz obrázek 7.17) je nutné pro vyšší hodnoty E_k brát v úvahu také mírný vliv přítomného nativního oxidu na povrchu křemíku. Průběhy koncentrací uhlíku jsou uvedeny v obrázků 7.18 a 7.19.

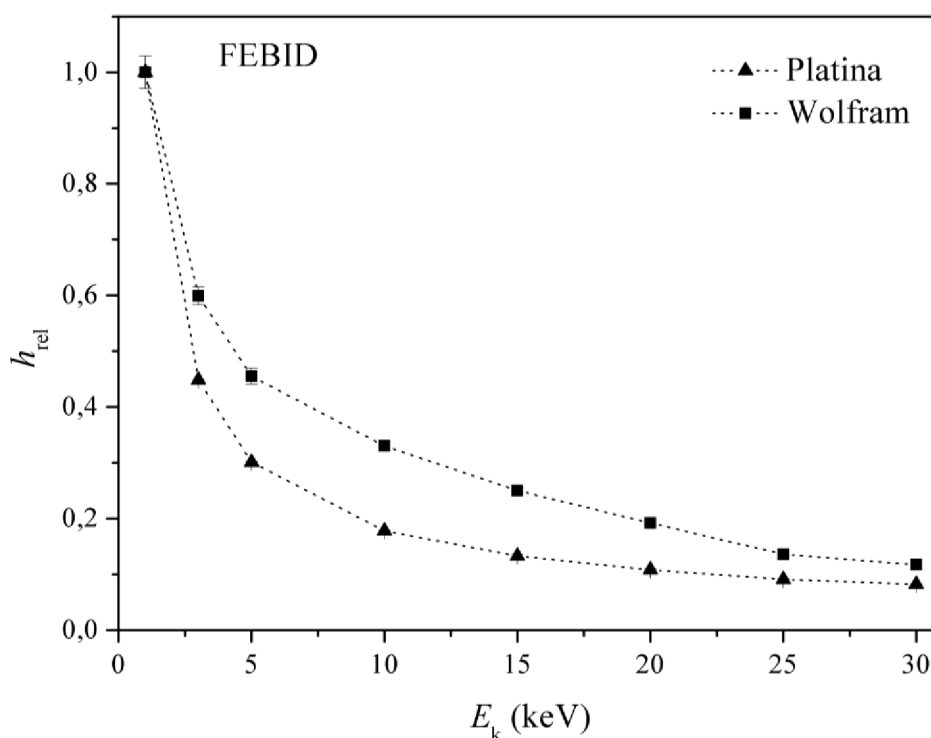
Kromě chemického složení byla zároveň studována i výška depozitu (metoda AFM) v závislosti na energii primárních elektronů (viz obrázek 7.20), kde hodnotě $h_{rel} = 1$ přísluší výška (718 ± 4) nm pro Pt a (119 ± 3) nm pro W. Z naměřených závislostí je patrné, že rychlost depozice je o řád vyšší pro energii 1 keV oproti 30 keV a má podobný průběh pro oba typy prekurzoru.



Obrázek 7.18: Závislost atomární koncentrace uhlíku v depozitu platiny na energii primárních elektronů použitých pro depozici



Obrázek 7.19: Závislost atomární koncentrace uhlíku v depozitu wolframu na energii primárních elektronů použitých pro depozici



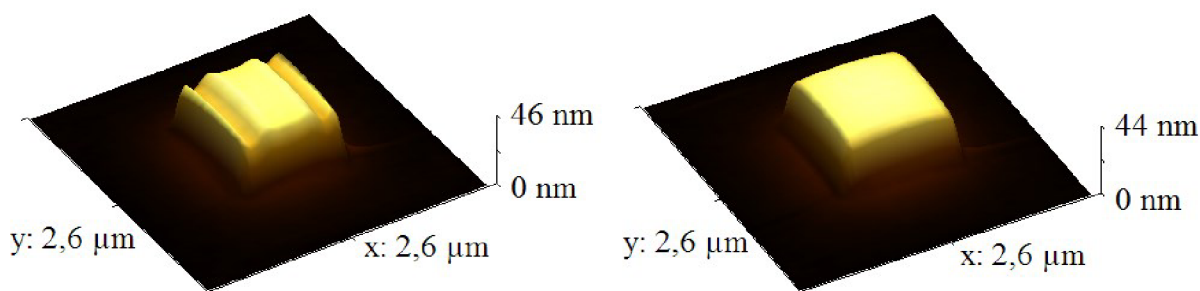
Obrázek 7.20: Závislost relativní výšky depozitu (metoda AFM) na kinetické energii primárních elektronů; hodnotě $h_{rel} = 1$ náleží výška depozitu (718 ± 4) nm pro Pt a (119 ± 3) nm pro W.

Tabulka 7.1: 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	$40,1 \pm 1,0$	$36,6 \pm 6,0$	$2,5 \pm 0,8$	$20,8 \pm 0,6$

7.3.2 Složení depozitu vytvořeného pomocí metody FEBID

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 7.1) je oproti



Obrázek 7.21: Zobrazení topografie (AFM) platinového depozitu ve tvaru čtverce o hraně 1 μm vytvořeného metodou FEBID za použití prodlevy svazku v bodě 0,02 μs (vlevo) a 0,4 μs (vpravo), energie elektronů $E_k = 10$ keV a rozteče $s = 0,5$; způsob vykreslování struktury byl nastaven „cik-cak“ s obraty chodu při levém a pravém okraji.

metodě FEBID zřejmá podstatně vyšší čistota depozitu, avšak s přítomností nezanedbatelného množství atomů gallia.

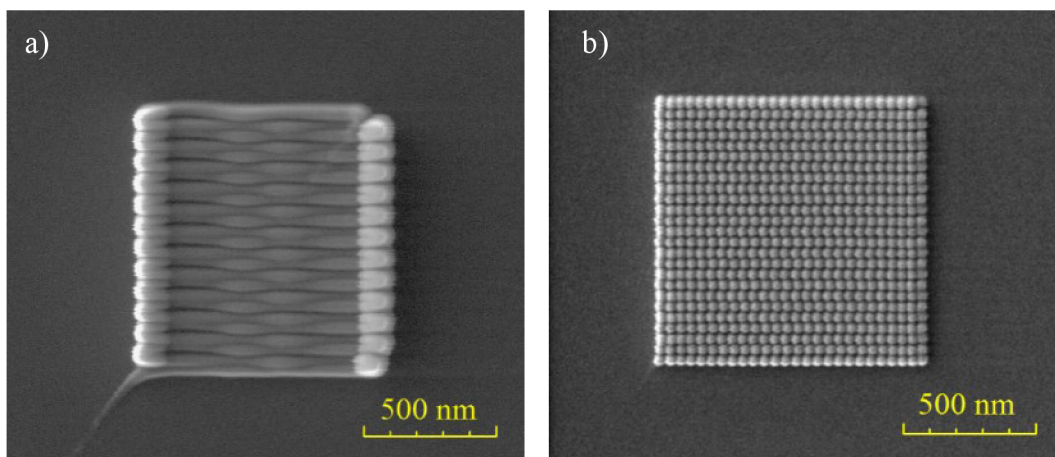
7.4 Studium kvality a okolí deponovaných struktur

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). V této podkapitole je popsán vliv nevhodného nastavení jednotlivých expozičních parametrů na vlastnosti depozitu.

Příliš nízká hodnota prodlevy svazku v bodě v kombinaci se způsobem přeběhu svazku při jejím vykreslování „cik-cak“ mělo během experimentů popsaných v podkapitolách 7.1.1 a 7.1.2 za následek výškovou nehomogenitu deponovaného materiálu v krajních částech depozitu (viz obrázek 7.21). Tento defekt se již neobjevoval pro hodnoty vyšší nebo rovné $t = 0,1$ μs u metody FEBID a $t = 0,2$ μs 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 depozice indukované fokusovaným elektronovým svazkem lze přibližně do hodnoty 3, která byla použita v předchozích experimentech jako maximální, považovat povrch struktury stále za dostatečně rovný, avšak při vyšších hodnotách začne být zřejmý průběh chodu svazku a poloha jednotlivých pixelů předlohy (viz obrázek 7.22a). Pokud je navíc nastavena hodnota prodlevy svazku v bodě v jednotkách μs, pak deponovaná struktura je rozložena do nanopířků v polohách pixelů předlohy (viz obrázek 7.22b). U metody FIBID je tento jev pozorovatelný v obrázku 7.11 a 7.14.

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

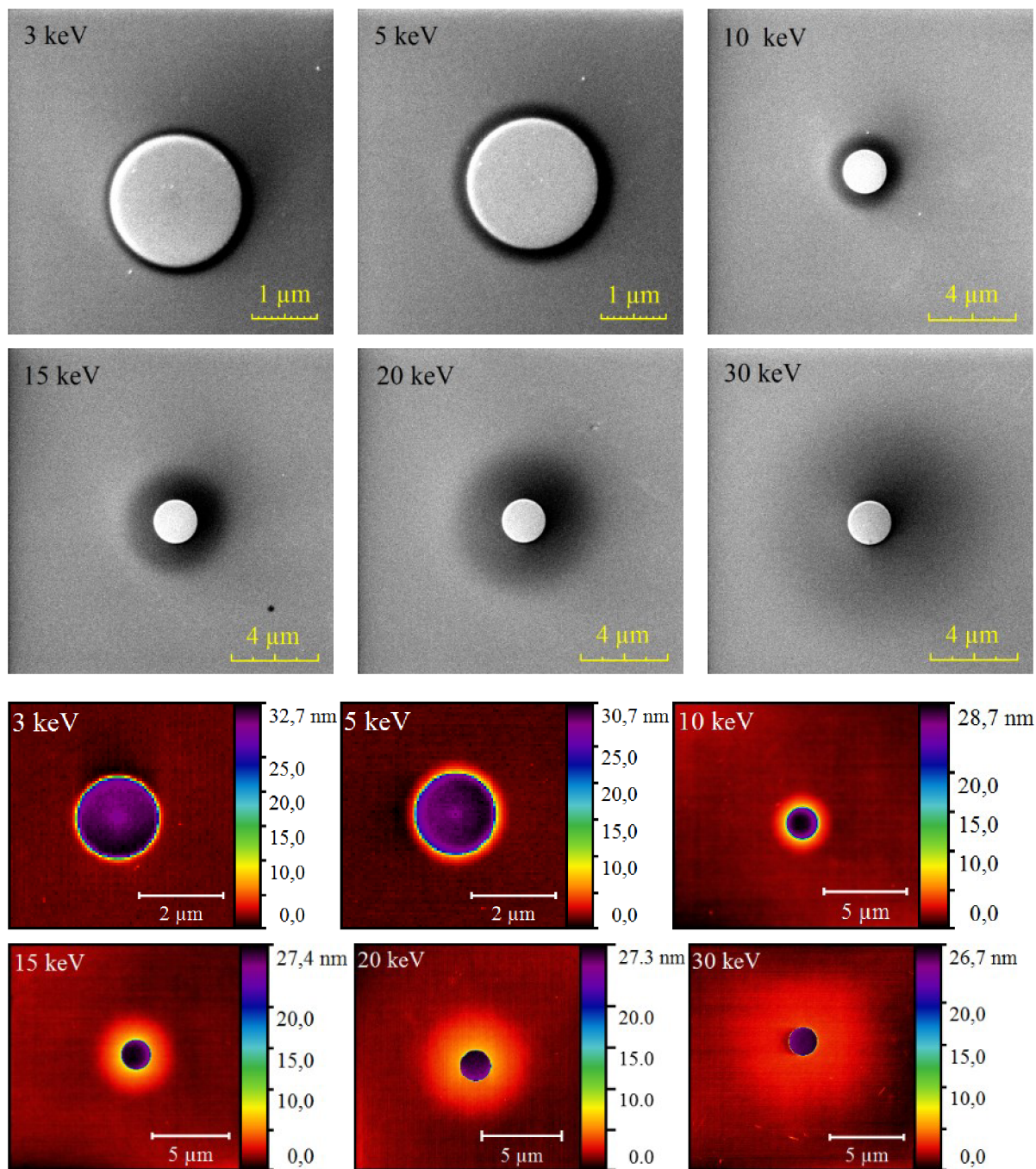


Obrázek 7.22: Zobrazení (SEM) vlivu nastavení příliš vysoké hodnoty ($s=10$) rozteče na topografii depozicí vytvořené platinové struktury při použití prodlevy svazku v bodě a) $0,1 \mu\text{s}$ a b) $1 \mu\text{s}$; kinetická energie primárních elektronů při depozici byla nastavena na 30 keV , proud 400 pA a dávka $20 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$, tedy $12,5 \cdot 10^{10}$ elektronů/ μm^2 .

projevuje i u metody FIBID (viz obrázek 7.14), 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. Právě tyto dvě metody byly použity v rámci této práce pro případ depozice indukované fokusovaným elektronovým svazkem.

Na substrátu stejném jako v předchozích kapitolách byly nejprve depozicí indukovanou fokusovaným elektronovým svazkem vytvořeny platinové struktury ve tvaru kruhu (z důvodu rotační symetrie) o poloměru $1 \mu\text{m}$. Hodnota proudu, rozteče a prodlevy svazku v bodě byla nastavena ve všech případech stejná, a to 400 pA , $0,5 \mu\text{s}$ a $0,4 \mu\text{s}$. Dávky byly nastaveny tak, aby výška depozitu pro použité energie E_k od 3 keV do 30 keV byla pokaždé blízká pouze hodnotě 25 nm . Po určení topografie připravených struktur pomocí AFM následovalo jejich zobrazení pomocí SEM za použití detekce SE a energie primárních elektronů 3 keV (jas a kontrast je ve všech případech stejný). Výsledky zobrazené v obrázku 7.23 ukazují, jak daleko přibližně zasahuje vliv sekundární částice 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 7.23: 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 3 keV až 30 keV.

8 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 [109].

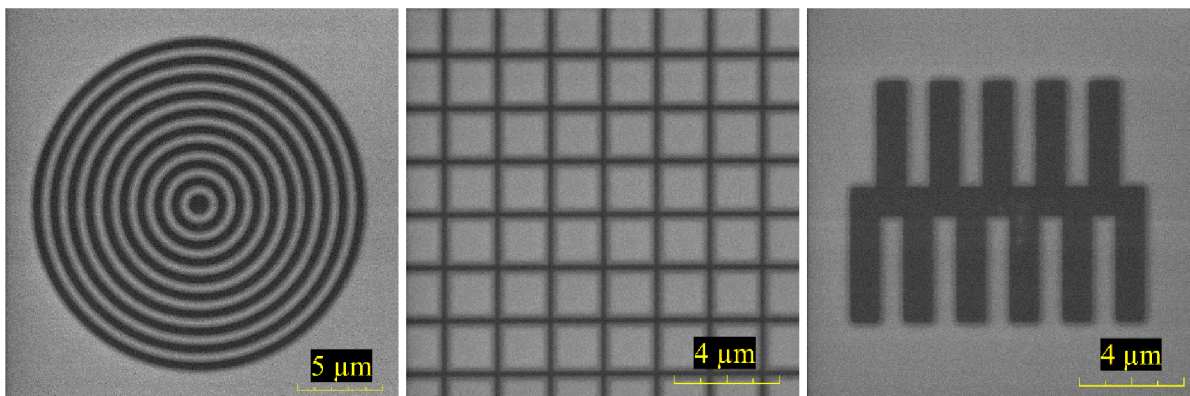
Provedení lokálního, tedy selektivního průběhu mokrého leptání je zajišťováno maskou, která se obvykle vytváří pomocí optické litografie. Avšak v rámci této práce byly leptací masky připravovány méně používanými metodami, které využívají expozici fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem.

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.

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 6.3). 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. Po tomto procesu bylo nutné provést odstranění povrchových nečistot pomocí postupného ponoření do acetonu, izopropylalkoholu a demineralizované vody za několikaminutového působení ultrazvukové lázně.



Obrázek 8.1: Výběr leptacích masek tvořených amorfizovaným křemíkem s implantovanými ionty gallia: zleva soustředné kružnice, čárová mřížka, hřebenovitá struktura

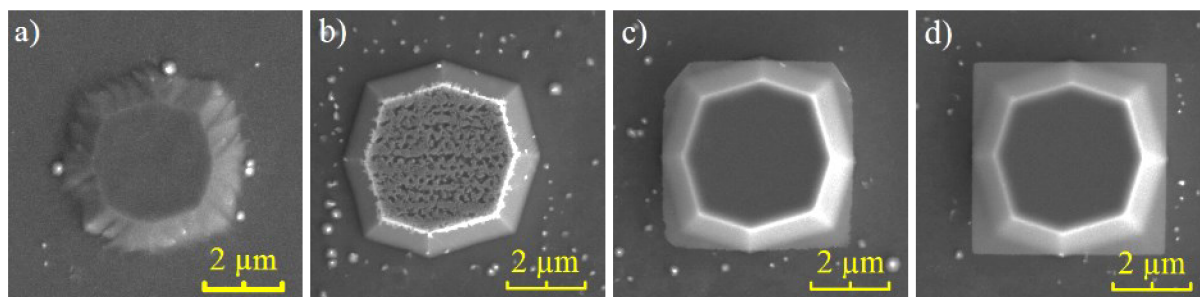
8.1 Metody přípravy leptací masky a jejich optimalizace

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.

8.1.1 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 [110, 111]. V obrázku 8.1 je metodou SEM zobrazena morfologie masek vybraných tvarů připravených 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 iontů. Pro získání její hodnoty byl proveden experiment, při němž byly na povrchu křemíkového substrátu vytvořeny různými iontovými dávkami exponované oblasti ve tvaru čtverce o hraně 5 μm. Přitom byly nastaveny různé energie iontů (10 keV, 20 keV a 30 keV) a proud iontů ve svazku pokaždé cca 200 pA. Leptání proběhlo po dobu 3 min, resp. 5 min při teplotě 50 °C ve vodném roztoku KOH s přídavkem a bez přídavku izopropylalkoholu (podrobněji v podkapitole 8.2). Příklad vlivu dávky na zachování masky během leptání je uveden v obrázku 8.2. Z obdržených výsledků (viz tabulka 8.1) je zřejmé, že pro vyšší energie iontů ve svazku je nutné pro udržení původního tvaru masky během leptání použít mírně vyšší dávku. Důvodem tohoto jevu je s energií se zvyšující tloušťka amorfizované vrstvy křemíku a tedy snižující se atomární koncentrace implantovaného gallia. Nižší odolnost masky pro vyšší dobu leptání je dáno omezenou hodnotou její selektivity (viz podkapitola 6.2.3).



Obrázek 8.2: Znázornění odolnosti iontovým svazkem exponované oblasti povrchu křemíku ve tvaru čtverce vůči chemickému působení vodného 30% roztoku KOH po dobu 5 min; použité dávky a) $1,1 \cdot 10^7$ iontů/ μm^2 , b) $1,6 \cdot 10^7$ iontů/ μm^2 , c) $2,1 \cdot 10^7$ iontů/ μm^2 a d) $2,6 \cdot 10^7$ iontů/ μm^2 náleží iontům s kinetickou energií 30 keV.

Tabulka 8.1: Hodnoty minimální dávky iontů pro přípravu leptací masky (viz šedé pole)

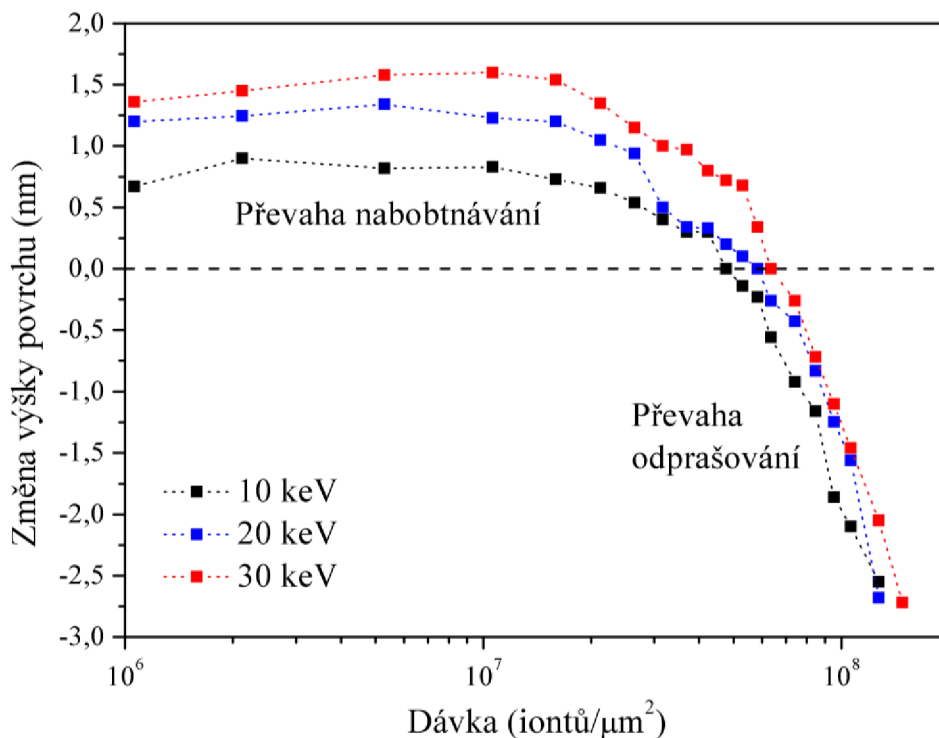
Dávka (10^7 iontů/ μm^2)		Energie iontů (keV)		
Roztok	Doba leptání (min)	10	20	30
KOH	3	1,1	1,6	1,6
	5	1,6	2,1	2,6
KOH + IPA	3	2,1	2,1	2,6
	5	2,6	2,6	2,6

U předešlého experimentu se kromě optimalizace dávky iontů určovala také změna výšky iontovým svazkem exponovaného povrchu křemíku vůči okolí vlivem nabobtnání, které bylo již popsáno v podkapitole 2.3, avšak jen pro energii iontů 30 keV a užší rozsah dávek. Topografie povrchu křemíku byla určena pomocí AFM v kontaktním módu, kdy, stejně tak jako i u dalších měření, bylo použito zařízení NT-MDT NTegra. Z výsledných závislostí změny výšky povrchu na iontové dávce, které jsou uvedeny v obrázku 8.3, je patrné, že při použití minimální dávky potřebné k leptání, je povrch navýšen nabobtnáním o (0,5–1,0) nm.

8.1.2 Vytvoření leptací masky pomocí EBL

Elektronová litografie, která je podrobněji popsána v kapitole 4, umožňuje vytvářet struktury libovolných tvarů. Výhodou této metody je kromě vysokého rozlišení v desítkách (až jednotkách) nanometrů také široký výběr materiálů, ze kterých lze vytvořit výsledné struktury po dokončení procesu lift-off. Pro účely selektivního mokrého leptání křemíku byly vytvořeny masky ze zlata, které vykazuje velmi vysokou hodnotu selektivity v případě použití hydroxidů jako leptadla.

Prvním krokem výroby zlaté masky elektronovou litografií bylo nanesení rezistu metodou odstředování v zařízení Laurell WS-400-6NPP [112]. Použitý rezist byl PMMA s molekulární váhou 495 rozpuštěný v anizolu s koncentrací 2 %. Před vlastním nanesením rezistu byl nejprve substrát zahřátý na teplotu 180 °C po dobu 30 minut, aby se eliminovala



Obrázek 8.3: Závislost změny výšky povrchu monokrystalického křemíku (100) na dávce dopadajících galliových iontů s kinetickou energií 10 keV, 20 keV a 30 keV

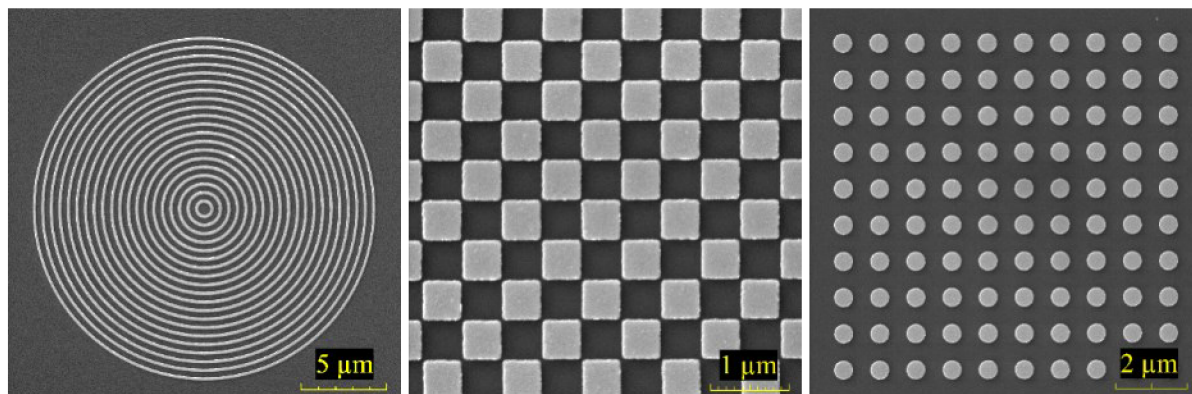
přítomnost vody na jeho povrchu. Následně bylo na substrát nanášeno 30 μl roztoku rezistu a spuštěno odstředování nejprve s počáteční rychlostí 500 otáček/min po dobu 5 s a až poté s frekvencí rotace 3000 otáček/min po dobu 45 s. V závěru byl rezist vypečen při teplotě 180 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 90 s. Výsledná tloušťka vrstvy PMMA činila přibližně 90 nm.

V dalším kroku byla provedena expozice rezistu 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 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, případně 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ byla určena pomocí dávkového testu. 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.

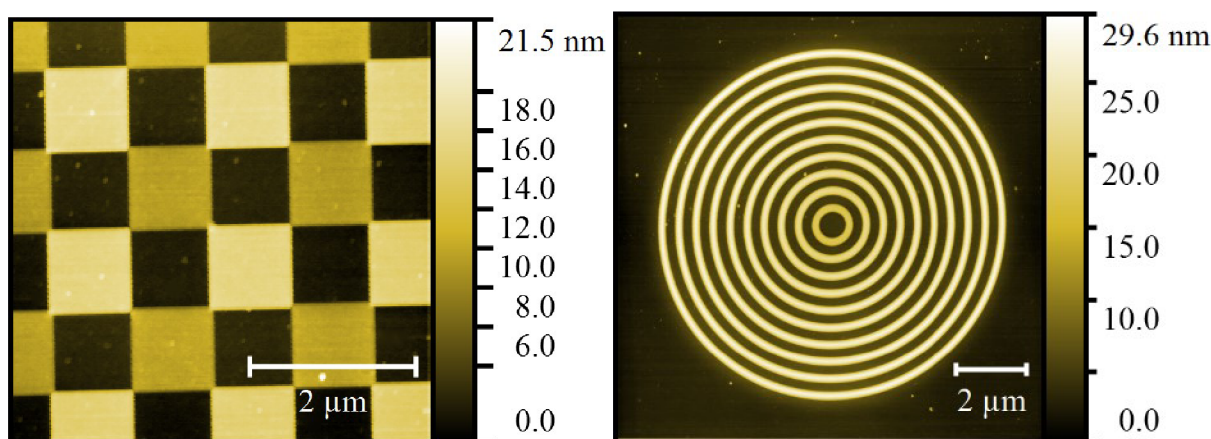
V závěru celého procesu byla rozpuštěna zbývající vrstva rezistu v acetonu a kov na neexponovaných místech byl mechanicky odstraněn pomocí ultrazvukové lázně spuštěné na deset a více minut. Některé kovové masky, zobrazené před leptáním pomocí SEM, jsou uvedeny v obrázku 8.4.

8.1.3 Výroba leptací masky metodou FEBID/FIBID

Leptací masku lze také připravit lokální depozicí indukovanou fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (FEBID/FIBID), jejíž princip je popsán v kapitole 3. 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 8.5.



Obrázek 8.4: Příklady leptacích masek ze zlata připravených pomocí elektronové litografie ve tvaru (zleva) soustředných kružnic, šachovnicového pole, maticového uspořádání kruhů s průměrem 0,5 μm



Obrázek 8.5: Topografie (AFM) platinové leptací masky vytvořené metodou FEBID (vlevo) a FIBID (vpravo)

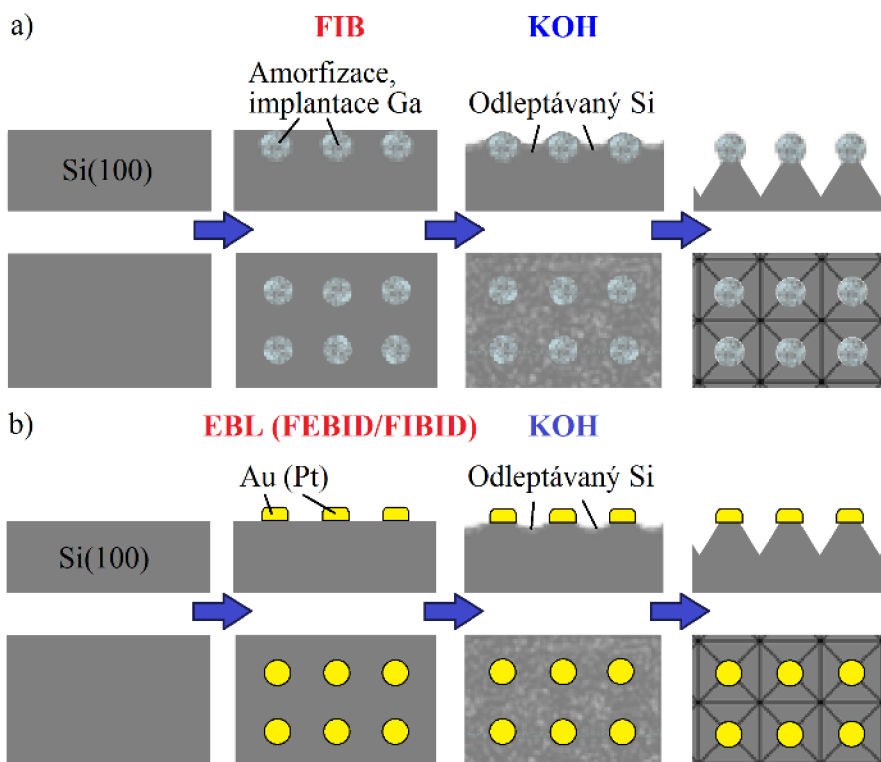
8.2 Leptání v roztocích KOH

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 [104].

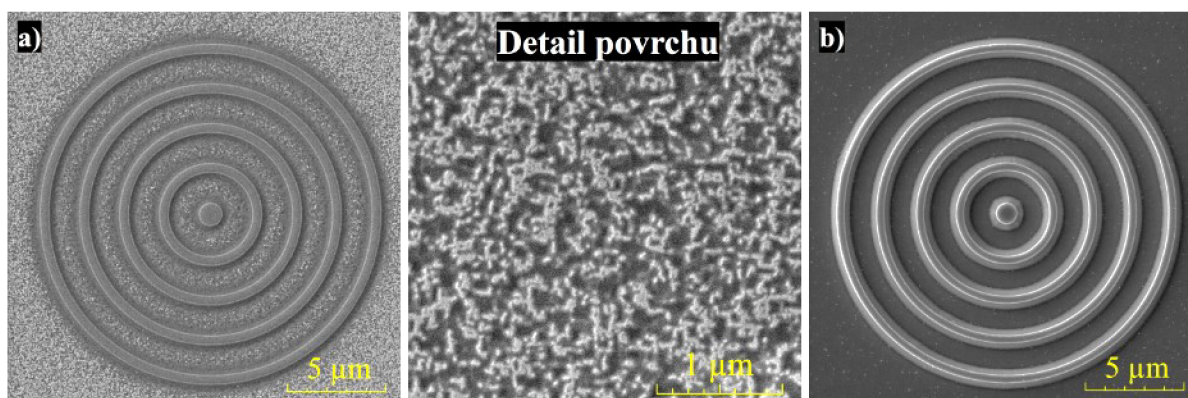
8.2.1 Podmínky a rychlost procesu

Průběh leptání křemíku pomocí KOH je pro použité typy leptacích masek schematicky naznačeno v obrázku 8.6. 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



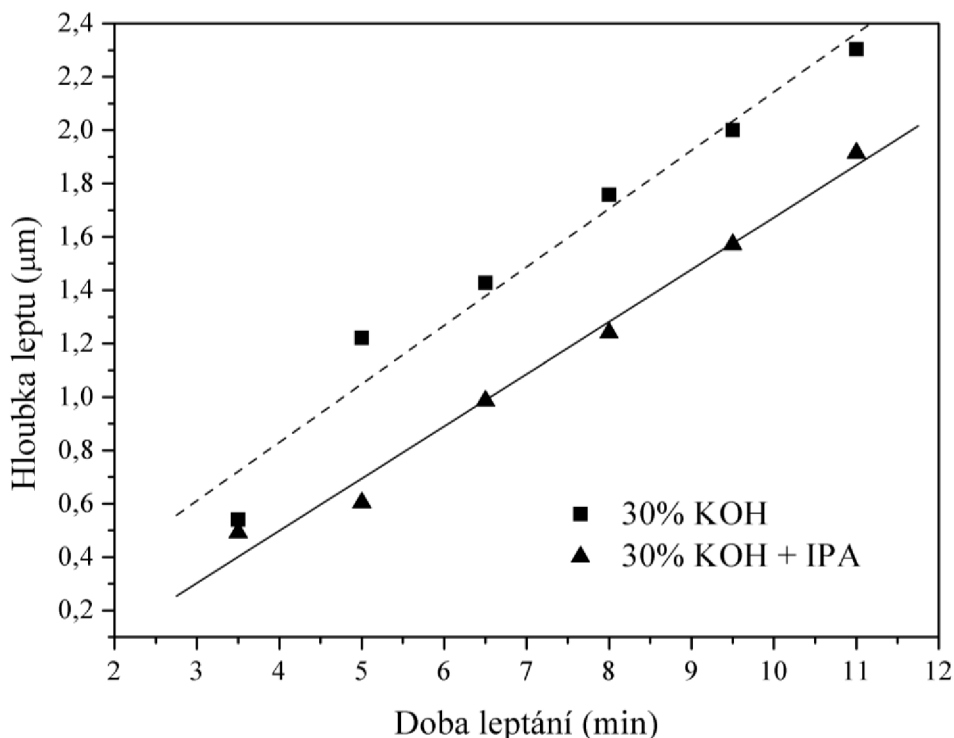
Obrázek 8.6: Schéma procesu selektivního mokrého leptání Si(100) v roztocích KOH (v pohledu v řezu a shora) za použití leptací masky ve tvaru bodů vytvořených metodou a) FIB a b) EBL, resp. FEBID/FIBID



Obrázek 8.7: Zobrazení (SEM) struktury, resp. detailu povrchu křemíkového substrátu (v okolí struktury) leptaného ve 30% roztoku KOH o teplotě 50 °C po dobu a) 1 min, b) 5 min

na povrchu křemíku stále přítomna část původní nativní vrstvy SiO₂ (viz obrázek 8.7). Po jejím úplném odleptání je křemík dále leptán převážně homogenně.

Odstranění nativní oxidové vrstvy je možné na omezenou dobu (po několika desítkách minut křemík opět oxiduje) provést již před leptáním v hydroxidu pomocí vodného roztoku HF nebo HF s NH₄F [113]. Tento způsob odstranění oxidu křemičitého však není vhodné provádět u masek z amorfizovaného křemíku, neboť dochází při leptání pomocí uvedené směsi HF k jejímu lokálnímu narušení [114].



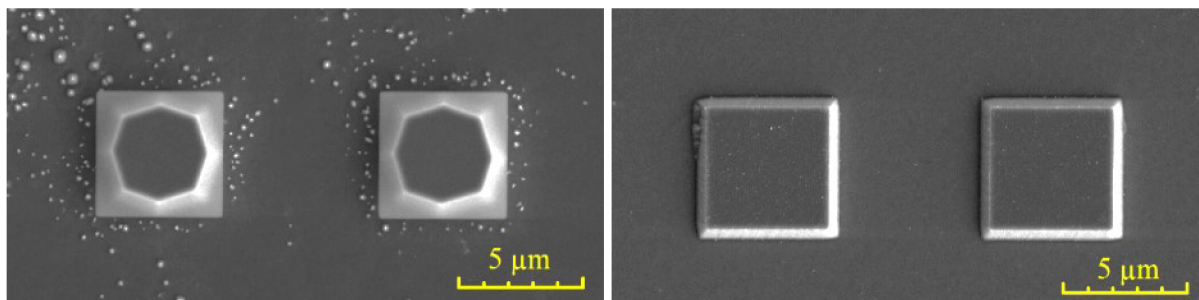
Obrázek 8.8: Závislost hloubky vyleptané struktury na době leptání získaná experimentálně za účelem určení rychlosti leptání Si(100) v roztoku KOH bez a s izopropylalkoholem o teplotě 50 °C

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, a to proložení naměřených hodnot závislosti hloubky na čase přímkou pomocí metody nejmenších čtverců (viz obrázek 8.8). Zde je směrnice získané přímky přímo rovna rychlosti leptání. Její konkrétní hodnoty byly $R_{\text{KOH}} = (0,22 \pm 0,02) \mu\text{m}/\text{min}$ a $R_{\text{KOH+IPA}} = (0,20 \pm 0,01) \mu\text{m}/\text{min}$. Z průsečíků přímky proložení s osou x byla přibližně odhadnuta doba převážného odleptání nativní vrstvy SiO₂ na 1,1 min pro vodný roztok KOH a 1,5 min pro roztok s izopropylalkoholem.

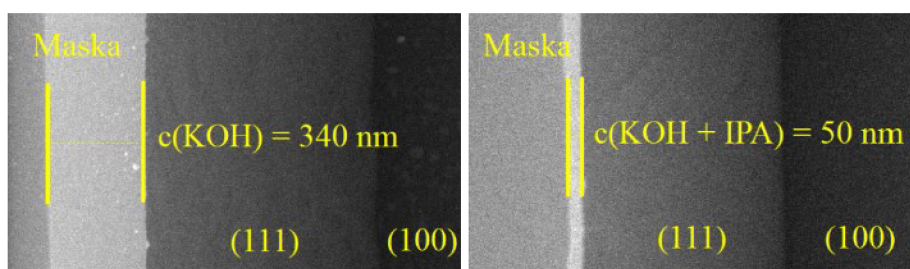
8.2.2 Vliv izopropylalkoholu v leptací směsi

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 (viz obrázek 8.9) 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). Pomocí odměření velikosti podleptání masky c (viz obrázek 8.10) a vztahu (6.3) v podkapitole 6.3.1 byla přibližně určena rychlost leptání křemíku v krystalografickém směru [111]: 0,035 $\mu\text{m}/\text{min}$ pro vodný roztok KOH, resp. 0,005 $\mu\text{m}/\text{min}$ pro roztok s přídavkem izopropylalkoholu. IPA pro zde popsané podmínky leptání a roztoky snížil rychlost leptání křemíku u rovin (100) o deset procent, zatímco u rovin (111) sedmkrát.



Obrázek 8.9: Porovnání rovinnosti povrchu křemíku po leptání v hydroxidu draselném bez (vlevo) a s přidavkem izopropylalkoholu ve vodném roztoku (vpravo)



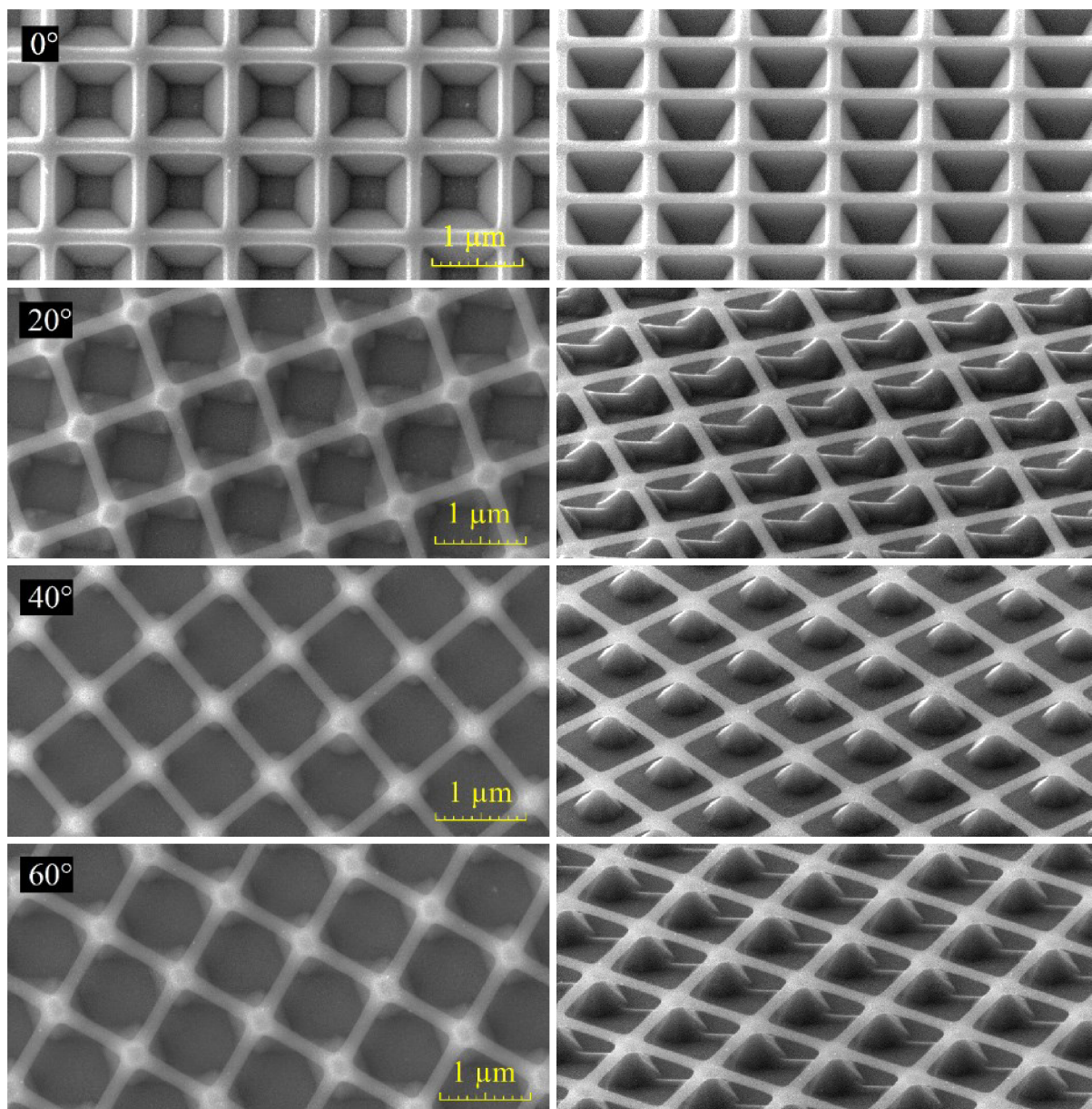
Obrázek 8.10: Odměření podleptání masky pomocí SEM pro 30% roztok KOH bez (vlevo) a s izopropylalkoholem (vpravo); doba leptání byla v obou případech 8 min.

8.2.3 Orientace masky vzhledem k povrchu substrátu

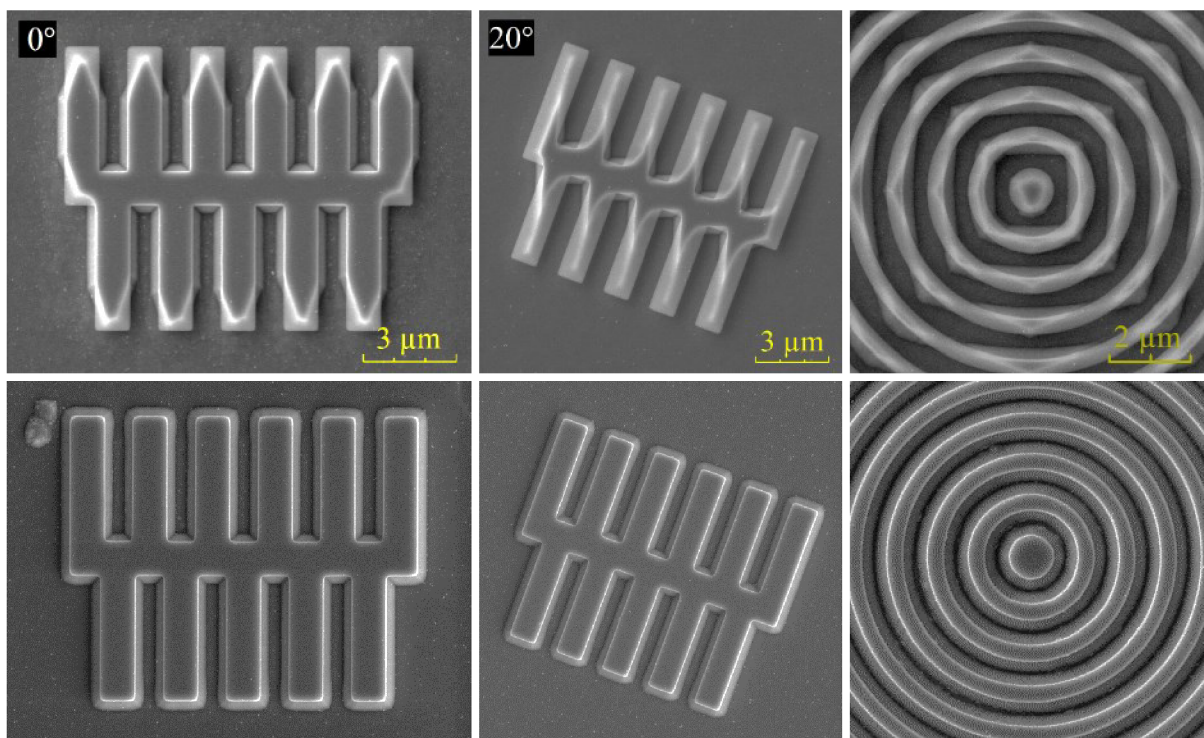
Z důvodu anizotropního chování monokrystalického křemíku při leptání v hydroxidech je výsledný tvar vyleptaných struktur závislý nejen na tvaru masky, ale také na její orientaci vzhledem ke krystalografické orientaci povrchu. V obrázku 8.11 je zobrazena morfologie povrchu křemíku po leptání ve vodném roztoku KOH za použití čárové čtvercové mřížky jako masky. Přitom horizontální strana každého obrázku je vždy rovnoběžná s hlavní fasetou křemíkové desky. Pro natočení 0° jsou stěny velmi hladké. Pokud by sesouhlasení bylo dokonalé, pak by jejich povrch byl atomárně rovný. Avšak pravděpodobně se na stěnách vyskytuje několik atomárních schodů, které jen nejsou použitým způsobem pozorovatelné.

Pro studium anizotropie byly vytvořeny i jiné struktury, u nichž je zřetelné rozsáhlé podleptání masky (viz obrázek 8.12). 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.

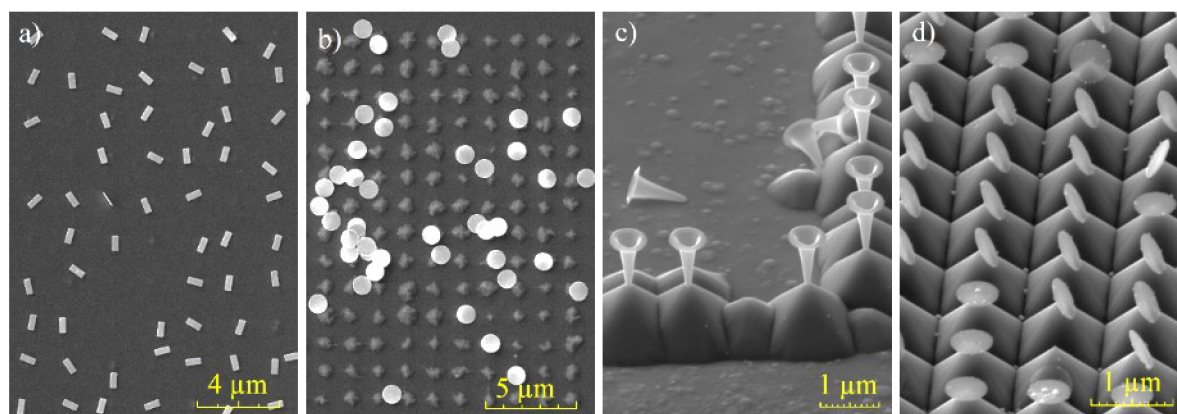
Pokud je maska na substrátu vhodně natočena, resp. leptání trvá dostatečně dlouho, pak dochází k jejímu odpadnutí a zároveň povrch pod ní je zarovnan s okolím (viz obrázek 8.13).



Obrázek 8.11: Vliv natočení (0° , 20° , 40° a 60°) masky vzhledem ke krystalografické orientaci povrchu křemíku (100) ve tvaru čárové čtvercové mřížky na morfologii povrchu křemíku po leptání (3 min) v 30% vodném roztoku KOH; vlevo je vždy uvedeno kolmé zobrazení a vpravo při náklonu vzorku 55° .



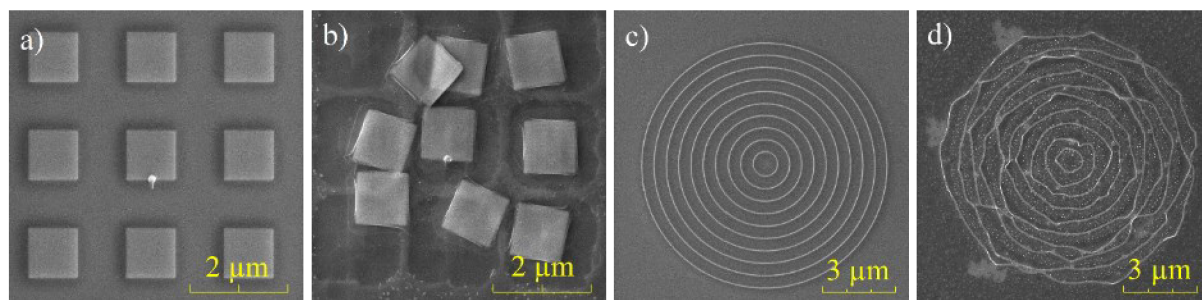
Obrázek 8.12: Znázornění úrovně anizotropního chování křemíku a podleptání masky po 3,5 min trvajícím leptání v roztoku KOH bez izopropylalkoholu (vždy nahoře) a s ním; uvedené natočení hřebenovité masky je vztaženo k hlavní fazetě křemíkové desky, která je rovnoběžná s horizontální stranou každého zobrazení.



Obrázek 8.13: Zobrazení (SEM) úrovně podleptání a odpadnutí masky: a) úplné se zarovněním povrchu s okolím, b) úplné s částečným zarovněním, c), d) hraniční (počátek uvolnění a odpadnutí masky; pozorování pod náklonem 55°)

8.3 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



Obrázek 8.14: Morfologie masek připravených metodou FEBID a), c) a výsledek neúspěšného leptání křemíku v roztoku KOH s přídavkem izopropylalkoholu po dobu 2 min, při němž došlo k uvolnění platinového depozitu b), d).

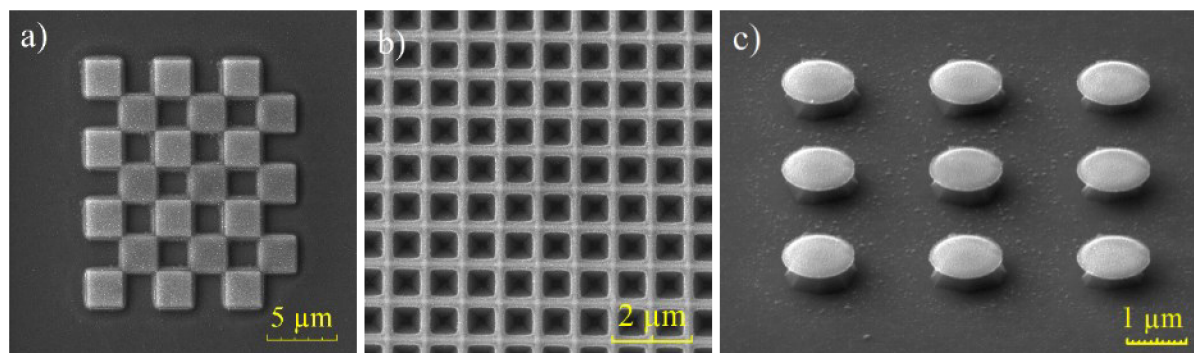
stranu, obrovskou výhodou použití FIB je možnost vytváření trojrozměrných a víceúrovňových masek (viz podkapitola 8.4.1), neboť fokusovaným iontovým svazkem je možné provádět také lokální odprašování. Naopak technika EBL umožňuje vytvářet pouze rovinné masky, nelze ji tedy použít u povrchů s vysokou 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.

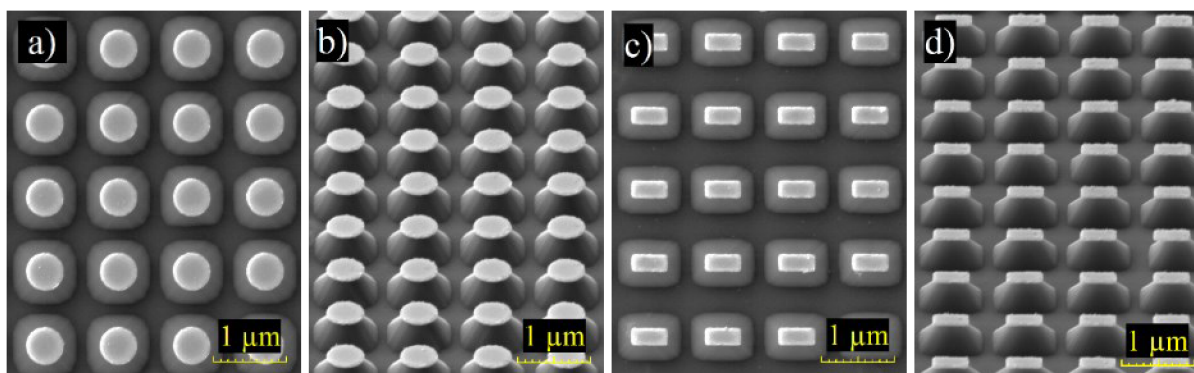
Kromě chemické odolnosti masky je však také nutné, aby měla dostatečně vysokou přilnavost k povrchu substrátu a nedocházelo k jejímu odplavení vlivem mechanického působení kapalného leptacího média. Z výsledků autorem provedených experimentů bylo zjištěno, že masky připravené pomocí expozice fokusovaným iontovým svazkem, 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 převážné části masky, případně jejím odplavením během leptání. Výsledek tohoto jevu znázorňuje obrázek 8.14. 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. Příklad vyleptané struktury s touto maskou je uveden v podkapitole 8.4.1.

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 8.15: Zobrazení výsledku leptání křemíku s platinovou maskou vytvořenou metodou FIBID ve tvaru: a) šachovnice, b) čárové čtvercové mřížky, c) matice disků (pozorování pod náklonem 55°)



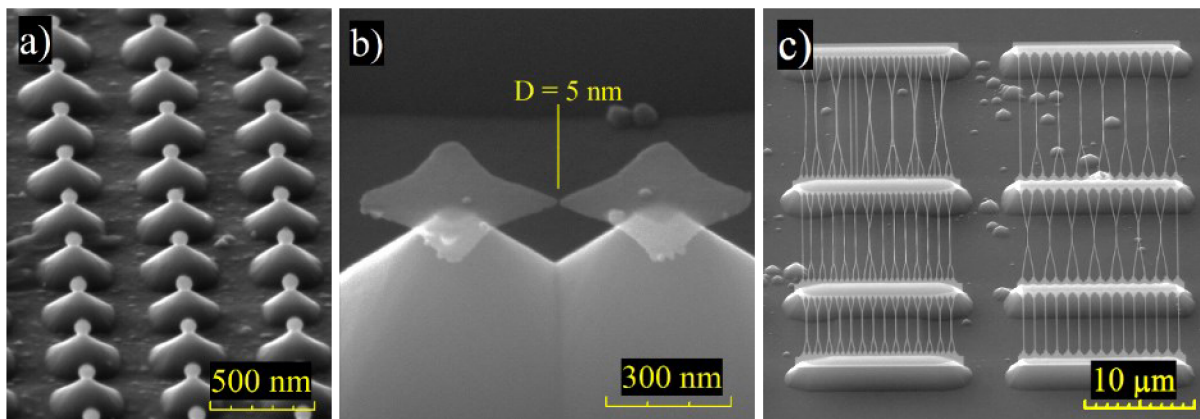
Obrázek 8.16: Příklad zlatých plazmonických struktur ve tvaru a), b) kruhů a c), d) obdélníků vytvořených metodou EBL, u nichž lze podleptáním měnit optické vlastnosti [115]; část b) a d) je zobrazení pod náklonem 55°.

8.4 Využití leptání v KOH

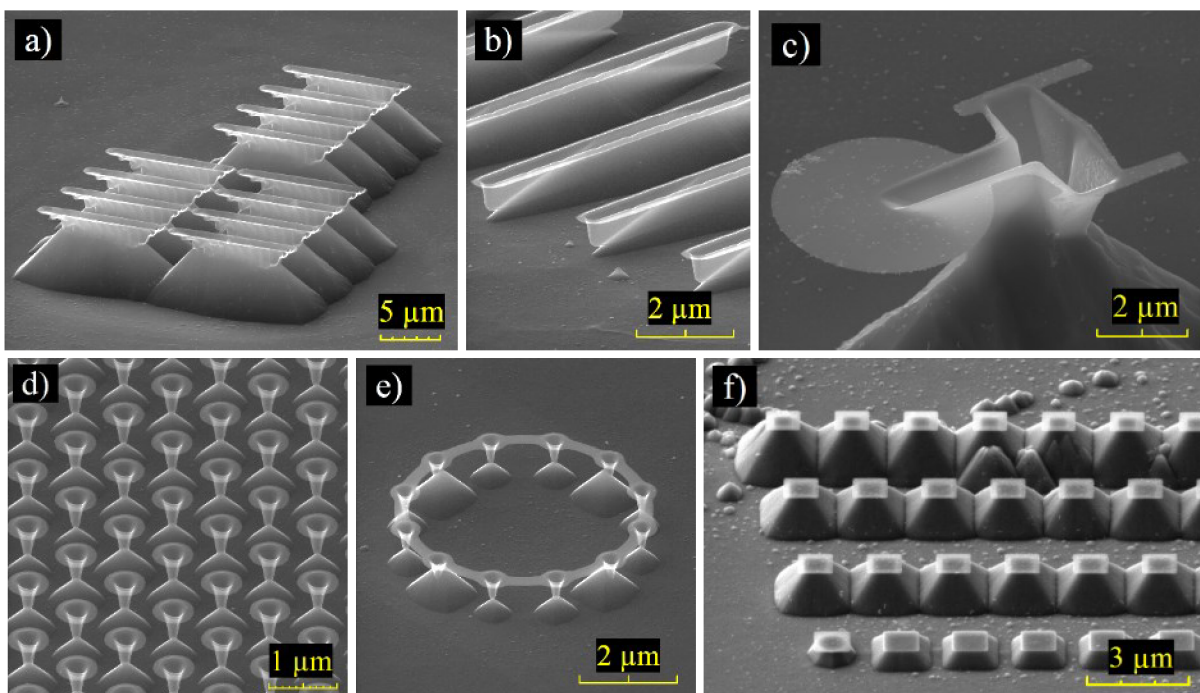
Selektivní mokré leptání křemíku v roztocích hydroxidů je důležitým procesem především v polovodičovém průmyslu k vytváření struktur požadovaných tvarů a rozměrů. V rámci této práce je pozornost věnována nejen modifikaci povrchu Si a přípravě definovaných struktur, ale také v některých případech i jejich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

8.4.1 Příprava definovaných struktur pomocí 2D a 3D masek

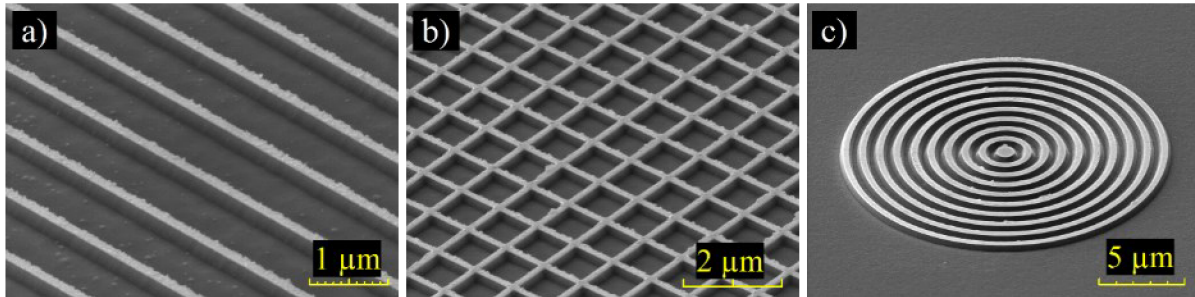
V rámci experimentů byly kromě průběhu leptání zkoumány také možnosti přípravy tvarově a rozměrově odlišných struktur na povrchu křemíku. Jednotlivé masky byly přitom většinou rovinné, avšak v případě aplikace FIB se jednalo i o využití třetího rozměru pomocí lokálního odprašování. Vybrané vyleptané struktury vytvořené za použití rozdílných masek jednoduššího i složitějšího formátu a zobrazené pomocí SEM jsou uvedeny v obrázku 8.15 až 8.19.



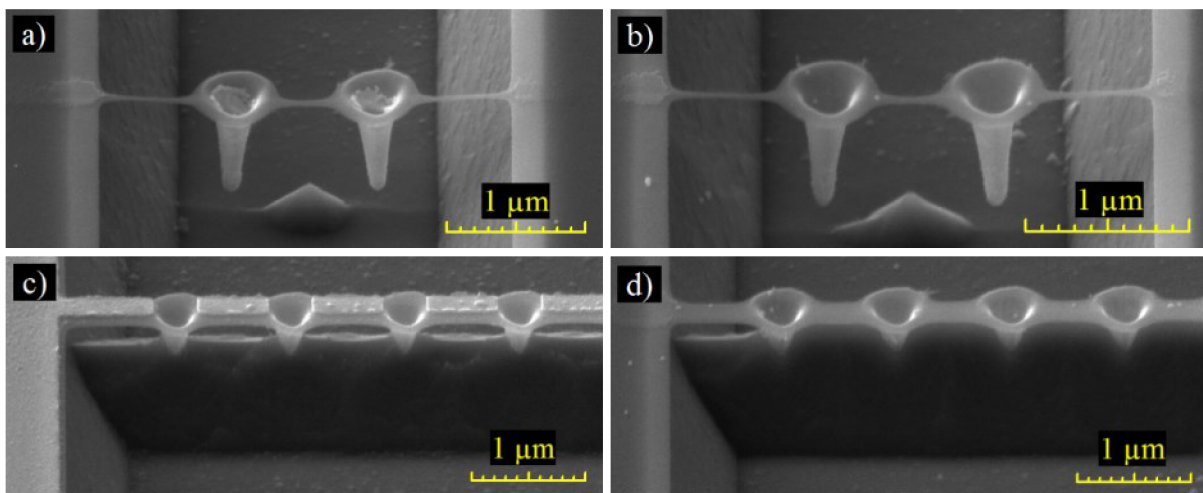
Obrázek 8.17: Zobrazení (při náklonu vzorku 55°) leptaných struktur s maskou připravenou expozicí fokusovaným svazkem galliových iontů s kinetickou energií 30 keV: a) pole nanoteček z amorfizovaného Si, b) dvojice velmi blízkých hvězdicových útvarů, c) systém křemíkových nanopásků, které se vlivem mechanického působení roztoku leptadla navzájem pospojovaly.



Obrázek 8.18: 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 posunuté čtvercové masky (zobrazení vždy při náklonu 55°).



Obrázek 8.19: Výsledek leptání křemíku se zlatou maskou (metoda EBL) ve tvaru a) linií, b) čárové čtvercové mřížky a c) soustředných kružnic; pozorování je provedeno ve všech případech při náklonu vzorku 55°.



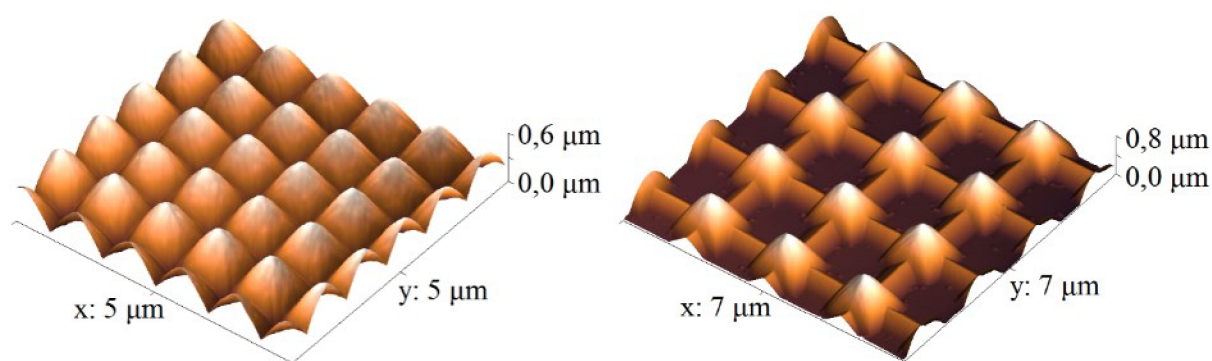
Obrázek 8.20: Příklad kombinování litografických metod a mokrého leptání k přípravě zlatých a) disků uvnitř "kalíšků" z amorfizovaného křemíku (FIB), resp. c) obdélníků na páscích mezi nimi; v části b) a d) jsou uvedeny tytéž útvary, ale bez přítomnosti Au.

8.4.2 Kombinování litografických masek

Při leptání není nutné použít vždy jen jeden typ masky, ale naopak je lze i kombinovat, a to buď najednou, nebo v případě vícestupňového leptání také postupně. Navíc je možné jednu z nich použít jako nosič struktury, která je připravena jinou litografickou metodou. Příklad této aplikace, kdy byly nejprve pomocí metody EBL vytvořeny kovové struktury na, resp. uvnitř masky z amorfního křemíku (FIB) a až následně bylo provedeno leptání, je uveden v obrázku 8.20.

8.4.3 Příprava čistého, tvarově modifikovaného povrchu křemíku

Pokud je selektivní mokré leptání ukončeno ihned po odpadnutí a odplavení krycí masky, lze získat čistý povrch křemíku, který je vytvarovaný do periodicky se opakujícího motivu (např. systém pyramid v maticovém uspořádání). Obdobně lze získat takto modifikovaný povrch Si rozpuštěním materiálu masky v chemikálii, která je však netečná vůči samotnému křemíku. Tato aplikace, jak již bylo uvedeno výše, nachází své využití například při výrobě



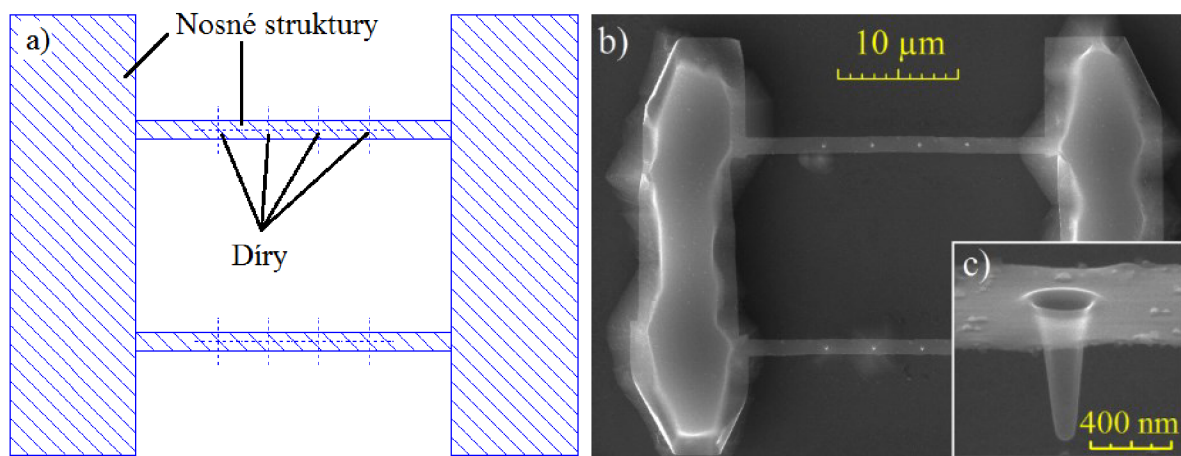
Obrázek 8.21: Zobrazení (AFM) příkladů pyramidové topografie povrchu křemíku vytvořené mokrým leptáním v roztoku KOH + IPA do okamžiku odpadnutí a odplavení krycí masky ve tvaru čárové čtvercové mřížky

fotovoltaických článků, neboť dochází ke zvýšení účinné plochy povrchu a k následně vyšší absorpci dopadajícího světla. Tvarově modifikovaný povrch křemíku lze například použít také jako matrici pro nano-imprint litografii [116]. Příklady výsledku modifikace povrchu křemíku zobrazené pomocí AFM jsou uvedeny v obrázku 8.21.

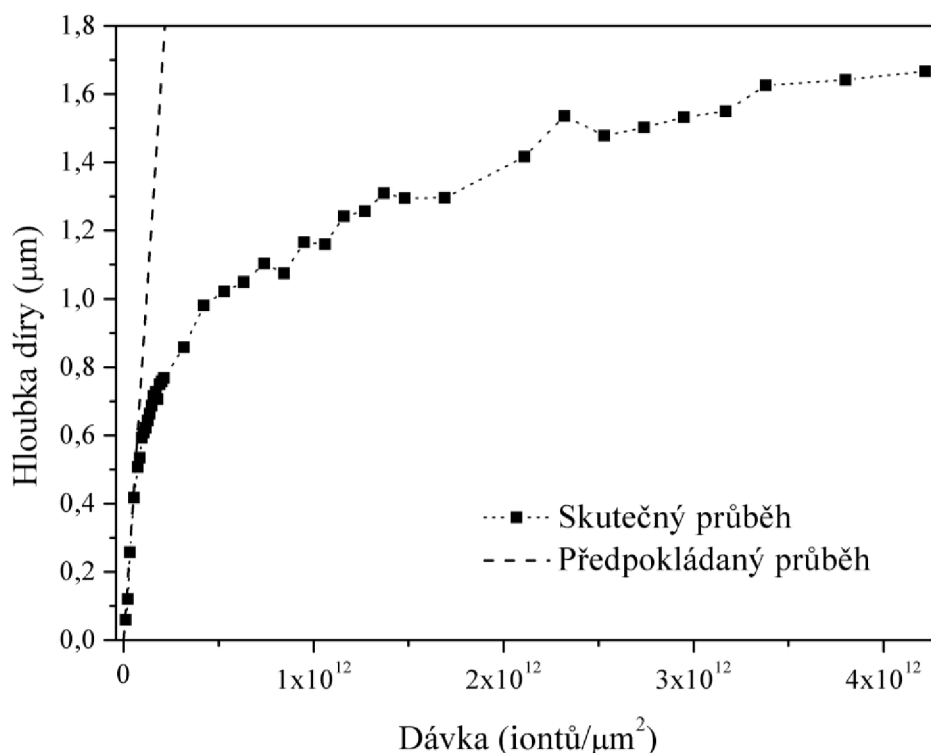
8.4.4 Určení hloubky struktur vytvořených pomocí FIB

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. Skutečnou hloubku úzkých, ale hlubokých struktur je obtížné v praxi určit. Použitelnou metodou je například SPM, avšak je nutné brát v úvahu geometrický tvar a rozměry hrotu sondy vzhledem ke studované struktuře. Naopak nevhodnost SPM se projevuje u analýzy šikmo odprašených struktur. Další běžně používanou metodou je vytvoření příčného řezu pomocí FIB, u něhož ale může dojít k ovlivnění struktury a zároveň je nutné její část odstranit. 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.

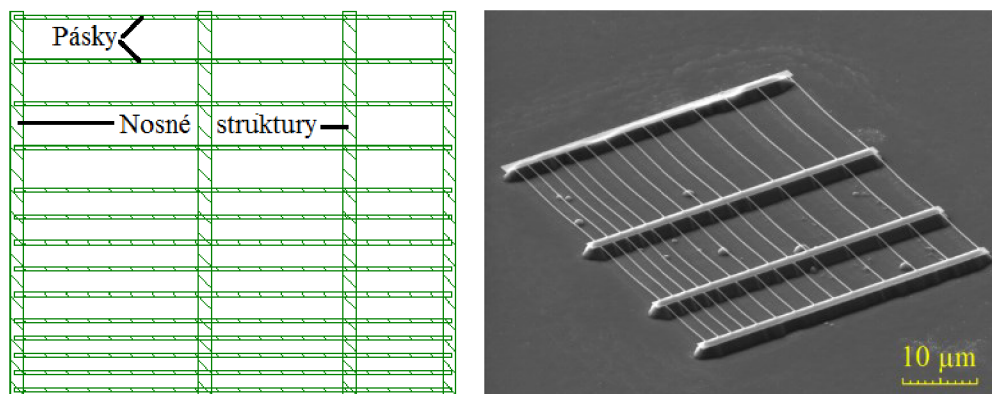
Příklad této metody byl autorem využit k určení skutečné hloubky děr vytvořených kolmo do povrchu Si(100) bodovou expozicí iontovým svazkem (energie 30 keV, proud 200 pA) s postupně se zvyšující dávkou. Zároveň byla provedena i amorfizace okolí děr takovým způsobem, aby bylo zajištěno jejich zavěšení za okraje při následném úplném podleptání vodným roztokem KOH po dobu 15 min (viz obrázek 8.22). 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 hloubka pomocí SEM při náklonu vzorku 70° a sestrojena závislost skutečné hloubky děr na použité dávce iontů (viz obrázek 8.23), kde je pro porovnání uveden předpokládaný průběh



Obrázek 8.22: Zobrazení a) části předlohy v litografickém softwarovém modulu použité k vytvoření testovací děr a nosných struktur pomocí FIB v křemíku jako masky pro následné selektivní mokré leptání v 30% vodném roztoku KOH (15 min), jehož výsledek je uveden v části b) a detail podleptané díry při náklonu vzorku 70° v c); předloha byla během expozice pootočená o 45° vzhledem k hlavní fasetě křemíkové desky.



Obrázek 8.23: Skutečná a předpokládaná závislost hloubky děr odprášných pomocí FIB na použité dávce iontů



Obrázek 8.24: Příklad předlohy masky zobrazené v litografickém softwarovém modulu (vlevo) a systému vyleptaných pásků (vpravo)

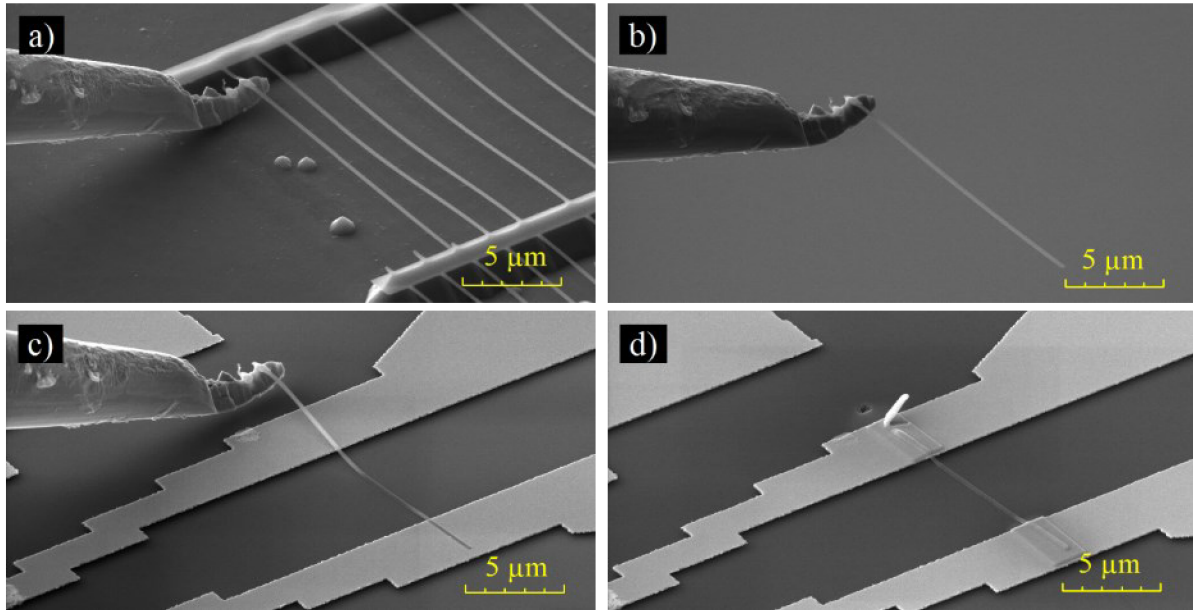
určený lineární aproximací z prvních 3 bodů. Závislost potvrzuje nejen předpoklad nelineárního vývoje hloubky odprašených děr na dávce iontů vlivem redepozice, ale také postupné přibližování průběhu k určité mezní hodnotě hloubky děr (viz pravá část grafu), která je přibližně pětinasobkem šířky díry.

8.4.5 Měření transportních elektrických vlastností křemíkových nanopásků

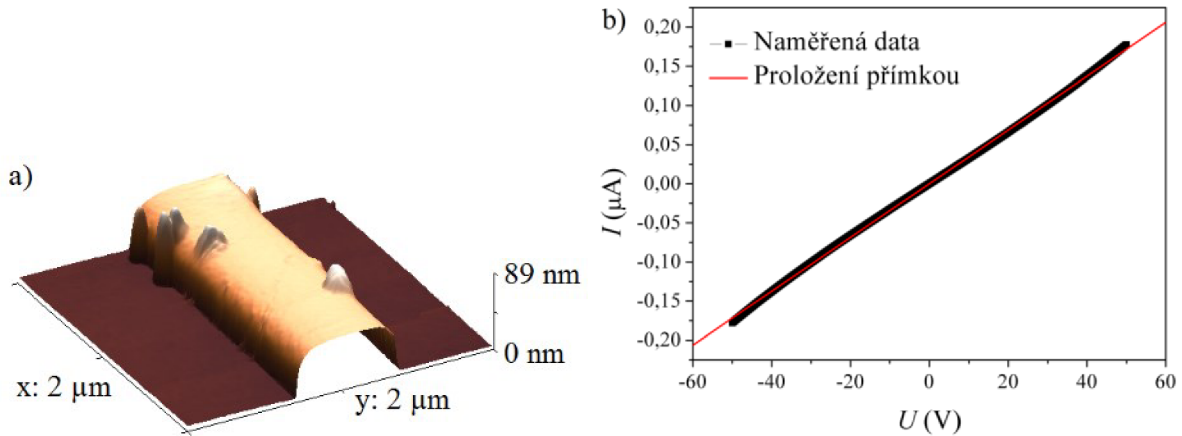
V rámci experimentů byly zkoumány také elektrické vlastnosti amorfizovaného křemíku s implantovaným galliem ve formě mikro- a nanopásků. Jejich příprava byla provedena pomocí selektivního mokrého leptání Si(100) v 30% roztoku KOH po dobu 8 min o teplotě 50 °C. Leptací maska vytvořená lokální expozicí fokusovaným svazkem iontů s energií 30 keV a proudem 200 pA byla z důvodu urychlení podleptání pásků pootočena o 45° vzhledem k hlavní fasetě křemíkové desky. Při expozici byly použity tři rozdílné dávky iontů a šířka pásků byla nastavena na dvě odlišné hodnoty. Příklad předlohy masky a systému vyleptaných pásků je zobrazen v obrázku 8.24. Po vytvoření byly pásky v systému FIB-SEM přemístěny na zlaté elektrické kontakty, které byly předpřipraveny elektronovou litografií na křemíku s izolační, 280 nm tlustou vrstvou SiO₂ (viz obrázek 8.25). Tento proces byl proveden pomocí jehly nanomanipulátoru v kombinaci s lokální depozicí metodou FEBID a odprašováním fokusovaným iontovým svazkem. Rozměry pásků (délka l , šířka s a výška v) byly určeny pomocí AFM a SEM (viz obrázek 8.26a) a příslušné voltampérové charakteristiky dvoubodovou metodou při pokojové teplotě na zařízení Microtech Cascade M150 vybaveným systémem KEITHLEY 4200 SCS [117, 118]. Lineárním proložením těchto V-A charakteristik byly určeny odpory R_P jednotlivých pásků (viz příklad v obrázku 8.26b). 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 pásku. Z výsledných hodnot, které jsou uvedeny v tabulce 8.2, 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



Obrázek 8.25: Postup přemístění pásků v SEM: a) přesun konce jehly nanomanipulátoru pod křemíkový pásek, který byl následně k jehle přichycen lokální depozicí Pt (FEBID) a odříznut na koncích od nosné struktury pomocí FIB, b) zobrazení při přesunu mezi vzorky, c) pokládání pásku na zlaté kontakty a d) výsledek procesu přideponování (FEBID) k těmto kontaktům a odříznutí od jehly pomocí FIB.



Obrázek 8.26: Zobrazení: a) topografie části pásku z amorfizovaného křemíku s implantovaným Ga pomocí AFM po přemístění na vzorek se zlatými elektrodami na 285 nm tlusté izolační vrstvě SiO_2 ; b) V-A charakteristika naměřená na stejném pásku

odpor pásků poměrně rychle (nelineárně) klesá s jejich rostoucí šířkou, což je v souladu s literaturou [110].

Tabulka 8.2: 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
l (nm)	5300	7750	6600	7900	7730	7700
\check{s} (nm)	125	533	184	572	266	658
v (nm)	35	35	45	45	55	55
R_p (G Ω)	97,3	23,4	15,0	1,8	2,3	0,3
ρ (Ωcm)	8031	5629	1884	585	439	140

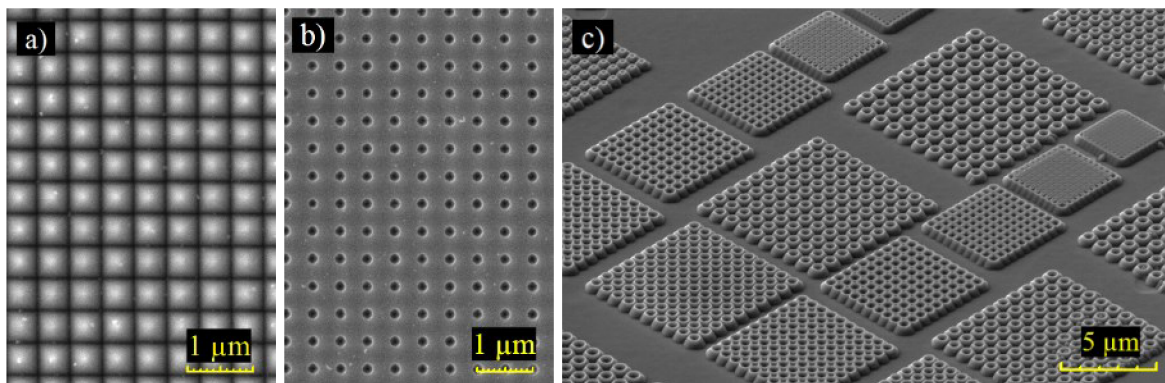
8.4.6 Selektivní růst gallia

Poslední zde uvedenou aplikací selektivního mokrého leptání je modifikace povrchu substrátu Si za účelem vytvoření záchytných nukleačních pozic k následné selektivní depozici gallia. Tento typ experimentu navazuje na práci uvedenou v kapitole 5.2.4 a je opět prováděn ve spolupráci s Ing. Jindřichem Machem, Ph.D.

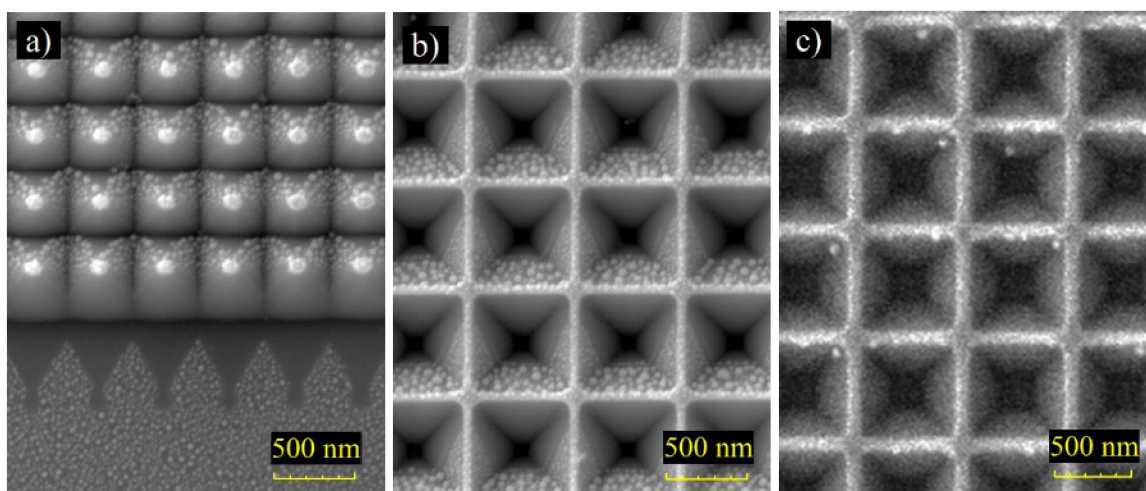
Postup experimentu byl takový, že nejprve byly na povrchu Si(100) vytvořeny definované struktury různých tvarů a rozměrů jako nukleační pozice pro atomy Ga během depozice. K tomuto účelu bylo použito selektivní mokré leptání substrátu v 30% roztoku KOH s přídavkem izopropylalkoholu po dobu 3 min nebo 4,5 min o teplotě 50 °C. Přitom leptací maska, ve tvaru čárových čtvercových mřížek, maticového uspořádání kružnic, 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). Příklad vyleptaných struktur je veden v obrázku 8.27.

Po leptání byl substrát umístěn do ultravakuové komory na Ústavu fyzikálního inženýrství [119], v níž byl nejprve žíhán 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 8.28a, 8.28b). 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 (viz obrázek 8.28c).

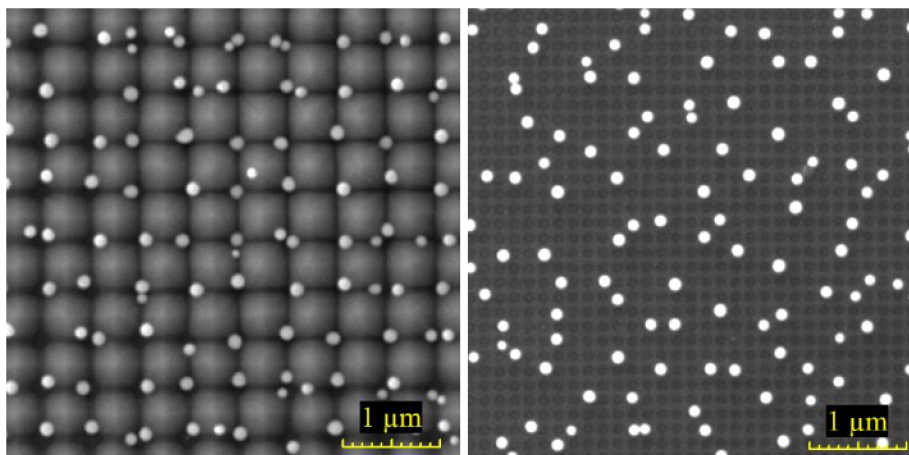


Obrázek 8.27: Zobrazení vybraných struktur určených pro následnou selektivní depozici gallia: maticové uspořádání a) pyramid, b) děr, c) kruhů a čtverců různých rozměrů (v případě c) je zobrazení pomocí SEM provedeno pod náklonem vzorku 55°).

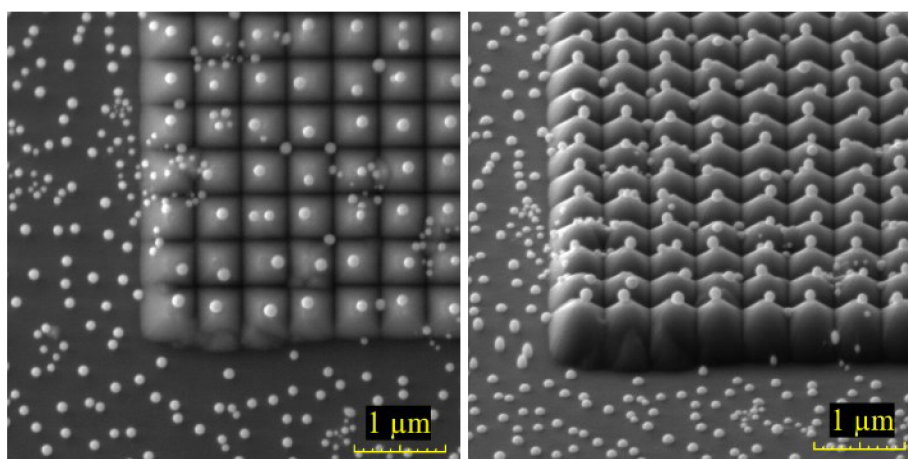


Obrázek 8.28: Výsledek depozice gallia na substrát s nativní vrstvou SiO₂ při teplotě a), b) 260 °C, kde je patrný stínový efekt vlivem šikmého dopadu atomů gallia na povrch, a c) 280 °C.

I z dalších experimentů bylo zřejmé, že není možné dosáhnout požadovaného výsledku, proto se přistoupilo k odstranění nativní vrstvy SiO₂ 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 [113]. 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 8.29). 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



Obrázek 8.29: Zobrazení deponovaných galliových nanostruktur umístěných v nejnižších polohách v poli maticově uspořádaných pyramid (vlevo) a děr (vpravo) vytvořených selektivním mokrým leptáním monokrystalického křemíku



Obrázek 8.30: Znázornění pozice galliových nanostruktur na vrcholcích pyramid s pozůstatky leptací masky (vpravo je zobrazena tatáž pozice, ale při náklonu vzorku 55°).

masky z amorfizovaného křemíku, pak galliové nanostruktury vznikaly naopak na vrcholcích pyramid (viz obrázek 8.30), opět ale ne v rámci celé strukturované oblasti.

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 přesměřován k selektivnímu růstu GaN metodou sekvenční depozice (viz podkapitola 5.2.4).

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.

V teoretické části práce je nejprve nahlédnuto do problematiky vytváření fokusovaných svazků elektricky nabitých částic s vysokou kinetickou energií a jejich interakcí s pevnou látkou, resp. s molekulami prekursoru při indukovaných procesech depozice nebo leptání. Dále je pozornost věnována více či méně běžným aplikacím fokusovaných svazků rámci litografických technik. Závěr teoretického pozadí je věnován principu a vlastnostem selektivního mokrého leptání monokrystalického křemíku v alkalických roztocích.

Experimentální úsek práce je věnován dvěma oblastem výzkumu, které jsou navzájem částečně propojeny. V kapitole 7 se autor věnuje optimalizaci procesu depozice indukované fokusovaným elektronovým (FEBID) nebo iontovým (FIBID) svazkem na příslušném zařízení, která se týkala dvou konkrétních typů prekursorů – 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 prekursorů 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 prekursorů 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 izopropylalkoholu) 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 úrovně 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 deponátu 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 expoziční 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. Dále byl uveden příklad tvarové modifikace povrchu křemíku bez přítomnosti masky s možnou aplikací pro výrobu fotovoltaických článků, nano-imprint technologii, atd. Selektivní mokré leptání bylo také využito k určení hloubky velmi úzkých struktur, při jejichž přípravě odprašování pomocí FIB se projevoval velký vliv redepozice. Výsledky poukazují na klesající tendenci nárůstu hodnoty hloubky struktury pro lineárně rostoucí dávku iontů. U vyleptaných pásek 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 pásku 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] Hawkes, P. W.: *Ernst Ruska*. Physics Today, sv. 43, č. 84, 1990, s. 84–85.
- [2] Zworykin, Hillier, J., Snyder, R., L.: *A scanning electron microscope*. Journal of the American Society for Testing Materials, č. 117, 1942, s. 15–23.
- [3] Krohn, V., E.: *Liquid metal droplets for heavy particle propulsion*. Prog. Astronaut. Rocketry, č. 5, 1961, s. 73–80.
- [4] Bakish, R.: *Electron Beam Technology*. John Wiley & Sons, New York, London, 1962. ISBN 978-1114501379.
- [5] Williams, D., B., Carter, C., B.: *Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*. Springer Science + Business Media, New York, 2009. ISBN 978-0-387-76500-6.
- [6] Goldstein, J., I.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003. ISBN 0-306-47292-9.
- [7] *Titan Themis for Materials Science*. [online]. [cit. 2015-9-10]. Dostupné z: <http://www.fei.com/products/tem/titan-themis-for-materials-science>
- [8] Yao, N.: *Focused Ion Beam Systems – Basics and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge, 2007. ISBN 978-0-521-83199-4.
- [9] Bell, D., C., Erdman, N.: *Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2013. ISBN 978-1-119-97111-5.
- [10] 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.
- [11] *ORSAY PHYSICS – FIB products*. [online]. [cit. 2015-9-15]. Dostupné z: <http://www.orsayphysics.com/type-fib.html>
- [12] *Vion Plasma Focused Ion Beam*. [online]. [cit. 2015-9-15]. Dostupné z: <http://www.fei.com/products/focused-ion-beams/vion.aspx>
- [13] *Multiple Ion Beam Microscopes*. [online]. [cit. 2015-9-15]. Dostupné z: http://www.zeiss.com/microscopy/en_de/products/multiple-ion-beam.html
- [14] *ORSAY PHYSICS – EB × FIB*. [online]. [cit. 2015-9-17]. Dostupné z: <http://www.orsayphysics.com/type-fib.html>
- [15] Wang, V., Ward, J., W., Seliger, R., L.: *A mass-separating focused-ion-beam system for maskless ion implantation*. J. Vacuum Sci. Technol., č. 19, 1981, s. 1158–1163.

- [16] Yoshimura, N.: *Vacuum Technology – Practice for Scientific Instruments*. Springer, Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-540-74432-0.
- [17] Utke, I., Hoffmann, P., Melngailis, J.: *Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication*. J. Vac. Sci. Technol., č. 26, 2008, s. 1197–1276.
- [18] *Focused ion beam*. [online]. [cit. 2015-9-18]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Focused_ion_beam
- [19] *Technical specification of LYRA3 microscope*. [online]. [cit. 2015-9-20]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/en/products/lyra-fib-feSEM/lyra3-xm>
- [20] *Technical specification of FERA3 microscope*. [online]. [cit. 2015-9-20]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/en/products/fera/fera3-xm>
- [21] *ORSAY PHYSICS – GIS-5 product*. [online]. [cit. 2015-9-17]. Dostupné z: <http://www.orsayphysics.com/product-gis-5.html#>
- [22] Brodie, I., Muray, J., J.: *The Physics of Micro/Nano-Fabrication*. Springer Science + Business Media, New York, 1992. ISBN 978-1-4419-3221-1.
- [23] Hofmann., S.: *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Springer, Heidelberg, 2013. ISBN 978-3-642-27380-3.
- [24] Ayache, J. a kol.: *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy – Methodology*. Springer Science + Business Media, New York, 2010. ISBN 978-0-387-98181-9.
- [25] Schwartz, A., J. a kol.: *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer Science + Business Media, New York, 2009. ISBN 978-0-387-88135-5.
- [26] Stokes, D., J.: *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008. ISBN 978-0-470-06540-2.
- [27] Bhattacharya, P. a kol.: *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 2011. ISBN 978-0-444-53143-8.
- [28] Pennycook, S., J., Nellist, P., D.: *Scanning Transmission Electron Microscopy*. Springer Science + Business Media, New York, 2011. ISBN 978-1-4419-7199-9.
- [29] Hovongton, P. a kol.: *CASINO – “monte Carlo Simulation of electron trajectory in sOlids”*. [online]. [cit. 2015-9-25]. Ver. 2.48. Dostupné z: <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/download.html>
- [30] Ziegler, J., F., Ziegler, M., D., Biersack, J., P.: *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*. [online]. [cit. 2015-9-25]. Ver. 2013.00. Dostupné z: <http://www.srim.org>

- [31] Frey, L., Lehrer, C., Ryssel, H.: *Nanoscale effects in focused ion beam processing*. Applied Physics, č. 76, 2003, s. 1017–1023.
- [32] GIERAK, J.: *Focused ion beam technology and ultimate applications*. Semiconductor Science and Technology, č. 24, 2009, s. 1–23.
- [33] 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.
- [34] Heide, H., G.: *Electron microscopic observation of specimens under controlled gas pressure*. J. Cell. Biology, č. 13, 1962, s. 147–152.
- [35] Heide, H., G.: *Die Objektverschmutzung im Elektronenmikroskop und das Problem der Strahlenschädigung durch Kohlenstoffabbau*. Zeitschrift für angewandte Physik, č. 15, 1963, s. 116–137.
- [36] Baker, A., G., Morris, W., C.: *Deposition of Metallic Films by Electron Impact Decomposition of Organometallic Vapours*. Review of Scientific Instruments, č. 32, 1961, s. 458–&.
- [37] Dubner, A., D. a kol.: *The role of the ion-solid interaction in ion-beam-induced deposition of gold*. J. Appl. Phys., č. 70, 1991, s. 665–673.
- [38] Folch, A. a kol.: *High-vacuum versus “environmental” electron beam deposition*. J. Vac. Sci. Technol. B, č. 14, 1996, s. 2609–2614.
- [39] Molhave, K. a kol.: *Solid Gold Nanostructures Fabricated by Electron Beam Deposition*. Nano Lett., č. 3, sv. 11, 2003, s. 1499–1503.
- [40] Silvis-Cividjian, N., a kol.: *The role of secondary electrons in electron-beam-induced deposition spatial resolution*. Microelectronic Engineering, č. 61–62, 2002, s. 693–699.
- [41] Friedli, V., Utke, I.: *Optimized molecule supply from nozzle-based gas injection systems for focused electron- and ion-beam induced deposition and etching: simulation and experiment*. J. Phys. D: Appl. Phys., č. 42, 2009, s. 1–11.
- [42] Okada, S. a kol.: *Growth Manner and Mechanical Characteristics of Amorphous Carbon Nanopillars Grown by Electron-Beam-Induced Chemical Vapor Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics, č. 44, 2005, s. 5646–5650.
- [43] Ray, V.: *Gas Delivery and Virtual Process Chamber Concept for Gas Assisted Material Processing in Focused Ion Beam System*. Particle Beam Systems & Technology, sv. 22, č. 6, 2004, s. 1–9.
- [44] Sage Analytical LAB, LLC Failure Analysis Services. [online]. [cit. 2015-10-10]. Dostupné z: <http://sagefalab.com/ic-failure-analysis-techniques-and-services/>

- [45] Aiden, M. a kol.: *Subtractive 3D Printing of Optically Active Diamond Structures*. Scientific reports, č. 4, 2014, s. 1–4.
- [46] Perry, J., M. a kol.: *3D Nanofluidic Channels Shaped by Electron-Beam-Induced Etching*. Small, č. 8, 2012, s. 1521–1526.
- [47] Novotný, K.: *Charakterizace polovodičových nanovláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 60 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [48] Weber-Bargioni, A. a kol.: *Functional plasmonic antenna scanning probes fabricated by induced-deposition mask lithography*. Nanotechnology, č. 21, 2010, s. 1–6.
- [49] Ximen, H., Russell, P., E.: *Microfabrication of AFM tips using focused ion and electron beam techniques*. Ultramicroscopy, č. 42–44, 1992, s. 1526–1532.
- [50] Tseng, A., A.: *Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams*. Nanofabrication, č. 10, 2005, s. 924–939.
- [51] Matějka, F.: *Praktická elektronová litografie*. Vyd. 1. Ústav přístrojové techniky AV ČR, Brno, 2013. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [52] Rai-Choudhury, P.: *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*. Institution of Engineering and Technology, Stevenage, 1997. ISBN 978-0852969069.
- [53] Gatzert, H., H., Saile, V., Leuthold, J.: *Micro and Nano Fabrication*. Springer, Berlin, 2015. ISBN 978-3-662-44394-1.
- [54] Cui, Z.: *Nanofabrication: principles, capabilities and limits*. 1. Edition. Springer, Berlin, 2008. ISBN 978-0-387-75576-2.
- [55] Grant, D., J.: *Electron-Beam Lithography: From Past to Present*. University of Waterloo, Department of Electrical & Computer Engineering, 2003.
- [56] Grigorescu, A., E., Hagen, C., W.: *Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art*. Nanotechnology, č. 20, 2009, s. 1–31.
- [57] Park, J., B., Lakes, R., S.: *Biomaterials: an introduction*. 3rd edition.: Springer, New York, 2007. ISBN 978-0-387-37880-0.
- [58] Gusman, A., Chandu, S., Yaghmaie, F.: *ZEP520A – New resist for Electron Beam Lithography*. [online]. [cit. 2015-10-29]. Dostupné z: <http://cnm2.engineering.ucdavis.edu/wp-content/uploads/sites/11/2013/05/ZEP520A-Process.pdf>

- [59] Tseng, A., A. a kol.: *Electron Beam Lithography in Nanoscale Fabrication: Recent Development*. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, č. 26, 2003, s. 141–149.
- [60] Harriott, L., R.: *Scattering with angular limitation projection electron beam lithography for suboptical lithography*. J. Vac. Sci. Technol. B, č. 15, 1997, s. 2130–2135.
- [61] Yasin, S., a kol.: *Comparison of MIBK/ IPA and water/IPA as PMMA developers for electron beam nanolithography*. Microelectronic Engineering, č. 61–62, 2002, s. 745–753.
- [62] Yan, M., a kol.: *The effects of molecular weight on the exposure characteristics of poly(methylmethacrylate) developed at low temperatures*. J. Vac. Sci. Technol. B, č. 26, 2008, s. 2306–2310.
- [63] Chen, W., Ahmed, H.: *Fabrication of 5–7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist*. Appl. Phys. Lett., č. 62, 1993, s. 1499–1501.
- [64] Pavera, M.: *Automatizace a řízení depozice multivrstev metodou IBS/IBAD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 89 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [65] *TEM lamela preparation*. [online]. [cit. 2015-21-10]. Dostupné z: <http://www.tescan.com/cz/aplikace/galerie/ostatni/priprava-tem-lamely>
- [66] Altmann, F., Young, R., J.: *Site-specific metrology, inspection, and failure analysis of three-dimensional interconnects using focused ion beam technology*. J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS, č. 13, 2014, s. 1–11.
- [67] Benninghoven, A.: *Surface analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS)*. Surface Science, č. 299–300, 1994, s. 246–260.
- [68] Dvořák, P.: *Studium vlastností povrchových plazmonových polaritonů na magnetických materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radek Kalousek, Ph.D.
- [69] Neuman, T.: *Studium vlastností povrchových plazmonových polaritonů pomocí rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dvořák.
- [70] Dvořák, P., Neuman, T., Břínek, L., Šamořil, T., Kalousek, R., Dub, P., Varga, P., Šikola, T.: *Control and Near-Field Detection of Surface Plasmon Interference Patterns*. Nano Letters, č. 13, 2013, s. 2558–2563.
- [71] Caballero, D. a kol.: *Sharp High-Aspect-Ratio AFM Tips Fabricated by a Combination of Deep Reactive Ion Etching and Focused Ion Beam Techniques*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, č. 10, 2010, s. 497–501.

- [72] Slabý, V.: *SNOM sondy se speciálními vlastnostmi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 34 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.
- [73] Damková, J.: *Sekvenční růst GaN nanokrystalů na substrát SiO₂ modifikovaný metodou FIB*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [74] Mareš, P.: *Sekvenční růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.
- [75] Čechal, J. a kol.: *Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film*. *Journal of Applied Physics*, č. 105, 2009, s. 1–6.
- [76] Mach, J., Šamořil, T., Voborný, S., Kolíbal, M., Zlámal, J., Spousta, J., Dittrichová, L., Šíkola, T.: *An ultra-low energy (30–200 eV) ion-atomic beam source for ion-beam-assisted deposition in ultrahigh vacuum*. *Review of Scientific Instruments*, č. 82, 2011, s. 1–7.
- [77] Mach, J., Šamořil, T., Kolíbal, M., Zlámal, J., Voborný, S., Bartošík, M., Šíkola, T.: *Optimization of ion-atomic beam source for deposition of GaN ultrathin films*. *Review of Scientific Instruments*, č. 85, 2014, s. 1–6.
- [78] Lorenc, M., Šik, J., Válek, L.: *Technologie růstu monokrystalů krystalů křemíku Czochralského metodou*, ON Semiconductors Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm, 2004.
- [79] *Technical data for the Silicon*. [online]. [cit. 2015-10-29]. Dostupné z: <http://periodictable.com/Elements/014/data.html>
- [80] Madou, M., J.: *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. Boca Raton: CRC Press LCC, 2002. ISBN 0-8493-0826-7.
- [81] Kittel, C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha, 1985.
- [82] 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.
- [83] Bhattacharyya, B.: *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*. Elsevier, Oxford, 2015. ISBN 978-0-323-32737-4.
- [84] d'Agostino, R., Flamm, D., L., Auciello, O.: *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers the Treatment and Etching of Polymers*. Academic Press, San Diego, 1990. ISBN 978-0-323-13908-3.

- [85] Papet, P. a kol.: *Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching*. Solar Energy Materials and Solar Cells, č. 90, 2006, s. 2319–2328.
- [86] Huttel, I.: *Technologie materiálů pro elektroniku a optoelektroniku*. VŠCHT v Praze, Praha, 2000. ISBN 80-7080-387-8.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] Kovacs, G., T., A. a kol.: *Bulk Micromachining of Silicon*. Proceedings of the IEEE, č. 8, 1998, s. 1536–1551.
- [91] 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.
- [92] Radjenović, B., a kol.: *Level Set Approach to Anisotropic Wet Etching of Silicon*. Sensors, č. 10, 2010, s. 4950–4967.
- [93] Finne, R., M., Klein, D., L.: *A Water-Amine-Complexing Agent System for Etching Silicon*. J. Electrochem. Soc.: Solid State Science, sv. 114, č. 9, 1967, s. 965–970.
- [94] Palik, E., D., Gray, H., F., Klein, P., B.: *A Raman Study of Etching Silicon in Aqueous KOH*. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, sv. 130, č. 4, 1983, s. 956–959.
- [95] Palik., E., D., Bermudez, V., M., Glembocki, O., J.: *Ellipsometric Study of the Etch-Stop Mechanism in Heavily Doped Silicon*. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, sv. 132, č. 1, 1985, s. 135–141.
- [96] Raley, N., F., Sugiyama, Y., Van Duzer, T.: *(100) Silicon Etch-Rate Dependence on Boron Concentration in Ethylenediamine-Pyrocatechol-Water Solutions*. J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, sv. 131, č. 1, 1984, s. 161–171.
- [97] Alvi, P., A. a kol.: *A Study on Anisotropic Etching of (100) Silicon in Aqueous KOH Solution*. Int. J. Chem. Sci., sv. 6, č. 3, 2008, s. 1168–1176.
- [98] Seidel, H. a kol.: *Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I. Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers*. J. Electrochem. Soc., sv. 137, č. 11, 1990, s. 3612–3626.

- [99] Elwenspoek, M.: *On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon*. J. Electrochem. Soc., sv. 140, č. 7, 1993, s. 2075–2080.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] Birmann, K. a kol.: *Controlling the Surface Tension of Alkaline Etching Solutions*. 24th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, 2009.
- [103] Chen, J. a kol.: *Study of anisotropic etching of (100) Si with ultrasonic agitation*. Sensors and Actuators A, č. 96, 2002, s. 152–156.
- [104] 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.
- [105] XEI Scientific products. [online]. [cit. 2015-10-25]. Dostupné z: <http://www.evactron.com/>
- [106] NTEGRA Prima. [online]. [cit. 2015-10-25]. Dostupné z: <http://www.ntmdt.com/modular-afm/prima>
- [107] Nečas, D. a kol., J., P.: *Gwyddion software*. Verze 2.42. [online]. [cit. 2015-9-25]. Dostupné z: <http://gwyddion.net/>
- [108] EDS for SEM Applications. [online]. [cit. 2015-10-25]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds-ebstd-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct/quantax-eds-for-sem/applications.html>
- [109] 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.
- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] WS-400-6NPP Spin Coater. 126 Spin coater. [online]. [cit. 2015-9-25]. Dostupné z: <http://www.laurell.com/spin-coater/?model=WS-400-6NPP>

- [113] Kolíbal, M. a kol.: *Stability of hydrogen-terminated vicinal Si(111) surface under ambient atmosphere*. Applied Surface Science, č. 256, 2010, s. 3423–3426.
- [114] Těšík, J.: *Příprava mikro- a nanostruktur pomocí rozdílných leptacích metod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Ing. Tomáš Šamořil.
- [115] Metelka, O.: *Charakterizace struktur připravených selektivním mokrým leptáním křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 60 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Ing. Tomáš Šamořil.
- [116] Guo, L., J.: *Nanoimprint Lithography: Methods and Material Requirements*. Adv. Mater., č. 19, 2007, s. 495–513.
- [117] CascadeMicrotech. [online]. [cit. 2015-11-25]. Dostupné z: <http://www.cascademicrotech.com/>
- [118] *The comprehensive solution for electrical characterization of materials and devices*. [online]. [cit. 2015-11-15]. Dostupné z: <http://www.tek.com/4200-scs-parameter-analyzer>
- [119] Šamořil, T.: *Vývoj atomárních a iontových svazkových zdrojů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 54 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jindřich Mach.

Seznam zkratek

1D	jednorozměrný (<i>one-dimensional</i>)
2D	dvojměrný (<i>two-dimensional</i>)
3D	trojměrný (<i>three-dimensional</i>)
AE	Augerův elektron (<i>Auger Electron</i>)
AES	Augerova elektronová mikroskopie (<i>Auger Electron Microscopy</i>)
AFM	mikroskopie atomárních sil (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BSE	zpětně-odražený elektron (<i>Back-Scattered Electron</i>)
CL	katodoluminiscence (<i>Cathodoluminescence</i>)
EBIC	indukce proudu elektronovým svazkem (<i>Electron Beam Induced Current</i>)
EBL	elektronová litografie (<i>Electron Beam Lithography</i>)
EBS	difrakce zpětně-odražených elektronů (<i>Electron Backscatter Diffraction</i>)
EDP	etylen-diamino-pyrokatechol
EDX	energieově disperzní spektroskopie (<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)
EELS	spektroskopie energií ztrát elektronů (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
FEBID	depozice indukovaná fokusovaným elektronovým svazkem (<i>Focused Electron Beam Induced Deposition</i>)
FEBIE	leptání indukované fokusovaným elektronovým svazkem (<i>Focused Electron Beam Induced Etching</i>)
FEBIP	procesy indukované fokusovaným elektronovým svazkem (<i>Focused Electron Beam Induced Processes</i>)
FIB	fokusovaný iontový svazek (<i>Focused Ion Beam</i>)
FIBID	depozice indukovaná fokusovaným iontovým svazkem (<i>Focused Ion Beam Induced Deposition</i>)
FIBIE	leptání indukované fokusovaným iontovým svazkem (<i>Focused Ion Beam Induced Etching</i>)
FIBIP	procesy indukované fokusovaným iontovým svazkem (<i>Focused Ion Beam Induced Processes</i>)
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)

GFIS	iontový zdroj s ionizací plynu vlivem elektrického pole (<i>Gas Field Ion Source</i>)
GIS	systém vstřikování plynu (<i>Gas Injection System</i>)
HSQ	hydrogen-silsesquioxan
I-A	iontově-atomární (<i>Ion-Atomic</i>)
IBAD	napařování za použití asistujícího iontového svazku (<i>Ion Beam Assisted Deposition</i>)
IBS	napařování iontovým svazkem (<i>Ion Beam Sputtering</i>)
IPA	izopropylalkohol
LMIS	iontový zdroj s tekutým kovem (<i>Liquid Metal Ion Source</i>)
LPP	lokální plazmonové polaritony (<i>Local Plasmon Polariton</i>)
MIBK	metyl-izobutyl-keton
PBS	polybuten-sulfon
PE	primární elektron (<i>Primary Electron</i>)
PMMA	polymetyl-metakrylát
RT	pokožová teplota (<i>Room Temperature</i>)
SCALPEL	projekční elektronová litografie s omezeným úhlovým rozptylem (<i>SCattering with Angular Limitation Projection Electron-beam Lithography</i>)
SE	sekundární elektron (<i>Secondary Electron</i>)
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
SNOM	rastrovací mikroskopie v blízkém poli (<i>Scanning Near-Field Optical Microscopy</i>)
SPM	rastrovací sondová mikroskopie (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
TE	transmisní elektron (<i>Transmission Electron</i>)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOF-SIMS	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů s analyzátozem času letu (<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
UHV	ultravakuový (<i>Ultra High Vacuum</i>)
UV	ultrafialový (<i>Ultraviolet</i>)
VUT	Vysoké učení technické
WDX	vlnově dispersní spektroskopie (<i>Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)