

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DEPOZICE GALLIUM-NITRIDOVÝCH TENKÝCH VRSTEV NA KŘEMÍKOVÉ SUBSTRÁTY STRUKTUROVANÉ ELEKTRONOVOU LITOGRAFIÍ

GALLIUM-NITRIDE THIN-FILM DEPOSITION ON SUBSTRATES STRUCTURED BY ELECTRON
BEAM LITHOGRAPHY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MIROSLAV KNOTEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. STANISLAV VOBORNÝ, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Miroslav Knotek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

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

Depozice gallium-nitridových tenkých vrstev na křemíkové substráty strukturované elektronovou litografií

v anglickém jazyce:

Gallium-nitride thin-film deposition on substrates structured by electron beam lithography

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem bakalářské práce je ověřit možnosti selektivního růstu gallium-nitridových vrstev při různých depozičních podmínkách na křemíkové substráty s litograficky vytvořenou maskou. Deponované vrstvy budou následně analyzovány metodami přístupnými v laboratoři (XPS, SEM a další).

Cíle bakalářské práce:

- 1) Proveďte rešerši problematiky selektivního růstu GaN vrstev na substráty s litograficky nanosenou maskou.
- 2) Pomocí elektronové litografie zvládněte přípravu masek na křemíkové substráty.
- 3) Proveďte sérii depozic GaN vrstev na takto upravené substráty. Analyzujte získané struktury.

Seznam odborné literatury:

- 1) D. Marton, Film deposition from low-energy ion beams, J.W. Rabalais (Ed.), Low Energy Ion-Surface Interactions, John Wiley and Sons, Chichester, (1994).
- 2) J. Stejskal, J. Leitner, Nitridy hliníku, gallia a india jako perspektivní materiály v elektronice, Chem. Listy 96, 311 (2002).
- 3) J. Hulva, Selektivní růst GaN na SiN, bakalářská práce, FSI VUT Brno (2012)
- 4) P. Mareš, Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB, bakalářská práce, FSI VUT Brno (2012)

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 23.11.2012

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá depozicí tenkých vrstev nitridu gallitého (GaN) na křemíkové substráty, které byly strukturovány elektronovou litografií. V práci jsou zkoumány možnosti použití rezistů pro selektivní růst nanostruktur za zvýšených teplot.

Abstract

This bachelor's thesis deals with a fabrication of gallium nitride (GaN) thin films on silicon substrates, which were structured by electron beam lithography. In thesis, different resists for selective growth of nanostructures at elevated temperatures are examined.

Klíčová slova

Nitrid gallia, elektronová litografie, depozice tenkých vrstev, selektivní růst, molekulární epitaxe, pozitivní a negativní rezisty.

Keywords

Gallium nitride, electron beam lithography, deposition thin films, selective growth, molecular epitaxy, positive and negative resists.

Bibliografická citace

KNOTEK, M. *Depozice gallium-nitridových tenkých vrstev na křemíkové substráty strukturované elektronovou litografií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 32 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Stanislav Voborný, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně za odborného vedení Ing. Stanislava Voborného, Ph.D., a že veškeré podklady ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 24. května 2013

Miroslav Knotek

Poděkování

Děkuji svému vedoucímu Ing. Stanislavu Vobornému, Ph.D. za čas a úsilí, které mi věnoval při vedení této práce a za cenné rady a připomínky při jejím vypracování. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Lukáši Břínkovi, Ing. Michalu Kvapilovi a zvláště pak Bc. Tomáši Novákovi za konzultace a spolupráci.

Velké poděkování také patří rodině za podporu během studia.

Obsah

Úvod	3
1 Tenké vrstvy a nanostruktury	4
1.1 Tenké vrstvy	4
1.2 Metody přípravy vrstev	4
1.2.1 Metody PVD	5
1.2.2 Metody CVD	6
1.3 Epitaxní růst vrstev	6
1.3.1 Typy růstu epitaxních vrstev	7
1.4 Selektivní růst tenkých vrstev	8
2 GaN a jeho příprava	9
2.1 GaN	9
2.2 Příprava tenkých vrstev na ÚFI	10
2.3 Efúzní cela	11
2.4 Iontové dělo	11
2.5 Depozice tenkých vrstev	13
3 Problematika rezistů	14
3.1 Příprava křemíkových substrátů	14
3.2 Typy rezistů	15
3.2.1 Pozitivní rezist PMMA 495	15
3.2.2 Negativní rezist SU-8	16
3.2.3 Negativní rezist XR-1541	16
3.3 Vytváření struktur	17
3.3.1 Lokální anodická oxidace	17
3.3.2 Optická litografie	17
3.3.3 Elektronová litografie	18
3.3.4 Iontová litografie	20
4 Provedené experimenty	21
4.1 Příprava vzorků	21
4.2 Vzorky s PMMA rezistem	23
4.3 Vzorky s XR-1541 rezistem	23
4.4 Shrnutí experimentů	27
Závěr	29
Literatura	30
Seznam použitých zkratk	32

Úvod

Díky masové produkci elektronických zařízení, které obsahují součástky pomocí litografie vyrobené, je již tento způsob přípravy struktur prakticky dokonale zvládnut. Například všudypřítomné polovodičové součástky v čele s procesory jsou vyráběny jak pomocí fotolitografie, tak i elektronové litografie. Svazek fotonů v případě fotolitografie, tak i svazek elektronů v případě elektronové litografie vytváří požadované struktury ve speciálních vrstvách nazývané rezisty, které jsou naneseny na vzorky.

Cílem předkládané bakalářské práce je ověřit možnosti na ústavu používaných rezistů pro depozice tenkých vrstev gallia (Ga), případně gallium-nitridu (GaN) a vypořádat, za jakých podmínek se dosáhne selektivního růstu.

První kapitola této bakalářské práce je věnována tenkým vrstvám, jejich charakteristikám a způsobům přípravy. Je zde popsán epitaxní růst krystalků a selektivnost růstu vrstev.

Druhá kapitola je zaměřena na samotný popis GaN a na jeho vlastnosti. Dále se rozebírá způsob přípravy tenkých vrstev pomocí efúzní cely a iontového děla.

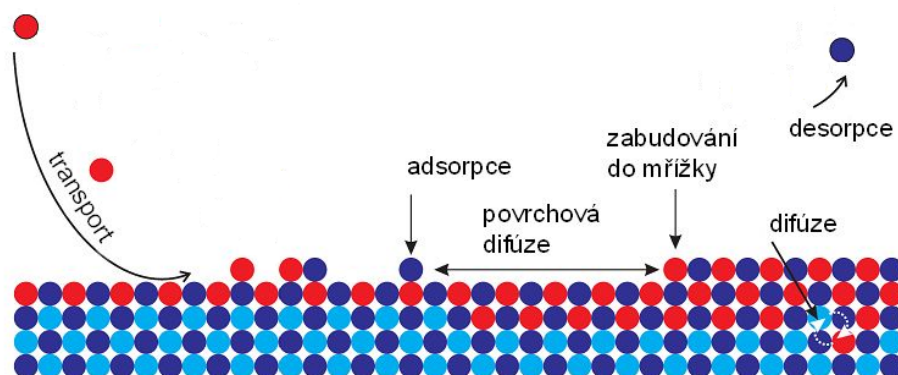
Třetí kapitola je věnována rezistům použitelných pro depozici. Jsou zde rozebrány typy rezistů a způsob jejich modifikace pomocí různých metod. Větší pozornost je pak věnována elektronové litografii, která byla využita při přípravě struktur v rezistech.

Čtvrtá kapitola popisuje průběh depozice tenkých vrstev na litograficky upravených vzorcích a uvádí výsledky těchto experimentů.

1. Tenké vrstvy a nanostruktury

1.1. Tenké vrstvy

Pojmem *tenké vrstvy* obvykle označujeme vrstvy s tloušťkou menší než $1\ \mu\text{m}$. Vrstvy tenčí než $10\ \text{nm}$ se nazývají *ultratenké vrstvy*. Během vytváření vrstvy dopadají atomy nebo ionty deponovaných materiálů na substrát. Substrát je název pro podklad tenkých vrstev. Proces dopravy iontů a neutrálních atomů na substrát popisují různé metody, viz další kapitola. Aby se deponované částice dostaly na povrch vzorku, musí být splněna řada podmínek, např. dostatečně nízký tlak v depoziční komoře nebo přesné umístění vzorku. Aby na tomto povrchu ulpěly, musí mít optimální energii, při které nedochází k jejich odražení nebo k odprášení dalších částic z povrchu vzorku. Procesy, ke kterým dochází na povrchu substrátu, jsou znázorněny na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Procesy probíhající na povrchu substrátu [1].

Ionť se při dopadu na povrch substrátu okamžitě neutralizuje, takže může podléhat znázorněným procesům. Jak lze vidět na obrázku, atomy mohou na povrchu vzorku cestovat neboli *difundovat* (povrchová difúze). Atom se dále může *adsorbovat* na povrch (přilnutí), nebo *desorbovat* z povrchu (opuštění povrchu) z důvodů vysoké teploty substrátu. Při energiích řádově $10^2\ \text{eV}$ a více se mohou atomy či ionty od povrchu odrazit a při energiích od $10^2\ \text{eV}$ do $10^4\ \text{eV}$ mohou dokonce odprášit z povrchu více atomů. Pro tzv. *epitaxní růst*, viz odstavec 1.3, se používají velmi nízké energie iontů či atomů v rozmezí od $10\ \text{eV}$ do přibližně $300\ \text{eV}$ [2].

1.2. Metody přípravy vrstev

Přípravu tenkých vrstev (*depozici*) je možné provést pomocí různých metod. Rozdělují se depozice vrstev neutrálními atomy či molekulami a depozice ionty. Přípravu tenkých vrstev pomocí neutrálnů popisují 2 hlavní metody a to fyzikální metody nanášení vrstev PVD (Physical vapour deposition) a chemické metody nanášení vrstev CVD (Chemical vapour deposition).

1.2.1. Metody PVD

PVD metody se dělí na metody napařovací, napařovací a na přímou depozici ionty.

U napařovacích metod se deponovaný materiál dostává z ohřívaného zdroje na substrát. Ohřev materiálu je v UHV (Ultra High Vacuum) podmínkách nejčastěji řešen elektronovým bombardem. Nejčastěji používaná napařovací metoda je metoda epitaxního růstu z molekulárních svazků tzv. MBE (Molecular Beam Epitaxy). U napařovacích metod dochází k ostřelování terče ionty. Odprášené částice z terče poté vytváří tenkou vrstvu, např. metoda IBAD (Ion Beam Assisted Deposition). Mezi metody přímé depozice spadá metoda IBD (Ion Beam Deposition), nebo přesněji DIBD (Direct Ion Beam Deposition).

Metoda MBE

Tato metoda patří mezi fyzikální metody přípravy nitridových polovodičů. Jedná se o metodu přípravy tenkých vrstev kovů, polovodičů a izolantů se širokým využitím ve výzkumu i průmyslu. Molekuly či atomy prvku, který se deponuje na vzorek, jsou dopravovány z kalíšku či kelímku (místo kelímku může být použita tyč daného materiálu). Kelímek je umístěn v tzv. *efúzní cele*, viz obr. 2.2, odstavec 2.3. Tento kelímek je zahříván topným tělesem nebo bombardem elektronů, které jsou emitovány z wolframového vlákna pod potenciálem v řádu 10^3 V. Po zahřátí materiálu v kelímku dojde k jeho vypařování a po průchodu kolimátorem v efúzní cele dopadá a kondenzuje ve formě atomů či molekul na substrát. Tok par deponovaného materiálu lze přerušit stínící clonkou pro případné načasování depozice s jinými efúzními celami, popřípadě iontovými zdroji. Efúzní cela je použitelná pro depozici mnoha materiálů, například Cu, Fe, Co, Si, Ga, Ge, Au, Ag, Al a jiné [2].

Metoda MBE pro svůj provoz nevyžaduje vysoké teploty substrátu, depozice může probíhat za teplot kolem 200°C nebo i nižších. Metoda naopak vyžaduje velmi nízký tlak, minimálně v řádech 10^{-5} Pa, což odpovídá ultra vysokému vakuu (UHV). Takto nízké tlaky zvyšují kvalitu vrstev a depoziční rychlost, která je však přesto poměrně malá, řádově desítky až stovky $\text{\AA}/\text{min}$. Nízký tlak dále zaručuje dostatečně velkou střední volnou dráhu deponovaných částic λ . Dráha musí být mnohem větší, než je vzdálenost d vzorku od kalíšku (obvykle 20 cm), tj.

$$\lambda \gg d. \quad (1.1)$$

Splnění relace (1.1) zaručuje transport deponovaného materiálu na substrát beze srážek s jinými částicemi. Potřebný tlak by měl odpovídat tlaku UHV (řádově 10^{-8} Pa) [3], [4].

Metoda IBD

Metoda IBD, v našem případě spíše LEIBD (Low Energy Ion Beam Deposition), představuje růst vrstvy pomocí svazku iontů. Tyto ionty, v našem případě ionty dusíku, jsou stříleny z iontového děla. Procesy, které mohou u těchto částic nastat na povrchu substrátu, jsou znázorněny na obrázku 1.1. Pro kinetické energie od 10^2 eV do 10^4 eV může nastat odprašování částic z povrchu vzorku. Od energií přibližně $2 \cdot 10^4$ eV však

může nastat proniknutí iontů dovnitř materiálu tzv. implantace iontů. V našich experimentech se používají energie od 10 eV do 300 eV z důvodu nízkého proudu iontů při nižších energiích [2].

Metoda IBAD

V této metodě se používá více iontových svazků pro vytvoření vrstvy. Primární svazek je určen k ostřelování terče s materiálem. Částice uvolněné (odprášené) z terče pak dopadají na substrát. Energie odprášených částic se pohybuje v rozmezí 10^0 eV až 10^1 eV. Sekundární (asistující) svazek míří přímo na držák vzorků a je určen k očištění substrátů před depozicí nebo k asistované depozici, při které dopad iontů ovlivňuje růst vrstvy. Energie iontů z asistujícího zdroje se obvykle pohybuje od 50 eV do 250 eV [2].

1.2.2. Metody CVD

U CVD metod dochází k přesně kontrolovaným chemickým procesům probíhajících mezi substrátem a nanášeným materiálem. Nejčastějšími CVD metodami jsou metody VPE (Vapour Phase Epitaxy), kam spadá metoda MOVPE (Metal Organic VPE), často nazývaná též MOCVD metoda (Metal Organic CVD), a jiné.

Metoda MOVPE

Metoda MOVPE se v současnosti hojně využívá pro přípravu polovodičů, protože se jeví jako technologicky nejpokročilejší. Metoda využívá organokovových plynů vpouštěných do komory spolu s jinými plyny. Depozice nevyžaduje vysoké vakuum (tlaky se mohou pohybovat od 10^{-5} Pa do 10^5 Pa), naopak vyžaduje vyšší teploty (700–1050 °C), což je jedna z nevýhod této metody. Při přesném nastavení toků plynů se na substrátu syntetizuje tenká vrstva [2].

1.3. Epitaxní růst vrstev

Pod pojmem epitaxní růst vrstev si můžeme představit růst krystalické vrstvy na povrchu substrátu. Rozlišujeme dva typy epitaxního růstu - *homoepitaxní* a *heteroepitaxní*.

Při homoepitaxním růstu má rostoucí krystalická vrstva stejné složení jako substrát. Mřížkový parametr obou materiálů je tedy stejný, nedochází ke vzniku napětí mezi atomy a vrstva obsahuje malé množství dislokací¹.

Naopak při heteroepitaxním růstu se materiál krystalických vrstev a substrátu liší. Liší se tedy i velikosti krystalické mřížky. Tím vzniká na rozhraní mezi atomy napětí a dochází i k většímu počtu dislokací, tudíž vznikající vrstvy nedosahují takové kvality [11].

¹Čárová porucha krystalické mřížky

1.3.1. Typy růstu epitaxních vrstev

Růst vrstev je závislý na procesech probíhajících na substrátu. Při růstu epitaxních vrstev patří k nejdůležitějším jevům doprovázejícím depozici difúze atomů, tedy pohyb atomů po vzorku. Atomy se pohybují do energeticky výhodných míst na povrchu. Další procesy probíhající na vzorku jsou adsorpce (atom ulpí na povrchu) a desorpce (atom povrch opouští) [11].

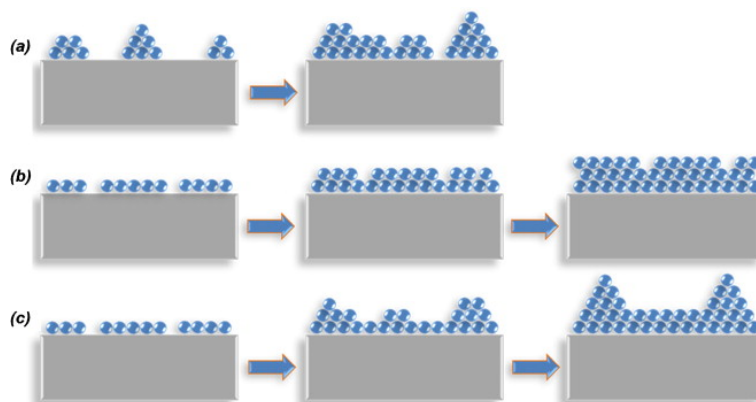
Poměr počtu ulpívajících částic N_u a dopadajících částic N_d , vyjadřuje tzv. *koeficient ulpění* κ , tj.

$$\kappa = \frac{N_u}{N_d}. \quad (1.2)$$

Koeficient ulpění nabývá hodnot od 0 do 1.

Růst vrstev je rozlišován na 3 základní typy, viz obr. 1.2:

- ostrůvkový (Volmerův–Weberův),
- vrstva za vrstvou (Frankův–Van der Merweův),
- smíšený (Stranského–Krašanovův).



Obrázek 1.2: Typy růstu vrstev: a) Volmer–Weber, b) Frank–Van der Merwe, c) Stranski–Krašanov [12].

K ostrůvkovému růstu dochází, když se k sobě deponované atomy přitahují silněji než k atomům substrátu. Na počátku se vytvoří stabilní zárodky, které se postupně zvětšují, přičemž mezi jednotlivými ostrůvkami může substrát zůstat odkrytý, avšak pokud kolem sebe rostoucí ostrůvky nemají dostatečný prostor, dochází k jejich spojení.

Pokud jsou atomy přitahovány silněji k substrátu, hovoříme o růstu vrstva za vrstvou. V tomto případě dochází k růstu monovrstev (angl. monolayer - ML), jinými slovy deponované atomy při růstu postupně zaplňují všechna místa na substrátu.

Růst smíšený je kombinací výše zmíněných módů. Nejprve se vytvoří jedna nebo více monovrstev a poté se začnou vytvářet ostrůvky [2], [3].

1.4. Selektivní růst tenkých vrstev

Selektivním růstem se myslí růst určité látky na určitých místech matrice. Principem selektivního růstu je různá rychlost růstu tenkých vrstev na různých místech [13]. Tyto matrice mohou být připravovány mnoha způsoby, např. pomocí optické či elektronové litografie, fokusovaných iontových svazků, AFM (Atomic Force Microscopy) nanolitografie atd.

Významný vliv na selektivní růst má teplota substrátu při depozici. Při nižších teplotách substrátu mají atomy nacházející se na povrchu substrátu malou difúzní délku tj. vzdálenost, kterou při pohybu po vzorku mohou atomy překonat za určitý časový okamžik [13]. Zvětšení difúzní délky lze tedy dosáhnout zvětšením teploty substrátu při depozici. Při vzrůstajících teplotách však klesá koeficient ulpění dopadajících částic. Je tedy třeba nalézt optimální nastavení těchto parametrů.

Vyšší teploty jsou navíc nepříznivé pro některé typy rezistů. Nejčastěji používaný pozitivní rezist PMMA (blíže viz kapitola 3 na straně 14) je na teploty kolem 100 °C již velice citlivý. U jiných rezistů je možno očekávat vyšší teplotní výdrž, řádově o několik stovek stupňů Celsia. Proto je důležité při depozici teplotu vzorku kontrolovat.

2. GaN a jeho příprava

Na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) Fakulty strojního inženýrství (FSI) Vysokého učení technického (VUT) v Brně patří mezi zkoumané tenké vrstvy gallium (Ga), či nitrid gallia (GaN).

2.1. GaN

GaN je polovodič typu III-V skupiny, čili nitrid III. podskupiny. Jeho významnou vlastností je, že má přímý přechod mezi valenčním a vodivostním pásem, odkud plyne označení přímý polovodič. Díky této vlastnosti je možné jeho využití jako zdroje světla. Nejčastěji se vyskytuje ve wurtzitické formě, což jsou dvě šesterečné mřížky zasunuté do sebe. GaN má dobrou tepelnou vodivost, je chemicky i tepelně stabilní a odolný vůči záření. Mezi jeho významnou vlastnost patří poměrně široký pás zakázaných energií, který umožňuje s GaN pracovat při vyšších napětích. Souhrn nejdůležitějších parametrů nitridu gallia je uveden v tabulce 2.1.

GaN se začal intenzivně zkoumat v 80. letech. V roce 1995 japonský vědec Shuji Nakamura poprvé rozsvítil laserovou diodu na bázi GaN. V následujících letech byla zvyšována účinnost a životnost těchto diod [2]. Nyní GaN nachází široké uplatnění při výrobě LED diod (Light-Emitting Diode).

Parametr	GaN
Hustota při teplotě 298 K [g/cm^{-3}]	6,81
Teplota tání	> 1973
Mřížkové konstanty a, c [Å]	$a = 3,189$ $c = 5,185$
Koeficient teplotní roztažnosti [10^{-6}K^{-1}]	5,95
Velikost zakázaného pásu (300K) [eV]	3,39
Elektrická vodivost (300 K) [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	6-12

Tabulka 2.1: Některé parametry GaN ve wurtzitickém uspořádání [2], data z [14].

Pro další zlepšení zejména životnosti elektronických součástí na bázi GaN je zapotřebí epitaxního růstu na vhodném substrátu, který by měl mít blízké mřížkové konstanty a koeficienty teplotní roztažnosti. V současnosti patří mezi nejvhodnější substráty safír (Al_2O_3) nebo také šesterečný karbid křemíku (SiC-6H). Nejpoužívanější a nejdostupnější substrát je však monokrystalický křemík (Si), přestože za použití tohoto substrátu dochází ve vrstvách k velkému výskytu dislokací [11]. Parametry těchto substrátů jsou vypsány v tabulce 2.2.

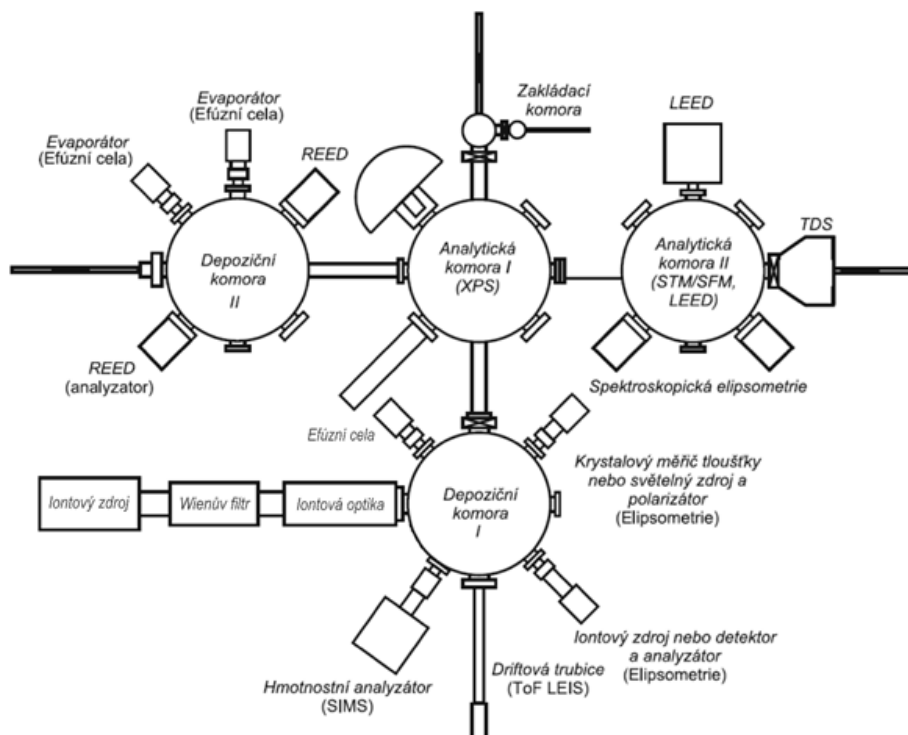
Substrát ($T = 300\text{ K}$)	Ge(111)	Si(111)	SiC-6H	(Al ₂ O ₃)
Mřížková konstanta Å	5,66	5,43	3,08	2,75
Koeficient teplotní roztažnosti [10^{-6}K^{-1}]	5,9	2,6	4,2	7,5

Tabulka 2.2: Parametry vybraných substrátů [11].

2.2. Příprava tenkých vrstev na ÚFI

K přípravě tenkých vrstev GaN na ÚFI slouží ultravakuová aparatura, jejíž schéma je zachyceno na obrázku 2.1. Tato aparatura obsahuje také řadu analytických zařízení pro zkoumání a měření povrchů a tenkých vrstev.

Aparatura umožňuje provádět například měření energetického rozdělení elektronů emitovaných z povrchu vlivem ozáření XPS rentgenovými paprsky (X-ray Photoelectron Spectroscopy), energiovou analýzu částic odražených od povrchu v závislosti na době letu ToF-LEIS (Time of Flight-Low Energy Ion Scattering), energiovou analýzu iontů odprášených od povrchu SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), difrakci nízkoenergiových elektronů odražených od povrchu LEED (Low Energy Electron Diffraction) a jiné.



Obrázek 2.1: Schéma UHV aparatury používané v čistých laboratořích na ÚFI FSI VUT v Brně [5].

Depozice vrstev se týká depozičních komor I a II, ve kterých jsou připojeny efúzní cely a iontové zdroje. Depoziční komora I je neustále čerpána turbomolekulární vývěvou a předčerpávána bezolejovou rotační pumpou. Tím se dosahuje mezního tlaku v komoře kolem $3 \cdot 10^{-8}\text{ Pa}$ [2].

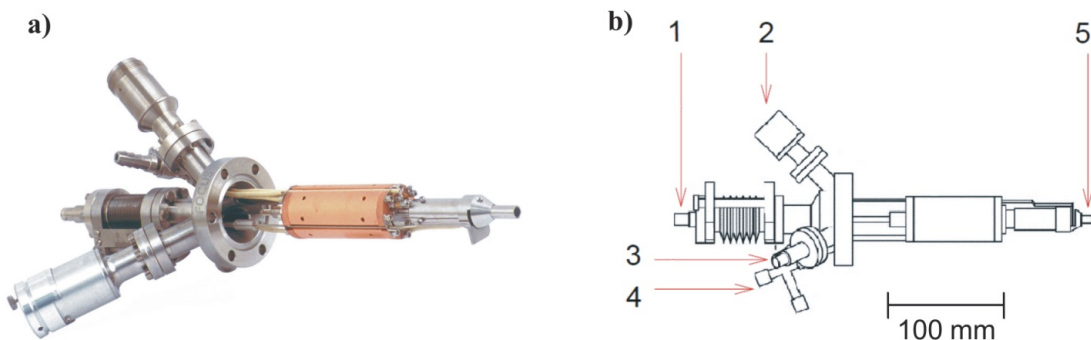
Vzorek je umístěn na paletce, která je připojena na manipulátor, čímž je umožněna manipulace vzorku v komoře i transport mezi komorami. Vzorek lze nastavit kolmo k ústí iontového zdroje. Pod záporným úhlem asi 55° je na něj namířen výstup svazku z efúzní cely. Vzorek je nejčastěji ohříván přímým průchodem proudu a žhaven na teplotu vhodnou k depozici.

2.3. Efúzní cela

Efúzní cela je určena k nanášení deponovaných materiálů na substrát. V našem případě jde o napařování zahřátého gallia z molybdenového kelímku na povrch vzorku, jak je zmíněno v kapitole 1.2.1 na straně 5. V aparatuře na ÚFI je instalována efúzní cela EFM 3 firmy Omicron. Efúzní cela a její schéma jsou zachyceny na obrázku 2.2.

Kelímek v této cele je ohříván elektrony, které na něj dopadají ze žhaveného vlákna, jde o tzv. emisní proud elektronů. Gallium se začne vypařovat, část atomů dopadá na kolimátor a část kolimátorem prochází. Protože se mezi atomy gallia nachází určité množství galliových iontů, lze jejich proud na kolimátoru měřit. Jde o proud nazývaný *flux*. S růstem tohoto proudu přibližně lineárně roste počet atomů gallia dopadajících na substrát.

Polohu kelímku a stínící clonky lze nastavovat pomocí ultravakuových průchodek. Gallium má teplotu tání přibližně 30°C , proto je nutné kelímek umístit tak, aby obsah nemohl vytéct. Vodní chlazení je přítomno z důvodu udržení konstantní teploty cely a tím i optimálního tlaku.



Obrázek 2.2: a) Efúzní cela EFM 3, b) schéma cely: 1 - přívod vysokého napětí, 2 - ovládání stínící clonky, 3 - monitorování toku gallia, 4 - vodní chlazení, 5 - výstup svazku [5], [10].

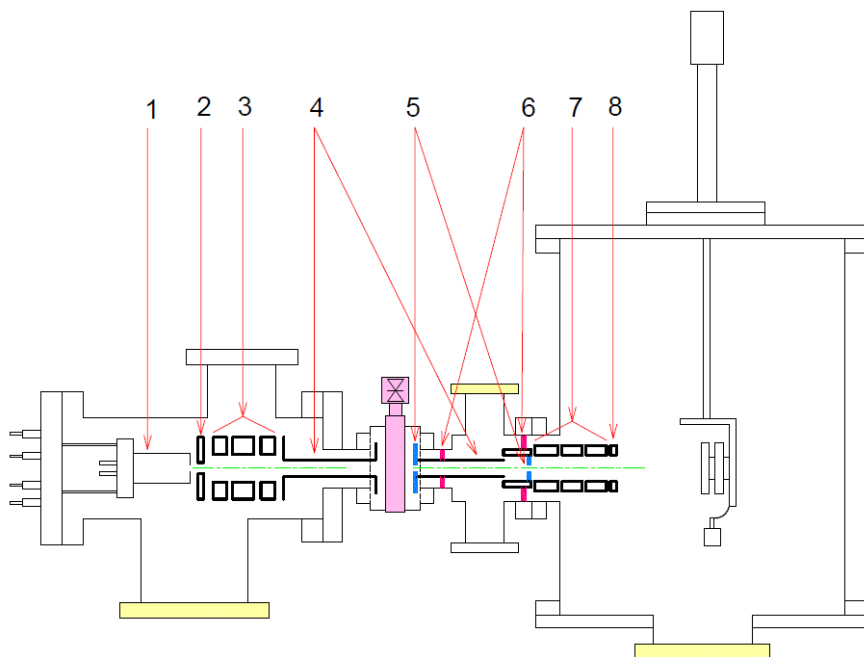
2.4. Iontové dělo

Iontové dělo je určeno k dopravě iontů na substrát. Skládá se z iontového zdroje a navazují optické transportní části. Protože na ionty působí odpuzivé síly, jsou vysokým potenciálem urychleny na takovou energii, že se jejich odpuzování nestací dostatečně projevit. Energie

dopadajících iontů je dána rozdílem potenciálu na počátku (zdroj) a na konci jejich cesty (vzorek). Schéma iontového děla je uvedeno na obrázku 2.3.

Ionty vznikají ve výbojové komoře, kde se atomy dusíku sráží s elektrony. Elektrony jsou emitovány z vlákna, kterým prochází výbojový proud. Vzniklé ionty se urychlí elektrostatickým polem extrakční elektrody, na které je potenciál přibližně -2600 V . Před vzorkem je nutné ionty zpomalit na energie nižší o dva řády pomocí deceleračních čoček umístěných na konci optické části. Pro fokusaci svazku iontů slouží unipotenciální čočka, která nemění kinetickou energii částic. K ovládání iontového zdroje i optické části je používán program Ion Control [2], [5]. Podrobněji je elektrické zapojení popsáno v [2].

Iontové dělo obvykle obsahuje část, kde se osa iontového děla zalomí, tím dojde k odstranění neutrálních částic ze svazků iontů, které jsou netečné na změny potenciálů. Ten byl včetně Wienova filtru z důvodu nízkých proudů vyjmut spolu s dalšími částmi optiky. Po této úpravě stoupla maximální hustota iontového proudu na $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, celkový iontový proud na 3 až $8\ \mu\text{A}$ a pracovní tlak v depoziční komoře na $5 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$ [5]. GaN vrstvy a nanostruktury jsou rovněž v komoře I připravovány pomocí kombinovaného iontově atomárního zdroje, v tomto případě tedy není nutné využívat při depozici jako zdroj atomů gallia efúzní celu [6].



Obrázek 2.3: Schéma iontového děla: 1 iontový zdroj, 2 extrakční elektroda, 3 unipotenciální čočka, 4 stínící trubičky, 5 otvory diferenciálního čerpání, 6 těsnění, 7 decelerační čočky, 8 vychylovací destičky [5].

2.5. Depozice tenkých vrstev

Před samotnou depozicí se provádí řada úkonů nutných pro správnou činnost aparatury. Je nutné zapnout zdroje napětí a pro správné fokusování svazku je nastavit na požadovanou hodnotu. Tlak dusíkového plynu v komoře iontového zdroje se nastaví na $8 \cdot 10^{-4}$ Pa. Faradayovou sondou se ověřuje profil svazku dusíkových iontů, profil má tvar podobný normálnímu rozdělení. Změřit profil toku gallia je obtížnější, protože se převážně jedná o tok neutrálních částic. Množství nadeponované vrstvy se určí analýzou pomocí metody XPS.

Po nezbytném ohřevu vzorku a paletky, při kterém dojde k částečnému odplynění nečistot, se může začít s depozicí vrstvy. Rychlost depozice se udává v jednotkách ML, Å nebo nm za jednotku času. Zpravidla se pohybuje v řádu jednotek až stovek ML/h [5].

Křemíkový vzorek

Jako substrát je použit monokrystalický křemík v krystalografické konfiguraci Si(111). Je to polovodič typu P nebo N, dopovaný borem, fosforem, arsenem či jinými prvky. Jeho měrný elektrický odpor je $0,008 - 0,009 \Omega\text{m}$. Tato příměsová vodivost je důležitá pro možnost ohřevu vzorku přímým průchodem proudem. O přípravě vzorku je uvedeno více v následující kapitole 3.

Analýza metodou XPS

Metodou XPS se získávají informace o přítomnosti prvků a jejich vazbách ve svrchní části látky (do hloubky cca 10 nm) nebo tenkých vrstev na základě velikostí vazebných energií atomů různých látek.

Podstatou XPS je charakteristické, rentgenové záření dopadající na povrch vzorku. Fotony tohoto spektra jsou absorbovány atomy uvnitř látky. Přebytek energie po absorpci způsobí vyrazení elektronů z vnitřních slupek atomů. Takto vyražené elektrony se nazývají *fotoelektrony* nebo *Augerovské elektrony* a pomocí hemisférického analyzátoru se určí jejich kinetická energie. Díky znalosti kinetické energie fotoelektronů se přibližně vypočte jejich vazebná energie ze vztahu

$$E_B = h\nu - E_k - \Phi, \quad (2.1)$$

kde E_B je vazebná energie elektronu (angl. binding energy), $h\nu$ je energie fotonů rentgenového záření, E_k je kinetická energie fotoelektronu a Φ je výstupní práce analyzátoru [7].

Podle počtu detekovaných fotoelektronů se následně vykreslí fotoelektronové spektrum určující zastoupení prvků v látce.

Metodou XPS se podrobněji zabývají práce [7], [8] a [9].

3. Problematika rezistů

Pro výrobu požadovaných struktur na substrátu je zapotřebí porozumět problematice rezistů a postupu při jejich aplikaci. Protože se různé typy rezistů od sebe dosti liší, vykazují různé chování při nanášení na vzorky nebo různé vlastnosti při zvýšených teplotách.

3.1. Příprava křemíkových substrátů

Vzorek se nejprve nařeže pomocí diamantového hrotu z křemíkového waferu na malé obdélníčky o velikosti přibližně 6x15 mm. Povrch křemíkového substrátu pokrývá tenká, několik nanometrů tlustá vrstva oxidu křemičitého (SiO_2), kterou je potřeba při dalším procesu brát v úvahu. Tato vrstva se zpravidla odleptává pomocí kyseliny fluorovodíkové (HF), nebo se odstraňuje flashováním, v našem případě se však ponechá. Pro důkladnější očištění, které zbaví vzorek od mastnot a jiných nečistot se použije aceton, poté isopropanol (IPA) a následně oplach deionizovanou (DI) vodou, která má mnohonásobně nižší vodivost než běžná voda.

Následně se vzorek ofoukne proudem vzduchu, dusíku nebo proudem helia od nečistot. Před pokrytím rezistivní vrstvou se dá vzorek vypéct na teplotu 180 °C nejméně po dobu několika minut z důvodu vypaření vody z křemíkového vzorku. Poté se vzorek uloží na vakuový držák spin coateru, viz obr. 3.1.



Obrázek 3.1: Spin Coater WS-400-6NPP [15].

3.2. Typy rezistů

Rezisty jsou speciální laky, nebo polymery, které za určitých podmínek, obvykle dodáním energie, změni svoji stavbu a tím i svoji odolnost vůči rozpouštění ve vyvolávací látce (vývojce). Rezisty se skládají ze 3 základních komponent. Základ tvoří polymer, dále fotoaktivní inhibitor a ředidlo [16].

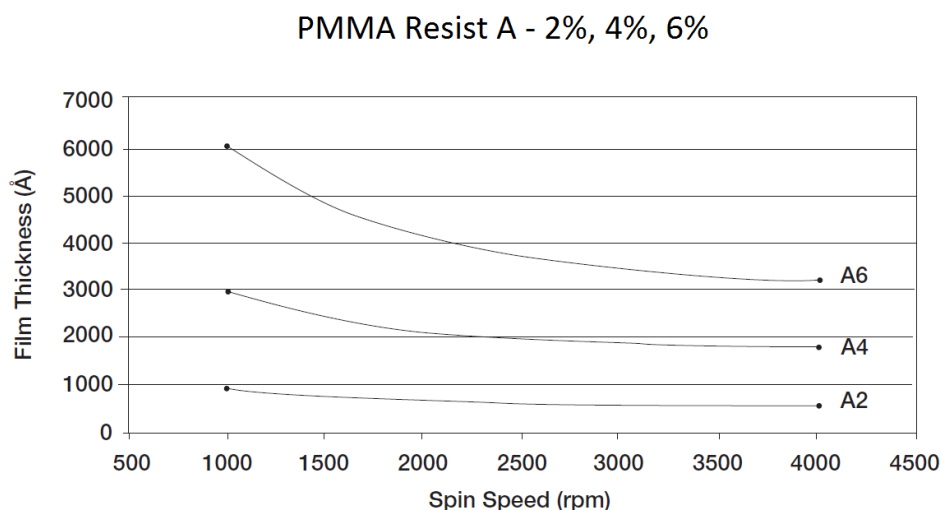
Inhibitory po dobu osvitů ovlivňují rozpustnost nanesené vrstvy rezistu. Inhibitor během expozice převádí polymer na formu více či méně rozpustnou ve vývojce. Rezisty se dělí na dvě základní skupiny - na pozitivní a negativní [16].

U pozitivních rezistů se během expozice naruší polymerní, organické vazby, a proto se při vyvolání osvětlená místa rozpustí. U negativních rezistů je tomu naopak. Při osvětlení se osvětlená místa zpolymerizují (tzv. zesíťování) a po vyvolání se rozpustí neosvětlené části [17].

3.2.1. Pozitivní rezist PMMA 495

PMMA (Poly Methyl Methacrylate) je nejčastěji používaný pozitivní elektronový rezist. Bývá buď rozpouštěný v anizolu nebo chlorbenzenu. V této práci se použil rezist A4 495 rozpouštěný v anizolu o koncentraci 4% a molekulární hmotnosti 495 g/mol.

Pro dosažení požadované tloušťky vrstvy se vzorek ve spin coateru roztočí na otáčky podle grafu 3.2.



Obrázek 3.2: Závislost tloušťky vrstvy PMMA na rychlosti otáčení vzorku [20].

Pro vyvolání se používá ponor na zhruba 90 vteřin do roztoku MIBK (Methyl Isobutyl Keton) a IPA v poměru 1:3, poté se ponoří na přibližně 15 vteřin pouze do IPA a následně se vzorek opláchne DI vodou.

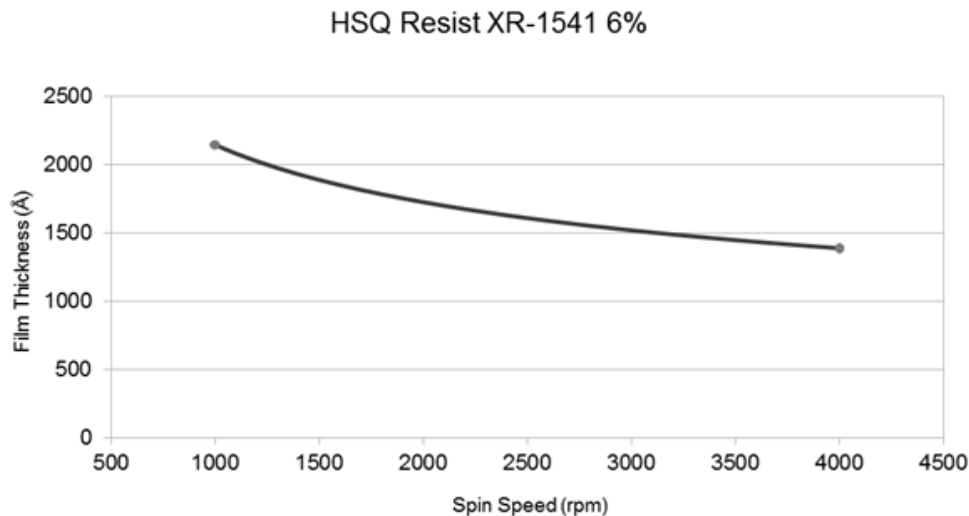
3.2.2. Negativní rezist SU-8

Jedná se o běžně používaný negativní rezist, určený pro optickou litografii. Je to viskózní polymer, použitelný pro velký rozsah tloušťek. Je určený pro RTG nebo UV vlnové délky. Při vhodném nastavení elektronového svazku je použitelný i pro elektronovou litografii, musí se ale nastavit o několik řádů menší množství náboje dopadajícího na jednotku plochy než u elektronových rezistů. Pro vyvolání se používá roztok H_2SO_4 a H_2O_2 (kyselina sírová a peroxid vodíku) v poměru 3:1, který bývá v literatuře nazýván „piraňa“ [16].

3.2.3. Negativní rezist XR-1541

Mezi zástupce elektronových negativních rezistů patří rezist XR-1541. Spadá mezi HSQ (Hydrogen Silsesquioxane) rezisty. Od ostatních rezistů se liší tím, že to není organický polymer, ale rezist založený na křemíkové bázi. Je dodáván rozpuštěný v MIBK, který se může použít i k jeho ředění. V této práci se použil 6 % roztok. Rezist umožňuje vytváření struktur o velikostech přibližně 10 nm a větších. Používá se pro komerční výrobu elektronických součástek. Roztok je velmi citlivý na teplotu a je nutné ho skladovat při teplotách pod 4°C.

Pro nanesení požadované vrstvy rezistu na substrát se opět zvolí otáčky spin coateru podle následujícího grafu 3.3.



Obrázek 3.3: Závislost tloušťky vrstvy XR-1541 na rychlosti otáčení vzorku [21].

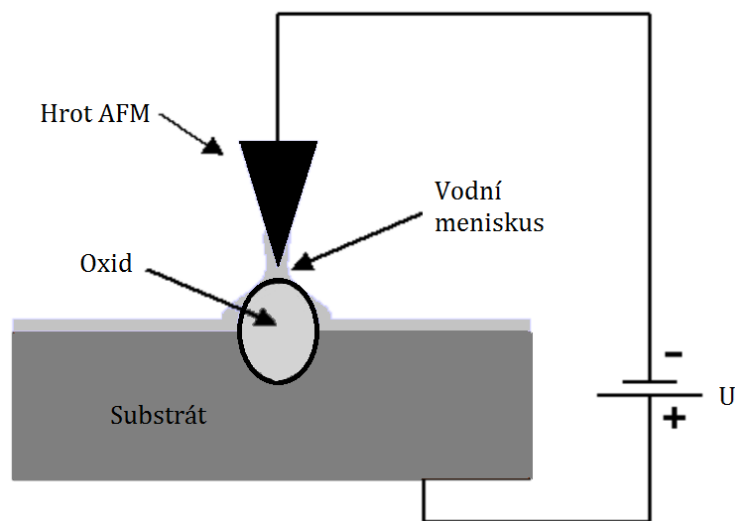
K vyvolání se používá TMAH (Tetrametylammonium Hydroxid), v našem případě o koncentraci 25 %.

3.3. Vytváření struktur

Existuje mnoho způsobů vytváření mikro a nanostruktur na vzorcích. Mezi nejčastější metody patří lokální anodická oxidace LAO (Local Anodic Oxidation) připravovaná pomocí mikroskopu atomárních sil AFM (Atomic Force Microscopy), optická litografie (Photolithography) a elektronová litografie EBL (Electron Beam Litography).

3.3.1. Lokální anodická oxidace

LAO je technika přípravy nanostruktur na povrchu substrátu, který není pokryt rezistem. Metoda využívá vodního menisku mezi povrchem substrátu a hrotem mikroskopu AFM. Tento proces probíhá za normálních pokojových podmínek, přičemž vlhkost vzduchu musí být větší než 10 %. Na hrot je přivedeno záporné elektrické napětí. Pokud je hrot v dostatečně malé vzdálenosti, vytvoří se vodní meniskus, ve kterém se nachází anionty O^{2-} a OH^- vytvořené z neutrální molekuly vody. Při reakci aniontů s atomy substrátu dochází k vytváření oxidu. Schéma LAO je na obrázku 3.4. Rozlišení metody je dáno tvarem hrotu. Výhodou této metody je možnost vyrábět struktury o rozměrech kolem 10 nm. Nevýhodou je nízká rychlost vytváření struktur [17].



Obrázek 3.4: Schéma lokální anodické oxidace [22].

3.3.2. Optická litografie

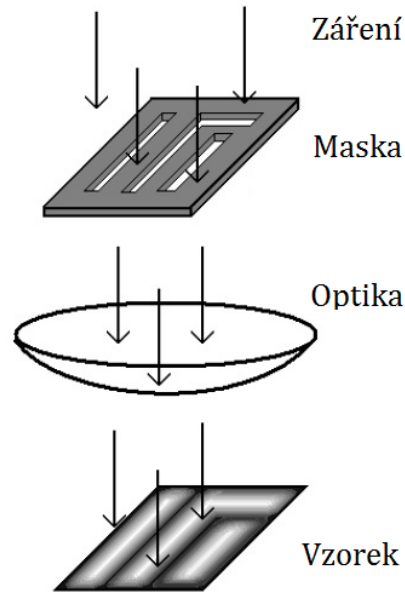
Pomocí optické litografie se vytvářejí mikro a nanostruktury v rezistech určených pro tento druh litografie. U této techniky se využívá tzv. masek, které zakryjí místa, která nemají být osvětlena. Schéma optické litografie je na obrázku 3.5. Rozlišení struktur je dáno Rayleighovým kritériem

$$\Delta x = \frac{1,22 \lambda f}{D}, \quad (3.1)$$

kde λ je vlnová délka použitého světla, f je ohnisková vzdálenost a D numerická apertura objektivu [4].

Přesnost této metody dále ovlivňuje difrakce použitého světla a použití masek. Rozměry struktur začínají na desítkách nanometrů. Rozlišení je nejméně o řád horší než u elektronové litografie. Výhodou optické litografie je rychlost a opakovatelné použití vyrobených masek.

Použité světlo může mít vlnové délky spadající do viditelného spektra, mohou být ultrafialové nebo i rentgenové.



Obrázek 3.5: Schéma optické litografie [23].

3.3.3. Elektronová litografie

Elektronová litografie se provádí na speciálních litografických zařízeních, nebo na rastrovacích elektronových mikroskopech SEM (Scanning Electron Microscopy), viz obr 3.6.

Elektrony jsou získávány *termoemisí* nebo *autoemisí*. U termoemise jsou elektrony emitovány z termoemisní katody (vlákno, kterým prochází žhavicí proud), nejčastěji vyrobené z wolframu. Výhodou používání žhavené katody je dobrá stálost proudu elektronů. Nevýhodou může být nízká hustota proudu, dosažitelnost dobrého rozlišení a krátká výdrž vlákna (obvykle stovky hodin). U autoemisní katody se elektrony uvolňují z hrotu působením silného elektrického pole. Výhodou autoemisních katod jsou vysoké hustoty proudu, vyšší rozlišení a takřka neomezená výdrž hrotu. Nevýhodou pak nutnost UHV tlaků a nestálost proudů.

Ze vztahu pro De Broglieho vlnovou délku elektronu vyplývá teoretické rozlišení vytvářených struktur. Vlnová délka elektronu je dána vztahem

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}, \quad (3.2)$$

kde h je Planckova konstanta, m je hmotnost elektronu, e je jeho náboj a U volitelné urychlovací napětí.

Po urychlení elektronů dochází k jejich fokusaci soustavou elektromagnetických čoček a jejich rozkmitání tak, aby zobrazily snímanou strukturu (rastrování). Struktura povrchu se určí z detekce sekundárních elektronů, tedy těch elektronů, které se uvolní při interakci urychlených elektronů se vzorkem. Počet detekovaných sekundárních elektronů v daných místech určuje jeho kontrast vůči ostatním bodům. Z důvodu nabíjení povrchu vzorků elektrony záporným nábojem musí být snímané vzorky vodivé nebo alespoň pokoveny a uzemněny.

Stejně jako optické soustavy určené pro světlo, i optická soustava elektronového mikroskopu je zatížena optickými vadami. Při zobrazování a litografii se nejvíce projevuje *otvorová* (sférická) vada, *chromatická* (barevná) vada a *astigmatismus*.

Velikost otvorové vady závisí na vzdálenosti letu elektronů od optické osy. Vzdálenější elektrony jsou fokusovány do jiné pracovní vzdálenosti než elektrony letící blíže optické ose. Tato vada bude menší, pokud bude svazek elektronů procházet v paraxiální oblasti, jiným slovy svazek elektronů bude v blízkosti optické osy.

Chromatická vada je zapříčiněna různou energií elektronů letících ve svazku. Optická soustava nefokusuje svazek do jednoho bodu, ale v závislosti na energii elektronů do různých vzdáleností na optické ose. Filtrováním elektronů o určitém intervalu energií je tato vada korigována.

Astigmatismus je vada vzniklá různou fokusací svazku v meridiální a tangenciální rovině. Obraz je tedy různě zdeformovaný, typickým příkladem je zobrazení kružnice jako elipsy. K odstranění této vady slouží tzv. stigmátory. Jedná se o na sebe kolmé elektrody, které svazek fokusují v obou rovinách nezávisle.

Významný vliv na litograficky vytvářené struktury mají také procesy odehrávající se v rezistech, tzv. *proximity efekt* (jev blízké expozice) a *back-scattering efekt* (jev rozptylu primárních elektronů). Tyto efekty jsou důsledkem rozptylu elektronů v rezistu, resp. odražení elektronů v rezistu, které způsobí vyšší expozici ozařovaného místa a zároveň nižší kvalitu struktur [16], [24]. Proto je velmi důležité vhodně nastavit velikost urychlovacího napětí a zejména dávky. Dávka se obvykle udává v jednotkách [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$] a je definovaná jako množství náboje dopadající na jednotku plochy za určitý čas

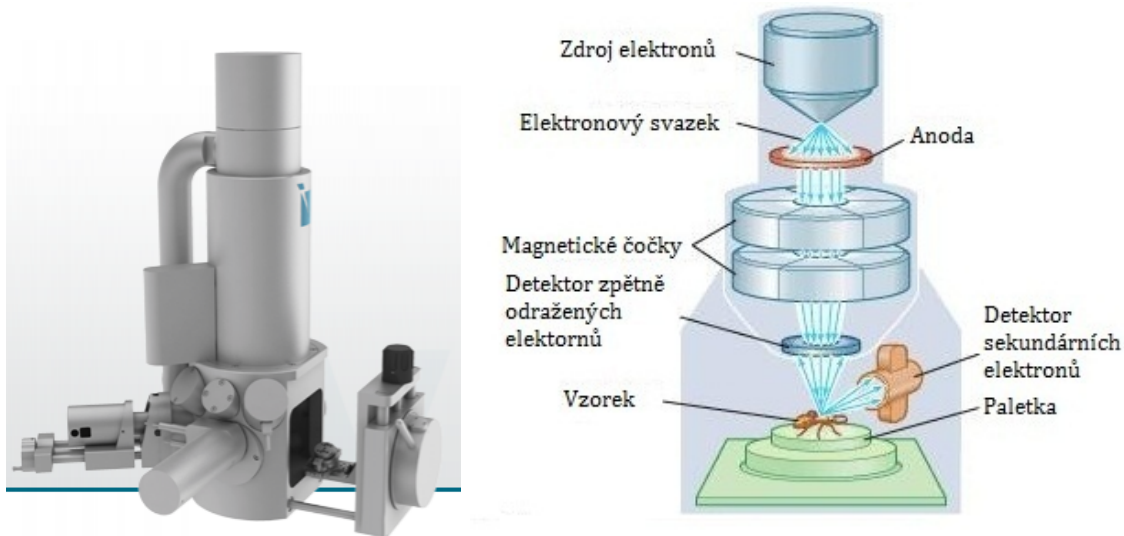
$$D = \frac{I}{S} t, \quad (3.3)$$

kde I je elektrický proud [μA], S je plocha [cm^2] a t je čas expozice [s]. Mezi základní vlastnost rezistů při litografii patří kontrast definovaný vztahem

$$\gamma = \left(\log \frac{D^0}{D_m} \right)^{-1}, \quad (3.4)$$

kde D^0 je dávka nutná ke 100% modifikaci rezistu původní tloušťky a D_m je minimální dávka, která způsobí změnu v rezistu [4].

Výhodou elektronové litografie je absence masek a vysoké dosažitelné rozlišení. Mezi nevýhody patří doba vytváření větších struktur, potřeba vysokého vakua a náchylnost na vibrace [17].



Obrázek 3.6: Vlevo elektronový mikroskop typu VEGA firmy Tescan [18]. Vpravo schéma elektronového mikroskopu [19].

3.3.4. Iontová litografie

U této metody se využívá fokusovaných iontových svazků FIB (Focused Ion Beam), nejčastěji Ga^+ . Při litografii je možné použít rezist, nebo lze modifikovat přímo samotný substrát. Rozptyl iontů v rezistu je menší než u elektronů, protože hmotnost iontů je o tři řády vyšší. Samotný princip je podobný elektronové litografii.

K výhodám této metody může patřit možnost absence rezistu nebo větší citlivost rezistů na svazek iontů než na svazek elektronů.

4. Provedené experimenty

Pro nanesení tenké vrstvy GaN se nejprve připravilo několik vzorků se strukturami v rezistech PMMA a XR-1541. Průběh depozice probíhal „pulzně“, což znamená, že po určité době deponování gallia se začal deponovat dusík a probíhá tzv. *postnitridace*. Po nitridaci se proces depozice může opakovat.

Metoda pulzní depozice byla v laboratoři ÚFI již dříve používána pro studium možností dodatečné nitridace galliových vrstev, pro selektivní růst GaN vrstev byla poprvé využita v rámci bakalářských prací Bc. Jana Hulvy [3] a Bc. Petra Mareše [11].

4.1. Příprava vzorků

Způsob přípravy struktur v PMMA je snadný a nečinil výrazné potíže. S tímto rezistem jsou navíc na ÚFI již několikaleté zkušenosti. Rezist byl po spin coatingu homogenní na celém povrchu a nevytvářel viditelné defekty. Také litografie probíhala bez problémů. Pro dosažení tloušťky rezistu kolem 170 nm se vzorky roztočily na 4000 ot/min (tab. 3.2 na straně 15). Ostření elektronového mikroskopu na tomto rezistu se pomocí kontaminačních stop¹ provádělo snadno. Dávka náboje na jednotku plochy se zvolila $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

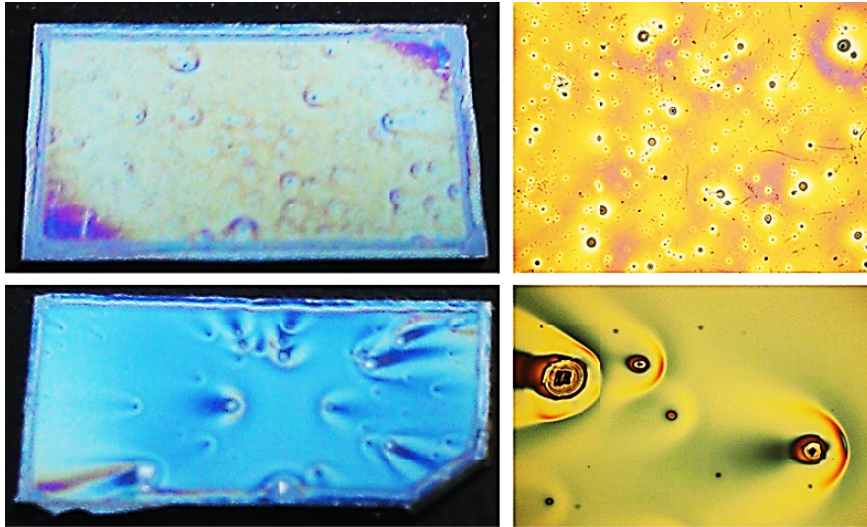
Naopak s rezistem XR-1541 se vyskytla řada problémů. Navíc tento rezist nebyl dosud v laboratoři na ÚFI používán, takže postup při aplikaci rezistu probíhal pomaleji. Po obdržení zásilky byla lahvička s rezistem několik dnů skladována při teplotě -17°C . Po rozbalení a prostudování etikety na láhvi se zjistilo, že mráz má na tento rezist rovněž nepříznivý vliv, doporučené teploty skladování zde však uvedené nebyly a dostupné údaje na internetu a odborném tisku se rozcházejí. Jaký důsledek toto skladování mělo se nepodařilo zjistit. Po spin coatingu se v rezistu ve velké míře objevovaly tečky a tzv. komety, viz obrázek 4.1.

Na obrázku je vidět, že se zvyšujícími otáčkami se homogenita rezistu zlepšuje. Proto se při nanášení rezistu používalo otáček 2000 rpm, čímž se vytvořila cca 170 nm vrstva.

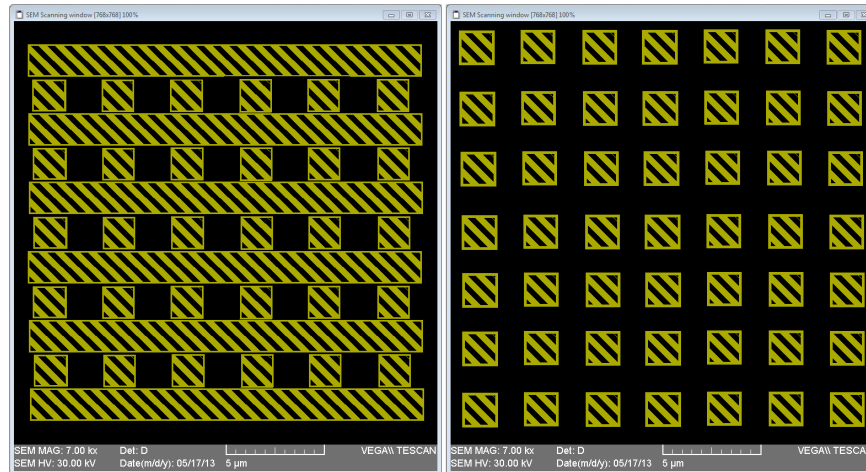
Dalším problémem byl samotný proces litografie, kdy ostření elektronového svazku bylo obtížnější než u PMMA, kontaminační stopy se vytvářely velmi slabé a pouze při malém rozostření. Dále se musela nalézt vhodná dávka. Protože s tímto rezistem zkušenosti na ÚFI nejsou, byla práce s tímto rezistem obtížnější a vhodné parametry litografického procesu musely být mnoha pokusy optimalizovány. Zjištěná ideální dávka je přibližně dvojnásobná než u PMMA a pro zvolenou tloušťku rezistu se jako nejvhodnější jevila dávka $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Pro plánované depoziční experimenty se připravilo 8 vzorků (4 vzorky pro každý rezist), které na sobě nesly struktury ve tvaru mřížek různých velikostí s tím, že se do negativního rezistu exponovala mřížka a do pozitivního invertovaná mřížka, viz obrázek 4.2. Mřížky byly kresleny v modulu Draw Beam, který je součástí softwaru Vega TC určeném pro elektronový mikroskop Vega II firmy Tescan (obr. 4.2).

¹Svazek elektronů exponuje jedno místo, na kterém se následně zaostří.



Obrázek 4.1: Vady v rezistu XR-1541 při otáčkách 1500 rpm nahoře a 1700 rpm dole. Vpravo jsou detaily vzorků.



Obrázek 4.2: Mřížka pro negativní rezist vlevo, pro pozitivní rezist vpravo. Vytvořeno v programu Vega TC firmy Tescan. Struktury v obrázku byly zvýrazněny v grafickém editoru pro lepší názornost.

Nastavení aparatury při depozici

Každá depozice probíhala za odlišných provozních podmínek. Parametry depozice byly určeny nastavením iontového děla, efúzní cely a teplotou vzorku.

Nastavení iontového děla bylo pro všechny experimenty stejné. Nastavení napětí na jednotlivých částech iontové dělo bylo řízeno počítačem. Výsledná energie dusíkových iontů dopadajících na substrát byla nastavena na 30 eV. Ve výbojové komoře se nastavil tlak dusíku na hodnotu $8 \cdot 10^{-4}$ Pa a výbojový proud měl hodnotu 64 mA.

Nastavení efúzní cely se lišilo hodnotou proudu atomů gallia dopadajících na vzorek, kterou určuje hodnota toku iontů gallia na kolimátor (flux, zmíněno v kapitole 2.3 na

straně 11). Z dřívějších experimentů vyzorováno, že při hodnotě 77 nA je depoziční rychlost přibližně 1 ML za 7 minut [11].

Teplota substrátu

Jak bylo napsáno v kapitole 1.4 na straně 8, je pro difúzi atomů gallia na povrchu vzorku důležitá difúzní délka, která se zvyšuje s rostoucí teplotou substrátu. Proto je důležité vědět, při jaké teplotě vzorku probíhá depozice. Vzorek je uchycen ve vakuové komoře v paletce a je ohříván. Jeden ze způsobů ohřevu je tok elektrického proudu vzorkem I , přičemž je na vzorku napětí U . Tím dochází k disipaci elektrické energie v teplo. Z těchto hodnot lze vypočítat výkon $P=UI$, kterým je vzorek ohříván. Při tomto ohřevu ovšem může docházet ke ztrátám napětí v kontaktech a takto vypočtený výkon nemusí příliš odpovídat výkonu, který ohřívá vzorek, protože teplo se může disipovat jinde v obvodu.

Pro měření teploty na vzorku se používá pyrometr Land System 4 značky Land Instruments International. Tento pyrometr je určen pro teploty od 600 °C do 1600 °C. Teplota na vzorku je pod měřitelným intervalem, proto se teplota určí extrapolací ze známých teplot vypočtených při vyšších výkonech. Bylo zjištěno, že pro výkon kolem 14 W a proud 2,4 A je teplota vzorku přibližně 300 °C. Protože mají všechny vzorky prakticky stejné rozměry, odvíjí se teploty vzorků u dalších experimentů v poměru, jakým se liší ohřívací výkon, případně proud od hodnot zjištěných pro 300 °C.

4.2. Vzorky s PMMA rezistem

Nejprve se provedla krátká depozice na první vzorek s PMMA rezistem. Zvolil se však příliš vysoký žhavicí proud pro rezist, který se v průběhu depozice vypařil.

Po této zkušenosti se kontrolou tlaku v komoře během zvyšování proudu tekoucím vzorkem zjistilo, že při výkonu 5 W (proud 2 A) se začne rezist tavit a struktury v něm vytvořené jsou zničeny. Tato hodnota výkonu byla určena podle náhlého zhoršení tlaku z hodnoty $3 \cdot 10^{-6}$ Pa na hodnotu přibližně $1 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Poté byl vzorek deponován při výkonu 1,8 W (0,9 A), při kterém by neměla teplota vzorku přesáhnout 100 °C. Avšak ani tuto teplotu po dobu depozice rezist nevydržel a nezůstal na povrchu vzorku. Proto se již s depozicí na substrátu se strukturami v PMMA rezistu dále nepokračovalo.

Analýzou vzorků metodou XPS se přítomnost GaN vždy prokázala, jednalo se ale jen o homogenní polykrystalickou tenkou vrstvu bez známky selektivního růstu. V elektronovém mikroskopu tato vrstva nebyla pozorovatelná.

4.3. Vzorky s XR-1541 rezistem

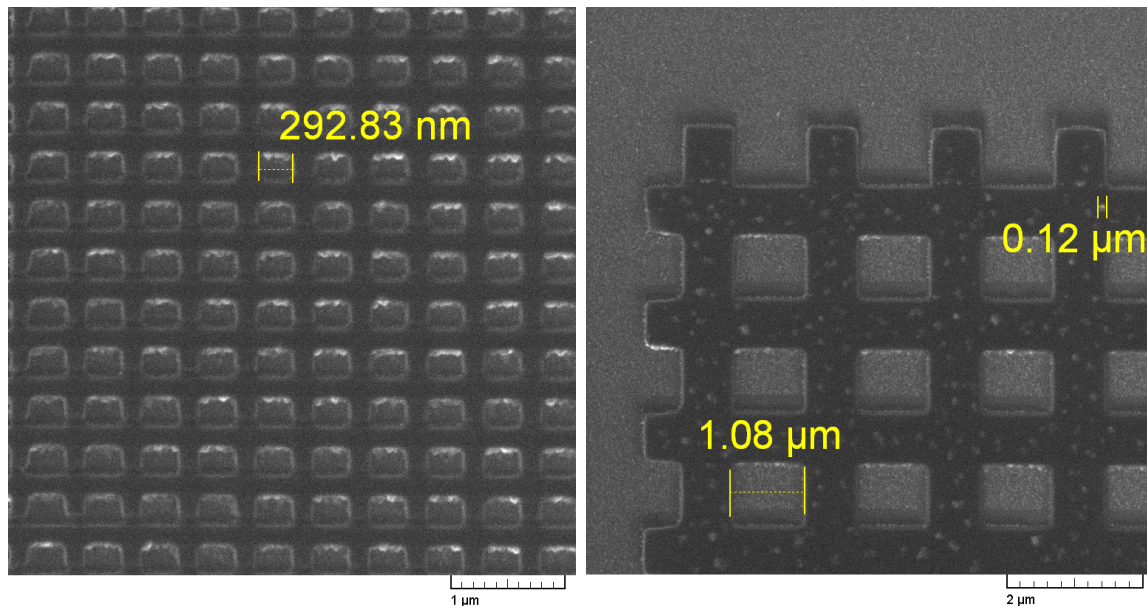
Následovaly experimenty s negativním rezistem XR-1541, který má větší teplotní odolnost, proto je vhodný pro podmínky panující při depozici. Při ohřevu vzorků bylo zjištěno,

že teplotu kolem 500°C vydrží tento rezist bez opticky pozorovatelných změn povrchu vzorku.

Vzorek první

Na prvním vzorku s negativním rezistem se nastavil ohřívací výkon $15,5\text{ W}$ (proud $3,7\text{ A}$). Po 23 minutách se však zjistilo, že se obvod zkratoval. Po spravení se nastavil ohřívací výkon na $16,4\text{ W}$ (proud $3,9\text{ A}$) a 20 minut se deponovalo gallium, přičemž hodnota flux byla v obou případech nastavena na 120 nA . Poté proběhla depozice dusíku po dobu 40 minut se stejným nastavením ohřevu.

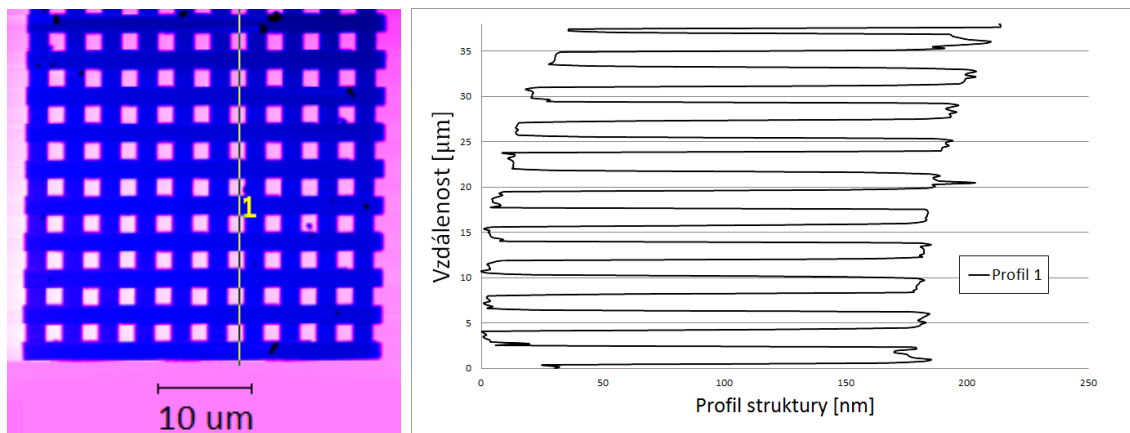
Výslednou vrstvu GaN lze vidět na obrázcích 4.3. Jedná se o částečný selektivní růst, kdy povrch křemíku je pokryt drobnými krystalky GaN o přibližné velikosti 40 nm a povrch rezistu je pokryt většími krystalky o velikosti zhruba 120 nm . V oknu mřížky o velikosti strany kolem $1\text{ }\mu\text{m}$ se krystalky GaN rozprostírají stejně jako mimo struktury. V okénkách o velikosti kolem 300 nm lze pozorovat umístění krystalků v jejich horní části, tyto krystalky měly velikost asi dvojnásobnou než krystalky umístěné mimo struktury. Jejich umístění je pravděpodobně způsobeno směrem dopadu galliových atomů daným umístěním efúzní cely a pro dopadající atomy energeticky výhodným rozhraním mezi rezistem a povrchem křemíku. Z tohoto důvodu struktury z rezistu zakrývají částečně substrát, jak lze vidět na obrázku vpravo.



Obrázek 4.3: První vzorek s částečnou selektivitou. Vlevo okénka o stranách 300 nm , vpravo pak okna o stranách 1000 nm . Je pozorovatelný vliv směru toku galliových atomů.

Vzorek druhý

Tento vzorek byl po elektronové litografii změřen na AFM. Zjistilo se, že struktury jsou exponované a následně vyleptané až ke křemíku, jak je patrné na obrázku 4.4. Protože při litografii byl u všech vzorků dodržen stejný postup přípravy, lze očekávat, že struktury ve všech vzorcích byly vytvořeny podobně.



Obrázek 4.4: Profil struktury o velikosti $40\ \mu\text{m}$ a velikosti okénka $2\ \mu\text{m}$. Struktura je vysoká přibližně $180\ \text{nm}$ a je vyleptaná skrz.

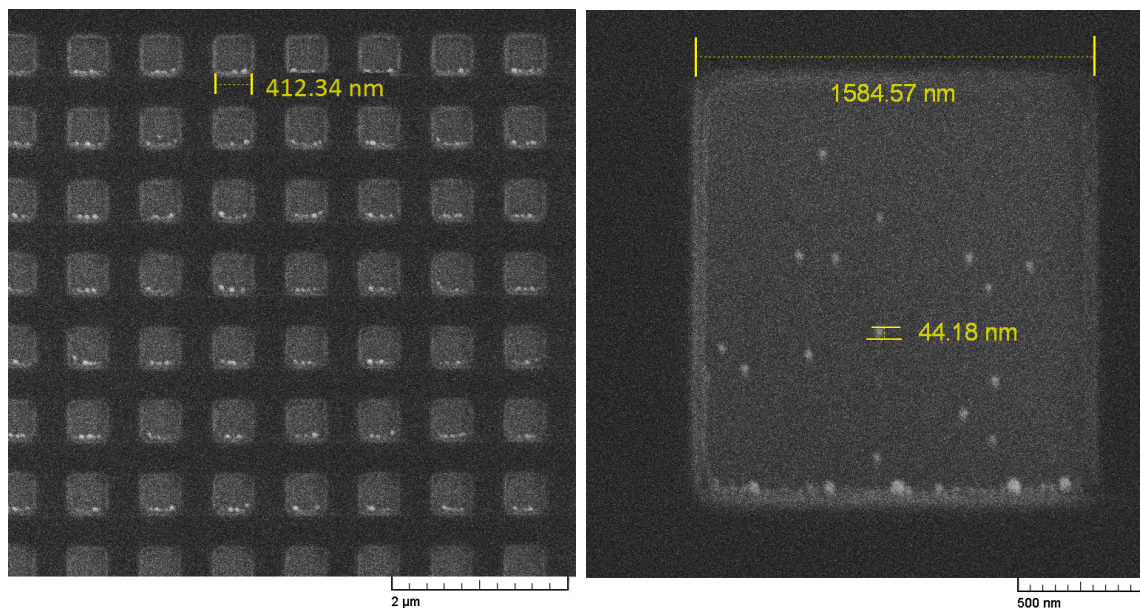
Před depozicí na vzorek se ale zjistilo, že vodiče vedené od zdroje napětí jsou propálené, takže docházelo ke ztrátám napětí. Po opravě se zvolil ohřívací výkon $8,6\ \text{W}$ ($2,4\ \text{A}$). Flux se snížil na $80\ \text{nA}$. Deponovalo se gallium po dobu 30 minut, poté se 30 minut nitridovalo. Tento postup se opakoval dvakrát.

Výsledek depozice byl podobný prvnímu experimentu. Z důvodů nižšího fluxu byly krystalky na křemíku ještě o něco menší. Krystalky vyrostlé na rezistu byly víceméně stejné.

Vzorek třetí

Pro dosažení větších krystalků se u třetího vzorku nastavil flux opět na $120\ \text{nA}$. Pro zvýšení difúzní délky gallia na povrchu vzorku se ohřívací výkon zvedl na $15,4\ \text{W}$ ($2,9\ \text{A}$). Deponovalo se opět prvních 30 minut gallium, následně 30 minut dusík.

Vrstva GaN na tomto vzorku vypadá zcela odlišně než u předchozích dvou vzorků. Zatímco u nich byly patrné krystalky i na strukturách tvořených rezistem, zde jsou krystalky viditelné pouze v místech mezi strukturami. U okének o velikostech cca $400\ \text{nm}$ se opět pozoruje umístění krystalků pouze na jedné straně vlivem polohy efúzní cely. Velikost krystalků se pohybovala mezi 40 a $60\ \text{nm}$. Dále se pozoruje, že vliv okolních struktur na umístění krystalků klesá s rostoucími vzdálenostmi mezi hrany okének. Uprostřed okének o velikostech $1200\ \text{nm}$ (obr. 4.5 vpravo) se pozoruje náhodné umístění krystalků, podobně jako na ploše křemíku mimo struktury.



Obrázek 4.5: Vzorek třetí vykazuje větší selektivitu. Opět je zřetelný vliv polohy efúzní cely a rozložení krystalků v závislosti na velikosti prostoru ohraničeného mřížkou.

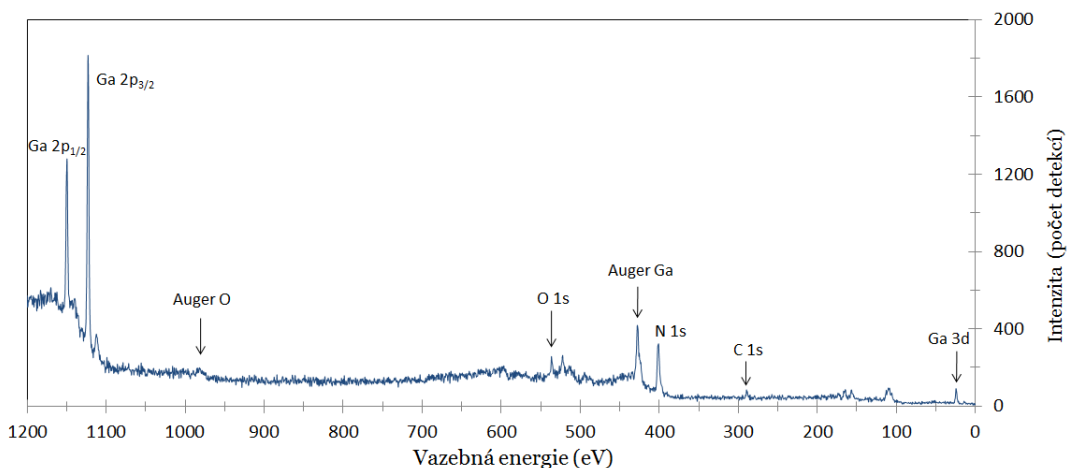
Vzorek čtvrtý

Poslední vzorek se deponoval nadvakrát. První depozice probíhala při fluxu 160 nA, přičemž byl vzorek ohříván výkonem 11 W (2,1 A). Metoda XPS však ukázala velmi malé množství gallia. Proto se deponovalo znovu, přičemž se změnila poloha vzorku v manipulátoru. Při druhé depozici byl vzorek ohříván výkonem 16 W (opět 2,1 A). Gallium se deponovalo 20 minut při stejné hodnotě fluxu, poté se 45 minut nitridovalo. Nakonec se u tohoto vzorku pozoroval nejzřetelnější selektivní růst krystalků, viz obrázek 4.8 na straně 28.

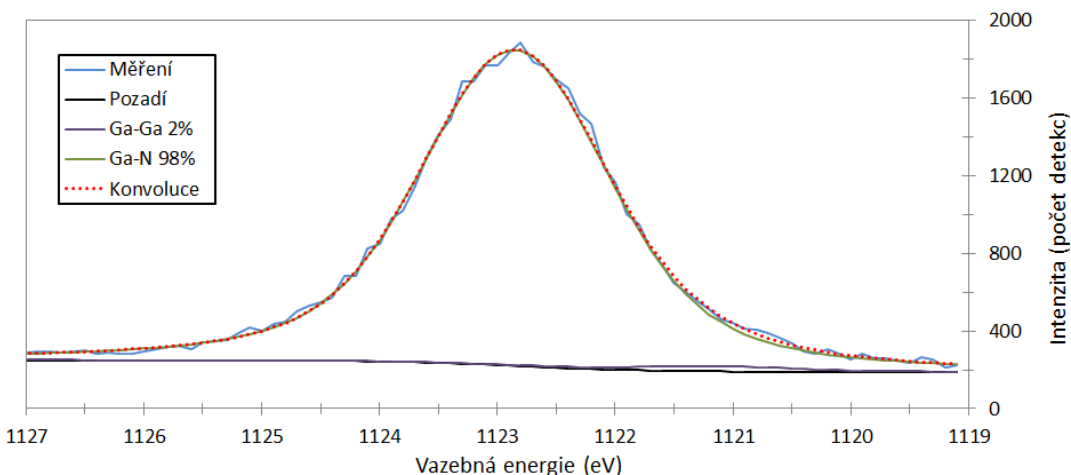
Velikost krystalků mimo litografické struktury se pohybovala pod 100 nm. Okénka o stranách 200 nm byla vyplněna právě jedním krystalkem o velikosti přibližně 120 nm a jejich umístění bylo náhodné, obsazení okének bylo přibližně 90 %. U okének o stranách 400 nm se také pozoroval právě jeden krystal o velikosti kolem 200 nm, obsazenost byla v tomto případě 100 %. V okénkách o straně 800 nm se pozorovaly dva takové krystaly a u větších okének byl opět pozorován růst malých krystalků stejným způsobem jako mimo struktury. U tohoto vzorku jako jediného nebyl pozorován vliv směru přilétajícího gallia, příčinou může být zvolený ohřívací výkon, který byl větší než u předchozích experimentů.

Přítomnost GaN ve vzorcích byla vždy ověřována metodou XPS. Na obrázcích 4.6 a 4.7 je spektrum naměřené na čtvrtém vzorku. Změřeny byly všechny vzorky a naměřená spektra se víceméně u všech shodovala. Spektrum se měřilo na zařízení od výrobce Omicron. Součástí zdroje rtg záření byla použita anoda z hliníku.

Z píku Ga $2p_{3/2}$ lze pomocí fitování v programu Unifit zjistit podíl Ga a GaN ve vzorku. Detail píku Ga $2p_{3/2}$ je na obr. 4.7 a bylo určeno, že podíl nitridu gallia v měřené oblasti dosahoval 98 %.



Obrázek 4.6: Celé spektrum čtvrtého vzorku získané metodou XPS.



Obrázek 4.7: Fitovaný pík Ga $2p_{3/2}$ v programu Unifit.

Modře je vykresleno naměřené spektrum podle počtu detekovaných fotoelektronů, hodnoty byly získány ze tří nezávislých měření. Zelená přímka ukazuje podíl Ga-N vazeb, fialová pak Ga-Ga vazeb. Červená tečkovaná křivka vznikla konvolucí obou funkcí.

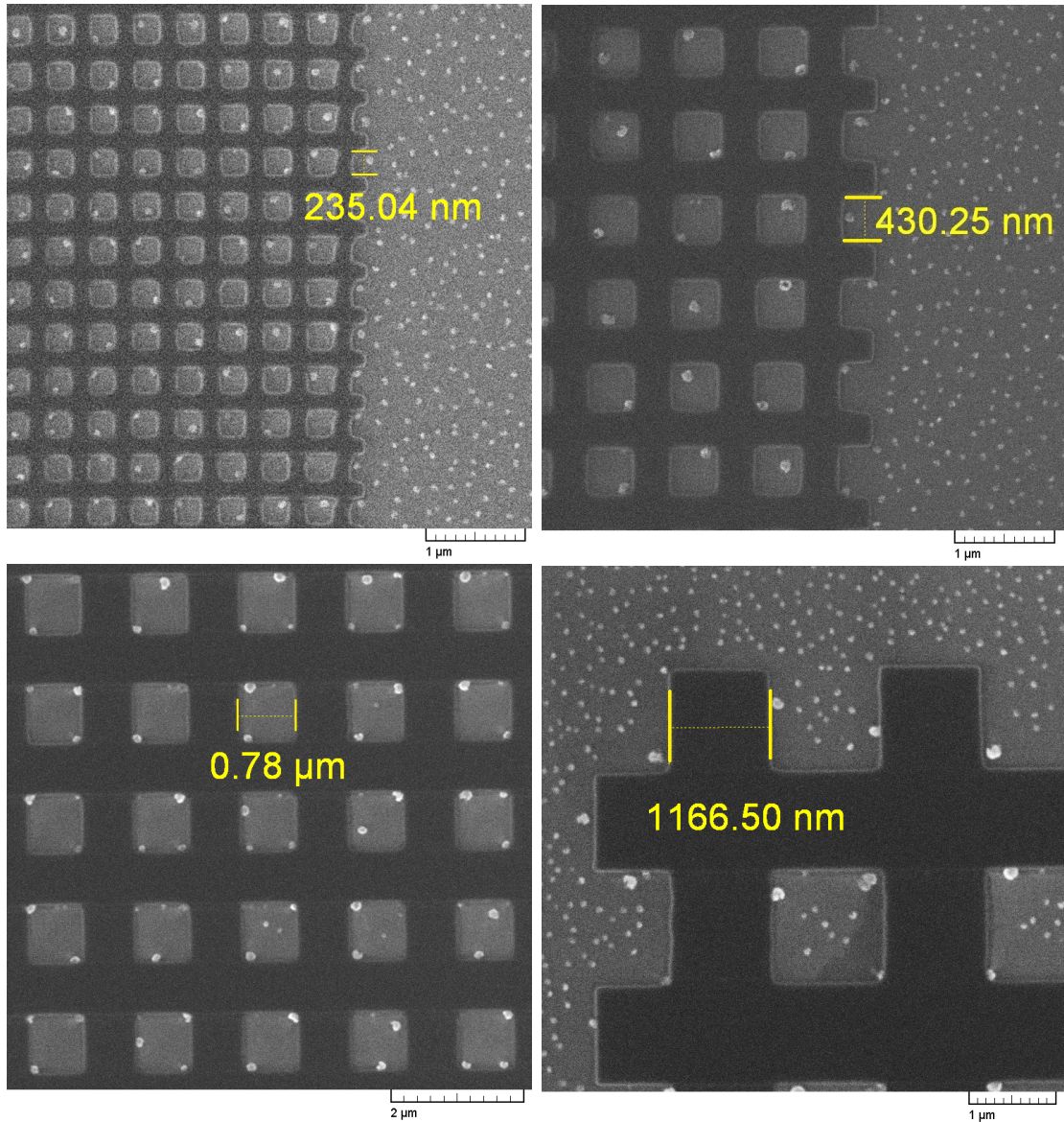
4.4. Shrnutí experimentů

Nejprve se experimentovalo se vzorky pokrytými pozitivním rezistem PMMA, bylo však zjištěno, že i při malém ohřívacím výkonu se rezist po krátké době z povrchu vzorku vypaří a nanosená GaN vrstva není strukturou ovlivněna.

Poté se deponovalo na vzorky pokryté negativním rezistem XR-1541. Všechny 4 pokusy s těmito vzorky byly poměrně úspěšné. Dva vzorky selektivní růst příliš nevykazují, příčinou pravděpodobně byla nízká teplota vzorku a tím i malá difúzní délka atomů galia. U zbývajících dvou vzorků selektivního růstu dosaženo bylo. Nejlepšího výsledku bylo dosaženo na vzorcích, který byly ohřívány výkonem 15 W až 16 W, přičemž proud se pohy-

boval od 2,1 A do 2,9 A. Přestože jsme plánovali provést kalibraci teploty vzorků pomocí pyrometru a termočlánku, nemohli jsme ji provést, protože paletka s termočlánkem spadla před započítím těchto experimentů do UHV komory. Na základě předchozích zkušeností se teploty vzorků pohybovaly v rozmezí 260 °C a 320 °C [5].

Krystalky nitridu gallia se na těchto vzorcích nepravidelně shlukovaly do vytvořených okének litografických struktur, umístění a počet krystalků úzce souviselo s velikostí okénka, ve kterém se krystalky nacházely.



Obrázek 4.8: Čtvrtý vzorek s nejvýraznějším selektivním růstem krystalků GaN. Velikost a rozložení krystalků se opět odvíjí od velikostí okének.

Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na studium selektivního růstu tenkých vrstev nitridu gallia na křemíkových substrátech strukturovaných elektronovou litografií.

Nejprve byla provedena rešerše problematiky růstu tenké vrstvy a popsány vybrané metody přípravy tenkých vrstev. Dále se uvedlo do problematiky nanášení rezistů na vzorky a popis přípravy litografických struktur. Nakonec byla provedena série depozic nitridu gallia na takto upravené vzorky a bylo provedeno vyhodnocení a analýza vytvořených tenkých vrstev.

Depozice na vzorky s pozitivním rezistem PMMA byly ve všech případech neúspěšné. Rezist byl i při velmi nízkých teplotách pod 100 °C vypařen. Z těchto důvodů nebylo ani možné pozorovat odlišnosti v růstu GaN na PMMA rezistu a povrchu křemíku. Depozice by byla úspěšná, pokud by byl rezist deponován za pokojové teploty, avšak tímto způsobem by zcela jistě nebylo dosaženo selektivního růstu.

Následovaly vzorky s negativním rezistem XR-1541. Bylo zjištěno, že při dostatečné ohřevu vzorků během depozice se tvořily krystalky GaN na místech vymezenými litografickými strukturami. Teploty vzorků se odvíjely od ohřívacího výkonu. S rostoucí velikostí prostoru mezi strukturami se rozložení krystalků blížilo krystalkům vyrostlým mimo struktury.

Výsledky těchto experimentů ověřily možnosti použití litograficky upravených vzorků pro selektivní růst galliových případně gallium-nitridových tenkých vrstev. Za vhodných podmínek během depozice se tedy dá dosáhnout krystalků GaN i jiným způsobem, než bylo doposud na ÚFI zkoumáno.

Literatura

- [1] výukový materiál fyzikálního ústavu Akademie věd ČR, v. v. i., [online] 7. 5. 2013, převzato z <http://www.fzu.cz/~movpe/brana/brana.html>
- [2] VOBORNÝ, S. *Optimalizace parametrů iontových zařízení a jejich aplikace pro depozici tenkých vrstev*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2005)
- [3] HULVA, J. *Selektivní růst GaN na SiN*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2011)
- [4] BRODIE, I., MURAY, J. J. *The Physics of Micro/Nano – Fabrication*, Plenum Press, New York (1992)
- [5] NOVÁK, T. *Rekonstrukce iontového děla a jeho aplikace pro tvorbu tenkých vrstev a nanostruktur*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2011)
- [6] MACH, J. *Vývoj a aplikace UHV zařízení pro depozice tenkých vrstev*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2009)
- [7] ČECHAL, J., ŠIKOLA, T. *Metoda XPS v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI*, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2011)
- [8] POLČÁK, J. *Analýza povrchů pevných látek pomocí fotoelektronů - počítačové řízení experimentů*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2010)
- [9] ČECHAL, J. *Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím fotoelektronové spektroskopie*, dizertační práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2006)
- [10] *Electron beam evaporator EFM 3*. In: Omicron [online], 7.5.2013, dostupné z <http://www.omicron.de/en/products/efm-3-/instrument-concept>
- [11] MAREŠ, P. *Selektivní růst GaN na modifikovaný substrát metodou FIB*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2012)
- [12] MARTIN, L.W., CHU, Y.-H., RAMESH, R. *Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films*, Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 68, s. 89-133, 2010, Pages 89-133, ISSN 0927-796X, dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X1000032X>
- [13] KONEČNÝ, M. *Studium selektivního růstu kovů na matrici připravené AFM nanolitografií*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno
- [14] STEJSKAL, J., LEITNER, J. *Nitridy hliníku gallia a india jako perspektivní materiály v elektronice*, Chem. listy 96, 311-320 (2002)

- [15] Laurell technologies corporation [online], 24.5.2013, převzato z <http://www.laurell.com>
- [16] MÁRIK, M. *Nanoelektrody pro biofyzikální měření*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2011)
- [17] BABOČKÝ, J. *Tvorba plazmonických struktur a nanostruktur pomocí elektronové litografie*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2012)
- [18] VEGA3 SB. In: TESCAN, a.s. [online], 24.5.2013, převzato z <http://www.tescan.com/en/products/vega-sem/vega3-sb>
- [19] *Scanning electron microscope*. In: Encyklopedia Britannica [online], 24.5.2013, převzato a upraveno z <http://media-3.web.britannica.com/eb-media/88/113688-004-B14FDB14.jpg>
- [20] *PMMA Data Sheet*. In: Microchem Corp. Micro Chem: Innovative Chemical Solutions For MEMS and Microelectronics [online], 2001, 24.5.2013, dostupné z http://microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf
- [21] *Resists for lift off*. In: Center of Micronanotechnology [online], 24.5.2013, převzato z http://cmi.epfl.ch/ebeam/resistEtching.php?page=process_HSQ
- [22] Advanced Material and Devices group, *Local Anodic Oxidation by AFM Nanolithography*. In: Advanced technology and nanoscience [online], 24.5.2013, převzato z <http://www.tasc.infm.it/research/amd/-lao-afm.php>
- [23] STANLEY, H. Ch., ALFRED, K. W., EDMUD Y. L., *Inverse synthesis problems in optical lithography*, převzato z <http://videoprocessing.ucsd.edu/~stanleychan/research/Lithography.html>
- [24] KRÁTKÝ, S. *Studium vlastností periodických mřížek vytvořených elektronovou litografií*, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno (2010)

Seznam použitých zkratek

AFM	Atomic Force Microscopy
CVD	Chemical Vapor Deposition
DIBD	Direct Ion Beam Deposition
EBL	Electron Beam Lithography
FIB	Focused Ion Beam
HSQ	Hydrogen Silsesquioxane
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
IBD	Ion Beam Deposition
IPA	Isopropanol
LAO	Local Anodic Oxidation
LED	Light-Emitting Diode
LEIBD	Low Energy Ion Beam Deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MIBK	Metyl Isobutyl Keton
ML	Monolayer
MOVPE	Metal Organic Vapour Phase Epitaxy
PMMA	Poly Methyl Methacrylate
PVD	Physical Vapour Deposition
SEM	Scanning Electron Microscopy
TMAH	Tetrametylammonium Hydroxid
UHV	Ultra High Vacuum
UV	Ultra Violet
VPE	Vapour Phase Epitaxy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy