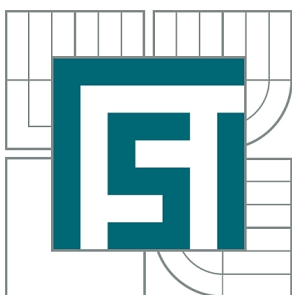




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# TVORBA PLAZMONICKÝCH MIKRO A NANOSTRUKTUR POMOCÍ ELEKTRONOVÉ LITOGRAFIE

CREATION OF PLASMONIC MICRO- AND NANOSTRUCTURES BY ELECTRON BEAM  
LITHOGRAPHY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JIŘÍ BABOCKÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MICHAL KVAPIL

BRNO 2012



## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou plazmonických antén pomocí elektronové litografie. V první části jsou shrnuty informace o technologiích použitelných pro tvorbu kovových nano a mikrostruktur na křemíkovém a skleněném substrátu. V další části je popsána metoda elektronové litografie a technologie, které jsou pro ni používány. V závěrečné části jsou popsány provedené experimenty a vytvořen empirický model popisující závislost velikosti vyrobených struktur na parametrech litografie.

## **Abstract**

This bachelor's thesis deals with a fabrication of plasmonic antennas using electron beam lithography. First section consists of summary of a technologies that can be used for production of metallic micro and nanostructures on silicon and glass substrate. Second section provides a description of electron beam lithography method and technologies that are used for it. Final part describes experiments, that were done and empiric model describing dependance of dimension of fabricated structures on lithographic parameters.

## **Klíčová slova**

EBL, elektronová litografie, plazmonické antény, empirický model

## **Keywords**

EBL, electron beam lithography, plasmonic antennas, empiric model

BABOČKÝ, J. *Tvorba plazmonických mikro a nanostruktur pomocí elektronové litografie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Kvapil.



## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Tvorba plazmonických mikro a nanostruktur pomocí elektronové litografie“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne .....

.....

(podpis autora)



Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli Ing. Michalu Kvapilovi za odborné vedení při mé práci a předané cenné zkušenosti, Bc. Lukáši Hladíkovi a Ing. Michalu Paverovi za provedení depozic zlata na vzorky v komoře Kaufman.

V neposlední řadě bych rád poděkoval svým rodičům za podporu během studia.

Jiří Babocký





# OBSAH

1	Úvod	3
2	Kovové nanočástice v elektromagnetickém poli	5
2.1	Koule v elektromagnetickém poli	5
2.2	Plazmonické antény	6
3	Metody tvorby kovových mikro a nanostruktur	9
3.1	Optická litografie	9
3.1.1	Projekční optická litografie	9
3.1.2	Kontaktní (stínová) optická litografie	10
3.1.3	Masky využívající posunu fáze světla (Phase-shift photolithography)	11
3.2	Nanošablony (Nanostencil lithography)	11
3.3	Fokuzované iontové svazky	12
3.3.1	Iontové odprašování	12
3.3.2	Asistované iontové leptání	13
3.3.3	Depozice indukovaná fokusovaným iontovým svazkem	13
3.4	Lokální anodická oxidace	13
3.5	Nanoimprint litografie	14
4	Elektronová litografie	15
4.1	Příprava substrátu	15
4.2	Nanesení rezistu	15
4.3	Zařízení pro elektronovou litografii	16
4.4	Interakce elektronů s povrchem vzorku	17
4.5	Elektronová litografie pomocí mikroskopu VEGA II	19
4.6	Vyvolání rezistu	20
4.7	Depozice kovové vrstvy	21
4.8	Lift-off	22
5	Analýza vzorků	23
5.1	Spektrometrická reflektometrie	23
5.2	Mikroskopie atomárních sil	23
5.2.1	Kontaktní mód AFM	24
5.2.2	Bezkontaktní mód AFM	24
5.2.3	Chyby zobrazení AFM	25
5.2.4	Zpracování AFM dat	25

6	Provedené experimenty	27
6.1	První vzorky	27
6.1.1	Vyhodnocení	29
6.2	Změna pracovní vzdálenosti v průběhu litografie	31
6.3	Kalibrační vzorek	32
6.4	Ověření kalibrace	37
6.5	Další vyrobené vzorky	37
7	Závěr	41
	Reference	43
	Seznam zkratek	45
	Seznam příloh	47

# 1 ÚVOD

Tato práce se zabývá tvorbou plazmonických antén pomocí elektronové litografie na křemíkovém a skleněném substrátu. Jelikož pomocí těchto antén je možné opticky sledovat změny dielektrické funkce v jejich okolí, zdají se plazmonické antény být ideálním nástrojem pro stavbu biosenzorů schopných detekovat nejrůznější chemické a biologické látky.

Pokud však mají být v budoucnu tyto antény používány pro podobné aplikace, je nejprve nutné rozpracovat technologie, které umožní v budoucnu výrobu plazmonických antén z různých kovů umístěných na různorodých substrátech. Při výrobě je však nutné mít nástroje umožňující velmi přesné (v řádu desítek nm) řízení jejich geometrie za současného zachování relativně nízké výrobní ceny a nízké zmetkovitosti. Neméně důležitá je však možnost průběžné kontroly jakosti takto vyráběných struktur mezi jednotlivými kroky výrobního procesu.

Tak jako příchod elektronové mikroskopie umožnil do jisté míry přenos známých principů optické mikroskopie do oblasti mikro a nanostruktur, jeví se elektronová litografie jako ideální možnost pro přenos principů optické litografie. Hlavní výhodou elektronové litografie je totiž fakt, že mnohé části výrobního procesu se shodují s optickou litografií, která je již několik desetiletí používána pro tvorbu struktur v řádu desítek mikrometrů a jsou tudíž po technologické stránce již dobře prozkoumané a rozpracované. Oproti optické litografii však elektronová litografie nepoužívá jednoduše a rychle replikovatelné masky a je časově náročnější, což znemožňuje její použití pro sériovou výrobu struktur. Na druhé straně však skutečnost, že tvar vyráběných struktur je řízen čistě softwarově, z ní dělá nástroj vhodný pro výrobu malých sérií struktur v laboratorním prostředí. I když v průmyslu jsou většinou pro elektronovou litografii používány specializovaná zařízení, je možné mnoho na univerzitách běžně dostupných elektronových mikroskopů rozšířit o možnost litografické tvorby struktur, čímž se v porovnání s jinými metodami stává elektronová litografie poměrně snadno dostupnou.

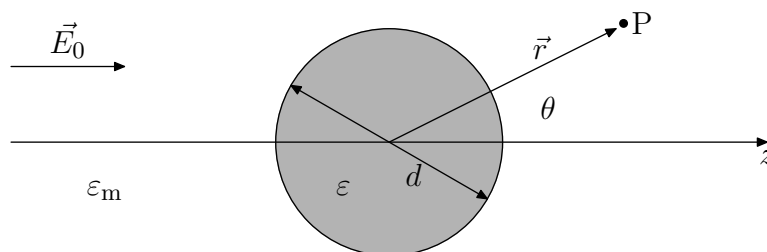
V druhé kapitole této práce jsou představeny základní vlastnosti plazmonických antén a jejich fyzikální principy. V třetí kapitole je podán přehled v současné době dostupných metod pro tvorbu mikro a nanostruktur z kovů na různých substrátech a zhodnoceny jejich hlavní výhody a nevýhody. Čtvrtá kapitola se hlouběji zabývá problematikou samotné elektronové litografie a technologií, které jsou pro ni používány. V další, páté kapitole jsou představeny metody umožňující kontrolu parametrů struktur v různých fázích výroby. V šesté kapitole jsou popsány výsledky provedených experimentů, kdy byly hledány ideální technologické postupy pro tvorbu struktur pomocí elektronové litografie a vytvořen empirický model umožňující zpřesnění parametrů vyráběných struktur.



## 2 KOVOVÉ NANOČÁSTICE V ELEKTROMAGNETICKÉM POLI

### 2.1 Koule v elektromagnetickém poli

Nejjednodušším modelem umožňujícím popsat vlastnosti kovových nanočástic v oscilujícím elektromagnetickém poli je homogenní izotropní kovová koule o průměru  $d$  mnohem menším, než vlnová délka vln pole, ve kterém se nachází ( $d \ll \lambda$ ) (**obrázek 2.1**). V takovém případě lze využít tzv. kvazistatické aproximace a považovat pole uvnitř koule za homogenní. Problém bude poté popsán staticky a časový vývoj vnějšího pole do něj později doplněn.



**Obrázek 2.1** Koule v elektromagnetickém poli, převzato z [1, s. 66] a upraveno.

Potenciál  $\Phi$  elektrického pole v prostoru bez nábojů popisuje Laplaceova rovnice

$$\Delta\Phi = 0. \quad (2.1)$$

Z řešení Laplaceovy rovnice je možné odvodit pro potenciál pole uvnitř  $\Phi_i$  a vně  $\Phi_o$  koule následující vztahy

$$\Phi_i(r, \theta) = -3 \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (2.2)$$

$$\Phi_o(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 \left(\frac{d}{2}\right)^3 \frac{\cos \theta}{r^2}, \quad (2.3)$$

kde  $E_0$  je intenzita elektrického pole,  $\varepsilon$  dielektrická funkce vně koule,  $\varepsilon_m$  dielektrická funkce uvnitř koule,  $r$  a  $\theta$  udávají polohu.

Potenciál  $\Phi_o$  pole vně koule lze přepsat pomocí dipólového momentu  $\vec{p}$  a polarizovatelnosti  $\alpha$  (za předpokladu, že  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua) jako

$$\Phi_o = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}, \quad (2.4)$$

$$\text{kde } \vec{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\vec{E}_0, \quad (2.5)$$

$$\text{a kde } \alpha = 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (2.6)$$

## 2.2 PLAZMONICKÉ ANTÉNY

Pro intenzitu elektrického pole v okolí koule platí

$$\vec{E}_o = -\nabla\Phi_o = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3}, \quad (2.7)$$

kde  $\vec{n}$  je jednotkový vektor ve směru  $\vec{r}$ .

Z výše uvedeného vztahu je zřejmé, že intenzita elektrického pole v okolí koule  $\vec{E}_o$  bude zesílena a toto zesílení je závislé na polarizovatelnosti  $\alpha$ . K maximálnímu zesílení dojde při splnění Fröhlichovy podmínky, neboli pokud se bude jmenovatel ve vztahu pro polarizovatelnost blížit k nule. Fröhlichovu podmínku lze tedy zapsat ve tvaru

$$\text{Re}(\epsilon) = -2\epsilon_m. \quad (2.8)$$

Pokud je tato koule osvětlena rovinnou vlnou  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ , indukuje se na kouli oscilující dipólový moment  $\vec{p}(t) = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ , což vede k rozptylu dopadající vlny. Koule se bude chovat jako zářící bodový dipól. Takto nabuzené módy na nanočástici nazýváme lokalizované plazmony. S tímto rozptylem souvisí i schopnost těchto nanočástic absorbovat světlo. Pomocí Poyntingova vektoru lze odvodit, že účinný průřez rozptylu pro kouli bude

$$C_r = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 \left(\frac{d}{2}\right)^2 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (2.9)$$

a účinný průřez absorpce

$$C_a = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k \left(\frac{d}{2}\right)^3 \text{Im} \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right]^2, \quad (2.10)$$

kde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  je vlnové číslo dopadajícího záření.

Vzhledem k tomu, že  $\epsilon$  i  $\epsilon_m$  je obecně funkcí frekvence dopadajícího vlnění, je možné na částicích pozorovat zesílení rozptylu pro určité vlnové délky [1, s. 65–72].

## 2.2 Plazmonické antény

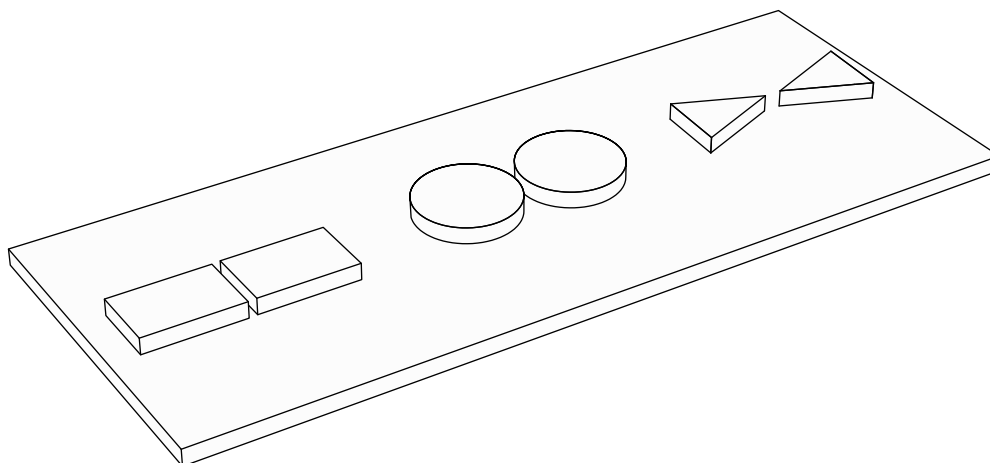
Výše popsané efekty lze studovat v praxi na uměle připravených strukturách - plazmonických anténách [1], [2]. Při jejich návrhu je však nutné vzít v úvahu, že již nelze využít kvazistatické aproximace a je nutné rozměry struktur přizpůsobit vlnové délce tak, aby jejich charakteristický rozměr splňoval rezonanční kritérium, např. pro půlvlnný dipól za předpokladu nabuzení 1. módu

$$\lambda = 2n_{\text{ef}}L, \quad (2.11)$$

kde  $L$  je délka antény a  $n_{\text{ef}}$  efektivní index lomu definovaný jako

$$n_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_m}{\epsilon + \epsilon_m}}. \quad (2.12)$$

Struktury bývají vyrobeny z kovových materiálů na dielektrickém substrátu (sklo, křemík). Nejčastěji se můžeme setkat s obdélníkovým, kruhovým, či trojúhelníkovým tvarem (**obrázek 2.2**). Antény bývají často vytvořeny ve dvojicích s úzkou mezerou mezi nimi tzv. gapem, jelikož v mezeře mezi dvěma anténami dochází k silnějšímu zesílení elektromagnetického pole, nežli jen u samostatné antény. Analytický popis elektrického pole v okolí takovýchto struktur je velmi složitý (v rozích se nacházejí singulární body), proto vlastnosti těchto struktur bývají modelovány numericky.



**Obrázek 2.2** Obdélníková, kruhová a trojúhelníková anténa s gapem.

## 2.2 PLAZMONICKÉ ANTÉNY



## 3 METODY TVORBY KOVOVÝCH MIKRO A NANOSTRUKTUR

### 3.1 Optická litografie

Optická litografie (fotolitografie) je v současné době jednou z nejpoužívanějších tzv. top-down metod pro přípravu mikro a nanostruktur. U optické litografie je nutné nejprve nějakou metodou vytvořit masku pro struktury, které mají být vyrobeny. Masky v některých místech propouští záření, které je použito pro litografii a v jiných nepropouští. Následně je na substrát nanášena tenká vrstva vhodného rezistu - látky, která při osvětlení změní strukturu a umožní selektivně osvětlená nebo neosvětlená místa chemicky odstranit. Poté je na substrát s rezistem promítnuta maska obsahující geometrii struktur. Pokud na osvětlených místech dojde k chemické změně rezistu, která umožní jej rozpustit, je takový rezist nazýván pozitivní. V opačném případě, kdy na osvětlených místech dojde ke změnám, které znemožní jeho rozpuštění (například zesíťování polymeru), říkáme takovému rezistu negativní. Po vyvolání vzorku ve vhodném rozpouštědle může být přenesená struktura dále zpracována - např. leptání substrátu nebo depozice kovu a následné odstranění zbývajících rezistu a přebytečného kovu, tzv. lift-off proces.

Výhodou optické litografie je relativně snadná a rychlá replikace připravených struktur pomocí masek, nevýhodou je nutnost pro každou strukturu připravit pomocí nějaké jiné metody speciální masku, která může být velmi drahá. Z tohoto důvodu tato metoda nachází uplatnění převážně v průmyslu, kde potřebujeme replikovat mikro a nanostruktury ve velkém množství, nicméně pro laboratorní přípravu a navrhování prototypů struktur je nevhodná. Rozměry struktur, které lze vyrobit optickou litografií jsou omezeny difrakcí závislou na vlnové délce světla, které je použito. Proto pokud mají být vyrobeny struktury v řádu stovek nanometrů, je nutné využít ultrafialové záření. U optické litografie se rozlišuje několik variant přenosu masky na substrát.

#### 3.1.1 Projekční optická litografie

Tato metoda litografie je založena na promítnutí struktur vytvořených v masce na substrát pomocí optické soustavy. Rozměry vyrobitelných struktur jsou omezeny Rayleiho kritériem, které udává rozměry, při kterých Fresnelova difrakce znemožní vytvořit na substrátu oddělené útvary. Nejmenší rozměr vyrobitelných struktur  $R$  lze stanovit jako

$$R = \frac{k_1 \lambda}{A_N}, \quad (3.1)$$

hloubku ostrosti obrazu  $h$  masky pak jako

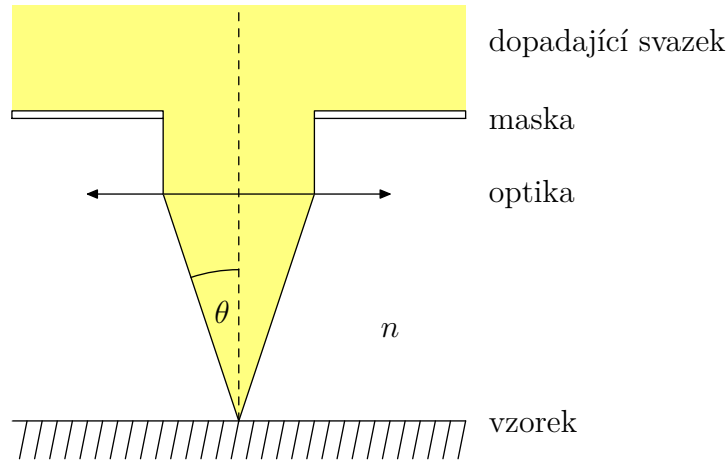
$$h = \frac{k_2 \lambda}{A_N^2}, \quad (3.2)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitého světla,  $k_1$  a  $k_2$  konstanty popisující vlastnosti rezistu a  $A_N$  numerická aperatura definovaná vztahem

### 3.1 OPTICKÁ LITOGRAFIE

$$A_N = n \sin \theta, \quad (3.3)$$

kde  $n$  je index lomu v obrazovém prostoru a  $\theta$  vrcholový úhel kužele světelného svazku.



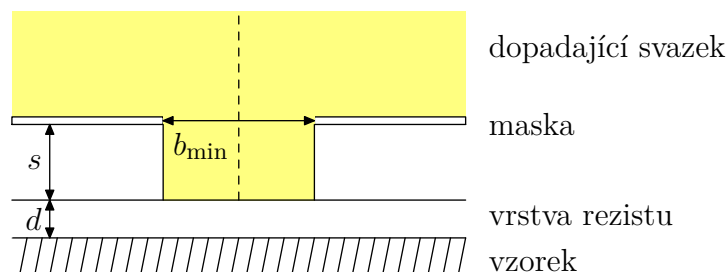
Obrázek 3.1 Schéma projekční litografie.

#### 3.1.2 Kontaktní (stínová) optická litografie

U kontaktní litografie je maska přiložena přímo na substrát, na který jsou přenášeny struktury, nebo do jeho bezprostřední blízkosti. Masky tedy vrhá stín na místa, která nemají být osvětlena. Výhodou oproti projekční litografii je větší dosažitelné rozlišení. V praxi se však příliš nevyužívá, jelikož hrozí znehodnocení substrátu poškrábáním při kontaktu. Další nevýhodou je nemožnost zmenšení obrazu masky – struktury vytvořené v masce tedy musí mít stejné rozměry jako struktury, které mají být vyrobeny. Rozměr výrobitelných struktur je omezen Fraunhoferovou difrakcí. Pro masku tvořenou mřížkou s mřížkovým parametrem  $2b_{\min}$  lze odvodit limit rozlišení

$$2b_{\min} = 3\sqrt{\lambda \left( s + \frac{d}{2} \right)}, \quad (3.4)$$

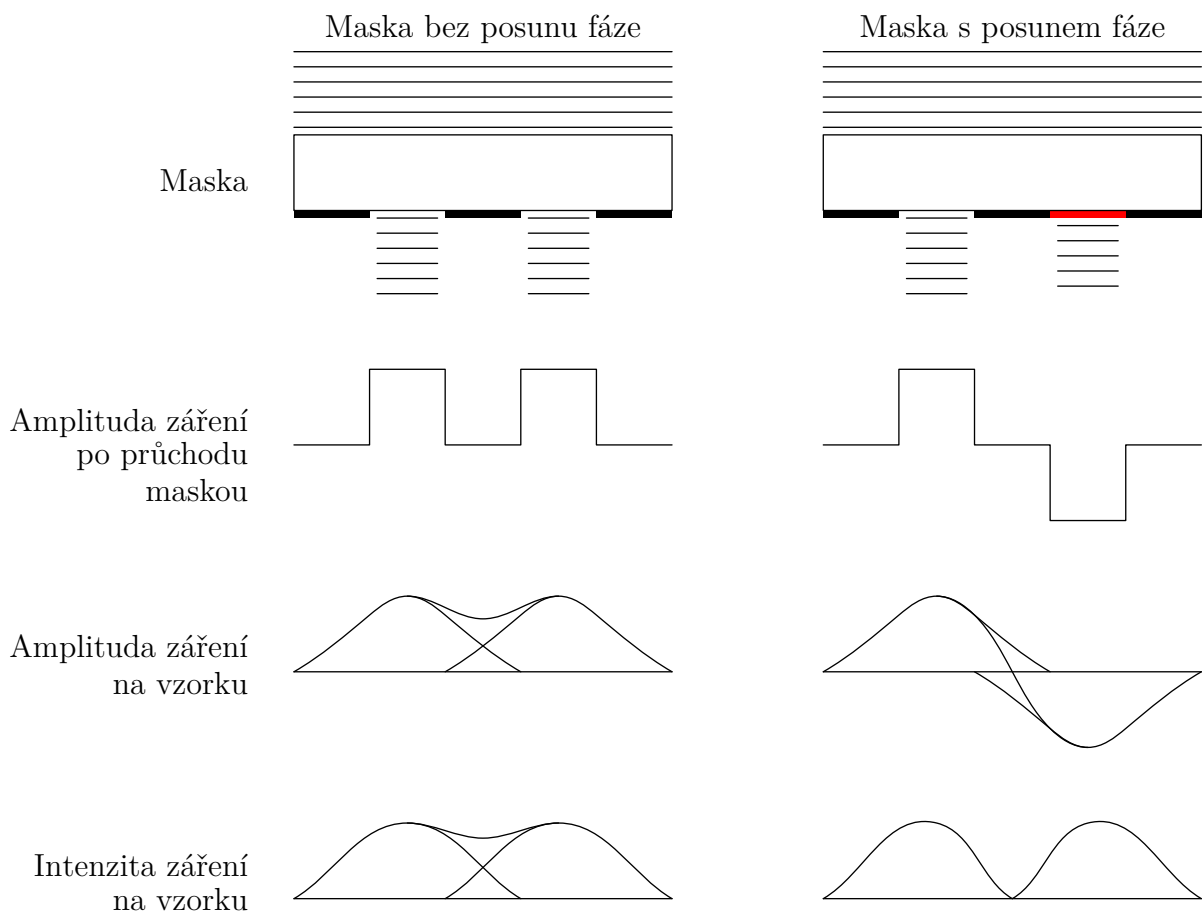
kde  $\lambda$  je vlnová délka světla, které je použito pro litografii,  $s$  vzdálenost masky od substrátu a  $d$  tloušťka rezistu.



Obrázek 3.2 Schéma kontaktní litografie, převzato z [3, s. 283] a upraveno.

### 3.1.3 Masky využívající posunu fáze světla (Phase-shift photolithography)

Pokud je nutné zlepšit rozlišení a kontrast struktur vyrobených optickou litografií, lze využít masek, které v některých otvorech posouvají fázi světla použitého při litografii. Pokud na substrát dopadá světlo ze dvou štěrbin se stejnou fází, dojde ke konstruktivní interferenci, která způsobí, že světelná energie bude deponována i v místech, které by podle pravidel paprskové optiky neměly být osvětleny. Pokud je fáze světla vycházejícího z jedné štěrbin posunutá o  $\pi$ , dojde k destruktivní interferenci a světelné stopy z jednotlivých štěrbin budou rozlišitelné. V praxi tohoto efektu lze docílit zúžením průsvitné vrstvy masky v jedné ze štěrbin. Další možností je stínítko mezi štěrbinami vyrobit polopropustné, takže světlo jím procházející destruktivně zinterferuje se světlem dopadajícím na substrát ze štěrbin [3, s. 279–284].



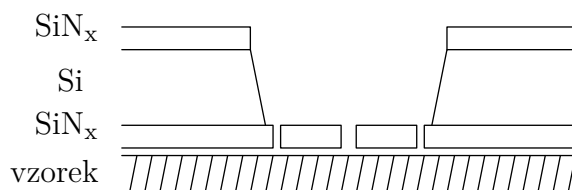
Obrázek 3.3 Schéma litografie s posunem fáze.

## 3.2 Nanošablony (Nanostencil lithography)

Tato metoda je velmi podobná kontaktní optické litografii. Nejprve je vytvořena tenká membrána sestávající z vrstev křemíku a nitridu křemíku. Do této membrány jsou následně pomocí elektronové litografie, nebo fokusovaného iontového svazku vyrobeny požadované struktury. Následně je maska přiložena na substrát a je přes ni deponován kov. Po každé

### 3.3 FOKUSOVANÉ IONTOVÉ SVAZKY

depozici kovu, je možné masku vyčistit (odleptat z ní zbytky kovu) a znovu použít. Jedná se tedy o metodu použitelnou pro výrobu kovových nanostruktur ve větším objemu. Vzhledem k velmi malé De Broglieho vlnové délce atomů zlata nedochází při výrobě k problémům s difrakcí jako v případě optické litografie. Další výhodou je skutečnost, že jsou vyráběny přímo kovové struktury a není tudíž nutné další zpracování vyrobeného vzorku. Mezi hlavní nevýhody patří nutnost kontaktu vzorku s maskou a tím i snazší možnost jejího poškození [4].



**Obrázek 3.4** Schéma litografie pomocí nanošablon, převzato z [4, s. 2512] a upraveno.

## 3.3 Fokusované iontové svazky

Fokusované iontové svazky (FIB, focused ion beam) nabízejí mnoho metod pro výrobu nanostruktur. Princip těchto metod spočívá ve vytvoření kladných iontů nějaké látky (nejčastěji galia), jejich následnému urychlení pomocí vysokého napětí a nasměrování na vzorek. Iontový svazek bývá zaostřen do stopy o poloměru několika nanometrů, což umožňuje velice přesné vykreslování struktur (za pomoci rastrovacích čoček) do zvoleného substrátu. Mezi hlavní výhody těchto metod patří možnost přímé tvorby nanostruktur bez použití masek. Díky možnosti střídavého osvitů vzorku iontovým a elektronovým svazkem je možné provádět kontrolu vyráběných struktur v reálném čase. Mezi nevýhody patří zejména nutnost provádět celý proces ve vakuu, velice nízká výrobní rychlost a poškození substrátu, ke kterému dochází jednak z důvodu implantace iontů ze svazku a při použití iontů o vyšších energiích také promíchávání svrchních vrstev substrátu. Dalším problémem při výrobě nanostruktur na nevodivých substrátech je jejich nabíjení, což lze řešit buď jeho pokrytím vodivou vrstvou – použitelné pouze u některých metod, nebo současným osvětlováním svazkem elektronů způsobujících kompenzaci kladného náboje. Fokusované iontové svazky, jsou velice často také využívány pro výrobu masek pro optickou litografii.

### 3.3.1 Iontové odprašování

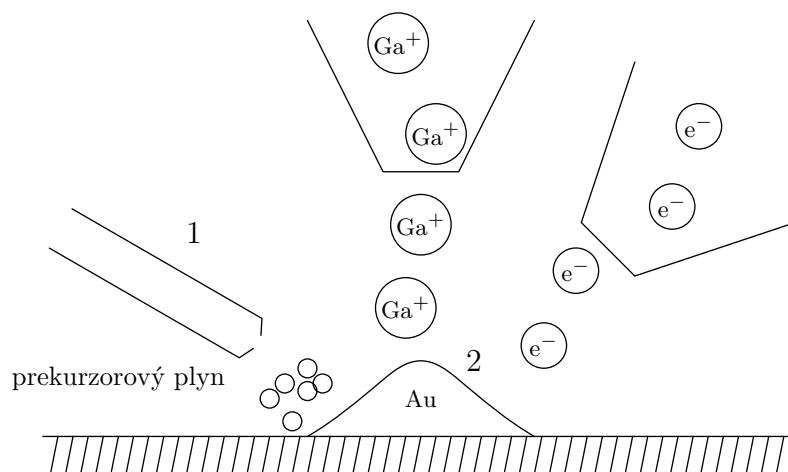
Při výrobě struktur pomocí iontového odprašování je nejprve na substrát nanášena vrstva materiálu, ze kterého mají být vyrobeny výsledné struktury. Následně je do této vrstvy zaostřen svazek iontů. Při srážkách iontů s atomy nanášené vrstvy je jim předávána energie, která může být dostatečná k tomu, aby byly tyto atomy vyraženy z povrchu vzorku a odstraněny vakuovým systémem. Pomocí změny energie a proudu primárních iontů je možné upravovat rychlost, se kterou k odprašování materiálu ze vzorku dochází. Při použití této metody není možné ze vzorku odstranit pouze nanášenou vrstvu bez poškození a odprašení části samotného substrátu.

### 3.3.2 Asistované iontové leptání

Při použití této metody je na vzorek do místa, které je ozařováno iontovým svazkem pouštěn tenkou tryskou plyn, který adsorbuje na povrch vzorku. Molekuly plynu jsou následně rozbity iontovým svazkem, a jejich jednotlivé části chemicky reagují se substrátem. Výsledné produkty této reakce jsou následně odsáty vakuovým systémem. Výhodou této metody je mnohdy rychlejší odstranění nechtěného materiálu, než při pouhém iontovém odprašování. Další možností je selektivní leptání, kdy k reakcím dochází pouze s atomy určité látky - je tedy možné odebírat selektivně nanosenou vrstvu zatímco se substrátem reagují ionty mnohem méně a je tedy leptán pomaleji. Mnohdy je také na vzorek nanosen rezist, selektivně odleptán v některých místech a následně zpracován podobnými metodami jako u optické nebo elektronové litografie.

### 3.3.3 Depozice indukovaná fokusovaným iontovým svazkem

Tato metoda je velice podobná asistovanému iontovému leptání. Na rozdíl od něj je však na vzorek nanášen prekurzorový plyn materiálu, ze kterého mají být vyrobeny struktury (pro zlato například dimethyl-zlato-hexafluoro-acetylacetonát). Tento plyn poté pomocí fokusovaného iontového svazku rozložen na složky, z nichž některé zůstávají nadeponovány na povrchu vzorku a jiné jsou vakuovým systémem odstraněny. Při depozici je nutné dbát na správné dávkování prekurzorového plynu, jelikož při vysokých dávkách dojde k zahlcení povrchu a snížení rychlosti růstu deponované struktury, zatímco při nízkých dávkách dochází k odprašování deponovaného materiálu iontovým svazkem [5], [3, s. 288–290].



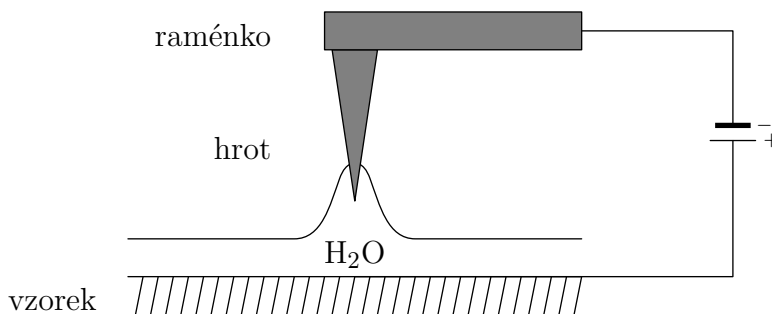
**Obrázek 3.5** 1 - Schéma deponice zlata z prekurzorového plynu, elektronový svazek je používán pro kompenzaci náboje, 2 - Vytvořené struktury ze zlata.

## 3.4 Lokální anodická oxidace

Lokální anodická oxidace je metoda umožňující řízeně v některých místech oxidovat křemíkový substrát. Na křemíkovém substrátu se v přirozených podmínkách vyskytuje tenká

### 3.5 NANOIMPRINT LITOGRAFIE

vrstva vody adsorbované ze vzdušné vlhkosti. K povrchu vzorku je následně přiblížen hrot mikroskopu atomárních sil (v kontaktním módu). Mezi hrotem a vzorkem se vytvoří vodní meniskus. Následně je mezi hrot a vzorek aplikováno napětí (na hrot záporný pól, na vzorek kladný). Vzhledem k velice malé ploše hrotu dojde mezi povrchem vzorku a hrotem ke vzniku silného elektrického pole, které způsobí disociaci adsorbované vody na  $H^+$ ,  $O^{2-}$  a  $OH^-$  ionty. Záporné ionty jsou následně pomocí elektrického pole urychleny k povrchu vzorku, kde reagují s jeho atomy a vytvářejí oxid. Takto vytvořené struktury je dále možné zpracovávat metodami selektivního růstu, kdy je při depozici kovu docílen růst vrstev na nezoxidovaných místech vzorku. Mezi hlavní výhody této metody patří možnost vyrábět i struktury menší než 10 nm. K hlavním nevýhodám patří velice nízká rychlost výroby, obzvláště při tvorbě větších ploch [6], [7].



Obrázek 3.6 Schéma lokální anodické oxidace.

## 3.5 Nanoimprint litografie

Nanoimprint litografie je další z metod pro přenos struktur z opakovaně použitelných masek na substrát. Nejprve je na nějakém substrátu vyrobena matrice z kovu. Na tuto matrici je následně nanášena vrstva polydimethylsiloxanu, případně jiného elastického polymeru, který pro zpracování UV světlem musí být průhledný. Po jeho zatvrdnutí je získána negativní šablona. Při následné replikaci je nejprve na povrch vzorku nanášen rezist s nízkou viskozitou, k vzorku je přitisknuta šablona se strukturami a rezist je vytvrzen teplem nebo UV zářením. Výhodou této varianty je zároveň použití nižšího tlaku a díky průhledné šabloně snazší sesazení šablon při tvorbě vícevrstvých struktur. Po odstranění šablony jsou v rezistu přeneseny struktury. Rezist je následně leptán, čímž se docílí jeho snížení a proleptání až na povrch substrátu (break-through etch). Následně je na takto připravený vzorek nadeponován požadovaný kov a proveden lift-off proces. Výhodami této metody je relativně snadná možnost sériové replikace nanostruktur o rozměrech v řádu desítek nm a možnost výroby náhradních šablon z původní matrice, v případě poškození šablony má vyrobená náhrada stejnou geometrii jako původní [8].

## 4 ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

Elektronová litografie je metoda založená na selektivní modifikaci vrstvy rezistu na substrátu pomocí elektronového svazku. Takto modifikovaná místa rezistu jsou následně více nebo méně rozpustná v rozpouštědle, které je obvykle nazýváno vývojkou. K modifikaci dochází přímo pomocí elektronového svazku rastrujícího po povrchu vzorku, oproti jiným litografickým metodám tedy nepoužívá masky.

### 4.1 Příprava substrátu

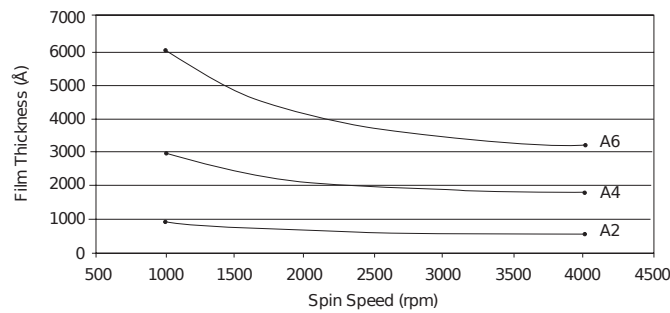
Jako substrát pro tvorbu struktur pomocí elektronové litografie je nejčastěji používán křemík, případně jiné materiály (sklo, diamant, ...). Po jeho rozřezání na vzorky o požadovaných rozměrech je nejprve nutné vyčistit jeho povrch. Pro odstranění nečistot většinou postačuje vzorek vyčistit pomocí acetonu a následně izopropylalkoholu (IPA). Mnohdy bývá však používán roztok nazývaný „piraňa“, který se sestává z kyseliny sírové a peroxidu vodíku. U křemíkového substrátu bývá na jeho povrchu vrstva nativního  $\text{SiO}_2$ , která se však většinou neodstraňuje, jelikož vliv této vrstvy na vlastnosti plazmonických antén je pro její malou tloušťku zanedbatelný. Navíc při kontaktu vzorku se vzduchem dojde k jejímu obnovení.

### 4.2 Nanesení rezistu

Dalším krokem při výrobě antén je nanesení vhodného rezistu - jedné nebo více vrstev látky, která je následně modifikována pomocí elektronového svazku. Nanášení probíhá pomocí metody nazývané spin coating (rotační nanášení). Před samotným nanesením vrstvy rezistu je vzorek nejprve 30 minut vypékán na teplotě  $180^\circ\text{C}$ , jelikož je nutné, aby z povrchu desorbovala voda<sup>1</sup>. Následně je vzorek uchycen podtlakem k držáku spin coateru (**obrázek 4.2**) a po ofouknutí případných prachových nečistot z jeho povrchu je na něj nanesen pomocí pipety roztok zvoleného rezistu. Následně je pomocí spin coateru vzorek roztočen, čímž dojde k rovnoměrnému rozprostření rezistu po jeho povrchu a utvoření požadované vrstvy. Posledním krokem je opětovné vypečení vzorku, při kterém dojde k odpaření zbytků rozpouštědla a vytvrzení rezistu. Pro elektronovou litografii je jedním z nejčastěji používaných rezistů polymethylmetakrylát (PMMA). Jako rozpouštědlo bývá nejčastěji použit chlorbenzen nebo anizol, který je šetrnější k životnímu prostředí, nicméně při vytváření vícevrstevných rezistů může způsobit rozleptání dříve naneseného rezistu, a tudíž neostré rozhraní jednotlivých vrstev. Pro nanášení vrstev rezistu v řádu stovek nanometrů je nejčastěji používán 2 – 6% roztok. Obecně platí, že tloušťka vytvořené vrstvy roste s koncentrací roztoku (**obrázek 4.1**). Další možností jak ovlivnit tloušťku nanesené vrstvy je změna rychlosti, na kterou je vzorek při spin coatingu roztočen (běžně jsou používány rychlosti 2000 – 7000 otáček za minutu). Čím vyšší je tato rychlost, tím tenčí vrstva je vytvořena [9].

<sup>1</sup> adsorbovaná vzdušná vlhkost

### 4.3 ZAŘÍZENÍ PRO ELEKTRONOVOU LITOGRAFIÍ



**Obrázek 4.1** Závislost tloušťky nanesené vrstvy rezistu na koncentraci roztoku a rychlosti spin coateru pro 2–6% roztok PMMA v Anizolu - převzato z [9, s. 3].



**Obrázek 4.2** Spincoater Laurell WS-400-6NPP, převzato z [11]

## 4.3 Zařízení pro elektronovou litografií

Elektronová litografie (EBL) bývá většinou prováděna pomocí specializovaných litografických zařízení, nebo elektronových mikroskopů, které umožňují softwarově řídit pohyb svazku po vzorku. Elektrony bývají generovány pomocí elektronového děla. Jako zdroj elektronů v dělu je možné využít jednak termoemisní, tak i autoemisní katodu. Výhodou termoemisní katody je vyšší proudová stabilita a tím i konstantní dávka energie deponovaná na vzorek v průběhu celé litografie. Hlavní nevýhodou zařízení s termoemisní katodou je nižší proud elektronů a problematické vytvoření malé stopy na vzorku, jelikož se u nich více projevují chromatické vady, nelze tedy dosáhnout tak dobrého rozlišení, jak u autoemisních katod. Výhodou autoemisních katod jsou vysoké proudy a menší stopa na vzorku v porovnání s termoemisními katodami. Hlavní nevýhodou je nestálost proudu emitovaných elektronů (proud v průběhu litografie šumí, případně driftuje) [10], [12].



Svazek emitovaných elektronů je následně urychlen a fokusován optickou soustavou mikroskopu a pomocí rastrovacích elektrod rozmítán po vzorku tak, aby vykresloval potřebné struktury. Oproti běžným elektronovým mikroskopům musí mít zařízení pro litografii možnost velmi rychle odklánět svazek mimo vzorek tzv. „beam blanker“. Při odklánění svazku je zároveň nutné aby se jeho stopa po vzorku nepohybovala a došlo prakticky pouze k jeho „vypnutí“.

Kvalita geometrie vyrobených struktur je ovlivněna několika vadami zobrazení optické soustavy zařízení použitého pro litografii. První z těchto vad je sférická vada, která způsobí, že elektrony procházející dál od optické osy jsou fokusovány do jiné pracovní vzdálenosti, než elektrony procházející optickou osou. Minimalizovat vliv této vady je možné tak, že je svazek seřízen, aby jeho střed procházel optickou osou, jelikož poblíž optické osy se tato vada projeví nejméně.

Další z vad, které ovlivňují kvalitu vyrobených struktur je astigmatismus. Je způsoben tím, že svazek není možné zfokusovat unipotenciálními čočkami do jednoho bodu zároveň v meridionální a sagitální rovině a v každé z nich se utvoří samostatné ohnisko. Tato vada se nejčastěji projevuje tím, že tvar stopy není kulatý ale eliptický. Astigmatismus lze korigovat pomocí stigmátorů - čtveřice vzájemně na sebe kolmých elektrod umožňujících oddělenou fokusaci v sagitální a meridionální rovině.

Poslední vadou je chromatická vada, kdy elektrony s různou energií jsou fokusovány do různých pracovních vzdáleností. U některých zařízení je tuto vadu možné korigovat monochromátorem, který ze svazku vyfiltruje pouze elektrony z určitého stanoveného intervalu energií, nevýhodou je však snížení celkového proudu a tím i energie deponované na vzorek [10].

## 4.4 Interakce elektronů s povrchem vzorku

Při dopadu elektronů na povrch vzorku s dojde k interakcím elektronů s molekulami rezistu. Pokud byl použit pozitivní rezist vede tato interakce k rozbití vazeb v molekulách rezistu a k jeho následnému snazšímu rozpuštění ve zvolené vývojce. Pokud byl použit negativní rezist, vedou tyto interakce k zesíťování rezistu, čímž se stanou ozářená místa méně rozpustná. Základními vlastnostmi rezistu jsou kritická dávka - množství deponované energie (vyjádřené většinou v  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>2</sup>, při kterém dojde u pozitivního rezistu k jeho porušení<sup>3</sup> a kontrastu  $c$  definovaného jako

$$c = \log \frac{D_1}{D_2}, \quad (4.1)$$

kde  $D_1$  je největší dávka, při které nedojde k žádné modifikaci rezistu a  $D_2$  nejmenší dávka, při které dojde k úplnému odstranění nebo zesíťování rezistu [10].

Mezi nejstarší, nicméně stále nejvíce používané, pozitivní rezisty patří polymethylmetakrylát (PMMA). PMMA vykazuje velice vysoké rozlišení – teoreticky je možné do něj

<sup>2</sup>  $1 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2} = 10^{-2} \frac{\text{C}}{\text{m}^2}$ , jelikož však u zařízení pro elektronovou litografii bývají dávky zadávány v  $\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ , jsou dávky uvedeny v těchto jednotkách

<sup>3</sup> u negativního rezistu k jeho zesíťování

vyrobit struktury o rozměrech 10 nm. Kritická dávka je u něj závislá na urychlovacím napětí použitém pro urychlení elektronů. Pro napětí 50 kV, se kritická dávka pohybuje kolem  $350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Při ozáření PMMA 10-ti násobkem kritické dávky dochází k jeho zesíťování a začne pracovat v negativním režimu, dosažitelné rozlišení bývá nicméně pak podstatně horší. Mezi další používané pozitivní rezisty patří 2,2,2-trifluoroethylchloroakrylát a poly(buten-1-sulfon), tyto rezisty mají sice nižší kritickou dávku, jejich rozlišení je však horší. Mezi negativní rezisty patří například poly(glycidylmethakrylát-co-ethylakrylát) a poly(trimethylmethakrylát-chlormethylstyren). Mnohdy bývají používány i vícevrstvé kombinace rezistů, které umožňují výrobu struktur s různým příčným profilem. Mezi často používané kombinace patří vícevrstvý PMMA rezist, kdy jsou kombinovány vrstvy PMMA o různé molekulární hmotnosti. Nejprve je na vzorek nanesen PMMA o nižší molekulární hmotnosti (495 g/mol), který je citlivější, jako další vrstva bývá použit PMMA o vyšší molekulární hmotnosti (950 g/mol). Po vyvolání jsou v spodní vrstvě PMMA vytvořeny větší struktury než v horní, čímž vznikne profil s „podřezanými hranami“ [10].

Kromě samotné interakce elektronů s molekulami rezistu dochází při průchodu svazku substrátem také k jeho rozptylu. Pokud je úhlová odchylka od původního směru letu elektronu menší než  $90^\circ$ , je tento rozptyl nazýván dopředný, pokud je větší, je nazýván zpětný. Dopředný rozptyl zapříčiní, že stopa na povrchu rezistu je menší, než v spodních vrstvách. Tento rozptyl je možné minimalizovat použitím tenké vrstvy rezistu a vyššího urychlovacího napětí elektronů. Množství zpětně odražených elektronů je většinou závislé pouze na použitém rezistu a urychlovací napětí na něj nemá vliv. Elektrony, které jsou takto zpětně odraženy mnohdy způsobí druhé exponování rezistu a expozici rezistu i v jiných místech, než na která dopadal primární svazek. K další expozici rezistu dojde vlivem emise sekundárních elektronů ze substrátu či vrstvy rezistu. Tyto děje bývají mnohdy souhrně označovány jako „proximity effect“ [12], [10].

Vlivem proximity effectu může dojít k překročení kritické dávky i v místech, která neměla být exponovaná a znehodnocení vyráběných struktur. U některých zařízení pro elektronovou litografii je možné tento efekt simulovat a následně upravit použitou dávku v různých místech struktur tak, aby se jeho vliv minimalizoval. Další možností korekce je použití tzv. „GHOST struktur“, kdy jsou místa, která by neměla být exponována, ozářena defokusem svazkem, čímž dojde ke kompenzaci sekundární expozice rezistu vlivem zpětného odrazu.

Tak jako u elektronové mikroskopie i při litografii může docházet k nabíjení vzorku a proto je nutné zajistit odvod náboje z jeho povrchu. Nejjednodušším řešením je použití vodivého substrátu. U nevodivých substrátů je nutné pokrýt vrstvou rezistu vodivou vrstvou, která náboj odvede. Používány bývají jednak tenké vrstvy kovů, které je však nutné před vyvoláním vzorku odleptat. Další možností je použití vodivého polymeru (v této práci byl použit ESPACER 300 od firmy Showa Denko), který je možné nanést pomocí spin coatingu a mnohdy je rozpustný ve vodě, či isopropylalkoholu a jeho odstranění je tudíž jednodušší, než nadeponované vrstvy kovu [10], [3, s. 284–286].

## 4.5 Elektronová litografie pomocí mikroskopu VEGA II

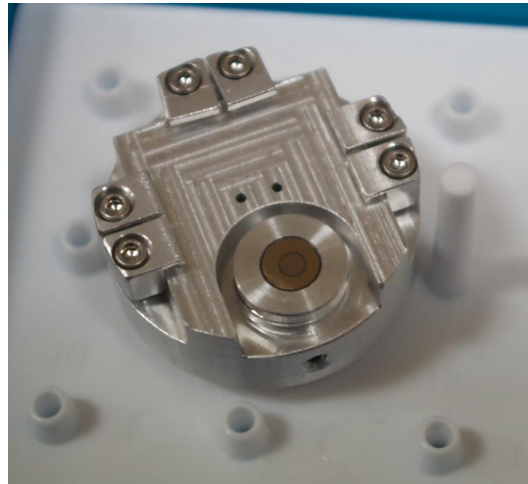
V této bakalářské práci byl pro litografii použit elektronový mikroskop VEGA II (**obrázek 4.3**) od firmy TESCAN. Jako zdroj elektronů je u něj použita termoemisií wolframová katoda. Urychlovací napětí je možné volit v rozmezí 1 – 30 kV. Mikroskop nedisponuje přesným motorizovaným posunem držáku vzorku, při litografii je tedy nutné aby všechny vytvářené struktury byly zároveň v zorném poli objektivu. Plošné struktury jsou do rezistu vykreslovány pomocí čar. Množství deponované energie v okolí každé čáry je možné popsat jako součet normálního rozdělení primárního svazku a rozdělení energie deponované proximity effectem. Je nutné tedy zvolit správnou vzdálenost mezi jednotlivými čarami (zadávané jako násobek vypočítaného poloměru primárního svazku), aby v celé ploše byla překročena kritická dávka.

Nejprve byla pro snadnější fokusaci svazku na jedné straně vytvořena rýha do rezistu pomocí diamantové tužky. Při litografii byl vzorek umístěn do držáku (viz **obrázek 4.3**) obsahujícího Faradayovy cely<sup>4</sup> a prostor pro kalibrační vzorek (zlaté ostrůvky na uhlíkovém substrátu). Před započítáním samotné litografie byl nejprve svazek seřízen na kalibračním vzorku tak, aby byly minimalizovány veškeré chyby elektronové optiky (sférická vada, astigmatismus) a dosažen nejvyšší možný proud elektronů. Poté byl pomocí Faradayovy cely změřen reálný proud elektronového svazku pro různé indexy proudu (PC index)<sup>5</sup>. Následně byl pomocí manipulátorů vhodně napolohován vzorek s rezistem a zaznamenány souřadnice jeho okrajů, jelikož v průběhu litografie není možné zobrazovat vzorek elektronovým svazkem (došlo by k nechtěné expozici rezistu) a tudíž není možné se na něm orientovat jinak, než pomocí souřadnic uvedených na manipulátorech. Následně byla na vzorku nalezena vytvořená rýha, pomocí které byl zaostřen svazek do ideální pracovní vzdálenosti na povrch vzorku. Před započítáním litografie byla nejprve vytvořena kontaminační stopa, kdy bylo místo poblíž plánovaného umístění struktur ozařováno elektronovým svazkem po delší dobu a sledován proud sekundárních elektronů. Vlivem interakcí elektronů s rezistem dojde po určité době k rozložení vazeb v rezistu a vytvoření stopy z uhlíku. Kontaminační stopu je možné rozlišit od okolí - emitují více sekundárních elektronů, než nepoškozený resist. Takto vzniklou stopu je možné následně využít pro přesné zaostření svazku, jelikož ideální pracovní vzdálenost uprostřed vzorku může být vlivem nerovného uchycení vzorku v držáku odlišná od ideální pracovní vzdálenosti na jeho okraji, kde bylo zaostřeno na vytvořenou rýhu. Dále byla na kontaminační stopě kontrolována správná korekce astigmatismu, jelikož špatné seřízení se může projevit elipsovitým tvarem této stopy. Následně byly v ovládacím softwaru (**obrázek 4.4**) navrženy požadované struktury, zvolena dávka a struktury byly vykresleny do rezistu.

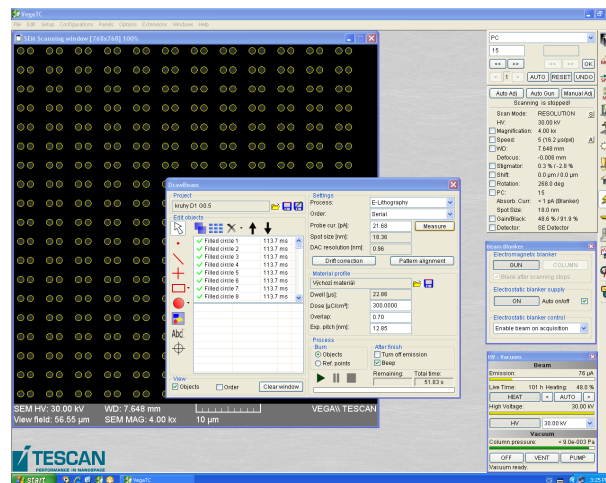
<sup>4</sup> otvor v držáku navržený tak, aby z něj nemohly vylétávat žádné sekundární elektrony a veškerá dopadající energie se odvedla v podobě elektrického proudu, který je možné změřit ampérmetrem

<sup>5</sup> čím vyšší je zvolen PC index, tím dojde k většímu zaclonění elektronového svazku, zmenšení proudu tekoucího mezi elektronovým dělem a vzorkem a zmenšení stopy

## 4.6 VYVOLÁNÍ REZISTU



Obrázek 4.3 vlevo - elektronový mikroskop VEGA II, vpravo - držák vzorků pro litografii.



Obrázek 4.4 Návrh struktur v ovládacím softwaru mikroskopu.

## 4.6 Vyvolání rezistu

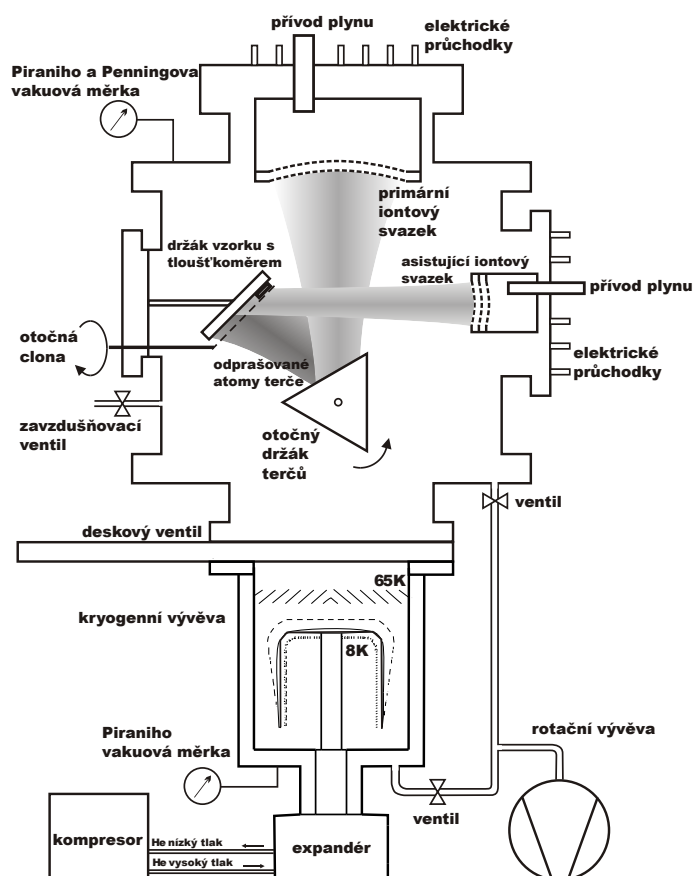
Po expozici rezistu elektronovým svazkem dojde k modifikacím rezistu, které umožní exponovaná<sup>6</sup> místa rozpustit vhodným rozpouštědlem. Pro PMMA bývá používána směs methylisobutylketonu (MIBK) a isopropylalkoholu (IPA) v poměru 1:3. V rozpouštědle je vzorek ponechán 90 s a následně je opláchnut pomocí IPA a demineralizované vody,

<sup>6</sup> v případě negativního rezistu neexponovaná

aby byly odstraněny veškeré zbytky MIBK a rozpouštění dále nepokračovalo – MIBK rozpouští i neexponovaná místa, nicméně mnohem pomaleji, než exponovaná. Po vyvolání byl vzorek kontrolován pomocí optického mikroskopu – odleptaná místa v rezistu je možné pozorovat ve světlém i temném poli.

## 4.7 Depozice kovové vrstvy

Na vzorek se strukturami přenesenými do vrstvy rezistu je následně nadeponována kovová vrstva. Depozice byla provedena pomocí metody iontového naprašování v komoře Kaufman (obrázek 4.5) na Ústavu fyzikálního inženýrství. Při iontovém naprašování jsou nejprve v Kaufmanově iontovém zdroji vytvořeny ionty a následně jsou urychleny k povrchu terče s materiálem, který má být na vzorek naprašěn. Pokud mají ionty dostatečnou energii (1 - 30 keV) [13, s. 4], začnou vyrážet atomy z terče, které jsou následně naprašeny na vzorek. Utvoření tenké vrstvy kovu na povrchu křemíku lze popsat pomocí Stranskiho-Krastanovova modelu. Jelikož z počátku převažují přitažlivé síly mezi atomy naprašovaného kovu a substrátem, nejprve se na povrchu vzorku utvoří několik monovrstev. Následně začnou převažovat síly mezi naprašovanými atomy a růst vrstvy pokračuje v podobě ostrůvků [13].



Obrázek 4.5 Schéma aparatury Kaufman, převzato z [14] a upraveno.

## 4.8 Lift-off

Posledním krokem při výrobě struktur je tzv. lift-off proces, kdy je nejprve celý vzorek ponořen na několik hodin (typicky 12–16) do acetonu, či jiného rozpouštědla, aby došlo k rozpuštění zbytků rezistu, které nebyly odstraněny při jeho vyvolání. V místech, kde byl kov nadeponován na zbytkovou vrstvu rezistu dojde k jeho uvolnění, zatímco na místech, kde byl kov deponován přímo na substrát, došlo k propojení mřížek substrátu a deponovaného kovu a atomy kovu zde zůstanou pevně uchyceny. Následně je přebytečný kov ze vzorku odplaven proudem acetonu. Při lift-off procesu je důležité dbát na to, aby až do úplného odplavení kovu byl vzorek stále smáčen acetonem, jinak hrozí usazení odplavených částic kovu na vzorku. Mnohdy je lift-off možné urychlit zahřátím acetonu<sup>7</sup>, případně ultrazvukem, zde však hrozí poškození struktur. Následně je aceton z povrchu vzorku smyt isopropylalkoholem a demineralizovanou vodou. Na závěr je vzorek usušen dusíkem.

---

<sup>7</sup> v tomto případě musí být vzorek pod neustálým dohledem a nesmí být zahříván nad 50 °C, jelikož hrozí výbuch par acetonu

## 5 ANALÝZA VZORKŮ

### 5.1 Spektrometrická reflektometrie

Spektrometrická reflektometrie je optická metoda umožňující měření tloušťky tenkých průhledných vrstev nanesených na odrazivém substrátu, v našem případě vrstev PMMA na křemíku. Její princip spočívá v interferenci světelné vlny odražené od povrchu vrstvy s vlnou, která vrstvou prošla a odrazila se od povrchu substrátu. Tato interference způsobí snížení odrazivosti materiálu pro některé vlnové délky světla. Odrazivost  $R$  čistého substrátu bez vrstvy lze v případě, že na ni kolmo dopadá světelný paprsek definovat jako

$$R = |r_{31}|^2, \quad (5.1)$$

kde  $r_{31}$  je Fresnelův koeficient, definovaný jako

$$r_{31} = \frac{N_3 - N_1}{N_3 + N_1}, \quad (5.2)$$

kde  $N_3$  je komplexní index lomu substrátu a  $N_1$  je komplexní index lomu okolního prostředí. Pokud na povrch substrátu nanese vrstvu, pro reflektanci bude platit

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp -i2\beta}{1 + r_{12}r_{23} \exp -i2\beta} \right|^2, \quad (5.3)$$

přičemž Fresnelovy koeficienty  $r_{12}$  a  $r_{23}$  jsou definovány analogicky jako u  $r_{31}$  (index 2 zde značí vrstvu PMMA) a fázový rozdíl  $\beta$  je definován jako

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_2, \quad (5.4)$$

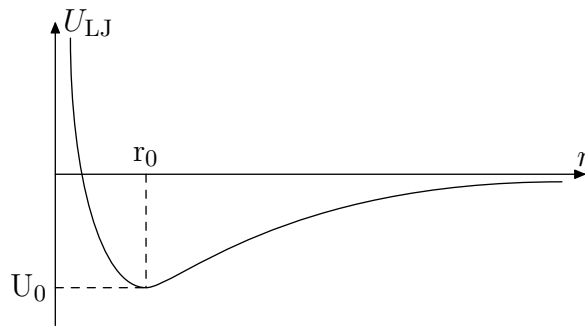
kde  $d$  je tloušťka měřené vrstvy,  $\lambda$  vlnová délka světelného záření a  $N_2$  komplexní index lomu vrstvy (PMMA) [15]. Při praktickém měření je nejprve změřeno odrazivé spektrum čistého substrátu, ze kterého je zrekonstruováno spektrum dopadajícího světla. Následně je změřeno relativní spektrum vzorku s nanesenou vrstvou PMMA. Na naměřená data byl poté nafitován výše uvedený model a dopočítána tloušťka vrstvy  $d$ . K vyhodnocení spekter byl v této práci použit program Spektra3 [16].

### 5.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (AFM, atomic force microscopy) dnes patří mezi nejpoužívanější metody pro získávání výškových map nanostruktur. Metoda AFM je založena na vzájemné silové interakci mezi atomy. Tuto interakci lze popsat Lennard-Jonesovým potenciálem  $U_{LJ}$

$$U_{LJ}(r) = U_0 \left[ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (5.5)$$

kde  $U_0$  je minimální energie,  $r$  vzdálenost mezi atomy a  $r_0$  rovnovážná vzdálenost mezi atomy. Potenciál  $U_{LJ}$  v závislosti mezi atomy je znázorněn na **obrázku 5.1**



**Obrázek 5.1** K výkladu Lennard-Jonesova potenciálu.

Při měření metodou AFM je ostrý hrot připevněný na ohebné raménko přiblížen k povrchu vzorku. Vlivem sil (popsaných jako  $\vec{F} = -\text{grad } U_{LJ}$ ), dojde k jeho prohnutí. Na raménko při měření dopadá laserový svazek, který se od něj odráží do diody rozdělené na čtyři kvadranty, čímž je možné sledovat prohnutí raménka. Normálová složka síly způsobí celkové prohnutí raménka a tím i vertikální pohyb stopy na diodě. Laterální složky síly, která způsobují krut raménka, je možné detekovat podle horizontálního posunu stopy (**obrázek 5.2**). S hrotem či vzorkem je následně pomocí piezokeramických posuvů rastrováno a v závislosti na zvoleném módu jsou zaznamenávány určitá data a upravována výška hrotu na vzorkem tak, aby nedošlo k jeho poškození.

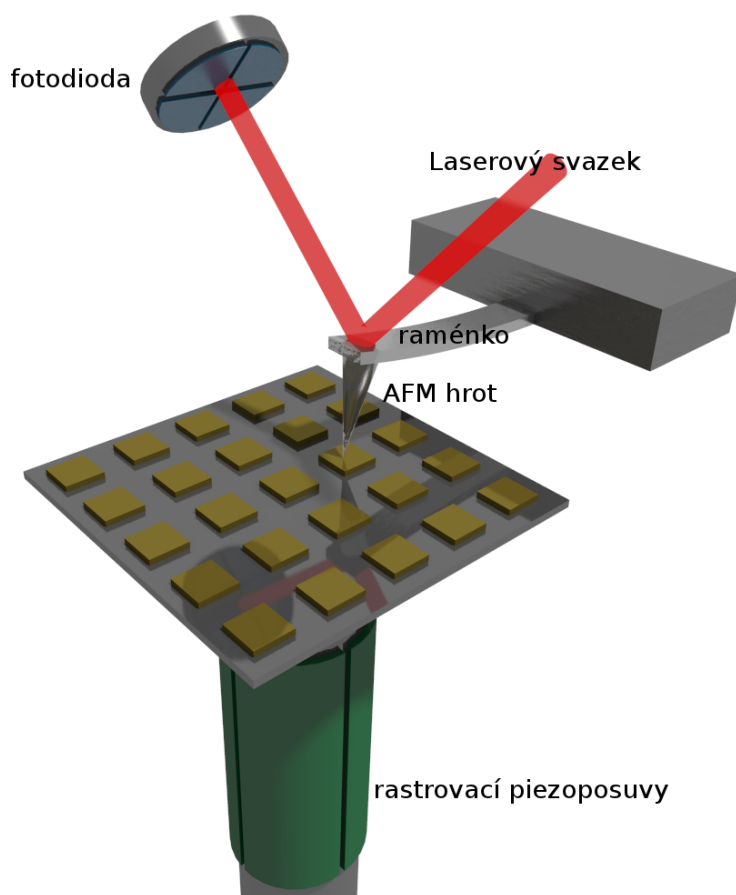
### 5.2.1 Kontaktní mód AFM

Při použití tohoto módu je hrot mikroskopu přiblížen až do oblasti, kde se začnou projevat odpudivé síly mezi atomy na hrotu a vzorkem. Pomocí zpětné vazby je hrot udržován v takové vzdálenosti, aby síla působící mezi ním a vzorkem (resp. jeho deformace) byla určitá uživatelem nastavená konstanta (tzv. set point). Výhodou tohoto módu je možnost relativně přesně měřit skutečnou výšku hrotu nad vzorkem. Mezi nevýhody patří možnost poškození vzorku, což lze minimalizovat optimálním nastavením set pointu, kdy je nalezena taková minimální síla, při které zpětná vazba ještě reaguje na změny topografie a hrot neztratí kontakt se vzorkem.

### 5.2.2 Bezkontaktní mód AFM

Na rozdíl od kontaktního módu jsou zde využívány přitažlivé síly působící mezi hrotem a vzorkem. Jejich velikost je mnohem menší, než u odpudivých sil a proto snímání pomocí přímé deformace raménka nelze využít. Hrot je tedy před měřením nejprve rozkmitán pomocí piezokeramiky na vlastní rezonanční frekvenci a poté přiblížen ke vzorku. Vlivem přitažlivých Van der Waalsových interakcí mezi ním a povrchem dojde k posunu této frekvence a posunu fáze kmitů. Následně je při rastrování hrot udržován v takové poloze, aby rezonanční frekvence či fázový posun byl konstantní. Z principu měření je zřejmé, že v tomto módu je nižší pravděpodobnost poškození vzorku, nicméně odečet výšky hrotu nad vzorkem již nemusí být tak přesný, jako u kontaktního módu.





**Obrázek 5.2** Schéma mikroskopu atomárních sil.

### 5.2.3 Chyby zobrazení AFM

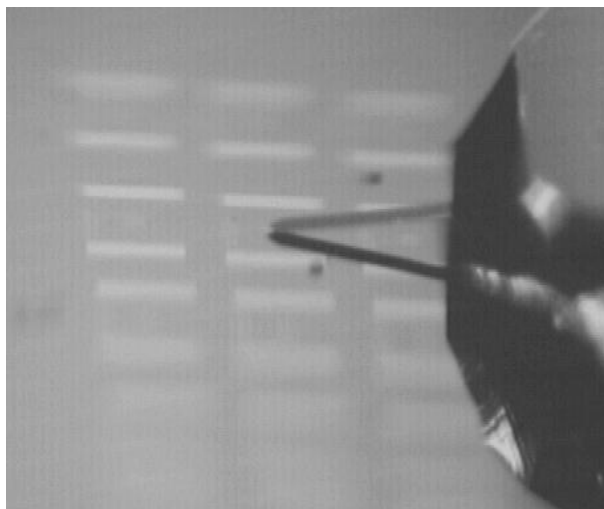
Přestože je pomocí mikroskopie atomárních sil možno v určitých případech dosáhnout atomárního rozlišení, je její zobrazení zatíženo různými chybami. První druh chyb pochází z rastrovacích piezoelementů, jejichž deformace mnohdy není lineární vzhledem k použitému vnějšímu poli a trpí tzv. creep efektem, kdy reakce deformace piezoelementu na změnu pole není okamžitá. Piezoelementy také trpí hysterezí, což při měření způsobí, že obraz získaný při zaznamenávání profilu ve směru z levé části vzorku do pravé je jiný než obraz získaný při zaznamenávání ve směru opačném. Další chyba v zobrazení mnohdy pochází z konstrukce samotného skeneru, kdy se hrot nepohybuje v rovině, ale opisuje povrch kulové plochy. Neméně významná je chyba zapříčiněná konvolucí přenosové funkce hrotu s povrchem vzorku. Projevuje se, pokud rozměry špičky hrotu jsou srovnatelné s velikostí zobrazovaných struktur.

### 5.2.4 Zpracování AFM dat

Z AFM je možné získat mnoho různých signálů. Mezi nejčastěji používané patří topografie povrchu vzorku. Dále je možné zobrazit i hodnotu derivace topografie ve směru

## 5.2 MIKROSKOPIE ATOMÁRNÍCH SIL

rastrování (tzv. error signál) a laterální síly, pomocí kterých lze rozlišit materiály s rozdílnou drsností. Vzhledem k výše popsáným chybám zobrazení je nutné takto získaná data následně zpracovat. První a nejjednodušší operací, která bývá prováděna je tzv odečtení pozadí, kdy jsou data proložena určitým zvoleným polynomem, který je následně od získané topografie odečten. Mezi další úpravy patří tzv. srovnání čar, kdy dojde k vyrovnání výšek jednotlivých nasnímaných profilů. Toto je provedeno tak, aby integrál z nasnímaných profilů měl vždy stejnou hodnotu. Další možností je vyrovnání čar pomocí bodů jednotlivých profilů, o kterých se uživatel domnívá, že se nacházejí ve stejné výšce. Pokud je znám i tvar použitého AFM hrotu je možné se pokusit o dekonvoluci naměřených dat a zrekonstruovat tak původní povrch zkoumaného vzorku [17].



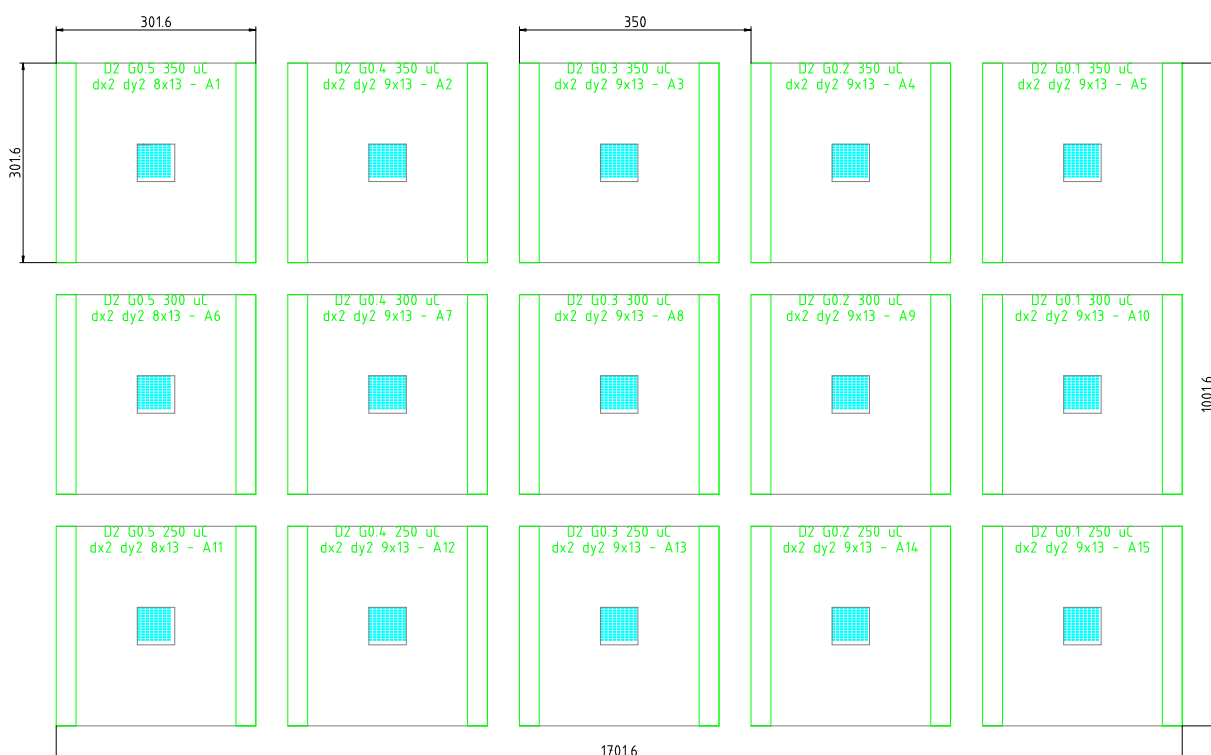
**Obrázek 5.3** Boční pohled na AFM hrot rastrující po povrchu vzorku (mikroskop Nanosurf Easyscan 2).

## 6 PROVEDENÉ EXPERIMENTY

### 6.1 První vzorky

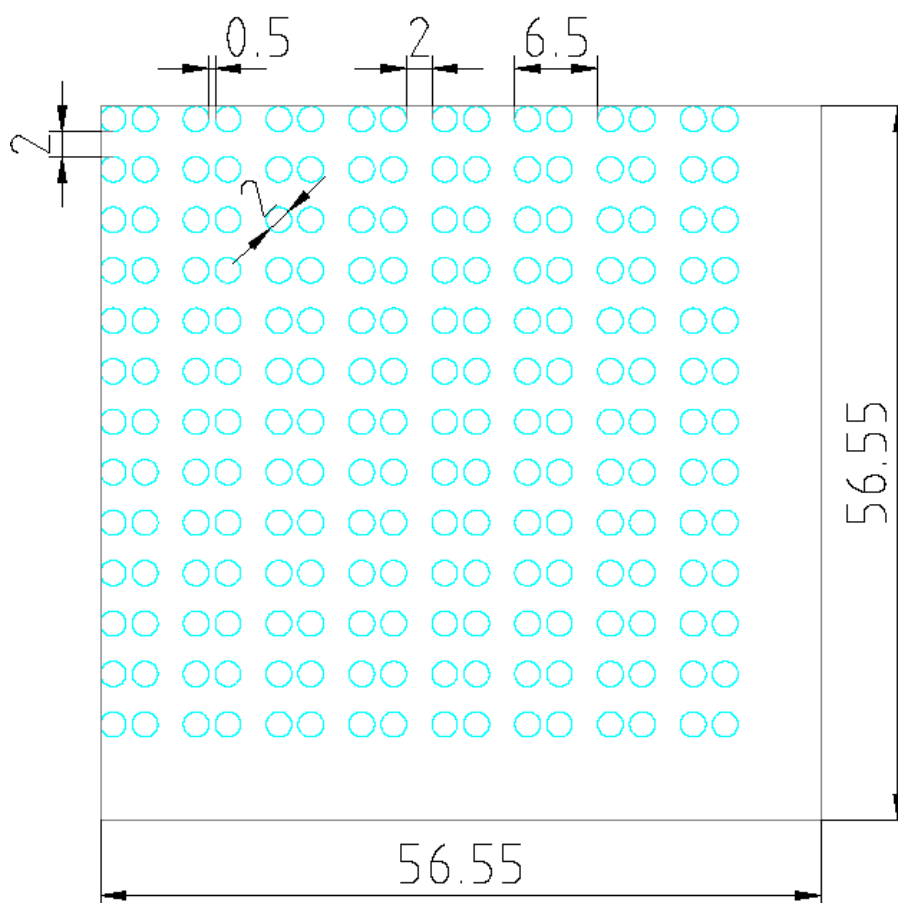
Prvními vyrobenými vzorky byly kruhové antény o průměru 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Parametry pro výrobu těchto vzorků byly zvoleny dle rad a zkušeností mého školitele Ing. Michala Kvapila. Jako rezist byl použit 4% roztok PMMA v anizolu o molekulární hmotnosti 495 g/mol. Rychlost spin coatingu byla 4000 otáček za minutu. Pomocí spektroskopické reflektometrie bylo změřeno, že tloušťka vytvořené vrstvy PMMA je  $(174 \pm 1)$  nm (pro 68,3% interval spolehlivosti).

Na vzorky byly vytvořeny pole (**obrázek 6.2**) dvojic kruhových antén o výše uvedeníh poloměrech s gapem mezi anténami v rozmezí 100–500 nm (**obrázek 6.1**). Při výrobě bylo vždy celé pole antén v zorném poli mikroskopu a tvořeno tedy bez mechanických posunů vzorkem. Mezi tvorbou jednotlivých polí byl vzorek posouván pod elektronovým svazkem pomocí manipulátorů držáku vzorku. Pro každou velikost gapu byly vytvořeny 3 pole s dávkami 350, 300 a 250  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Pro výrobu byl zvolen PC index 15 (velikost stopy 17,94 nm) a překryv čar 0,7 násobek velikosti stopy. Pro toto nastavení byl změřen pomocí Faradayovy cely proud 22,44 pA. Na stranách každého pole byly vytvořeny dvě obdélníkové značky pro snadnější nalezení pole při dalších experimentech.



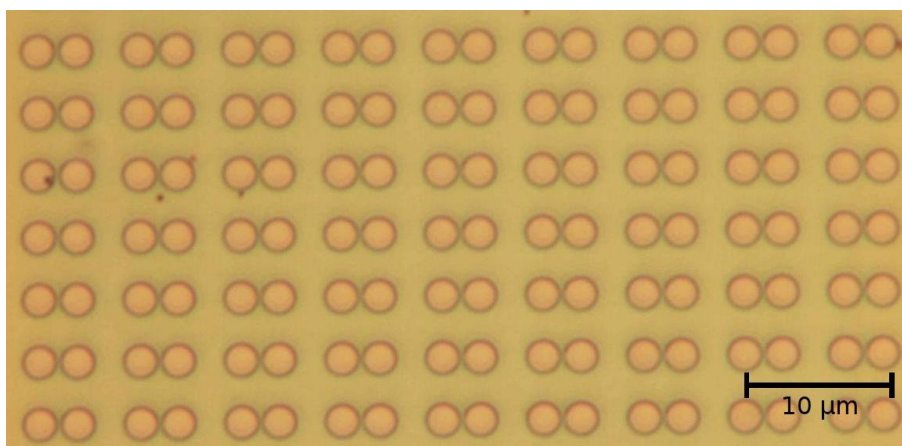
**Obrázek 6.1** Rozložení polí na vzorku, D - průměr antény v  $\mu\text{m}$ , G - velikost gapu mezi anténami v  $\mu\text{m}$ , dx, dy - rozestupy mezi dvojicemi antén v  $\mu\text{m}$ , kóty jsou taktéž v  $\mu\text{m}$ .

## 6.1 PRVNÍ VZORKY



**Obrázek 6.2** Detail pole antén, kóty v  $\mu\text{m}$ . Čtverec označuje oblast na vzorku, která byla při zvoleném zvětšení použita při elektronové litografii v zorném poli mikroskopu.

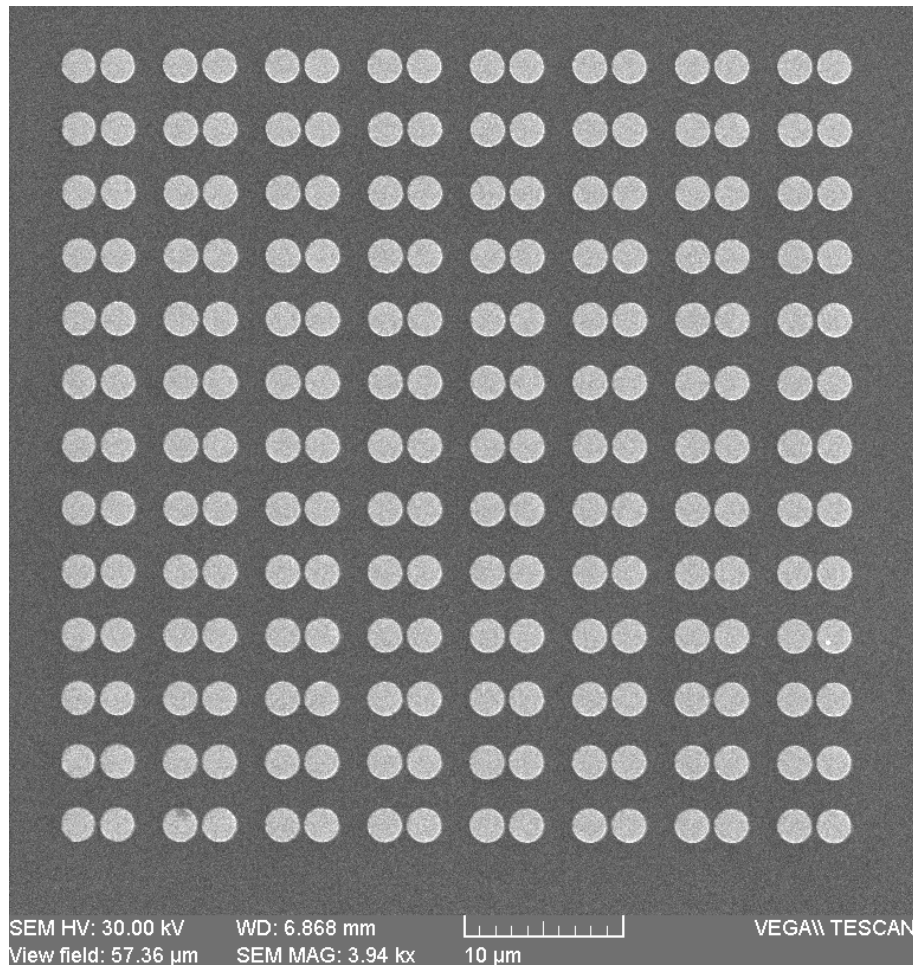
Pro vyvolání vzorků byl použit roztok MIBK:IPA v poměru 1:3, vzorek byl v tomto roztoku ponechán 90 s. Poté byl vložen do IPA, omyt demineralizovanou vodou a ofouknut dusíkem. Po vyvolání byl vzorek zkontrolován pomocí optického mikroskopu Nikon ECLIPSE L150 (**obrázek 6.3**).



**Obrázek 6.3** Exponovaný vzorek po vyvolání pozorovaný pomocí optického mikroskopu ve světlém poli.

Vzhledem k tomu, že struktura zlata je velmi odlišná od struktury křemíku a samotné zlato by na něm nedrželo, byla na vzorek nejprve nadeponována 3nm vrstva titanu. Následně byla nadeponována 60nm vrstva zlata. Posledním krokem bylo provedení lift-off procesu, kdy byly vzorky nejprve ponořeny po dobu 12-ti hodin v acetonu a zlato bylo následně odplaveno proudem acetonu ze stříčky.

Hotová pole antén byla následně zkontrolována pomocí elektronového mikroskopu TESCAN VEGA II (**obrázek 6.4**) a AFM v kontaktním módu VEECO AutoProbe CP-Research, jako hrot byl použit CSG10 od firmy NT-MDT.



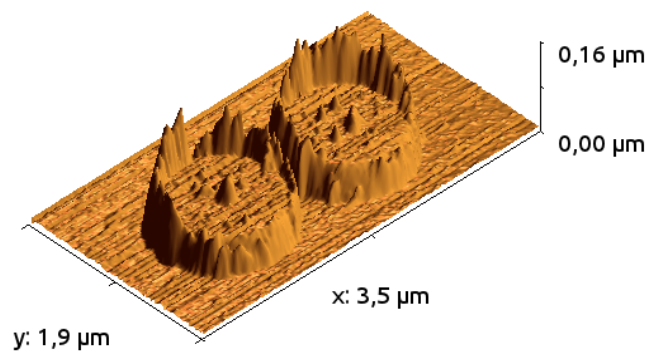
**Obrázek 6.4** Pole vyrobených dvojic antén.

### 6.1.1 Vyhodnocení

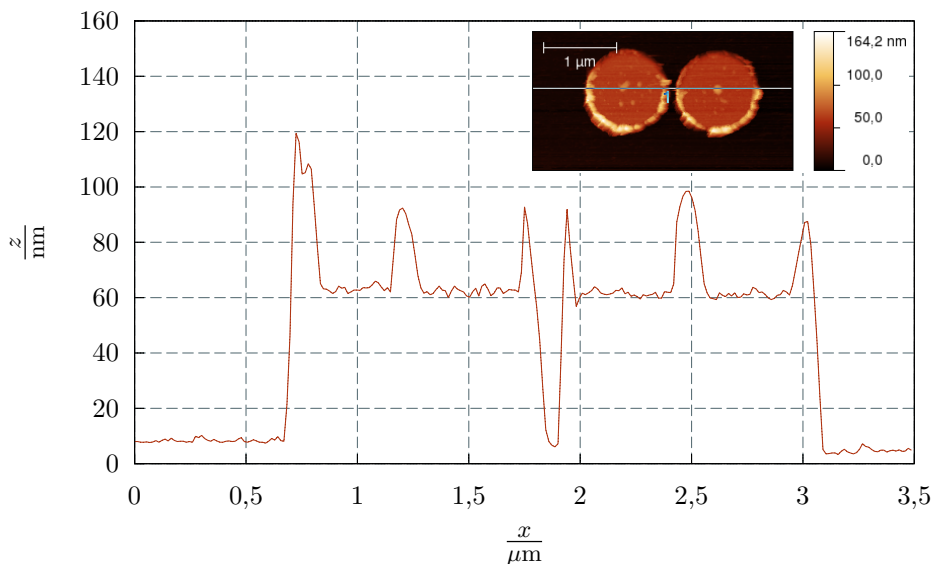
Na těchto vzorcích se projevilo několik nedostatků použitého postupu výroby. Prvním problémem byly vyvýšená místa ve středech antén při použití nižších, avšak pro zbylá místa antén stále dostatečných, dávek. Tento efekt mohl být zapříčiněn nedostatečnou expozicí rezistu ve středu antény. Jelikož při vykreslování kruhové antény svazek kreslí anténu jako spirálu od kraje, je možné, že v jejím středu nesetrvá dostatečně dlouho, aby došlo k expozici kritickou dávkou, čímž při vyvolání v těchto místech následně nedošlo k

## 6.1 PRVNÍ VZORKY

úplnému odstranění PMMA. Při depozici tak vrstva zlata pokryla neexponovaný PMMA ve středu antény a znemožnila tak jeho rozpuštění v acetonu. V dalších experimentech bylo vyzkoušeno, zda-li se tento problém nevyřeší opakovanou expozicí antén, kdy je nejprve vykreslena kruhová anténa a její střed je následně překreslen menším čtvercem, aby došlo k expozici rezistu na kritickou dávku. Druhou vadou, která se zde projevila, byl vznik „hradby“ kolem antény, kdy nedošlo k odstranění veškerého zlata na jejím obvodu (**obrázek 6.5**, **obrázek 6.6**). Tento problém je však předpokládatelný, možným řešením by bylo použití vícevrstvých rezistů, kdy dojde k „podřezání“ jeho dolní vrstvy, což zabrání vzniku těchto artefaktů [12, s. 134].



**Obrázek 6.5** Trojrozměrný model dvojice antén získaný metodou AFM, ve středu je možné pozorovat vyvýšení, na okraji pak zbytky neodstraněného zlata tvořícího „hradbu“.



**Obrázek 6.6** Výškový profil dvojice antén.

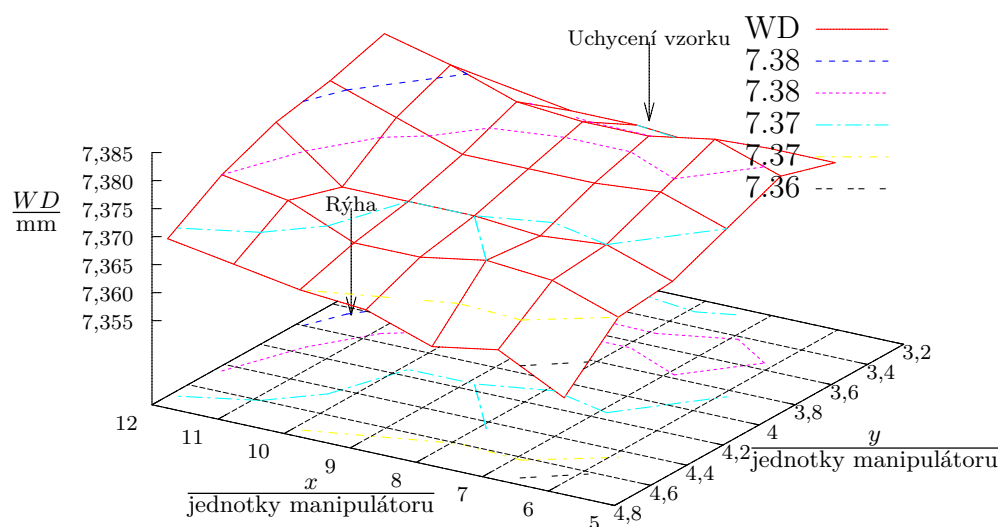
Posledním problémem byla nemožnost přesné kontroly rozměrů vyrobených struktur. Jelikož jsou struktury kresleny z čar, měla by za stejných podmínek být odchylka v jejich rozměrech stejná. Nicméně z **tabulky 6.1** je zřejmé, že odchylka velikostí vyrobených struktur se výrazně měnila i když podmínky výroby byly shodné (řádky tabulky) a rostla

se vzrůstající vzdáleností od místa, kde bylo ostřeno pomocí kontaminační stopy (pole 11, odchylka 90 nm). Vlivem této chyby u některých dvojic antén gap zcela zanikl a došlo k jejich spojení. Tato chyba byla pravděpodobně zapříčiněna změnou ideální pracovní vzdálenosti v průběhu litografie vlivem samovolných posunů držáku vzorku a deformací vzorku při upnutí do litografického držáku, takže pole vzdálená od místa, kde bylo ostřeno a která byla vykreslována později, byla vyrobena mírně defokusem svazkem. Chyby, které se projeví na vzorku s poli antén o průměru  $d = 1 \mu\text{m}$  byly podobné.

**Tabulka 6.1** Rozdíl mezi navrženým průměrem antén ( $d = 2 \mu\text{m}$ ) a průměrem vyrobených antén (údaje uvedeny v nm), rozmístění údajů v tabulce odpovídá rozmístění polí na vzorku dle **obrázku 6.1**.

dávka ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	gap 500 nm	gap 400 nm	gap 300 nm	gap 200 nm	gap 100 nm
350	157	166	223	240	264
300	108	143	168	203	207
250	90	116	138	142	146

## 6.2 Změna pracovní vzdálenosti v průběhu litografie



**Obrázek 6.7** Závislost ideální pracovní vzdálenosti na poloze na vzorku.

Tento experiment byl proveden pro ověření, zda změny odchylek průměrů vyrobených antén na jednotlivých místech mohou souviset se samovolnou změnou pracovní vzdálenosti, do které má být zaostřen elektronový svazek. V průběhu tohoto experimentu bylo pohybováno pomocí manipulátoru držáku se vzorkem a na různých místech vzorku byly vytvářeny kontaminační stopy. Na každou stopu bylo po jejím vytvoření zaostřeno

### 6.3 KALIBRAČNÍ VZOREK

a zapsána pracovní vzdálenost, pro kterou vznikl ostrý obraz stopy. Vznikla tak mapa (**obrázek 6.7**) popisující ideální pracovní vzdálenost pro různá místa na vzorku. Bohužel tímto experimentem nebylo možné prověřit vliv samovolných posunů držáku vzorku směrem od děla. Ze získaných dat je však vidět, že ideální pracovní vzdálenost se může v průběhu litografie měnit a pokud struktury mají být vyrobeny přesně, je nutné před tvorbou každého pole znovu elektronový svazek zaostřit do vrstvy rezistu.

## 6.3 Kalibrační vzorek

Jelikož se v předchozích experimentech ukázalo, že rozměry vyrobených struktur bývají větší než navrhované, bylo rozhodnuto, že bude vytvořen kalibrační vzorek, na kterém bude otestován vliv dávky a velikosti stopy elektronového svazku na skutečný rozměr vyrobených struktur. Na tomto vzorku bylo vytvořeno 5 polí s nastavením PC indexu 14–18 (velikost stopy 10,57–23,43 nm). Na každém poli byly vytvořeny kruhové antény o průměru 0,8–2  $\mu\text{m}$  a čtvercové antény o straně 1–2  $\mu\text{m}$  (**obrázek 6.8**). Pro každou anténu byly testovány dávky 170–350  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Použitý substrát byl stejný jako u předchozích vzorků (křemík s 174nm vrstvou PMMA). Rozložení polí na vzorku bylo podobné jako na **obrázku 6.1**. Oproti prvním vzorkům bylo nicméně ostřeno pomocí kontaminační stopy před tvorbou každého pole, aby byl minimalizován vliv samovolných pohybů držáku se vzorkem a deformací povrchu vzorku na kvalitu vyrobených struktur. Vyvolání vzorku, depozice kovu a lift-off proces byl proveden stejně jako u předchozích vzorků. Následně byly pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu změřeny rozměry všech vyrobených antén. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v příloze 1.

Dalším krokem bylo sestavení empirického modelu popisujícího rozměr vyrobené antény v závislosti na rozměru antény navrhované v ovládacím softwaru mikroskopu, použité dávce a velikosti stopy (PC indexu). Z různých modelů, které byly zkoušeny, byl nakonec vybrán

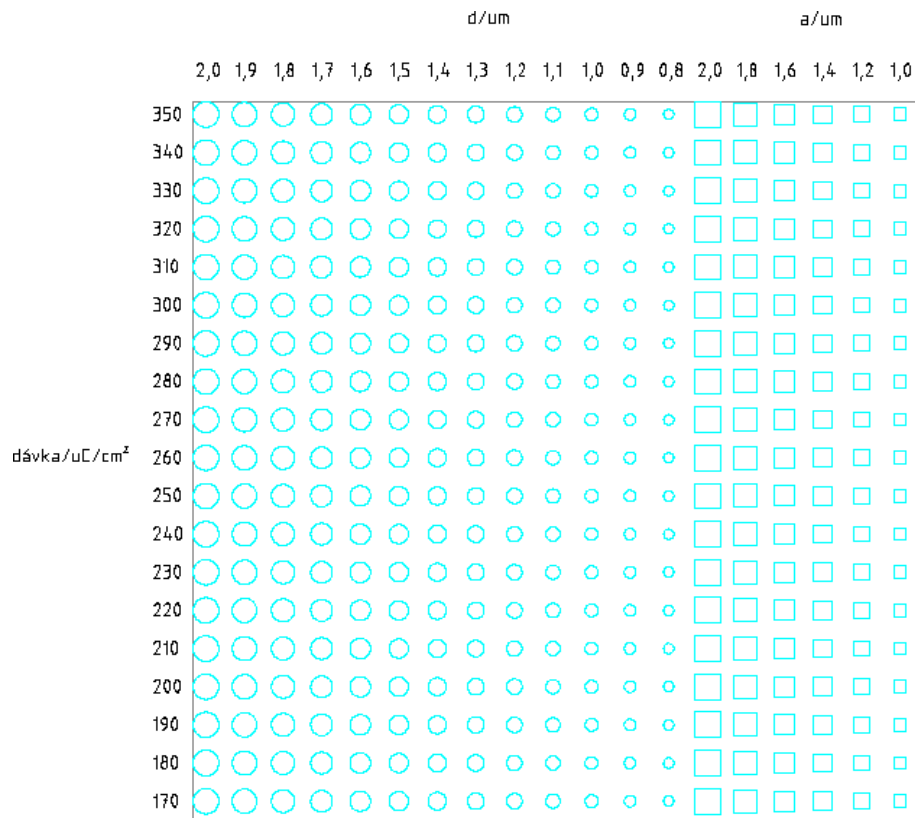
$$a_f = Aa + (Bs + C)\frac{d}{250} + D, \quad (6.1)$$

kde  $a_f$  je rozměr vyrobené antény,  $a$  rozměr antény v návrhu vytvořeném pomocí ovládacího softwaru mikroskopu,  $s$  velikost stopy,  $d$  dávka v  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  a  $D$  jsou empirické konstanty určené nařizováním experimentálních dat. Konstanta  $A$  má význam celkového zvětšení antén způsobeného nepřesností kalibrace rastrovacích elektrod mikroskopu. Konstanty  $B$  a  $C$  určují zvětšení stopy vlivem proximity effectu. Konstanta  $D$  popisuje případnou lineární chybu a v ideálním případě by měla být nulová.

Pomocí funkce fit programu Gnuplot (metodou nejmenších čtverců, Levenbergův–Marquardtův algoritmus [18]) byly určeny konstanty pro kruhové antény

$$\begin{aligned} A &= 1,0628 \pm 0,0010, \\ B &= (1,38 \pm 0,04) \quad \text{cm}^2/\mu\text{C}, \\ C &= (0,0126 \pm 0,0010) \quad \text{cm}^2\mu\text{m}/\mu\text{C}, \\ D &= (0,0084 \pm 0,0011) \quad \mu\text{m}. \end{aligned}$$





**Obrázek 6.8** Detail pole antén, d - průměr kruhových antén, a - strana čtvercových antén.

Koeficient korelace mezi hodnotami určenými pomocí tohoto modelu a rozměry vyrobených antén byl 0,9995, výše uvedený model tedy naměřená data popisuje celkem spolehlivě.

Pro stranu čtvercových antén ve směru rastrování elektronovým svazkem byly obdrženy koeficienty

$$\begin{aligned}
 A &= 1,087 \pm 0,002, \\
 B &= (2,81 \pm 0,15) \quad \text{cm}^2/\mu\text{C}, \\
 C &= (0,035 \pm 0,004) \quad \text{cm}^2\mu\text{m}/\mu\text{C}, \\
 D &= (-0,024 \pm 0,005) \quad \mu\text{m}.
 \end{aligned}$$

Koeficient korelace byl zde nižší nežli u kruhových antén 0,9990.

Pro stranu čtvercových antén ve směru kolmém na směr rastrování vyšly koeficienty

$$\begin{aligned}
 A &= 1,053 \pm 0,002, \\
 B &= (0,93 \pm 0,12) \quad \text{cm}^2/\mu\text{C}, \\
 C &= (0,075 \pm 0,003) \quad \text{cm}^2\mu\text{m}/\mu\text{C}, \\
 D &= (-0,058 \pm 0,003) \quad \mu\text{m}.
 \end{aligned}$$

Koeficient korelace pro toto proložení byl 0,992.

### 6.3 KALIBRAČNÍ VZOREK

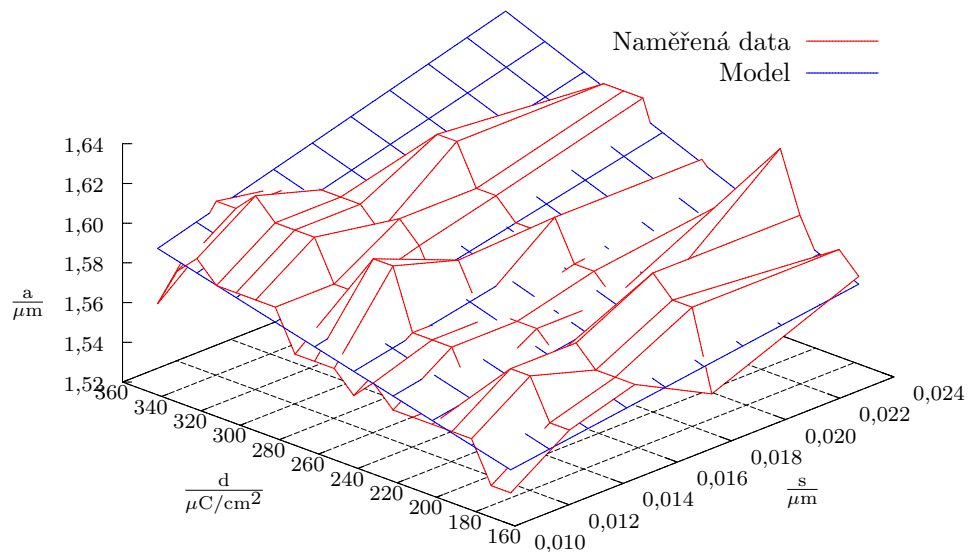
**Tabulka 6.2** Závislost délky vyrobených čtvercových antén ve směru rastrování pro  $a = 1,40 \mu\text{m}$  na dávce deponované elektronovým svazkem a na velikosti stopy svazku na povrchu vzorku.

$\frac{\text{Dávka}}{\mu\text{C}/\text{cm}^2}$	$\frac{\text{Stopa}}{\text{nm}}$	<b>23,43</b>	<b>18</b>	<b>15,16</b>	<b>12,74</b>	<b>10,57</b>
<b>350</b>		1,60	1,60	1,59	1,60	1,56
<b>340</b>		1,62	1,60	1,60	1,60	1,58
<b>330</b>		1,60	1,60	1,60	1,61	1,59
<b>320</b>		1,62	1,59	1,60	1,60	1,58
<b>310</b>		1,61	1,62	1,60	1,60	1,58
<b>300</b>		1,62	1,62	1,59	1,60	1,58
<b>290</b>		1,62	1,60	1,60	1,58	1,58
<b>280</b>		1,62	1,60	1,59	1,58	1,56
<b>270</b>		1,59	1,59	1,57	1,60	1,56
<b>260</b>		1,59	1,59	1,59	1,60	1,56
<b>250</b>		1,60	1,60	1,57	1,57	1,55
<b>240</b>		1,59	1,58	1,57	1,57	1,56
<b>230</b>		1,59	1,58	1,57	1,57	1,55
<b>220</b>		1,59	1,57	1,57	1,55	1,55
<b>210</b>		1,62	1,56	1,56	1,55	1,55
<b>200</b>		1,59	1,59	1,57	1,57	1,55
<b>190</b>		1,57	1,58	1,56	1,57	1,55
<b>180</b>		1,58	1,58	1,56	1,55	1,53
<b>170</b>		1,57	1,54	1,56	1,55	1,53

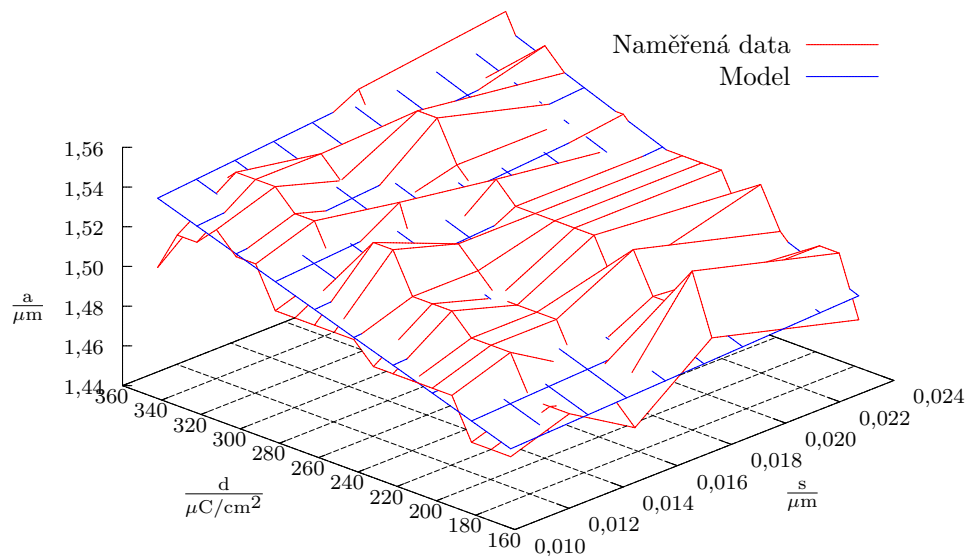
**Tabulka 6.3** Závislost délky vyrobených čtvercových antén ve směru kolmém na směr rastrování pro  $a = 1,40 \mu\text{m}$  na dávce deponované elektronovým svazkem a na velikosti stopy svazku na povrchu vzorku.

$\frac{\text{Dávka}}{\mu\text{C}/\text{cm}^2}$	$\frac{\text{Stopa}}{\text{nm}}$	<b>23,43</b>	<b>18</b>	<b>15,16</b>	<b>12,74</b>	<b>10,57</b>
<b>350</b>		1,56	1,55	1,53	1,53	1,50
<b>340</b>		1,54	1,53	1,53	1,54	1,52
<b>330</b>		1,55	1,53	1,54	1,54	1,52
<b>320</b>		1,54	1,55	1,53	1,54	1,53
<b>310</b>		1,53	1,55	1,52	1,53	1,52
<b>300</b>		1,53	1,53	1,52	1,53	1,52
<b>290</b>		1,53	1,52	1,53	1,51	1,50
<b>280</b>		1,52	1,53	1,50	1,51	1,50
<b>270</b>		1,52	1,52	1,50	1,53	1,50
<b>260</b>		1,52	1,52	1,52	1,53	1,50
<b>250</b>		1,52	1,52	1,51	1,51	1,50
<b>240</b>		1,52	1,52	1,50	1,51	1,49
<b>230</b>		1,50	1,52	1,50	1,51	1,49
<b>220</b>		1,52	1,50	1,50	1,50	1,49
<b>210</b>		1,50	1,52	1,50	1,50	1,49
<b>200</b>		1,49	1,50	1,48	1,50	1,49
<b>190</b>		1,50	1,50	1,48	1,48	1,47
<b>180</b>		1,50	1,52	1,47	1,48	1,47
<b>170</b>		1,47	1,49	1,46	1,48	1,47

### 6.3 KALIBRAČNÍ VZOREK



**Obrázek 6.9** Závislost délky strany vyrobených čtvercových antén ve směru rastrování (data) a délky strany vypočtené empirickým modelem (**vztah 6.1**) pro  $a = 1,40 \mu\text{m}$  na velikosti stopy  $s$  elektronového svazku a dávce elektronů  $d$ .



**Obrázek 6.10** Závislost délky strany vyrobených čtvercových antén ve směru kolmém na směr rastrování (data) a délky strany vypočtené empirickým modelem (**vztah 6.1**) pro  $a = 1,40 \mu\text{m}$  na velikosti stopy  $s$  elektronového svazku a dávce elektronů  $d$ .

Z výsledků (**tabulka 6.2**, **tabulka 6.3**) je zřejmé, že odchylky velikostí antén ve směru rastrování elektronového svazku jsou větší, než ve směru kolmém na směr rastrování. Tento rozdíl je pravděpodobně zapříčiněn vibracemi mikroskopu, jelikož ve směru rastrování se elektronový svazek dostává na okraj antény při vykreslování každé z čar, zatímco ve směru kolmém ke směru rastrování se svazek dostane na okraj antény pouze ve chvíli, kdy kreslí okrajové čáry.

## 6.4 Ověření kalibrace

Pro ověření empirického modelu (**vztah 6.1**), byl vytvořen další vzorek (opět na stejně připraveném substrátu). Na tomto vzorku byla vyrobena pole kruhových antén o průměru  $1,2 - 2,0 \mu\text{m}$ . Pro výrobu byla použita dávka  $270 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a stopa o velikosti  $15,24 \text{ nm}$ . Pro ověření domněnky, že vyvýšené středy kruhových antén jsou způsobeny nedostatečnou expozicí rezistu, byl u poloviny antén v každém poli přes jejich střed navíc vykreslen malý čtverec, aby byla zajištěna dostatečná dávka ve středu antény. Následně byly pomocí elektronového mikroskopu změřeny reálné průměry vyrobených antén a jejich rozměry srovnány s rozměry předpovězenými pomocí empirického (**vztah 6.1**).

**Tabulka 6.4** Srovnání průměrů vyrobených antén  $d_f$  a průměrů antén předpovězených empirickým modelem (**vztah 6.1**)  $d_m$ .

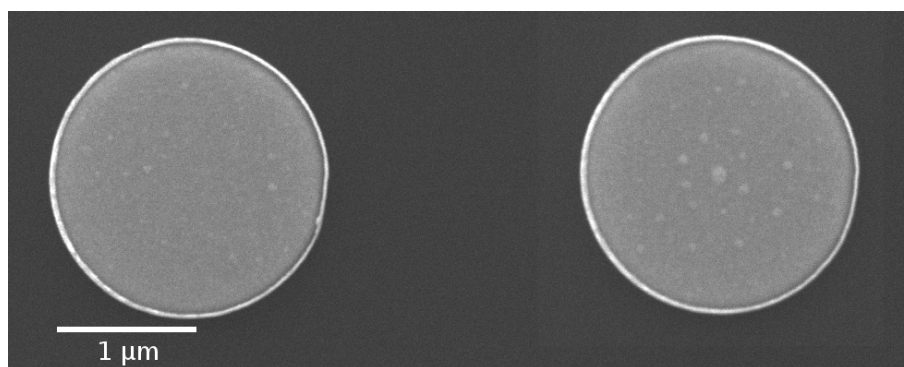
$\frac{d_f}{\mu\text{m}}$	$\frac{d_m}{\mu\text{m}}$
$2,057 \pm 0,006$	2,170
$1,852 \pm 0,004$	1,935
$1,651 \pm 0,005$	1,723
$1,443 \pm 0,003$	1,510
$1,243 \pm 0,004$	1,297

Z **tabulky 6.4** je zřejmé, že se platnost empirického modelu (**vztah 6.1**) nepodařilo ověřit. Jelikož tento vzorek však byl vyráběn již v době končící životnosti katody děla elektronového mikroskopu (450 hodin provozu) je pravděpodobné, že již emisní proud elektronů z katody mohl kolísat, a tudíž dávka deponované energie byla nižší, než měla být, což mohlo způsobit vyrobení menších struktur, než bylo navrženo.

Na **obrázku 6.11** je možné vidět, že dodatečná expozice středu antény odstranila problém s jeho vyvýšením. Výše uvedená domněnka, že tento problém byl zapříčiněn nedostatečnou expozicí se tedy zdá být správná.

## 6.5 Další vyrobené vzorky

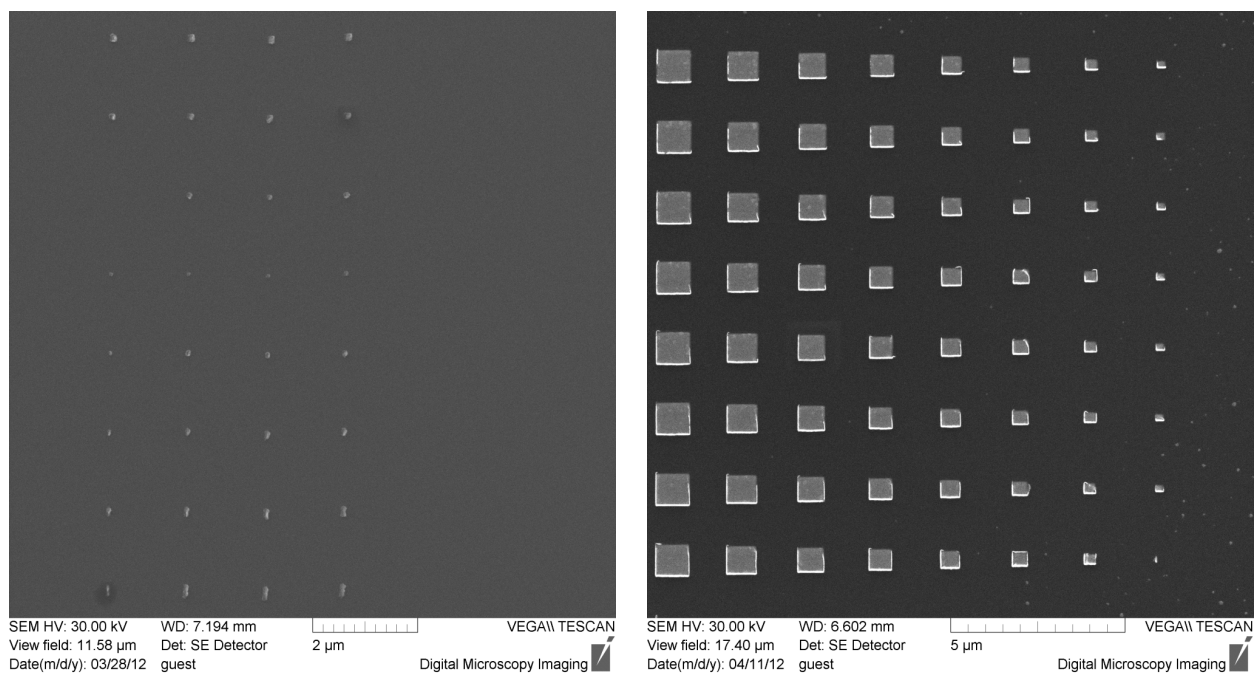
Kromě výše uvedených vzorků byly ještě vyrobeny další vzorky. Cílem těchto experimentů bylo vytvoření plazmonických antén s rezonancí v oblasti blízkého infračerveného spektra a viditelného spektra pro měření transmisních spekter. Vzorek pro oblast blízkého infračerveného spektra byl vyroben na křemíku, nicméně vzhledem k velikostem vyráběných



**Obrázek 6.11** vlevo - anténa, u které byl střed dodatečně exponován, vpravo - anténa vyrobená bez dodatečné expozice středu.

struktur bylo nutné snížit výšku vrstvy rezistu na 140 nm. Toho bylo docíleno použitím 4% roztoku PMMA a rychlosti spin coatingu 7000 otáček za minutu. Nejmenší antény, které se podařilo vyrobit byly o průměru 100 nm. Jelikož je však velikost těchto antén srovnatelná s rozměry zrn zlata deponovaného pomocí aparatury Kaufman (50 nm) [19, s. 40], byla kvalita geometrie vyrobených antén horší, než u antén větších rozměrů.

Pro tvorbu antén pro oblast viditelného záření byl nejprve vytvořen testovací vzorek na skleněném substrátu, jelikož křemík již v této oblasti elektromagnetického záření nepropouští světlo. Při výrobě antén na skle bylo nutné zajistit odvádění náboje z jeho povrchu. Po nanesení vrstvy PMMA byl tedy ještě jeho povrch pokryt vrstvou vodivého polymeru ESPACER 300. Nevýhodou tohoto postupu je skutečnost, že ESPACER po určité době (v řádu desítek hodin) ztrácí svou vodivost a expozici elektronovým svazkem je tudíž nutné provést ve stejný den jako přípravu substrátu. Dle výsledků provedených experimentů lze předpokládat, že ideální parametry elektronové litografie pro výrobu antén na skleněném substrátu budou podobné jako u křemíkového substrátu. Nicméně vzhledem k technologické a časové náročnosti práce se skleněným substrátem se tato práce zaměřila spíše na ověření empirického modelu pro antény vyrobené na křemíku s rezonancí ve středním infračerveném spektru.



**Obrázek 6.12** vlevo - obrázek antén s rezonancí v oblasti blízkého IR spektra vyrobených na křemíkovém substrátu a zobrazených pomocí elektronového mikroskopu, vpravo - obrázek antén vyrobených na skleněném substrátu a zobrazených pomocí elektronového mikroskopu, pro zobrazení antén bylo potřeba vzorek opět pokrýt vrstvou vodivého polymeru.

## 6.5 DALŠÍ VYROBENÉ VZORKY



## 7 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá tvorbou plazmonických mikro a nanostruktur na křemíkovém a skleněném substrátu pomocí elektronové litografie.

Pro první vyrobené vzorky polí antén v této práci byly použity na ústavu již dříve používané postupy a parametry elektronové litografie - 170nm vrstva PMMA, dávky 250–300  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Jako první byly vyrobeny pole kruhových antén o průměru 1  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ . Na těchto vzorcích se projevíly mnohé vady elektronové litografie. První vadou byl vznik „hradby“ na okraji antény, jelikož při lift-off procesu nedošlo k odlomení vrstvy zlata přímo u povrchu antény. Tento problém by bylo možné řešit použitím vícevrstvých rezistů, kdy jsou ve spodní vrstvě rezistu vytvořeny větší struktury než ve vrchní vrstvě.

Dalším problémem, který se zde projevil byla vyvýšená místa ve středech antén. Jelikož kruhové antény jsou při litografii vykreslovány jako spirály, je pravděpodobné, že ve středu došlo k odklonění svazku pomocí beam blankeru dříve, než byla dosažena kritická dávka pro expozici veškerého rezistu. V důsledku čehož při vyvolání nebyl ve středu antény rozpuštěn veškerý PMMA a po následném pokrytí vzorku vrstvou zlata na výsledném vzorku zůstalo ve středu antény vyvýšené místo. Tento problém se podařilo odstranit dodatečnou expozicí středu antény.

Další problém vznikl z důvodu ostření pomocí kontaminačních stop pouze na jednom místě vzorku před započítím litografie. Jelikož vzorek může být při uchycení do držáku zdeformován, celý držák nemusí být v komoře elektronového mikroskopu umístěn kolmo na elektronový svazek a během litografie se může poloha držáku se vzorkem samovolně měnit, mohou být při takovémto postupu některé struktury vyrobeny defokusem svazkem, což vede k zvětšení jejich rozměrů. Z počátku se zdálo, že tento problém je zapříčiněn převážně lineárními deformacemi vzorku případně jeho nakloněním. Po provedených experimentech se však ukázalo, že problém je poněkud komplikovanější a jediným rozumným řešením je ostření pomocí kontaminační stopy před započítím tvorby každého pole.

Jelikož se ukázalo, že vlivem proximity effectu dochází ke změnám velikostí vyrobených struktur, byl vytvořen empirický model popisující závislost rozměrů vyrobených struktur na velikosti navržených struktur, použité dávce a velikosti stopy elektronového svazku. Tento model se bohužel nepodařilo následně ověřit, pravděpodobně z důvodu kolísání emisního proudu katody vlivem jejího vysokého opotřebení.

V poslední části této práce byla vyzkoušena elektronová litografie na skleněném substrátu. Z experimentů, které byly provedeny, se ukázalo, že parametry, které je nutné pro ni použít, jsou podobné s parametry pro litografii na křemíkovém substrátu. Jelikož je však její provedení technologicky a časově mnohem náročnější než litografie na křemíkovém substrátu, práce se převážně zabývá sestavením modelu a jeho ověření pro křemíkový substrát.



## REFERENCE

- [1]MAIER, Stefan Alexander. *Plasmonics: fundamentals and applications*. New York: Springer, 2007, 223 s. ISBN 978-0-387-33150-8.
- [2]BIAGIONI, Paolo, Jer-Shing HUANG a Bert HECHT. Nanoantennas for visible and infrared radiation. *Reports on Progress in Physics*. 2012-02-01, roč. 75, č. 2. ISSN 0034-4885. DOI: 10.1088/0034-4885/75/2/024402.
- [3]CAO, Guozhong. *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Hackensack, Imperial College Press, 2004, 433 s. ISBN 978-186-0944-802.
- [4]AKSU, Serap, Ahmet A. YANIK, Ronen ADATO et. al. High-Throughput Nanofabrication of Infrared Plasmonic Nanoantenna Arrays for Vibrational Nanospectroscopy. *Nano Letters*. 2010-07-14, roč. 10, č. 7, s. 2511-2518. ISSN 1530-6984. DOI: 10.1021/nl101042a.
- [5]*Focused ion beam systems: basics and applications*. Editor Nan Yao. Cambridge: Cambridge University Press, 2007, 395 s. ISBN 978-0-521-83199-4.
- [6]DOUPAL, Antonín. *Tvorba nanostruktur využitím mikroskopu AFM*. Brno, 2008. 32 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Miroslav Bartošík.
- [7]KONEČNÝ, Martin. *Studium selektivního růstu kovů na matrici připravené AFM nanolitografií*. Brno, 2011. 32 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Miroslav Bartošík.
- [8]BEATS, Roel, Dries VAN THOURHOUT a SCHEERLINCK. Nano Imprint Lithography for Photonic Structure Patterning. In: *Proceedings Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter*. Mons: IEEE Photonics Society, 2005, s. 63–66.
- [9]PMMA Data Sheet. In: MICROCHEM CORP. *Micro Chem: Innovative Chemical Solutions For MEMS and Microelectronics* [online]. 2001 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: [http://www.microchem.com/pdf/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf)
- [10]*Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*. Editor P Rai-Choudhury. Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, 1997. IEE materials. ISBN 0-8194-2378-51.
- [11]LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION. *Laurell technologies corporation* [online]. 2012 [cit. 2012-05-24]. Dostupné z <http://www.laurell.com>
- [12]TENNANT, Donald Milan a Alan R BLEIER. *Handbook of nanofabrication*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-375176-8.
- [13]PAVERA, Michal. *Automatizace a řízení depozice multivrstev metodou IBS/IBAD*. Brno, 2011. 89 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [14]URBÁNEK, Michal. Laboratoř pro depozici vrstev s užitím iontových svazků (IBAD) a leptání iontovými svazky. In: *Ústav fyzikálního inženýrství: Fakulta strojního inženýrství* [online]. 2008 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/ufi.php?Action=0&Id=1425>

- [15]TOMPKINS, Harland G. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. New York: J. Wiley, 1999, s. 54–62. ISBN 9780471181729.
- [16]URBÁNEK, Michal. *Reflektometrie: vývoj a aplikace zařízení*. Brno, 2008. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce doc. RNDr. Jiří Spousta, Ph.D.
- [17]MIRONOV, Victor L. *Fundamentals of scanning probe microscopy*. Nizhniy Novgorod: NT-MDT, 2004, 97 s.
- [18]MARQUARDT, Donald W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*. 1963, roč. 11, č. 2, s. 431-. ISSN 00361399. DOI: 10.1137/0111030.
- [19]NEUMAN, Tomáš. *Studium povrchových plazmonových polaritonů pomocí rastrovací optické mikroskopie v blízkém poli*. Brno, 2012. 52 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Petr Dvořák.

## SEZNAM ZKRATEK

**FIB** - focused ion beam (fokusovaný iontový svazek)

**UV** - ultra violet (ultrafialové)

**EBL** - electron beam lithography (elektronová litografie)

**IPA** - isopropylalkohol

**PMMA** - polymethylmetakrylát

**PC** - probe current (proud tekoucí mezi elektronovým dělem a vzorkem)

**MIBK** - methylisobutylketon

**AFM** - atomic force microscopy (mikroskopie atomárních sil)



## SEZNAM PŘÍLOH

**Příloha 1** - Rozměry antén vyrobených na kalibračním vzorku a jejich proložení modelem

