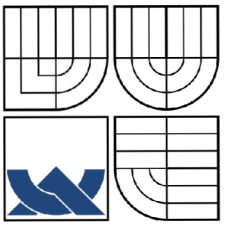
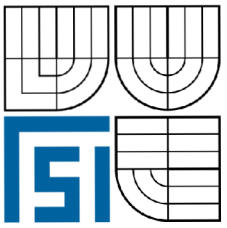


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNíHO INŽENÝRSTVí
ÚSTAV FYZIKÁLNíHO INŽENÝRSTVí
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MODIFIKACE TENKÝCH VRSTEV FOKUSOVANÝM IONTOVÝM SVAZKEM

THIN FILMS MODIFICATION BY FOCUSSED ION BEAM.

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
Bc. PETR FALTÝNEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.

BRNO 2010

Licenční smlouva
poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo
uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan

Jméno a příjmení:	Bc. Petr Faltýnek
Bytem:	č.p. 106, 79856, Bohuslavice
Narozen (datum a místo):	14.7.1984, Prostějov

(dále jen autor)

a

2. Vysoké učení technické v Brně
Fakulta strojního inženýrství
se sídlem Technická 2896/2, 61669 FSI VUT v Brně
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
(dále jen nabyvatel)

Čl. 1
Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

   - ☐ disertační práce
   - ☒ diplomová práce
   - ☐ bakalářská práce
   - ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....

   (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP:	Modifikace tenkých vrstev fokusovaným iontovým svazkem
Vedoucí/ školitel VŠKP:	Ing. Jan Čechal, Ph.D.
Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Datum obhajoby VŠKP:	neuvedeno

   VŠKP odevzdal autor nabyvateli v[1]:

   - ☐ tištěné formě — počet exemplářů
   - ☐ elektronické formě — počet exemplářů

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.

4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

[1] hodící se zaškrtněte

Čl. 2
Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.

2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.

3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti

   ☒ ihned po uzavření této smlouvy

   ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy

   ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy

   ☐ 5 let po uzavření této smlouvy

   ☐ 10 let po uzavření této smlouvy

   (z důvodu utajení v něm obsažených informací)

4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením §47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Čl. 3
Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.

2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.

3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísni a za nápadně nevýhodných podmínek.

4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

Nabyvatel Autor

Abstrakt

Cílem diplomové práce je rešeršní studium problematiky fokusovaných iontových svazků a jejich vlivu na substráty. Jsou zde popsány metody využívající iontových svazků k modifikaci a vytváření velmi přesných nanostruktur. Další část práce zahrnuje simulace vlivu iontů (Ga, Ar) na různé substráty pomocí programů SRIM a TRIM. Tyto simulace názorně demonstrují procesy probíhající při dopadu iontového svazku na substrát.

Summary

The purpouse of the masters's thesis is study of focused ion beams and their influence on substrates. In this thesis are described methods making use of ion beams to modification and producing high precise nanostructures. Second part of thesis is focused on ion beam influence on different substrates by using SRIM and TRIM programs. These simulations illustrates interactions between ions and substrate atoms

Klíčová slova

FIB, iontový svazek, implantace, odprašování, modifikace, SRIM, TRIM

Keywords

FIB, ion beam, implantation, sputtering, modification, SRIM, TRIM

FALTÝNEK, P.*Modifikace tenkých vrstev fokusovaným iontovým svazkem.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 30 s. Vedoucí Ing. Jan Čechal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Jana Čechala, Ph.D., a že v seznamu literatury uvádím všechny použité zdroje.

Bc. Petr Faltýnek

Velice rád bych poděkoval Ing. Janu Čechalovi, Ph.D. za odborné vedení a podporu při vypracování diplomové práce. Děkuji také svým rodičům za podporu během studia.

Bc. Petr Faltýnek

Obsah

1 Úvod **2**

2 Metoda FIB **3**
2.1 Iontový zdroj 4

3 Vliv metody FIB na substrát **6**
3.1 Zobrazování 7
3.1.1 SIM 9
3.2 Odprašování 10
3.2.1 Redepozice a amorfizace 11
3.3 Implantace a depozice 12
3.3.1 FIBID 12
3.3.2 FIBAE 15

4 SRIM **16**
4.0.3 Iontová implantace 16
4.0.4 Odprašování 23

5 Závěr **28**

6 Seznam použitých zkratek a symbolů **30**

1. Úvod

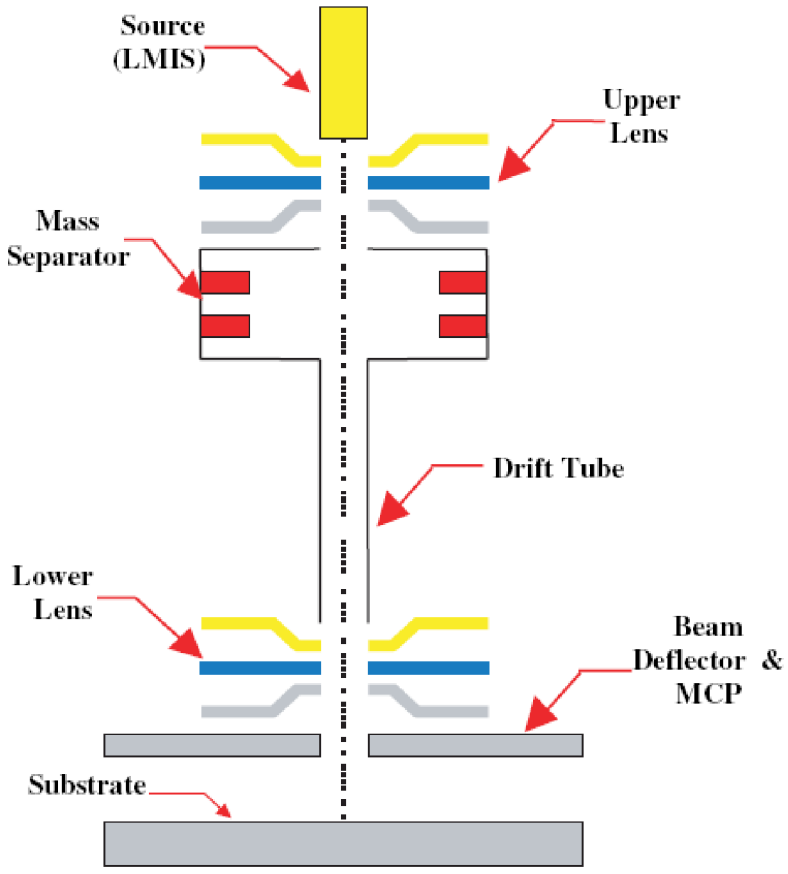
Jedním z cílů diplomové práce je studium problematiky fokusovaných iontových svazků a jejich vlivu na substráty. Fokusovaný iontový svazek (FIB) se za poslední roky stal velice oblíbeným nástrojem pro studium materiálů a technologické aplikace, protože nabízí široké spektrum využití. Systémy využívající FIB mají čtyři základní funkce: frézování, depozice, implantace a zobrazení s velkým rozlišením. Každá z těchto metod bude detailně rozebrána v následujících kapitolách. Pro schopnost zvládat obojí, zobrazování i úpravu substrátů, se FIB stal velice rozšířenou metodou v polovodičovém průmyslu. Z toho důvodu se poslední dobou čím dál více výzkumných organizací a společností zapojuje do výzkumu a vývoje metod spojených s fokusovaným iontovým svazkem.

Dalším cílem diplomové práce je simulace vlivu iontů na různé substráty pomocí programů SRIM a TRIM. Tyto simulace umožňují zjistit energie iontů potřebné pro implantaci nebo odprašování materiálu. Umožňují také zjistit přesné dávky iontů potřebné k odstraňování vrstev. Tyto simulace názorně demonstrují procesy a interakce mezi iontovým svazkem a jednotlivými typy substrátu.

2. Metoda FIB

Podstatou metody fokusovaného iontového svazku je vytvoření a řízení proudu ionizovaných atomů o vysoké energii a s relativně velkou hmotností. Iontový svazek má oproti jiným metodám využívajícím vysoko-energetické částice řadu výhod. Díky vysoké hmotnosti částic, v porovnání s fotony nebo elektrony, mohou zasáhnout substrát s vyšší energií. Toho se hojně využívá pro implantaci nebo odprašování u substrátů z relativně tvrdých materiálů jako jsou polovodiče, kovy a keramika. Díky vyšší hmotnosti a energii dopadu má iontový svazek menší boční rozptyl, což umožňuje dosahovat mnohem přesnějších struktur. Během tohoto procesu se uvolňují mimo jiné sekundární elektrony, které umožňují sledovat obraz substrátu před, během a po procesu litografie. Díky těmto vlastnostem se metoda FIB stala velice oblíbenou v polovodičovém průmyslu, kde se využívá na opravu masek, na modifikaci struktur, pro odstraňování chyb v integrovaných obvodech, stejně jako pro vytváření vysoce kvalitních a přesných nanostruktur. Procesy probíhající na a pod povrchem substrátu budou podrobněji popsány v dalších kapitolách.

Základními prvky systému FIB jsou: iontový zdroj, optika iontového děla a prostor, kde je umístěn vzorek. Vše je umístěno ve vakuové komoře. Schéma aparatury je znázorněno na obr.2.1



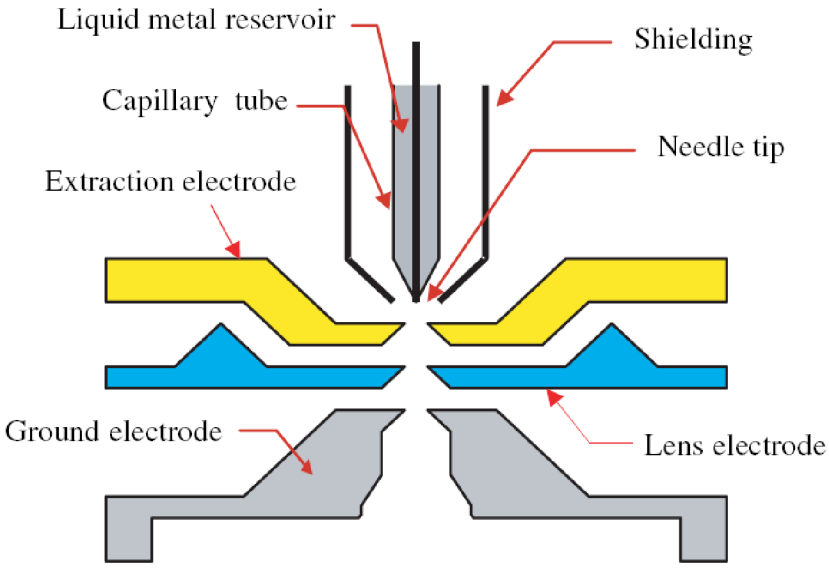
Obrázek 2.1: Schéma dvoučočkového FIB systému. Převzato z [4]

Ionty jsou za pomocí horní sady (upper lens) čoček fokusovány do paralelního svazku. Dále procházejí přes hmotnostní separátor (mass separator) a vychylovací tubus (drift tube). Hmotnostní separátor je nastaven tak, aby odfiltroval nežádoucí ionty emitované z iontového zdroje. Projdou přes něj pouze ionty, které mají správný poměr hmotnost/náboj. Pod hmotnostním separátorem je umístěn vychylovací tubus. Tento tubus je vybaven sadou čoček eliminující ionty, které nejsou přesně kolmé. Následuje spodní sada čoček (lower lens), které společně s vychylovačem (beam deflektor) fokusují svazek do nejmenšího možné bodu a na přesně definované místo na vzorku.

2.1. Iontový zdroj

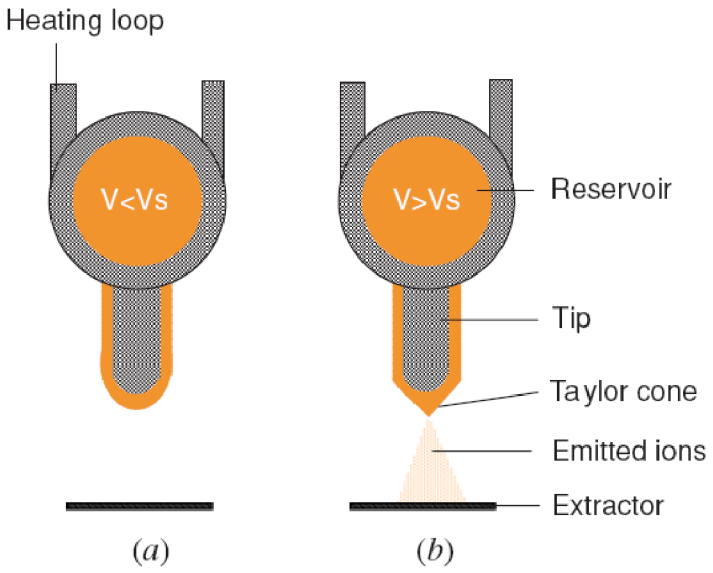
Iontové zdroje, používané pro FIB, kladou velké nároky na co nejmenší velikost výsledné stopy paprsku, pro co nejpřesnější operace. Toho lze efektivně dosáhnout pouze co nejmenší velikostí poloměru paprsku extrahovaného ze zdroje. Klasicky používané plazmové iontové zdroje jsou pro tyto účely nevyhovující, protože nedosahují tak vysokého rozlišení, často až na hranici 5 nm.

Z toho důvodu se pro téměř všechny typy komerčních systémů a pro většinu výzkumných prototypů používají iontové zdroje na bázi tekutého kovu označované LMIS (Liquid Metal Ion Source). Ze všech existujících typů iontových zdrojů poskytuje LMIS nejlepší jas a nejlépe fokusovatelný svazek (ve spojení se správnou elektronovou optikou). Existuje celá řada různých typů LMIS, pro různé aplikace, přičemž jako nejčastěji používaný je zdroj s tupým hrotem na bázi Ga. Schematické znázornění tohoto typu iontového zdroje je na obr. 2.2.



Obrázek 2.2: Schéma LMIS. Převzato z [4]

Ga má řadu výhod oproti ostatním ostatním kovům používaných pro LMIS, jako jsou např. In, Bi, Sn a Au. Mezi ty nejdůležitější patří nízký bod tání (30°C) a nízká hodnota mezního napětí Vs, viz obr. 2.3. Díky nízkému bodu tání je snadné tyto zdroje zkonstruovat a dále s nimi operovat, protože Ga nijak nereaguje s materiálem, ze kterého je vyroben hrot (nejčastěji se jedná o W).

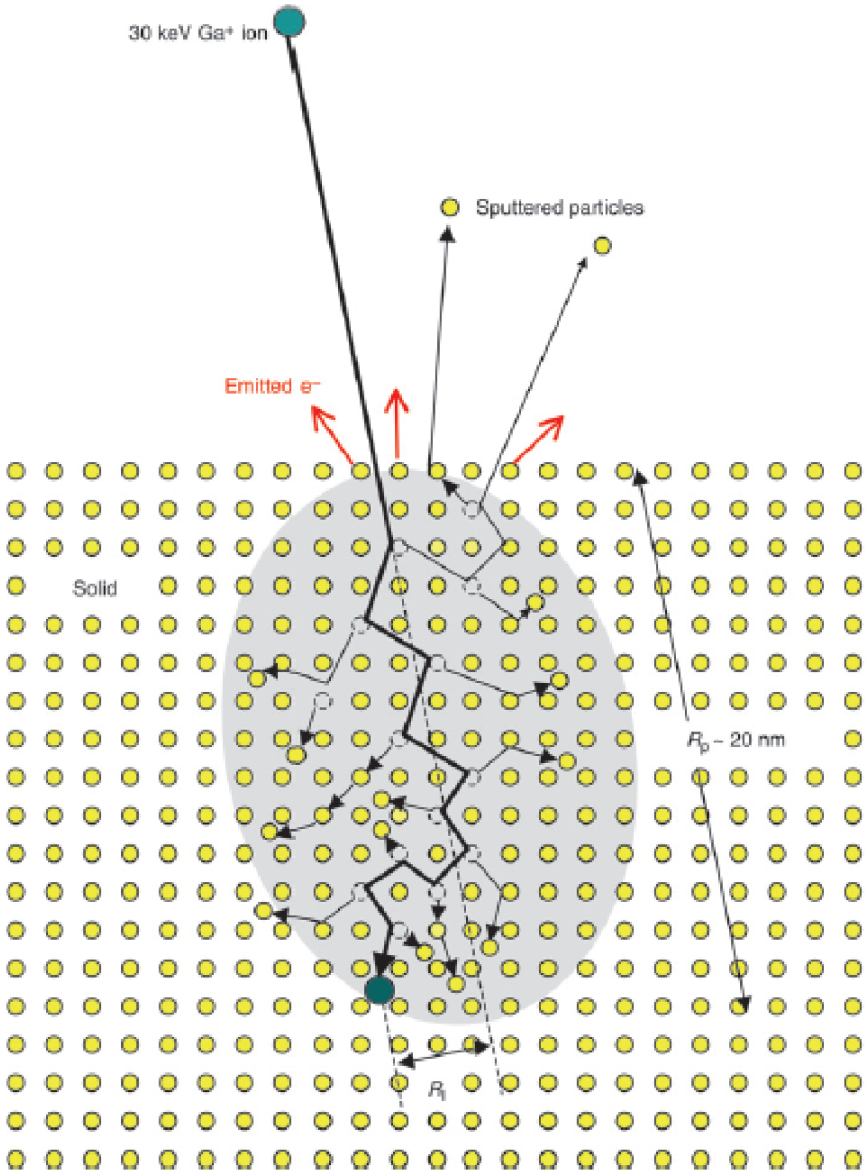


Obrázek 2.3: Schéma LMIS. (a) přiložené napětí V menší než mezní napětí Vs, neprobíhá emise iontů. (b) přiložené napětí V vyšší než mezní napětí Vs, vytváří se Taylorův kužel a probíhá emise iontů. Převzato z [1]

Princip funkce iontového zdroje je založen na vytékání Ga ze zásobníku na hrot zdroje (poloměr konce hrotu se pohybuje nejčastěji okolo 10 μm). Po přiložení napětí na hrot a současně na extrakční elektrodu se mezi nimi vytvoří elektrické pole. Rovnováha mezi elektrostatickou silou a povrchovým napětím Ga způsobí, že se kov na konci hrotu ještě zúží a dojde k vytvoření tzv. Taylorova kužele. Se zvyšováním napětí rostoucí za hranici mezního napětí dochází k extrakci většího počtu iontů a tím se zvyšuje i emisní proud.

3. Vliv metody FIB na substrát

Když narazí iont na substrát, ztratí svou kinetickou energii při interakci s atomy vzorku. Tento přenos energie může mít za následek několik procesů: odraz iontů od povrchu, emisi elektronů, elektromagnetické záření, odprašování atomů substrátu, poškození mřížky vzorku, zahřívání vzorku. Iont reagující s atomy vzorku většinou ztratí veškerou svoji energii a to vede k implantaci iontu do substrátu. Procesy probíhající při dopadu iontu na substrát jsou znázorněny na obr. 3.1



Obrázek 3.1: Schématické zobrazení dopadu Ga iontu o energii 30 keV na krystalovou mřížku. Převzato z [6]

Kinetická energie a hybnost iontů dopadajících na povrch vzorku je přenášena v zásadě dvěma způsoby: pružnými a nepružnými srážkami.

Při nepružných srážkách předávají ionty svou energii elektronům ve vzorku, což vede k ionizaci a emisi elektronů a elektromagnetického záření.

Při pružných srážkách předávají ionty svoji translační energii atomům vzorku, ty jsou uvolněny ze své pozice v mřížce, což vede k jejímu poškození (atomy substrátu jsou mimo své pozice nebo v intersticiálních bodech) nebo k odprašování materiálu v případě povrchových atomů.

Jak je vidět z obr. 3.1 interakce neprobíhá je mezi atomy ve vzorku a dopadajícím iontem. Primárně odražené atomy mohou mít ještě dostatek energie na vyražení sousedních atomů z jejich pozic v mřížce, dochází přitom k tzv. sekundárním srážkám.

Po přibližně 10^{-11} s, to závisí na energii dopadajícího iontu (obvykle v rozmezí 5 - 30 keV), se dopadající iont začlení do mřížky vzorku. Jeho energie je, díky předchozím srážkám, po této době již natolik malá, že nestačí na změnu pozice v mřížce. Výsledkem kolize dopadajícího iontu se vzorkem jsou emitované částice, záření a poškození krystalové mřížky v podobě defektů, implantovaného Ga a tepla.

Všechny tyto procesy se dají v závislosti na příslušné aplikaci využít. Pokud použijeme FIB systém ve správné kombinaci s detektory a jinými systémy, stává se tato metoda vhodná pro zobrazování, odprašování, depozici a implantaci.

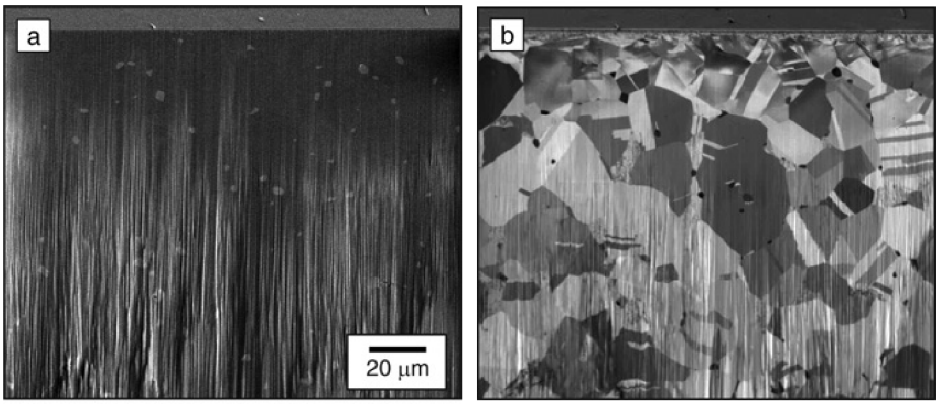
3.1. Zobrazování

Podobně jako je obraz vytvářen pomocí metody SEM (scanning electron microscopy) i iontový svazek může rastrovat přes povrch vzorku. Výsledkem jsou emitované elektrony, částice (atomy a ionty) a elektromagnetické záření, které může být detekováno.

Tradiční zobrazování pomocí SEM je založeno na detekci sekundárních elektronů (SE). Většina zobrazovacích metod využívajících metody FIB je založena na detekci nízkoenergetických elektronů, označovaných jako iontově-vyvolané sekundární elektrony (ISE). Energie elektronů vyvolaných dopadem Ga iontu o energii 5 - 30 keV je pod hranicí 10 eV. Tyto elektrony jsou vyvolány dopadem primárních iontů na substrát, stejně jako odraženými nebo odprášenými částicemi opouštějícími vzorek. Počet takto vytvořených elektronů závisí na oxidaci povrchu a kontaminaci vzorku a mění se v závislosti na odprašování a množství implantovaného Ga.

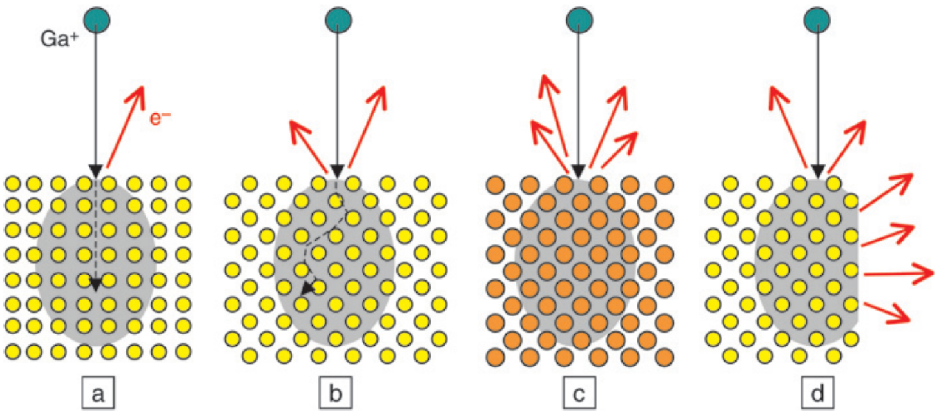
Protože iontový svazek zpravidla není tak dobře fokusován jako elektronový, nabízí menší rozlišení. Nicméně princip jakým je vytvářen kontrast se od elektronového svazku liší a může nabídnout některé doplňující informace o povrchu vzorku. Kontrast, který je vytvářen jinou orientací krystalové mřížky, je snadno rozeznatelný od materiálového, protože ten se s různým úhlem dopadu iontového svazku nemění. U vzorků jako je Cu nebo Au může metoda FIB rozlišit čáry vzdálené od sebe 20 nm a zrna o velikosti 50 nm (viz [6]).

Na obrázku 3.2 je zachycen stejný vzorek jehož obraz byl získán využitím SE i ISE. Oba obrazy zachycují strukturu povrchu, přičemž při využití ISE jsou vidět i rozdíly v krystalografické struktuře materiálu.



Obrázek 3.2: Obraz vzorku mosazi vytvořený pomocí dvou metod. (a) obraz vytvořený pomocí SE, (b) obraz vytvořený pomocí ISE. Převzato z [6]

Rozdílný princip vytváření kontrastu je znázorněn na obr. 3.3



Obrázek 3.3: Schématické zobrazení různých struktur vzorku, které má vliv na interakci iontů Ga se substrátem a následné zobrazení kontrastu pomocí ISE. (a),(b) rozdílná orientace krystalové mřížky, (c) vyšší hmotnost atomů substrátu, (d) povrchová struktura. Převzato z [6]

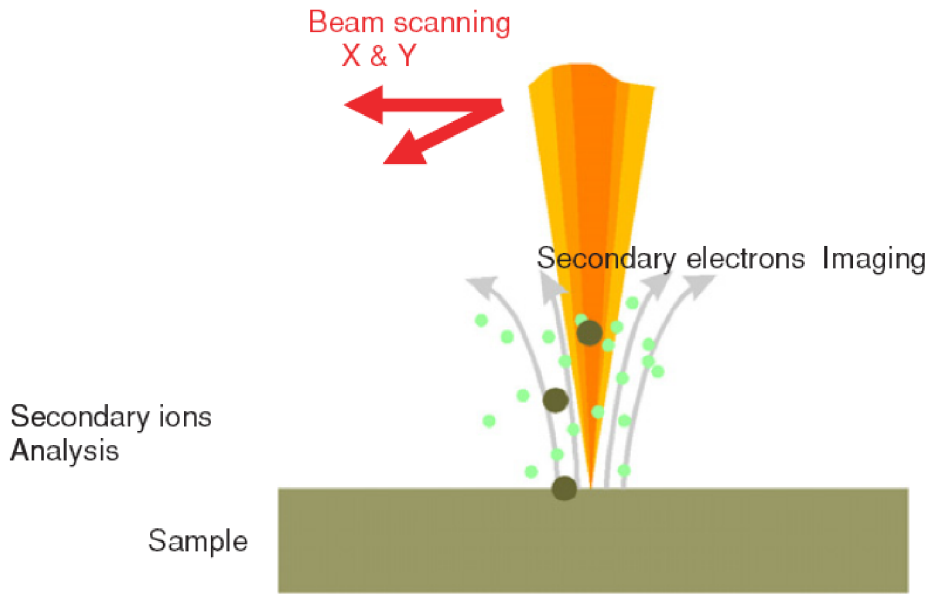
Srovnání obrázku 3.3a a 3.3b ukazuje, že orientace mřížky může způsobit průnik iontu podél krystalografických rovin hlouběji do vzorku, což znamená mnohem méně interakcí při povrchu, tím pádem menší počet elektronů emitovaných ze vzorku. Na obrázku 3.3c je vidět, že vzorek tvořený těžšími prvky emituje více ISE. Z obrázku 3.3d je patrné, že rozdílná struktura povrchu vede k většímu počtu ISE, protože narůstá počet interakcí mezi dopadajícím iontem a povrchovými atomy vzorku.

Je nutné poznamenat, že zobrazení pomocí metody FIB vede vždy k implantaci Ga iontů a odprašování povrchu vzorku.

3.1.1. SIM

Jako dobrá aplikace fokusovaného iontového svazku se jeví metoda SIM (scanning ion microscopy) a pro chemickou analýzu vzorku metoda SIMS (secondary ion mass spectroscopy). Technika SIM byla zkoumána již na začátku osmdesátých let, kdy bylo vyvinuto zařízení schopné rozlišit objekty v řádek desítek nanometrů (viz [2]). Pokud se tato metoda zkombinuje s detektorem sekundárních iontů, vznikne metoda SIMS. Schematicky je tato metoda znázorněna na obrázku 3.4.

Tato technika se často používá pro určení chemického složení povrchové a podpovrchové vrstvy. Odprašováním povrchu vzorku pomocí dopadajícího iontového svazku vznikají mimo jiné sekundární ionty, které jsou pomocí detektoru analyzovány. Protože povrch vzorku je během procesu odprašován, je možné zjistit složení substrátu i do hloubky až několik mikrometrů.

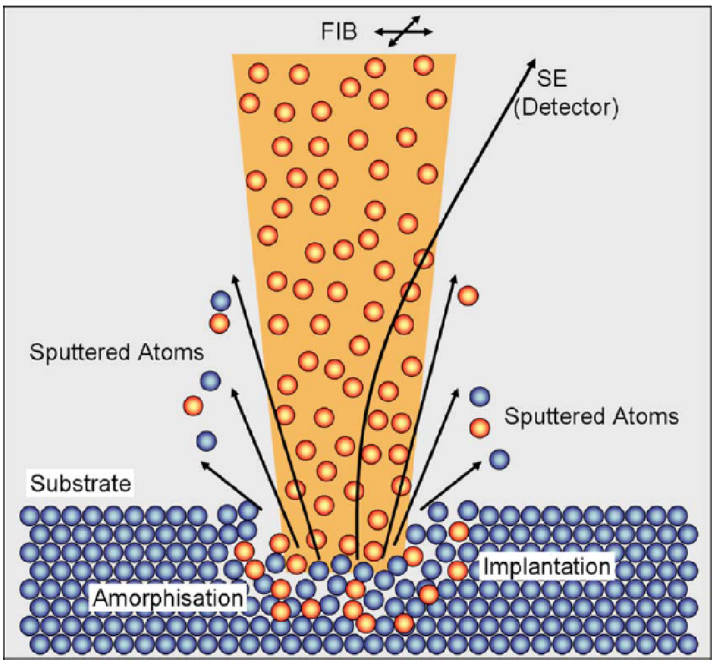


Obrázek 3.4: Schématické zobrazení interakce iontového svazku skenujícího povrch vzorku. Sekundární elektrony vytváří obraz vzorku, zatímco sekundární ionty dávají informaci o chemickém složení. Převzato z [1]

3.2. Odprašování

Odprašování je nejčastěji používaná metoda pro vytváření struktur na povrchu vzorku odstraňováním materiálu. Je to proces, který závisí na více faktorech jako je materiál, orientace krystalové mřížky, úhel dopadu iontového svazku a míra redepozice.

Procesy probíhající ve vzorku při odprašování jsou schematicky znázorněny na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Schéma principu odprašování pomocí fokusovaného iontového svazku. Převzato z [5]

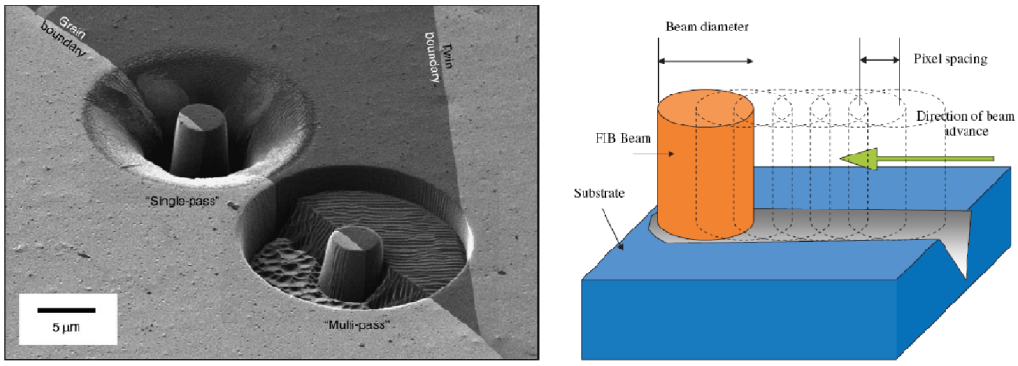
Pokud se zvětšuje úhel dopadu iontového svazku, zvětšuje se i průřez, ve kterém probíhají interakce iontů s povrchovými atomy vzorku. To způsobuje, že roste i počet odprášených atomů, ale současně roste i počet odražených a zpětně rozptýlených iontů. Ukázalo se (viz [6]), že největší výtěžnosti, která je obvykle definována jako počet odprášených částic na dopadající iont, se dosahuje při úhlu dopadu okolo 75° - 80°. Pro studium odprašování se nejlépe hodí Si vzorek (díky své krystalografické struktuře) nebo amorfní substráty. Chování iontového svazku u polykrystalických materiálů je komplikované, protože zde hraje roli nejen úhel dopadu svazku, ale také krystalová struktura vzorku. Pro některé krystalové orientace mřížky proniká dopadající iont snadněji do hloubky vzorku, což zapříčiňuje menší počet odprášených atomů z povrchu.

Při odprašování dochází také k některým nežádoucím jevům, které ovlivňují výslednou strukturu. Jedná se o redepozici a amorfizaci.

3.2.1. Redepozice a amorfizace

Odprašované atomy (neutralní atomy a ionty), které jsou vypuzeny z povrchu vzorku do plynného skupenství, obvykle nejsou v termodynamické rovnováze. Následkem toho mají tendenci kondenzovat zpátky do pevné fáze při srážce s okolním povrchem, a proto je část již odprášených atomů začleněna zpátky do materiálu.

Toto je velmi častý jev při výrobě děr nebo drážek do povrchu substrátu. Při vytváření děr se atomy uvolněné z jejich dna srážejí se stěnami a dochází k jejich opětovnému začlenění do substrátu. Efekt redepozice se dá zmírnit při použití opakovaného dopadu iontového svazku. Přitom dochází k tomu, že materiál ulpěný na stěnách po předchozím dopadu je odstraněn. To je také důvod toho, proč se nedá dosáhnout dokonale kolmých stěn bez opakovaného dopadu svazku. Na obrázku 3.6 jsou vidět dva otvory vytvořené na hranici zrn vzorku Cu, společně se schematickým zobrazením procesu rastrování. Horní otvor byl vytvořen rastrováním svazku po spirále z okraje otvoru směrem dovnitř, přičemž v každém bodě rastru byl svazek použit pouze jednou. Je patrné, že otvor je mnohem hlubší díky geometrii fokusovaného svazku a redepozici. Spodní otvor je vytvořen pomocí stejného rastrování s tím rozdílem, že každý bod rastru je opakovaně vystaven dopadajícímu svazku. Projevuje se zde také výše zmíněný efekt rozdílné krystalové struktury ve vzorku, protože na dvou rozdílných typech zrna odlišný počet odprášených atomů.

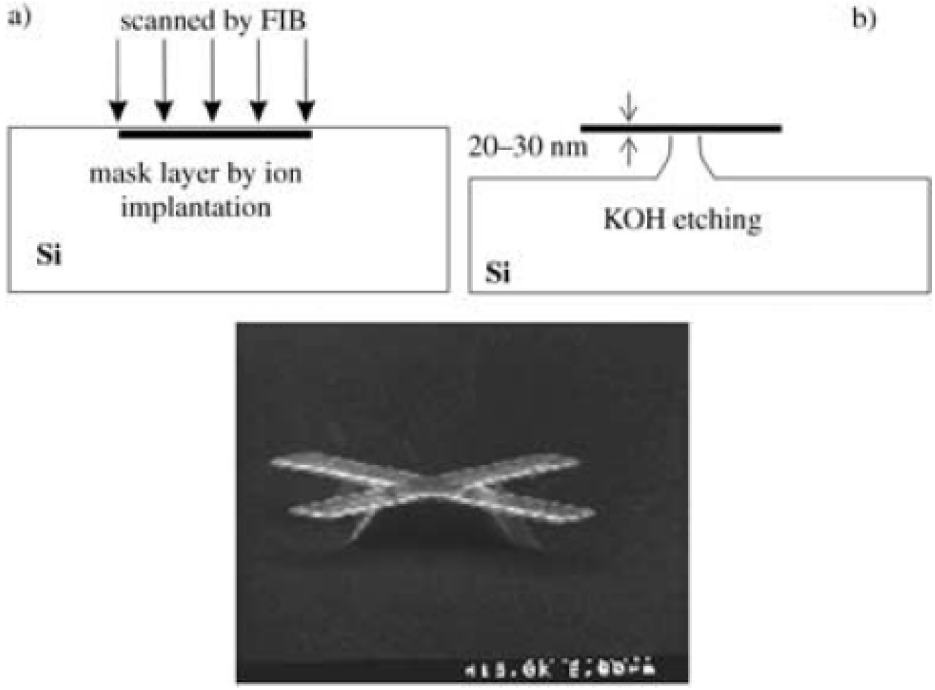


Obrázek 3.6: Obrázek otvorů na hranici zrn ve vzorku Cu vytvořených Ga ionty o energii 30 keV a schematické zobrazení procesu rastrování. Převzato z [6] a [4]

Pokud není energie nebo dávka iontů dostatečně vysoká, může proces amorfizace v oblasti dopadu na krystalovou mřížku vzorku způsobit zvětšování objemu substrátu. V procesu amorfizace dochází k tomu, že dopadající ionty jsou začleněny do substrátu tak, že přesouvají atomy vzorku z jejich pozic do nejbližšího okolí (viz obrázek 3.5). V případě křemíku má jeho amorfní fáze mnohem menší hustotu než krystalická. Zvětšení objemu je zpravidla větší než objem implantovaných iontů, což znamená, že amorfizace zde hraje také podstatnou roli. Efekt amorfizace snižuje geometrickou přesnost vytvářených nanostruktur.

3.3. Implantace a depozice

Systém FIB nemá schopnost jen destruktivních procesů jako je odpřašování, ale dokáže vykonávat i aditivní procesy jako implantace a depozice. Proces implantace a následného leptání je velice dobře zachycen při výrobě čtyř ramen na křemíkovém substrátu, jak ukazuje obrázek 3.7.



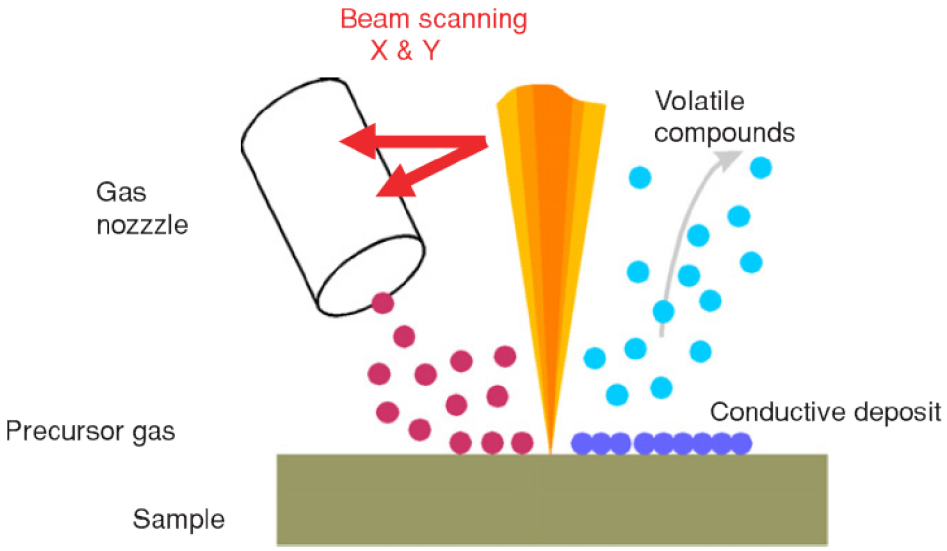
Obrázek 3.7: Jednotlivé kroky při výrobě ramen na Si substrátu. (a) implantace při skenování metodou FIB, (b) KOH leptání substrátu v místech, kde neproběhla implantace. Spodní obrázek zachycuje výsledný obraz vytvořený pomocí SEM. Převzato z [3]

Nejprve je vytvořena maska implantací Ga iontů o energii 30 keV do křemíkového substrátu, při použití dostatečně vysoké dávky (vyšší než 10 ions/nm^2) iontů. Takto vysoká dávka iontů způsobí dostatečnou implantaci a vytvořená maska se stává odolná vůči následnému leptání pomocí KOH. Výsledná tloušťka ramen je ovlivněna hloubkou nebo rozsahem, do které jsou dopadající ionty schopné proniknout.

3.3.1. FIBID

Tato metoda je využívána jako nástroj pro depozici a vytváření velmi přesných nanostruktur. FIBID (FIB-induced deposition) využívá energie dopadajících iontů k zavedení a lokalizaci chemických prvků na přesnou pozici vzorku technikou přímého zápisu.

Aparatura využívající této techniky je navíc vybavena vstřikovací tryskou, která umožňuje vstřikování různých druhů organokovových plynových sloučenin na povrch vzorku. Schematicky je tato metoda znázorněna na obrázku 3.8



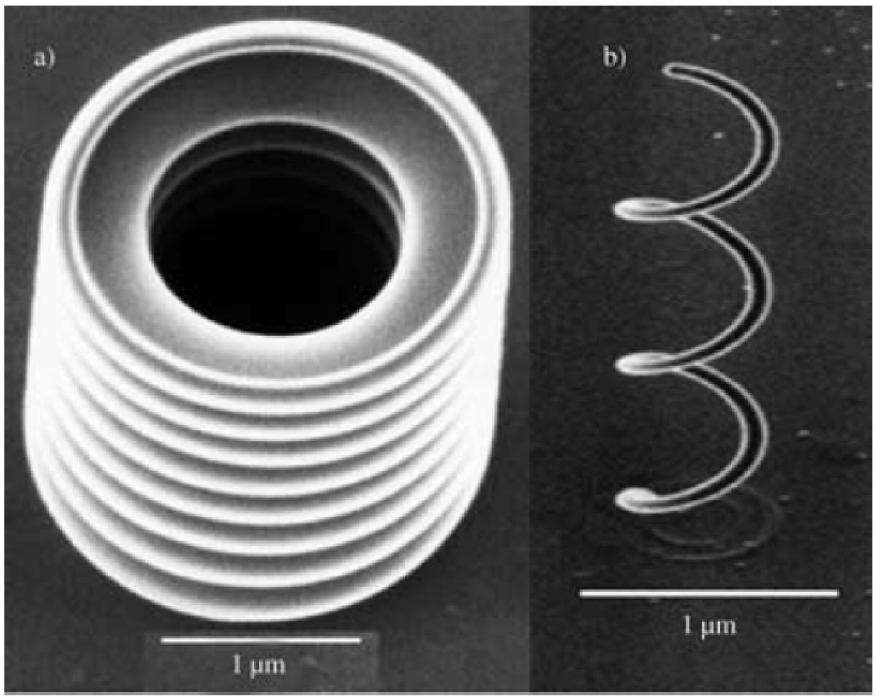
Obrázek 3.8: Schéma lokální depozice pomocí metody FIBID. Převzato z [1]

Ze vstřikovací trysky je přiváděn plyn, který adsorbuje na povrch substrátu. Pro vytváření různých kovových struktur se používá celá řada sloučenin, označovaných jako prekurzory. Patří mezi ně např. WF_6, $C_7H_7F_6O_2Au$ nebo $C_9H_{16}Pt$, které se využívají k vytváření různých struktur z wolframu, zlata nebo platiny.

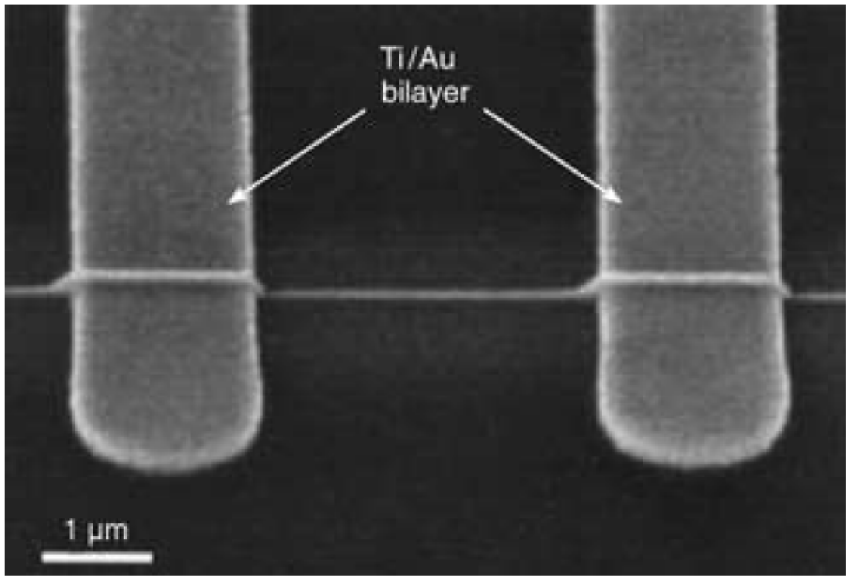
Tyto adsorbované prekurzory jsou dopadem iontového svazku o dostatečné energii rozloženy, což vede k uvolnění atomů kovu, které jsou začleněny na povrch vzorku. Zde pak vytváří výslednou strukturu danou pohybem svazku po povrchu. Zbylé látky vzniklé rozkladem prekurzoru mají prchavý charakter a jsou odčerpány z vakuové komory. Struktury vytvořené touto metodou obsahují různé druhy nečistot jako jsou atomy Ga z iontového svazku, atomy prekurzoru a substrátu a kontaminace vzniklá během depozice. To všechno má vliv na výsledné mechanické, optické, magnetické a elektrické vlastnosti, které se mohou podstatně lišit od vlastností čistého materiálu, který je předmětem depozice.

Pomocí této metody se dají vytvářet i 3D nanostruktury. Podstatou této metody je opakování depozice na strukturu vytvořenou předešlou depozicí. Jedná se vlastně o vytváření vrstvy za vrstvou při každém dalším projetí iontového svazku, protože tloušťka každé další depozice na předešlou nebývá výrazně větší než je tloušťka monovrstvy. Rychlost pohybu ve směrech x a y je kontrolována pomocí deflektoru, zatímco růst vrstev ve směru z je dána rychlostí depozice. Struktura vytvořena touto technikou je zachycena na obrázku 3.9.

FIBID je oblíbená metoda používaná v polovodičovém průmyslu pro opravu integrovaných obvodů, kde jsou vadné spoje nahrazovány novými pomocí depozice. Na obrázku 3.10 je zachycen spoj vytvořený mezi dvěma vodiči. FIBID se také používá pro opravu litografických masek přidáváním chybějícího materiálu.



Obrázek 3.9: Obrázek nanostruktur zobrazených metodou SIM a vytvořených pomocí FIBID. a) mikro-vlnovec, b) mikro-cívka. Převzato z [3]

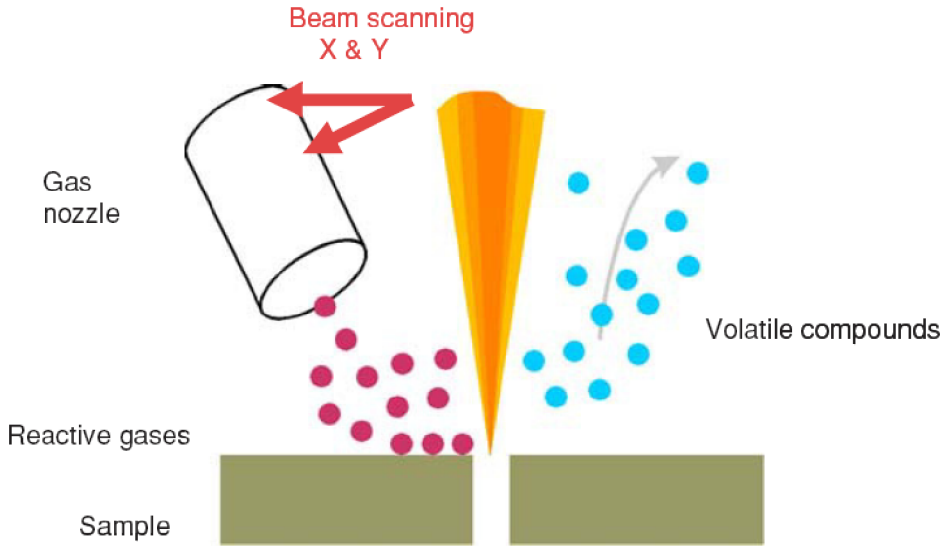


Obrázek 3.10: Obrázek vytvořený pomocí SEM zachycující Pt vodič o tloušťce 50 nm vytvořený metodou FIBID . Převzato z [3]

3.3.2. FIBAE

Princip této metody je založen na principu odstraňování materiálu substrátu za asistence přiváděného plynu. Složení aparatury je podobné jako u metody FIBID s tím rozdílem, že tryskou přiváděné prekurzory jsou odlišné. Zatímco odprašování pomocí FIB může být aplikováno téměř na každý materiál, FIBAE může být použita pouze na určité typy substrátu a při použití správných prekurzorů, které musí s prvky substrátu tvořit sloučeniny. Mezi nejčastěji používané patří Br_2, Cl_2, I_2 a XeF_2. Pro některé důležité materiály jako je Pt, Au, používaných pro supervodiče, nejsou k dispozici efektivní prekurzory.

Shéma principu metody FIBAE je znázorněno na obrázku 3.11.



Obrázek 3.11: Schéma metody FIBAE poskytující větší odprašovací rychlost a minimalizaci efektu redepozice. Převzato z [1]

Povrch vzorku obsahuje část adsorbovaných molekul vstřikovaného prekurzoru. Tyto molekuly reagují s odprašovanými atomy a vytvářejí sloučeniny, které mají nízkou schopnost redepozice a jsou odčerpány z vakuové komory. Díky tomu, že se snižuje efekt redepozice, se dosahuje mnohem lepších výsledků, co se týče tvaru výsledných struktur.

4. SRIM

SRIM, z anglického The Stopping and Range of Ions in Solids, je skupina programů, které se zaměřují na výpočty dráhy a rozsahu kolizí dopadajících iontů (v rozmezí energií 10 eV - 2 GeV/amu) v substrátu za použití kvantově-mechanických vlastností iontově-atomárních srážek (v tomto případě se předpokládá každý pohybující se atom jako "iont" a všechny atomy vzorku jako "atomy"). Pro výpočty je použit statistický algoritmus Monte Carlo. Tato metoda má řadu výhod, jako jsou např. precizní zpracování elastického rozptylu, klade zřetel na povrch a jednotlivá rozhraní, umožňuje snadné stanovení energie, přičemž hlavní omezení pro tuto metodu je časová náročnost výpočtů. Proto jsou pro některé části programu využívány různé aproximace. Detailní vysvětlení metodiky výpočtů je popsáno v literatuře, viz [7].

TRIM (the Transport of Ions in Matter) je souhrný program obsažený ve skupině programů SRIM. TRIM dokáže pracovat se vzorky, které jsou složeny z více vrstev, přičemž každá vrstva může mít své specifické chemické složení. Výsledkem výpočtů je pak distribuce iontů a také všechny kinetické jevy spojené s předáváním energie dopadajících iontů jako je implantace, odprašování, ionizace. Všechny tyto jevy mohou být sledovány jednotlivě.

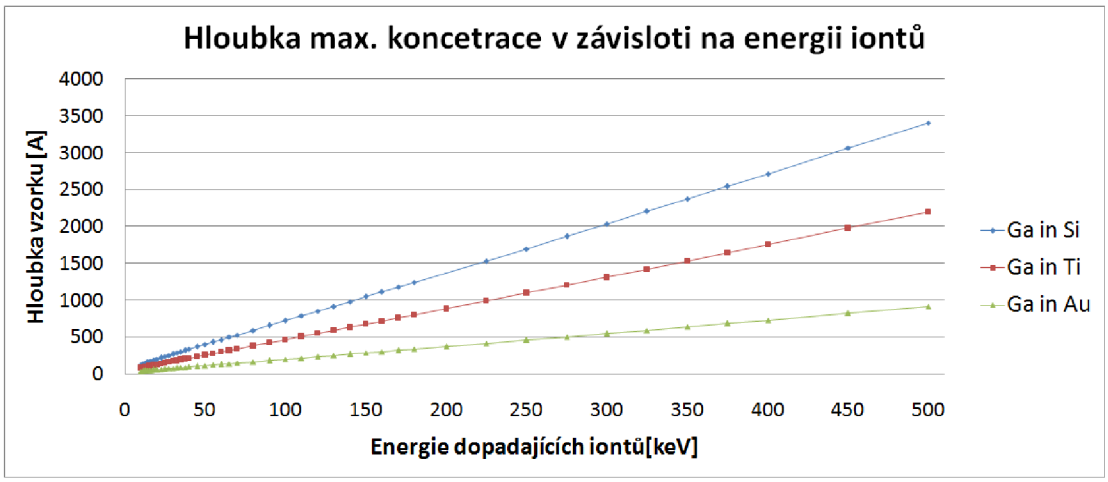
Programy SRIM a TRIM mají řadu aplikací vycházejících z interakcí dopadajících iontů s atomy substrátu, přičemž následující simulace jsou zaměřeny na dva nejdůležitější jevy a to jsou:

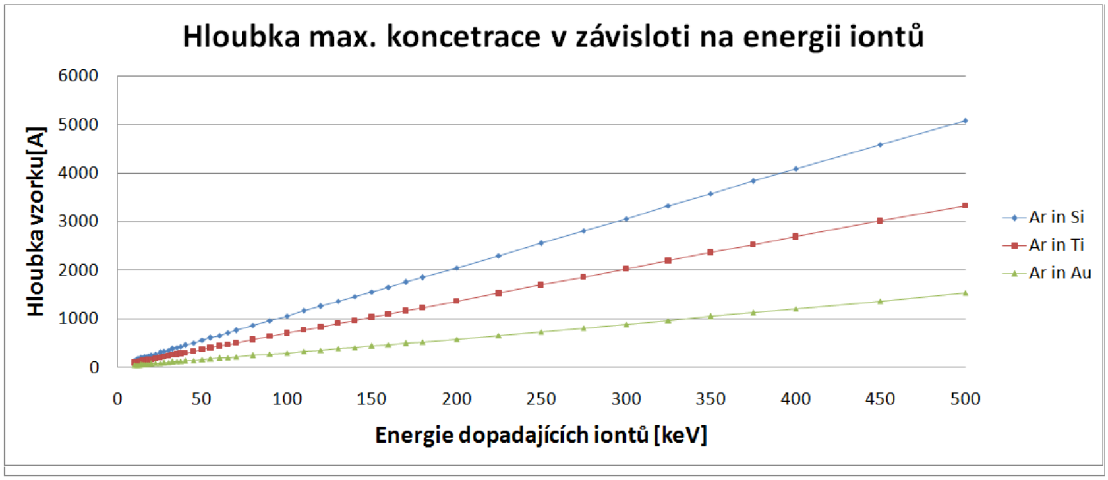
- **Iontová implantace** - iontový svazek slouží k modifikaci substrátu implantováním atomů, což vede ke změně chemických a elektrických vlastností vzorku.
- **Odprašování** - iontový svazek vyráží atomy z povrchu vzorku a dochází k vytváření struktur.

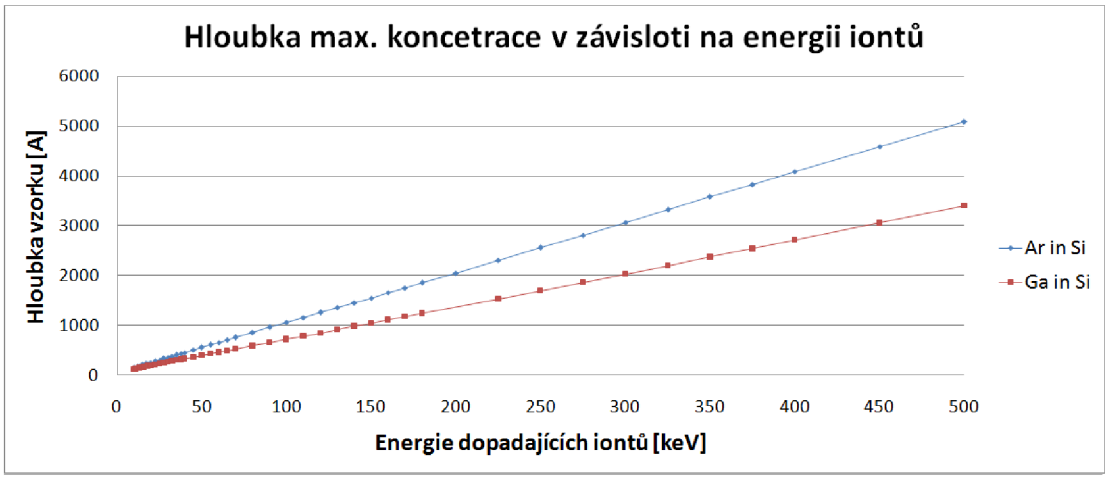
4.0.3. Iontová implantace

Základním úkolem při iontové implantaci je zjistit, jaké vlastnosti má mít dopadající iontový svazek, aby bylo dosaženo přesně definovaných struktur. Hlavní charakteristikou vytvářených struktur je hloubka vzorku, kde má docházet k implantaci a koncentrace implantovaných atomů. Tyto parametry mají vliv na geometrii a výsledné vlastnosti vytvářených struktur. Z toho plyne, že hlavní oblastí zájmu je určení energie a dávky iontů potřebných pro implantaci.

Tato část je zaměřena na implantaci iontů Ga a Ar do různých druhů substrátu. Na základě simulací provedených v programu SRIM lze určit energii iontů potřebných pro implantaci atomů do určité hloubky. Výsledky těchto simulací jsou zachyceny na následujících grafech.


Hloubka max. koncetrace v závisloti na energii iontů
Hloubka vzorku [A]
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
Energie dopadajících iontů[keV]
Ga in Si
Ga in Ti
Ga in Au


Hloubka max. koncetrace v závisloti na energii iontů
Hloubka vzorku[A]
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
Energie dopadajících iontů [keV]
Ar in Si
Ar in Ti
Ar in Au


Hloubka max. koncetrace v závisloti na energii iontů
Hloubka vzorku [A]
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
Energie dopadajících iontů [keV]
Ar in Si
Ga in Si

Rozložení koncetrace implantovaných atomů má rozsah několika desítek nanometrů, přičemž jednotlivé body v grafech znázorňují vždy maximum koncentrace v dané hloubce pro jednotlivé energie dopadajících iontů.

Z grafů je patrné, že pro vzorky tvořené těžšími materiály, je hloubka implementovaných atomů menší, při stejné energii dopadajících iontů. Nemalý vliv na to má i hustota jednotlivých materiálů, protože dochází k mnohem většímu počtu interakcí mezi ionty a atomy substrátu. Z toho důvodu ztrácí dopadající iont mnohem rychleji svou energii a není schopen urazit větší vzdálenost než dojde k implantaci.

V následujícím přehledu jsou uvedeny základní charakteristiky jednotlivých materiálů vzorků.

Vzorek Si

- $\rho = 2{,}330$ g/cm^3
- $A_r = 28{,}086$

Vzorek Ti

- $\rho = 4{,}506$ g/cm^3
- $A_r = 47{,}867$

Vzorek Au

- $\rho = 19{,}30$ g/cm^3
- $A_r = 196{,}967$

Na posledním grafu je zachycen rozdíl v implantaci atomů do stejného vzorku při použití různých druhů iontů.

Z výsledků simulací zachycených v grafech můžeme určit energii iontů potřebných pro implantaci do určité hloubky. Jako referenční byla zvolena hloubka 120 nm. Z předešlých výsledků se určí energie iontů potřebných pro dosažení této hloubky v jednotlivých vzorcích.

Vzorek Si, hloubka implantace 120 nm

- Ga ... 175 keV
- Ar ... 115 keV

Vzorek Ti, hloubka implantace 120 nm

- Ga ... 275 keV
- Ar ... 175 keV

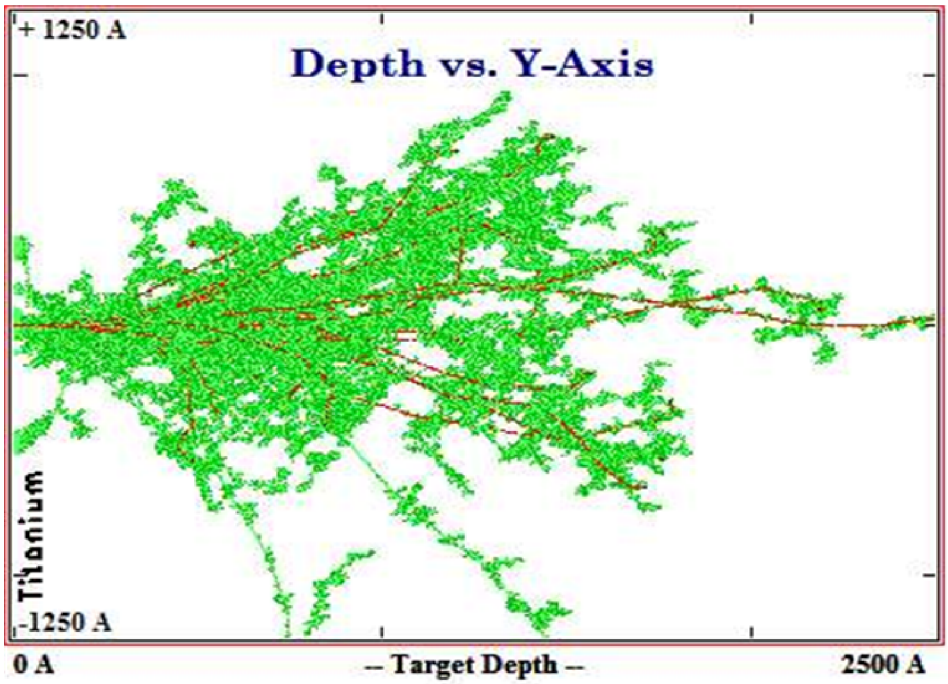
Vzorek Au, hloubka implantace 120 nm

- Ga ... 650 keV
- Ar ... 400 keV

Z těchto výsledků i z grafů je patrné, že ionty Ga potřebují vyšší energii, aby se dostaly do stejné hloubky jako ionty Ar. Přehled také ukazuje konkrétní hodnoty energií jednotlivých iontů potřebných pro dosažení požadované hloubky implantace. Tyto hodnoty se využijí jako vstupní data pro simulace v programu TRIM.

Dalším krokem je totiž zjištění dávky dopadajících iontů pro danou hodnotu koncentrace implantovaných atomů v hloubce 120 nm. Zvolená koncentrace má hodnotu $5x10^{15}$ atoms/cm^3 pro atomy Ga a $5x10^{17}$ pro atomy Ar. Tato hodnota udává počet implantovaných atomů na jeden kubický centimetr materiálu.

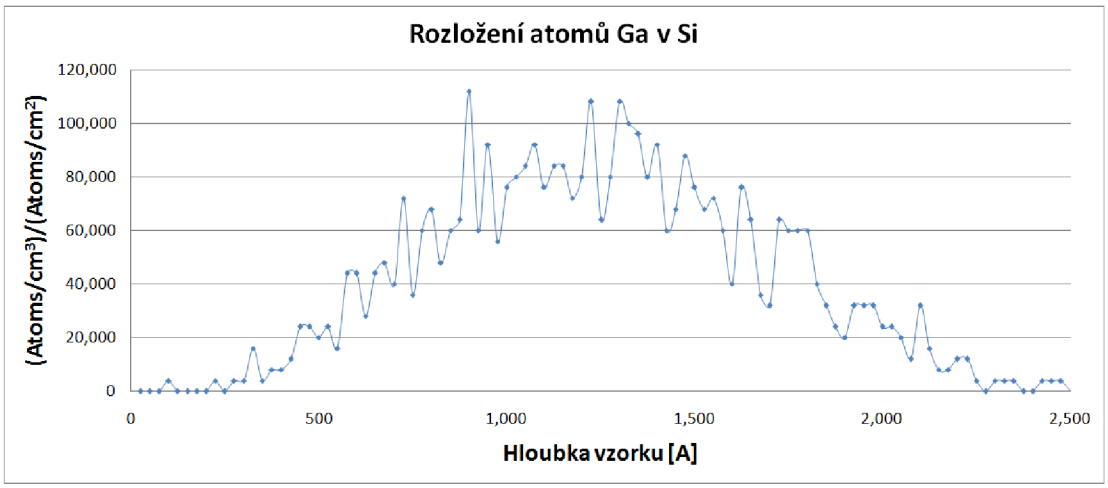
Na obrázku 4.1 je znázorněn průběh výpočtů pomocí programu TRIM.

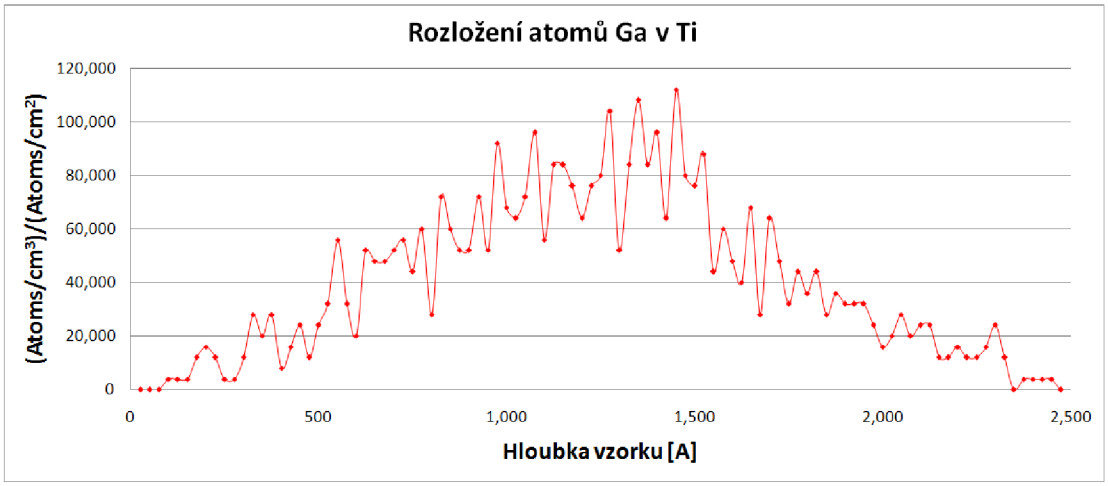


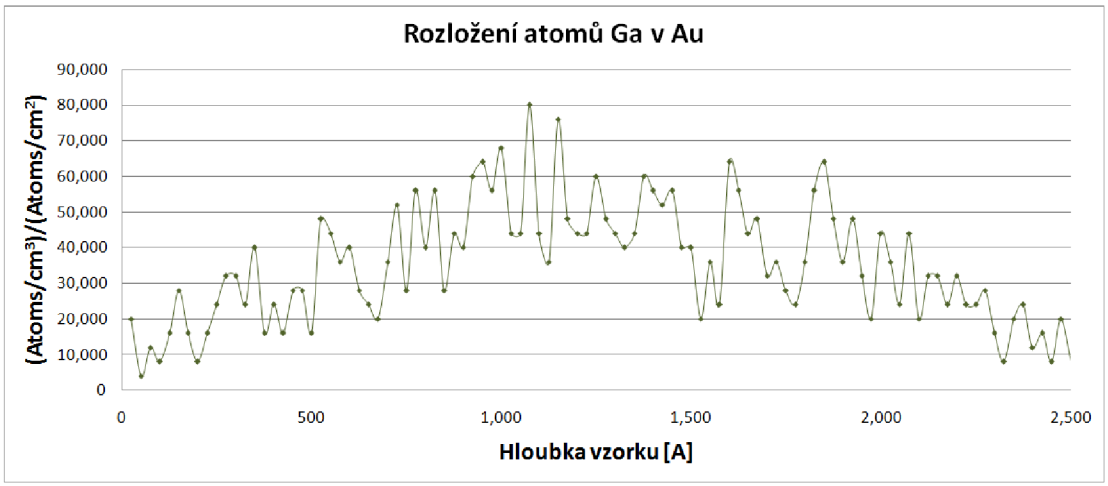
Obrázek 4.1: Simulace interakce dopadajících iontů s atomy materiálu v programu TRIM

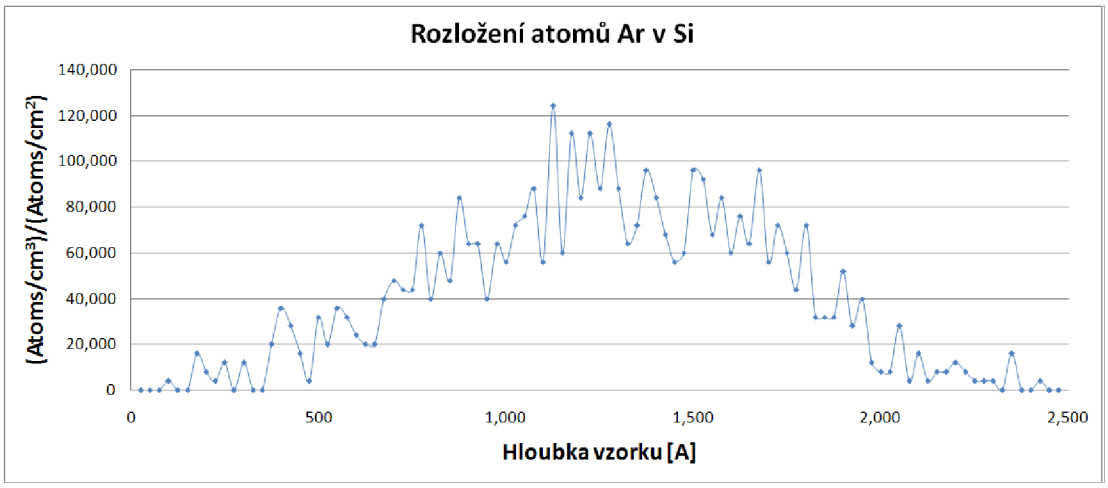
Na obrázku 4.1 je zachycena interakce dopadajících iontů s atomy vzorku. Téměř pokaždé, když zasáhne dopadající iont atom vzorku, vznikne jedna vakance (červené tečky). Atom vzorku se odrazí a způsobí další kolize, které mají za následek vytvoření dalších vakancí (zelené tečky).

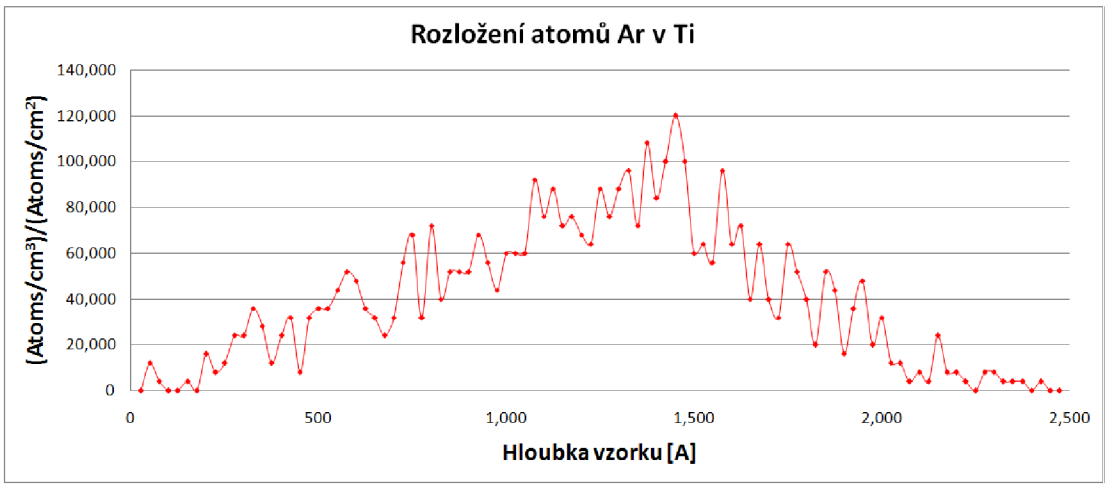
Nejdůležitějším výsledkem simulací je rozložení implantovaných iontů uvnitř vzorku, které je zachyceno na následujících grafech. Jednotka na svislé ose je zde zavedena účelně v tomto tvaru: (Atoms/cm^3)/(Atoms/cm^2). Když totiž tuto jednotku vynásobíme dávkou dopadajících iontů (ions/cm^2), získáme přímo koncetraci (atoms/cm^3) v závislosti na hloubce vzorku.

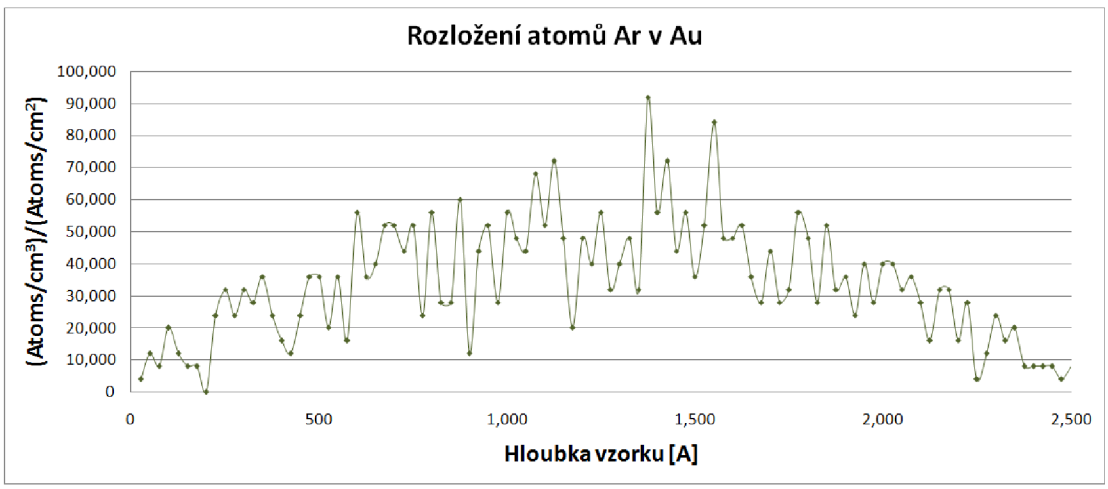

Rozložení atomů Ga v Si
(Atoms/cm³)/(Atoms/cm²)
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
0
500
1,000
1,500
2,000
2,500
Hloubka vzorku [A]


Rozložení atomů Ga v Ti
(Atoms/cm³)/(Atoms/cm²)
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
0
500
1,000
1,500
2,000
2,500
Hloubka vzorku [A]


Rozložení atomů Ga v Au
(Atoms/cm³)/(Atoms/cm²)
90,000
80,000
70,000
60,000
50,000
40,000
30,000
20,000
10,000
0
0
500
1,000
1,500
2,000
2,500
Hloubka vzorku [A]


Rozložení atomů Ar v Si
(Atoms/cm³)/(Atoms/cm²)
140,000
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
0
500
1,000
1,500
2,000
2,500
Hloubka vzorku [A]


Rozložení atomů Ar v Ti
(Atoms/cm³)/(Atoms/cm²)
140,000
120,000
100,000
80,000
60,000
40,000
20,000
0
0
500
1,000
1,500
2,000
2,500
Hloubka vzorku [A]


Rozložení atomů Ar v Au
(Atoms/cm³)/(Atoms/cm²)
100,000
90,000
80,000
70,000
60,000
50,000
40,000
30,000
20,000
10,000
0
0
500
1,000
1,500
2,000
2,500
Hloubka vzorku [A]

Díky tomuto hloubkovému rozložení implatnovaných iontů, získaných pomocí simulací v programu TRIM, můžeme určit dávku iontů potřebnou pro implantaci iontů Ga a Ar s předem definovanou koncentrací v hloubce 120 nm. Odečtením dat z předešlých grafů jsme získali následující hodnoty pro jednotlivé vzorky:

Ga svazek, hloubka 120 nm

- vzorek Si ... 9,2x10^4 (atoms/cm^3)/(atoms/cm^2)
- vzorek Ti ... 8,4x10^4 (atoms/cm^3)/(atoms/cm^2)
- vzorek Au ... 6,8x10^4 (atoms/cm^3)/(atoms/cm^2)

Ar svazek, hloubka 120 nm

- vzorek Si ... 11,2x10^4 (atoms/cm^3)/(atoms/cm^2)
- vzorek Ti ... 8,4x10^4 (atoms/cm^3)/(atoms/cm^2)
- vzorek Au ... 7,2x10^4 (atoms/cm^3)/(atoms/cm^2)

Protože pro každý svazek je dána koncentrace (5x10^{15} atoms/cm^3 pro atomy Ga a 5x10^{17} pro atomy Ar) v hloubce 120 nm pod povrchem vzorku, můžeme tuto hodnotu podělit hodnotami získanými ze simulací a dostaváme ihned výsledné hodnoty pro jednotlivé dávky iontových svazků:

Si vzorek, hloubka implantace 120 nm

- dávka Ga iontů ... 5,4x10^{10} ions/cm^2
- dávka Ar iontů ... 4,5x10^{12} ions/cm^2

Ti vzorek, hloubka implantace 120 nm

- dávka Ga iontů ... 5,9x10^{10} ions/cm^2
- dávka Ar iontů ... 6,0x10^{12} ions/cm^2

Au vzorek, hloubka implantace 120 nm

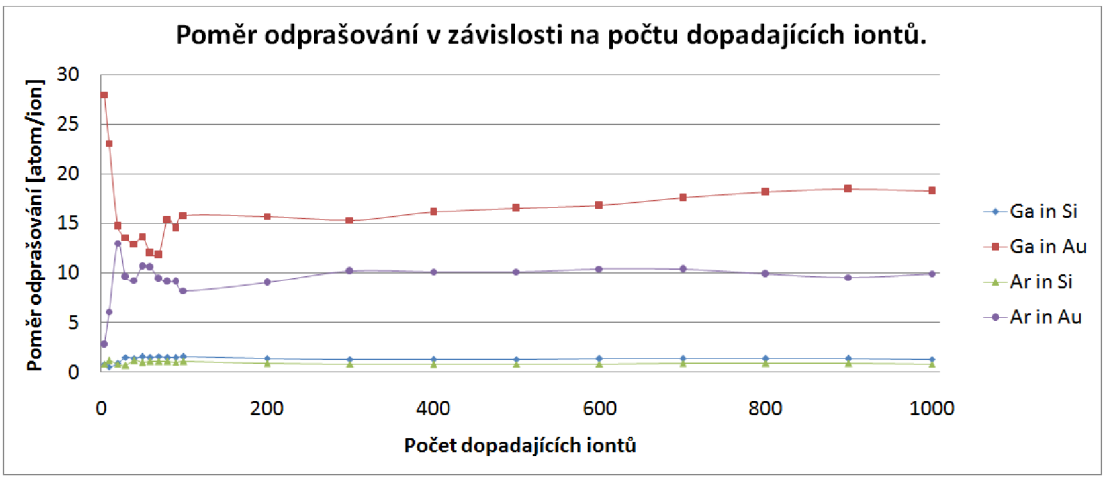
- dávka Ga iontů ... 7,3x10^{10} ions/cm^2
- dávka Ar iontů ... 6,9x10^{12} ions/cm^2

4.0.4. Odprašování

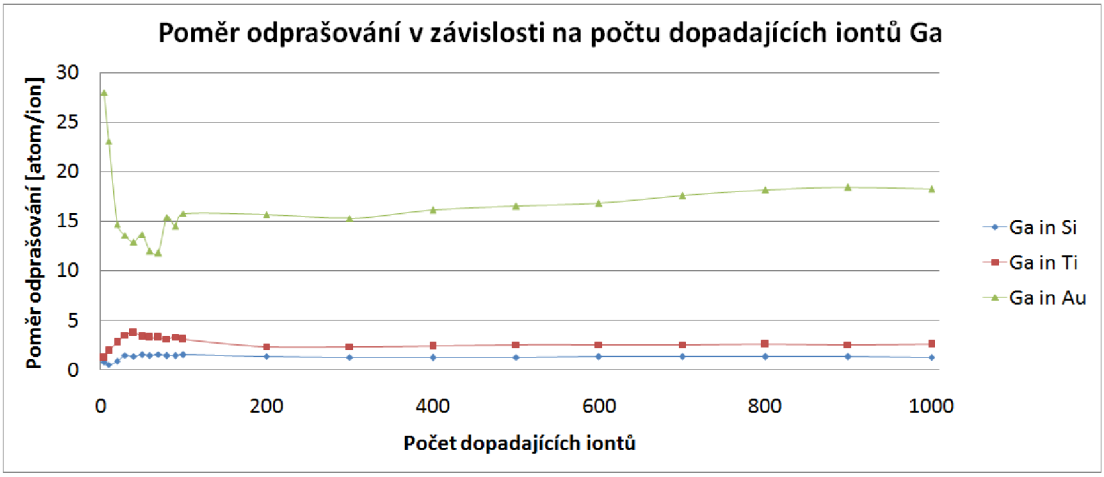
Odstraňování materiálu pomocí odprašování nezávisí pouze na typu materiálu vzorku, ale je ovlivňováno dalšími faktory jako je např. energie dopadajících iontů nebo úhel dopadu iontového svazku. Tato část je zaměřena na studium vlivu těchto faktorů na výsledný efekt odprašování substrátu.

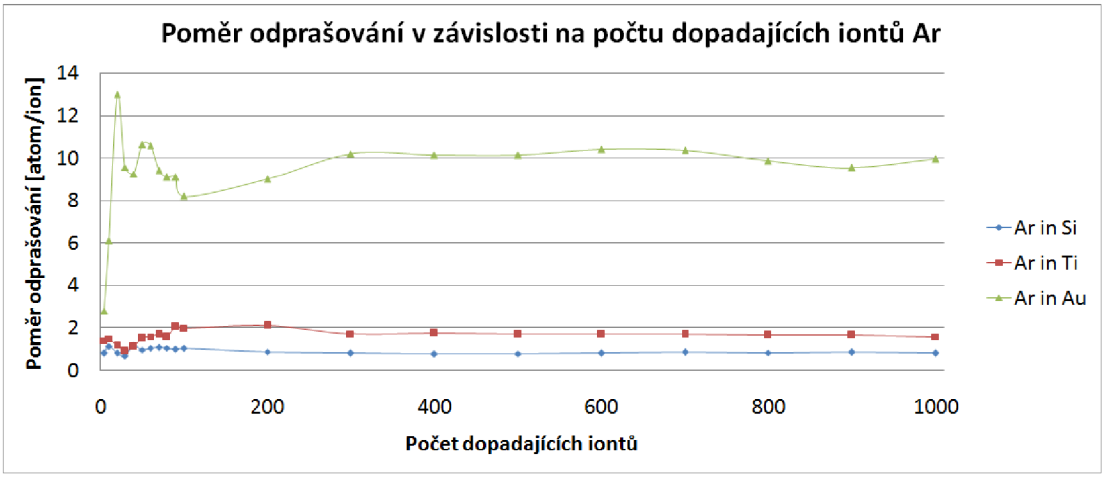
K tomuto účelu je opět použit program TRIM, který umožňuje vypočítat rozsah vlivu odprašování při použití širokého spektra energií dopadajících iontů. Výsledkem výpočtů je veličina nazvaná "poměr odprašování" (dále označovaná jako PO), která je definována jako počet atomů uvolněných ze vzorku na jeden dopadající iont. Jednotkou této veličiny je tedy "atom/ion". Tato veličina se často používá ke kvantifikaci efektu odprašování při různých operačních podmínkách.

Protože program TRIM je založen na statistickém algoritmu, který využívá metody Monte Carlo, může mít počet dopadajících iontů použitých v simulacích vliv na výsledek. V následujících grafech je znázorněn vliv počtu dopadajících atomů na výslednou hodnotu PO. V simulacích byly použity opět ionty Ga a Ar dopadající na vzorky Si, Ti a Au o tloušťce 150 nm. Energie dopadajících iontů měla ve všech případech hodnotu 90 keV. Není vhodné volit energie vyšší než 100 kev, protože nad tuto hranici začíná být dominantní efekt implantace. Úhel dopadu se během simulací neměnil. Ve všech případech dopadaly ionty kolmo na povrch vzorku.



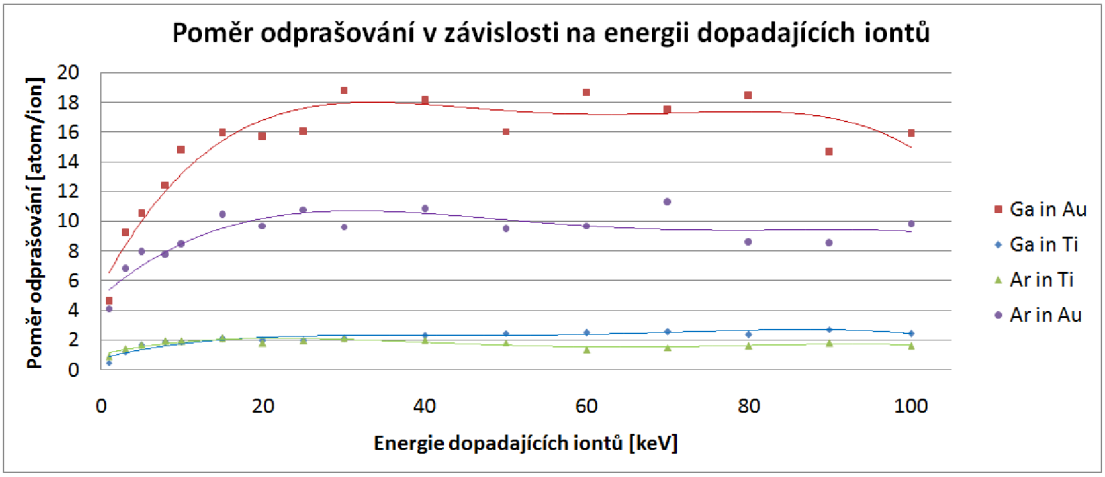
V tomto grafu jsou zachyceny rozdíly výsledných hodnot PO pro ionty Ga a Ar dopadající na stejné vzorky. Dopad Ga iontů na vzorek má za následek větší počet odprášených anotů než dopad Ar iontů. Z výsledků je rovněž patrné, že ke konvergenci ke správné hodnotě PO dochází pokud počet iontů překročí hranici 500. Tato hodnota může být brána jako mezní pro získání relativně přesných výsledků simulací, ale nejčastěji se používá hodnota 1000.

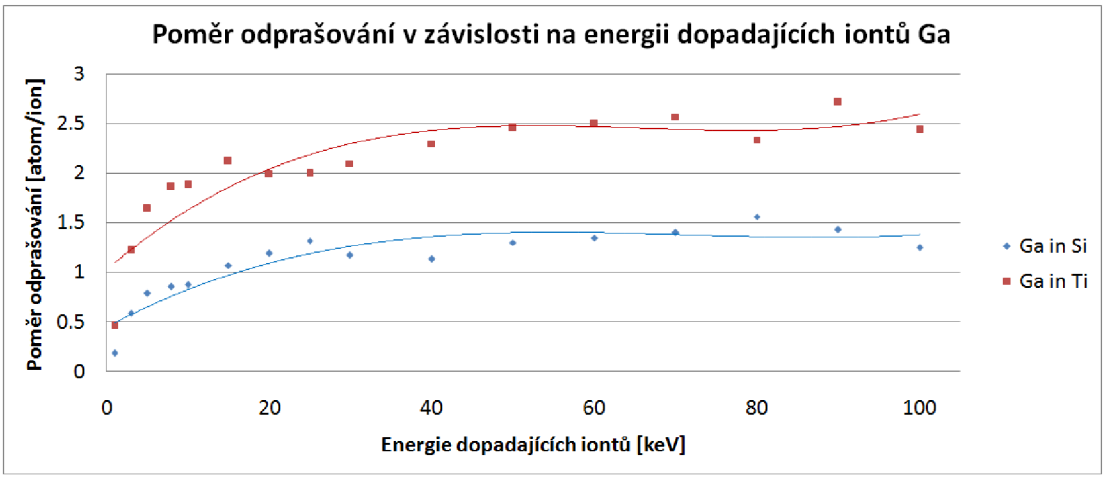


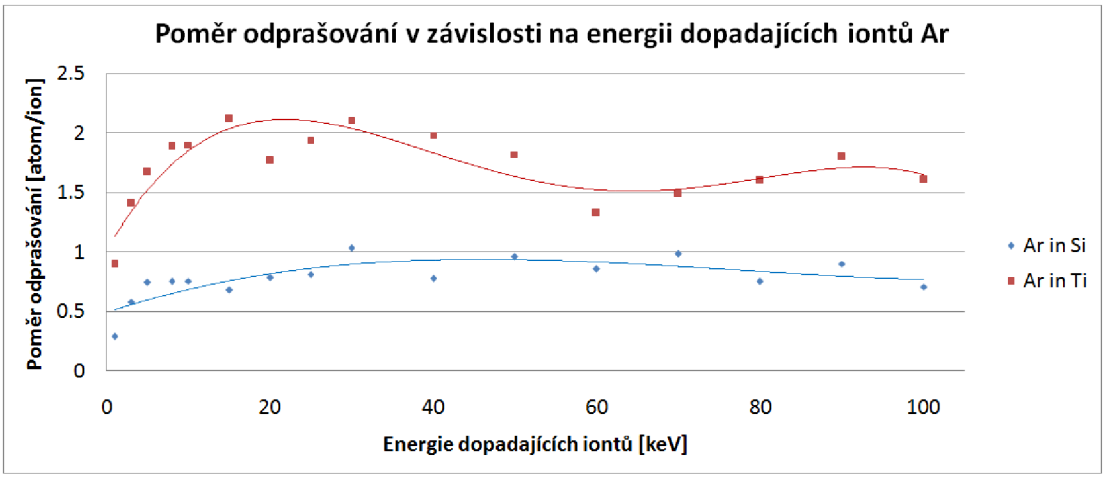


Na těchto grafech je zachycen vliv iontů o stejné energii dopadající na různé druhy substrátu na výslednou hodnotu PO. Z výsledků je zřejmé, že těžší materiály tvořící substrát vykazují větší počet odprášených atomů na dopadající iont. Díky jejich vyšší hustotě dochází k mnohem většímu počtu interakcí při povrchu substrátu.

Dalším faktorem ovlivňujícím míru odprašování je energie dopadajících iontů. Ionty dopadající na povrch vzorku musí mít dostatečnou energii k tomu, aby překonaly vazebnou energii mezi povrchovými atomy substrátu. Čím větší je energie dopadajících iontů, tím větší je počet iontově-atomárních interakcí uvnitř substrátu, než dojde k úplnému zastavení iontu. Při dalším zvyšování energie proniká iont tak hluboko do substrátu, že začne převažovat proces implantace a poměr odprášených atomů vůči dopadajícím iontům se již nemění. Výsledky simulací s měnícími se energiemi dopadajících iontů jsou znázorněny v následujících grafech.

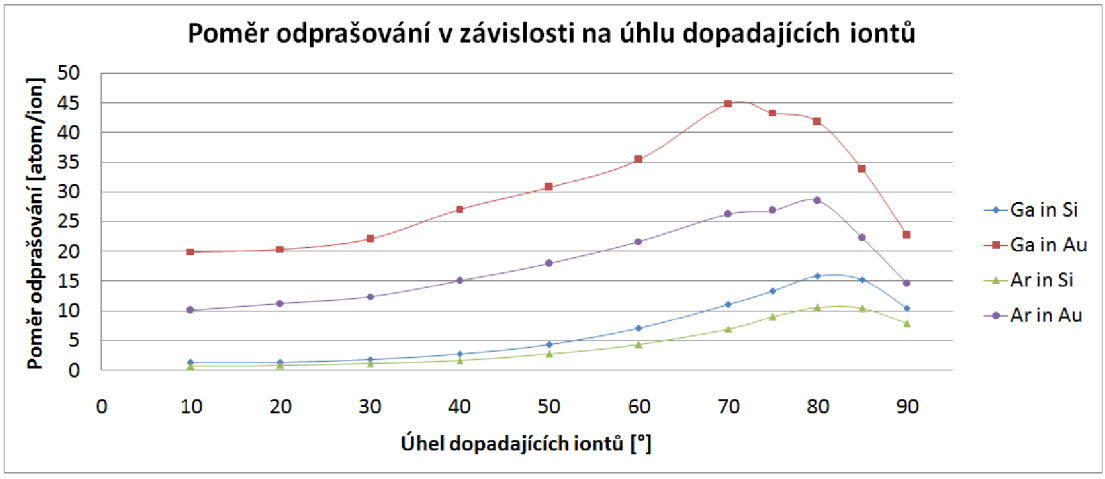

Poměr odprašování v závislosti na energii dopadajících iontů
Poměr odprašování [atom/ion]
Energie dopadajících iontů [keV]
Ga in Au
Ga in Ti
Ar in Ti
Ar in Au

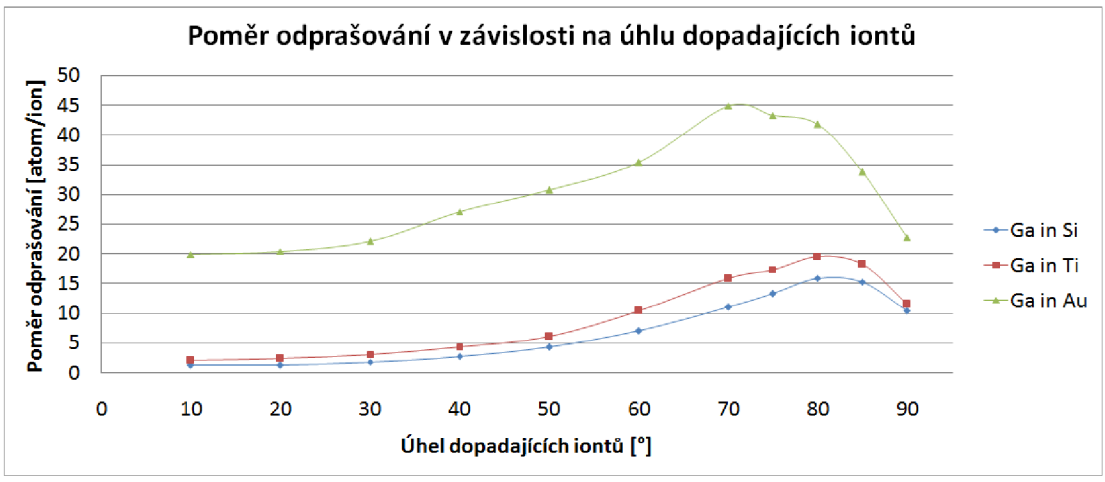

Poměr odprašování v závislosti na energii dopadajících iontů Ga
Poměr odprašování [atom/ion]
Energie dopadajících iontů [keV]
Ga in Si
Ga in Ti

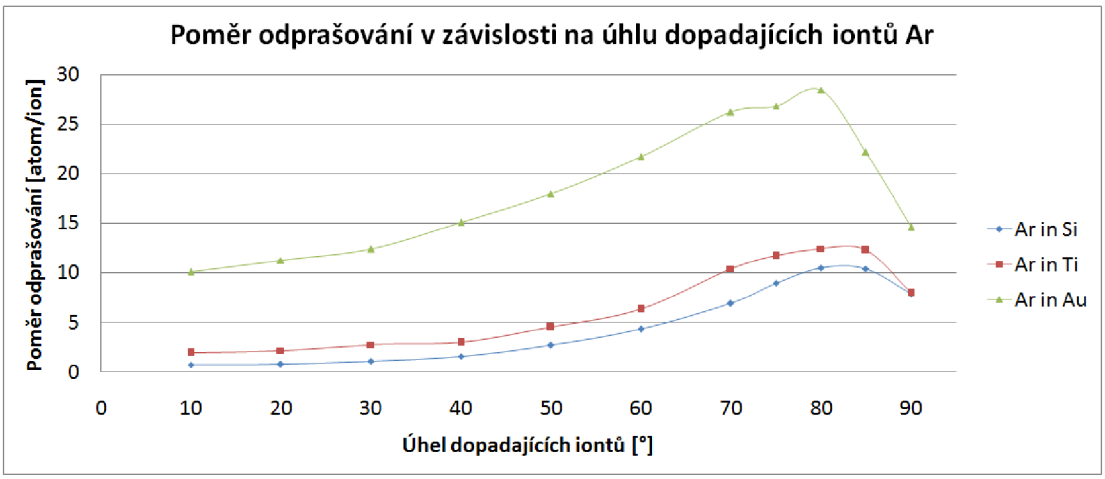

Poměr odprašování v závislosti na energii dopadajících iontů Ar
Poměr odprašování [atom/ion]
Energie dopadajících iontů [keV]
Ar in Si
Ar in Ti

Z předešlých grafů lze vypozorovat, že pro malé energie dopadajících iontů se hodnota PO s rostoucí energií výrazně zvyšuje. Dále je vidět, že po dosažení určité hranice se již hodnota PO s rostoucí energií dopadajících iontů nijak výrazně nezvyšuje. Z výsledků simulací je patrné, že nemá cenu zvyšovat energii nad hranici 100 keV, kde již nedochází k dalšímu nárůstu odprašovaných atomů substrátu.

Dalším faktorem, který nejvíce ovlivňuje výslednou hodnotu PO je úhel dopadu iontového svazku. Následující grafy ukazují výsledky simulací programem TRIM pro jednotlivé substráty při použití Ga a Ar iontového zdroje. Energie iontů použitá při simulacích je 40 keV.







Z těchto grafů je patrné, že s rostoucím úhlem roste i počet odprášených atomů při stejném počtu a energii dopadajících iontů, přičemž maximální hodnoty se pohybují okolo 80°. S rostoucím úhlem dopadu nad tuto hodnotu rapidně klesají i hodnoty PO, dokud není dosažen maximální možný úhel 90°, kde počet odprášených atomů klesá k nule.

Jak již bylo zmíněno dříve, množství odprášených atomů je nejvíce závislé na interakcích probíhajících u povrchu vzorku. S rostoucím úhlem se zvyšuje i počet interakcí probíhajících těsně pod povrchem vzorku a tím pádem se zvyšuje i počet atomů schopných opustit povrch substrátu. Jakmile je ale dosaženo maxima, počet takových atomů klesá, protože narůstá počet odražených iontů.

Z výsledků je také vidět, že i pro různé druhy substrátů a při použití různých typů dopadajících iontů, se poloha maxima nijak výrazně nemění. Vždy se pohybuje v rozmezí 70° - 80°. Mění se ovšem nárůst hodnot PO s rostoucím úhlem dopadu v jednotlivých substrátech. Při použití Ga a Ar iontů o energii 40 keV je nárůst hodnot PO v maximu u Si vzorku přibližně desetinásobně větší než při kolmém dopadu. U vzorku Au při použití stejných iontů je nárůst těchto hodnot přibližně dvojnásobný.

5. Závěr

Cílem diplomové práce byla rešeršní studie vlivu fokusovaných iontových svazků na substráty. Byla zde popsána metoda a aparatura pro vytváření iontových svazků, včetně výhod oproti jiným vysoko-energetickým svazkům. Dále byly popsány metody využívající jednotlivé aplikace fokusovaného iontového svazku jako je iontová implantace, odprašování a zobrazování. Popsány jsou i některé speciální aplikace fokusovaného iontového svazku jako je metoda FIBID, FIBAE a SIM.

Další část práce je zaměřena na simulace vlivu Ga a Ar iontů na různé typy substrátů (Si, Ti a Au). Cílem bylo zjistit přesné dávky iontů potřebné pro implantaci, přičemž je známa koncentrace v dané hloubce, v tomto případě 120 nm. Energie iontů, potřebné pro implantaci Ga a Ar iontů do takto definované hloubky, byly vypočítány pomocí programu SRIM. Dávky iontů byly vypočítány díky rozložení implantovaných iontů, které je výsledkem simulace v programu TRIM.

Pomocí programu TRIM se dále zjišťovaly faktory ovlivňující odprašování materiálu ze vzorku. Bylo zjištěno, že počet dopadajících iontů má vliv na konečný výsledek výpočtu pro zjištění "poměru odprašování", které vyjadřuje počet odprášených atomů na jeden dopadající iont. Z výsledků lze usoudit, že pokud chceme dosáhnout vyšší přesnosti, musíme použít více než 500 iontů.

Zkoumáním vlivu energie dopadajících iontů na změnu hodnoty PO bylo zjištěno, že čím větší energii iontů použijeme, tím větší bude výsledný počet odprášených atomů. Avšak při dosažení určité energie začne převládat iontová implantace a počet odprašovaných atomů již dále neroste. Ukázalo se, že nad 100 keV již nedochází k výrazným změnám hodnot PO.

Nejzásadnější vliv na počet odprašovaných atomů měla jednoznačně změna úhlu dopadu iontového svazku. Potvrdilo se, že největšího rozsahu odprašování se dosahuje okolo 80°. Změna úhlu také zásadně zvyšuje počet odprášených atomů na dopadající iont, v některých případech i několikanásobně.

Literatura

[1] Gierak, J.: Focused ion beam technology and ultimate applications. *Semicond. Sci. Technol.*, 24, 2009, 23 p.

[2] Levi-Setti, R., et al.: High resolution scanning-ion-microprobe study of graphite and its intercalation compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, vol. 54, 2615.

[3] Tseng, A., A.: Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. *J. Micromech. Microeng.*, 14, 2004, R15-R34.

[4] Tseng, A., A.: Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams. *small.*, 1, no. 10, 2005, 924-939.

[5] Utke, I., Hoffmann, P., Melngailis, J.: Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 26, no. 4, 2008, p. 1197-1276.

[6] Volkert, C., A., Minor, A., M.: Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS BULLETIN.*, 32, 2007, p. 389-399.

[7] ZIEGLER, J.F., BIERSACK, J.P. and ZIEGLER, M.D.: *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*. Maryland: Chester, 2008. 398 p. ISBN 978-0-9654207-1-6.

6. Seznam použitých zkratek a symbolů

FIB	focused ion beam
SEM	sacning electrom microscopy
LMIS	liquid metal ion source
SE	secondary elektrons
ISE	ion-induced secondary electrons
SIM	scanning ion microscopy
SIMS	secondary ion mass spectroscopy
FIBID	focused ion beam-induced deposition
FIBAE	focused ion beam-assisted etching
amu	atomic mass unit
SRIM	the Stopping and Range of Ions in Solids
TRIM	the Transport of Ions in Matter
A_r	atomová relativní hmotnost
ρ	hustota
PO	poměr odprašování