

Polymerní rezisty pro zápis elektronovým svazkem

Bc. Jaroslav Navrátil

Diplomová práce
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslav Navrátil**
Osobní číslo: **T20787**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Polymerní rezistory pro zápis elektronovým svazkem**

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše – příprava struktur elektronovým svazkem.
2. Výběr materiálů vhodných pro zápis elektronovým svazkem.
3. Příprava tenkých vrstev pro zápis elektronovým svazkem.
4. Zápis struktur elektronovým svazkem.
5. Charakterizace připravených struktur.
6. Vyhodnocení výsledků a diskuze.
7. Formulace závěru.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. A. A. Tseng, Kuan Chen, C. D. Chen and K. J. Ma, „Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development,“ in *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, vol. 26, no. 2, pp. 141-149, April 2003, doi: 10.1109/TEPM.2003.817714.
1. RAI-CHOUDHURY, P. Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication. London, UK: Institution of Electrical Engineers, c1997. IEE materials & devices series, 12A-12B. ISBN 0819423793.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Michal Urbánek, Ph.D.**
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2021**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 21. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na techniku elektronové litografie a přípravu mikrostruktur v komerčně dostupných materiálech Sigma Aldrich fotorezist a KMPR 1010 pomocí expozice elektronovým svazkem. Pozornost je věnována procesu vyvolání a nastavení elektronového svazku. Vyhodnocení mikrostruktur probíhá za pomoci optického mikroskopu, mechanického profilometru a skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Klíčová slova: Elektronová litografie, polymerní rezist, proces vyvolání, optická mikroskopie, mechanická profilometrie, Sigma Aldrich fotorezist, KMPR 1010

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the technique of electron lithography and the preparation of microstructures in commercially available material Sigma Aldrich photoresist and KMPR 1010 photoresist using electron beam exposure. Attention is paid to the process of resist development and electron beam setting. The microstructures are evaluated using an optical microscope, a mechanical profilometer and a scanning electron microscope (SEM).

Keywords: Electron beam lithography, polymer resist, process of resist development, optical microscopy, mechanical profilometry, Sigma Aldrich photoresist, KMPR 1010

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Mgr. Michalu Urbánkovi, Ph.D. Díky jeho odbornosti v oblasti elektronové litografie jsem nabyt nových vědomostí, co se týče práce s elektronovým litografem a procesů spjatých s přípravou vrstev polymerních rezistů a vlivů ovlivňujících zápis elektronovým svazkem.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE (EBL)	12
1.1 INTERAKCE PEVNÝCH LÁTEK S ELEKTRONOVÝM SVAZKEM.....	12
1.1.1 Dopředně odražené elektrony (angl. forward scattered electrons).....	13
1.1.2 Zpětně odražené elektrony (angl. back scattered electrons)	14
1.1.3 Sekundární elektrony	14
1.1.4 Efekt blízkosti (angl. proximity effect).....	14
1.2 EXPOZIČNÍ DÁVKA	15
1.3 ROZLIŠENÍ	16
2 STAVBA ELEKTRONOVÉHO LITOGRAFU (JEDNOSVAZKOVÉ SYSTÉMY)	17
2.1 ELEKTRONOVÁ TRYSKA (ANGL. ELECTRON GUN).....	17
2.1.1 Gaussovský elektronový svazek	18
2.1.2 Tvarovaný elektronový svazek	19
2.1.3 Rastrové a vektorové skenování.....	20
2.2 ZAŘÍZENÍ PRO VYCHYLOVÁNÍ A KOREKCI ELEKTRONOVÉHO SVAZKU	20
2.2.1 Elektronové čočky	20
2.2.2 Deflektor elektronového svazku	21
2.2.3 Zatemňující a omezující clony	21
2.2.4 Stigmátory	22
2.3 DALŠÍ SOUČÁSTI ELEKTRONOVÉHO LITOGRAFU	22
2.3.1 Pohyblivý stůl a vakuová komora	22
2.3.2 Detektor sekundární elektronů (SE) - Everhart-Thornley electron detector	22
2.3.3 Detektor zpětně odražených elektronů.....	23
3 KŘEMÍKOVÝ SUBSTRÁT	24
3.1 VÝROBA KŘEMÍKOVÝCH DESEK (WAFERŮ).....	24
3.2 ČISTĚNÍ KŘEMÍKOVÉHO SUBSTRÁTU OD KONTAMINANTŮ POMOCÍ VODNÝCH ROZTOKŮ.....	24
3.3 OPLACH A UCHOVÁVÁNÍ KŘEMÍKOVÉHO SUBSTRÁTU.....	25
4 FOTOLITOGRAFIE	26
4.1 PRINCIP FOTOLITOGRAFIE.....	26
4.2 KOMPONENTY V OPTICKÉHO LITOGRAFU	26
4.2.1 Zdroj světla.....	27
4.2.2 Iluminátor	28
4.2.3 Fotomaska	28
4.2.4 Čočka pro zápis	29

5	POLYMERNÍ REZISTY PRO LITOGRAFIÍ.....	30
5.1	ROZDĚLENÍ POLYMERNÍCH REZISTŮ	30
5.1.1	Pozitivní polymerní rezisty	30
5.1.2	Negativní polymerní rezisty	30
5.2	ROTAČNÍ NANÁŠENÍ POLYMERNÍCH REZISTŮ (<i>ANGL. SPIN-COATING</i>).....	31
5.3	KONKRÉTNÍ POLYMERNÍ REZISTY PRO LITOGRAFICKÉ METODY.....	32
5.3.1	PMMA.....	32
5.3.2	Polymerní fotorezist SU-8.....	33
5.4.1	Sigma Aldrich fotorezist	35
5.4.2	Fotorezist KMPR 1000	35
5.5	PROCESNÍ ÚPRAVY VRSTEV POLYMERNÍCH REZISTŮ.....	35
5.5.1	Softbake/Prebake.....	35
5.5.2	Post-exposure bake (PEB).....	36
5.5.3	Hardbake	36
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	37
6	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSLUŠENSTVÍ	38
6.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	38
6.2	POUŽITÉ PŘÍSLUŠENSTVÍ.....	38
7	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	39
8	ZÁPIS ELEKTRONOVÝM SVAZKEM DO VYBRANÝCH POLYMERNÍCH REZISTŮ.....	41
9	PŘÍPRAVA KŘEMÍKOVÉHO SUBSTRÁTU	42
9.1	ŘEZÁNÍ SUBSTRÁTOVÉ KŘEMÍKOVÉ DESKY	43
9.2	ČIŠTĚNÍ KŘEMÍKOVÝCH DESTIČEK SUBSTRÁTU	44
10	NEGATIVNÍ FOTOREZIST SIGMA ALDRICH	45
10.1	PŘÍPRAVA FOTOREZISTU SIGMA ALDRICH.....	45
10.2	VLIV NASTAVENÍ RPM NA VÝSLEDNOU TLOUŠŤKU POLYMERNÍ VRSTVY U ZVOLENÝCH ROZTOKŮ NEGATIVNÍHO FOTOREZISTU SIGMA ALDRICH.....	45
10.2.1	Krok softbake u fotorezistu Sigma Aldrich	45
10.2.2	Měření tloušťky polymerní vrstvy na křemíkovém substrátu pro negativní fotorezist Sigma Aldrich	46
10.3	DEFEKTY V NANASENÉ POLYMERNÍ VRSTVĚ U VZORKŮ SIGMA ALDRICH.....	47
10.4	ODHAD MINIMÁLNÍ POTŘEBNÉ EXPOZIČNÍ DÁVKY PRO NEGATIVNÍ FOTOREZIST SIGMA ALDRICH.....	49
10.5	VLIV PŘÍRODNÍHO A UMĚLÉHO SVĚTLA NA FOTOREZIST SIGMA ALDRICH.....	49
10.6	VLIV KROKU SOFTBAKE NA PROCES VYVOLÁNÍ U SIGMA ALDRICH.....	50
10.7	VLIV ZDROJŮ PŘÍRODNÍHO A UMĚLÉHO SVĚTLA NA SÍŤOVÁNÍ.....	52
10.8.1	Čištění reziduí u citlivostních testů ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM pomocí Sigma Aldrich Remover	57

10.8.2	Čištění citlivostního testu ve fotorezistu Sigma Aldrich pomocí kyslíkové plazmy	60
11	NEGATIVNÍ FOTOREZIST KMPR 1010.....	62
11.1	PŘÍPRAVA ROZTOKŮ NEGATIVNÍHO FOTOREZISTU KMPR 1010.....	62
11.2	PŘÍPRAVA ROZTOKU VÝVOJKY TMAH A PROCES VYVOLÁNÍ	64
11.3	CITLIVOSTNÍ TESTY PRO FOTOREZIST KMPR 1010	64
11.4	ZKOUMÁNÍ VLIVU ZAOSTŘENÍ PŘI ZMĚNĚ VZDÁLENOSTI (Z) A KONSTATNÍ PRACOVNÍ VZDÁLENOSTÍ (WD&Z) U ČTVERCOVÉ STRUKTURY FOTOREZISTU KMPR 1010.....	66
11.5	VLIV VZDÁLENOSTI Z A PRACOVNÍ VZDÁLENOSTI WD&Z PŘI MANUÁLNÍM ZAOSTŘENÍ	67
12	VYTVAŘENÍ MIKROSTRUKTUR VE FOTOREZISTU KMPR 1010	69
12.1	SLOUPCOVÉ STRUKTURY	69
12.2	KANÁLKOVÉ STRUKTURY	73
13	DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	75
13.1	ČIŠTĚNÍ KŘEMÍKOVÉHO SUBSTRÁTU.....	75
13.2	FOTOREZIST SIGMA ALDRICH	75
13.2.1	Čištění reziduí vzniklých po vyvolání u fotorezistu Sigma Aldrich.....	75
13.3	FOTOREZIST KMPR 1010	76
13.4	OPTIMALIZACE NASTAVENÍ ELEKTRONOVÉHO SVAZKU PRO ZÁPIS MIKROSTRUKTUR V KMPR	76
13.5	SLOUPCOVÉ A KANÁLKOVÉ STRUKTURY V KMPR 1010.....	76
	ZÁVĚR	78
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	79
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	84
	SEZNAM OBRÁZKŮ	85
	SEZNAM TABULEK.....	88

ÚVOD

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu struktur v polymerních rezistech pomocí elektronové litografie pro materiály, které jsou užívány i jinými litografickými technikami jako je fotolitografie nebo UV litografie. Elektronová litografie je metoda, která je využívána pro přípravu mikro a nanostruktur s vysokým rozlišením v řádu několika nanometrů. Princip této metody spočívá v interakci polymerního rezistu naneseném na substrátu s elektronovým svazkem o určitém urychlovacím napětí. Proud elektronů způsobuje elastické a neelastické kolize elektronů s rezistem, kdy dochází k přenosu energie do dané látky. Touto interakcí vzniká latentní obraz, který je za pomoci vhodné vývojky vyvolán. Po procesu vyvolání vznikne požadovaná struktura, která má aplikaci ve výrobě fotomasek nebo při výrobě elektronických součástek jako jsou procesory nebo ultra citlivé senzory. [1] [2]

Litografické metody (EBL a fotolitografie) mají společný mechanismus, kdy dochází k oslabení nebo zesíťování polymerních vazeb určitého rezistu pomocí depozice energie elektronovým svazkem do rezistu. Z tohoto důvodu je možné využít například metody elektronové litografie pro polymerní rezisty, které se původně využívají pro jiné litografické metody jako je UV litografie nebo fotolitografie. Výsledky tohoto pokusu nejsou v novodobé literatuře nijak významně řešeny, a proto je potřeba se na tuto problematiku zaměřit.

Příkladem takového materiálu je negativní fotorezist, který je znám pod obchodním názvem SU-8. Po expozici elektronovým svazkem a následnou aplikací vývojky můžeme získat mikrometrové sloupcové struktury (angl. pillars), které mají důležitou funkci při výrobě elektrotechniky. S precizností elektronového svazku je teoreticky možné získat struktury blížící se nano rozměrům. Nejvíce využívaným polymerním rezistem v elektronové litografii, u kterého je možné získat struktury o jednotkách nanometrů, je rezist PMMA. Nicméně fotorezist SU-8 má mnohem vyšší citlivost, zvýšenou chemickou a mechanickou odolnost než výše zmíněný PMMA, a proto je důležité hledat alternativy tohoto polymerního rezistu. [3] [4]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE (EBL)

Elektronová litografie vznikla v šedesátých letech 20. století, kdy se objevila vysoká poptávka po vytváření velmi malých a přesných struktur a s tím spojená potřeba zmenšovat elektronické součástky jako jsou integrované obvody, čipy a miniaturní senzory. První elektronové litografy vznikly konverzí elektronových mikroskopů (SEM). [5]

Principem elektronové litografie je vytváření struktur v rozsahu stovek mikrometrů až po jednotky nanometrů. Metoda funguje na základě přenosu požadovaného vzoru na povrch substrátu, kde se nachází tenká organická polymerní vrstva, která je citlivá na dopadající svazek elektronů. Přesnost expozice závisí na přesném zaostření a vychylování elektronového svazku pomocí silných elektromagnetických polí. Dalším krokem je samotné vyvolání výsledné struktury nebo nanesení tenkých vrstev kovu po procesu vyvolání, které je stěžejní pro vytváření architektury integrovaných obvodů. [6]

Přestože se elektronová litografie nevyužívá na rozdíl od fotolitografie pro velkoobjemovou výrobu integrovaných obvodů, je nezbytnou technikou pro výrobu masek, které jsou používány pro fotolitografickou výrobu. Dalším využitím elektronové litografie je výroba speciálních obvodů nebo senzorů s vysokým rozlišením a u prototypů zařízení. [7]

Hlavními výhodami elektronové litografie je vysoké rozlišení požadované struktury na rozdíl od optické litografie, kde tato metoda má při sériové výrobě vyšší vadovost než elektronová litografie. Nevýhodami elektronové litografie je malé množství produkovaných struktur a vysoké pořizovací náklady litografického zařízení. [7]

1.1 Interakce pevných látek s elektronovým svazkem

Princip této metody spočívá v netermické interakci svazku elektronů s citlivou vrstvou pevné látky. Dochází k elastickým a neelastickým interakcím elektronů s molekulami neboli přenosu energie z elektronového svazku do vrstvy dané pevné látky. Nejčastěji používanými látkami jsou tzv. polymerní rezisty, které reagují na urychlený elektronový svazek dvěma způsoby. V prvním případě může dojít k zesíťování polymerního rezistu v místě expozice, a to má za následek zlepšení chemické odolnosti vůči rozpouštědlům. Tyto polymerní rezisty se označují jako negativní. Druhým typem jsou polymerní rezisty pozitivní, kde při vystavení pozitivního rezistu elektronovému svazku dochází k oslabení polymerních vazeb a tato místa jsou tedy více rozpustná v rozpouštědlu. Rozpouštědla

určená k tomuto použití se nazývají vývojky a mohou být ředěny v různých poměrech s jinými rozpouštědly. [8] [9]

1.1.1 Dopředně odražené elektrony (angl. forward scattered electrons)

Elektrony dopadající na pevnou látku interagují s elektrony obsaženými v elektronovém obalu exponované pevné látky. Dochází k interakcím elektronů ve svazku a elektronů látky, které mají za následek vychylování dopadajících elektronů o malý úhel. Tento jev je pozorován jako rozšiřování expozice od povrchu materiálu směrem k substrátu. Ovlivňují tedy rozlišení výsledné struktury jen nepatrně, ale u velmi malých struktur je tento efekt velmi znatelný. S rostoucím urychlovacím napětím elektronového svazku je možné tento jev minimalizovat. [10] [11]

Dopředný rozptyl elektronů kolmo dopadajícího svazku je potřebné znát a je popsán hustotou absorbované energie v daném materiálu jako funkce penetrační hloubky. Dolet dopředně odražených elektronů je popsán tzv. Grünovým doletem, který je popsán tímto empirickým vztahem [12]:

$$R_g = \frac{0,046E_0^{1,75}}{s} [\mu m]$$

R_g – Grünův dolet [μm]

s – hustota materiálu [$g \cdot cm^{-3}$]

E_0 – primární energie elektronů [keV]

Vztah popisující hustotu absorbované energie jako funkci penetrační hloubky vypadá následovně [12]:

$$E_a = \frac{Q \cdot E_0}{e \cdot R_g} \lambda(f) [eV \cdot cm^{-3}]$$

Q – expoziční dávka [$C \cdot cm^{-2}$]

E_0 – primární energie elektronů [keV]

e – elementární náboj elektronu

R_g – Grünův dolet [cm]

$\lambda(f)$ – funkce hloubka/dávka vyjádřená pomocí normalizovaného průniku
 $f = z/R_g$ v polynomické formě

1.1.2 Zpětně odražené elektrony (angl. back scattered electrons)

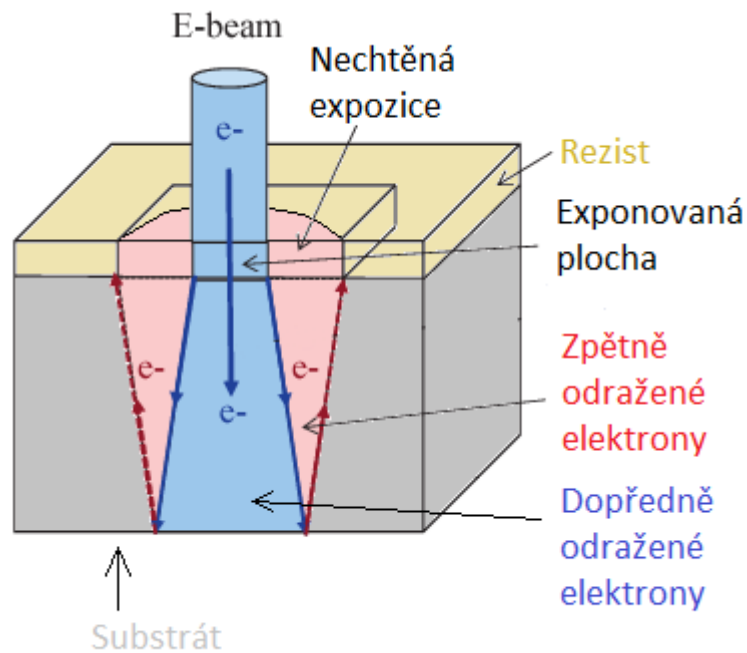
Zpětně odražené elektrony na rozdíl od dopředně odražených elektronů interagují přímo s jádrem pevné látky, a proto je jejich úhel odrazu mnohem vyšší. Právě tato interakce má největší vliv na rozšiřování původního zamýšleného vzoru, tedy na depozici energie elektronového svazku mimo požadovanou strukturu. Při této interakci původní dopadající elektrony neztrácí velké množství energie a mechanismus tohoto procesu se tudíž velmi podobá elastické srážce. Zpětně odražené elektrony po interakci s jádrem atomů substrátu se kvůli vysokému úhlu odrazu vrací směrem k povrchu exponované látky a rozšiřují tak původně zamýšlenou expozici. Tyto zpětně odražené elektrony mohou být zachyceny pomocí detektoru. S rostoucím urychlovacím napětím elektronového svazku a atomovým číslem látky dochází k zvyšování účinku zpětně odražených elektronů. Například při zápisu s urychlovacím napětím svazku 100 kV na křemíkový substrát se z původního množství dopadajících elektronů (angl. incident electrons) přibližně 11 % zpětně odrazí. [13] [14]

1.1.3 Sekundární elektrony

Sekundární elektrony jsou generovány v horních vrstvách při průchodu exponovanou pevnou látkou. Sekundární elektron je výsledkem interakce s elektronovým obalem atomu látky vzorku. Jejich energie je v jednotkách eV (<50 eV) a proto pochází z hloubky několika nanometrů. Elektrony s takto nízkou energií nemají velký dolet (několik nm) a jejich efekt na výsledné rozlišení struktury se většinou zanedbává. V elektronovém mikroskopu jsou sekundární elektrony zachycovány detektorem pro zobrazení topografie povrchu. [15]

1.1.4 Efekt blízkosti (angl. proximity effect)

Pokud požadovaný vzor struktury dosahuje velikostí menších než 1 μm , tak je možné pozorovat tzv. proximity effect. Právě dopředně a zpětně odražené elektrony mají za následek, že distribuce energie v pevném vzorku je Gaussovského rozdělení. V případě elektronové litografie se tento problém zvětšuje, kdy dané elektrony se nezastaví pouze ve svrchní vrstvě rezistu, ale putují až do spodní vrstvy substrátu, kde jsou odraženy zpět do vrstvy rezistu a dochází k nechtěné expozici polymeru, a tak ke zkreslení rozlišení původně zamýšleného vzoru. [13] [16] [17]



Obrázek 1 Vliv dopředných a zpětně odražených elektronů na výsledný tvar [17]

1.2 Expoziční dávka

Pro každý polymerní rezist a jeho tloušťku je potřeba znát přesnou expoziční dávku, kdy dojde k úplnému zesíťování (negativní rezist) nebo naopak úplnému oslabení chemických vazeb (rezist pozitivní). Tyto expoziční dávky je možné nalézt v technických listech komerčních polymerů. Protože elektronový litograf není schopen rychle měnit proud ve svazku, tak jediným měnitelným parametrem je čas, kdy svazek o určitém proudu setrvává v místě expozice podle nastaveného parametru času v bodě. Obvyklý čas v bodě bývá nastaven v jednotkách až desítkách μs . Vztah popisující realizaci potřebné dávky vypadá takto [18]:

$$Q = I_{sv} \cdot \tau [\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}]$$

I_{sv} – proudová hustota ve svazku [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]

τ – čas v bodě [μs]

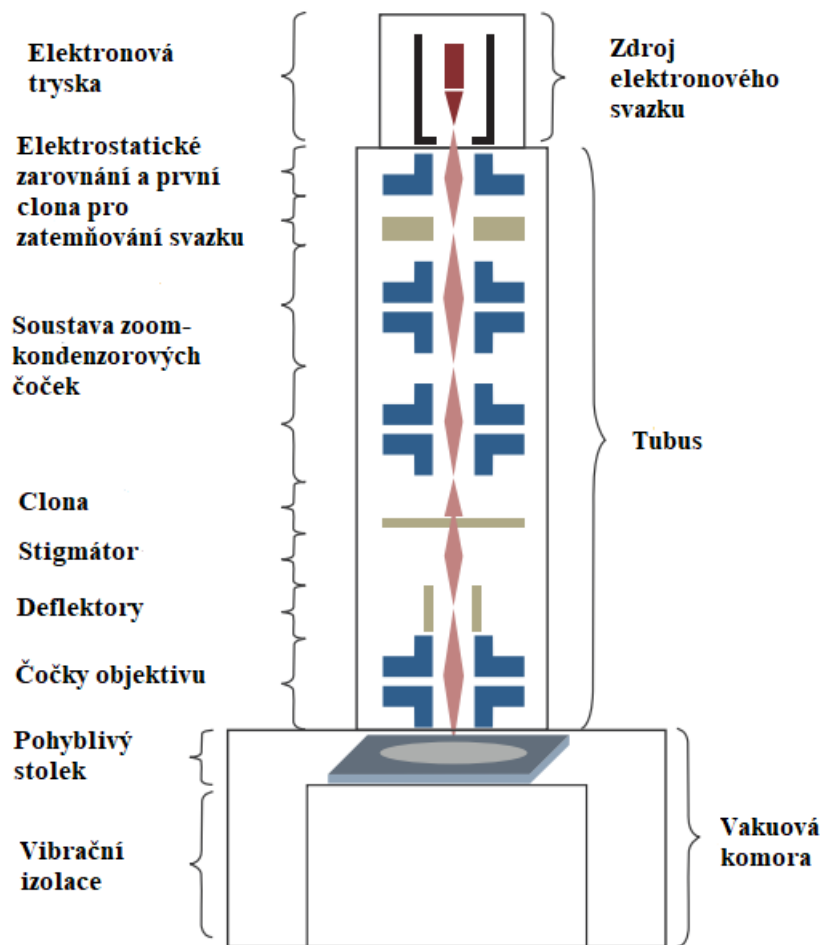
1.3 Rozlišení

Rozlišení je jedním z nejdůležitějších aspektů litografických metod. Konvenční litografické metody jako je UV-litografie nebo fotolitografie dosahují nejmenších velikostí struktur ve stovkách nanometrů, protože jsou limitovány difrakčními jevy. Použitím různých technik pro vylepšení rozlišení je možné dosáhnout menších struktur, ale pouze do určité míry.

Kvůli těmto limitacím konvenčních technik je potřeba se zaměřit na jiné litografické metody jako je elektronová litografie. Konečné rozlišení litografie není dáno rozlišením elektroných optických systémů, které se mohou blížit velikostem 0,1 nm, ale rozlišením rezistu a následným procesem zpracování. [6] [19]

2 STAVBA ELEKTRONOVÉHO LITOGRAFU (JEDNOSVAZKOVÉ SYSTÉMY)

Elektronový litograf je zařízení umožňující zápis struktur pomocí elektronového svazku do vybraného materiálu. První vzniklé elektronové litografy byly původně skenovacími elektronovými mikroskopy, které byly za pomoci vhodných úprav modifikovány, tak aby mohly provést zápis elektronovým svazkem do zvoleného materiálu. [20]



Obrázek 2 Obecná sestava elektronového litografu

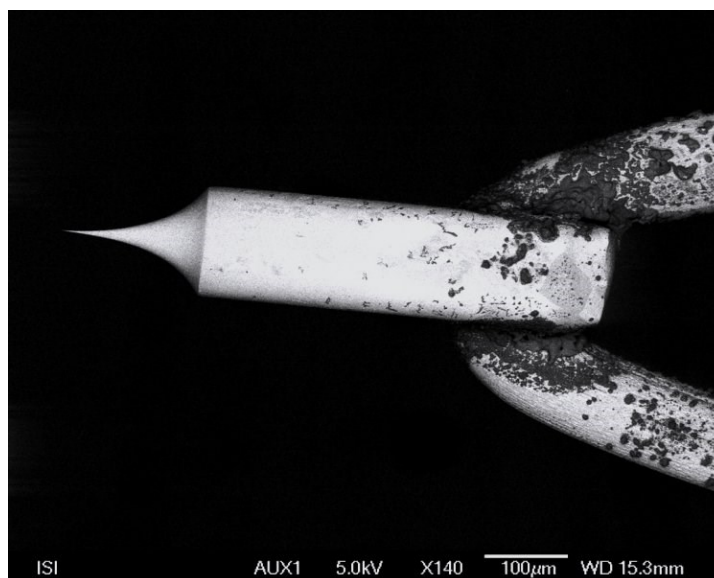
2.1 Elektronová tryska (*angl.* electron gun)

První částí elektronového litografu je tzv. elektronová tryska. Součástí elektronové trysky je katoda z materiálů, které dokážou vydržet vysoké teploty a nedochází k velkému odpařování daného materiálu. Nejčastěji se můžeme setkat s wolframovou nebo lanthan hexaboridovou katodou a u novějších typů zařízení i oxidem wolframu se zirkonem. Jejím účelem je

generování elektronového svazku. Tvar elektronového svazku může být Gaussovský nebo tvarovaný. [20] [21]

Tabulka 1 Charakteristiky různých zdrojů elektronového svazku [22]

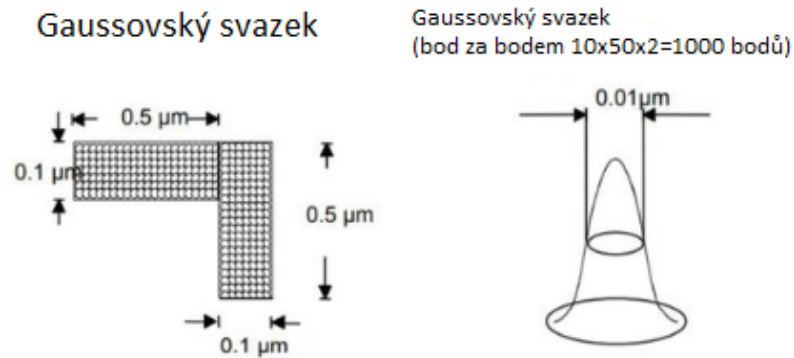
Typ zdroje	Materiál	Jas [A/cm ² rad]	Velikost zdroje	Rozptyl energie [eV]	Vakuum [Pa]	Teplota emitoru [K]
Wolfram termoionický	W	$\sim 10^5$	$\sim 25 \mu\text{m}$	2-3	10^{-4}	~ 3000
LaB ₆ termoionický	LaB ₆	$\sim 10^6$	$\sim 10 \mu\text{m}$	2-3	10^{-6}	$\sim 2000-3000$
Emise vybuzená tepelným polem	Zr/O/W	$\sim 10^8$	$\sim 20 \text{nm}$	0,90	10^{-7}	~ 1800
Emise studeného pole	W	$\sim 10^9$	5 nm	0,22	10^{-8}	Teplota prostředí



Obrázek 3 Katoda používaná v elektronovém mikroskopu [23]

2.1.1 Gaussovský elektronový svazek

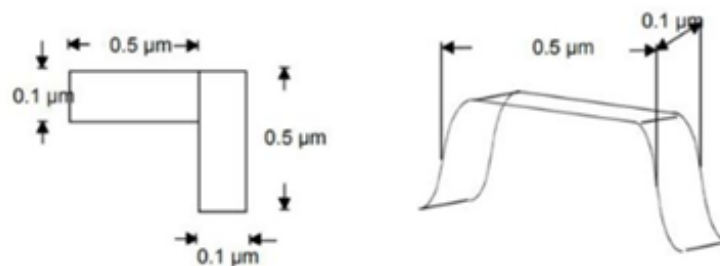
V počátcích elektronové litografie dominovalo užívání Gaussovského elektronového svazku. Jedná se o svazek kruhového typu, kdy elektronová tryska je schopna generovat svazek o velikosti několika nanometrů. Hustota energie elektronového svazku má Gaussovské rozložení, to znamená, že největší hustota energie je uprostřed svazku a směrem k okraji tohoto kruhového svazku výrazně klesá. To má za následek snížení rozlišení výsledného vzoru v okrajích a potřebu překrývat přejezd tohoto svazku přes sebe, aby došlo k dostatečné depozici dávky do polymerního rezistu. [24]



Obrázek 4 Tvar Gaussovského svazku a jeho způsob expozice [25]

2.1.2 Tvarovaný elektronový svazek

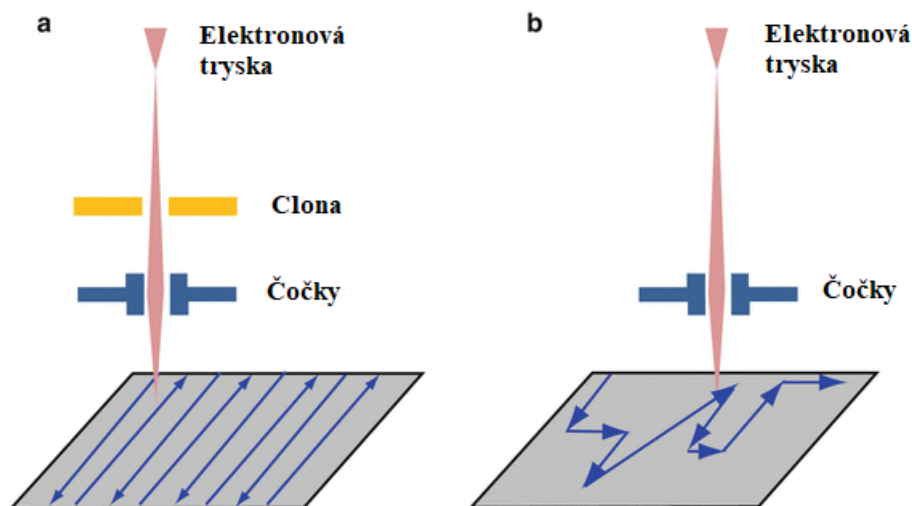
Druhým typem je tvarovaný elektronový svazek. Tvarovaný svazek nabývá obdélníkového tvaru s pravouhlými rohy kvůli přítomným kovovým clonám. Původní Gaussovský elektronový svazek, který obvykle nabývá několika nanometrů v průměru, je rozšířen pomocí soustav elektrických a magnetických čoček. Soustava clon pak umožňuje vytváření vzorů s ostrými a pravouhlými úhly a hustota energie svazku na rozdíl od Gaussovského na okrajích vzoru neklesá, protože není typického Gaussovského rozdělení. U tohoto typu svazku se očekává, že bude dominovat v budoucí výrobě, protože umožňuje přesnou expozici rezistu s homogenní hustotou energie a tím dochází k výraznému zlepšení rozlišení výsledného vzoru. [26]



Obrázek 5 Vzhled tvarovaného svazku a způsob expozice [25]

2.1.3 Rastrové a vektorové skenování

Samotný skenovací zápis elektronovým svazkem může být proveden dvěma způsoby. Prvním typem je rastrové skenování. Rastrový sken probíhá po celé ploše vzorku a je pomocí clony zatemněn. Pokud rastrový sken najede na místo chtěné expozice, dojde k odtemnění clony a elektronový svazek dopadá na vzorek. Tento typ skenování se nachází u levnějších a starších přístrojů. Hlavní nevýhoda rastrového skenu spočívá v tom, že u tohoto typu skenu není možné využít tvarovaného elektronového svazku. Novější skenovací přístroje pracují na principu vektorového skenování. Vektorový sken přejíždí pouze místa určená pro expozici a eliminuje, tak potřebu přejezdu po celé ploše vzorku. [24]



Obrázek 6 (a) Průběh rastrového skenu; (b) Průběh vektorového skenu [6]

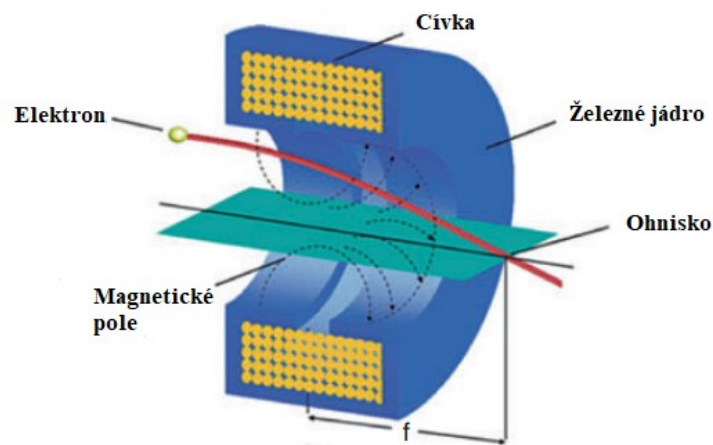
2.2 Zařízení pro vychylování a korekci elektronového svazku

Aby měl elektronový svazek požadované vlastnosti a minimální odchylku požadovaného místa expozice, využívá se celé soustavy elektromagnetických, elektrostatických a mechanických komponentů. Jejich úkolem je potlačování astigmatických jevů, pohyb svazku po ploše materiálu, zatemňování svazku, vizualizace povrchu vzorku.

2.2.1 Elektronové čočky

Elektronové čočky slouží k vychylování svazku elektronů pomocí soustav cívek, které působí na svazek elektronů magnetickým polem. Tato metoda je analogicky podobná klasické soustavě optických systémů, které slouží k zaostření. Elektronový svazek je možno

ovlivnit dvěma způsoby. Prvním výše zmíněným způsobem je působení magnetického pole na elektronový svazek elektronů nebo pomocí externího elektrického pole. Magnetické čočky jsou více preferovány, protože nezpůsobují velké aberace na rozdíl elektrostatických čoček. [22] [27]



Obrázek 7 Průřez magnetické elektronové čočky [22]

2.2.2 Deflektor elektronového svazku

Aby bylo možné posouvat elektronový svazek po povrchu vzorku je důležité, aby vychýlení elektronového svazku bylo dobře předvídatelné, a to hlavně v případě vytváření ultra malých struktur. Tento proces musí být lineární s minimální degradací velikosti bodu elektronového svazku a bez hystereze. Principiálně jsou tyto deflektory velmi podobné elektronovým čočkám, jelikož se využívá opět elektrostatického pole nebo magnetického pole k vychylování neboli pohybu svazku po povrchu vzorku. Magnetické deflektory jsou více preferovány z důvodu většího zkreslení elektronového svazku u elektrostatických deflektorů. [22]

2.2.3 Zatemňující a omezující clony

Existuje několik typů clon, které jsou součástí skenovacích zařízení. Prvním typem je clona zatemňující a jejím úkolem je vychylování paprsku od otvoru apertury v čase, kdy svazek elektronů nemá dopadat na vzorek. Omezující clony nastavují konvergenční úhel svazku což, je úhel mezi trajektorií svazku a normálou k povrchu vzorku. Tato sada omezujících clon má řídit vliv aberací čoček a rozlišení. Při použití omezujících clon dochází k omezení proudu ve svazku. [22]

2.2.4 Stigmátory

Při generování elektronového svazku dochází k nedokonalostem, které mají za následek jev zvaný astigmatismus. Pro potlačení jevu astigmatismu slouží tzv. stigmátory. Stigmátory jsou součástí elektronových mikroskopů a jejich úkolem je korekce tvaru elektronového svazku, který vykazuje eliptický tvar a způsobuje zkreslení původního vzoru. K opravě tvaru elektronového svazku opět na kruhový slouží 4 nebo 8 pólů rozmístěných okolo optické osy. [22]

2.3 Další součásti elektronového litografu

2.3.1 Pohyblivý stolek a vakuová komora

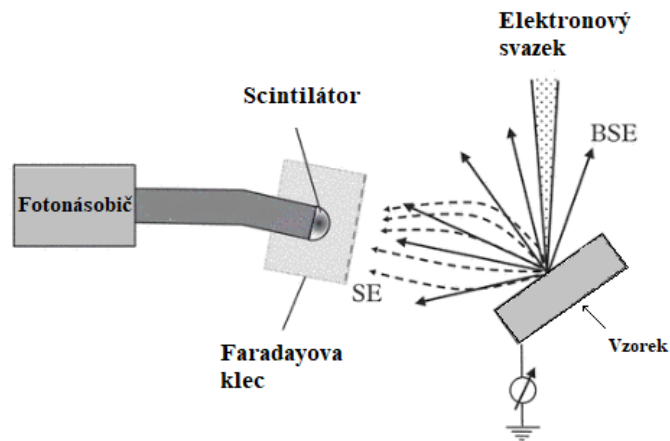
Pohyblivý stolek slouží ke změně polohy vzorku v osách x,y a z. Vzorek je uchycen na pohyblivém stolku pomocí šroubů, oboustranných teflonových pásek nebo pružinových mechanismů. Posun stolku je omezen pohyblivostí piezoelektrických motorků, které jsou schopny měnit polohu vzorku v řádech mikrometrů. Dále samotný rozměr stolku je limitní při posuvu, protože se jedná o uzavřenou soustavu. Pro přesnost posunu vzorku v oblasti nanometrů se využívá systému laserové interferometrie. Zápis mikro a nanostruktur elektronovým svazkem vyžaduje klidné prostředí, a proto se nachází pod pohyblivým stolkem vibrační vložka, která zaručuje absorpci mechanických vibrací. [22]

Celý vnitřní prostor zařízení se nachází ve stavu vysokého vakua z důvodu eliminování interakcí elektronů s atomy plynu v komoře. V případě nízkého vakua by mohlo dojít vychylování elektronů od optické osy a výsledné rozlišení struktury by bylo negativně ovlivněno.

2.3.2 Detektor sekundární elektronů (SE) - Everhart-Thornley electron detector

Detektor sekundárních elektronů funguje na principu urychlování nízkoenergetických sekundárních elektronů, které vznikají na povrchu vzorku a dochází k jejich fokusaci na scintilátor. Při dopadu sekundárních elektronů na scintilátor dojde k jejich urychlení a jsou konvertovány na fotony, které jsou pomocí světlovodu přiváděny na fotonásobič. Součástí tohoto detektoru je tzv. Faradayova klec, která má kladný potenciál (+250 V) a tím dochází právě k přitahování nízkoenergetických sekundárních elektronů. Pokud by Faradayova klec nabývala negativního potenciálu (-50 V), tak je možné detekovat zpětně odražené elektrony (BSE). Detektor sekundárních elektronů nemusí být součástí

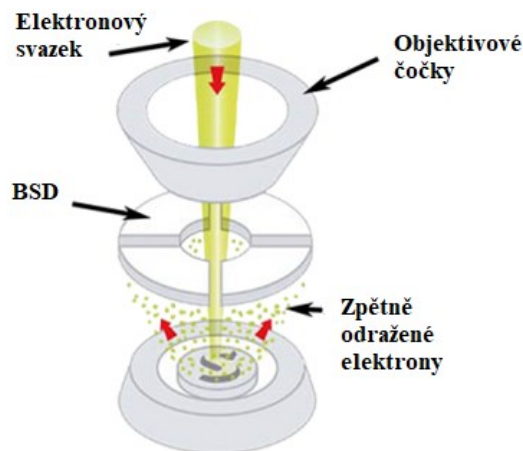
litografického zařízení, ale nachází se v zařízení SEM, které byly uzpůsobeny k litografickému zápisu. [28] [29] [30] [31]



Obrázek 8 Princip detektoru sekundárních elektronů [30]

2.3.3 Detektor zpětně odražených elektronů

Zpětně odražené elektrony jsou zpravidla generovány z hlubších vrstev vzorku na rozdíl od sekundárních elektronů, které jsou generovány na okraji vzorku v místě vstupu elektronového svazku. Tyto elektrony nejsou vhodné pro vykreslování povrchu vzorku, ale hrají roli ve vykreslování u vzorků s více materiálovými fázemi. Tento detektor stejně jako detektor sekundárních elektronů nemusí být v samotném litografickém zařízení, ale bývá součástí SEM, které bylo přizpůsobeno k litografickému zápisu. [32] [29]



Obrázek 9 Detekce zpětně odražených elektronů [29]

3 KŘEMÍKOVÝ SUBSTRÁT

Křemíkové substráty pro výrobu polovodičů a mikroelektronických zařízení musí být velmi čisté, aby bylo dosaženo vysoké výtěžnosti, výkonu a spolehlivosti těchto výrobků. Jakýkoliv chemický kontaminant a částicové nečistoty negativně ovlivňují vlastnosti v oblasti elektrotechniky a mohou způsobit problémy při adhezi například polymerních vrstev ke křemíkovému substrátu nebo nehomogenitu tloušťky nanášené vrstvy.

3.1 Výroba křemíkových desek (waferů)

Pro výrobu křemíkového waferu, který je dále používán v elektrotechnických aplikacích je velmi důležitá čistota. Křemík musí dosahovat vysoké čistoty (>99,9 %). Existuje několik metod výroby monokrystalického křemíku, ale nejpoužívanější je Czochralského metoda. Pro tuto metodu je potřeba připravit polykrystalický křemík s obsahem nečistot řádově v ppm pomocí redukce křemíkového písku s koksem. Dále se převede získaný křemík pomocí plynného chlorovodíku na trichlorsilan. Trichlorsilan je v dalším kroku redukován vodíkem. Takto čistý křemík je úplně roztaven v kelímku (tzv. vsádka). Do plně roztavené taveniny vsádky je vložen zárodečný monokrystal křemíku, který bude určovat orientaci krystalické struktury rostoucího monokrystalu. Dojde k postupnému růstu monokrystalu tažením z taveniny. Pro eliminaci tvorby oxidu křemičitého se do výrobní komory přivádí netečný plyn argon. Tavenina křemíku může být případně dopována atomy 3. a 5. hlavní skupiny prvků pro konkrétní potřeby koncového výrobního procesu. Vytvořený monokrystal je následně nařezán na požadovanou tloušťku a leštěn. [33] [34]

3.2 Čistění křemíkového substrátu od kontaminantů pomocí vodných roztoků

Většina čistících procesů povrchu křemíkových substrátů se provádí v kapalně fázi. Čistění v kapalně fázi má několik výhod jako je například vysoká rozpustnost chemických činidel, kontaminantů nebo vyhnutí se elektrostatickému uchycování částic na vzorku substrátu. Výroba ultra deionizované vody, která je pro tento proces nezbytná, je ekonomicky nenáročná a odpadní voda z procesu výroby se dá snadno čistit, což přispívá ke snížení nákladů na výrobu a snižuje zátěž na životní prostředí. [35]

Kombinací vody s vhodnými chemikáliemi a sérií chemických kroků lze docílit odstranění kontaminantů z celé řady nečistot jako jsou například organické nečistoty, prachové částice a stopové kovy. Jednou z těchto metod je například RCA metoda, které se sestává z několika

kroků, které mají za výsledek dokonalé očištění křemíku od kontaminantů (viz. tabulka č. 2). [36]

Tabulka 2 Jednotlivé kroky při čistění křemíkového substrátu RCA metodou (omytí deionizovanou vodou po každém chemickém kroku) [35]

Krok	RCA roztok	Chemikálie, poměry a teplotní podmínky	Kontaminanty
1.	SPM	H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ 2:1–4:1 90 - 140°C	Organické
2.	SC-1	NH ₄ OH : H ₂ O ₂ : H ₂ O 1:1:5 40-75°C	Organické, kovy, částice, povrchová úprava Si v kombinaci s HF
3.	SC-2	HCl : H ₂ O ₂ : H ₂ O 1:1:6 40-75°C	Alkalické a stopové kovy
4.	DHF	HF : H ₂ O 1:10-1:200 25°C	Povrchová úprava, odstranění SiO ₂

3.3 Oplach a uchovávání křemíkového substrátu

Vhodnými kandidáty na tento konečný proces jsou ultrasonické a megasonické čističky, které jsou schopny za pomoci vysokých frekvencí (>18 kHz) odstranit zbytky nečistot po procesu čistění substrátů. Pokud je kontaminant rozpustný v určitém rozpouštědle, dochází díky vysoké frekvenci k urychlení rozpuštění kontaminantu z povrchu substrátu. Ultrasonické a megasonické čističky jsou si schopny poradit i s nerozpustnými kontaminanty, kdy dochází k absorpci velké energie ve vrstvě kontaminantu a částice nečistot jsou mechanicky odstraněny z rozhraní substrátu. [37] [38]

Po sonickém čistění je nutné vzorek substrátu dostatečně osušit, aby na jeho povrchu nebyla přítomna zbylá rezidua z čistícího procesu. Jednou z nejčastějších metod sušení je spin-drying. Tato metoda funguje na klasickém působení odstředivé síly na vzorek, tím dojde k jeho vysušení. Další velmi častou metodou je sušení za pomoci filtrovaného stlačeného teplého vzduchu nebo pomoci dusíku, kdy je vzorek daným plynem ofukován a je zbaven částicových nečistot. Po ukončení procesu čistění křemíkového substrátu je velmi důležité vzorek opět nekontaminovat. [37] [39]

4 FOTOLITOGRAFIE

Tento vědní obor se začal rozsáhle vyvíjet spolu s elektronovou litografií kvůli rostoucí poptávce za účelem zmenšování součástek integrovaných obvodů a bylo potřeba navýšit výrobní kapacitu. Fotolitografie neboli optická litografie je litografická metoda zaměřená na opracování částí tenkých vrstev nebo substrátů pomocí světla určité vlnové délky. Během řádu několik desítek let docházelo k vylepšování tohoto výrobního procesu, aby byly splněny požadavky na rozlišení a velikost struktur. Očekávalo se, že fotolitografie časem upadne jako výrobní technika a nebude schopna konkurovat kvůli svým omezením v rozlišení a limitní velikosti zapisovaných struktur. S příchodem projekčních systémů, které začaly využívat soustavy optických čoček došlo k přelomu ve výrobní oblasti a tyto systémy jsou používány dodnes. [40]

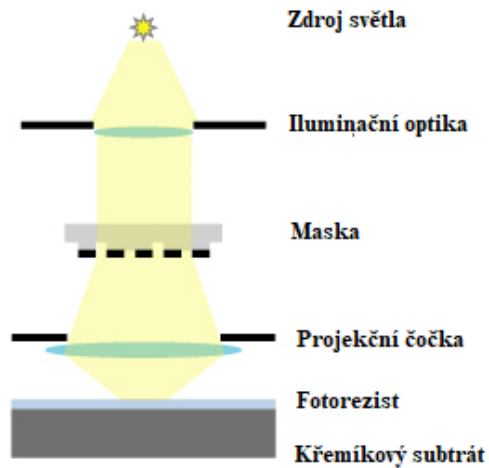
4.1 Princip fotolitografie

Fotolitografie funguje na podobném principu jako elektronová litografie. Na očištěný vhodně zvolený substrát je nanášena tenká polymerní vrstva pomocí rotačního nanášení. Tato tloušťka se pohybuje v řádech mikrometrů. Následně je tato polymerní vrstva vystavena zvýšené teplotě (softbake/prebake) a dochází k odpaření zbytkových reziduí roztoku naneseného polymerního rezistu. Po kroku softbake je konkrétní polymerní rezist vystaven světlu v požadovaných místech expozice s určitou vlnovou délkou, která odpovídá největšímu absorpčnímu spektru pro daný polymerní materiál. Vzniká latentní obraz, který je opět více (pozitivní) nebo méně náchylný (negativní) k rozpouštědлу neboli vývojce. Vývojka se aplikuje na rezist s latentním obrazem. Po určité době působení vývojky dojde k rozpouštění polymerního rezistu a vzniká výsledná struktura. Klíčovými parametry pro optickou litografii je vlnová délka λ expozičního zdroje, numerická aparatura projekčních čoček a koherenční faktor σ . [40]

4.2 Komponenty v optickém litografu

Opticko-litografické systémy se skládají z několika komponentů. Klíčovým komponentem je světelný zdroj, který má za úkol generování expozičního spektra o konkrétní vlnové délce, na kterou daný polymerní rezist reaguje. Dále se zde nachází tzv. iluminátor, který upravuje koherenci světla, upravuje dopadové úhly světla a zaručuje rovnoměrné dávky světla po celé ploše masky. Třetím důležitým komponentem je optická maska. Masku obsahuje obrazec

integrovaného obvodu. Posledním částí je čočka pro zápis s požadovanou velikostí pole, která slouží k reprodukci vzoru masky do polymerního rezistu. [41]



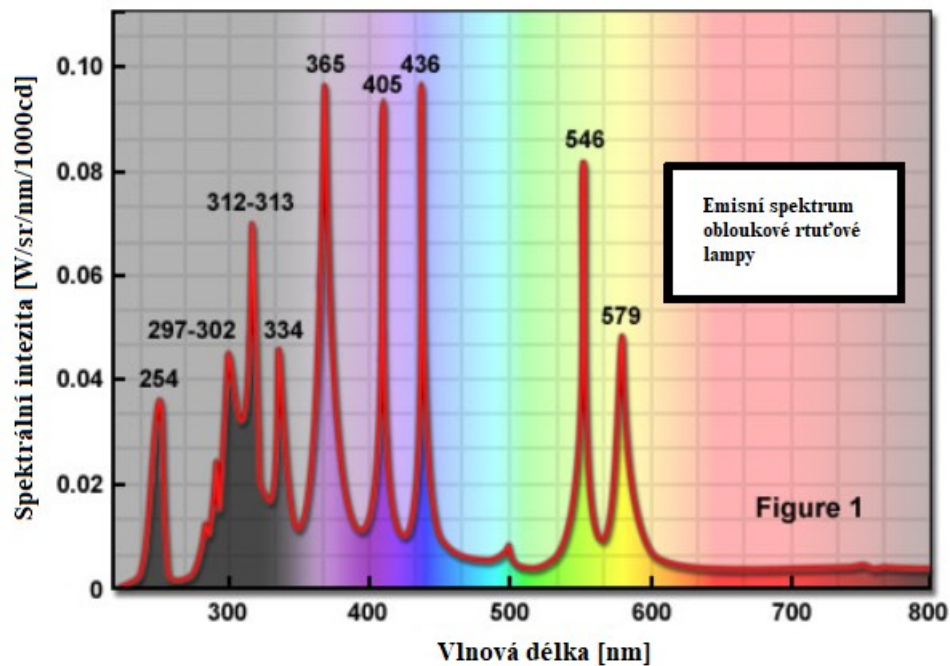
Obrázek 10 Obecný opticko-litografický systém [42]

4.2.1 Zdroj světla

V optické litografii existují dva typy světelných zdrojů. Prvním typem je oblouková rtuťová lampa a druhým zdrojem je tzv. excimerový laser. Jejich výkon a jas jsou dostatečné právě pro použití v optické litografii.

4.2.1.1 Oblouková rtuťová lampa

Rtuťová lampa má schopnost generovat specifické emisní čáry v oblasti ultrafialového světla. Konkrétně se jedná o oblast blízké ultrafialovému spektru (350-460 nm). Rtuťová lampa se skládá z dvou zaoblených a špičatých elektrod, které jsou umístěny v křemenném obalu. Tento obal obsahuje vzácný plyn a malé množství rtuti. Při zapnutí dojde elektrickému výboji mezi dvěma elektrodami a s rostoucí teplotou dochází k odpařování rtuti. To má za následek, že v radičním spektru převládají emisní čáry rtuti. [41]



Obrázek 11 Emisní spektrum obloukové rtuťové lampy [43]

4.2.1.2 Excimerový laser

Jelikož obloukové rtuťové lampy nejsou schopny dodat dostatečnou expoziční energii v hlubokém-UV spektru (200-280 nm), tak bylo nutné najít nový zdroj světla. Jelikož v oblastech vlnové délky 250 nm se nachází velmi málo optických materiálů s dostatečnou propustností a mechanickými vlastnostmi, tak došlo k jejich nahrazení excimerovými lasery. Excimerové lasery fungují na principu excitovaných dimerů (molekul), kdy jeden atom se nachází v základním stavu a druhý je excitovaný. [41]

4.2.2 Iluminátor

Iluminátory jsou používány u laserových zdrojů, kdy je potřeba nastavit směr, pozici a intenzitu laserového paprsku před vstupem do iluminační optiky. K tomu slouží směrovací jednotka. Laserový paprsek putuje do křemenného krystalu, který je součástí iluminační optiky a dochází k jeho tvarování podle požadovaného typu iluminace (axiální, neaxiální, kvazarové). [41]

4.2.3 Fotomaska

Maska se skládá z absorbérů a fázových posuvníků, které se nachází na průhledném substrátu. Fotomasky jsou většinou vytvořeny ze skleněného substrátu, na kterém jsou naneseny kovové vzory. Tyto kovové vzory bývají typicky z chromu, jelikož mají skvělou

přilnavost ke skleněnému substrátu a mají vysokou absorpci v oblastech UV-spektra. Podle složení a počtu těchto absorbérů nebo fázových posuvníků se fotomasky dělí na několik typů. V dnešní době se fotomasky vyrábí pomocí různých litografických metod jako je například elektronová litografie. [41] [44]



Obrázek 12 Příklad fotomasky [45]

4.2.4 Čočka pro zápis

Funkcí této čočky je reprodukce vzoru fotomasky s určitým redukčním poměrem do vrstvy polymerního rezistu. Výkon a kvalita této čočky má vysoký vliv na výslednou kvalitu rozlišení zapisovacího systému. Výkon čočky je dán numerickou aperturou NA. Numerická apertura určuje úhlový rozsah zapisovacího světla. S rostoucím číslem NA je možné zapsat malé struktury. Velikost pole čočky určuje, kolik struktur je možné zapsat (exponovat) jedním expozičním krokem. Dalšími parametry, které ovlivňují vlastnosti čočky jsou telecentricita nebo pracovní vzdálenost. [41]

5 POLYMERNÍ REZISTY PRO LITOGRAFII

Vrstva citlivá na dodanou energii ve formě elektronového svazku, ultrafialového světla nebo viditelného světla se nazývá polymerní rezist a dělí se zpravidla na dva typy. Prvním typem je rezist pozitivní, kdy dojde k oslabení polymerních vazeb po vystavení rezistu záření a exponované místo polymeru se stane dobře rozpustným v roztoku vývojky. Druhým typem je rezist negativní, kdy dojde k posílení polymerních vazeb v místě dopadu záření a je tedy odolnější vůči procesu vyvolání. Polymerní rezist je nanášen na substrát ve formě roztoku o dané koncentraci nejčastěji pomocí metody spin coating. Jedná se o metodu, kdy je roztok polymeru nanesen na substrát a pomocí odstředivé síly vznikne vrstva o rovnoměrné tloušťce. [46] [47]

5.1 Rozdělení polymerních rezistů

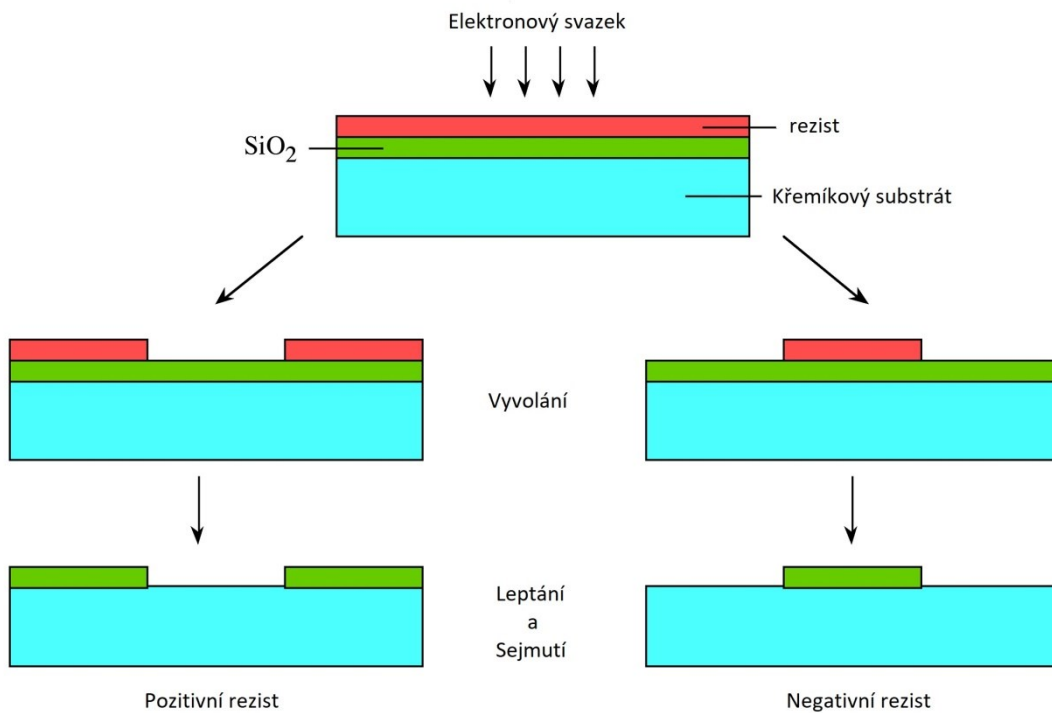
Polymerní rezisty mohou být rozděleny z hlediska použití jako je například fotorezist pro optickou litografii nebo rezist pro elektronovou litografii. Důležitějším rozdělením je však jejich interakce s expoziční dávkou energie. Polymerní rezisty mohou být pozitivní nebo negativní. Toto rozdělení funguje na základě dobré nebo špatné rozpustnosti po expozici.

5.1.1 Pozitivní polymerní rezisty

Neexponované pozitivní rezisty mají zpravidla nízkou rozpustnost ve vývojkách a stávají se dobře rozpustnými po vystavení expoziční dávce. Cíleně exponovaný rezist je při procesu vyvolání odplaven danou vývojkou a zůstává pouze podkladový materiál (substrát). [47] [48]

5.1.2 Negativní polymerní rezisty

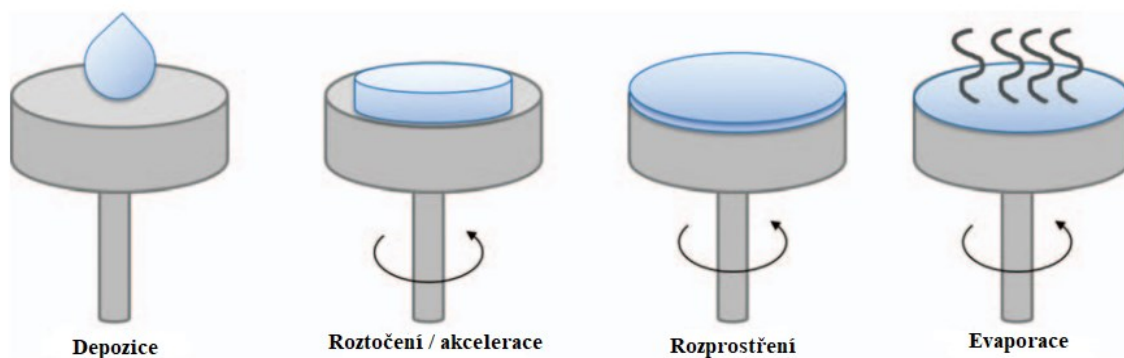
Negativní rezisty se chovají přesně opačně na rozdíl od pozitivních rezistů, kdy po vystavení expoziční dávce dochází k zesíťování polymeru a odolnost vůči vývojce roste. Negativní rezisty jsou dobrým kandidátem pro vysoké struktury, protože k největšímu síťování dochází právě ve vrchních vrstvách rezistu. Právě díky tomuto efektu si struktura ponechává stejnou tloušťku (výšku) vrstvy a vysoké struktury nejsou poškozeny vývojkou. [47] [48]



Obrázek 13 Vizualizace rozdílného chování pozitivního a negativního rezistu vůči vývojce po expozici a následující krok leptání

5.2 Rotační nanášení polymerních rezistů (*angl.* spin-coating)

Spin-coating je proces nanášení tenkých vrstev na určitý podklad (substrát). Substrát je zafixován na držáku pomocí vakua. Roztok filmu je nanesen na substrát a následně pomocí rotace dochází k rozprostření roztoku od středu směrem k hranám substrátu. Tímto vzniká rovnoměrný film o určité tloušťce vybraného materiálu. Během rotace také dochází k evaporaci rozpouštědla a těkavých látek z vrstvy filmu. Tloušťka naneseného filmu závisí na viskozitě roztoku a nastavení otáček za minutu (RPM). [49] [50] [51]

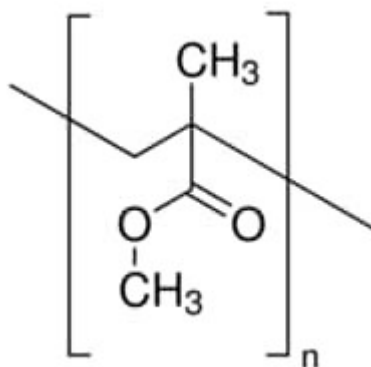


Obrázek 14 Metoda rotačního nanášení (angl. spin-coating)

5.3 Konkrétní polymerní rezisty pro litografické metody

5.3.1 PMMA

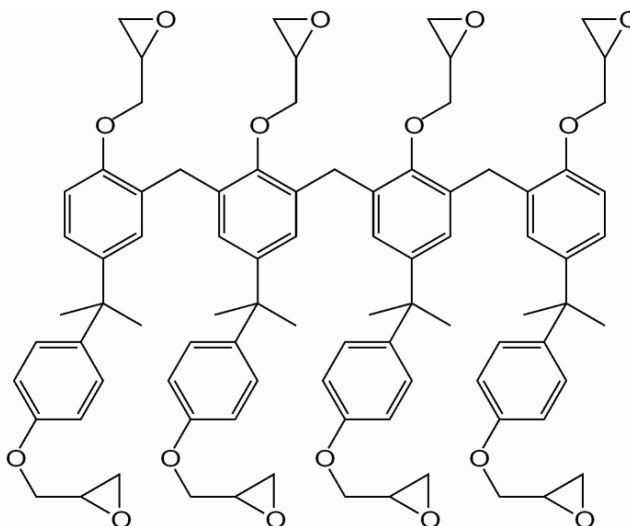
Jedním z prvních a nejvíce užívaných polymerních rezistů je polymethylmetakrylát. Tento polymer se nejčastěji používá jako pozitivní rezist pro elektronovou litografii. Přestože tento rezist existuje už několik desítek let na trhu, je stále hojně využíván v litografických metodách především díky jeho dostupnosti a velmi dobrému rozlišení. PMMA se nachází v pevném stavu, a proto je potřeba ho převést do roztoku pro lepší nanášení homogenních vrstev. Vhodnými rozpouštědly jsou anisol nebo chlorbenzen. Vhodnými vývojkami jsou izopropylalkohol (IPA), methylisobutylketon (MIBK) a jejich směsi roztoků v určitých poměrech. Zvláštností tohoto polymeru je použití PMMA jako negativního rezistu. Pokud expozice přesáhne zhruba deseti násobek optimální dávky pro určitou tloušťku, dochází k zesíťování polymeru a PMMA se chová jako negativní rezist. [22] [47] [52]



Obrázek 15 Chemický vzorec polymethylmetakrylátu [53]

5.3.2 Polymerní fotorezist SU-8

Fotorezist SU-8 je jeden z prvních nejvíce rozšířených komerčních negativních fotorezistů. SU-8 se skládá celkem ze tří látek. První látkou je epoxidová pryskyřice EPON SU-8 nebo bisfenol A, dále organické rozpouštědlo jako je gamma-butyrolaktonu (GBL) nebo cyklopentanon a nakonec z fotoinciátoru jako je například triaryl-sulfoniová sůl. Nejčastějším expozičním zdrojem bývá rtuťová lampa, která generuje záření blízké ultrafialovému spektru (UV). Absorpce energie narůstá u vlnových délek vyšších než 350 nm. Optická absorpce fotorezistu SU-8 je velmi nízká. Konvenční fotorezisty obvykle poskytují rovinné dvourozměrné struktury (2D). U fotorezistu SU-8 pomocí několika vylepšení je možné vytváření submikronové struktury s velkou hloubkou. Proto je SU-8 vhodným kandidátem pro vytváření vysokých struktur až do výšky 2 mm. SU-8 má relativně dobré mechanické vlastnosti a používá se v mikrofluidních aplikacích jako jsou například kanálkové struktury. [54] [55]

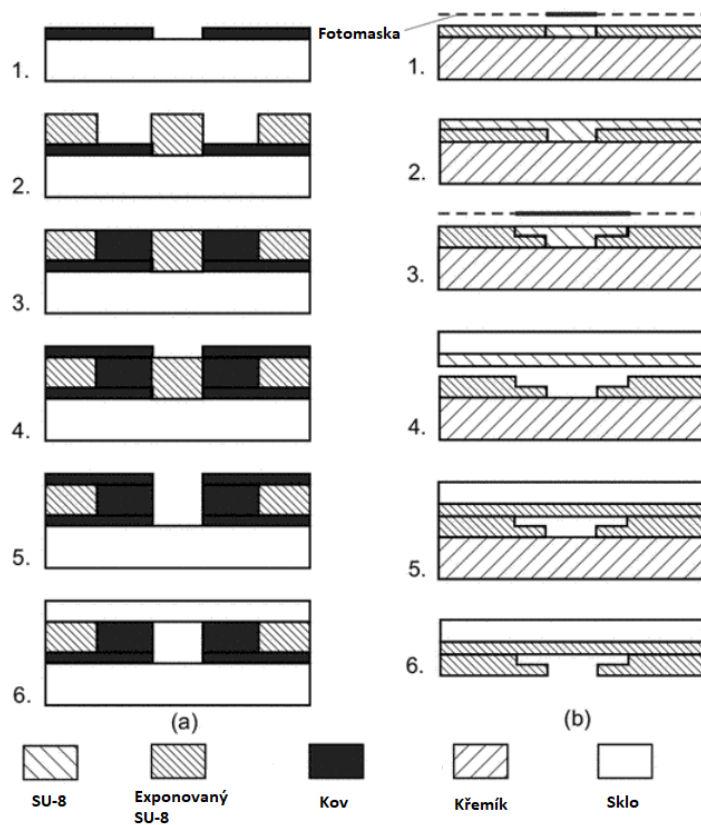


Obrázek 16 Chemický vzorec polymerního rezistu SU-8 [56]

Na obrázku č. 17 jsou dvě metody přípravy mikrokanálek pomocí různých metod. V případě metody (a) je v prvním kroku provedena depozice kovu na skleněný substrát. V druhém kroku je nanášena vrstva fotorezistu SU-8, která je exponována a dochází k zesíťování. V třetím kroku se nanáší další kovová vrstva oddělující střední vrstvu SU-8 (místo budoucího kanálu). Ve čtvrtém kroku se je nanášené finální vrstva kovu v místech, které mají být chráněny před roztoky kyselin schopných rozpouštět zesíťovaný SU-8. V pátém kroku je provedeno leptání kyselinou a odstranění SU-8 v požadovaném místě pro kanálek.

V posledním kroku je odstraněna vrstva kovu chránící exponovaný SU-8 a kanálek je uzavřen pomocí skleněné destičky. [54]

U metody (b) je použita fotomaska k expozici polymerní vrstvy SU-8 na křemíkovém substrátu. Prvním krokem je samotná expozice požadovaného místa. V druhém kroku dochází odstranění neexponovaného místa pomocí vhodné vývojky. Ve třetím kroku je nanese na další vrstva polymeru SU-8 a je provedena expozice přes fotomasku jiných parametrů. Po opětovném odstranění neexponovaného polymerního rezistu je ve čtvrtém kroku přiložena skleněná destička s nanesenou vrstvou neexponovaného SU-8. V pátém kroku je vrstva nacházející na přiložené skleněné destičce exponována a vzniká uzavřená struktura kanálku. V posledním kroku je odstraněna spodní vrstva křemíkového substrátu. [54]



Obrázek 17 Dva způsoby výroby mikrokanáleků v materiálu SU-8: (a) Jednovrstevná struktura s galvanickým pokovováním; (b) vícevrstvená struktura [54]

5.4 Další komerčně dostupné fotorezisty

5.4.1 Sigma Aldrich fotorezist

Sigma Aldrich fotorezist je vyráběn firmou Sigma-Aldrich s.r.o. Jedná se negativní fotorezist používaný ve fotolitografii. Jeho hlavní využití spočívá při výrobě mikroelektrod, mikrofluidních zařízení, čipů, skleněných optických vlnodů a mřížkových spojek. Celý systém se skládá ze tří komponentů, kterými jsou fotorezist, ředidlo a vývojka. [57]

5.4.2 Fotorezist KMPR 1000

KMPR je negativní fotorezist vyráběný firmou Kayakum Advanced Material, Inc. Tento fotorezist je založen na chemicky obohacené epoxidové bázi. KMPR síťuje v přítomnosti zdrojů ultrafialového záření okolo vlnové délky 365 nm a výsledné exponované struktury jsou velmi odolné vůči rozpouštědlům, kyselinám, zásadám a mají velkou mechanickou i tepelnou stabilitu. KMPR je určen k vytváření polymerních vrstev v rozmezí tlouštěk od 4 μm až do 110 μm . KMPR se využívá při výrobě fluidních kanáleků, trysek a distančních vložek. Jako vývojka se používá vodný roztok hydroxidu tetramethylamonného (TMAH). Fotorezist KMPR vznikl jako náhrada negativního fotorezistu SU-8, protože během procesu výroby mikroelektronických mechanických systémů (MEMS) se ukázalo odstranění exponovaného SU-8 jako velmi problematické. [58] [59]

5.5 Procesní úpravy vrstev polymerních rezistů

5.5.1 Softbake/Prebake

Po bezprostředním nanesení polymerní vrstvy metodou rotační nanášení (angl. spin-coating) je výsledná struktura porózní a obsahuje stopové množství rozpouštědla. Po nanesení polymerního rezistu se vyžaduje, aby daná vrstvá byla zpevněna vůči účinkům vývojky. Proto se využívá kroku softbake/prebake, který odstraňuje zbylé rozpouštědlo a zhutňuje polymerní vrstvu. To lze docílit zahřáním polymerní vrstvy pomocí několika metod. První používanou metodou byl ohřev v konvekčním pecích, ale kvůli nízké konzistenci a možného porušení homogení vrstvy se od této metody upustilo a využívá se pouze u tlustých vrstev (5-100 μm). Nejvíce používanou metodou ohřevu pro krok softbake je vyhřívání deska (angl. hotplate) případně infračervené nebo mikrovlnné pece. [60] [61]

5.5.2 Post-exposure bake (PEB)

Post-exposure je krok, který se provádí v polymerní vrstvě, která byla exponována ještě, než dojde k vyvolání. Cílem tohoto kroku může být v závislosti na typu polymerního rezistu zesílení chemických vazeb, snížení efektu stojatých vln, tepelná katalyzace chemických reakcí zlepšujících vzhled latentního obrazu. [60] [62]

5.5.3 Hardbake

Hardbake je poslední tepelný krok, který se provádí po vyvolání latentního obrazu v exponovaném polymerním rezistu. Po vyvolání latentního obrazu většinou následují další procesní kroky jako je například iontové leptání nebo iontová implantace. Tyto procesy vyžadují vysoký stupeň vakua a je tedy důležité zaručit odstranění nízkomolekulárních látek přítomných v polymerní vrstvě, které by mohly způsobovat problémy ve výše zmíněných procesech. [60]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A PŘÍSLUŠENSTVÍ

6.1 Použité chemikálie

- Aceton
- Destilovaná voda
- Isopropylalkohol (IPA)
- Sigma Aldrich fotorezist (negativní fotorezist)
- Sigma Aldrich Thinner (ředidlo)
- Sigma Aldrich Developer (vývojka pro Sigma Aldrich)
- KMPR 1010 (negativní fotorezist)
- Hydroxid tetrametylamonný (vývojka pro KMPR)

6.2 Použité příslušenství

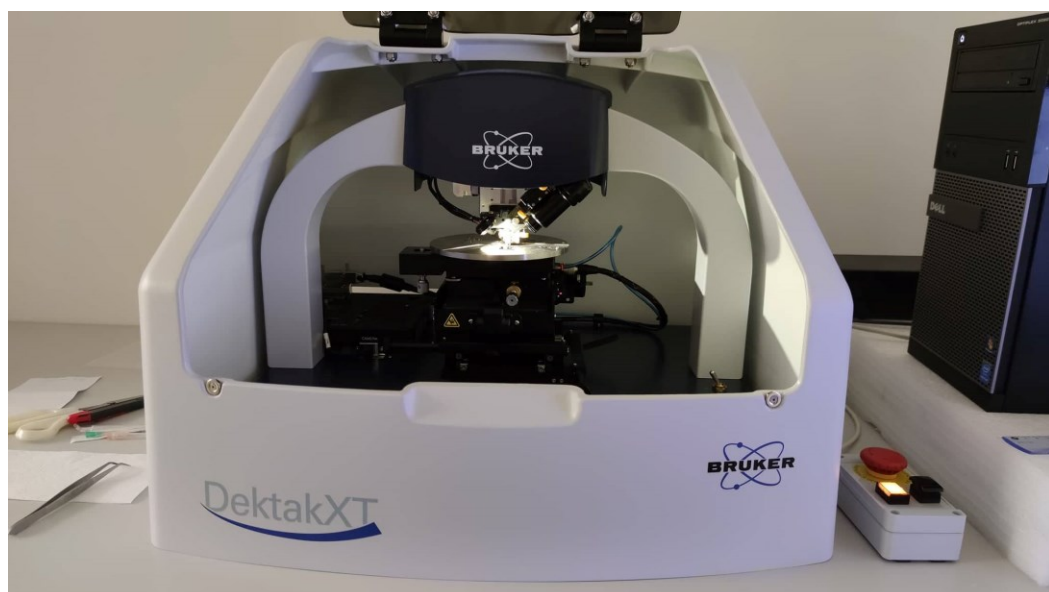
- Pinzety
- Petriho misky
- Mikropipety
- Křemíková deska Siegert Wafer (dopovaný arsenem – typ N)
- Ubrousky KimTech
- Hliníková fólie
- Ultrazvuková čistička
- Tužka s diamantovým hrotem
- Vyhřívaná deska
- Magnetické míchadlo

7 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ

- Rotační nanášec (angl. spin-coater) Laurell
- Mechanický profilometr Bruker DektakXT
- Optický mikroskop Leica DVM2500
- Elektronový litograf Tescan VEGA LMU
- Plazmový přístroj pro povrchovou úpravu značky Diener



Obrázek 18 Použitý rotační nanášec Laurell



Obrázek 19 Použitý mechanický profilometr Bruker DektakXT



Obrázek 20 Optický mikroskop Leica DVM2500



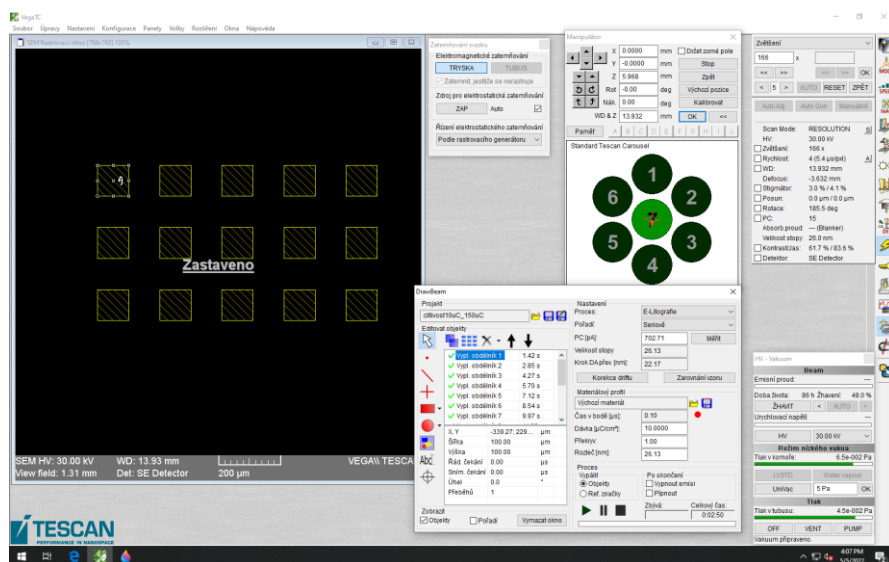
Obrázek 21 Elektronový litograf Tescan VEGA LMU

8 ZÁPIS ELEKTRONOVÝM SVAZKEM DO VYBRANÝCH POLYMERNÍCH REZISTŮ

Aby bylo možné nanést citlivou vrstvu polymeru je nutné vybrat vhodný substrát. V této diplomové práci byla zvolena monokrystalická křemíková deska. Křemíkový substrát je nutné prvně očistit od prachových a mastných nečistot pomocí vhodně zvolených metod.

Na očištěný substrát je nanesena tenká fotosensitivní nebo na elektrony senzitivní vrstva polymerního rezistu pomocí metody rotačního nanášení. Pro dosažení požadované tloušťky pro zápis elektronovým svazkem, tak bylo nutné připravit sérii ředěných roztoků daného polymerního rezistu nebo regulovat rychlost otáček při rotačním nanášení (angl. RPM – revolutions per minute). Požadovaná tloušťka polymerní vrstvy se pohybuje okolo 1 μm . Kombinací těchto metod bylo dosaženo požadované tloušťky pro zápis elektronovým svazkem.

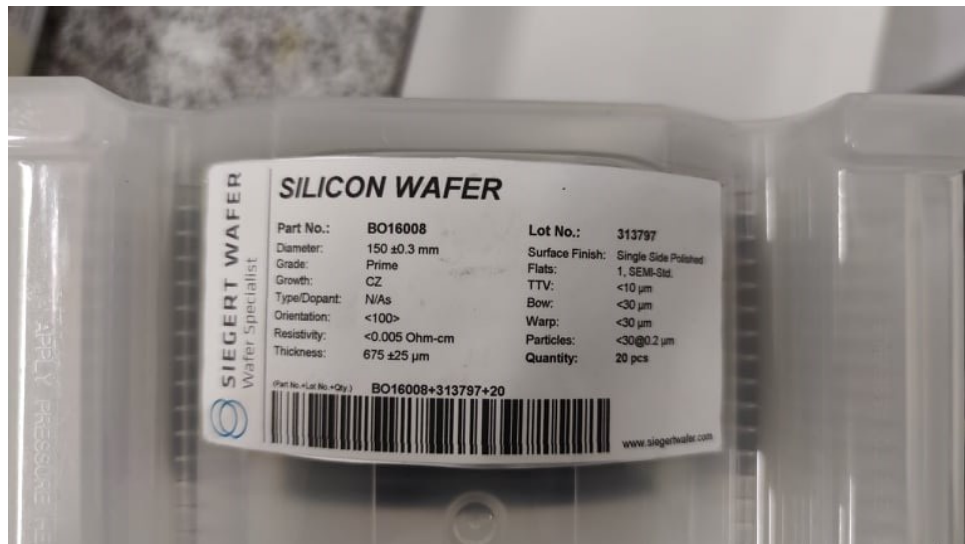
Dále bylo potřeba určit expoziční dávku, která dodá do vrstvy polymerního rezistu dostatečnou energii v celém objemu struktury. Pro určení expoziční dávky energie byly použity série tzv. citlivostních testů. Na základě citlivostních testů, vývoje a časů vyvolání je možné určit minimální potřebnou expoziční dávku pro daný polymerní rezist.



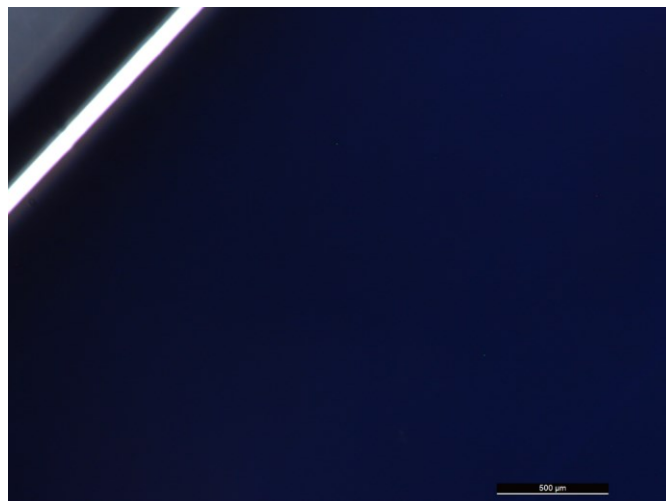
Obrázek 22 Použitý citlivostní test pro určení minimální potřebné expoziční dávky pomocí nástroje DrawBeam

9 PŘÍPRAVA KŘEMÍKOVÉHO SUBSTRÁTU

Jako substrát byl použit monokrystalický křemík značky Siegert Wafer. K manipulaci s křemíkovým substrátem byly použity nitrilové rukavice a pinzety, aby nedošlo k zanesení nečistot na povrch substrátu.



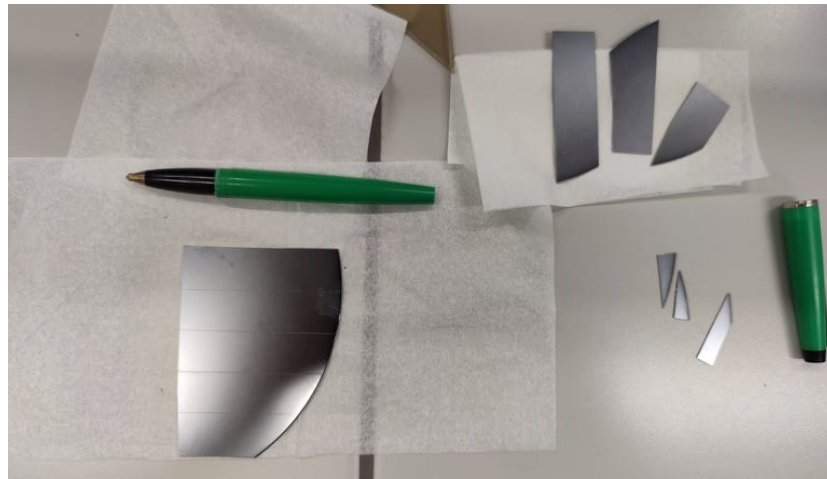
Obrázek 23 Použitý křemíkový wafer značky Siegert Wafer



Obrázek 24 Neznečištěná křemíková deska Siegert Wafer pozorovaná optickým mikroskopem Leica DVM2500

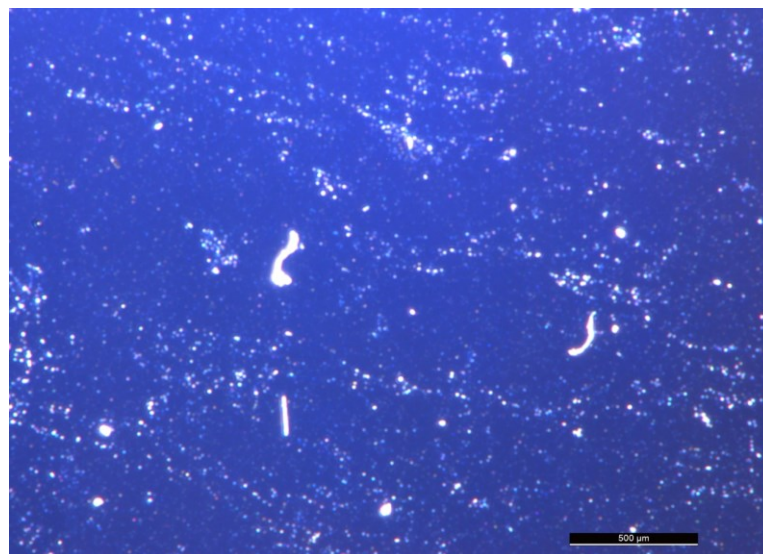
9.1 Řezání substrátové křemíkové desky

Křemíková deska byla položena na ubrousky Kimtech a za pomoci diamantové tužky nařezána na destičky o rozměrech zhruba 1,5 cm x 1,5 cm. Manipulace s destičkami byla prováděna pouze za pomoci pinzety a nitrilových rukavic.



Obrázek 25 Řezání křemíkových destiček pomocí tužky s diamantovým hrotem na ubrouscích Kimtech

Všechny nařezané vzorky substrátu byly uchovávány v Petriho miskách, aby nedocházelo ke kontaminaci prachovými částicemi a znečištění mastnotami. Prachové částice mohou způsobovat povrchové defekty v nanesené polymerní vrstvě.



Obrázek 26 Prachem kontaminovaná křemíková destička pozorovaná pod optickým mikroskopem Leica DVM2500

9.2 Čištění křemíkových destiček substrátu

Pokud daná křemíková destička vykazovala známky znečištění prachovými částicemi, tak byla očištěna filtrovaným stlačeným vzduchem. V případě přítomnosti mastnoty nebo jiného znečištění byly destičky očištěny chemickou cestou v ultrazvukové čističce s acetonem.



Obrázek 27 Čištění křemíkových destiček v ultrazvukové čističce pomocí acetonu

Po dostatečném očištění křemíkových destiček substrátu acetonem nebo případně stlačeným vzduchem byly všechny vzorky tepelně ošetřeny na vyhřívané desce při teplotě 120 °C po dobu 20 minut. Úkolem tohoto kroku bylo odstranění vody a zbylého acetonu z povrchu křemíkové destičky.

10 NEGATIVNÍ FOTOREZIST SIGMA ALDRICH

Prvním testovaným fotolitografickým rezistem byl Sigma Aldrich. Jedná se o komerční soupravu roztoku negativního fotorezistu, ředidla a vývojky. Při přípravě vzorku se postupovalo podle příslušného technického listu 654892 pro soupravu negativního fotorezistu Sigma Aldrich.

10.1 Příprava fotorezistu Sigma Aldrich

Pomocí rotačního nanášení bylo vytvořeno několik vzorků vrstev nezředěného fotorezistu Sigma Aldrich s různým nastavením otáček za minutu (RPM) na křemíkovém substrátu. Jelikož samotné maximální nastavení RPM při rotačním nanášení na spin-coateru Laurell nebylo dostatečné pro dosažení tloušťky vrstvy fotorezistu pohybující se okolo 1 μm , bylo zapotřebí původní fotorezist zředit. K tomu byl využito příslušné ředidlo Sigma Aldrich Negative resist thinner I. Ze zásobního roztoku fotorezistu Sigma Aldrich (nezředěný) byly připraveny celkem 3 roztoky:

- Sigma Aldrich zředěný ředidlem Sigma Aldrich Negative resist thinner v poměru 1:3
- Sigma Aldrich zředěný ředidlem Sigma Aldrich Negative resist thinner v poměru 1:1
- Sigma Aldrich zředěný ředidlem Sigma Aldrich Negative resist thinner v poměru 3:1

10.2 Vliv nastavení RPM na výslednou tloušťku polymerní vrstvy u zvolených roztoků negativního fotorezistu Sigma Aldrich

Pro každý výše zmíněný roztok včetně nezředěného fotorezistu Sigma Aldrich bylo vytvořeno 7 vzorků s jinou rychlostí rotačního nanášení na spin-coateru Laurell. Rychlosti otáček za minutu byly zvoleny následovně: 1000 RPM, 2000 RPM, 3000 RPM, 4000 RPM, 5000 RPM, 7000 RPM a 10000 RPM.

10.2.1 Krok softbake u fotorezistu Sigma Aldrich

Nanesená vrstva byla podrobena ohřevu na vyhřívané desce po dobu 30 minut s nastavenou teplotou 82 °C podle příslušných technických listů. Tento krok se nazývá softbake (také prebake). Úkolem tohoto kroku je odstranit zbytkové rozpouštědlo obsažené v polymerní vrstvě rezistu, zlepšit adhezi k substrátu a odstranit zamrzlá smyková napětí vzniklá při rotačním nanášení.



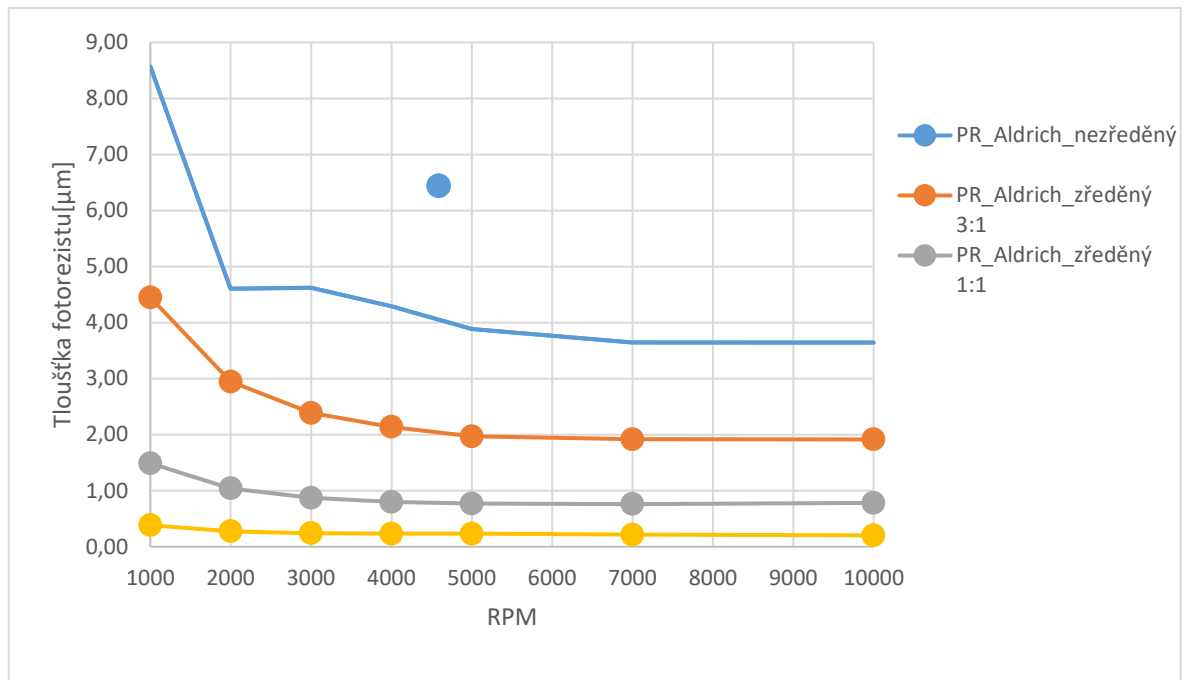
Obrázek 28 Krok softbake po rotačním nanášení polymerní vrstvy Sigma Aldrich na křemíkové substráty

10.2.2 Měření tloušťky polymerní vrstvy na křemíkovém substrátu pro negativní fotorezist Sigma Aldrich

Po nanesení polymerní vrstvy na křemíkovou destičku a následného kroku softbake byl vytvořen vryp pomocí pinzety až na povrch křemíkového substrátu a pomocí mechanického profilometru byly změřeny tloušťky polymerních vrstev pro jednotlivé vzorky (tabulka č. 3).

Tabulka 3 Závislost tloušťky na RPM při rotačním nanášení pro jednotlivé roztoky negativního fotorezistu Sigma Aldrich

RPM (otáčky za minutu)	Tloušťka rezistu [μm]			
	Nezředěný	Zředěný 3:1	Zředěný 1:1	Zředěný 1:3
1000	8,5700	4,4494	1,4899	0,3840
2000	4,6057	2,9453	1,0411	0,2767
3000	4,6201	2,3851	0,8717	0,2413
4000	4,2900	2,1390	0,7984	0,2312
5000	3,8841	1,9698	0,7687	0,2339
7000	3,6475	1,9167	0,7602	0,2165
10000	3,6434	1,9148	0,7799	0,2019

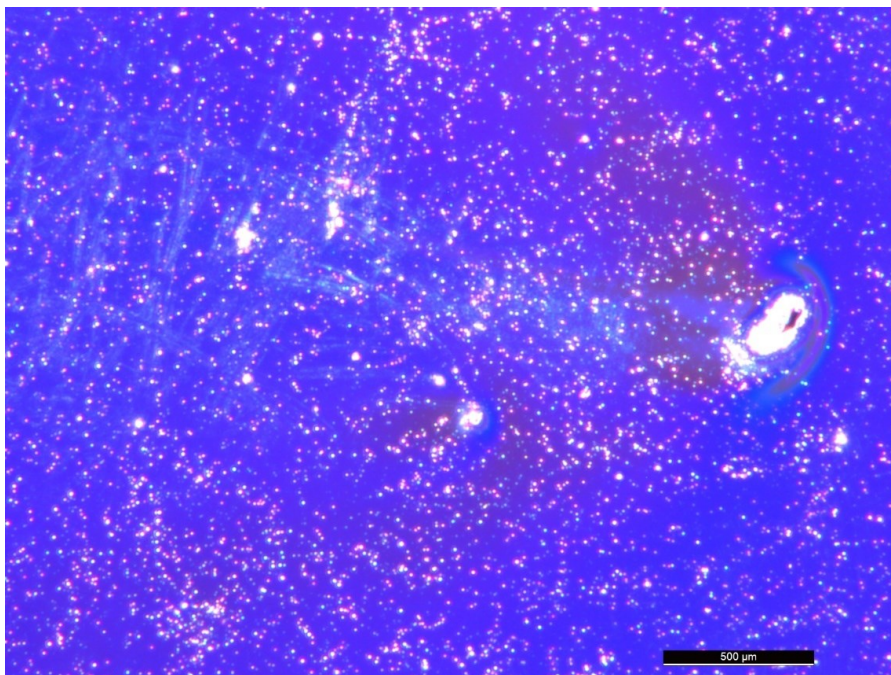


Obrázek 29 Graf závislosti tloušťky polymerní vrstvy na RPM při rotačním nanášení pro jednotlivé roztoky negativního fotorezistu Sigma Aldrich

Z obrázku č. 29 je viditelné, že s rostoucími otáčkami za minutu (RPM) dochází k nanesení vrstvy s menší tloušťkou fotorezistu Sigma Aldrich. Při velmi vysokých otáčkách za minutu (7000 RPM a více) se hodnota tloušťky rezistu blíží k limitní hodnotě pro daný zředěný roztok, kdy už není možné zvyšováním RPM výrazně snížit tloušťku polymerního rezistu. Za pomoci vhodného ředění polymerního roztoku je možné docílit výrazně nižších hodnot tloušťky polymerní vrstvy.

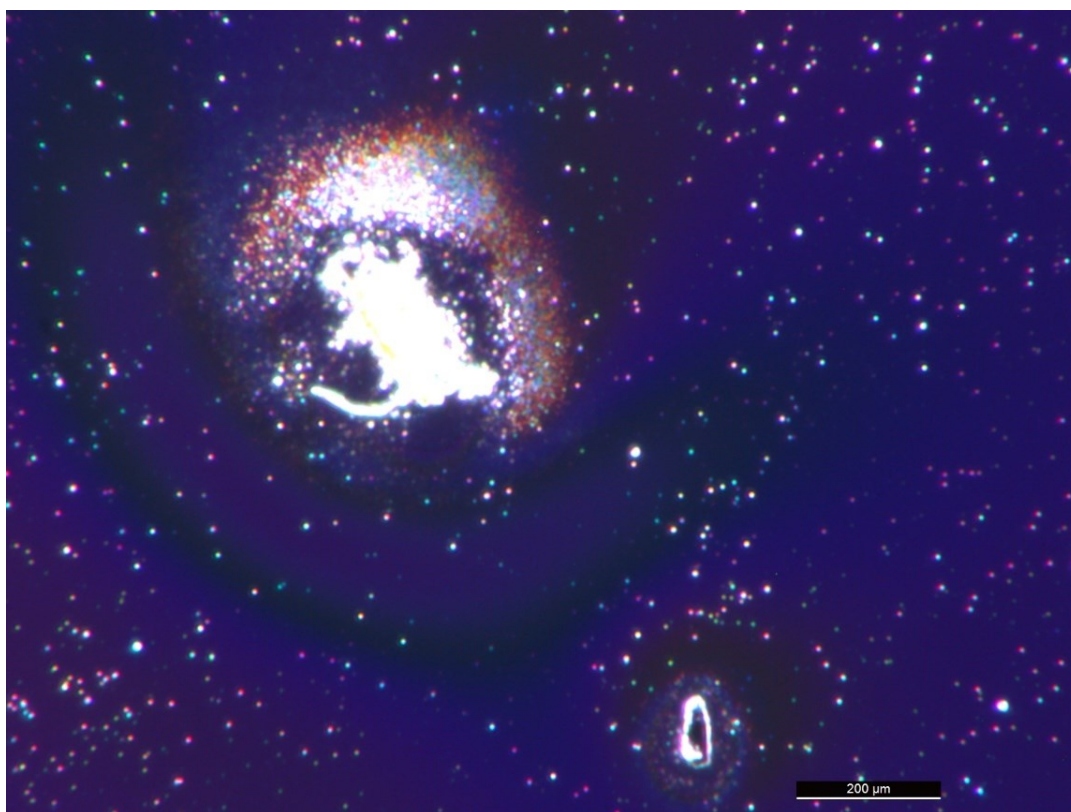
10.3 Defekty v nanesené polymerní vrstvě u vzorků Sigma Aldrich

Po rotačním nanášení polymerní vrstvy Sigma Aldrich bylo pouhým okem pozorováno několik defektů, které ovlivňují homogenitu nanesené vrstvy. Protože práce nebyla prováděna v bezprašném prostředí, tak jedním z pozorovaných defektů byly tzv. komety. Komety vznikají v místech, kde došlo k ulpění prachových částic na křemíkovém substrátu a při následném rotačním nanášení dochází ke vzniku těchto komet.



Obrázek 30 Pozorované komety v polymerní vrstvě negativního rezistu Sigma Aldrich

Dále byly pozorovány defekty způsobené přítomnými nečistotami na křemíkovém substrátu.



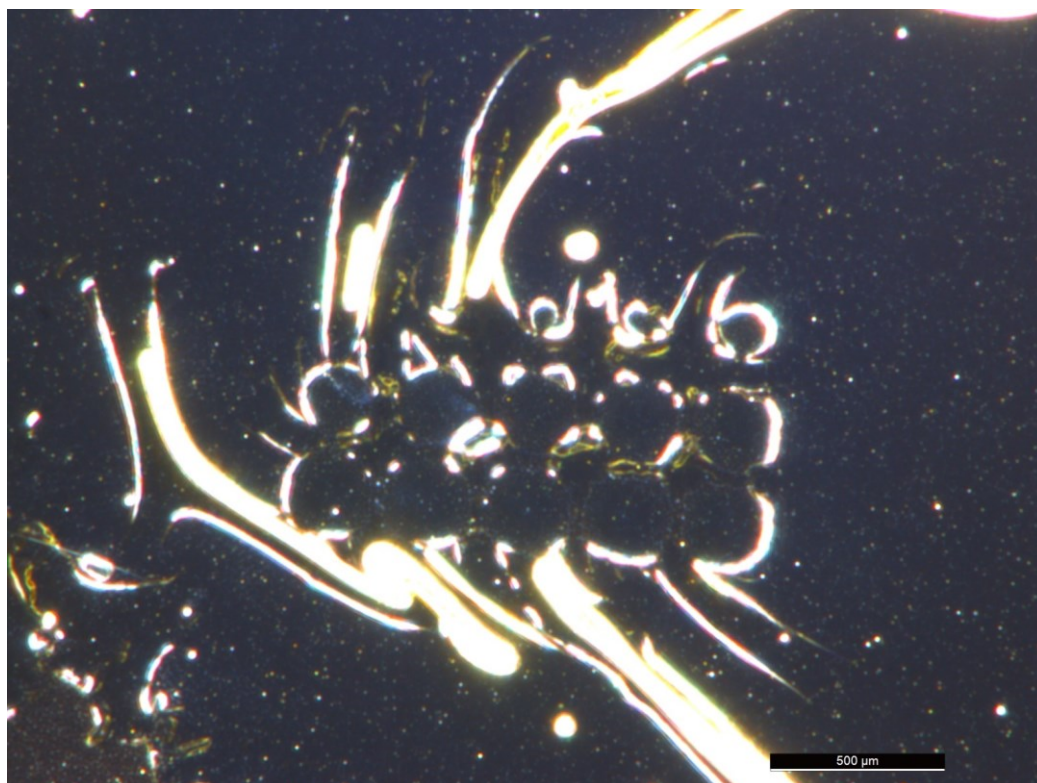
Obrázek 31 Pozorované defekty způsobené nečistotami na křemíkovém substrátu

10.4 Odhad minimální potřebné expoziční dávky pro negativní fotorezist Sigma Aldrich

K určení minimální potřebné expoziční dávky pro zesíťování fotorezistu se využívá série citlivostních testů. Konkrétně u polymerního nezředěného fotorezistu Sigma Aldrich byl použit rozsah dávek energie $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Byl proveden zápis elektronovým litografem do zvoleného vzorku o tloušťce $8,57 \mu\text{m}$ a následně vyvolán pomocí komerční vývojky Sigma Aldrich Developer. Z technických listů byl používán doporučený rozsah vyvolávacích časů 10 s až 60 s.

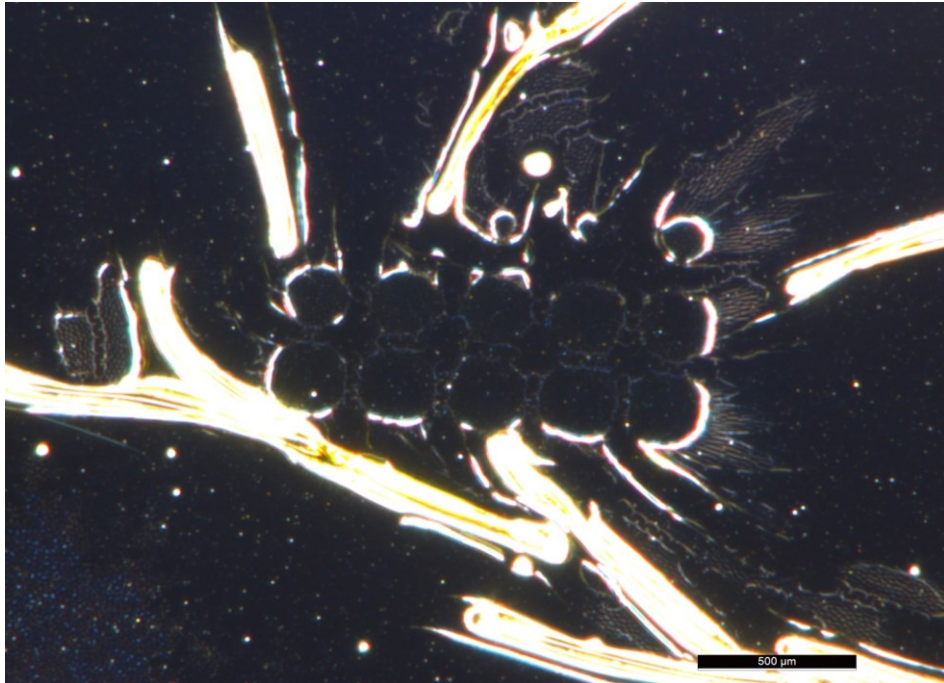
10.5 Vliv přírodního a umělého světla na fotorezist Sigma Aldrich

Při pokusu o vyvolání latentního obrazu citlivostního testu došlo ke komplikaci, kdy dříve připravené vrstvy rezistu Sigma Aldrich se nedařilo vyvolat. Neexponovaná polymerní vrstva botnala a nebylo možné ji rozpustit pomocí vývojky. Ve většině případů došlo k porušení citlivostního testu ve snaze zvýšit čas vyvolání (obrázek č. 32).



Obrázek 32 Citlivostní test pro negativní rezist Sigma Aldrich a pro dávky energie $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 30 s

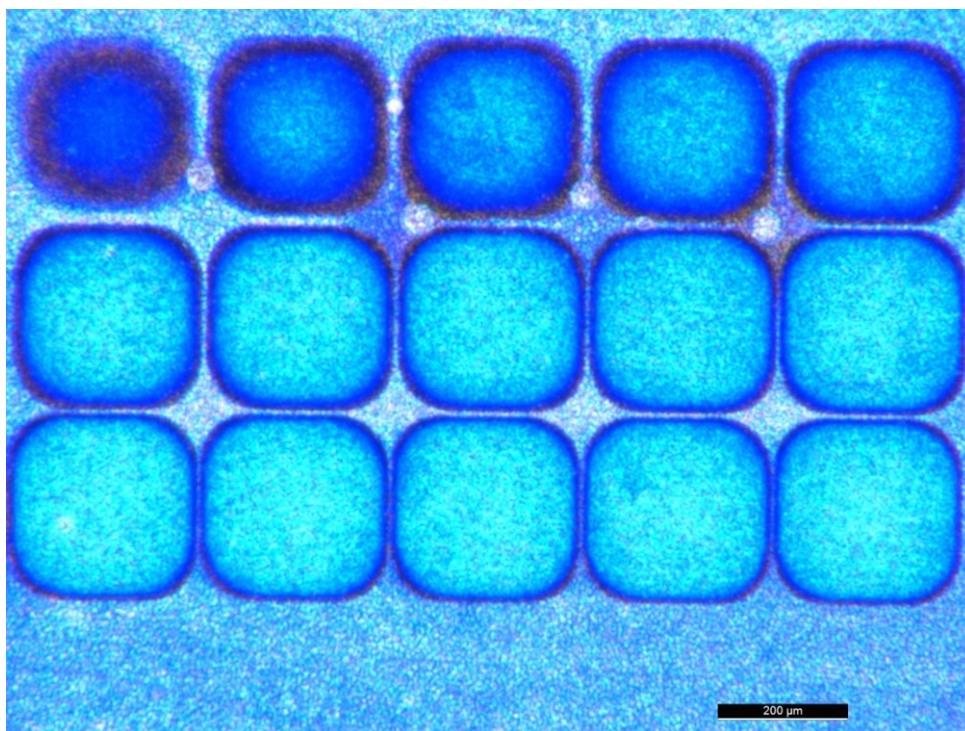
Z citlivostního testu (obrázek č. 32) při času vyvolání 30 s a je viditelné, že nedošlo k rozpuštění neexponované vrstvy rezistu. Ve snaze vyvolání citlivostního testu až na povrch substrátu byl celkový součet časů navýšen až na 240 s (obrázek č. 33).



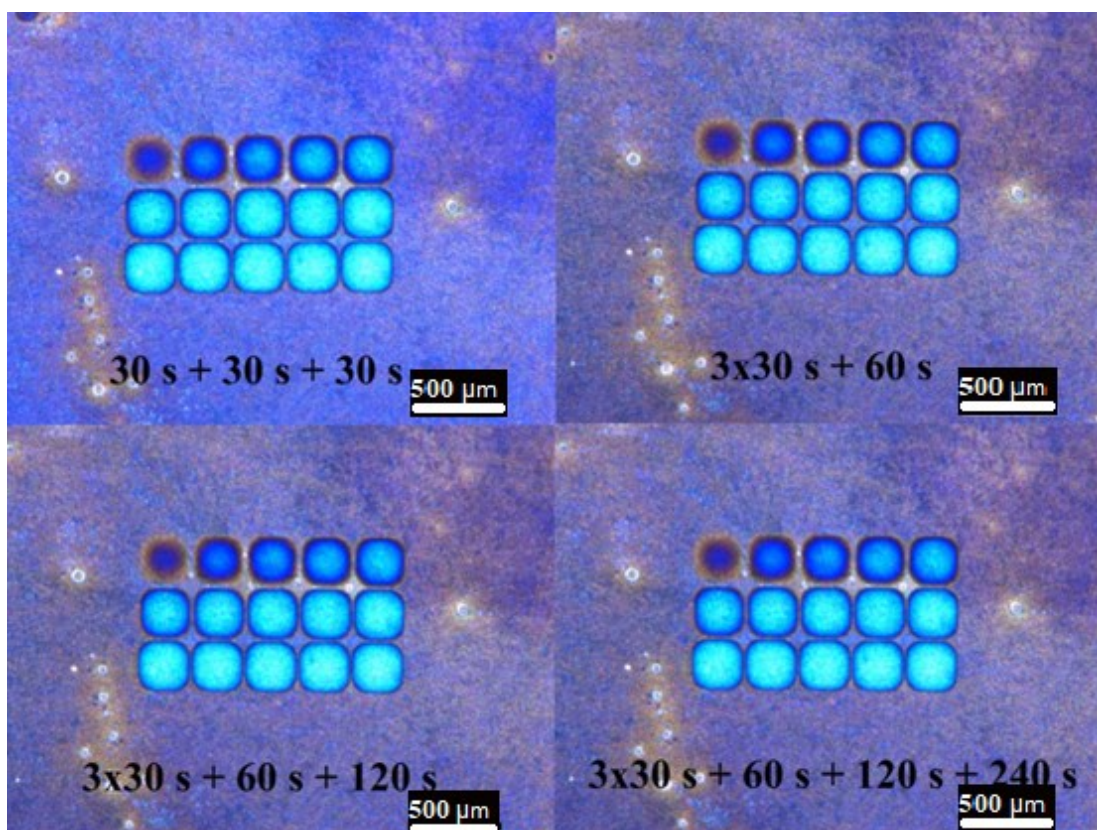
Obrázek 33 Citlivostní test pro negativní rezist Sigma Aldrich a pro expoziční dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 30 s + 30 s + 60 s + 120 s (celkem 240 s)

10.6 Vliv kroku softbake na proces vyvolání u Sigma Aldrich

Tyto vzorky s nanesenou vrstvou fotorezistu Sigma Aldrich nebyly ihned po nanesení použity při zápisu elektronovým svazkem, a proto byl vytvořen nový vzorek s ředěným fotorezistem v poměru 1:3 a při 3000 RPM. U tohoto vzorku nebyl proveden krok softbake, protože se předpokládalo, že by tento krok mohl způsobit síťování polymeru. Tloušťka polymerní vrstvy byla stanovena mechanickým profilometrem na $0,265 \mu\text{m}$. Byl zapsán citlivostní test $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a vzorek byl následně vyvolán po dobu 30 s. Zbytek vývojky byl odstředěn na spin-coateru. Pro zastavení procesu vyvolání byl vzorek omyt velkým množstvím isopropylalkoholu na spin-coateru. Vzorek byl dále zkoumán pod optickým mikroskopem Leica DVM2500. Z obrázku č. 34 je viditelné, že nedošlo k úplnému rozpuštění neexponované vrstvy negativního fotorezistu Sigma Aldrich a proto byl v několika krocích prodloužen čas vyvolání (obrázek č. 35). Z tohoto testu je viditelné, že se opět nepodařilo dokonale rozpustit neexponovaný negativní fotorezist a krok softbake tedy nezpůsobil síťování vzorku.



Obrázek 34 Citlivostní test pro negativní rezist PR_Aldrich 1:3 3000 RPM bez alobalu bez kroku prebake a pro dávky energie $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 30 s



Obrázek 35 Citlivostní test pro negativní rezist PR_Aldrich 1:3 3000 RPM bez kroku softbake pro dávky energie $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a různé časy vyvolání

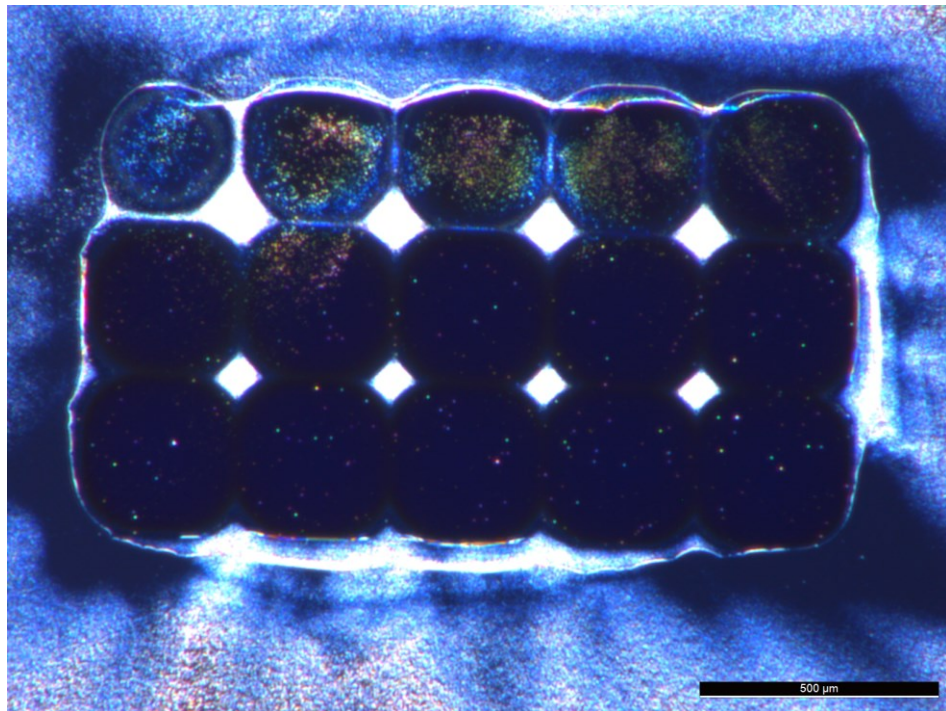
Tabulka 4 Výsledné tloušťky rezistu citlivostního testu ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) u PR_Aldrich 1:3 3000 RPM bez kroku softbake a s časem vyvolání $3 \times 30 \text{ s} + 60 \text{ s} + 120 \text{ s} + 240 \text{ s}$

Dávka [μC]	Tloušťka rezistu [μm]
10	0,0329
30	0,0531
50	0,0980
70	0,0988
100	0,1136
150	0,1222
200	0,1157
250	0,1180
300	0,1084
350	0,1134
400	0,1096
450	0,1340
500	0,1344
550	0,1385
600	0,1565

Původní tloušťka fotorezistu byla $0,2655 \mu\text{m}$ a zbývající tloušťka neexponované části fotorezistu byla stanovena mechanickým profilometrem na $0,1356 \mu\text{m}$. Při odečtení tloušťky zbývající neexponované vrstvy a při odečtení jednotlivých dávek citlivostního testu vychází, že ideální dávka pro tuto tloušťku by měla být okolo $550 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pokud je úbytek tloušťky u plně zesíťovaného fotorezistu zanedbán. Ze zkušeností je tato dávka příliš vysoká u takovéto hodnoty tloušťky vrstvy a muselo dojít opět k zesíťování během procesu přípravy vzorků.

10.7 Vliv zdrojů přírodního a umělého světla na síťování

Přestože dávka energie ze zdrojů přírodního a umělého světla je velmi malá, tak bylo potřeba vyzkoušet, zda nedochází k síťování právě vlivem těchto zdrojů záření. Byl vytvořen vzorek PR_Aldrich 1:3 3000 RPM s krokem softbake. Alobal byl poprvé použit právě u tohoto vzorku, protože se původně nepředpokládalo, že by energie z přírodních a umělých zdrojů světla mohla způsobit síťování fotorezistu. Tloušťka polymerní vrstvy byla změřena na mechanickém profilometru ($0,2413 \mu\text{m}$). Následně byl zapsán citlivostní test s dávkami energie $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Na základě předchozích zkušeností byl čas vyvolání snížen na hodnotu 10 s, což je spodní hranice času vyvolání v technických listech.



Obrázek 36 Citlivostní test pro negativní fotorezist PR_Aldrich 1:3 3000 RPM v alobalu s krokem softbake a pro dávky energie $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 10 s

Z obrázku č. 36 je viditelné, že polymerní fotorezist Sigma Aldrich, který byl zabalen v alobalu vykazuje zlepšení oproti předchozím citlivostním testům. Byly změřeny tloušťky jednotlivých dávek citlivostního testu (Tabulka č. 5). Z tabulky je viditelné, že k úplnému zesíťování došlo při nejnižší expoziční dávce $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a pro tloušťku vrstvy $0,2413 \mu\text{m}$.

Tabulka 5 Výsledné tloušťky fotorezistu citlivostních testů ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) u PR_Aldrich 1:3 3000 RPM v alobalu s krokem softbake a časem vyvolání 10 s

Dávka [μC]	Tloušťka rezistu [μm]
10	0,1600
30	0,2026
50	0,2125
70	0,2157
100	0,2083
150	0,2339
200	0,2359
250	0,2415
300	0,2449
350	0,2459
400	0,2362
450	0,2371
500	0,2440
550	0,2421
600	0,2411

Výsledný vzhled citlivostního testu nebyl moc uspokojivý, a proto byla hledána příčina v nastavení elektronového svazku u zařízení Tescan VEGA LMU.

10.8 Vliv vzdálenosti (Z) a pracovní vzdálenosti (WD&Z) vzorku na vzhled citlivostního testu

Tato kapitola se zaměřuje na vliv vzdálenosti a pracovní vzdálenosti vzorku na výslednou strukturu. Vzdálenost Z označuje polohu vzorku od konce litografické soustavy elektronového litografu. Tato vzdálenost se nastavuje pomocí pohyblivého stolku. Pracovní vzdálenost WD&Z popisuje konkrétní zaostřené místo ve vzorku pro zápis elektronovým svazkem.

Při vytváření předchozích citlivostních testů bylo použito automatické nastavení ostření pomocí příslušného softwaru VegaTC. Tento krok se ukázal jako chybný, kdy automaticky nastavená pracovní vzdálenost (WD&Z) u elektronového svazku způsobovala špatnou expozici citlivostních testů. Z toho důvodu byly všechny následující ostření u vzorků prováděny manuálně. Byly vytvořeny 2 vzorky pro PR_Aldrich 1:3 a 2 vzorky pro PR_Aldrich 1:1. U všech těchto vzorků byl proveden krok softbake a byl použit alobal pro eliminaci interakce polymerního fotorezistu se zdroji záření. Po procesu vyvolání byl aplikován krok post-exposure bake po dobu 10 minut na vyhřívané desce při teplotě $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabulka 6 Nastavené hodnoty elektronového litografu pro citlivostní testy $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ u PR_Aldrich 1:3 a 1:1 3000 RPM

Z [mm]	4
WD&Z [mm]	10,2
Stopa [nm]	21,5
PC [pA]	63,88
Překryv	1,2

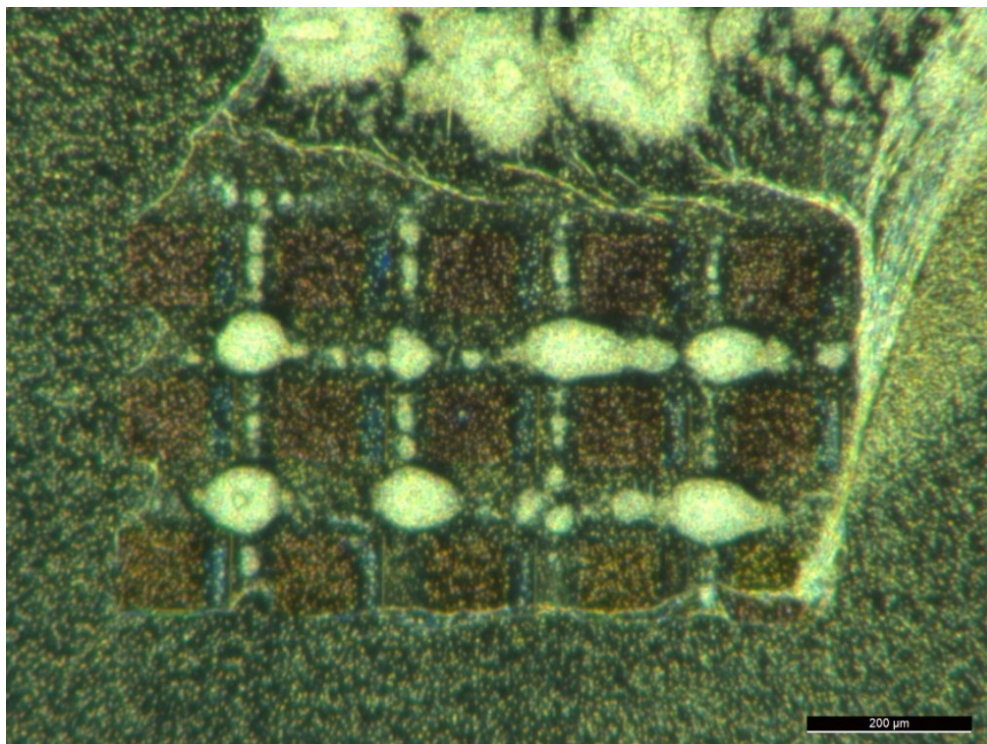
Tabulka 7 Tloušťka polymerní vrstev u PR_Aldrich u konkrétních citlivostních testů

Citlivostní test [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Tloušťka [μm]	
	PR_Aldrich 1:1	PR_Aldrich 1:3
10 až 150	0,9343	0,2306
10 až 600	0,9296	0,2395

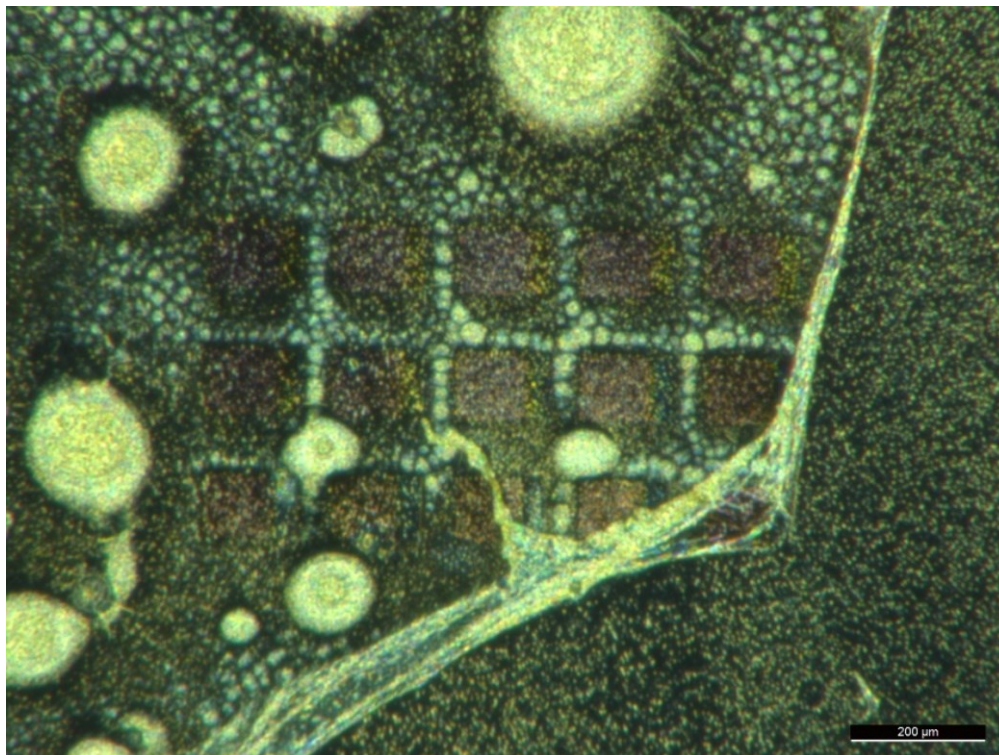
Tabulka 8 Hodnoty tlouštěk citlivostních testů $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM s časem vyvolání 10 s

PR_Aldrich 1:3 3000 RPM			
Expoziční dávka [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Tloušťka [μm]	Expoziční dávka [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Tloušťka [μm]
10	0,2306	10	0,2134
20	0,2300	30	0,2247
30	0,2340	50	0,1646
40	0,2312	70	0,1736
50	0,2290	100	0,1358
60	0,2253	150	0,2264
70	0,2196	200	0,2393
80	0,2308	250	0,2518
90	0,2209	300	0,2698
100	0,2193	350	0,2818
110	0,2134	400	0,2484
120	0,2155	450	0,2651
130	0,2171	500	0,2845
140	0,2156	550	0,2893
150	0,2181	600	0,3133

Při procesu vyvolání se povedlo částečně rozpustit neexponovanou polymerní vrstvu polymeru Sigma Aldrich, ale při ukončení procesu vyvolání pomocí isopropylalkoholu došlo k zatuhnutí rozpuštěného fotorezistu na povrchu citlivostního testu.



Obrázek 37 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s

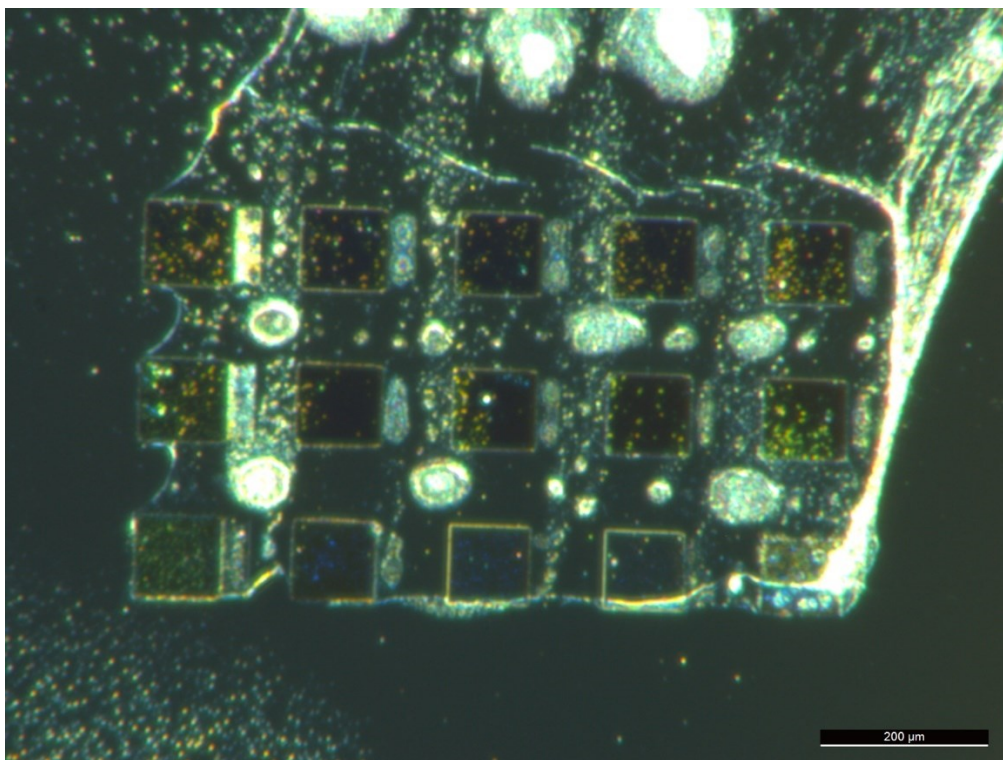


Obrázek 38 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ – $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s

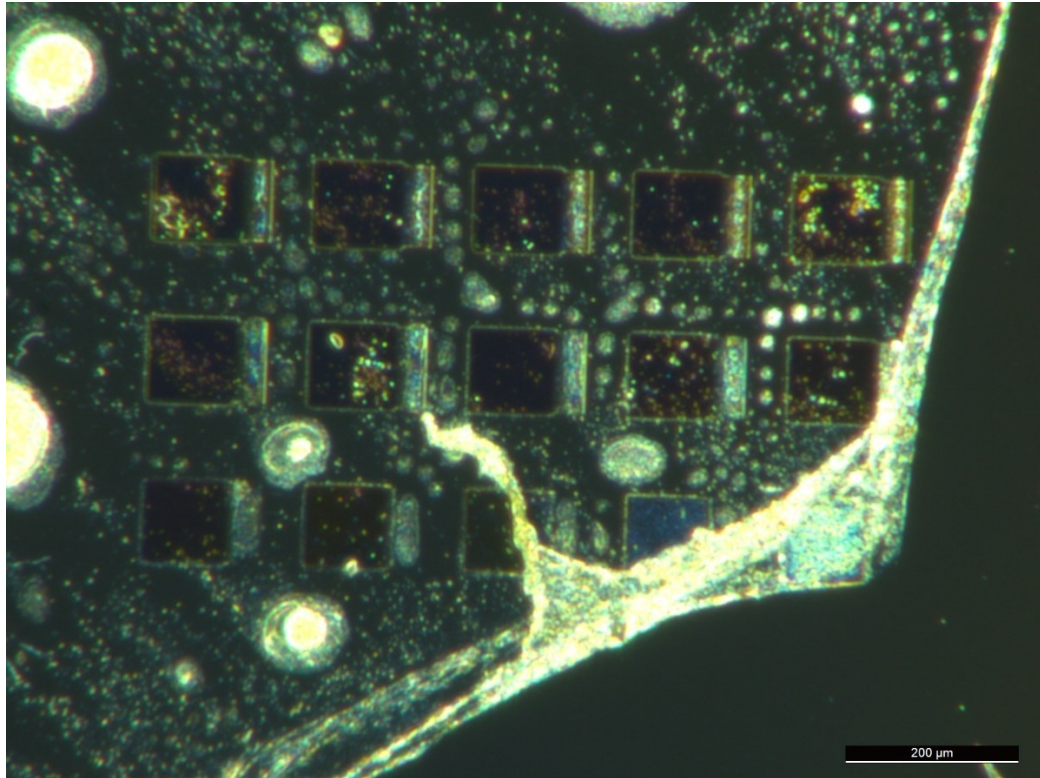
Z obrázků č. 37 a č. 38 je vidět, že oba citlivostní testy jsou znečištěny zbylými rezidui fotorezistu Sigma Aldrich po procesu vyvolání. Proto bylo provedeno čištění pomocí Sigma Aldrich Remover a bylo vyzkoušeno čištění za pomoci kyslíkové plazmy.

10.8.1 Čištění reziduí u citlivostních testů ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM pomocí Sigma Aldrich Remover

Z důvodu silného znečištění vytvořených citlivostních testů v fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM byl vyzkoušen odstraňovač Sigma Aldrich Remover, který byl součástí sady fotorezistu Sigma Aldrich. Sigma Aldrich Remover byl aplikován na vyvolané citlivostní testy po dobu 45 s a následně byly tyto testy pozorovány pod optickým mikroskopem. Z obrázků č. 39 a č. 40 je vidět zlepšení vzhledu citlivostních testů.

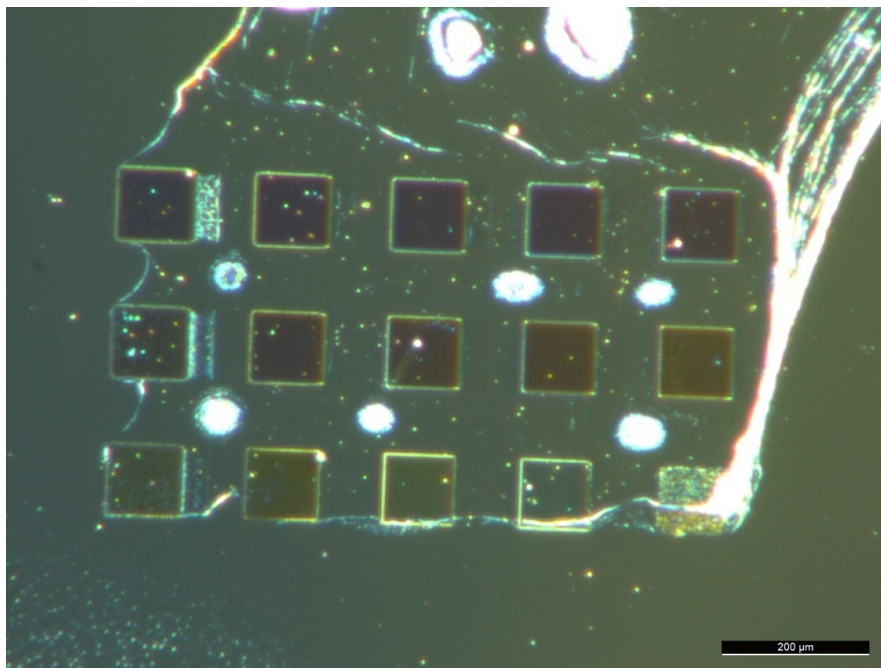


Obrázek 39 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s

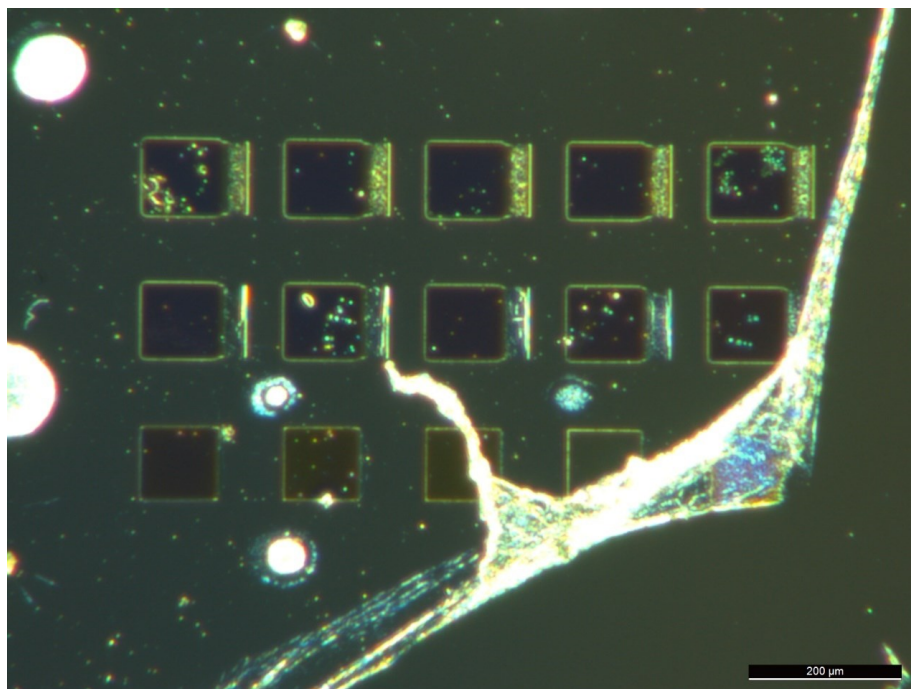


Obrázek 40 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s

Po použití odstraňovače bylo ještě vyzkoušeno navýšení času vyvolání o 20 s. Kombinací navyšování časů vyvolání a použití odstraňovače Sigma Aldrich Remover bylo dosaženo zlepšení vzhledu citlivostního testu, které je viditelné na obrázcích č. 41 a č. 42.



Obrázek 41 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s + 20 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s



Obrázek 42 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s + 20 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s

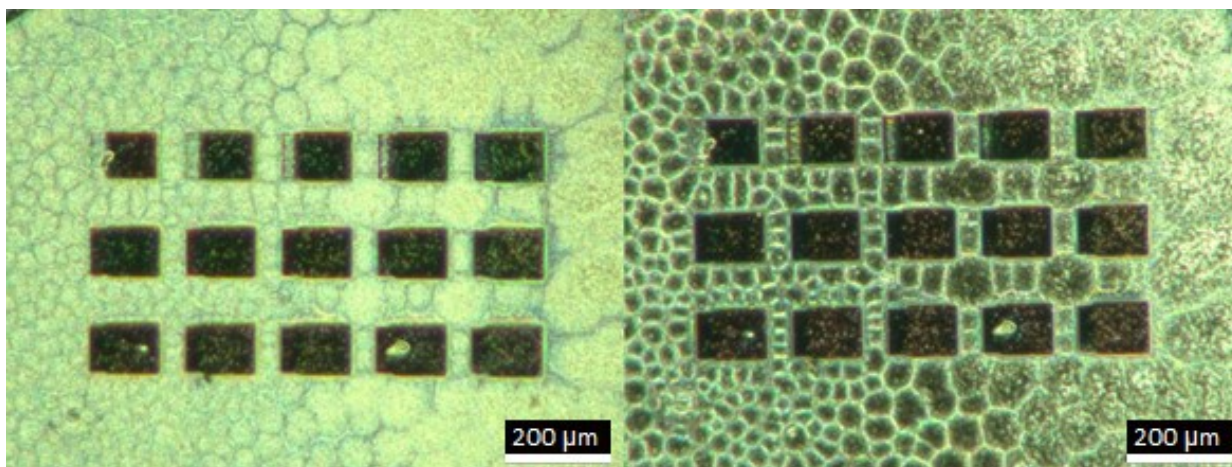
10.8.2 Čištění citlivostního testu ve fotorezistu Sigma Aldrich pomocí kyslíkové plazmy

Pro dosažení čisté struktury citlivostních testů bylo vyzkoušeno čištění kyslíkovou plazmou. Čištění probíhalo v přístroji pro povrchovou úpravu pomocí plazmy značky Diener (obrázek č. 43).



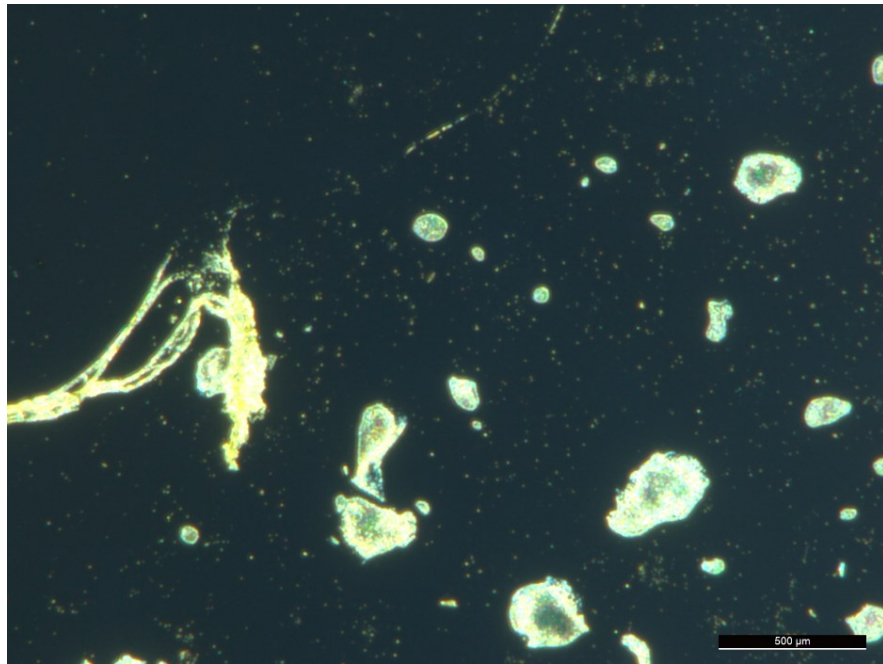
Obrázek 43 Plazmový přístroj pro povrchovou úpravu značky Diener

Vzorek PR_Aldrich 1:3 3000 RPM s vytvořeným citlivostním testem ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) byl podroben kyslíkové plazmě po dobu 1 min s nastavením výkonu stroje 50 W. Po tomto kroku nebyla pozorována žádná změna ve struktuře citlivostního testu a nedošlo ani k odstranění rezidua (obrázek č. 44).



Obrázek 44 Vliv kyslíkaté plazmy na povrch citlivostního testu ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM při výkonu 50 W po dobu 1 min (vlevo před čištěním plazmou)

Výkon byl navýšen na 75 W po dobu 2 min. Při tomto navýšení výkonu došlo k naprosté destrukci citlivostního testu až na křemíkový substrát (obrázek č. 45).



Obrázek 45 Vliv kyslíkaté plazmy na povrch citlivostního testu ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM při výkonu 75 W po dobu 2 min

Kvůli neúspěšným pokusům optimalizace zápisu elektronovým svazkem do fotorezistu Sigma Aldrich a následného čištění se od tohoto polymeru upustilo a přešlo se na fotorezist KMPR 1010.

11 NEGATIVNÍ FOTOREZIST KMPR 1010

Dalším zkoumaným negativním fotorezistem byl fotorezist známý pod komerčním názvem KMPR 1010 od firmy Kayaku Advanced Materials, Inc. Tento fotorezist je hlavně určen pro struktury od 4 až do 110 μm . Jedná se o vysoce kontrastní fotorezist na epoxidové bázi. K jeho vyvolání se používá konvenční vodná alkalická vývojka, která je známá pod zkratkou TMAH (tetramethylamonium hydroxid).

11.1 Příprava roztoků negativního fotorezistu KMPR 1010

Z technických listů pro nezředěný KMPR 1010 plyne, že je možné se dostat na tloušťku polymerní vrstvy těsně pod hranici 10 μm . Experimentálně byl provedeno rotační nanášení při otáčkách 4000 RPM a 5000 RPM. Hodnoty těchto tlouštěk se výrazně lišili od hodnot poskytnutých od výrobce z technických listů, a to zhruba o polovinu viz. tabulka č. 6 (pozn. výrobce neudává tloušťku vrstvy při 5000 RPM).

Tabulka 9 Závislost tloušťky na otáčkách za minutu při rotačním nanášení pro nezředěný negativní fotorezist KMPR 1010

Otáčky za minutu [RPM]	Tloušťka rezistu [μm]	Tloušťka rezistu podle výrobce [μm]
4000	3,9600	≈ 9
5000	3,6082	-

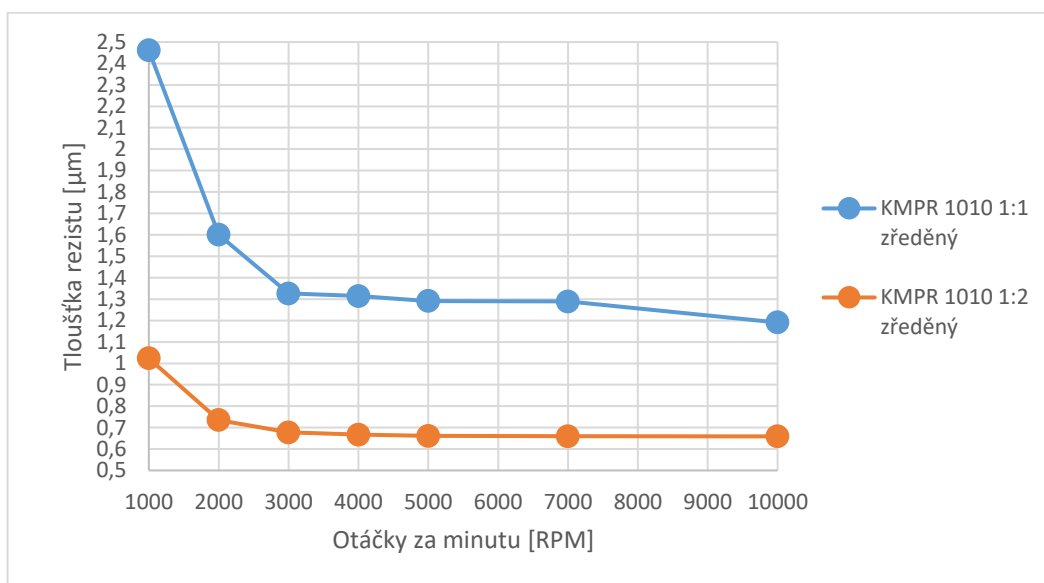
Jelikož tloušťky u nezředěného KMPR 1010 nejsou dostatečně tenké pro zápis elektronovým litografem (blíží se tloušťce 1 μm), tak bylo vyzkoušeno ředidlo Sigma Aldrich Thinner I jako možný vhodný kandidát pro ředění tohoto fotorezistu. Byla vytvořena série vzorků o různých otáčkách za minutu (RPM) a poměrech ředění:

- KMPR 1010 ředěný Sigma Aldrich Thinner I v poměru 1:1
- KMPR 1010 ředěný Sigma Aldrich Thinner I v poměru 1:2

U série vzorků KMPR 1010 1:1 a 1:2 byly změřeny tloušťky polymerních vrstev na mechanické profilometru. Z tabulky 7 je viditelné, že se tloušťka vrstvy zředěného KMPR v poměru 1:2 se v rozmezí 1000 RPM až 10000 RPM pohybuje okolo 1 μm .

Tabulka 10 Závislost tloušťky na otáčkách za minutu při rotačním nanášení pro zředěné roztoky negativního fotorezistu KMPR 1010

Otáčky za minutu (RPM)	Tloušťka rezistu [μm]	
	KMPR 1010 1:1	KMPR 1010 1:2
1000	2,4611	1,0233
2000	1,6006	0,7355
3000	1,3264	0,6778
4000	1,3144	0,6668
5000	1,2913	0,6614
7000	1,289	0,6595
10000	1,1908	0,6591



Obrázek 46 Graf závislosti tloušťky polymerní vrstvy na RPM při rotačním nanášení pro jednotlivé roztoky negativního fotorezistu KMPR 1010

11.2 Příprava roztoku vývojky TMAH a proces vyvolání

V případě tohoto fotorezistu se jako vývojka používá nízkoprocentní vodný roztok hydroxidu tetramethylamonného (TMAH). V digestoři byl připraven vodný 2,38 % roztok vývojky TMAH ze zásobního roztoku. TMAH se využívá jako vývojka pro kyselé fotorezisty a může být použita při leptání křemíkových povrchů. Vývojka byla uchovávána v lednici a v případě použití byla ponechána při pokojové teplotě temperovat.

Při procesu vyvolání byly všechny vzorky vystaveny vývojce, která byla nakapána pomocí injekční stříkačky na vzorek uložený v Petriho misce. První časy vyvolání byly několik minut (obrázek č. 47) pro tloušťky kolem 1 μm , ale po optimalizaci procesu byl čas vyvolání stanoven pro všechny vzorky přesně 30 s. Pro ukončení působení vývojky byl vzorek ponořen pomocí pinzety do kádinky s destilovanou vodou po dobu 30 s.

Při vkládání vyvolaného citlivostního testu do destilované vody, aby došlo k zastavení procesu vyvolání se muselo postupovat opatrně, protože pokud byl vyvolaný citlivostní test do kádinky vhozen, tak mohlo dojít k jeho potrhání.

11.3 Citlivostní testy pro fotorezist KMPR 1010

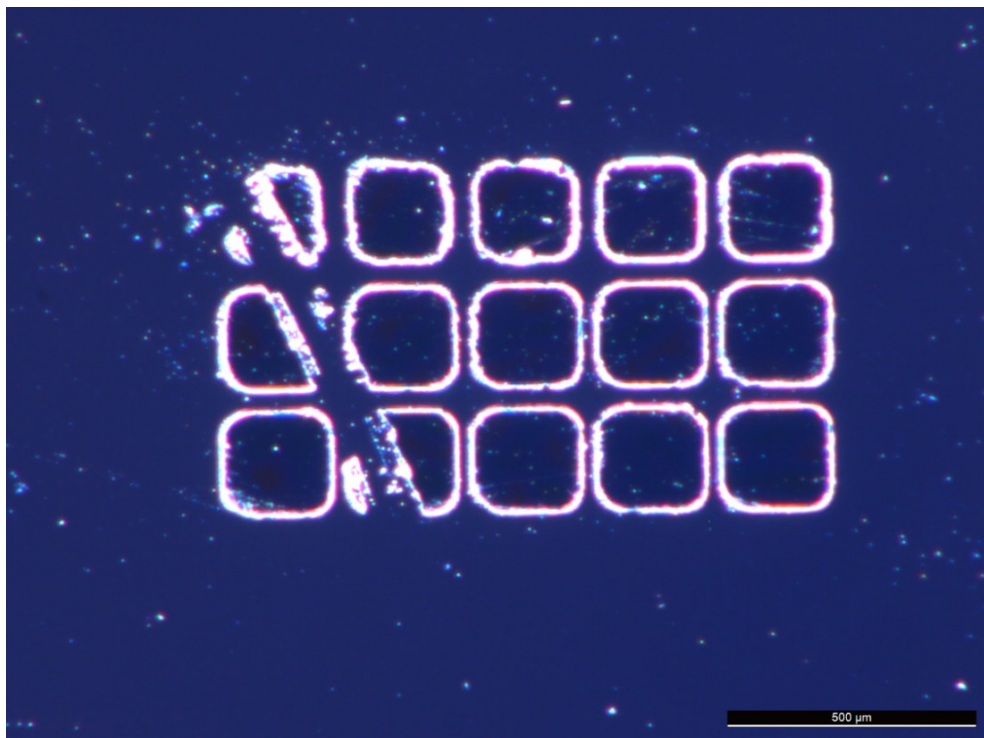
Pro určení minimální expoziční dávky byl prvně proveden citlivostní test s rozsahem expozičních dávek $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ u vzorku KMPR 1:1 10000 RPM. Následně byl proveden krok post-exposure bake při teplotě 100 °C po dobu 2 min. Z výsledků tlouštěk jednotlivých expozičních dávek citlivostního testu pro vzorek KMPR 1:1 10000 RPM a časem vyvolání 4 min v 2,38 % TMAH o tloušťce polymerní vrstvy 1,1908 μm byla stanovena minimální expoziční dávka na $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (tabulka č. 12).

Tabulka 11 Nastavené hodnoty elektronového litografu pro citlivostní test
10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro fotorezist KMPR 1:1 10000 RPM

Z [mm]	4
WD&Z [mm]	10,1
Stopa [nm]	25,93
PC [pA]	119,56
Překryv	1,2

Tabulka 12 Výsledné tloušťky citlivostního testu $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ u fotorezistu KMPR 1:1 10000 RPM

Expoziční dávka [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	Tloušťka [μm]
10	1,1765
30	1,1898
50	1,2368
70	1,2088
100	1,2093
150	1,2124
200	1,2141
250	1,2511
300	1,2637
350	1,2176
400	1,2130
450	1,2143
500	1,2495
550	1,2214
600	1,2232



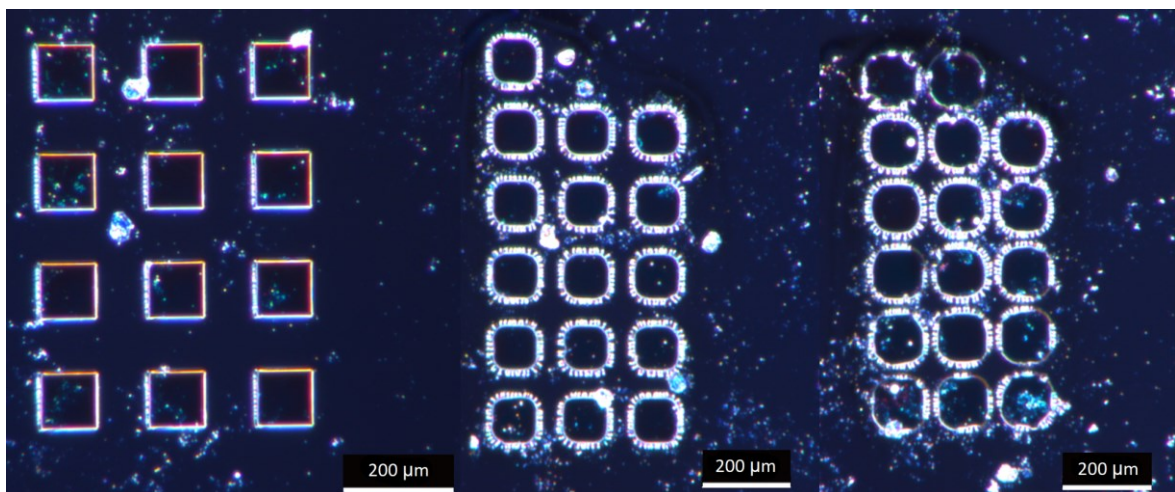
Obrázek 47 Citlivostní test s expozičními dávkami $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a časem vyvolání 4 min v TMAH

11.4 Zkoumání vlivu zaostření při změně vzdálenosti (Z) a konstantní pracovní vzdálenosti (WD&Z) u čtvercové struktury fotorezistu KMPR 1010

Aby došlo k dobré optimalizaci procesu elektronového zápisu do fotorezistu KMPR, byly zvoleny 3 různé vzdálenosti Z (10 mm; 6 mm; 4 mm) s konstantní pracovní vzdáleností 16,7 mm. Byly vytvořeny 3 vzorky KMPR 1:2 10000 RPM s krokem softbake při teplotě 100 °C a časem 5 min. Protože minimální expoziční dávka pro úplné zesíťování byla stanovena 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ u vzorku KMPR 1:1 10000 RPM, byla stejná dávka použita u KMPR 1:2 10000 RPM. Provedený test se skládal ze 3 sloupců po 5 čtvercích s konstantní expoziční dávkou 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (obrázek č. 48). Tloušťka nanesených vrstev fotorezistu KMPR 1:2 10000 RPM byla 0,6951 μm .

Tabulka 13 Nastavení elektronového svazku při zkoumání vlivu vzdálenosti Z s konstantní pracovní vzdáleností WD&Z

Z [mm]	10/6/4
WD&Z [mm]	16,7
Stopa [nm]	25,93
PC [pA]	43,96
Překryv	1



Obrázek 48 Zápis čtvercové struktury do KMPR 1:2 10000 RPM s konstantní expoziční dávkou 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, pracovní vzdáleností WD&Z = 16,7 mm a vzdálenostmi vzorku Z = 10/6/4 mm (zleva doprava)

Z obrázku č. 48 je viditelné, že s je nutné vhodně nastavit vzdálenost Z a pracovní vzdálenost WD&Z manuálně, aby bylo dosaženo zaostřené struktury o požadovaném tvaru.

Tabulka 14 Naměřené tloušťky u čtvercového testu po vyvolání v TMAH pro různé nastavení vzdálenosti Z

Čtverec	Tloušťka [μm]		
	Z = 10 mm	Z = 6 mm	Z = 4 mm
1	0,6961	0,6829	0,6827
2	0,6881	0,6841	0,6745
3	0,6835	0,6804	0,6634
4	0,6573	0,6860	0,6716
5	0,6998	0,6893	0,6898
Průměr	0,6850	0,6845	0,6764

U špatně zaostřeného vzorku se vzdálenosti $Z = 4$ mm a konstantní pracovní vzdálenosti $WD\&Z = 16,7$ mm je viditelný úbytek tloušťky v polymerní vrstvě. Tento fakt je způsobený právě špatným zaostřením elektronového svazku pomocí pracovní vzdálenosti při určité vzdálenosti vzorku od litografické soustavy.

11.5 Vliv vzdálenosti Z a pracovní vzdálenosti WD&Z při manuálním zaostření

Od nastavení vzdálenosti Z se odvíjí pracovní vzdálenost WD&Z, která zpravidla odpovídá vyšší hodnotě než Z. Při jejím špatném nastavení dojde k rozostření elektronového svazku a místo expozice se rozšiřuje, což má za následek rozšíření a rozmazání původně zamýšleného vzoru, a proto je potřeba toto nastavení optimalizovat.

Byl vytvořen vzorek KMPR 1:2 5000 RPM s krokem softbake o tloušťce polymerní vrstvy 0,6800 μm . Na tento vzorek byly zapsány 2 čtvercové testy (3x5) s různými hodnotami Z a WD&Z. Po expozici polymerní vrstvy fotorezistu byl proveden post-exposure bake při teplotě 100 °C a času 2 min. Po procesu vyvolání byl vzorek opláchnut v isopropylalkoholu.

Tabulka 15 Nastavené parametry při zápisu elektronovým svazkem

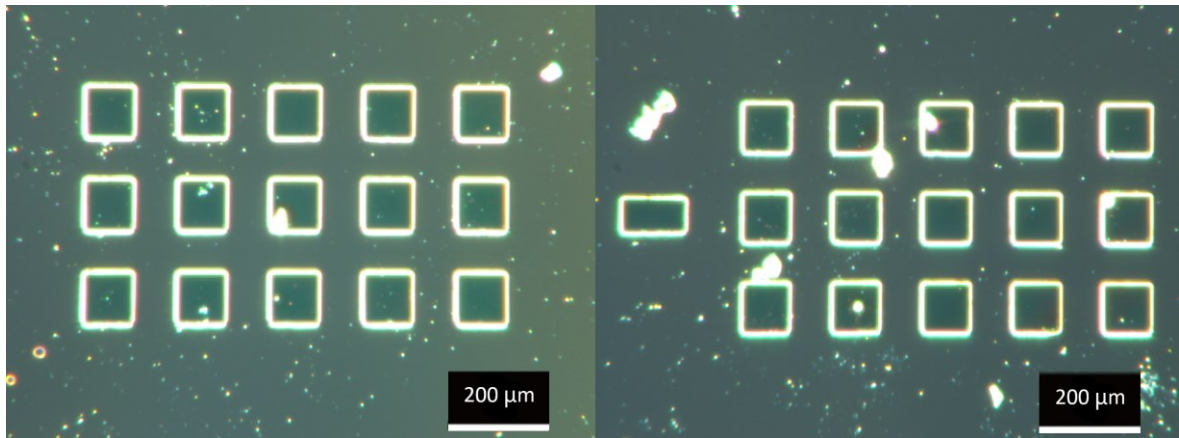
	1. test	2. test
Z [mm]	4	10
WD&Z [mm]	10,15	16,7
Stopa [nm]	21,44	20,27
PC [pA]	66,81	28,72
Překryv	1,2	1,2

Na mechanickém profilometru byla změřena výška exponovaných čtvercových struktur po procesu vyvolání. Z tabulky č. 16 je vidět, že tloušťka polymerní vrstvy po vyvolání je u testu 2 nižší než u testu 1. Tento rozdíl mohl být zapříčiněn právě vzdáleností vzorku od zdroje elektronů.

Tabulka 16 Naměřené tloušťky polymerní vrstvy u vzorku KMPR 1:2 5000 RPM po procesu vyvolání

Čtverec	Tloušťka [μm]	
	1. test Z = 4 mm WD&Z = 10,15 mm	2. test Z = 10 mm WD&Z = 16,7 mm
1	0,6691	0,6250
2	0,6651	0,6336
3	0,6728	0,6295
4	0,6671	0,6356
5	0,6684	0,6568
Průměr	0,6685	0,6361

Z obrázku č. 49 pořízených optickým mikroskopem není možné určit, které struktura má lepší rozlišení. Větší úbytek tloušťky ovšem nasvědčuje tomu, že pro zápis elektronovým svazkem pro velmi malé struktury je lepší používat nízké vzdálenosti Z.



Obrázek 49 Vliv Z a WD&Z na zápis elektronovým svazkem (vlevo test 1, vpravo test 2)

12 VYTVAŘENÍ MIKROSTRUKTUR VE FOTOREZISTU KMPR 1010

Polymerní negativní fotorezist KMPR 1010 byl použit pro vytvoření několika mikrostruktur. Z předchozích citlivostních testů se tento negativní fotorezist jeví jako dobrý kandidát pro zápis přesných struktur.

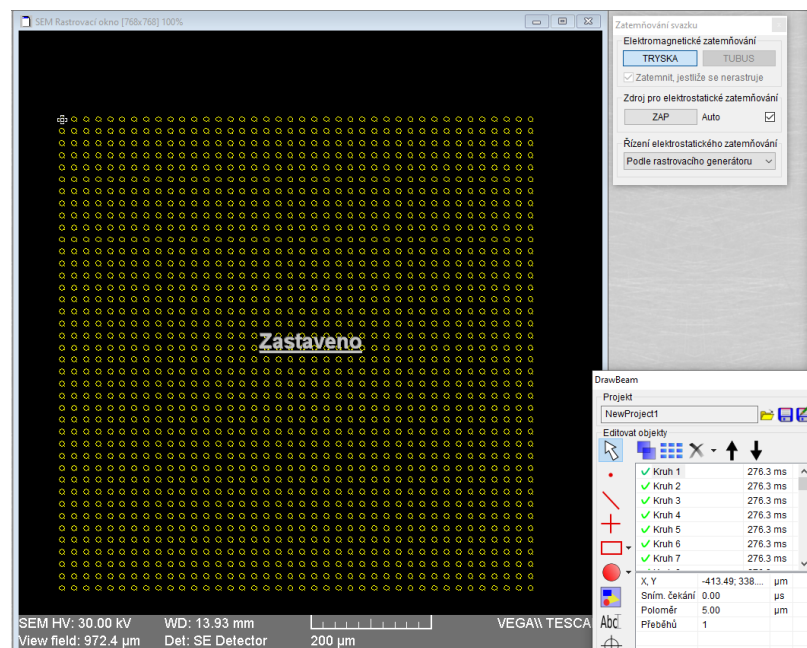
12.1 Sloupcové struktury

Pro tento test byl zvolen KMPR 1:2 4000 RPM s krokem softbake. Celkem byly vytvořeny 3 vzorky s tímto fotorezistem, ale nakonec byl vybrán pouze jeden vzorek o tloušťce polymerní vrstvy 0,6808 μm . V softwaru DrawBeam byla vytvořena šablona pro pole kruhů (40x40) s průměrem 10 μm a roztečí mezi kruhy 10 μm . Následně byl proveden zápis elektronovým svazkem s dávkou 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, krok post-exposure bake a vyvolání.

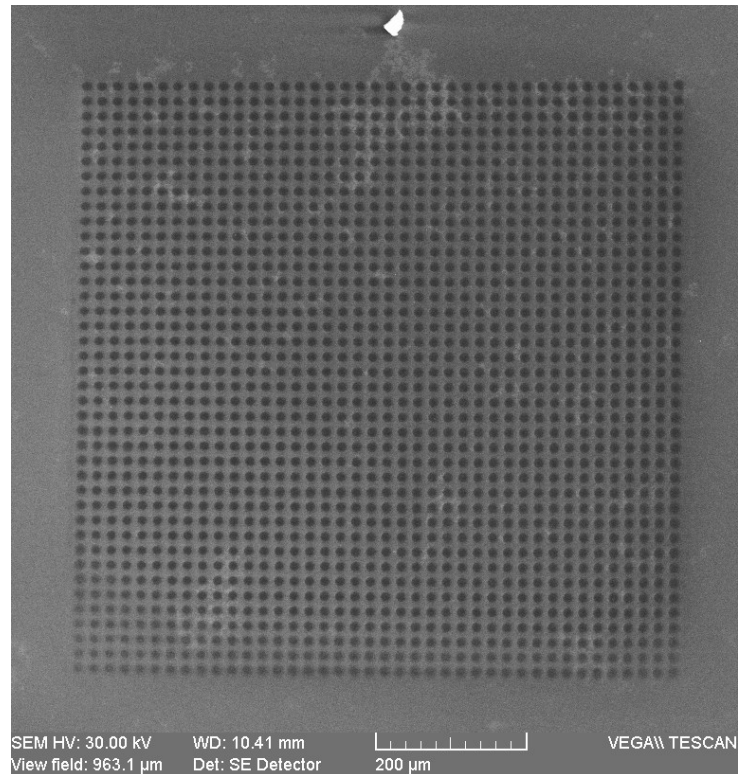
Tabulka 17 Nastavení elektronového svazku pro zápis sloupcových struktur do fotorezistu

KMPR 1:2 4000 RPM

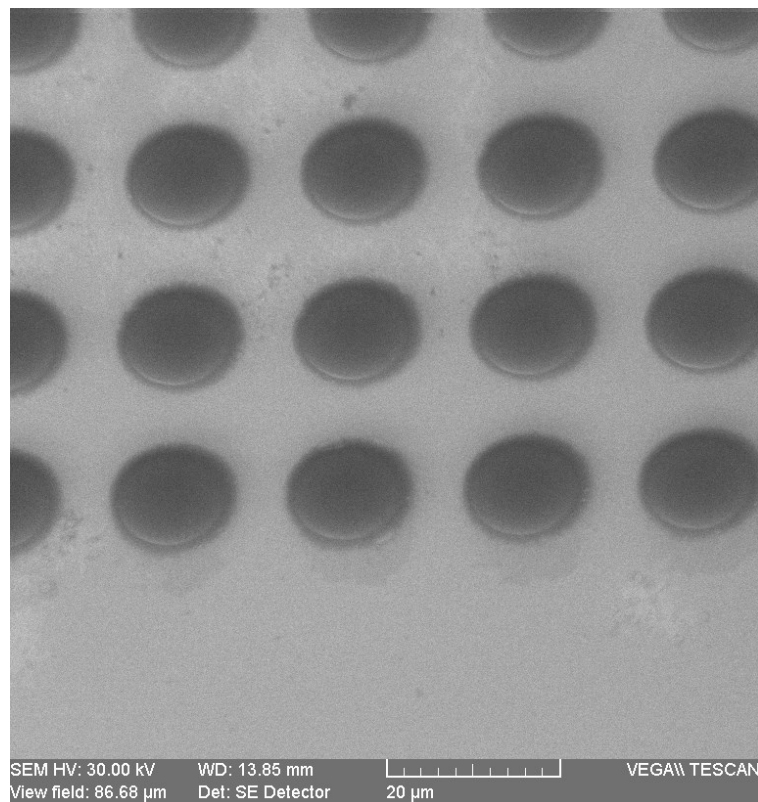
Z [mm]	4
WD&Z [mm]	10,2
Stopa [nm]	12,29
PC [pA]	17,00
Překryv	1



Obrázek 50 Vytvořená šablona pro sloupcové struktury v softwaru DrawBeam



Obrázek 51 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:2 4000 RPM
pozorovaná na SEM



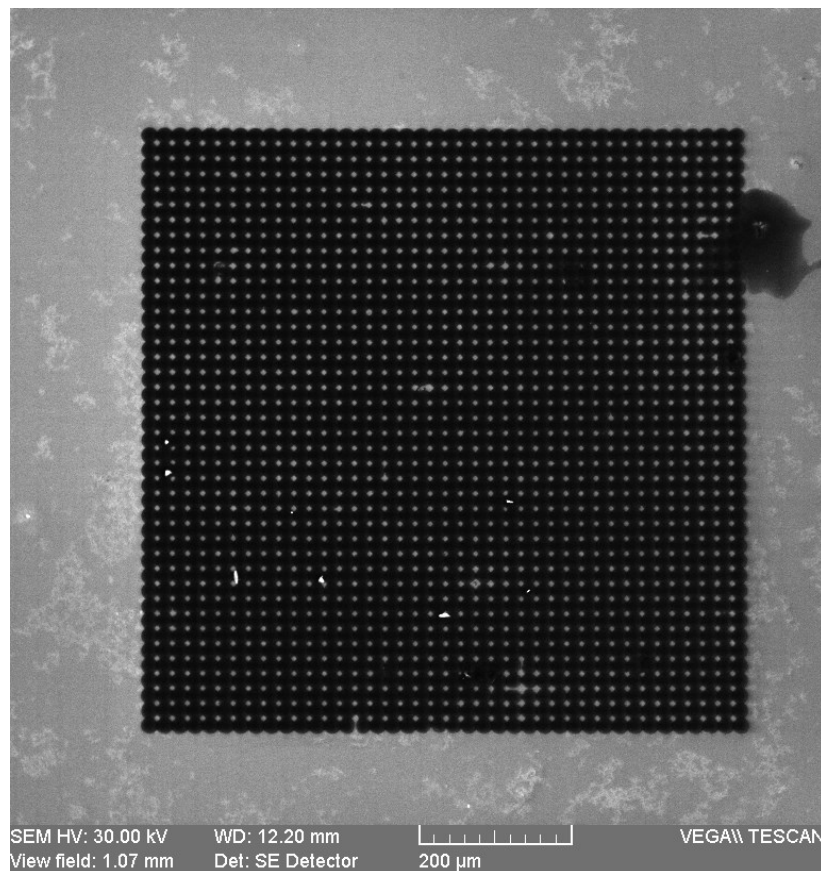
Obrázek 52 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:2 4000 RPM
pozorovaná z blízka pod úhlem 40° na SEM

Na obrázku č. 51 je viditelné, že rozteč mezi sloupcovou strukturou neodpovídá přesně 10 μm . Tento fakt mohl být způsoben špatným nastavením elektronového svazku nebo proximitními efekty elektronů ve fotorezistu.

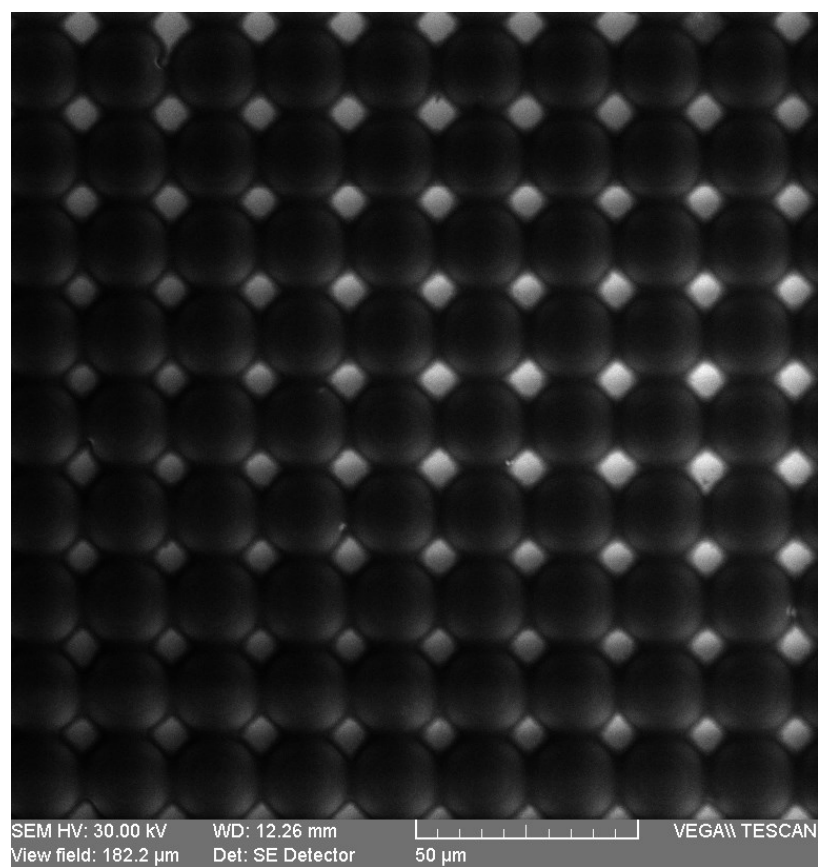
Pokus byl opakován pro fotorezist KMPR 1:1 2000 RPM s krokem softbake. S méně zředěným fotorezistem, aby byla získána vrstva s vyšší tloušťkou (1,6244 μm). Stejně jako před v předchozím testu byla vytvořena šablona v softwaru DrawBeam (40x40 sloupců) s průměrem kruhu 10 μm a hodnotou rozteče 10 μm . Opět byl proveden zápis elektronovým svazkem, post-exposure bake a proces vyvolání.

Tabulka 18 Nastavení elektronového svazku pro zápis sloupcových struktur do fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM

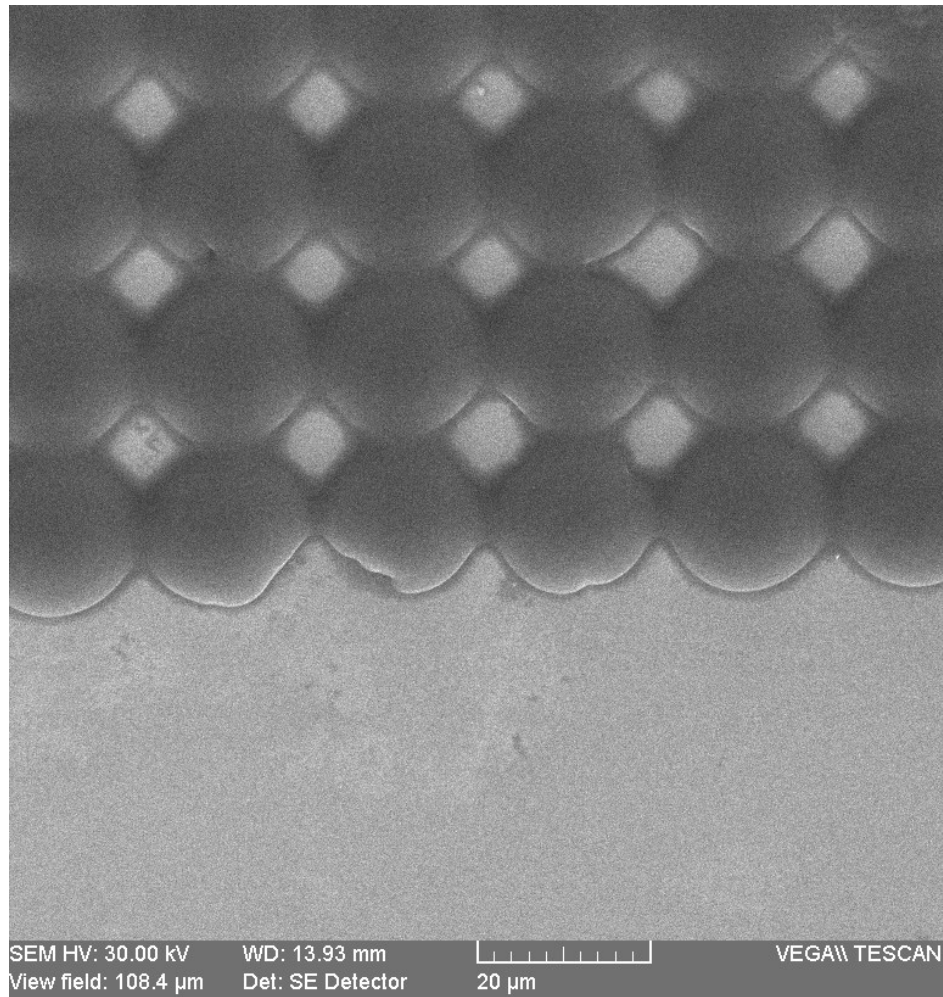
Z [mm]	4
WD&Z [mm]	10,30
Stopa [nm]	12,35
PC [pA]	21,10
Překryv	1



Obrázek 53 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM pozorovaná na SEM



Obrázek 54 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM pozorovaná z blízka na SEM

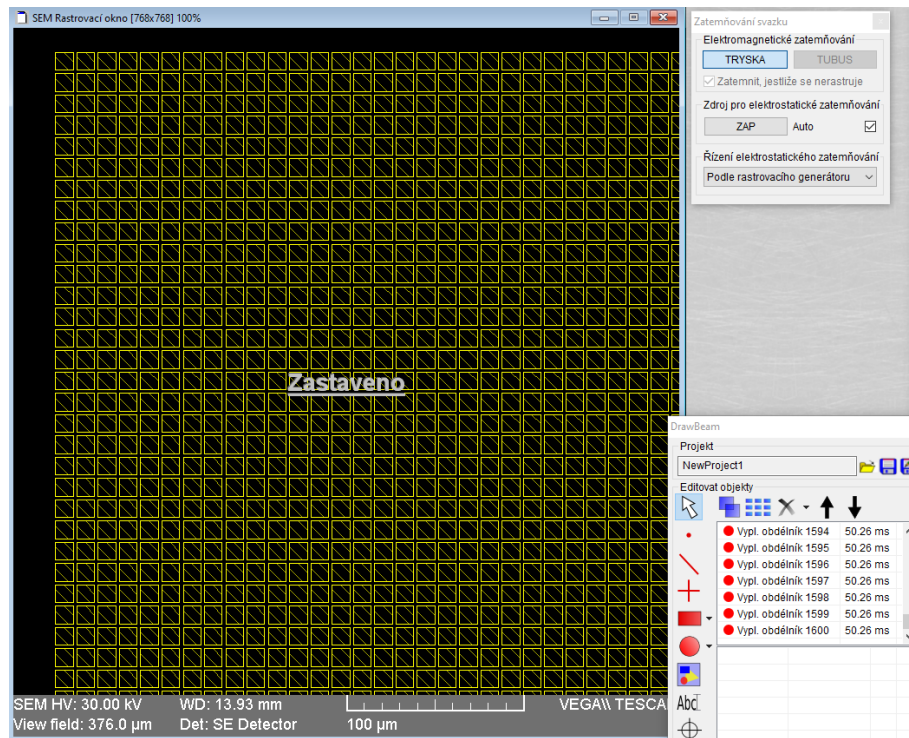


Obrázek 55 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM pozorovaná z blízka pod úhlem 40° na SEM

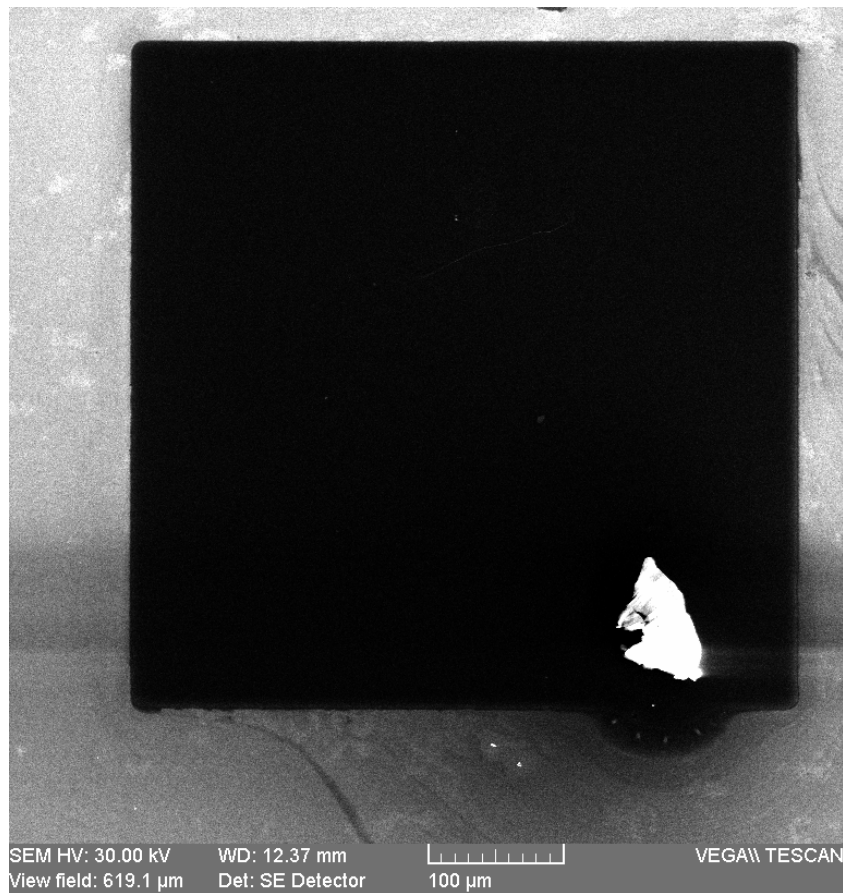
U tohoto testu zápisu sloupcových mikrostruktur je možné pozorovat, že nastavená rozteč 10 μm není vůbec viditelná. Sloupcové struktury se slévají dohromady více než u prvního testu (obrázek č. 51). Toto chování mohlo být způsobeno přímo daným rezistem nebo nastavení elektronového svazku nebylo plně odladěno pro zápis takto malých mikrostruktur.

12.2 Kanálkové struktury

U polymerního rezistu KMPR 1:1 2000 RPM s krokem softbake byl vyzkoušen zápis kanálkových struktur pomocí expozice čtvercových struktur s malou roztečí mezi nimi. V softwaru DrawBeam byla vytvořena šablona 40x40 čtverců o velikosti strany 10 μm s roztečí 2 μm mezi nimi. Nastavení elektronového svazku bylo identické, protože probíhalo na stejném vzorku jako první test pro sloupcové struktury (tabulka č. 18).



Obrázek 56 Vytvořená šablona pro kanálkové struktury v softwaru DrawBeam



Obrázek 57 Nepovedená kanálková struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM o šířce kanálku 2 μm

13 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V následujících podkapitolách jsou diskutovány výsledky jednotlivých kapitol praktické části diplomové práce.

13.1 Čištění křemíkového substrátu

Při řezání čistého křemíkového waferu docházelo k velkému ulpívání prachových částí, protože práce nebyla prováděna v bezprašném prostředí. V některých případech byla přítomna na křemíkových destičkách mastnota, která nešla odstranit za pomoci acetonu a ultrazvukové čističky. Tyto vzorky nebyly použity po optickém zhodnocení, ale mohl se použít jiná čisticí metoda jako je například tzv. piraňa roztok. Piraňa roztok (angl. piranha solution) je směs peroxidu vodíku a kyseliny sírové v poměru 1:3. Tento roztok se používá právě při odstraňování organických látek z povrchu křemíkových waferů při mikrofabrikaci.

13.2 Fotorezist Sigma Aldrich

Fotorezist Sigma Aldrich se jevil jako velmi problematický fotorezist pro zápis elektronovým svazkem. Při samotné přípravě tenké polymerní vrstvy rezistu měl tendenci síťovat při vystavení zdrojům světla (obrázek č. 32). Vytvořené citlivostní testy byly uspokojivé (obrázek č. 40), ale výsledná znečištěná struktura je nedostačující pro vytváření mikrostruktur v tomto fotorezistu. Problémy nastávaly i při dobře nastaveném elektronovém svazku, kdy daný fotorezist velmi špatně interagoval s elektronovým svazkem a výsledné struktury citlivostních testů byly často rozmazané, a to při velikostech strukturu ve stovkách mikrometrů. Právě z tohoto důvodu byl výzkum fotorezistu Sigma Aldrich jako rezistu pro zápis mikrostruktur elektronovým svazkem ukončen.

13.2.1 Čištění reziduí vzniklých po vyvolání u fotorezistu Sigma Aldrich

Při optimalizačním procesu výroby mikrostruktur ve fotorezistu Sigma Aldrich se ukázalo, že v případě vzniklých reziduí po procesu vyvolání je možné použít Sigma Aldrich Remover. Tento odstraňovač reziduí měl pozitivní efekt na výsledný vzhled citlivostních testů spolu se správným nastavením času vyvolání (obrázky č. 41 a č. 42).

13.3 Fotorezist KMPR 1010

U fotorezistů bylo vytvořeno velké množství citlivostních testů pro zředěný KMPR 1010 pomocí ředidla Sigma Aldrich Thinner I. KMPR 1010 se jevil jako dobrý negativní fotorezist pro zápis elektronovým svazkem, kdy vytvořené citlivostní testy měly ostré přechody a velikost struktur téměř odpovídala zadaným hodnotám v nastavené šabloně pro zápis elektronovým svazkem neboli nedocházelo k velkým proximitním efektům.

Po procesu vyvolání se podařilo rozpustit veškerý neexponovaný KMPR až na povrch křemíkového substrátu. Přítomnost reziduí po procesu vyvolání byla minimální.

13.4 Optimalizace nastavení elektronového svazku pro zápis mikrostruktur v KMPR

Aby měla požadovaná mikrostruktura požadovaný tvar, který byl nastaven v šabloně, bylo potřeba optimalizovat nastavení ostření elektronového svazku. K tomu sloužilo nastavení Z a WD&Z. Při dobrém nastavení vzdáleností, pracovní vzdálenosti a malou velikostí stopy elektronového svazku při expoziční dávce $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bylo dosaženo čtvercových struktur s ostrým rozhraním hrany na straně čtverců. S rostoucí vzdáleností Z od vzorku docházelo k většímu úbytku tloušťky při procesu vyvolání (tabulka č. 16). Muselo tedy dojít ke ztrátě energie při přenosu z litografické soustavy do vzorku. U vytvořených testů (obrázek č. 49) není pozorován viditelný rozdíl mezi jednotlivými strukturami čtvercových testů, ale je možné že při dostatečném zmenšení struktur by byl rozdíl pozorovatelný.

13.5 Sloupcové a kanálkové struktury v KMPR 1010

Jelikož fotorezist KMPR 1010 se choval nejlépe při vytváření mikrostruktur, byl otestován při vytváření sloupcových a kanálkových struktur o velikosti $10 \mu\text{m}$, což je 10x menší než vytvořené citlivostní testy. Povedlo se vytvořit sloupcovou strukturu do materiálu KMPR 1:2 4000 RPM o tloušťce polymerní vrstvy $0,6808 \mu\text{m}$ (obrázek č. 51), kdy průměr struktury byl nastaven na $10 \mu\text{m}$ a velikost rozteče měla být také $10 \mu\text{m}$. Skutečný průměr sloupce odpovídal $\sim 15 \mu\text{m}$ a rozteč $\sim 5 \mu\text{m}$ (obrázek č. 52). Jelikož parametry ostření byly nastavovány manuálně, tak je možné, že nastavení Z a WD&Z nebyly ideální, a proto došlo k rozšíření původního vzoru. Také mohlo dojít proximitním efektům v polymerní vrstvě o dané tloušťce $0,6808 \mu\text{m}$.

Byla vytvořena sloupcová struktura v KMPR 1:1 2000 RPM. Tloušťka rezistu v tomto případě byla 1,6244 μm a předpokládalo se, že připravená sloupcová struktura bude mít vyšší poměr výšky k šířce, rozlišení než u KMPR 1:2 4000 RPM. U vytvořené sloupcové struktury se vytvořené sloupce spojili sousedními sloupci (obrázek č. 54). Toto spojení mohlo být zapříčiněno opět manuálním ostřením Z a WD&Z nebo mohlo dojít k interakci svazku v polymerní vrstvě, která měla za výsledek rozšíření zapisovaného vzoru (proximitní efekt).

Posledním pokusem byla snaha vytvořit kanálkové struktury za pomoci expozice čtvercových struktur s malou roztečí mezi nimi. Při vyvolání by došlo k rozpuštění neexponovaného místa v místě rozteče, ale právě kvůli proximitním efektům došlo k rozšíření vzoru čtverců a ty způsobili expozici i místa kanálek a došlo ke spojení vzoru (obrázek č. 57).

ZÁVĚR

První část diplomové práce se zaměřuje na základní litografické principy, popis součástí elektronového litografu, typům polymerních rezistů, interakci elektronového svazku s polymerními rezisty, metodě spin-coating a procesním úpravám vrstev polymerního rezistu.

Praktická část se zaměřuje na přípravu a čištění křemíkového substrátu, který je následně využit při procesu rotačního nanášení polymerních vrstev. Při tomto procesu je detailně popsána závislost tloušťky polymerního rezistu na otáčkách za minutu (RPM) na přístroji Laurell u vybraných polymerních rezistů a jejich roztoků v různých poměrech zředění. Tloušťky byly měřeny pomocí mechanického profilometru Bruker DektakXT. Čistota křemíkové substrátu silně ovlivňuje vzhled polymerní vrstvy rezistu a při nedokonalém očištění vznikají v nanesené polymerní vrstvě defekty. Tyto defekty byly pozorovány pod optickým mikroskopem Leica DVM2500.

Pro elektronový zápis struktur byly vybrány 2 fotorezisty, které jsou využívány především u fotolitografických metod (Sigma Aldrich photoresist, KMPR 1010). U těchto polymerů bylo zkoumáno, zda jsou vhodnými kandidáty také pro zápis elektronovým svazkem. U obou vzorků se projevila interakce s elektronovým svazkem pozitivně a je možné tyto polymery využít v elektronové litografii. Polymerní fotorezist Sigma Aldrich vykazoval horší vlastnosti než fotorezist KMPR a z důvodu problematické optimalizace procesu nebyl fotorezist Sigma Aldrich použit pro zápis mikrostruktur elektronovým svazkem.

Polymerní fotorezist KMPR vykazoval dobré vlastnosti při vytváření citlivostních testů, a proto byl použit při vytváření sloupcových a kanálkových struktur. Sloupcové struktury v KMPR vykazovaly rozšiřování původně zamýšleného vzoru. Tento fakt byl s největší pravděpodobností způsoben špatným nastavením elektronového svazku nebo proximitními efekty v polymerním rezistu. Test vytvoření kanálkových struktur se nepovedl kvůli výše zmíněným proximitním efektům nebo špatnému nastavení svazku, kdy mezery mezi jednotlivými strukturami byly příliš malé a došlo k nechtěné expozici mimo původně zamýšlený vzor.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] GROVES, T.R. Electron beam lithography. *Nanolithography* [online]. Elsevier, 2014, s. 80-115 [cit. 2021-11-30]. ISBN 9780857095008. Dostupné z: doi:10.1533/9780857098757.80
- [2] ZLOBIN, Vladimir, Werner BLAU, David KENNEDY a John COLREAVY. *Development of electron beam lithography for nanoscale devices* [online]. In: . s. 23- [cit. 2021-11-30]. Dostupné z: doi:10.1117/12.604662
- [3] WILLIAMSON, F. a E.A. SHIELDS. SU-8 as an electron beam lithography resist. In: *Proceedings of the 15th Biennial University/Government/ Industry Microelectronics Symposium (Cat. No.03CH37488)* [online]. IEEE, 2003, s. 57-60 [cit. 2021-11-30]. ISBN 0-7803-7972-1. Dostupné z: doi:10.1109/UGIM.2003.1225696
- [4] MA, Yaqi, Yifan XIA, Jianpeng LIU, Sichao ZHANG, Jinhai SHAO, Bing-Rui LU a Yifang CHEN. Processing study of SU-8 pillar profiles with high aspect ratio by electron-beam lithography. *Microelectronic Engineering*. 2016, **149**, 141-144. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2015.10.013
- [5] CARR, Dustin a Richard TIBERIO. Direct-write Electron Beam Lithography: History and State of the Art. *MRS Proceedings* [online]. 1999, **584**, 33-35 [cit. 2022-02-11]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-584-33
- [6] AUFFAN, Mélanie, Catherine SANTAELLA, Alain THIÉRY et al. Electron Beam Lithography (EBL). BHUSHAN, Bharat, ed., Bharat BHUSHAN. *Encyclopedia of Nanotechnology* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012, s. 718-740 [cit. 2022-04-28]. ISBN 978-90-481-9750-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-90-481-9751-4_344
- [7] OKOROANYANWU, Uzodinma. Electron-Beam Lithography. *Chemistry and Lithography, Volume 1 - The Chemical History of Lithography*. 2nd ed. SPIE, 2020, s. 224-227. ISBN 978-1-5106-3155-7.
- [8] ROBINSON, Alex a Richard LAWSON, ed. Introduction. *Materials and Processes for Next Generation Lithography (Volume 11) (Frontiers of Nanoscience, Volume 11)*. Elsevier, 2016, s. 115-117. ISBN 0081003544.
- [9] KRISHNAN, Kannan. Beam–Solid Interactions and Signals. *Principles of Materials Characterization and Metrology*. Oxford University Press, 2021, s. 699-700. ISBN 978-0-19-883025-2.
- [10] BAKSHI, Vivek. E-beam patterning. *EUV Lithography*. 2nd ed. SPIE, 2018, s. 431. ISBN 1510616780.
- [11] LUSCOMBE, Christine, ed. Transmission Electron Microscopy of Organic Semiconductors. *Semiconducting Polymers: Controlled Synthesis and Microstructure*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2017, s. 252-254. ISBN 978-1-78262-400-4.
- [12] MATĚJKA, František. Elektronová litografie a její fyzikální základy. *Praktická elektronová litografie*. Brno: Ústav přístrojové techniky AV ČR, 2013, s. 2-4. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [13] TSENG, Ampere, ed. Proximity Effect. *Nanofabrication - Fundamentals and Applications*. World Scientific Publishing Company, 2008, s. 301-302. ISBN 9812700765.

- [14] COLPAERT, Hubertus. Backscattered Electrons. *Metallography of Steels: Interpretation of Structure and the Effects of Processing*. ASM International, 2018, s. 90-91. ISBN 978-1-62708-148-1.
- [15] COLPAERT, Hubertus. Secondary Electrons. *Metallography of Steels: Interpretation of Structure and the Effects of Processing*. ASM International, 2018, s. 87-90. ISBN 978-1-62708-148-1.
- [16] LIN, Burn. The Proximity Effect. *Optical Lithography: Here is Why*. Bellingham, Washington: SPIE, 2010, s. 295-296. ISBN 978-0-8194-7560-2.
- [17] CHANG, Yao-Wen a Ru-Gun LIU. EUV and e-beam manufacturability. *Proceedings of the 52nd Annual Design Automation Conference*. New York, NY, USA: ACM, 2015, 1-6. ISBN 9781450335201. Dostupné z: doi:10.1145/2744769.2747925
- [18] MATĚJKA, František. Realizace dávky ozáření. *Praktická elektronová litografie*. Brno: Ústav přístrojové techniky AV ČR, 2013, s. 18-19. ISBN 978-80-87441-04-6.
- [19] ALVES, J., M. BRITO, J. SERRA a A. VALLÊRA. A differential mechanical profilometer for thickness measurement. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2004, **75**(12), 5362-5363 [cit. 2021-12-17]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1821627
- [20] LEVINSON, Harry. Single-Beam Direct-Write systems. *Principles of Lithography*. 4th ed. Bellingham, Washington: SPIE, 2019, s. 532-534. ISBN 978-1-5106-2760-4.
- [21] HELBERT, John. The Electron Gun. *Handbook of VLSI Microlithography*. 2nd ed. Spojené státy americké: William Andrew Publishing, 2001, s. 385. Engineering pre-2007. ISBN 978-0-8155-1444-2.
- [22] PALA, Nezh a Mustafa KARABIYIK. Electron Beam Lithography (EBL). BHUSHAN, Bharat, ed., Bharat BHUSHAN. *Encyclopedia of Nanotechnology* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, s. 1033-1057 [cit. 2022-04-27]. ISBN 978-94-017-9779-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-017-9780-1_344
- [23] Katoda pro generaci elektronového svazku. In: *Laboratoř elektronové mikroskopie* [online]. [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: http://www.lem.isibrno.cz/?page_id=46
- [24] HELBERT, John. Direct Write - Gaussian Beam. *Handbook of VLSI Microlithography - Principles, Technology and Applications (2nd Edition)*. 2nd ed. Spojené státy americké: William Andrew Publishing/Noyes, 2001, s. 43-44. ISBN 978-0-8155-1444-2.
- [25] MEYER, Paul. *Electron Beam Lithography (EBL) for High-Volume Manufacturing* [online]. In: . [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/13806508/>
- [26] HELBERT, John. Direct Write - Shaped Beam. *Handbook of VLSI Microlithography - Principles, Technology and Applications (2nd Edition)*. 2nd ed. Spojené státy americké: William Andrew Publishing/Noyes, 2001, s. 44-45. ISBN 978-0-8155-1444-2.
- [27] Electron - Optical System. *Handbook of VLSI Microlithography (Second Edition)*. 2nd ed. Spojené státy americké: William Andrew Publishing, 2001, s. 700-709. Engineering pre-2007. ISBN 978-0-8155-1444-2.
- [28] GANGLOFF, Richard a Brian SOMERDAY. Secondary Electron Imaging. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, Volume 1*. Elsevier, 2012, s. 286-289. ISBN 978-1-84569-677-1.

- [29] Components in a SEM. In: *NanoScience Instruments* [online]. [cit. 2022-04-15]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/components/#source>
- [30] KRISHNAN, Kannan. The Everhart-Thornley Electron Detector. *Principles of Materials Characterization and Metrology*. Oxford University Press, 2021, s. 698. ISBN 978-0-19-883025-2.
- [31] HELBERT, John. The Electron Detector. *Handbook of VLSI Microlithography - Principles, Technology and Applications*. 2nd ed. Spojené státy americké: William Andrew Publishing/Noyes, 2001, s. 386-388. ISBN 978-0-8155-1444-2.
- [32] GANGLOFF, Richard a Brian SOMERDAY. Backscattered-electron imaging. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, Volume 1*. Elsevier, 2012, s. 294. ISBN 978-1-84569-677-1.
- [33] XIAO, Hong. Wafer Manufacturing. *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology*. 2dn ed. SPIE, 2012, s. 13-14. ISBN 978-0-8194-9092-6.
- [34] TILLI, Markku a Teruaki MOTOOKA. Czochralski Growth of Silicon Crystals page. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. 2nd ed. Elsevier, 2015, s. 18-54. ISBN 978-0-323-29965-7.
- [35] REINHARDT, Karen a Werner KERN. OVERVIEW OF AQUEOUS CLEANING, RINSING, AND DRYING APPLICATIONS AND TECHNIQUES. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. 3rd ed. Elsevier, 2018, s. 186-197. ISBN 978-0-323-51084-4.
- [36] REINHARDT, Karen a Werner KERN. Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide Mixtures. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. 3rd ed. Elsevier, 2018, s. 16-17. ISBN 978-0-323-51084-4.
- [37] REINHARDT, Karen a Werner KERN. Wafer Rinsing, Drying, and Storing. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. 3rd ed. Elsevier, 2018, s. 27-28. ISBN 978-0-323-51084-4.
- [38] REINHARDT, Karen a Werner KERN. Megasonic Particle Removal. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*. 3rd ed. Elsevier, 2018, s. 206-207. ISBN 978-0-323-51084-4.
- [39] KERN, Werner. POST-PROCESSING PARTICLE REMOVAL TECHNOLOGIES. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. Spojené státy americké: William Andrew Publishing/Noyes, 1993, s. 420-424. ISBN 978-0-8155-1331-5.
- [40] RONSE, Kurt. Optical lithography—a historical perspective. *Comptes Rendus Physique*. 2006, 7(8), 844-857. ISSN 16310705. Dostupné z: doi:10.1016/j.crhy.2006.10.007
- [41] LIN, Burn. Components in Optical Lithography. *Optical Lithography - Here is Why*. SPIE, 2010, s. 133-208. ISBN 978-0-8194-7560-2.
- [42] Obecný opticko-litografický systém. In: *Ansys Lumerical* [online]. [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360042256993-Lithography-Methodology>
- [43] DAVIDSON, Michael. Mercury Arc Lamp Spectral Distribution. In: *Zeiss-Campus* [online]. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>

- [44] HAUS, Joseph a Andrew SARANGAN. Photomasks. *Fundamentals and applications of nanophotonics*. Amsterdam: Elsevier, 2016, s. 163-164. series in electronic and optical materials (Woodhead publishing). ISBN 978-1-78242-464-2.
- [45] HRYCIW, Aaron. Photomask. In: *NanoFAB Knowledge Base* [online]. 2022 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://confluence.nanofab.ualberta.ca/display/NFCORE/Photomask+fabrication>
- [46] SEMALTIANOS, N.G. Spin-coated PMMA films. *Microelectronics Journal* [online]. 2007, **38**(6-7), 754-761 [cit. 2022-02-10]. ISSN 00262692. Dostupné z: doi:10.1016/j.mejo.2007.04.019
- [47] LEVINSON, Harry. Positive and Negative Resists. *Principles of Lithography*. 4th ed. SPIE, 2019, s. 53-57. ISBN 978-1-5106-2760-4.
- [48] BAKSHI, Vivek. Resist Types. *EUV Lithography*. SPIE, 2009, s. 403-421. ISBN 978-0-8194-6964-9.
- [49] BIRNIE, D. P. Spin Coating Technique. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston, MA: Springer US, 2004, s. 49-55. ISBN 978-1-4419-5455-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-88953-5_4
- [50] KELSO, Meagan, Naveen MAHENDERKAR a Qingzhi CHEN ET AL. Spin coating epitaxial films. *Science*. 2019, **364**(6436), 166-169. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.aaw6184
- [51] HE, Junhui. The Coating Process. *Self-Cleaning Coatings*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2017, s. 158-159. ISBN 978-1-78262-286-4.
- [52] CHODHOURY, Rai. *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication: Micromachining and microfabrication*. SPIE, 1997. ISBN 0819423793.
- [53] Poly(methyl methacrylate). In: *SigmaAldrich* [online]. [cit. 2022-04-25]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/substance/polymethylmethacrylate123459011147>
- [54] NGUYEN, Nam-Trung, Steven WERELEY a Seyed SHAEGH. SU-8 Resist. *Fundamentals and Applications of Microfluidics*. 3rd ed. Artech House, 2019, s. 90-93. ISBN 978-1-63081-364-2.
- [55] LEE, Jeong, Kyung-Hak CHOI a Koangki YOO ET AL. Innovative SU-8 Lithography Techniques and Their Applications. *Micromachines*. 2015, **6**(1), 1-18. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi6010001
- [56] SU-8 photoresist. In: *Wikipedia* [online]. 2009 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/SU8_photoresist#/media/File:SU-8_photoresist.png
- [57] Negative Photoresist Kit. In: *Sigma Aldrich* [online]. [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.cn/deepweb/assets/sigmaaldrich/product/documents/345/019/al_techbull_al217.pdf
- [58] KMPR 1000. In: *Kayaku Advanced Materials* [online]. 2019 [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: <https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/KAM-KMPR%C2%AE-1000-Data-Sheet-121619.pdf>
- [59] LEE, C. a K. JIANG. Fabrication of thick electroforming micro mould using a KMPR negative tone photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2008, **18**(5). ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/18/5/055032

- [60] LEVINSON, Harry. Resist Spin Coating, Softbake, and Hardbake. *Principles of Lithography*. 3rd ed. SPIE, 2010, s. 57-95. ISBN 978-0-8194-8324-9.
- [61] ANHOJ, Thomas, Anders JORGENSEN a Dan ZAUNER ET AL. The effect of soft bake temperature on the polymerization of SU-8 photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2006, **16**(9), 1819-1824. ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/16/9/009
- [62] ZWEBER, A., Larry ZURBRICK a M. MONTGOMERY. *Post exposure bake tuning for 32nm photomasks*. 2009, 1-10. Dostupné z: doi:10.1117/12.830123

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EBL	– Electron Beam Lithography – Elektronová litografie
UV	– Ultra violet – Ultra fialové
PMMA	– Polymethylmetakrylát
SEM	– Scanning electron microscopy – Skenovací elektronová mikroskopie
SE	– Secondary electrons – Sekundární elektrony
BSE	– Backscattered electron – Zpětně odražené elektrony
RCA	– Radio Corporation of America
RPM	– Revolutions per minute – Otáčky za minutu
PEB	– Post-exposure bake – Krok tepelné úpravy vzorku po expozici
GBL	– Gamma-butyrolakton
KMPR	– Polymerní fotorezist od firmu Kayaku Advanced Materials, Inc.
SU-8	– Fotorezist složení z epoxidové pryskyřice EPON SU-8 nebo bisfenolu A, organického rozpouštědla gamma-butyrolaktonu/cyklopentanonu a fotoinciátoru

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vliv dopředných a zpětně odražených elektronů na výsledný tvar [17].....	15
Obrázek 2 Obecná sestava elektronového litografu	17
Obrázek 3 Katoda používaná v elektronovém mikroskopu [23].....	18
Obrázek 4 Tvar Gaussovského svazku a jeho způsob expozice [25].....	19
Obrázek 5 Vzhled tvarovaného svazku a způsob expozice [25]	19
Obrázek 6 (a) Průběh rastrového skenu; (b) Průběh vektorového skenu [6]	20
Obrázek 7 Průřez magnetické elektronové čočky [22].....	21
Obrázek 8 Princip detektoru sekundárních elektronů [30].....	23
Obrázek 9 Detekce zpětně odražených elektronů [29].....	23
Obrázek 10 Obecný opticko-litografický systém [42]	27
Obrázek 11 Emisní spektrum obloukové rtuťové lampy [43].....	28
Obrázek 12 Příklad fotomasky [45]	29
Obrázek 13 Vizualizace rozdílného chování pozitivního a negativního rezistu vůči vývojce po expozici a následující krok leptání.....	31
Obrázek 14 Metoda rotačního nanášení (angl. spin-coating).....	32
Obrázek 15 Chemický vzorec polymethylmetakrylátu [53]	32
Obrázek 16 Chemický vzorec polymerního rezistu SU-8 [56]	33
Obrázek 17 Dva způsoby výroby mikrokanálek v materiálu SU-8: (a) Jednovrstevná struktura s galvanickým pokovováním; (b) vícevrstvená struktura [54]	34
Obrázek 18 Použitý rotační nanášec Laurell	39
Obrázek 19 Použitý mechanický profilometr Bruker DektakXT	39
Obrázek 20 Optický mikroskop Leica DVM2500	40
Obrázek 21 Elektronový litograf Tescan VEGA LMU.....	40
Obrázek 22 Použitý citlivostní test pro určení minimální potřebné expoziční dávky pomocí nástroje DrawBeam.....	41
Obrázek 23 Použitý křemíkový wafer značky Siegert Wafer	42
Obrázek 24 Neznečištěná křemíková deska Siegert Wafer pozorovaná optickým mikroskopem Leica DVM2500	42
Obrázek 25 Řezání křemíkových destiček pomocí tužky s diamantovým hrotem na ubrouscích Kimtech	43
Obrázek 26 Prachem kontaminovaná křemíková destička pozorovaná pod optickým mikroskopem Leica DVM2500	43
Obrázek 27 Čištění křemíkových destiček v ultrazvukové čističce pomocí acetonu.....	44
Obrázek 28 Krok softbake po rotačním nanášení polymerní vrstvy Sigma Aldrich na křemíkové substráty	46

Obrázek 29 Graf závislosti tloušťky polymerní vrstvy na RPM při rotačním nanášení pro jednotlivé roztoky negativního fotorezistu Sigma Aldrich.....	47
Obrázek 30 Pozorované komety v polymerní vrstvě negativního rezistu Sigma Aldrich .	48
Obrázek 31 Pozorované defekty způsobené nečistotami na křemíkovém substrátu.....	48
Obrázek 32 Citlivostní test pro negativní rezist Sigma Aldrich a pro dávky energie 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 30 s	49
Obrázek 33 Citlivostní test pro negativní rezist Sigma Aldrich a pro expoziční dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 30 s + 30 s + 60 s + 120 s (celkem 240 s).....	50
Obrázek 34 Citlivostní test pro negativní rezist PR_Aldrich 1:3 3000 RPM bez alobalu bez kroku prebake a pro dávky energie 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 30 s	51
Obrázek 35 Citlivostní test pro negativní rezist PR_Aldrich 1:3 3000 RPM bez kroku softbake pro dávky energie 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a různé časy vyvolání	51
Obrázek 36 Citlivostní test pro negativní fotorezist PR_Aldrich 1:3 3000 RPM v alobalu s krokem softbake a pro dávky energie 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a čas vyvolání 10 s.....	53
Obrázek 37 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s	56
Obrázek 38 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s	56
Obrázek 39 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s	57
Obrázek 40 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s	58
Obrázek 41 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s + 20 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s	59
Obrázek 42 Citlivostní test provedený v Sigma Aldrich 1:3 3000 RPM pro dávky 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ s časem vyvolání 10 s + 20 s a očištěný pomocí Sigma Aldrich Remover po dobu 45 s	59
Obrázek 43 Plazmový přístroj pro povrchovou úpravu značky Diener	60
Obrázek 44 Vliv kyslíkaté plazmy na povrch citlivostního testu ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM při výkonu 50 W po dobu 1 min (vlevo před čištěním plazmou)	60
Obrázek 45 Vliv kyslíkaté plazmy na povrch citlivostního testu ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM při výkonu 75 W po dobu 2 min	61
Obrázek 37 Graf závislosti tloušťky polymerní vrstvy na RPM při rotačním nanášení pro jednotlivé roztoky negativního fotorezistu KMPR 1010.....	63
Obrázek 47 Citlivostní test s expozičními dávkami 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ – 600 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a časem vyvolání 4 min v TMAH	65
Obrázek 48 Zápis čtvercové struktury do KMPR 1:2 10000 RPM s konstantní expoziční dávkou 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, pracovní vzdáleností WD&Z = 16,7 mm a vzdálenostmi vzorku Z = 10/6/4 mm (zleva doprava)	66

Obrázek 49 Vliv Z a WD&Z na zápis elektronovým svazkem (vlevo test 1, vpravo test 2)	68
Obrázek 50 Vytvořená šablona pro sloupcové struktury v softwaru DrawBeam	69
Obrázek 51 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:2 4000 RPM pozorovaná na SEM	70
Obrázek 52 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:2 4000 RPM pozorovaná z blízka pod úhlem 40° na SEM	70
Obrázek 53 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM pozorovaná na SEM	71
Obrázek 54 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM pozorovaná z blízka na SEM	72
Obrázek 55 Vyvolaná sloupcová struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM pozorovaná z blízka pod úhlem 40° na SEM	73
Obrázek 56 Vytvořená šablona pro kanálkové struktury v softwaru DrawBeam	74
Obrázek 57 Nepovedená kanálková struktura ve fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM o šířce kanálku 2 μm.....	74

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Charakteristiky různých zdrojů elektronového svazku [22].....	18
Tabulka 2 Jednotlivé kroky při čištění křemíkového substrátu RCA metodou (omytí deionizovanou vodou po každém chemickém kroku) [35].....	25
Tabulka 3 Závislost tloušťky na RPM při rotačním nanášení pro jednotlivé roztoky negativního fotorezistu Sigma Aldrich	46
Tabulka 4 Výsledné tloušťky rezistu citlivostního testu ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) u PR_Aldrich 1:3 3000 RPM bez kroku softbake a s časem vyvolání $3 \times 30 \text{ s} + 60 \text{ s} + 120 \text{ s} + 240 \text{ s}$	52
Tabulka 5 Výsledné tloušťky fotorezistu citlivostních testů ($10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) u PR_Aldrich 1:3 3000 RPM v alobalu s krokem softbake a časem vyvolání 10 s	54
Tabulka 6 Nastavené hodnoty elektronového litografu pro citlivostní testy $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ u PR_Aldrich 1:3 a 1:1 3000 RPM.....	55
Tabulka 7 Tloušťka polymerní vrstev u PR_Aldrich u konkrétních citlivostních testů.....	55
Tabulka 8 Hodnoty tlouštěk citlivostních testů $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve fotorezistu PR_Aldrich 1:3 3000 RPM s časem vyvolání 10 s.....	55
Tabulka 9 Závislost tloušťky na otáčkách za minutu při rotačním nanášení pro nezředěný negativní fotorezist KMPR 1010	62
Tabulka 10 Závislost tloušťky na otáčkách za minutu při rotačním nanášení pro zředěné roztoky negativního fotorezistu KMPR 1010	63
Tabulka 11 Nastavené hodnoty elektronového litografu pro citlivostní test $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro fotorezist KMPR 1:1 10000 RPM.....	64
Tabulka 12 Výsledné tloušťky citlivostního testu $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2 - 600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ u fotorezistu KMPR 1:1 10000 RPM.....	65
Tabulka 13 Nastavení elektronového svazku při zkoumání vlivu vzdálenosti Z s konstantní pracovní vzdáleností WD&Z.....	66
Tabulka 14 Naměřené tloušťky u čtvercového testu po vyvolání v TMAH pro různé nastavení vzdálenosti Z.....	67
Tabulka 15 Nastavené parametry při zápisu elektronovým svazkem	67
Tabulka 16 Naměřené tloušťky polymerní vrstvy u vzorku KMPR 1:2 5000 RPM po procesu vyvolání.....	68
Tabulka 17 Nastavení elektronového svazku pro zápis sloupcových struktur do fotorezistu KMPR 1:2 4000 RPM.....	69
Tabulka 18 Nastavení elektronového svazku pro zápis sloupcových struktur do fotorezistu KMPR 1:1 2000 RPM.....	71

