

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# CHARAKTERIZACE STRUKTUR PŘIPRAVENÝCH SELEKTIVNÍM MOKRÝM LEPTÁNÍM KŘEMÍKU

CHARACTERIZATION OF STRUCTURES FABRICATED BY SELECTIVE WET ETCHING OF SILICON

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE — Bc. ONDŘEJ METELKA
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — Ing. Mgr. TOMÁŠ ŠAMOŘIL
SUPERVISOR

BRNO 2014

**Abstrakt**

Úkolem diplomové práce bylo provedení optimalizace procesu přípravy kovové leptací masky pomocí elektronové litografie a následného selektivního mokrého leptání křemíku s krystalografickou orientací (100). Dále byla provedena charakterizace leptaného povrchu a vytvořených struktur. Konkrétně byla pozornost věnována morfologii znázorněné pomocí skenovací elektronové mikroskopie a studiu změny optických vlastností zlatých plazmonických antén vlivem jejich podleptání.

**Summary**

The task of master's thesis was to perform optimalization process for preparing metal etching mask by electron beam litography and subsequent selective wet ething of silicon with crystalographic orientation (100). Further characterization of etched surface and fabricated structures was performed. In particular, attention was given to the morphology demonstrated by scanning electron microscopy and study changes of the optical properties of gold plasmonic antennas due to their undercut.

**Klíčová slova**

Křemík, elektronová litografie, EBL, skenovací elektronový mikroskop, SEM, leptací maska, anizotropní mokré leptání, hydroxid draselný, KOH, FTIR, plazmonový povrchový polariton, efektivní index lomu

**Keywords**

Silicon, electron beam litography, EBL, scanning electron microscope, SEM, etching mask, anisotropic wet etching, potassium hydroxide, KOH, FTIR, surface plasmon polariton, effective refractive index

METELKA. O. *Charakterizace struktur připravených selektivním mokrým leptáním křemíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 60 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Ing. Tomáš Šamořil.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení Ing. Mgr. Tomáše Šamořila, a že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Ondřej Metelka

Děkuji Tomáši Šamořilovi za příkladné vedení, odbornou spolupráci a cenné rady, které jsem od něj obdržel. Poděkování patří také Lukáši Břinkovi za konzultace poslední kapitoly a celému kolektivu ÚFI za poskytnutí zázemí a příjemného prostředí ke studiu a práci.

Zvláštní poděkování patří mým rodičům, bez jejichž podpory v průběhu studia by nemohla tato práce vzniknout, a mé přítelkyni Kateřině za trpělivost a lásku.

,,*protože si tě nemohu napsat do životopisu, děkuji ti alespoň zde*‘‘

# Obsah

**1 Úvod ..... 1**

**2 Vlastnosti křemíku ..... 1**

2.1 Millerovy indexy ..... 2

2.2 Křemíkové desky ..... 3

**3 Proces leptání ..... 5**

3.1 Suché leptání ..... 6

3.1.1 Fyzikální suché leptání ..... 6

3.1.2 Chemické suché leptání ..... 7

3.1.3 Reaktivní iontové leptání ..... 7

3.2 Mokré leptání ..... 7

3.2.1 Izotropní leptání ..... 9

3.2.2 Anizotropní leptání ..... 9

3.3 Mechanismus leptání ..... 10

3.3.1 Seidelův model ..... 10

3.3.2 Elwenspoekův model ..... 13

**4 Příprava leptací masky pomocí elektronové litografie ..... 15**

4.1 Elektronová litografie ..... 15

4.1.1 Přímý zápis ..... 16

4.1.2 Projekční zápis ..... 18

4.2 Elektronový rezist ..... 19

4.2.1 Pozitivní rezisty ..... 20

4.2.2 Negativní rezisty ..... 21

4.3 Spin coating ..... 21

4.4 Elektronové interakce a proximity efekt ..... 23

**5 Tvorba mikro- a nanostruktur selektivním mokrým leptáním křemíku ..... 25**
5.1 Optimalizace přípravy leptací masky ..... 25
5.1.1 Proces lift-off ..... 28
5.1.2 Podříznutí rezistu ..... 29
5.1.2.1 Vliv expoziční dávky na otřepy ..... 29
5.1.2.2 Vliv urychlovacího napětí ..... 31
5.1.2.3 Dvouvrstvý rezist ..... 32
5.1.2.4 Softwarová korekce proximity efektu ..... 32
5.2 Optimalizace selektivního mokrého leptání křemíku ..... 35
5.2.1 Alkohol v leptací směsi ..... 36
5.2.2 Rychlost leptání Si (100) v roztocích KOH ..... 37
5.2.3 Orientace masky vzhledem k povrchu substrátu ..... 38
5.3 Vyrobené struktury ..... 41
5.3.1 Inverzní pyramidy ..... 41
5.3.2 Mřížka ..... 42
5.3.3 Matice bodů (pyramidy) ..... 44
5.3.4 Disky ..... 45
5.3.5 Modifikovaný povrch bez masky ..... 47
5.4 Aplikace selektivního mokrého leptání křemíku ..... 49

**6 Závěr ..... 54**

**Literatura ..... 55**

# 1 Úvod

Chemické leptání je účinnou metodou modifikace povrchu různých materiálů. V praxi je využíváno především ve fotovoltaickém průmyslu, výzkumu a vývoji. Ve spojení s leptací maskou, lze povrch tvarovat až na hranici desítek nanometrů.

Tato práce je zaměřena na přípravu masek pro selektivní mokré leptání křemíku. V první části jsou stručně popsány vlastnosti monokrystalického křemíku, který je v této práci použit. Dále je věnována pozornost vysvětlení pojmu nejprve suchého a posléze mokrého leptání, u něhož je mechanismus vysvětlen pomocí Elwenspoekova a Seidelova modelu.

V další části práce je popsán postup přípravy masek užitých pro následné selektivní mokré leptání křemíku s krystalografickou orientací (100). Je zde diskutována příprava masky pomocí elektronové litografie a technika selektivního mokrého anizotropního leptání. Výsledky získané v rámci experimentů byly použity k optimalizaci uvedených dvou procesů.

V závěru je popsáno využití elektronové litografie a znalostí selektivného mokrého leptání křemíku k přípravě plazmonických struktur a k ovlivňování jejich optických vlastností.

# 2 Vlastnosti křemíku

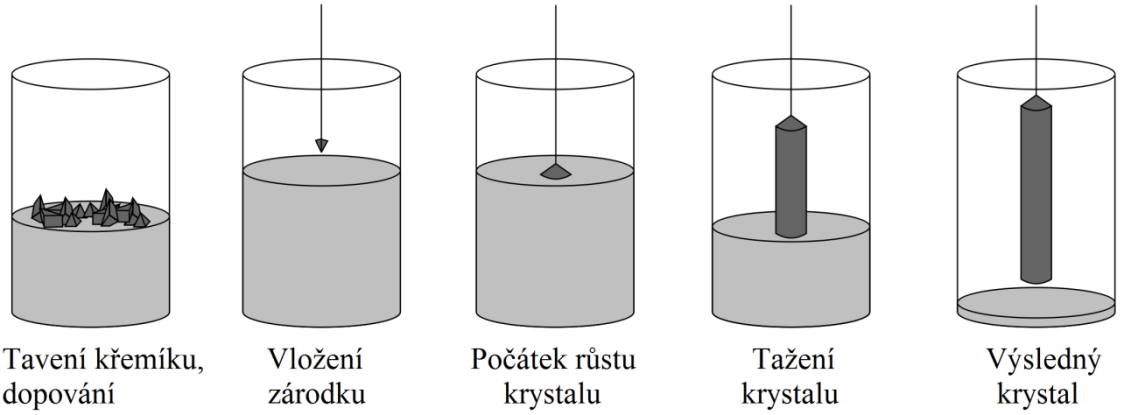
Křemík, jenž má protonové číslo 14, je momentálně jedním z nejdůležitějších prvků, které lidstvo zná. Jeho využití spočívá zejména v elektrotechnickém a polovodičovém průmyslu. V přírodě se vyskytuje především ve sloučeninách s oxidačním číslem IV (vzácně II). Má vysokou afinitu ke kyslíku, proto je schopen redukovat některé kovy (např. chrom) z jejich oxidů. Samotný křemík při styku s kyslíkem tvoří oxid křemičitý ($SiO_2$). Sloučeniny křemíku s kyslíkem jsou velmi stabilní, naopak s jinými prvky jsou většinou nestabilní a rychle se rozkládají.

V této práci je pozornost věnována monokrystalickému křemíku. Ten se vyrábí řízenou krystalizací z taveniny, tzv. Czochralského metodou [1]. Ta spočívá v postupném tažení monokrystalického ingotu křemíku z taveniny (redukcí trichlorsilanu) v ochranné argonové atmosféře. Schéma procesu je naznačeno na obr. 1.

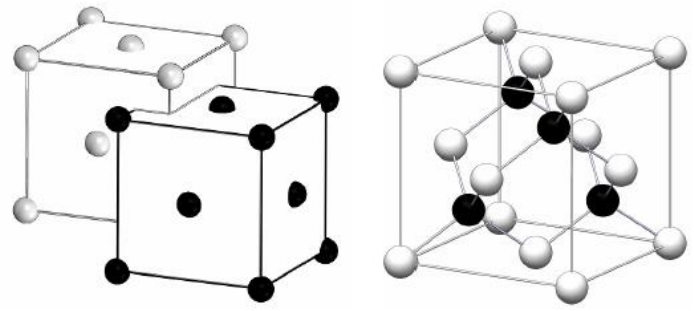
Pojem monokrystalický vyjadřuje, že se jedná o jediný krystal. V praxi, zejména pro výrobu solárních článků, se také užívá polykrystalický křemík, který je složený z většího množství monokrystalických domén, jež jsou vůči sobě pootočeny.

Křemík krystalizuje v diamantové kubické struktuře, v níž se vyskytuje také diamant či germanium. Jedná se o mřížku, která vznikne vzájemným posunutím dvou kubických plošně

centrovaných mřížek o 1/4 tělesové úhlopříčky (viz obr. 2). Každý atom křemíku je zde vázán kovalentní vazbou ke svým čtyřem sousedům. Mřížková konstanta je 5,43 Å [2].




Obr. 1: Schéma výroby křemíkového ingotu Czochralského metodou (převzato a upraveno z [1]).



*Obr. 2:* Diamantová kubická mřížka je tvořena dvěma vzájemně posunutými plošně centrovanými kubickými mřížkami (převzato z [3]).

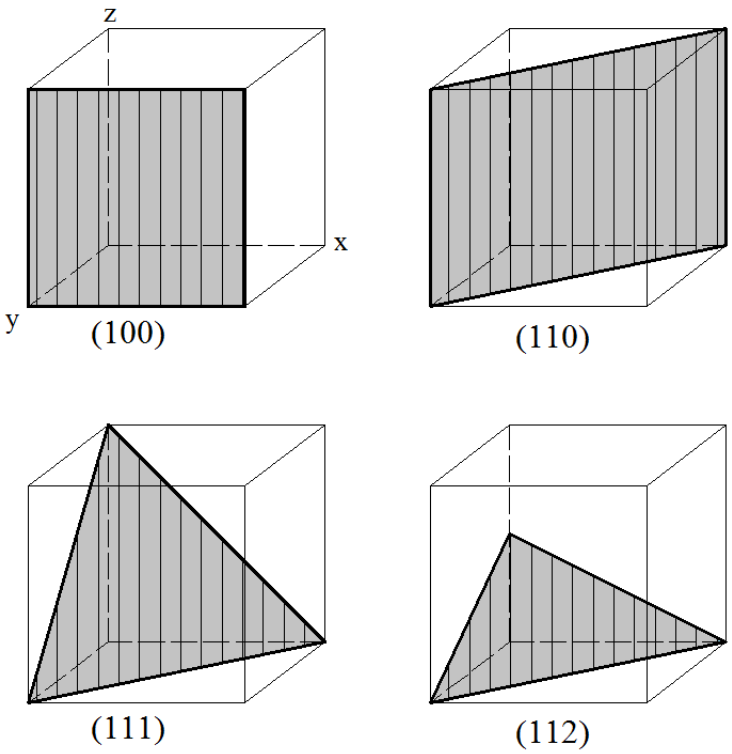
Pro následující kapitoly i samotnou práci je vhodné znát krystalografickou orientaci křemíkového substrátu, k jejímuž popisu se užívají Millerovy indexy.

## 2.1 Millerovy indexy

Millerovy indexy (hkl) jednoznačně popisují orientaci krystalografické roviny vůči krystalografickým osám *x, y, z*. Indexy *h, k, l* jsou nesoudělná celá čísla, jejichž reciproké hodnoty odpovídají poměrným úsekům, které vytíná příslušná rovina na krystalografických osách.

Indexy (hkl) označují jednu rovinu nebo soustavu rovnoběžných rovin (viz obr. 3). Soubor ekvivalentních rovin se označuje {hkl}. Tyto roviny mají stejnou symetrii a z pohledu symetrie je nerozeznáme. Krystalografické směry [uvw] jsou popisovány nesoudělnými čísly. Odpovídající vektor je veden z počátku do nejbližšího mřížkového bodu, jenž leží ve směru,

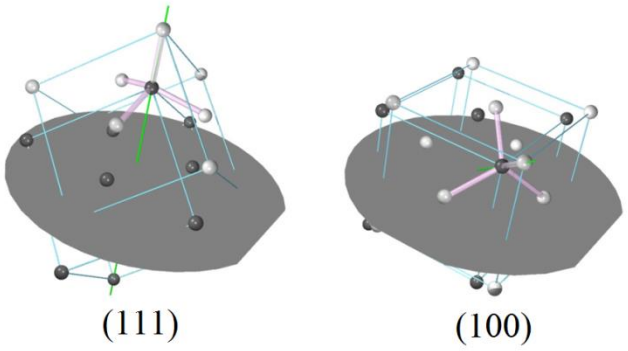
který popisujeme. Soubor ekvivalentních směrů se značí <uvw>. V případě ortogonální mřížky jsou všechny směry kolmé k rovinám se stejnými Millerovými indexy, které tedy odpovídají souřadnicím normálového vektoru této roviny.



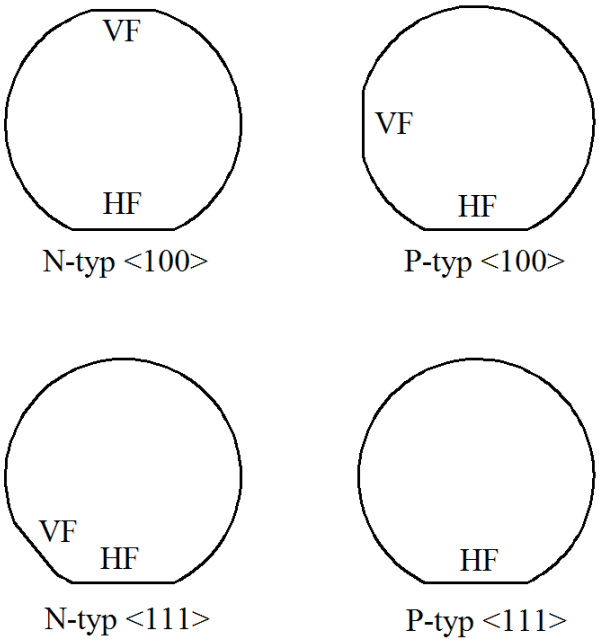

*Obr. 3:* Millerovy indexy některých rovin.

## 2.2 Křemíkové desky

Protože anizotropní leptání je proces, jehož rychlost přímo závisí na směru, konkrétně na krystalografické orientaci, je důležité vhodným způsobem orientovat leptací masku vzhledem k povrchu. Na obr. 4 je znázorněna krystalická struktura křemíku vzhledem k povrchu křemíkové desky, přitom její jednotlivé typy se od sebe liší seříznutím okrajů označovaných jako fazety. Ty slouží také k určení krystalografické orientace povrchu a druhu dopantů (obr. 5).




*Obr. 4:* Krystalografická orientace vzhledem k povrchům křemíkových desek [4].



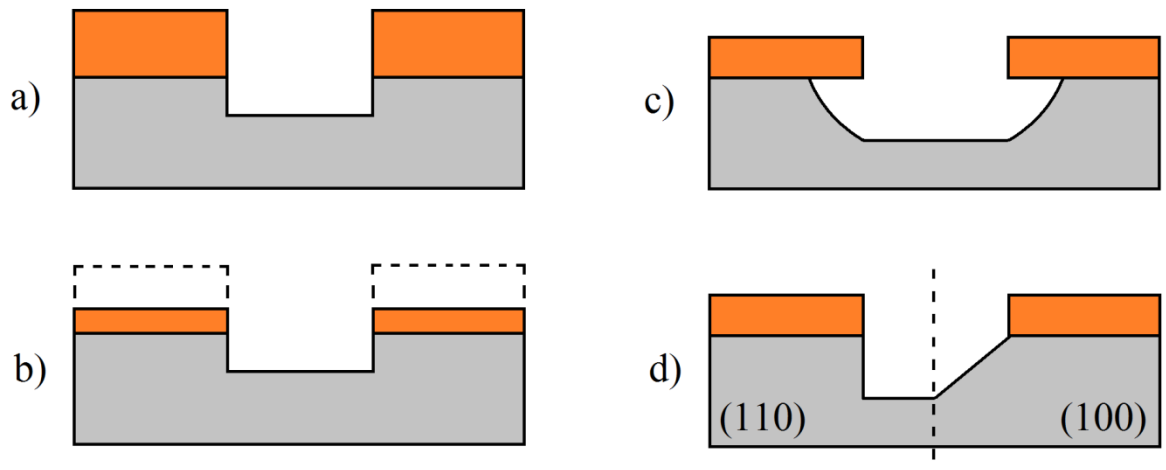

*Obr. 5:* Značení typu dopantů a krystalografické orientace křemíkových desek. HF označuje hlavní fazetu a VF vedlejší fazetu [4].

# 3 Proces leptání

Leptáním nazýváme proces, při kterém dochází k redukci povrchu daného materiálu. Proces leptání nabývá fyzikálního či chemického charakteru v závislosti na použité metodě. Obecně se dělí na dvě oblasti dle prostředí, ve kterém je materiál přítomen. Jedná se o mokré leptání, při němž se užívá roztoku, a suché leptání, kdy je povrch leptán působením částic. Zmíněné metody jsou popsány v následujících částech této kapitoly.

V technické praxi, zejména v mikroelektronice, se leptání užívá v mnoha aplikacích. Nejčastěji se můžeme setkat s leštěním, které má za cíl zlepšit povrchové vlastnosti daného materiálu. Pomocí leptání je také možné provádět diagnostiku polovodičů a vyrobených mikrostruktur či makrostruktur. Tato diagnostika se provádí studiem dislokací či koncentračních profilů [5], které se leptáním zvýrazňují. Jednou ze zajímavých aplikací je samotné tvarování povrchu materiálu za pomocí leptací masky, jemuž se tato práce věnuje.

Důležitým parametrem procesu je jeho rychlost, jež charakterizuje množství odebraného materiálu za jednotku času. Dalšími parametry jsou selektivita a izotropie, resp. anizotropie (viz obr. 6). Selektivita je dána poměrem rychlostí leptání masky a samotného materiálu. V případě vícevrstvých materiálů udává, v jakém poměru je leptán požadovaný materiál vůči ostatním. V praxi vysoká selektivita znamená, že se danou technikou leptá pouze materiál a nikoliv maska. Mokré leptání, které je popsáno níže, většinou vykazuje vyšší selektivitu než suché leptání. Pokud leptání probíhá ve všech směrech materiálu stejnou rychlostí, tj. neexistuje preferovaný směr, mluvíme o leptání izotropním. Jestliže při procesu převažuje určitý směr, v němž leptání probíhá rychleji, hovoříme o leptání anizotropním.




*Obr. 6:* Výsledek leptání s vysokou a) a nízkou b) selektivitou. Projev izotropie c) a anizotropie d) při leptání Si.

V případě, že tato anizotropie souvisí s krystalografickou orientací materiálu, selektivita vyjadřuje také poměr rychlosti leptání jednotlivých krystalografických směrů. Neméně

důležitým parametrem je také reprodukovatelnost celého procesu. Ta je lepší u suchého leptání oproti mokrému, které je obtížněji kontrolovatelné.

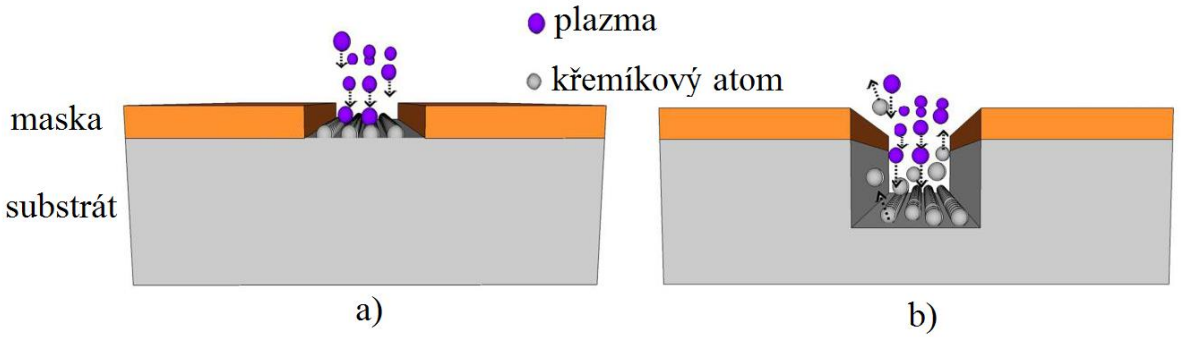
Tato práce se zabývá selektivním mokrým leptáním křemíkového substrátu. Selektivní značí, že k leptání dochází pouze v oblastech definovaných leptací maskou. Vzhledem k použitým chemikáliím vykazuje křemíkový substrát anizotropní vlastnosti. Leptací rychlost tedy závisí na krystalografické orientaci povrchu substrátu.

## 3.1 Suché leptání

Během procesu suchého leptání se k modifikaci povrchu používá částic s různými vlastnostmi ve vakuových podmínkách. Při použití vysokoenergetických částic převažují fyzikální jevy, v případě chemicky aktivních prvků dochází hlavně k chemickým reakcím (chemické jevy). Často se můžeme setkat také s využitím kombinace obou zmíněných typů částic. Pomocí suchého leptání je obecně snazší vytvořit hluboké struktury s kolmými stěnami.

### 3.1.1 Fyzikální suché leptání

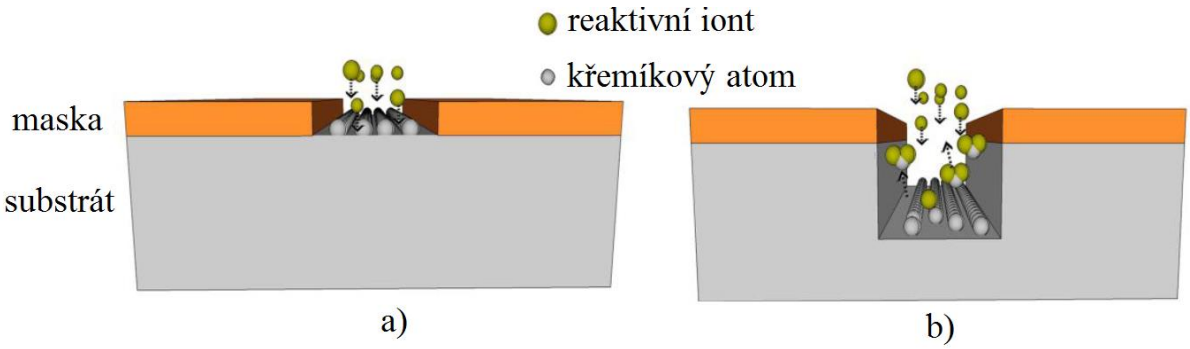
Při tomto druhu leptání dochází k modifikaci povrchu odprašováním vlivem dopadu částic s vyšší kinetickou energií. Těmito částicemi většinou bývají ionty [7]. Je však možné použít i elektrony [8] či fotony [9]. U fyzikálního suchého leptání převažují anizotropní vlastnosti modifikovaného povrchu materiálu. Je tedy odstraňován materiál pouze v exponovaných částech povrchu bez masky. V praxi však dochází i k mírnému podleptání masky. Na obr. 7 je znázorněn princip fyzikálního suchého leptání křemíku za použití kyslíkové plazmy.




*Obr. 7:* Princip leptání povrchu křemíku kyslíkovou plazmou: počátek a), průběh b) procesu Převzato a upraveno z [6].

### 3.1.2 Chemické suché leptání

Chemické suché leptání, občas také nazývané leptání z plynné fáze, je metoda, při které se povrch leptá vlivem chemických reakcí. Tato metoda (viz obr. 8) je obvykle izotropní a vyznačuje se vysokou selektivitou, jelikož reaktanty reagují pouze s exponovaným povrchem, nikoliv však s krycí maskou. Vzhledem ke směrové povaze suchého leptání nedochází k výraznému podleptání masky, úroveň závisí na různých parametrech, např. reaktivita částic a jejich energie. Příkladem iontů [10, 11], užívaných při chemickém suchém leptání je $NF_3$ nebo $SF_6$ pro Si, $SiO_2$, $Si_3N_4$ a $Cl_2$ pro Si, Al, GaAs.




*Obr. 8:* Leptání povrchu křemíku pomocí reaktivních iontů $SF_6$: počátek a), průběh b) procesu Převzato a upraveno z [6].

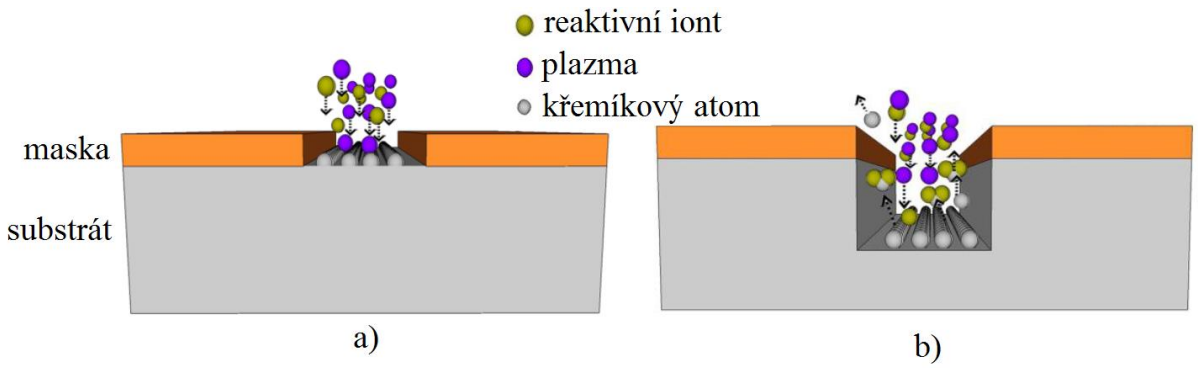
### 3.1.3 Reaktivní iontové leptání

Reaktivní iontové leptání (obr. 9), v angličtině označované jako RIE (*Reactive Ion Etching*), respektive DRIE (*Deep Reactive Ion Etching*), je metodou kombinující fyzikální a chemické suché leptání. Patří mezi nejčastěji užívané metody v elektroprůmyslu a výzkumu. Metoda RIE má často vyšší rozlišení a je rychlejší než samotné fyzikální nebo chemické leptání. Při procesu RIE jsou částice reaktivního plynu ionizovány a následně urychleny směrem k povrchu. Pro křemík je reaktivní plyn typicky tvořen molekulami $CF_4$, $SF_6$ a HBr [14]. Extrémně dlouhé vertikální dráty z křemíku (viz obr. 10) se vyrábějí Boschovým procesem [13].

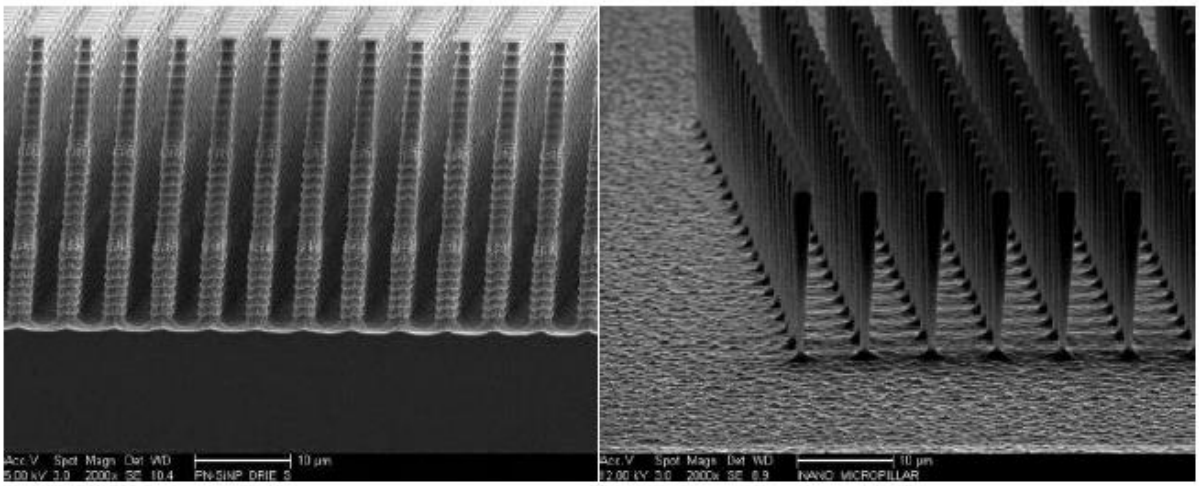
## 3.2 Mokré leptání

V případě, kdy k leptání použijeme chemikálie v tekuté fázi, pak mluvíme o mokrém leptání. Tento technologický proces je široce používaný v průmyslu (například výroba fotovoltaických článků [15]). Výroba specifických struktur je podobně jako v případě suchého

leptání provedena pomocí masky. Úplné selektivity je možné dosáhnout vhodnou volbou leptadla a materiálu masky.




*Obr. 9:* Leptání povrchu křemíku pomocí metody RIE: počátek a), průběh b) procesu Převzato a upraveno z [6].



*Obr. 10:* Křemíkové mikrodráty připravené metodou RIE a zobrazené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu [12].

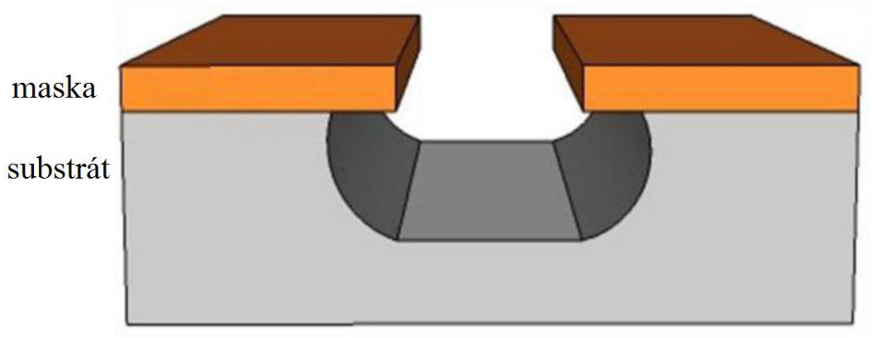
Proces mokrého leptání je možné popsat třemi základními kroky. Prvním krokem je adsorbce/ difúze leptací látky na/do povrch/u materiálu, jenž je leptán. Poté proběhne chemická reakce mezi leptadlem a materiálem, která je zpravidla redukčně oxidační [16], tedy zahrnuje oxidaci materiálu a jeho následné rozpouštění. Posledním krokem je difúze vedlejších produktů z reakce. Mechanismus leptání je podrobněji popsán v kapitole 3.3.

Mokré chemické leptání má několik výhod. Patří mezi ně nízká cena, vysoká spolehlivost, výkon a také selektivita. Zautomatizování procesu přináší další klady jako jednodušší použití, vyšší reprodukovatelnost a lepší účinnost při využívání leptadel. Mezi zápory selektivního mokrého leptání patří omezené dosažitelné rozlišení, práce s nebezpečnými chemikáliemi i jejich vysoká pořizovací cena. Dále problémy se snižující se adhezí masky k povrchu během leptání, přítomnost bublin, které zastavují proces leptání v oblasti jejich výskytu, a tedy

problémy s neúplným a nerovnoměrným leptáním. Vzhledem k uvedeným záporům, je reprodukovatelnost výroby u mokrého leptání poměrně obtížná, ne však nemožná.

### 3.2.1 Izotropní leptání

Při izotropním leptání je odstraňován materiál podobnou rychlostí v laterálním i vertikálním směru (obr. 11). Typickým představitelem izotropně leptací směsi pro leptání křemíku je HNA. Jedná se o směs kyseliny flourovodíkové (HF), dusičné ($HNO_3$) a octové ($CH_3COOH$). Rychlost leptání závisí na koncentraci jednotlivých kyselin ve směsi [17] a jako leptací maska se pro ni často používá oxid křemičitý ($SiO_2$), nebo nitrid křemičitý ($Si_3N_4$).




*Obr. 11:* Ilustrace tvaru leptané struktury v případě izotropního leptání Si (100). Převzato a upraveno z [6].

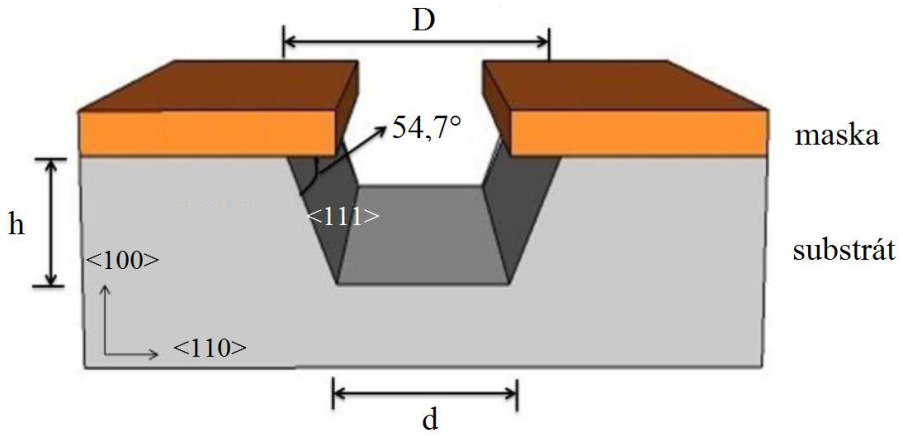
### 3.2.2 Anizotropní leptání

Rozdílnost v rychlostech leptání neshodných krystalografických rovin je dána různou účinností leptadla v těchto rovinách, což vede k poměrně výrazné anizotropii u křemíku. Mezi nejpoužívanější anizotropní leptadla patří hydroxidy alkalických kovů, např. hydroxid draselný (KOH), hydroxid tetrametylamonný (TMAH), atd. Poměr rychlosti leptání křemíkových krystalických rovin (110):(100):(111) u KOH je 290:160:1 a u TMAH 65:35:1 [18].

Na obr. 12 je zobrazen příklad struktury vytvořené anizotropním leptáním křemíku zobrazené v řezu a s popisem rozměrů. U křemíku platí pro šířku struktury $D$ (včetně podleptání masky), její hloubku $h$ a šířku jejího dna $d$ následující vztah:

$$D = d + \left(\frac{2h}{\tan 54{,}7°}\right).$$

I v případě anizotropního leptání je maska podleptávána, avšak rychlost tohoto jevu je mnohem menší než rychlost odebírání materálu ve vertikálním směru. Proces, při kterém je materiál skutečně leptán pouze v jednom směru, nazýváme kompletně anizotropní.




*Obr. 12:* Znázornění tvaru leptané struktury v případě anizotropního leptání Si (100) Převzato a upraveno z [6].

S podleptáním masky, nazývané též BIAS [18], je nutné počítat při tvorbě masky. Je definováno jako rozdíl laterálních rozměrů leptaného tvaru a rozměrů masky, čili rozdíl mezi požadovanými rozměry a skutečnými rozměry vyleptané struktury v případě anizotropního leptání. Při tvorbě struktur s přesně definovanými rozměry je tedy vhodné vytvořit masku větších rozměrů. BIAS je obecně větší u izotropního leptání.

## 3.3 Mechanismus leptání

Pro popis mechanismu anizotropního leptání existuje několik modelů, z nichž nejrozšířenějšími jsou Seidelův [16] a Elwenspoekův [20]. Avšak správnost každého teoretického modelu je ovlivněna množstvím individuálních parametrů jako teplota, pH, koncentrace leptacích částic a jejich velikost, povrchové defekty, přítomnost alkoholu či jiných organických sloučenin, adsorbované příměsové atomy, atd. Přesný důvod, proč roztoky kyselin leptají křemík izotropně a roztoky hydroxidů alkalických kovů anizotropně, není znám. Určité vysvětlení podávají již zmíněné, níže detailněji popsané, modely, které však zaujímají odlišný úhel pohledu na tuto problematiku.

### 3.3.1 Seidelův model

Model H. Seidela a kolektivu [16] je založen na posuvu energiových hladin na rozhraní křemíku a elektrolytu. Předpokládá se, že dochází k injekci elektronů (děr) do vodivostního pásu křemíku během anizotropního (izotropního) leptacího procesu. Injekce děr nastává během leptání v kyselém prostředí a injekce elektronů nastává v prostředí zásaditém.

Při vložení křemíku do zásaditého prostředí je jeho povrch oxidován hydroxidovými ionty a chemickou reakcí dochází k redukci vody a uvolňování vodíku. Během anizotropního leptání má tato reakce následující průběh [10]:

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{Si(OH)}_2^{2+} + 2\mathrm{e}^-, \quad (1)$$

$$\mathrm{Si(OH)}_2^{2+} + 2\mathrm{OH}^- \rightarrow \mathrm{Si(OH)}_4 + 2\mathrm{e}^-, \quad (2)$$

$$\mathrm{Si(OH)}_4 + 4\mathrm{e}^- + 4\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Si(OH)}_6^{2-} + 2\mathrm{H}_2. \quad (3)$$

V reakci (3) dále dochází k rozpadu molekuly vody působením čtyř elektronů. Reakcí vzniká $\mathrm{OH}^-$ skupina a vodík:

$$4\mathrm{H_2O} + 4\mathrm{e}^- \rightarrow 4\mathrm{H_2O}^- \quad (4)$$

$$4\mathrm{H_2O}^- \rightarrow 4\mathrm{OH}^- + 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \rightarrow 4\mathrm{OH}^- + 2\mathrm{H}_2 \quad (5)$$

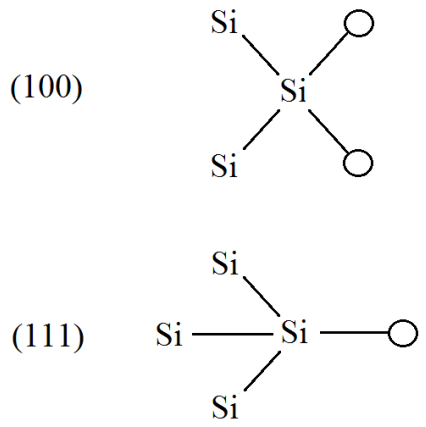
Předpokládá se, že $\mathrm{OH}^-$ skupiny z reakce (5), které vznikají přímo na povrchu křemíku, představují hlavní oxidační člen. Povrch křemíku se během leptání stává záporně nabitým. Pro $\mathrm{OH}^-$ skupiny přítomné v roztoku může být problém přiblížit se k povrchu na takovou vzdálenost, kdy by s ním reagovaly. $\mathrm{OH}^-$ skupiny, které vznikají přímo na povrchu, nemusejí odpudivou sílu překonávat a přímo reagují s povrchem. Tento předpoklad je možným vysvětlením, proč je rychlost leptání pomocí EDP (*ethylendiamin pyracatechol*) přibližně stejná jako v případě KOH. EDP má oproti KOH asi stokrát nižší koncentrací $\mathrm{OH}^-$ skupiny. Existující korelace mezi čtvrtou mocninou koncentrace vody a rychlostí leptání křemíku (pro vysoce koncentrované KOH roztoky) potvrzuje přítomnost čtyř molekul vody v reakci (4).

Vyjmutí křemíkového atomu $\mathrm{OH}^-$ skupinou dle vzorce (1), lze vysvětlit pomocí vazebných energií. V případě Si-Si vazby je vazebná energie 78 kcal.mol$^{-1}$. Pro vazbu Si-O je vazebná energie 193 kcal.mol$^{-1}$.

Čtyři elektrony v reakci (4) jsou injektovány do vodivostního pásu ve dvou krocích. Z obr. 13 je patrné, že povrchový křemíkový atom má celkem čtyři vazby. V případě rovin {100} má dvě obsazené vazby pod povrchem a dvě volné nad povrchem (viz obr 13). S volnými vazbami reagují hydroxidové ionty a injektují první dva elektrony. Kvůli silné elektronegativitě kyslíkových atomů dvě hydroxidy obsazené vazby oslabují dvě podpovrchové vazby křemíkového atomu. Po přiblížení dalších dvou hydroxidových iontů dochází k injekci dalších dvou elektronů. Ty pocházejí z podpovrchových vazeb. Po injekci těchto elektronů interaguje sloučenina, jež se skládá z křemíkového atomu a dvou $\mathrm{OH}^-$ skupin, s dalšími dvěma $\mathrm{OH}^-$ skupinami v její blízkosti dle reakce (2).

Elektrony v podpovrchových vazbách jsou spojeny s povrchovými stavy uvnitř zakázaného pásu. Předpokládá se, že energiová hladina povrchových stavů je různá pro různé

roviny. Tepelná aktivace podpovrchových elektronů je úměrná excitaci z povrchových stavů do vodivostního pásu. Roviny {100} mají energii těchto stavů blíže valenčnímu pásu než roviny {111}. Jejich aktivační energie je nižší, a tudíž můžeme předpokládat, že i leptání bude snadnější. Roviny {111} mají navíc pouze jednu volnou vazbu nad povrchem a tři obsazené podpovrchové vazby. Po interakci jednoho hydroxidu s volnou vazbou se energie stavů zvýší méně než v případě dvojí interakce u rovin {100}. Jediná vazba s hydroxidem nemá dostatečnou energii k oslabení tří podpovrchových vazeb. Roviny {110} mají podobně jako roviny {111} jednu volnou vazbu nad povrchem a tři obsazené pod povrchem. Rychlost leptání v těchto rovinách by tedy měla být podobná. Ve skutečnosti tomu tak není. Seidelův model podává vysvětlení založené na odlišné energii vazeb v závislosti na orientaci. Také předpokládá, že rovina {110} je pro molekuly vody více přístupná než rovina {111}.




*Obr. 13:* Ilustrace volných vazeb křemíku v rovinách {111} a {100}. Převzato a upraveno z [10].

Posledním krokem při anizotropním leptání je odstranění reakčního produktu $Si(OH)_4$ pomocí difúze. Pro účinné odstranění tohoto produktu je nutné použít vyšší pH roztoku. Podrobnější výklad o rozpustnosti $Si(OH)_4$ lze nalézt v [16] a [10]. Stejně tak i vysvětlení, proč se leptání prakticky zastaví při kontaktu se silně borem dopovanou vrstvou.

Pro vodný roztok KOH, v koncentračním rozsahu 10 % až 60 %, byla stanovena následující empirická formule [10], která je v dobré shodě s experimentálními daty:

$$R = k_0[\mathrm{H_2O}]^4[\mathrm{KOH}]^{\frac{1}{4}}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{k_B T}},$$

kde R udává rychlost leptání ($\mu m.h^{-1}$), $k_0$ je empirická konstanta $(mol.L)^{-4,25}$, $[H_2O]$ a [KOH] jsou molární koncentrace (mol.L), $E_a$ je aktivační energie (J), T termodynamická tplota (K)

a $_B$ Boltzmannova konstanta ($J.K^{-1}$). Empirická konstanta a aktivační energie se liší pro různé roviny.

### 3.3.2 Elwenspoekův model

Model M. Elwenspoeka [20], [10] se snaží o hlubší vysvětlení rozdílných leptacích rychlostí v rovinách {110} a {111}, než je uvedeno v Seidelově modelu. Všímá si souvislosti mezi růstem a rozpadem krystalů. Příkladem budiž rovina {111}. Leptání této roviny je oproti ostatním rovinám pomalé. Stejně tak rychlost růstu této roviny je nízká. Pochopení procesu růstu a leptání atomární roviny spočívá v konceptu energií spojených s tvorbou nukleačních zárodků na krystalicky hladkém povrchu. Volná energie je spjatá s vytvářením těchto zárodků při růstu a dutin v případě leptání. K růstu, či leptání materiálu dochází v takových ,,vhodných‘‘ místech, kde má povrchový atom tolik volných vazeb k prostředí jako obsazených podpovrchových vazeb. Rychlost celého procesu se odvíjí od počtu takovýchto míst s vhodnými atomy. Přitom změna Gibbsovy volné energie v místech, kde dochází k růstu, či leptání, je dána vztahem

$$\Delta G = -N\Delta\mu + 2\pi r\gamma \, .$$

$N$ je zde počet atomů tvořících nukleační zárodek nebo chybějících atomů pro dutinu, $\Delta\mu$ je změna chemického potenciálu mezi atomy křemíku v pevném stavu a v roztoku, $\gamma$ je specifická volná energie a $r$ poloměr zárodku nebo dutiny. Stejně jako empirická konstanta a aktivační energie v případě Seidelova modelu, tak i hodnota specifické volné energie je zde pro každý soubor rovin jiná. V rovinách {100} je každý atom vhodným místem popsaným výše. Každý atom zde má dvě obsazené podpovrchové vazby a dvě volné vazby nad povrchem. V případě růstu či leptání se zde dvě vazby přeruší a dvě vytvoří. Proces je téměř bez nutnosti dodání energie. Pro roviny {111} je situace jiná. Na povrchu zde nejsou žádná vhodná místa (atomy mají jednu volnou a tři obsazené vazby) a k růstu či leptání této roviny je zapotřebí energie. Při nízkých teplotách, kdy je entropie nízká, je specifická volná energie úměrná vazebné energii. Počet atomů v místě změny energie se dá vyjádřit následujícím vztahem

$$N = \pi r^2 h\rho \, ,$$

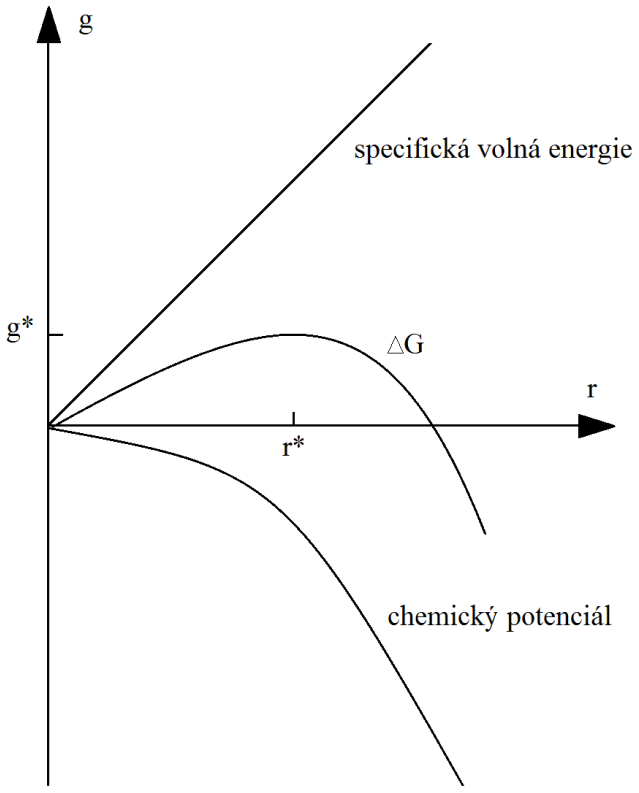
kde $h$ je výška zárodku nebo hloubka dutiny a $\rho$ je hustota pevné látky. Po vykreslení $\Delta G$ do grafu (viz obr. 14) je zřejmé, že má maximum v hodnotě

$$r^* = \frac{\gamma}{h\rho\Delta\mu}.$$

Tato hodnota udává kritický rozměr zárodku nebo dutiny. Pokud $r = r^*$, tak se nic neděje. Zárodky s velikostí $r < r^*$ nebudou dále růst, ale rozpustí se. Podobně dutiny s touto velikostí budou pravděpodobně zaplněny, než aby se rozšiřovaly. V případě že $r > r^*$, bude zárodek růst, dokud nevytvoří novou rovinu, podobně dutina se bude rozšiřovat, než dojde k odstranění roviny. Tato teorie nukleační bariéry vysvětluje velmi pomalé leptání roviny {111}. Vytvořená dutina zvýší volnou energii systému a je pravděpodobnější, že dojde k zaplnění dutiny sousedními atomy, než k jejímu rozšiřování. Rychlost leptání je úměrná

$$R \sim \exp\left(\frac{\Delta G(r^*)}{kT}\right).$$

Protože $\Delta G(r^*)$ závisí na specifické volné energii, je zřejmé, že rychlost leptání různých rovin, bude odlišná. Změna chemického potenciálu i $\gamma$ navíc závisí na teplotě a druhu leptadla. Díky těmto parametrům můžeme více porozumět rychlosti leptání, anizotropii či teplotní závislosti. Elwenspoekův model je považován za přesvědčivější než Seidelův.




*Obr. 14:* Graf funkce $\Delta G$. Převzato a upraveno z [10].

Dle tohoto modelu je pohyb v kapalině a energetická bariéra chemické reakce izotropní. Anizotropie je projevem specifické volné energie, která souvisí s nedokonalostí atomárního povrchu. Povrchová volná energie a specifická volná energie spolu souvisejí. Nejdůležitějším rozdílem těchto dvou parametrů je, že specifická volná energie je nulová pro velmi drsný hrubý povrch, zatímco povrchová volná energie je konečná. Z modelu také vychází předpoklad, že velikost podleptání masky je závislá na její orientaci vůči krystalickým rovinám. Při nesouhlasné orientaci bude podleptání větší než při souhlasné orientaci. Při nesouhlasné orientaci hrana masky protíná více než jednu [111] rovinu. Povrch není dokonale hladký, ale obsahuje řadu vhodných míst (hrana roviny), kde dochází ke změně Gibbsovy volné energie. Leptání zde tedy probíhá rychleji. Při dokonale sesouhlasené masce by leptání roviny [111] mělo být zanedbatelné kvůli absenci takovýchto míst.

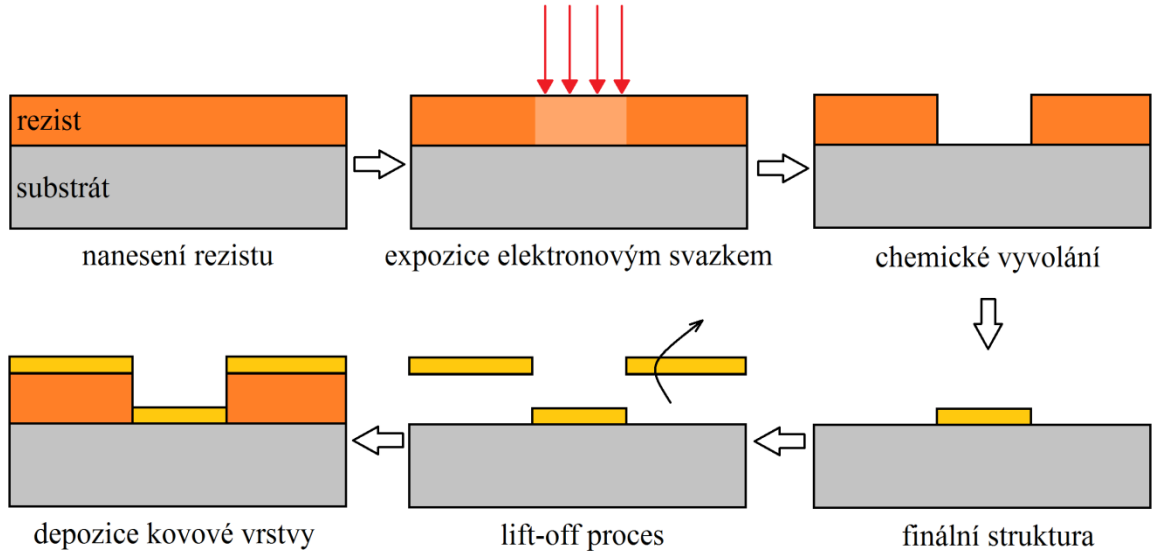
# 4 Příprava leptací masky pomocí elektronové litografie

Část této práce je zaměřena na přípravu masky pro selektivní mokré leptání křemíku metodou elektronové litografie. Existují však i jiné metody, kterými je možné leptací masku vytvořit. Při použití systému fokusovaných iontových svazků (*Focused Ion Beam - FIB*) pro přípravu masky na křemíkovém substrátu se využívá jevu amorfizace, jež v místě dopadu (expozice) iontů vytvoří křemíkovou vrstvu, která se v určitých chemikáliích (např. KOH) neleptá. Příprava masky metodou FIB není omezena pouze na křemíkový substrát, ale je možné připravovat masky i na jiných materiálech, např. $Al_2O_3$ [21]. V dnešní době existují na trhu tzv. *dual beam* systémy, které kombinují elektronový mikroskop se zmíněným systémem FIB. Bývají také vybaveny systémem GIS (*Gas Injection System*), s nímž je možné připravit masku ještě metodou FEBID (*Focused Electron Beam Induced Deposition*) [22] případně FIBID (*Focused Ion Beam Induced Deposition*). Maska se v tomto nanáší na povrch z prekurzorového plynu a je zde široká variabilita materiálů, např. Fe, Co, GaN, Si, W, Pt a další.

## 4.1 Elektronová litografie

Elektronová litografie (*Electron Beam Litography - EBL*) [23] je založena na netermické interakci svazku urychlených elektronů s vrstvou vhodné látky – elektronovým rezistem. Výsledné rozlišení [24] tohoto typu litografie je dáno jak rozměry elektronového svazku (velikostí stopy), tak i rozptylovými jevy primárních i zpětně odražených energetických elektronů ve vrstvě rezistu. Tyto rozptylové a interakční jevy jsou funkcí energie elektronů,

penetrační hloubky a materiálových vlastností rezistu i substrátu a mají za následek i tzv. „proximity effect“ [25]. Ten je blíže popsán v části 4.4.



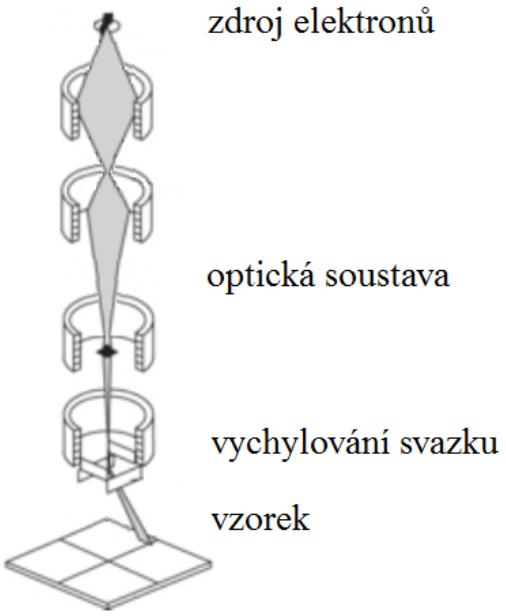

*Obr. 15:* Schéma procesu elektronové litografie.

Schéma procesu výroby leptací masky pomocí elektronové litografie je schematicky znázorněno na obr. 15. Oproti iontové litografii, kdy dochází k přímé tvorbě masky lokálním odprašováním nebo amorfizací povrchu, je výroba masek pomocí elektronové litografie mírně složitější a pracnější, nicméně je možné dosáhnout vyššího rozlišení. To závisí na typu použitého rezistu a pohybuje se v řádu desítek až jednotek nanometrů [26]. Výhodou EBL oproti iontové litografii je také možnost použití široké škály materiálů tvořící leptací masku, např. (Au, Ti, Cu, NiFe, Cr, ...).

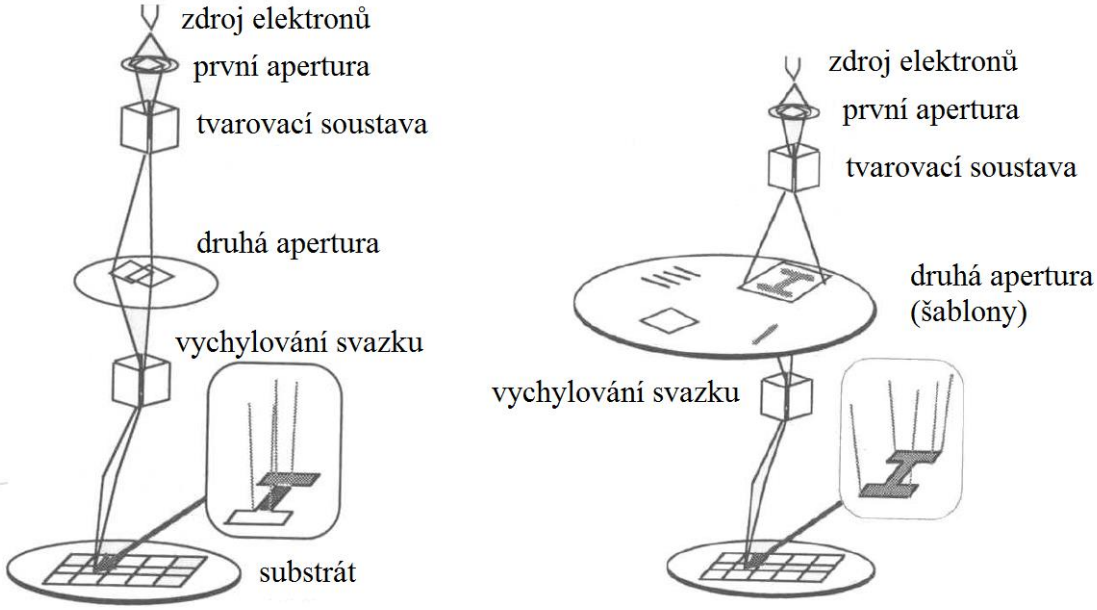
### 4.1.1 Přímý zápis

Přímý zápis je nejrozšířenějším druhem expozice. V současnosti jej lze provádět ve většině elektronových mikroskopů, které jsou vybaveny vhodným softwarem a hardwarem. Systém pro přímý zápis, jenž je ilustrován na obr. 16, používá fokusovaný svazek s převážně Gaussovským profilem. Při expozici svazek postupně vykresluje na povrchu rezistu struktury dle softwarového zadání (předlohy), který využívá soustavu pixelů uspořádaných do matice.

Přímý zápis může být rastrovací nebo vektorový. V obou případech je užívána změna geometrie svazku – vychylování. Rastrovací zápis je založen na standardním rastrování, avšak svazek je odkloněn (blankován) v každém bodě mimo předlohu. Při vektorovém zápisu je svazek nastaven pouze pro osvit jednotlivých pixelů tvořících předlohu. Při přechodu mezi jednotlivými pixely je svazek blankován.




*Obr. 16:* Systém pro elektronovou litografii pomocí přímého zápisu. Převzato a upraveno z [27].




*Obr. 17:* Pokročilejší systémy využívající přímého zápisu. Vlevo systém s tvarovaným svazkem. Vpravo systém s promítnutím buňky. Převzato a upraveno z [28].

Metoda přímého zápisu je schopna dosáhnout rozlišení v řádu desítek až jednotek nanometrů. V mikroprůmyslu však zastává vedlejší roli, protože se obraz tvoří bod po bodu

a je tudíž časově náročná. Užívá se více pro výrobu masek určených k projekčnímu zápisu, nízko sériovou výrobu nebo výzkum a vývoj.

Systémy s tvarovaným svazkem, které jsou znázorněny na obr. 17, mohou zkrátit dobu trvání expozičního procesu z důvodu menšího počtu blankování svazku. Při této metodě je využíván svazek s negaussovským profilem svazku, jehož je dosaženo pomocí systému jedné nebo dvou apertur většinou čtvercového průřezu. V případě dvou apertur je možné měnit tvar svazku v průběhu litografického procesu. Projekční systém, který využívá šablony, je také znázorněn na obr. 17. Pomocí tohoto systému mohou být relativně rychle vytvořeny vzory s komplikovanějšími tvary. Je také vhodný pro výrobu struktur, jež disponují základními tvary, např. RAM paměti.

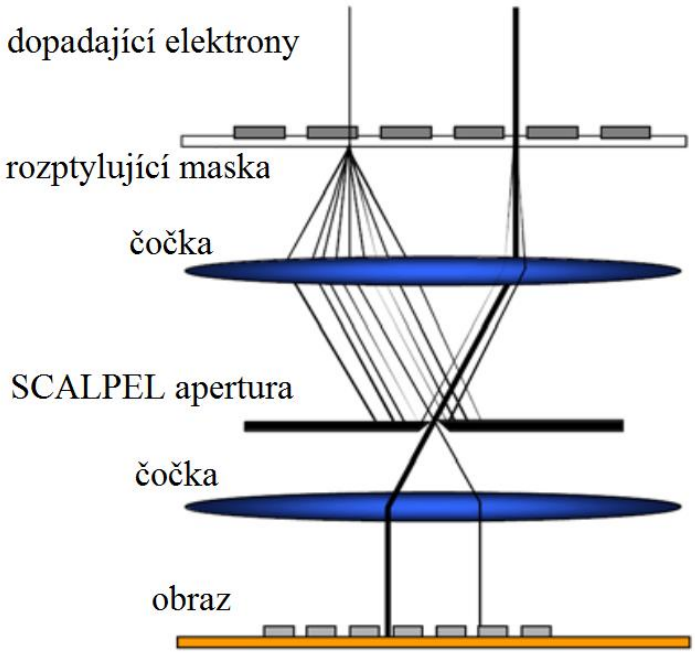
Pokročilejší systémy, které využívají matice elektronových zdrojů, systémy paralelních svazků nebo teoretický vícekanálový systém, jsou popsány v [28].

### 4.1.2 Projekční zápis

Tento druh zápisu je podobný projekčnímu systému využívající šablony při přímém zapisování. Nevýhodou použití šablon může být jejich zahřívání vlivem absorbce elektronů během expozice, a tedy i změna rozměrů.

V praxi se nejčastěji používá systém značený SCALPEL (*SCattering with Angular Limitation Projection Electron-beam Litography*), jehož schéma je na obr. 18. Hlavním rozdílem je, že systém nepoužívá šablonu, ale rozptylující masku s mnohem nižší absorbcí elektronů. Ta se skládá z tenké vrstvy nitridu křemíku (150 nm) s vrstvou zlata či wolframu (50 nm) ve formě určitého vzoru [28].

Typická urychlovací energie pro tuto konfiguraci je 100 keV. Elektrony, jež projdou vrstvou nitridu křemíku, jsou fokusovány do zadní ohniskové roviny čočky, v níž se nachází clona, kterou projdou. V případě průchodu elektronů kovovou vrstvou dochází k jejich rozptylu. Rozptýlené elektrony jsou následně také fokusovány do zadní ohniskové roviny, ale clonou neprojdou. Rozptylující prvky mohou nabývat velmi malých rozměrů (50 nm). To umožňuje tvorbu velmi jemných vzorů. Pouze malé množství rozptýlených elektronů se dostane až k rezistu. Díky tomu má systém SCALPEL kontrast okolo 95 %. Výhodou je také to, že kontrast a absorpce energie jsou rozděleny mezi masku a aperturu [30]. Maska nemění svůj rozměr vlivem tepelné roztažnosti, neboť na ní téměř nedochází ke ztrátě energie prošlých elektronů. Exponovaná oblast je limitována nikoliv čočkami a deflektory jako v případě systému s přímým zápisem, ale velikostí masky. Systém SCALPEL je kompromisem mezi rychlostí expozice, která je přibližně 10x větší než v případě systému s přímým zápisem, a rozlišením. Oproti optické litografii je však její rychlost poloviční, avšak má vyšší rozlišení a je levnější.

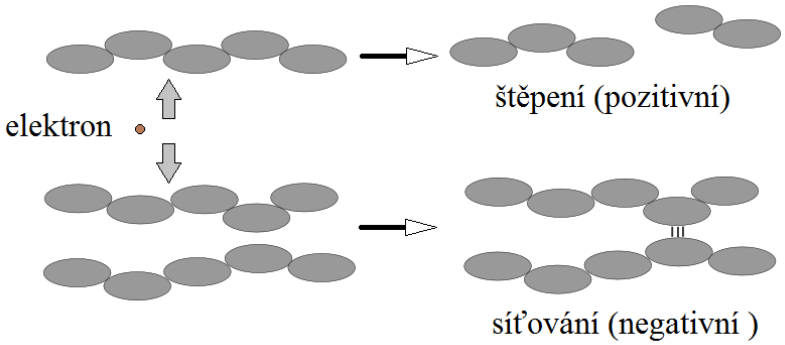



*Obr. 18:* Schéma systému SCALPEL. Převzato a upraveno z [29].

SCALPEL byl navržen v Lucent/AT&T Bellových laboratořích v USA. Firma IBM přišla s podobným řešením, které nazvala PREVAIL (*Projection Reduction Exposure with Variable Axis Immersion Lenses*) [31]. Podobně jako SCALPEL používá rozptylující masku. Systém poskytuje vyšší rychlost díky posunutí hlavní optické osy objektivem s proměnnou osou. Tato konstrukce umožňuje rychlejší přesun mezi oblastmi na masce a snižuje závislost na pomalých mechanických součástech systému. PREVAIL je ve fázi vývoje a bývá často označován jako nástupce zařízení SCALPEL.

## 4.2 Elektronový rezist

Rezistem nazýváme látku, která je po nanesení na substrát a následné expozici elektronovým (potažmo iontovým či fotonovým) svazkem schopna vytvořit reliéfní vzor požadovaného tvaru a rozměrů. Obvykle bývá rezist tvořen polymerem s vyšší molekulární hmotností rozpuštěný v kapalném rozpouštědle. Při interakci s elektrony (v případě optické litografie fotony) dochází ke změně jeho struktury vlivem částečné absorbce energie těchto elektronů. To způsobuje *štěpení* nebo *síťování* polymerních řetězců (viz obr 19). Při štěpení je řetězec rozdělen na menší (kratší) části. To snižuje molekulární hmotnost rezistu a usnadňuje jeho rozpuštění pomocí vhodné vývojky. Rezist s takovou vlastností nazýváme *pozitivní*. Během síťování se z řetězců vytvářejí trojrozměrné struktury a zvyšuje se molekulární hmotnost rezistu. To má za následek naopak zhoršení rozpustnosti exponované části rezistu. Tento typ rezistu poté nazýváme *negativní*.




*Obr. 19:* Polymerní řetězce při kontaktu s elektronem. Štěpná a síťová reakce.

### 4.2.1 Pozitivní rezisty

Nejpoužívanějším pozitivním rezistem bývá polymetylmetakrylát (známý též jako plexisklo). Jeho chemický vzorec zní $(C_5O_2H_8)_n$ a v praxi se označuje jako PMMA. Pro potřeby elektronové litografie byla tato polymerní látka poprvé použita v roce 1968 [32]. Dodnes patří mezi pozitivní rezisty s nejvyšším dosažitelným rozlišením (okolo 10 nm), kterého dosahuje díky vysokému kontrastu a absenci bobtnání při vyvolávání. Jednou z nevýhod PMMA se uvádí nízká citlivost. Taktéž výdrž při suchém leptání je nedostačující. Při expozici dochází ke štěpení polymerních řetězců v rezistu, jež je znázorněno na obr. 20.

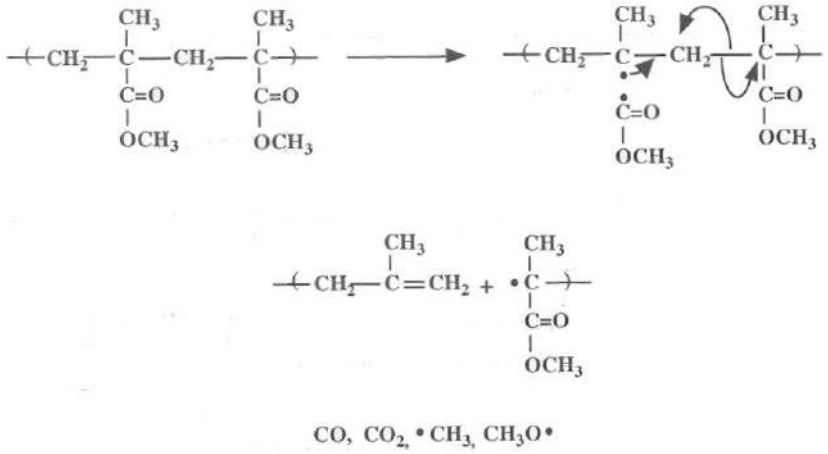
PMMA bývá připravováno ve dvou molekulárních hmotnostech, nižší 495 a vyšší 950, kde první zmiňovaná je citlivější. Zmíněná citlivost udává, jak rychle dojde ke štěpení (síťování) polymeru během expozice. Pro praktickou výrobu je obvykle žádoucí dosáhnout vysokého rozlišení za použití vysoké citlivosti. Nutno dodat, že většina rezistů s vysokou citlivostí má nízké rozlišení, speciálně pak při srovnání s PMMA.

Mezi pozitivní rezisty s vysokou citlivostí a vysokou odolností při suchém leptání je NPR (*New Positive Resist*). Skládá se z *poly*(*2-metylpentan-1-sulfon*) (PMP) a nolovakové pryskyřice, která zvyšuje odolnost při zmiňovaném suchém leptání. PMP je štěpitelný řetězec, jenž se po expozici stává rozpustným ve vodě.

Novějším typem rezistu je ZEP (kopolymer složený z *α-chlorometakrylátu* a *α-metylstyrenu* v poměru 1:1) [33]. Oproti PMMA má ZEP asi 2,5-krát větší odolnost při suchém leptání. Nedosahuje však odolnosti jako NPR. Rozlišení je přibližně stejné jako u PMMA, avšak má řádově vyšší citlivost.

U PMMA je v [34] je demonstrováno dosažené rozlišení menší než 10 nm. Kopolymer P(MMA-MAA) má oproti PMMA asi 3x vyšší citlivost. Posledními zde zmíněnými

pozitvními rezisty jsou EBR-9 a PBS, které mají vysokou citlivost, avšak v ostatních parametrech zaostávají.




*Obr. 20:* Štěpení polymerních řetězců v rezistu [28].

## 4.2.2 Negativní rezisty

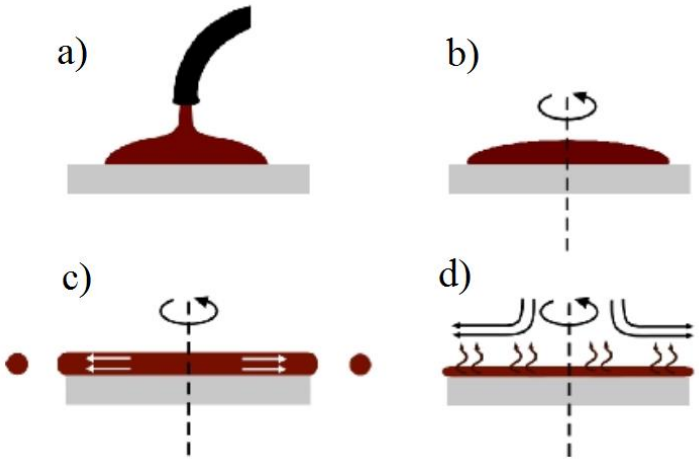
Jak již bylo zmíněno, negativní rezisty fungují na principu síťování polymerních řetězců. Obecně se dá říci, že nedosahují takového rozlišení a kvality jako rezisty pozitivní. Mezi hlavní problémy patří nerozpustitelné zbytky rezistu v ozářených oblastech a bobtnání během procesu vyvolání. Negativní rezisty mají mnohem menší zkreslení (BIAS) než pozitivní. Negativní rezist SAL-606 patří mezi rezisty s rozlišením okolo 100 nm a citlivostí odpovídající pozitivnímu ZEP rezistu. Rezist P(GMA-EA), také známý jako COP, poskytuje vysokou citlivost, zatímco rezist CMS disponuje průměrnou citlivostí a rozlišením.

Pokud bude PMMA vystaveno mnohonásobně (>50x) vyšší dávce, dochází k síťování a rezist se stává negativním [35]. Rozlišení se v tomto případě zhorší přibližně na 50 nm.

## 4.3 Spin coating

Pro potřeby (nejen) elektronové litografie je nutné, aby materiál rezistu byl distribuován na povrchu rovnoměrně a nevyskytovaly se v něm defekty. Samozřejmostí je reprodukovatelnost stejné vrstvy. Proto se rezist na substrát nanáší technikou, která využívá odstředivé síly, nazývanou spin coating, a pomocí níž je možné vytvořit velmi tenké homogenní vrstvy, či dosáhnout rovnoměrné distribuce částic na povrchu substrátu. Postup nanesení rezistu je takový, že na substrát umístěný v zařízení se nanese málé množství rezistu v tekuté formě.

Poté je substrát roztáčen (obvykle několik tisíc otáček za minutu) a vlivem odstředivé síly dochází ke ztenčování vrstvy rezistu na požadovanou tloušťku (obr. 21).




*Obr. 21:* Schéma spincoatingu, nanesení rezistu v kapalné formě a), roztáčení substrátu s vrstvou rezistu b), ztenčování vrstvy vlivem rotace c) a odpařování d) [36].

Teoretický popis techniky je založen na hydrodynamickém modelu tekutin, zejména pak na chování viskózní kapaliny na rotujícím disku. Přitom je nutné brát v úvahu následující aproximace. Disk se nachází v horizontální poloze pro zanedbání radiální gravitační složky. Vrstva kapaliny je dostatečně tenká, aby gravitační potenciál kolmý k povrchu měl zanedbatelný účinek. Úhlová rychlost v každém místě je dostatečně malá k zanedbání Coriolisovy síly. S přihlédnutím k těmto aproximacím lze tvrdit, že odhad tloušťky vrstvy je přibližně úměrný rychlosti otáčení. Záleží však na materiálu vrstvy a na rychlosti odpařování rozpouštědla. Za určitých podmínek je možné odhadnout tloušťku vrstvy třemi různými způsoby v závislosti na míře odpařování rozpouštědla [37]:

- rozpouštědlo se neodpařuje a tloušťka vrstvy $h$ závisí na rychlosti otáčení $\omega$ a čase $t$ dle vztahu

$$h \sim \omega^{-1} t^{-\frac{1}{2}},$$

- rozpouštědlo se odpařuje konstatní mírou

$$h \sim \omega^{-\frac{2}{3}},$$

- rozpouštědlo se odpařuje s druhou odmocninou rychlosti otáčení (nejčastější)

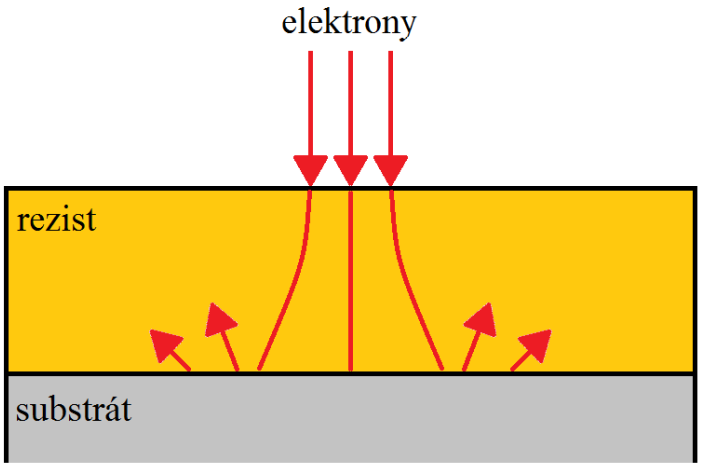
$$h \sim \omega^{-\frac{1}{2}}.$$

## 4.4 Elektronové interakce a proximity efekt

Po dopadu primárních elektronů na povrch jsou některé z nich zpětně odraženy a většina z nich proniká dále do vrstvy. Zde nastává řada elastických srážek, při kterých elektrony přicházejí o malé části své energie. Každá z těchto srážek elektron vychýlí o malý úhel od směru původního pohybu. Těmto elastickým srážkám říkáme dopředný rozptyl (*forward scattering*) a mají za následek rozšíření svazku elektronů, následkem čehož se zhoršuje rozlišení litografického procesu. Vliv dopředného rozptylu na rozšíření stopy elektronového svazku $\Delta d$ stoupá s tloušťkou rezistu $t_R$ (či jiné vrstvy) a snižující se energií dopadajících primárních elektronů, která je dána nastaveným urychlovacím napětí $U$. Pro rozšíření stopy svazku můžeme psát [28]:

$$\Delta d = 0{,}9\left(\frac{t_R}{U}\right)^{1{,}5}.$$

Mimo dopředného rozptylu, jenž vzniká interakcí elektron-elektron, dochází také ke zpětnému odrazu (backscattering) interakcí elektron-jádro (výjimečně elektron-elektron). Elektrony s vyšší energií většinou procházejí rezistem bez rozptylu a pronikají hlouběji do substrátu. Zde dochází k rozptylu na atomech substrátu. Některé elektrony projdou množstvím roztylujících událostí a opět se navrátí do rezistu, avšak směrem ze substrátu. S velkou pravděpodobností vnikají do rezistu v jiném místě, než vstoupily. Přitom vzdálenost těchto míst se pohybuje až v řádu jednotek mikrometrů. V důsledku těchto rozptylů je rezist částečně exponován v opačném směru, než v jakém do něj vstupují primární elektrony. Dopředný a zpětný rozptyl je ilustrován na obr. 22.




*Obr. 22:* Dopředný a zpětný rozptyl elektronů v rezistu a substrátu.

Dopředný a zpětný rozptyl elektronů má za následek tzv. proximity efekt. Jeho působením dochází k vzájemnému ovlivnění exponovaných struktur. Příkladem může být rozdíl mezi očekávaným a skutečným rozměrem nebo tvarem exponované struktury a také přeexponování rezistu.

Při nepružných srážkách elektronů s atomy dochází také k emisi sekundárních elektronů, které i přes svoji nízkou energii (desítky eV) a střední volnou dráhu (v jednotkách nanometrů) mohou v malé míře způsobit expozici rezistu. Sekundární elektrony v konečném důsledku mohou omezit dosažitelné rozlišení při elektronové litografii. Posledním důležitým jevem, který ovlivňuje výsledek expozice rezistu, je elektrostatické nabíjení substrátu. Pokud se elektronová litografie provádí na nevodivých materiálech, dochází v místě expozice k nabíjení, jež rozšíří primární svazek vlivem Coulombovské interakce. V takovém případě je vhodné mezi rezist a nevodivý substrát umístit tenkou vodivou vrstvu k odvedení náboje.

Dnes již každý výrobce elektronových mikroskopů dodává vlastní software pro korekci proximity efektu. Ten je však možné korigovat také pomocí externích programů jako jsou SELID a CAPROX od SIGMA-C a PROLITH od KLA-Tencor [38].

# 5 Tvorba mikro- a nanostruktur selektivním mokrým leptáním křemíku

Tato práce se zabývá přípravou mikro- a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání Si s krystalografickou orientací (100). Dále byla zkoumána morfologie a optické vlastnosti těchto struktur.

## 5.1 Optimalizace přípravy leptací masky

Veškeré zde uvedené experimentální výsledky byly vytvořeny na zařízení LYRA3 FIB-FESEM (případně VEGA2) od firmy TESCAN [39]. Leptací maska byla připravena kombinací elektronové litografie a depozice dvou kovových vrstev (titanu a zlata).

Použitým substrátem byl fosforem dopovaný monokrystalický křemík (n-typ) o krystalografické orientaci (100) s vodivostí (6-9) Ωcm. Struktury vyrobené po optimalizaci přípravy leptací masky byly vytvořeny na podobném substrátu, avšak s vodivostí (0,0090-0,0093) Ωcm. Důvod použití rozdílného substrátu pro optimalizovanou výrobu spočívá v nedostupnosti původního substrátu a na výsledné struktury by neměl mít znatelný vliv. Na povrchu obou substrátů se nacházela nativní vrstva oxidu křemičitého ($SiO_2$) s tloušťkou 1 až 2 nm. Rozměry substrátu byly 7 x 7 mm.

Jako elektronový resist byl použit PMMA (polymetylmetakrylát) v koncentraci A2, resp. A4 s molekulární váhou 495 rozpuštěný v anisolu (metoxybenzen). Na substrát byl rezist nanesen technikou spincoating při 4000, resp. 7000 otáčkách za minutu. Po nanesení vrstvy rezistu následovalo 90sekundové vypečení při teplotě 180 °C. Z reflektometrického měření rezistů A2, resp. A4 vychází tloušťky přibližně 58 nm, resp. 162 nm.

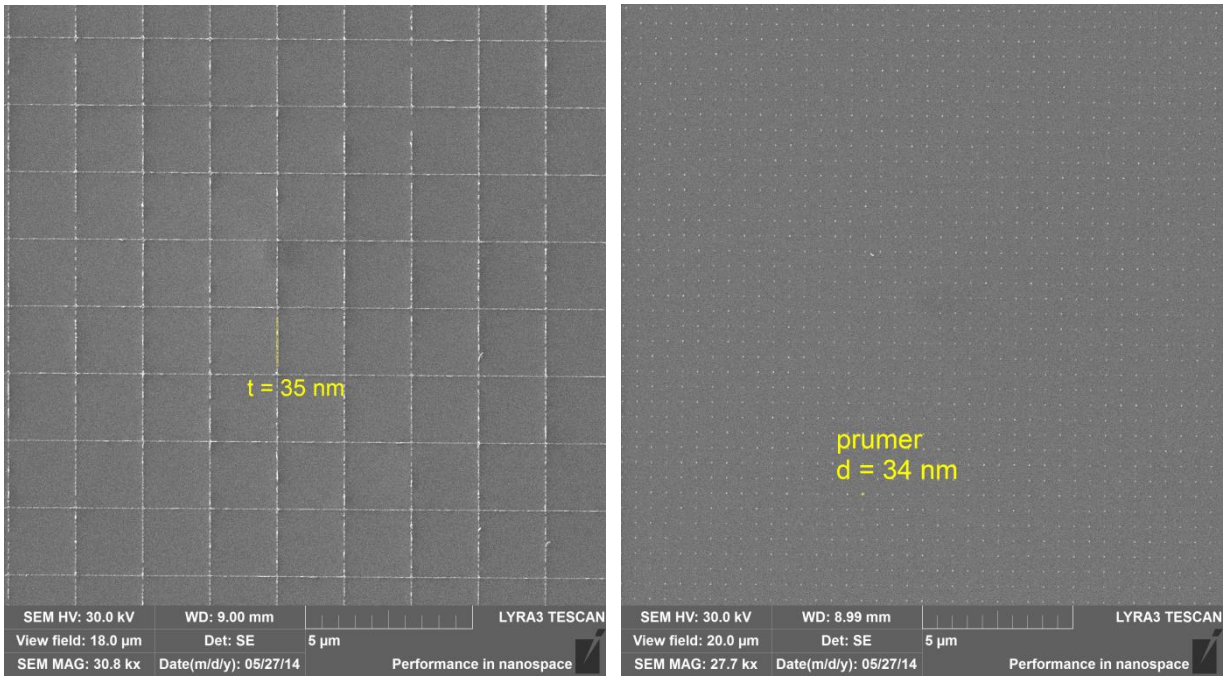
Příprava masky elektronovou litografií probíhala na zmíněném přístroji LYRA3 (VEGA2) dle softwarového zadání (předlohy) s expoziční dávkou 350 $\mu C/cm^2$, resp. 400 $\mu C/cm^2$ za použití energie elektronů 30 keV a proudů nejčastěji kolem 600 pA.

Po expozici byl vzorek vyvolán ve směsi MIBK:IPA (1:3) za pokojové teploty. Poté následoval oplach pomocí IPA, jenž odplavil zbytky vývojky. Poměr výše zmíněné vyvolávací směsi dosahuje vysokého kontrastu, tzn. vysokého rozlišení. Pro vysokou citlivost se používá směs MIBK:IPA 1:1 [40].

Po vyvolání byla na vzorek nanesena nejprve vrstva titanu (3 nm) a poté vrstva zlata (40 nm) v UHV podmínkách pomocí metody IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) [41]. Adhezní mezivrstva titanu se v praxi používá k lepšímu uchycení nereaktivních kovů (zlato, platina, ...) na povrch křemíkového substrátu. Zlato bylo jako materiál masky vybráno z důvodů požadované vysoké chemické odolnosti a dostupnosti v depoziční aparatuře. Optické vlastnosti zlata jsou navíc vhodné pro experimenty popsané níže.

Po depozici vrstvy byl vzorek ponořen na 6 hodin do čistého acetonu, v němž byl zbývající rezist rozpuštěn. Po stanoveném čase a vizuální kontrole následovalo ultrazvukové odstranění přebytečné zlaté vrstvy, tzv. proces lift-off.

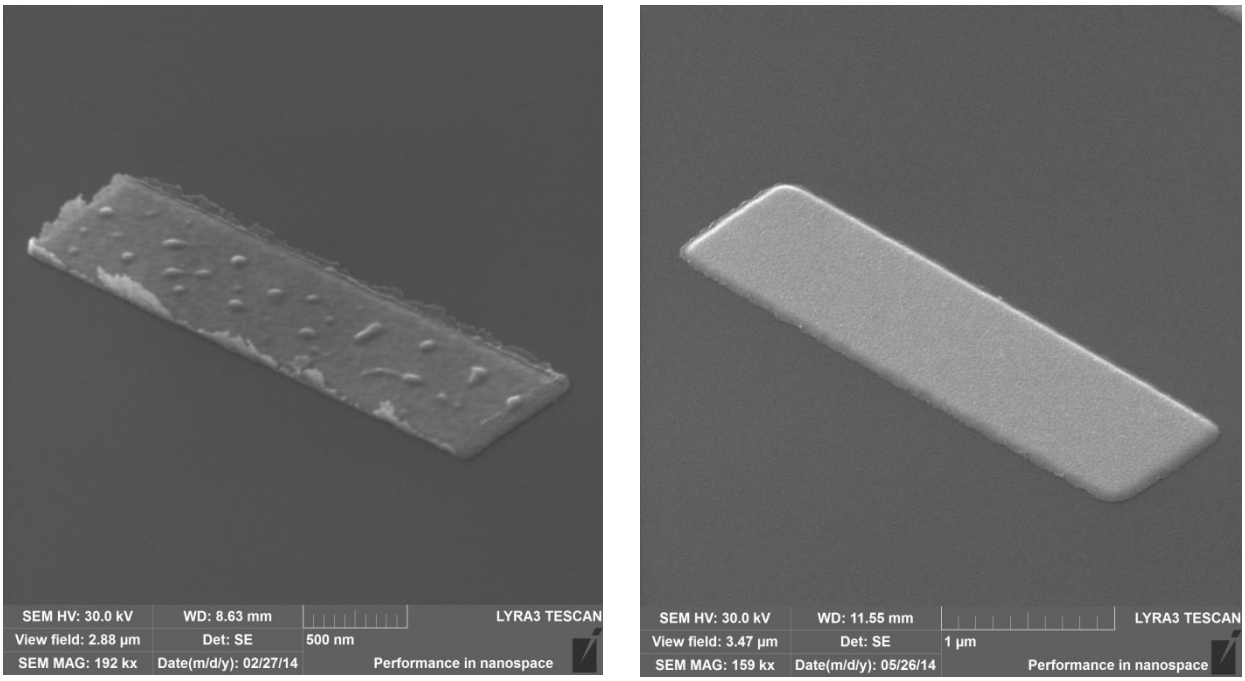
Poté následovala kontrola procesu lift-off nejprve pomocí optické mikroskopie a následně i rastrující elektronové mikroskopie (přístroj LYRA3). Při této kontrole bylo pozorováno nejlepší rozlišení (obr. 23), dosažené s uvedenými podmínkami celého procesu elektronové litografie. Byly pozorovány čáry s tloušťkou 35 nm a body s průměrem 34 nm.




*Obr. 23:* Snímky struktur s nejmenším dosaženým rozlišením.

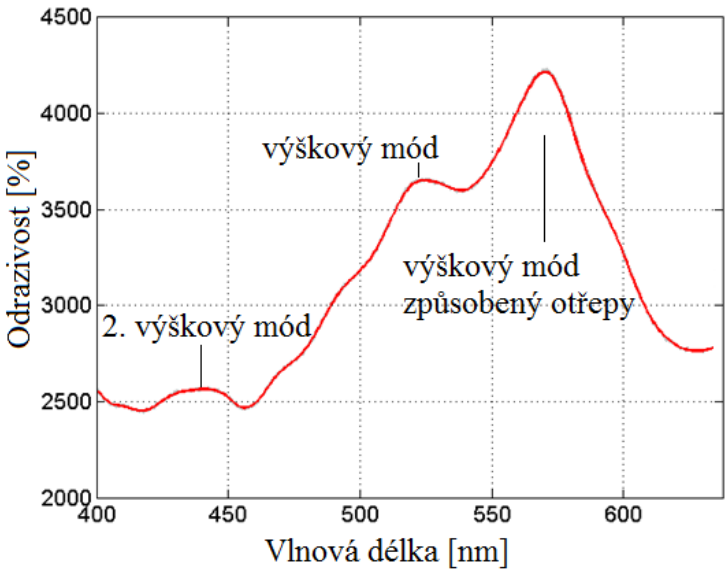
Dále byly při kontrole pozorovány nedostatky stávajícího procesu výroby masky elektronovou litografií (obr. 24). Prvním z nich byla nedostatečná dávka, při níž nedojde k dokonalé expozici dané oblasti rezistu. Po vyvolání zůstávají na substrátu malé ostrůvky neozářeného rezistu (zvětšující se s klesající dávkou), přes které se deponuje kovová vrstva tvořící masku. Druhým problémem byl výskyt otřepů na okrajích struktur, které vznikly při procesu lift-off. Otřepy nemají vliv na následné leptání, avšak v poslední době se ukazuje, že ovlivňují optické vlastnosti kovových struktur.

V prvním kroku optimalizace se jednalo o prosté zvýšení expoziční dávky. Byly vybrány hodnoty, jež jsou zmíněny výše: 350 $\mu C/cm^2$pro rezist s koncentrací A2, resp. 400 $\mu C/cm^2$ pro A4. Tyto hodnoty se jeví jako dostatečně vhodné k expozici dané oblasti, zároveň však nezpůsobují enormní rozšíření exponované oblasti vlivem elektronových interakcí s rezistem. V druhé části optimalizace je pozornost zaměřena na eliminaci, či alespoň snížení četnosti a velikosti otřepů na hranách struktur.

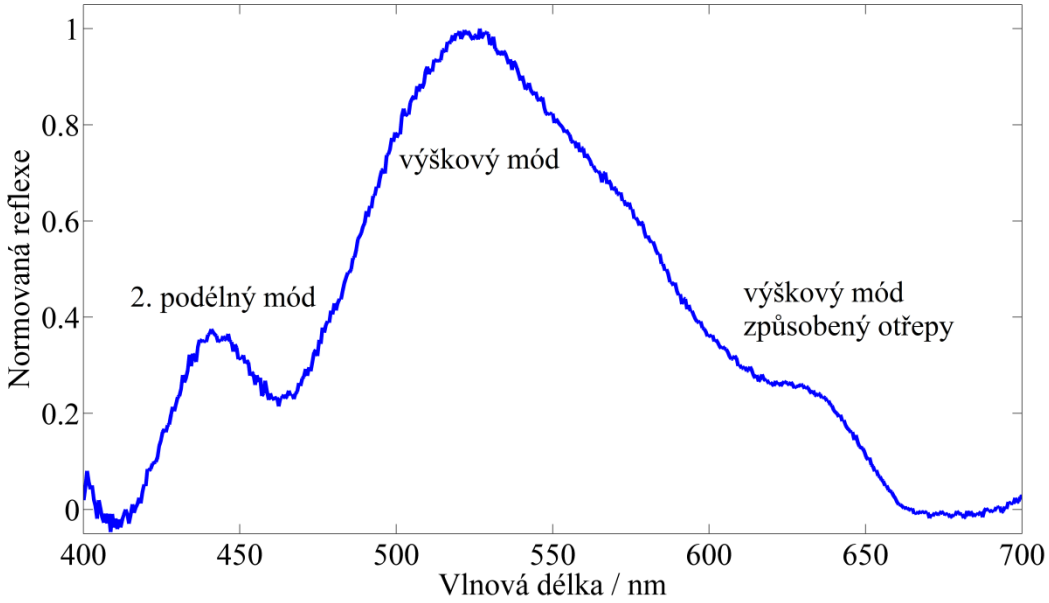



*Obr. 24:* Struktura vlevo byla vytvořena před optimalizací přípravy masky pomocí elektronové litografie. Vpravo je snímek vytvořený po optimalizaci.

Jak již bylo zmíněno výše, otřepy mohou mít vliv na optické vlastnosti struktur, na kterých se nacházejí. Patrné je to z grafů 1 a 2, které byly získány pomocí konfokální mikroskopie v temném poli. Graf 1 pochází ze struktury s významnými otřepy, kde jejich maximum významně převyšuje hlavní výškový mód struktury. V grafu 2 je spektrum struktury s minimalizovanými otřepy. Jde zde patrné výrazné snížení intenzity maxima výškových módů způsobené otřepy.



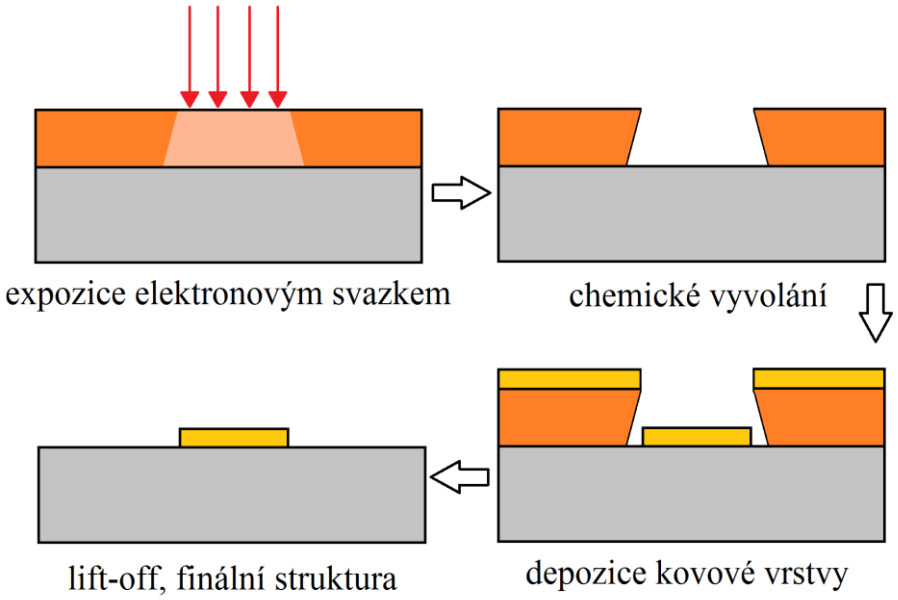

*Graf. 1:* Spektrum struktury s významnými otřepy získané konfokální mikroskopií v temném poli. Naměřeno Ing. Petrem Dvořákem.




*Graf. 2:* Spektrum struktury s minimalizovanými otřepy získané konfokální mikroskopií v temném poli. Naměřeno Bc. Rostislavem Měchem.

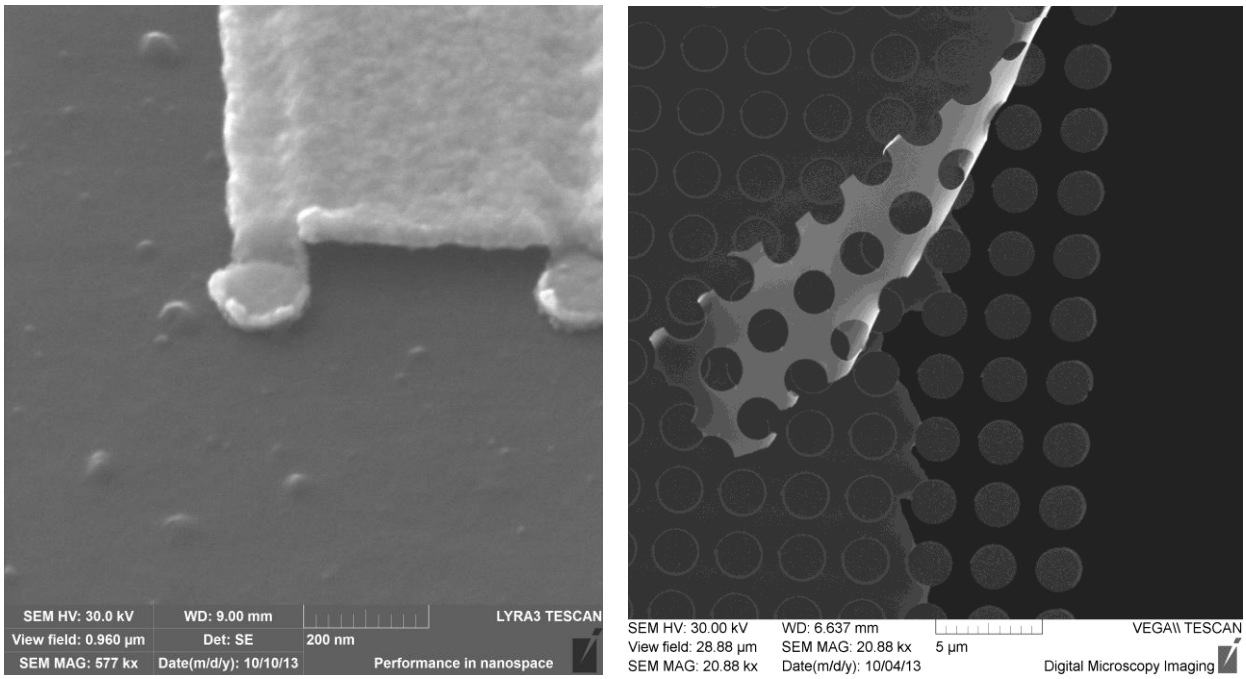
### 5.1.1 Proces lift-off

Tloušťka rezistu a nadeponované vrstvy nemůže být libovolná. Pokud bude větší než tloušťka rezistu, je zřejmé, že dojde k nadeponování souvislé vrstvy přes exponované oblasti. Takovou vrstvu je velmi obtížné odstranit způsobem, který by neznamenal poškození struktur na povrchu.




*Obr. 25:* Ilustrace procesu lift-off s využitím dopředného rozptylu.

Jak již bylo zmíněno, dopředný rozptyl elektronů v rezistu zapříčiňuje rozšíření vyvolané oblasti směrem k substrátu (viz obr. 25). Tato vlastnost je vhodná pro správné provedení procesu lift-off. Negativum ovšem je, že dopředný rozptyl zvětšuje rozměr exponované oblasti, a tudíž i velikost výsledné struktury. To je problém při výrobě struktur menších než jeden μm, kde je žádoucí co nejvíce dodržet požadovaný rozměr struktur.



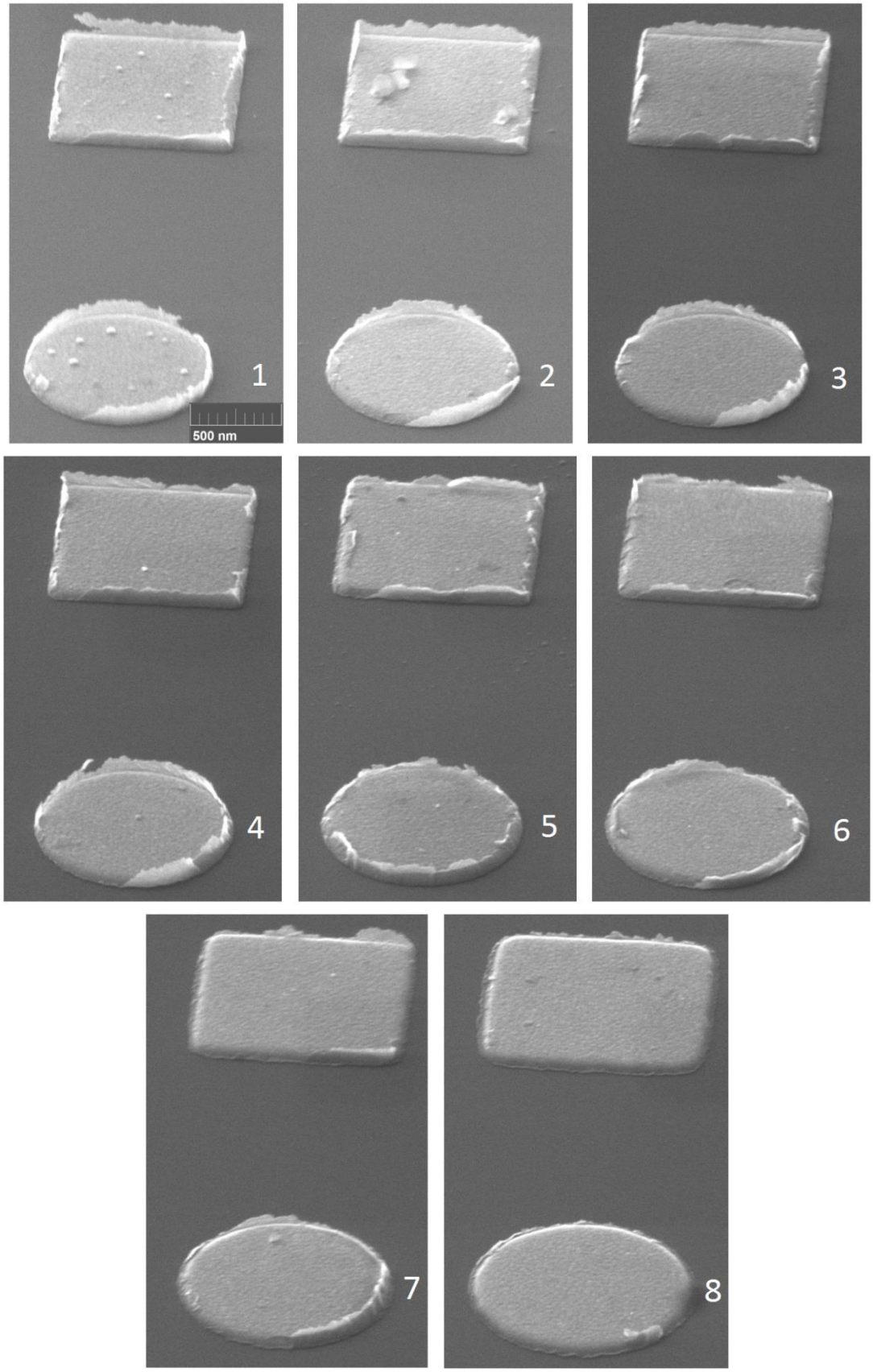

*Obr. 26:* Příklad špatně provedeného procesu lift-off. Vlevo lze vidět, že materiál je deponován i na stěny rezistu. Je tedy obtížné oddělit vrstvu, která tvoří strukturu a vrstvu na povrchu rezistu. Vpravo je z části vidět finální struktury a odstraněnou/neodstraněnou masku.

## 5.1.2 Podříznutí rezistu

K odstranění nedokonalostí-otřepů, které vznikají při procesulift-off, existuje několik různých přístupů, jež jsou probírány dále.

### 5.1.2.1 Vliv expoziční dávky na otřepy

Na obr. 27 lze spatřit, že otřepy na okrajích struktur lze eliminovat i použitím vysoké expoziční dávky. Čím vyšší je expoziční dávka, tím více elektronů proniká rezistem a rozšiřuje oblast vlivem různých typů rozptylů. Rezist je do jisté míry podříznut a zlepšuje výsledný vzhled (potažmo vlastnosti) struktur po procesu lift-off. Dochází ale k rozmazání rohů a celkovému rozšíření struktury. Zároveň je také vidět, že při nízké dávce nedochází k 100% expozici dané oblasti. To vede ke vzniku bublin na strukturách. Po vyvolání zůstanou uvnitř vyvolané oblasti zbytky nevyvolaného rezistu (viz obr. 27 snímek 1), které po depozici

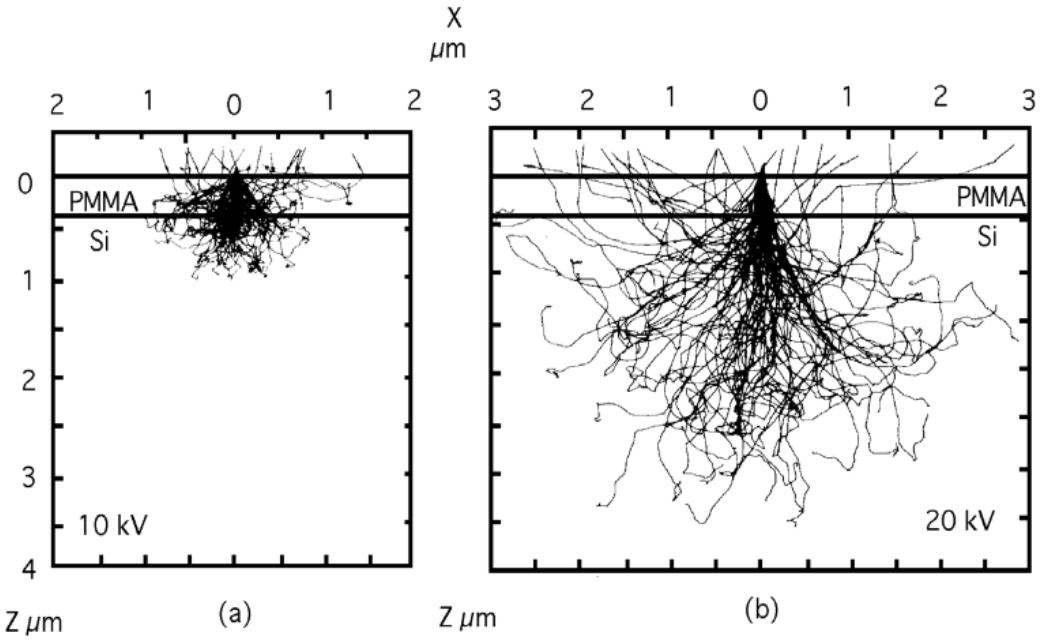



*Obr. 27:* série snímků zachycující redukci otřepů na hranách struktur vlivem expoziční dávky. Jedná se o čtverce o hraně 1 μm a kruhy o průměru 1 μm. Hodnota dávky vzestupně: (300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500, 2000) $\mu C/cm^2$. Měřítko je pro všechny snímky stejné.

ovlivní povrch struktury. Snížení otřepů prostým zvýšením dávky je velice jednoduché, ne však vhodné pro vytváření submikronových struktur. Mezi strukturami musí být také dostatečný rozestup, aby nedošlo ke slití a následnému znehodnocení.

### 5.1.2.2 Vliv urychlovacího napětí

S urychlovacím napětím přímo souvisí energie elektronů a interakční objem v materiálu. Se snižujícím se napětím klesá penetrační hloubka a zvyšuje se úhel dopředného rozptylu (úhel mezi rozptýleným elektronem a kolmicí dopadu). Šířka svazku elektronů se v rezistu (a v materiálu obecně) zvyšuje s klesající energii dopadajících elektronů. Dopředný rozptyl je minimalizován při použití rezistů s velmi malou tloušťkou a užitím vysokého urychlovacího napětí. Simulace trajektorií elektronů pro různá urychlovací napětí je na obr. 28.

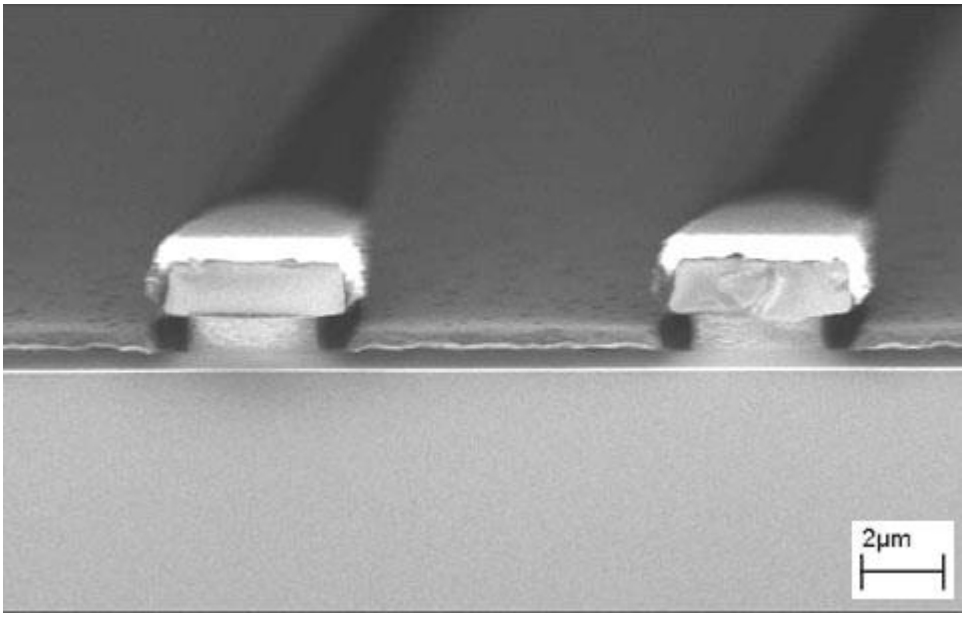



*Obr. 28:* Monte Carlo simulace trajektorií rozptýlených elektronů pro 10 keV a 20 keV [43].

Použitím nízko energiové litografie lze dosáhnout většího podřezání rezistu, a tím dosáhnout mírného zlepšení procesu lift-off. Je však obtížné kontrolovat rozměry a tvar výsledných struktur. Obecně platí, že čím menší struktury je nutné vyrobit, tím větší musí být urychlovací napětí (samozřejmě jsou zde další parametry jako rozlišovací schopnost rezistu, atd.).

### 5.1.2.3 Dvouvrstvý rezist

Pro přípravu kvalitních struktur se často užívá dvou i více vrstvého rezistu. V případě PMMA se využívá různé citlivosti rezistu pro rozdílné molekulární váhy. Rezist s vyšší molekulární váhou má nižší citlivost, která znamená, že při stejné dávce dojde k ovlivnění menší objemové oblasti než v případě rezistu s vysokou citlivostí. Nanesením vrstvy s nižší citlivostí na vrstvu s vyšší citlivostí se vytvoří multivrstva, která má v řezu po expozici a následném vyvolání velmi příhodný tvar. Patrné je to z obr. 29. Vrstva s tímto tvarem je velmi vhodná pro přípravu struktur o velmi malých rozměrech (10 nm v [44]).




*Obr. 29:* Ilustrace vyvolané struktury dvouvrstvého rezistu. Převzato z [45].

Vzhledem k absenci potřebných chemikálií, nebyly provedeny žádné experimenty pro korekci otřepů použitím dvouvrstvého rezistu.

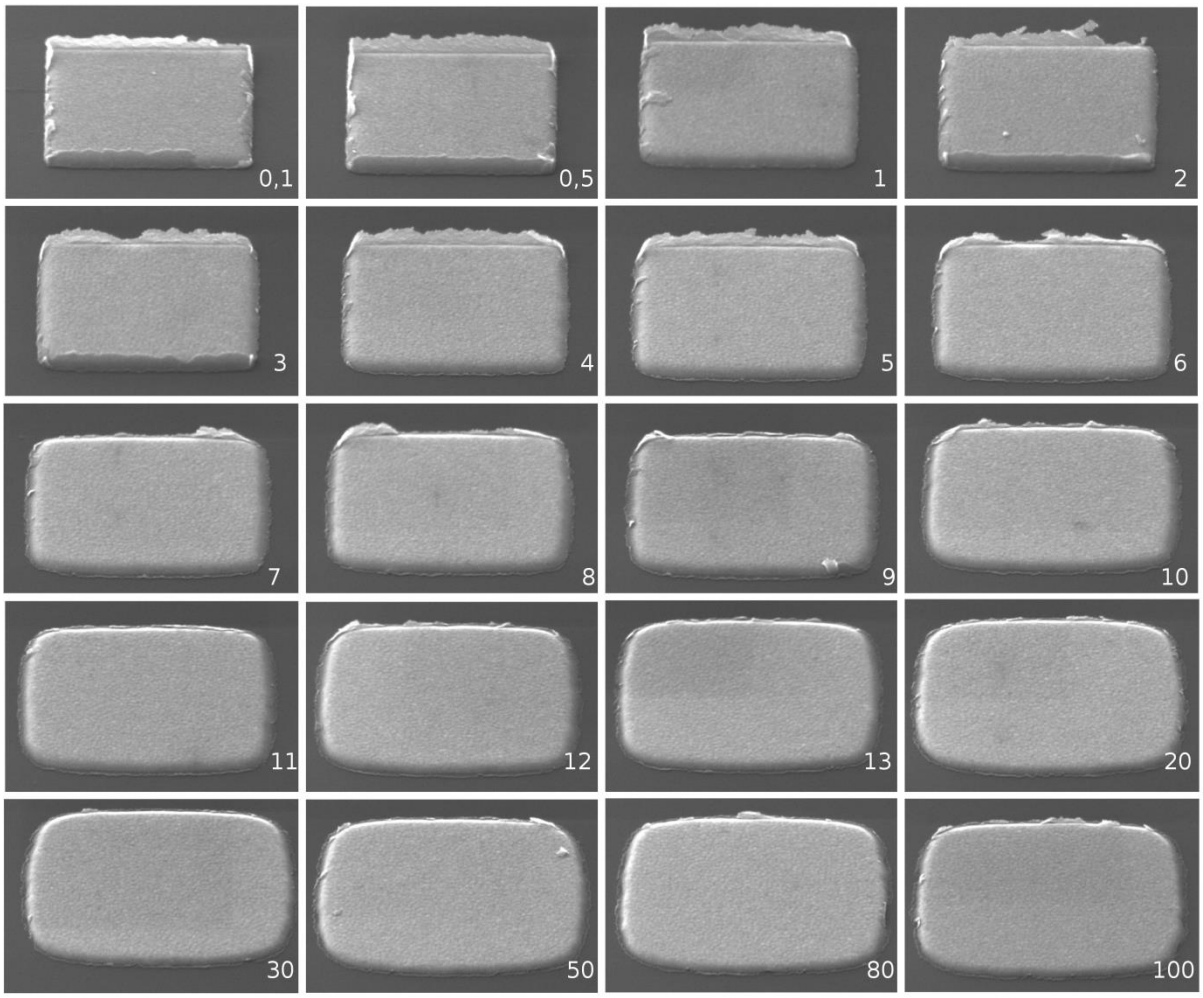
### 5.1.2.4 Softwarová korekce proximity efektu

Součástí softwaru dodávaném k elektronovému mikroskopu LYRA3 je softwarová korekce proximity efektu. Tím je v elektronové litografi označován jev, při kterém dochází k rozšíření požadované exponované oblasti na hranách struktur. Toto rozšíření nastává zejména z důvodu dopředného a zpětného rozptylu elektronů v rezistu, potažmo v substrátu. Proximity efekt je možné popsat modelem obsahujícím dva gaussovské svazky. Distribuci dávky i změnu absorbované energie v okolí primárního svazku je možné popsat vztahem [46]

$$PSF(r) = \frac{1}{\pi(1+\eta)}\left(\frac{1}{\alpha^2}e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} + \frac{\eta}{\beta^2}e^{-\frac{r^2}{\beta^2}}\right),$$

kde $r$ je vzdálenost od středu a $\alpha, \beta, \eta$ jsou parametry charakteristické pro daný rezist a substrát. Parametry je možné stanovit experimentálně, expozicí tvarů, které jsou snadno řešitelné pro gaussovký integrál. Nejčastěji se používá mezikruží. Experimentální stanovení parametrů lze nalézt v [47].

Účel této korekce primárně spočívá k expozici přesně definovaných oblastí. Tuto korekci je však možné použít opačně. Při zadání obráceného poměru dopředně a zpětně rozptýlených elektronů. Tento poměr je tradičně menší než 1. Při použití hodnoty větší než jedna dochází ke zvětšení dávky na okrajích exponovaných oblastí. Jde v podstatě o stejný systém jako v části 5.1.2.1, ovšem s tím rozdílem, že oproti prostému zvýšení dávky v celé oblasti, nedochází k enormnímu zvětšení výsledné exponované oblasti, potažmo výsledných struktur (v případě menších poměrů).

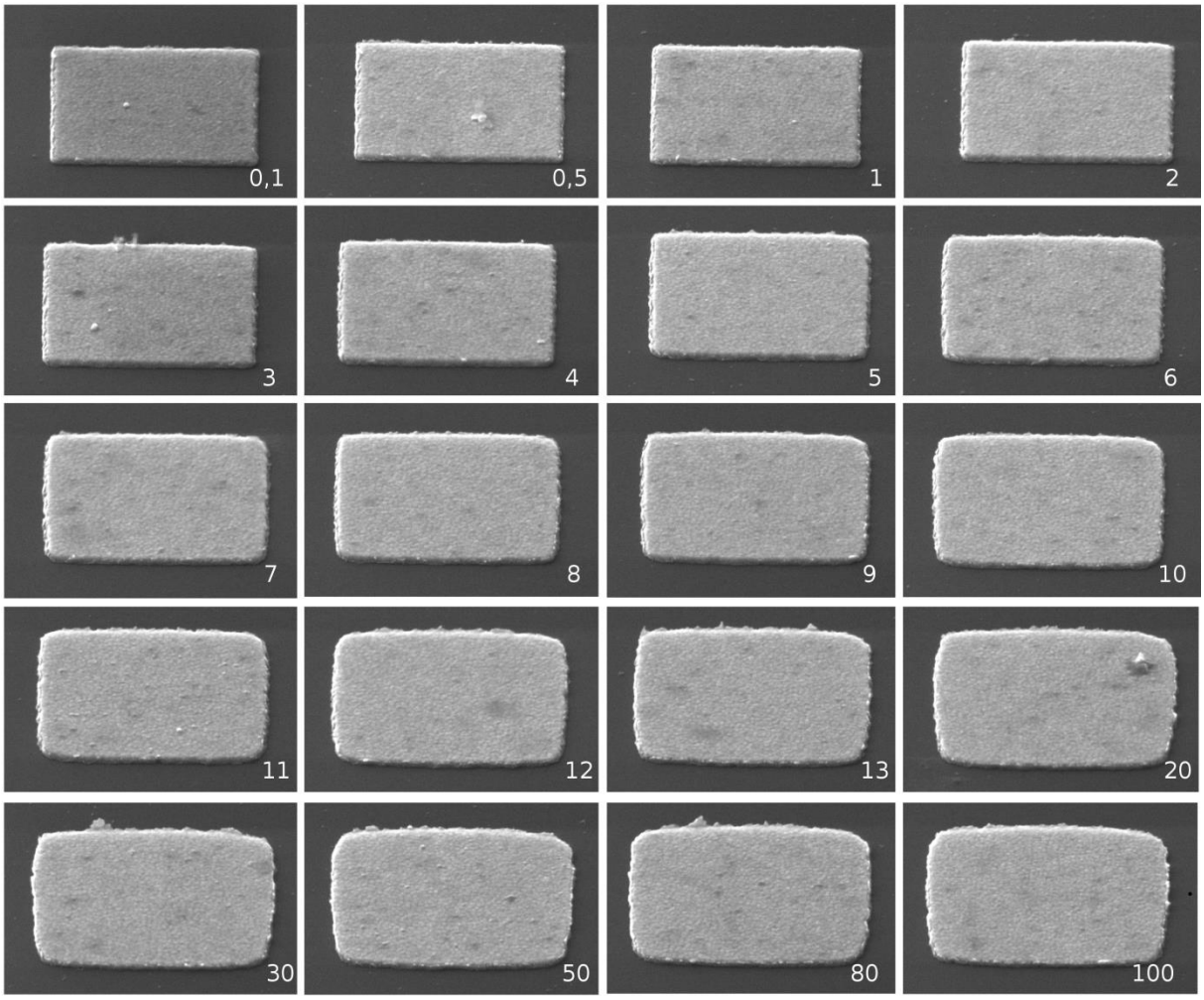



*Obr. 30:* Série snímků zachycující struktury o hraně 1 µm s různým B/F poměrem. Vytvořeno na rezistu A4 s tloušťkou 162 nm.

Při vhodném nastavení poměru zpětně odražených a dopředně rozptýlených elektronů (B/F poměr) je možné dosáhnout mírného podříznutí bez použití dvojvrstvého rezistu. Na obr. 30 a 31 je série snímků struktur, při jejichž expozici byl zadán různý poměr B/F. V prvním případě se jedná o rezist A4 o tloušťce 162 nm.

Při nízkém poměru B/F nedochází ke znatelnému snížení množství otřepů. Se zvyšujícím se poměrem dochází k podříznutí rezistu, a tím i k redukci otřepů. Při vyšších hodnotách poměru B/F dochází k rozšiřování původní struktury, ztráty ostrosti rohů a znatelnějšímu rozmazání. Za těchto podmínek jsou struktury přeexponovány. Nejlepších výsledků je dosaženo při poměru B/F 4 až 7. V tomto rozmezí dochází k redukci otřepů a struktura si zachovává původní tvar i rozměry.

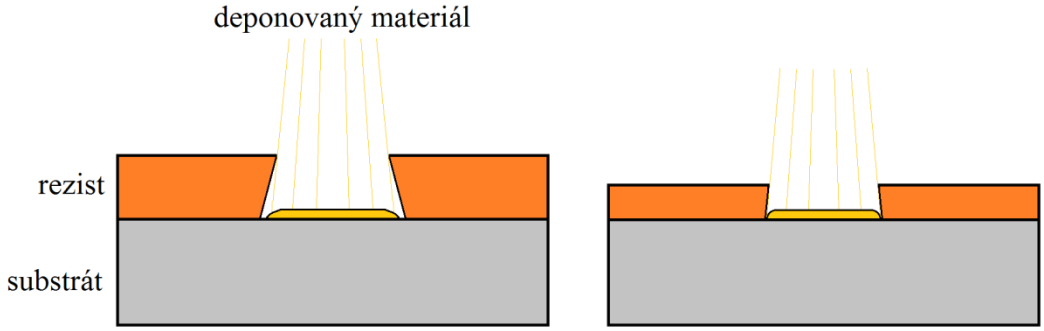
Na snímcích je evidentní, že otřepy se převážně nacházejí na jedné straně struktur. To je zapříčiněno mírným nakloněním vzorku během depozice vůči rovině kovového terče. Tato drobná odchylka od rovnoběžnosti rovin vzorku a terče má za následek ulpívání materiálu na stěnách exponované oblasti. Avšak při dostatečně velkém podříznutí rezistu je tato odchylka příliš malá, aby došlo k zmíněné depozici na stěny rezistu, a tím k tvorbě otřepů. Patrné je to od zmíněného poměru B/F = 7 (viz obr. 30).




*Obr. 31:* Série snímků zachycující struktury o hraně 1 μm s různým B/F poměrem. Vytvořeno na rezistu A2 s tloušťkou 58 nm.

Při použití rezistu A2 (obr. 31), který má menší tloušťku (52 nm) než A4, dochází k redukci otřepů prakticky při všech poměrech B/F. Při depozici této série byl mírně redukován vliv naklonění vzorku. Otřepy se zde objevují náhodně, nikoliv v preferované oblasti jako v předchozím případě. Je také vidět, že k rozšíření dochází až při vysokých B/F poměrech.

Při porovnání obou sérií je patrné, že u rezistu s menší tloušťkou nedochází k rozmazání okrajů struktur. Je zde ostřejší přechod mezi zlatou strukturou a křemíkovým substrátem. Důvodem neostrého přechodu u tlustšího rezistu je vliv velikosti podříznutí a volného prostoru mezi stěnou a vznikající strukturou. Ta je omezena nejvíce vrchní částí rezistu, nikoliv jeho stěnou (obr. 32). U nižšího rezistu není tolik volného prostoru mezi strukturou a rezistem, aby zde docházelo k viditelnému vertikálnímu zaoblení hrany deponované struktury. Podříznutí je přesto dostatečné pro redukci otřepů.




*Obr. 32:* Ilustrace depozice materiálu za použití exponovaných a vyvolaných rezistů s různou tloušťkou.

Pro výrobu definovaných struktur je výhodnější upřednostnit rezist tenčí nad tlustším. Nedochází k výraznějšímu rozšíření rozměrů, a přesto je výsledek bez otřepů. Hrany zůstávají relativně ostré. Protože je rezist tenčí, je také možné použít menší dávky, a tím urychlit expoziční proces.

## 5.2 Optimalizace selektivního mokrého leptání křemíku

Pro účely experimentu byly použity již zmíněné křemíkové substráty s leptací maskou připravenou výše popsanou metodou.

Nejprve byly vzorky leptány v 30% roztoku hydroxidu draselného (KOH) polovodičové kvality a demineralizované vody při teplotě $(50 \pm 2)$ °C.

Tento typ leptadla je vhodný pro anizotropní leptání z důvodu vysoké selektivity tohoto procesu pro jednotlivé krystalografické roviny. Dle literatury [19] poměr rychlostí leptání mezi rovinami (110):(100):(111) je 290:160:1. Další výhodou KOH je odleptání nativní

vrstvy $SiO_2$ s rychlostí přibližně 0,6 nm/min [48]. Vzhledem k anizotropním vlastnostem křemíku byl studován i vliv natočení masky vzhledem ke krystalografické orientaci substrátu.

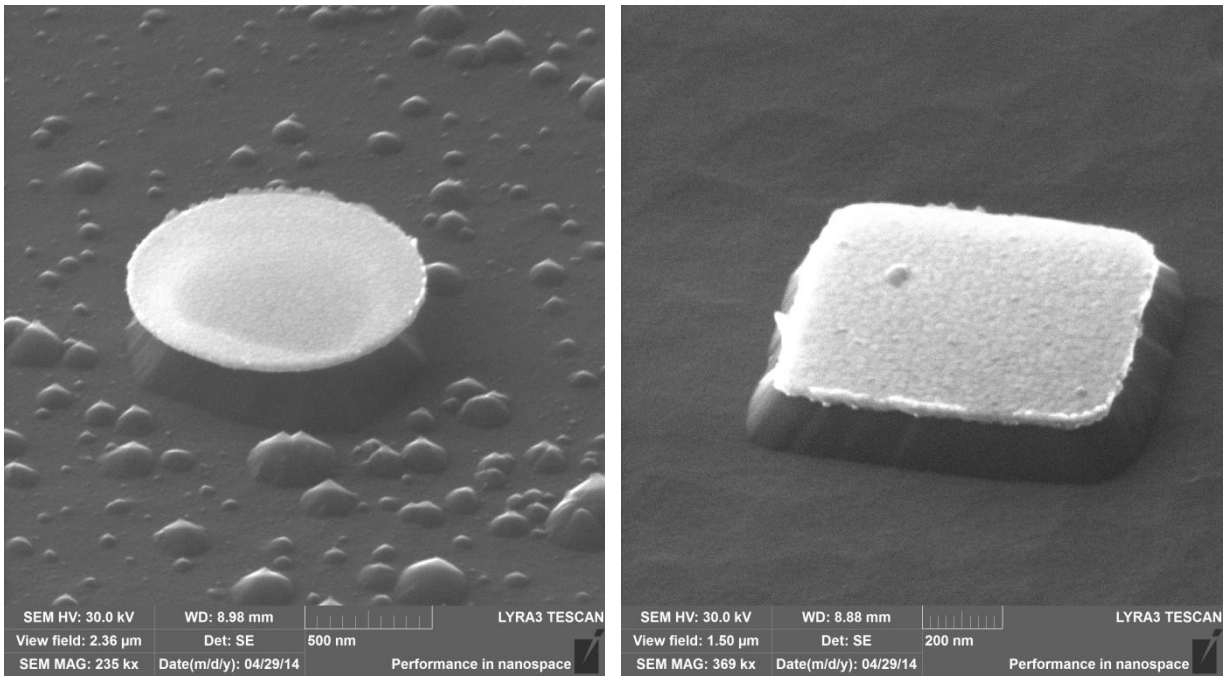
Během leptání byl pozorován vliv míchání roztoku KOH na výslednou kvalitu povrchu vzorku, neboť byla ovlivněna redukce přítomných makroskopických bublin. Tyto bubliny, které jsou tvořené především chemickou reakcí uvolněným vodíkem a jež vznikají na povrchu vzorku, fungují jako pseudomaska. Jejím důsledkem vznikají na povrchu nežádoucí struktury (obr. 33 vlevo), jež snižují celkovou kvalitu leptání a rovinnost povrchu.

Vliv vodíkových bublin na kvalitu leptaného povrchu lze potlačit přidáním alkoholu do leptací směsi KOH a vody (obr. 33 vpravo). V této práci byl do 30% leptací směsi KOH přidán isopropyl alkohol v poměru 4:1 (váhově) s demineralizovanou vodou.

### 5.2.1 Alkohol v leptací směsi

Přítomnost alkoholu v leptadle snižuje rychlost leptání. To je způsobeno změnou pH a snížením relativní koncentrace vody. Alkohol samotný se nijak nezúčastňuje chemických reakcí, avšak jeho přítomnost zapříčiňuje změnu rychlosti leptání rovin {110} a {100}. Tu lze vysvětlit tak, že alkohol poskytuje krytí pro křemíkový povrch, čímž ruší směrovou výhodu leptání rovin {110}. Alkohol také velmi zlepšuje smáčivost směsi.

Výsledný vzhled povrchu křemíku po leptání ve směsi KOH s isopropylalkoholem při teplotě $(40 \pm 1)$ °C je na obr. 33 vpravo. Je patrné, že došlo k eliminaci nežádoucích struktur a byla zvýšena rovinnost povrchu. A to nikoliv lokálně, ale po celé leptané ploše substrátu.



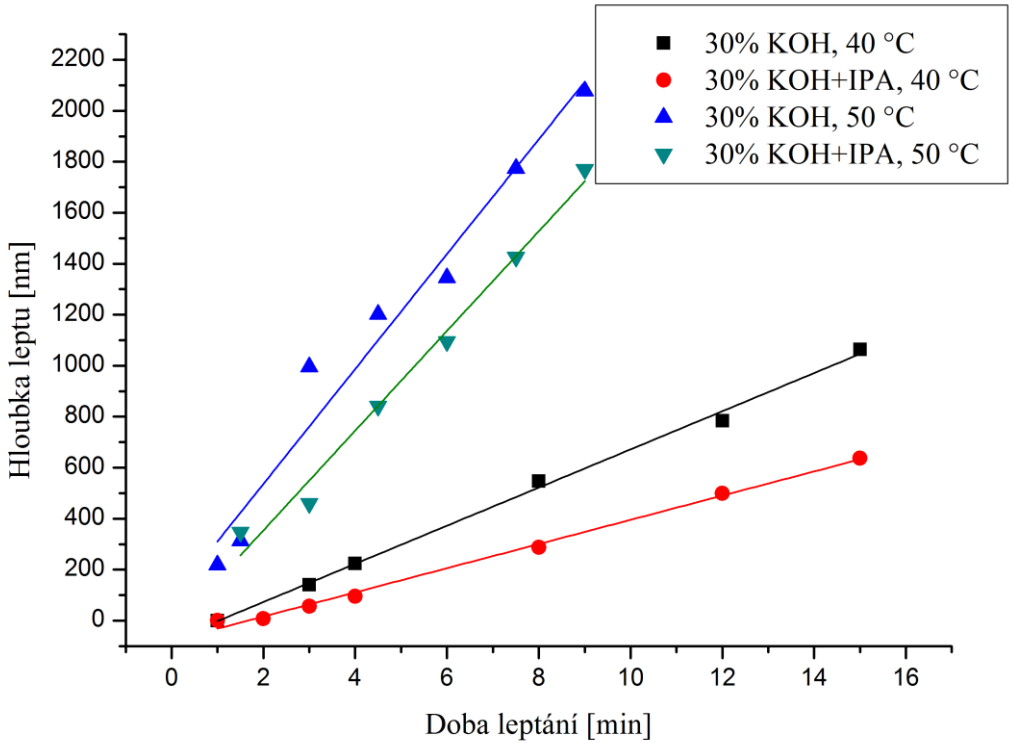

*Obr. 33:* Porovnání rovinnosti křemíkového povrchu po leptání ve směsi 30% KOH+$H_2O$ (vlevo) a 30% KOH+$H_2O$+IPA (4:1).

### 5.2.2 Rychlost leptání Si (100) v roztocích KOH

V rámci práce byly experimentálně určeny rychlosti leptání křemíkového substrátu za použití dvou výše uvedených typů leptadel. V grafu 3 jsou experimentálně získané hodnoty hloubky vyleptaných struktur v závislosti na čase. Po proložení bodů grafu byla získána přímka, jejíž směrnice je přímo rovna rychlosti leptání ve vertikálním směru pro jednotlivé směsi a teploty, při nichž byl křemíkový substrát leptán. Je zřejmé, že po přidání alkoholu do směsi opravdu dochází ke snížení rychlosti leptání tak, jak je zmíněno v předchozí kapitole. Zjištěné hodnoty rychlosti leptání jsou:

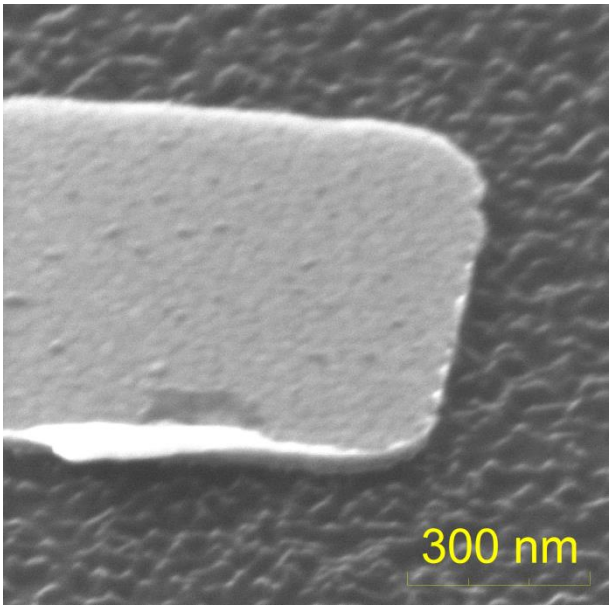
$$R_{KOH+IPA,40°C} = (47{,}4 \pm 1{,}4)\ \text{nm/min},$$
$$R_{KOH,40°C} = (74{,}8 \pm 2{,}0)\ \text{nm/min},$$
$$R_{KOH+IPA,50°C} = (195{,}6 \pm 11{,}4)\ \text{nm/min},$$
$$R_{KOH,50°C} = (225{,}4 \pm 18{,}7)\ \text{nm/min}.$$

Rychlost leptání u směsi bez alkoholu je přibližně 3x nižší při snížení teploty z 50 °C na 40 °C. U směsi s alkoholem je toto snížení čtyřnásobné. Leptání při nižší teplotě je sice pomalejší, ale naopak lépe kontrolovatelné s kvalitnějším výsledkem. Při vyšší rychlosti leptání dochází k tvorbě většího množství vodíkových bublin. Je tedy nutné použít intenzivnější míchání.




*Graf 3:* Rychlosti leptání Si (100) v roztoku KOH a KOH+IPA při různých teplotách. Data pro teplotu 50 °C převzata z [49].

Při leptání ve vodném roztoku KOH, případně ve směsi KOH+IPA, dochází v prvních dvou minutách k leptání vrstvy $SiO_2$. Tato vrstva oxidu se v roztocích KOH leptá velmi pomalu, přibližně 0,6 nm/min pro 30% roztok a teplotu 50 °C. Jak vypadá povrch křemíku po dvouminutovém leptání v 30% KOH+IPA, je vidět na obr. 34. KOH narušuje oxid křemíku náhodně. Po odstranění $SiO_2$ vrstvy leptání pokračuje homogenně, resp. v závislosti na krystalografické orientaci.




*Obr: 34:* Snímek struktury a povrchu Si po dvouminutovém leptání v 30% KOH+IPA.

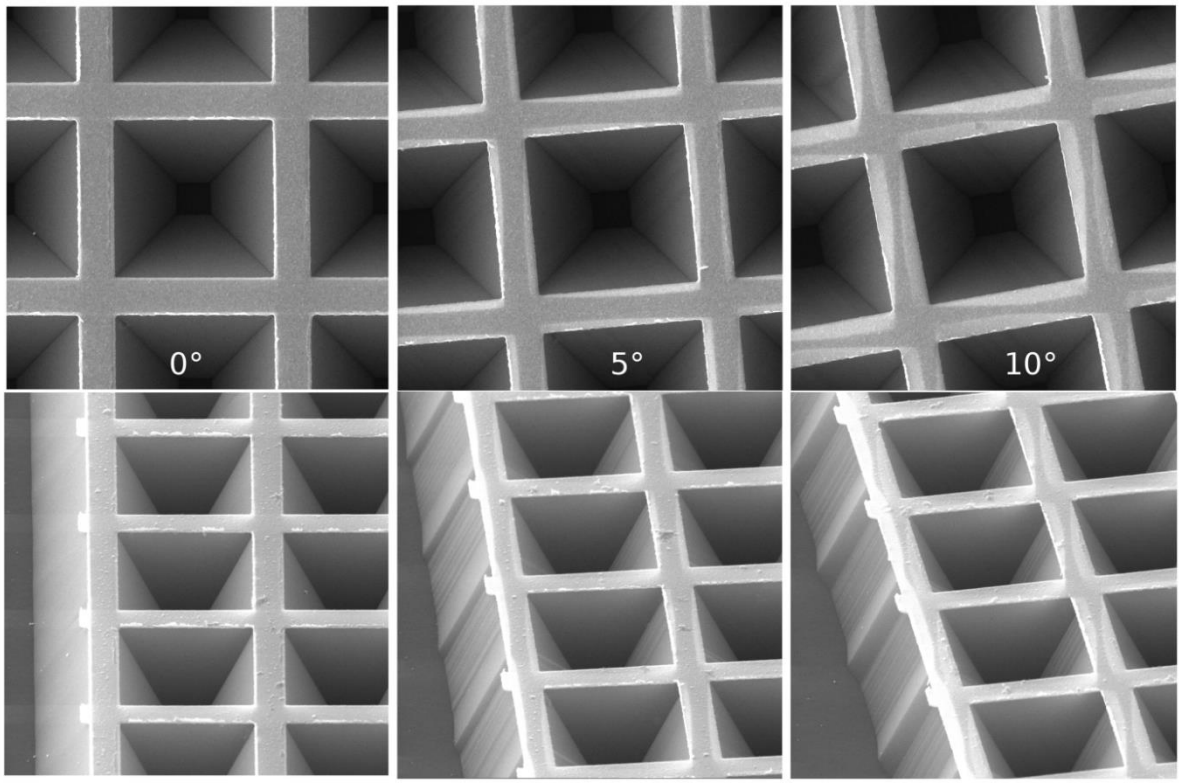
### 5.2.3 Orientace masky vzhledem k povrchu substrátu

V kapitole 3.3, kde je popsán mechanismus leptání modely Seidela a Ewenspoeka, se postuluje fakt, že při dokonale sesouhlasené masce s krystalografickou orientací povrchu nedochází k podleptání masky.

Toto sesouhlasení a jiné orientace masky jsou demonstrovány na obr. 35 až 37. Všechny struktury se nacházejí na jednom vzorku, podmínky leptání (15 min, 30% KOH+IPA, 40 °C) jsou tedy stejné. Rozdíl je pouze v natočení krycí masky vůči fazetě, potažmo krystalografické orientaci křemíkové desky.

Při dokonalém sesouhlasení masky s krystalografickou orientací povrchu jsou leptané stěny atomárně hladké. Při pohledu na první snímek na obr. 35 je možné povrch stěny považovat za velmi hladký. I při bližším pohledu nejsou patrné žádné defekty. Ve skutečnosti zde může být několik schodů mezi atomovými rovinami, ve větším měřítku však stěnu považujeme za hladkou. Se zvyšujícím se natočením masky vůči povrchu substrátu hrana

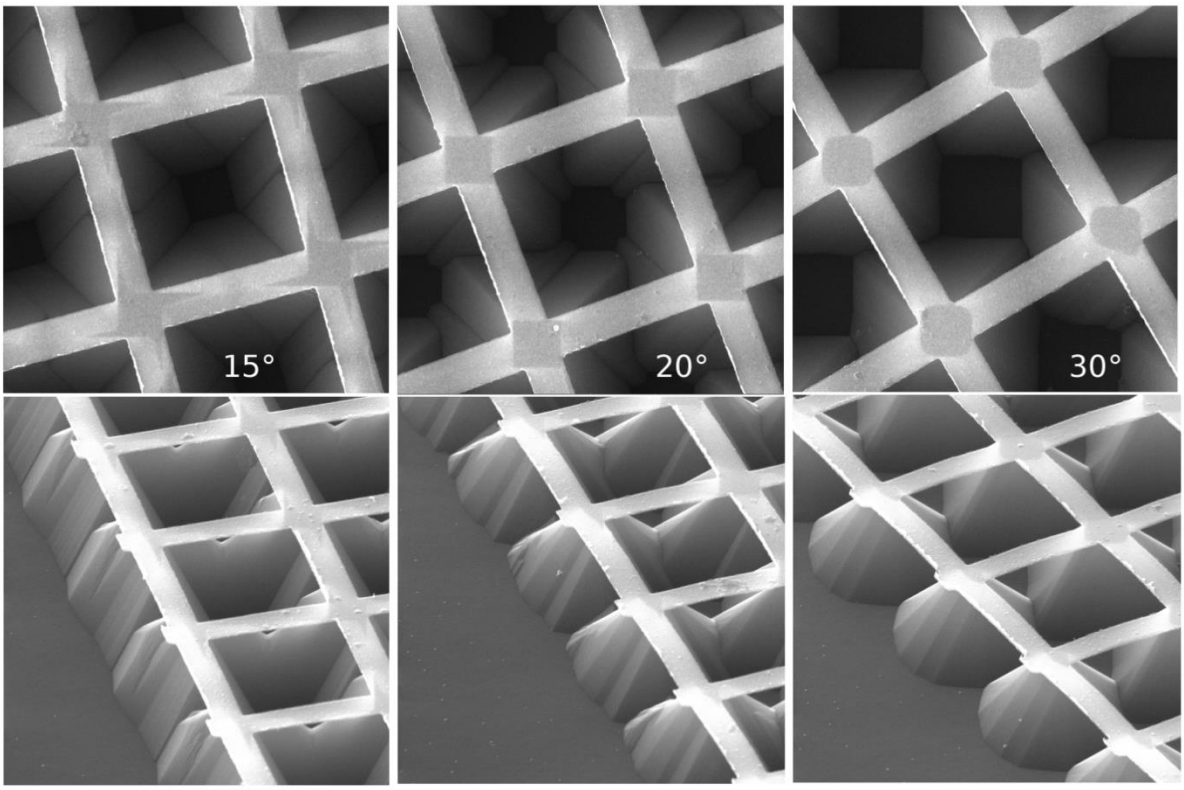
masky protíná více než jednu [111] rovinu. Při leptání není povrch hladký, ale obsahuje řadu odhalených hran rovin, a dochází tak k podleptávání masky.



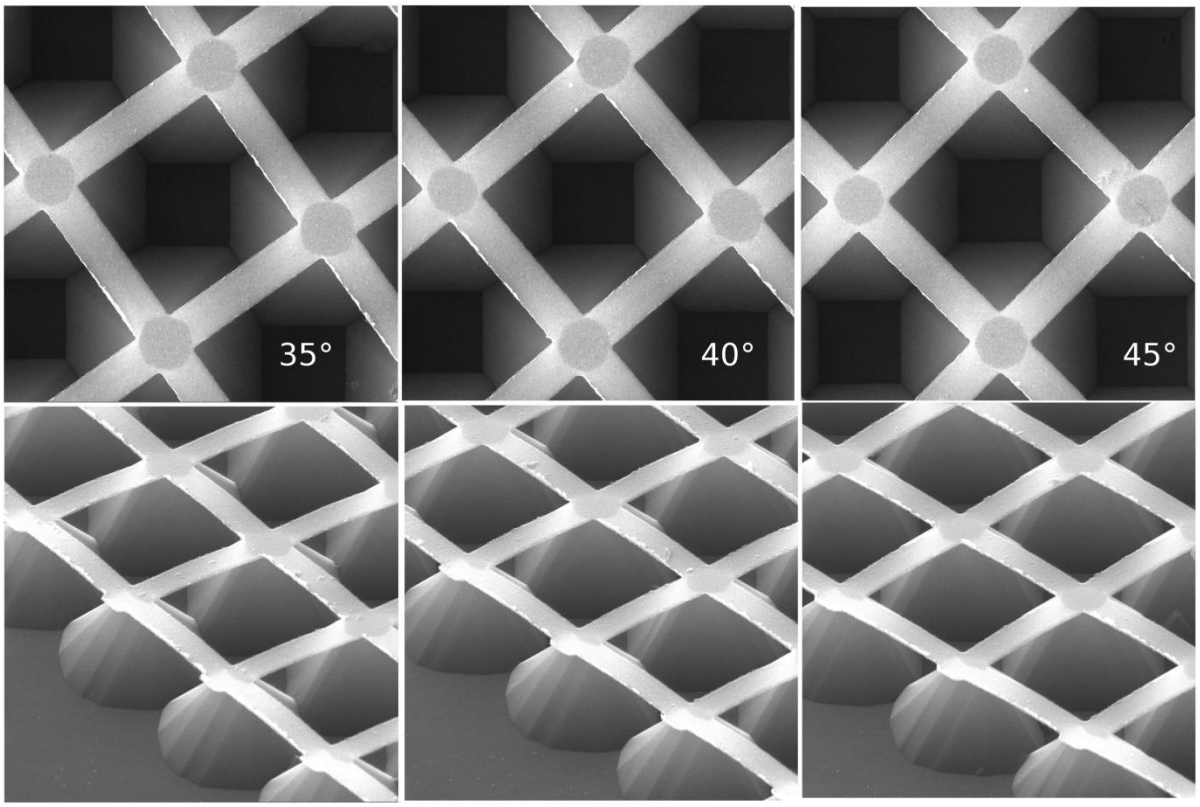

*Obr. 35:* Snímky různé hodnoty natočení (0°, 5°, 10°) zlaté masky vůči leptanému substrátu. Tloušťka čár je 0,6 µm a jejich rozteč 2,5 µm. Číslo udává natočení masky vůči fazetě, která je rovnoběžná s vodorovnou hranou snímku. Nahoře pohled shora, dole pohled pod úhlem 55°.

Se zvyšujícím úhlem natočení dochází k zvýšení počtu hran rovin (dle Elwenspoekova modelu počet vhodných míst k započetí leptání), a tím dochází k výraznějšímu podleptání masky. Při natočení masky o 15° (obr. 36) je maska ve střední části úplně podleptaná, sezvyšujícím se úhlem je podleptání stále výraznější. Pokud je maska natočená o více než 15°, dochází k přechodu tvaru leptu z inverzní pyramidy v mezerách mřížky na tradiční pyramidy, které se nacházejí v křižisti čar mřížky (viz obr. 37).

Výsledný tvar pyramidy závisí na tvaru krycí masky. V případě čtvercové či obdelníkové masky bude mít pyramida tradiční tvar 4-stěnu. Pokud bude mít maska kruhový tvar, lept bude více než pyramidu připomínat kužel. Při porovnání snímku struktur s natočením 0° a 45° je evidentní, že natočení masky je velmi důležitým parametrem leptání a je třeba si jej uvědomit, pokud chceme vytvořit definovaný tvar leptu.




*Obr. 36:* Snímky různé hodnoty natočení (15°, 20°, 30°) zlaté masky vůči leptanému substrátu. Tloušťka čár je 0,6 μm a jejich rozteč 2,5 μm. Číslo udává natočení masky vůči fazetě, která je rovnoběžná s vodorovnou hranou snímku. Nahoře pohled shora, pod ním pohled pod úhlem 55°.




*Obr. 37:* Snímky různé hodnoty natočení (35°, 40°, 45°) zlaté masky vůči leptanému substrátu. Tloušťka čár je 0,6 μm a jejich rozteč 2,5 μm. Číslo udává natočení masky vůči fazetě, která je rovnoběžná s vodorovnou hranou snímku. Nahoře pohled shora, pod ním pohled pod úhlem 55°.

## 5.3 Vyrobené struktury

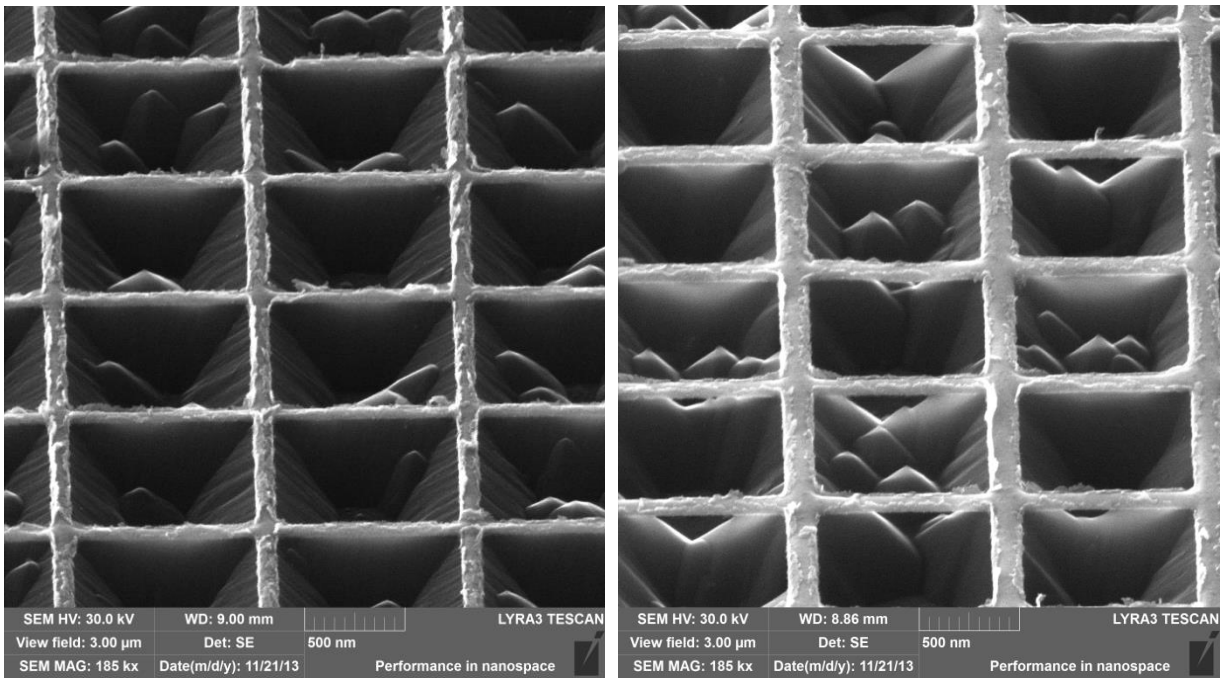
V následující kapitole se nacházejí snímky struktur vyrobených před a po optimalizaci přípravy masky pomocí elektronové litografie a selektivního mokrého leptání křemíku. Paramatery přípravy masky, resp. leptání struktur připravených před a po optimalizaci jsou diskutovány v kapitole 5.1, resp. 5.2.

### 5.3.1 Inverzní pyramidy

V části 5.2.3 je diskutován vliv orientace masky vzhledem ke krystalografické orientaci povrchu. Při sesouhlasené masce a vhodné době leptání dojde k vytvoření leptu, který se nazývá inverzní pyramida.

Na snímcích v obr. 38 je příklad takovýchto struktur vytvořených před optimalizací procesu výroby. Je patrné, že maska nebyla vhodně orientována. Stěny leptu nejsou hladké, ale nabývají schodovitého charakteru dle průniku jednotlivých krystalických rovin tak, jak je protíná maska. Vlivem nevhodné orientace dochází k podleptávání masky (snímek vpravo),

čímž dochází k přechodu tvaru výsledného leptu mezi inverzní pyramidou a podleptanou mřížkou. Jsou zde také patrné četné otřepy-nedokonalosti z procesu lift-off. Čistota leptacího procesu nebyla příliš vysoká, což se projevuje jako množství nežádoucích struktur uvnitř pyramid.



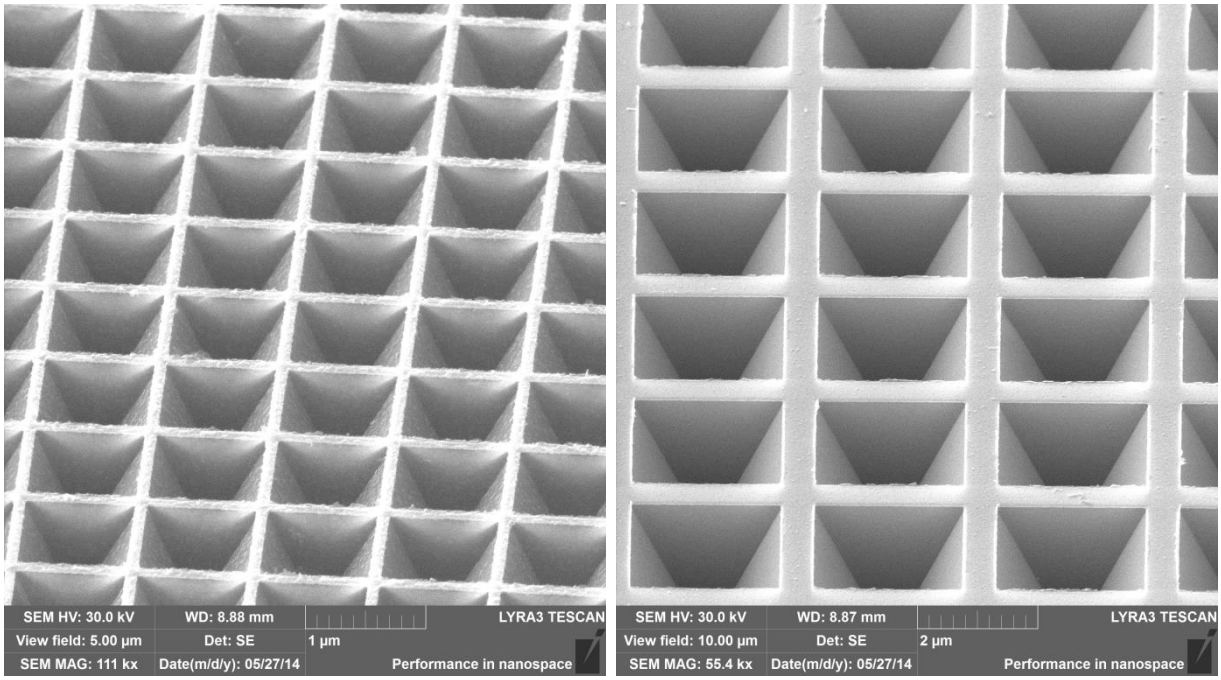

*Obr. 38:* Pohled pod úhlem 55° na vyleptaný křemíkový povrch po užití mřížkové masky. Výsledkem jsou inverzní pyramidy. Na snímcích před optimalizací výroby. Vzorek byl leptán 4 minuty.

Snímek inverzních pyramid připravených po optimalizaci výrobního procesu je na obr. 39. Struktury jsou zde bez výrazných otřepů a stěny leptu se zdají být hladké. Provést kompletní eliminaci otřepů je obtížné, zvláště pak u struktur menších než přibližně 200 nm.

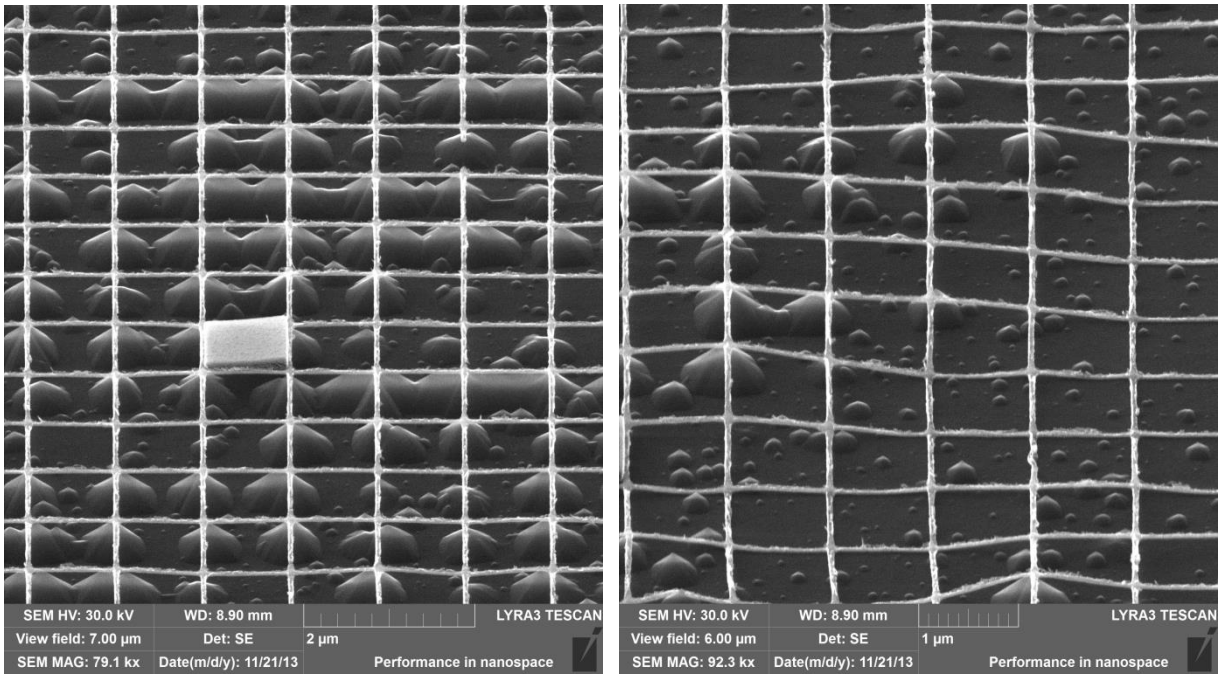
## 5.3.2 Mřížka

V případě nesouhlasné orientace mřížkové masky s krystalografickou orientací povrchu a následným leptáním, dojde k vytvoření leptu ve tvaru inverzních pyramid. Pokud bude leptání dále pokračovat vlivem nesouhlasné orientace dojde k podleptání masky ve středu čáry a následnému rychlému sleptání až ke křižišti čar, kde je povrch stále chráněn maskou. Výslednou strukturou je poté samotná maska, která drží nad sleptaným povrchem na styčných bodech v křižišti čar tak, jak je uvedeno na obr. 40.

Je evidentní, že výsledná kvalita struktury je nízká. Maska sice drží jenom v křižištích, avšak její různé body mají rozdílnou výšku nad povrchem. Je místy prohnutá kvůli absenci styčných bodů. Rovněž se zde vyskytují velké otřepy a nedokonale provedený proces lift-off.




*Obr. 39:* Pohled pod úhlem 55° na vyleptaný křemíkový povrch po užití mřížkové masky. Výsledkem jsou inverzní pyramidy. Na snímcích po optimalizaci výroby. Vzorek byl leptán 12 minut.

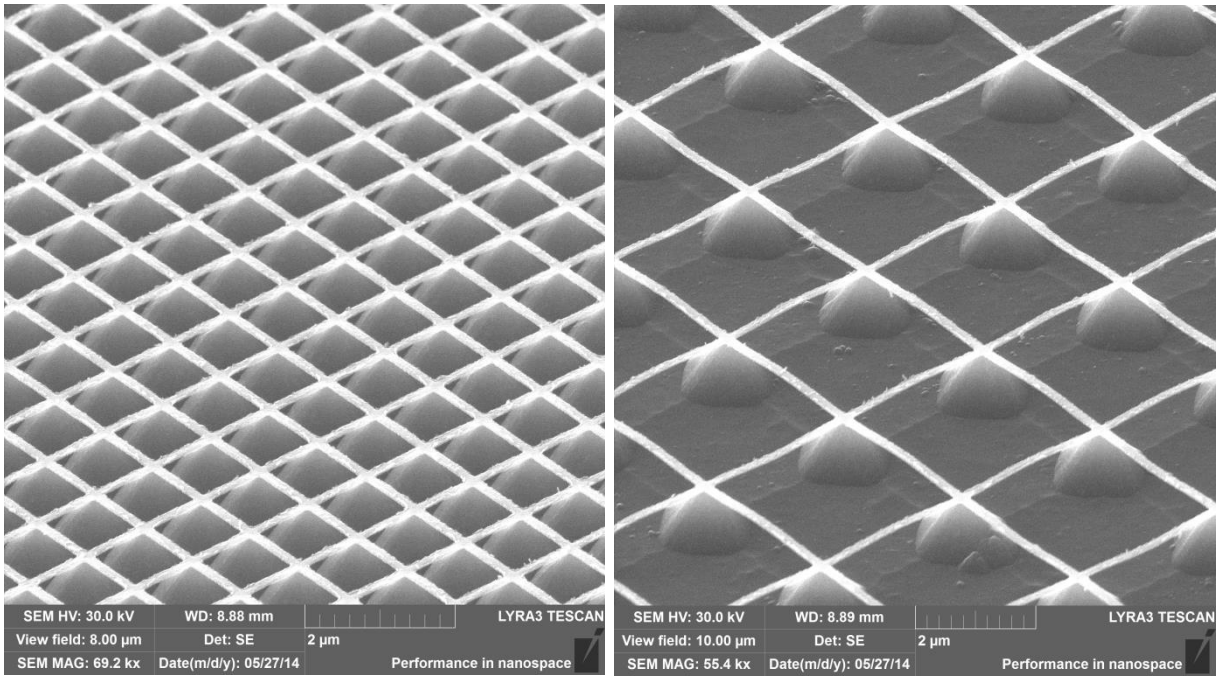



*Obr. 40:* Leptání masky ve tvaru mřížky. Výsledná struktura spočívá v samotné masce, uchycené na špičkách vyleptaných pyramid. Snímek před optimalizací výroby pod úhlem 55°. Vzorek byl leptán 8 minut.

Po optimalizaci procesu výroby je již kvalita vyšší. Patrné je to z obr. 41. Nechybí zde žádné styčné body a maska je v jedné rovině. Homogenita vyleptaného povrchu je výrazně vyšší než v předchozím případě.

Při použití mřížkové masky je obtížné dosáhnout tradičního čtyřstěného pojetí pyramidy. Pro dosažení výsledku jako je na obr. 41 je nutné, aby maska byla pootočena o 45° vzhledem ke krystalografické orientaci povrchu, při němž dochází k podleptání masky, které zapříčiňuje sleptání stěn inverzní pyramidy a vytvoření pyramidového držáku masky. Totoho tvaru je však obtížné dosáhnout kvůli přesnému načasování mezi sleptáním stěn, tvorbou pyramidového držáku a úplným odleptáním struktury.

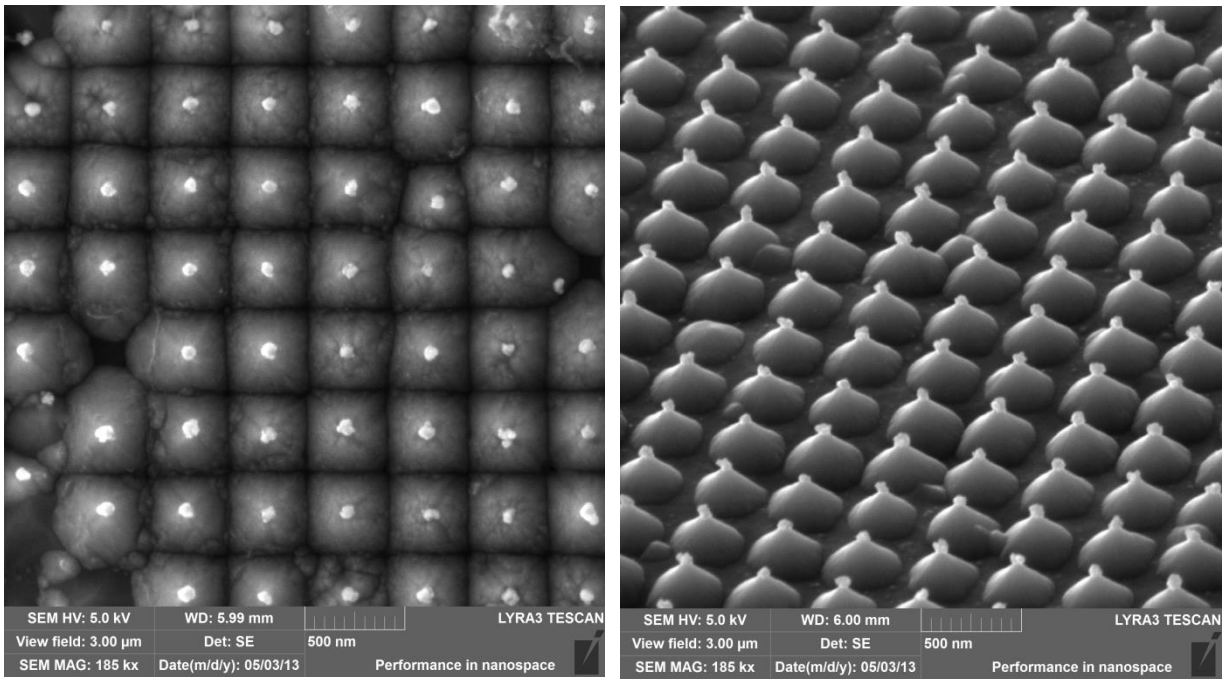
Při nevhodné orientaci masky vůči krystalografické orientaci substrátu bude mít vyleptaný povrch spíše kuželový než pyramidový tvar.




*Obr. 41:* Leptání masky ve tvaru mřížky. Výsledná struktura spočívá v samotné masce, držící na vrcholech vyleptaných pyramid. Snímky po optimalizaci výroby pod úhlem 55°.

## 5.3.3 Matice bodů (pyramidy)

V předchozí části byl za pomocí mřížkové masky vytvořen povrch sestávající se z útvarů podobající se pyramidám či kuželům. Tento povrch je možné vytvořit maskou, která chrání horní část leptané struktury, špičku pyramidy či kuželu. Na obr. 42 je ukázáno, že jako takovouto masku lze užít i matici bodů. Na snímku před optimalizací je patrá nehomogenita maticového pole a výsledného vyleptáného povrchu. Zároveň také nelze vyčíst, jaká byla orientace masky vůči krystalografické orientaci povrchu. Struktury spíše připomínají kužele, avšak ne všechny mají stejnou velikost.



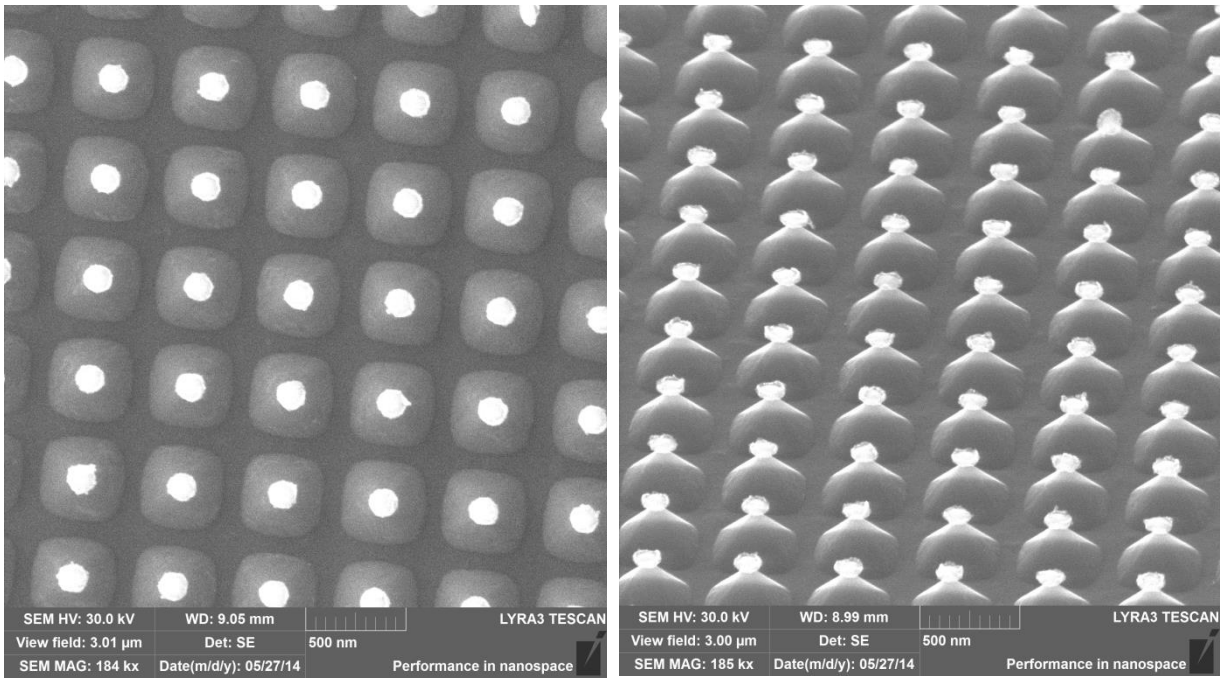

*Obr. 42:* Výsledek leptání křemíku s maskou ve formě matice bodů: zobrazení shora (vlevo), zobrazení pod úhlem 55° (vpravo). Snímky před optimalizací. Vzorek byl leptán 3 minuty.

Při bližším pohledu na masku je zřejmé, že spíše než o kuličky, se jedná o nesymetrické útvary. Vyrobit masku pomocí elektronové litografie ve formě koule není možné z principiálních důvodů. Symetričtějších útvarů lze dosáhnout metodou fokusovaných iontových svazků (FIB), kde masku tvoří amorfizovaná vrstva křemíku [50], která má přibližně tvar koule, či upořádáné zlaté nanočástice z koloidních roztoků [51].

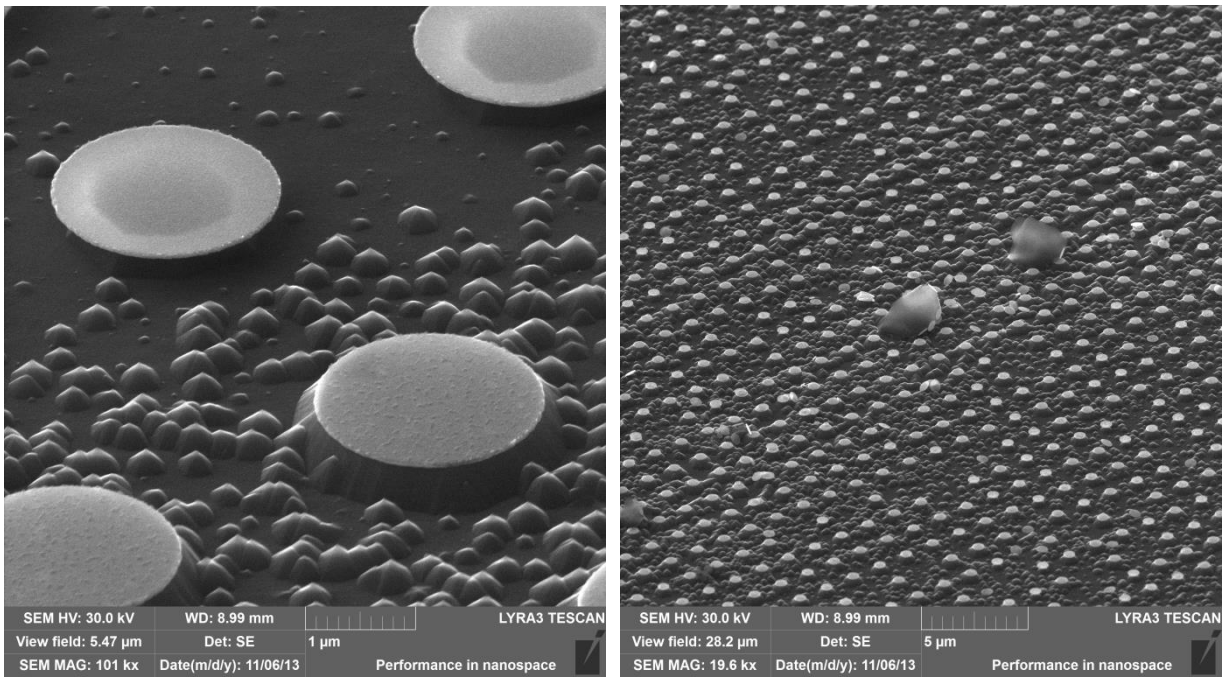
Při vzájemné poloze, která odpovídá sesouhlasení s krytalografickou orientací masky, má výsledná struktura pod maskou tvar tradiční pyramidy se čtyřmi stěnami. Při rozdílné orientaci struktura spíše připomíná kužel. V případě struktur po optimalizaci (obr. 43) je zde náznak stěn pyramidy. Malá hloubka leptu a rozměry masky však neumožňují projev kompletní anizotropie.

### 5.3.4 Disky

V předchozích dvou částech byl za pomocí vhodné masky vytvořen povrch, sestávající se z pyramid či kuželů. Při použití kruhové masky je možné vytvořit diskové struktury, které jsou podleptány a drží na určité základně, jež je definována jejich rozměry a délkou leptání. Dostatečně podleptané struktury je možné považovat za objekty vzdálené od původního křemíkového substrátu, a které díky tomuto odstupu získávají jiné fyzikální vlastnosti. Podrobněji je tento jev popsán v části 5.4.



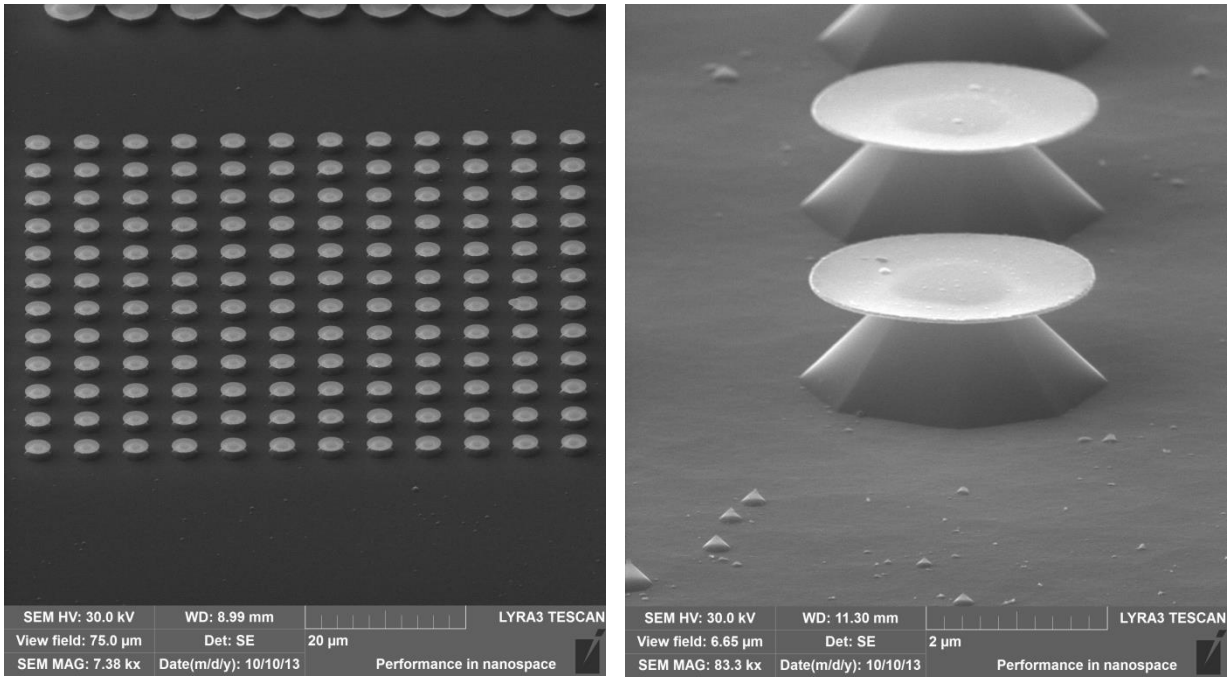

*Obr. 43:* Výsledek leptání křemíku s maskou ve formě matice bodů: zobrazení shora (vlevo), zobrazení pod úhlem 55° (vpravo). Snímky po optimalizaci. Vzorek byl leptán 8 minuty.




*Obr. 44:* Leptání diskové masky. Snímky před optimalizaci pod úhlem 55°. Vzorek byl leptán 4 minuty.

Na snímcích v obr. 44 je příklad struktur vytvořených před optimalizací. Je patrná výrazná nehomogenita leptání a velké množství nežádoucích struktur, které jsou důsledkem nedostatečného odstranění vodíkových bublin, jež se tvoří při leptání povrchu. Na snímku vlevo je evidentní, že disky (maska) v horní části jsou podleptány přibližně do poloviny

poloměru, zatímco disky ve spodní části jsou téměř nepodleptány. U těch je navíc patrné, že nedošlo k dokonalému odstranění vyvolaného rezistu z důvodu nedostatečné dávky, což se projevuje nerovností deponované vrstvy. Nedošlo také k úplnému odstranění rezistu PMMA, který v roztoku KOH tvoří další nečistoty.



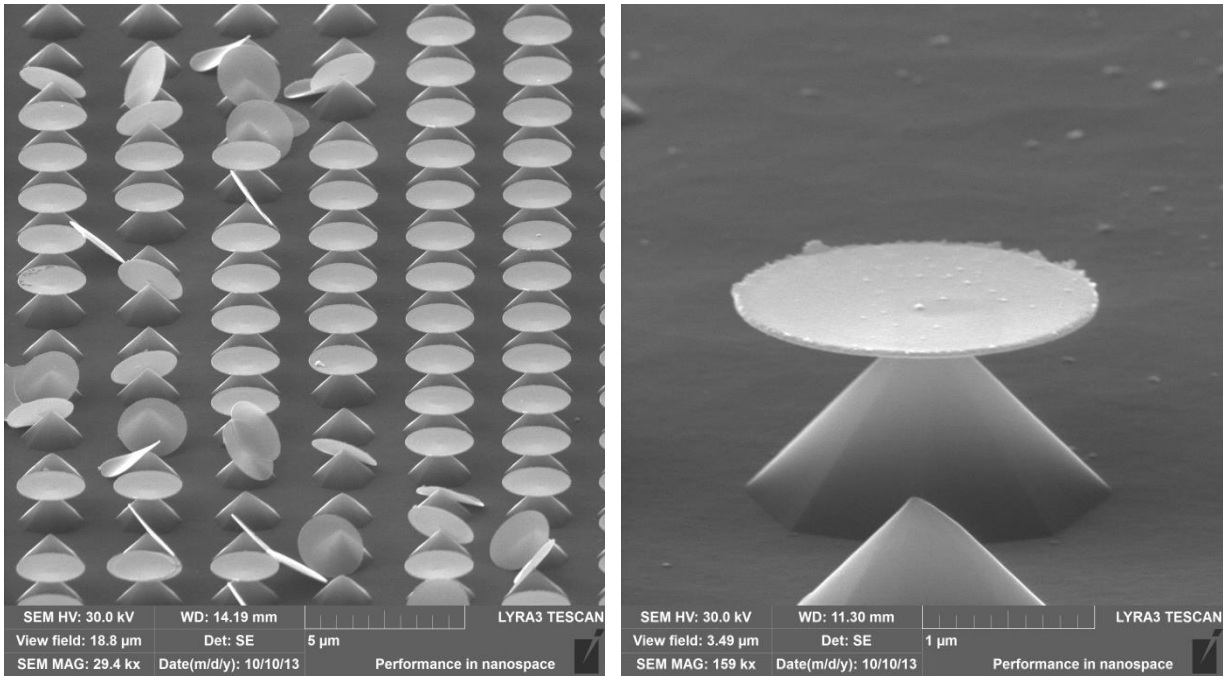

*Obr. 45:* Leptání diskové masky. Snímky po optimalizaci pod úhlem 55° (vlevo) a 72° (vpravo). Vzorek byl leptán 7 minut.

Struktury vyrobené po optimalizaci jsou uvedené na obr. 45. Lze pozorovat výrazně čistší povrch. Protože míchání neprobíhá strojně, ale ručně, stále se na náhodných místech tvoří nežádoucí struktury, které lze považovat vzhledem k jejich rozměrům a nízké četnosti za zanedbatelné. V detailním snímku (obr. 45) nejsou patrné žádné otřepy vznikající z procesu lift-off.

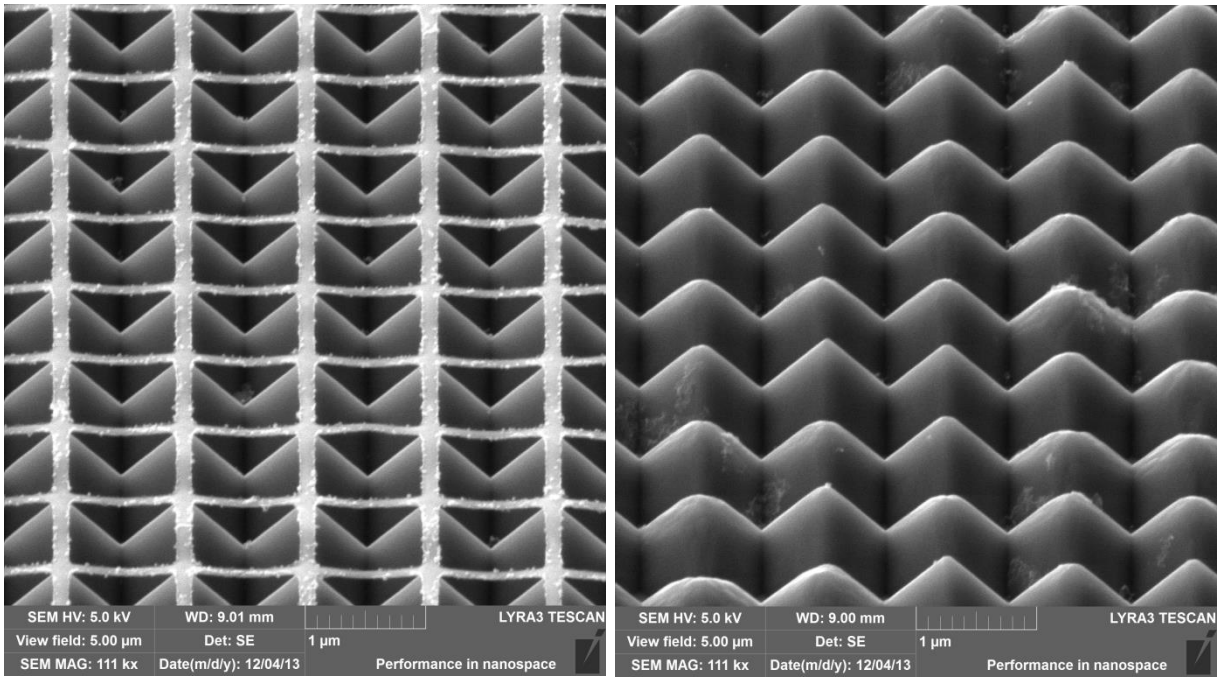
Na obr.45 je snímek struktur s kritickou mírou podleptání. Styčná plocha mezi disky a strukturou pod nimi je pouze několik nanometrů. Takto podleptané disky jsou citlivé na otřesy a vnější vlivy a snadno dochází k jejich oddělení od vyleptaného substrátu.

## 5.3.5 Modifikovaný povrch bez masky

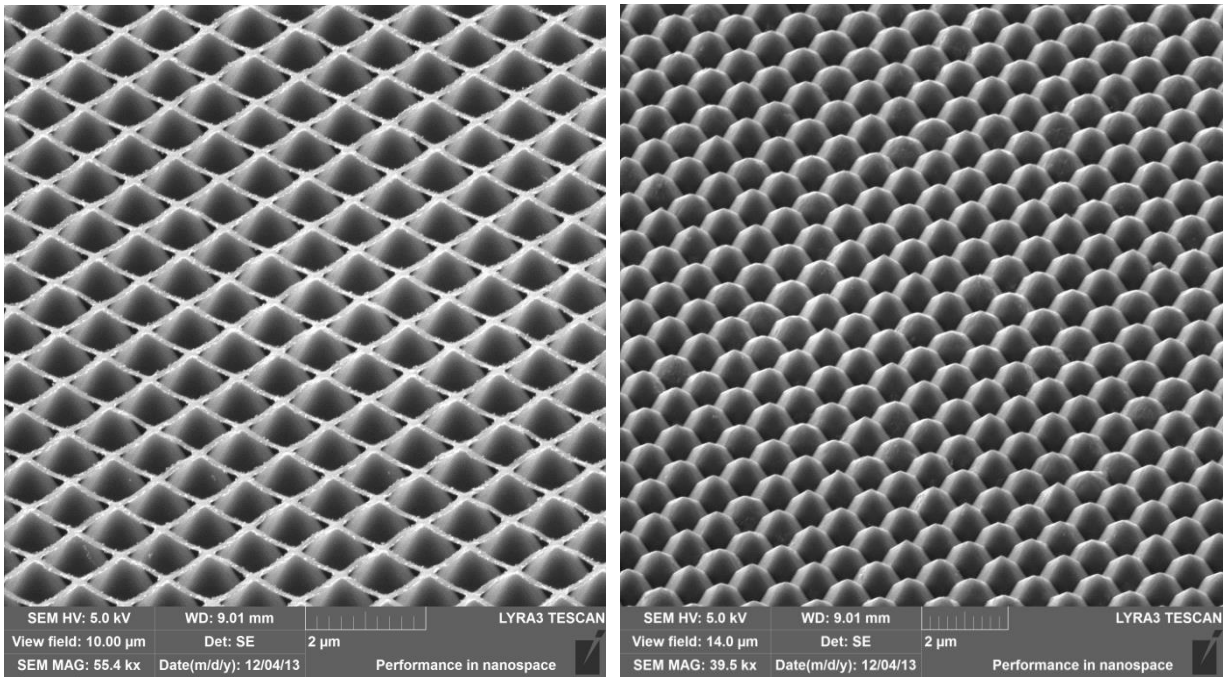
Po dostatečně dlouhé době leptání je maska podleptáná do takové míry, že dochází k jejímu odplavení (snímky vpravo na obr. 47 a 48). Povrch substrátu je tedy tvarován, ale nezůstává omezen maskou. Takto tvarované povrchy jsou často aplikovány ve fotovoltaickém průmyslu.




*Obr. 46:* Kritická míra podleptání diskové masky. Snímky po optimalizaci pod úhlem 55° (vlevo) a 72° (vpravo). Vzorek byl leptán 7 minut.




*Obr. 47:* Tvarovaný povrch s mřížkovou maskou a bez ní. Snímky po optimalizaci pod úhlem 55°. Vzorek byl leptán 8 minut.




*Obr. 48:* Tvarovaný povrch s mřížkovou maskou a bez ní. Snímky po optimalizaci pod úhlem 55°. Vzorek byl leptán 8 minut.

Vytvoření tvarovaného povrchu odplavením podleptané masky je obtížně kontrolovatelné. Po odstranění masky dochází k postupnému sleptání vyleptaných křemíkových struktur. Je výhodnější vytvořit tvarovaný povrch bez masky nikoliv jejím odplavením, ale jejím kompletním odleptáním. Při použití chemikálií leptající pouze masku dochází k jejímu selektivnímu odleptání. Masku vytvořenou ze zlaté vrstvy lze odstranit v lučavce královské, což je směs koncentrované kyseliny dusičné ($HNO_3$) a kyseliny chlorovodíkové (HCl) v poměru 1:3 [52]. V této směsi je možné rozpustit i další ušlechtilé kovy (platina, ...).

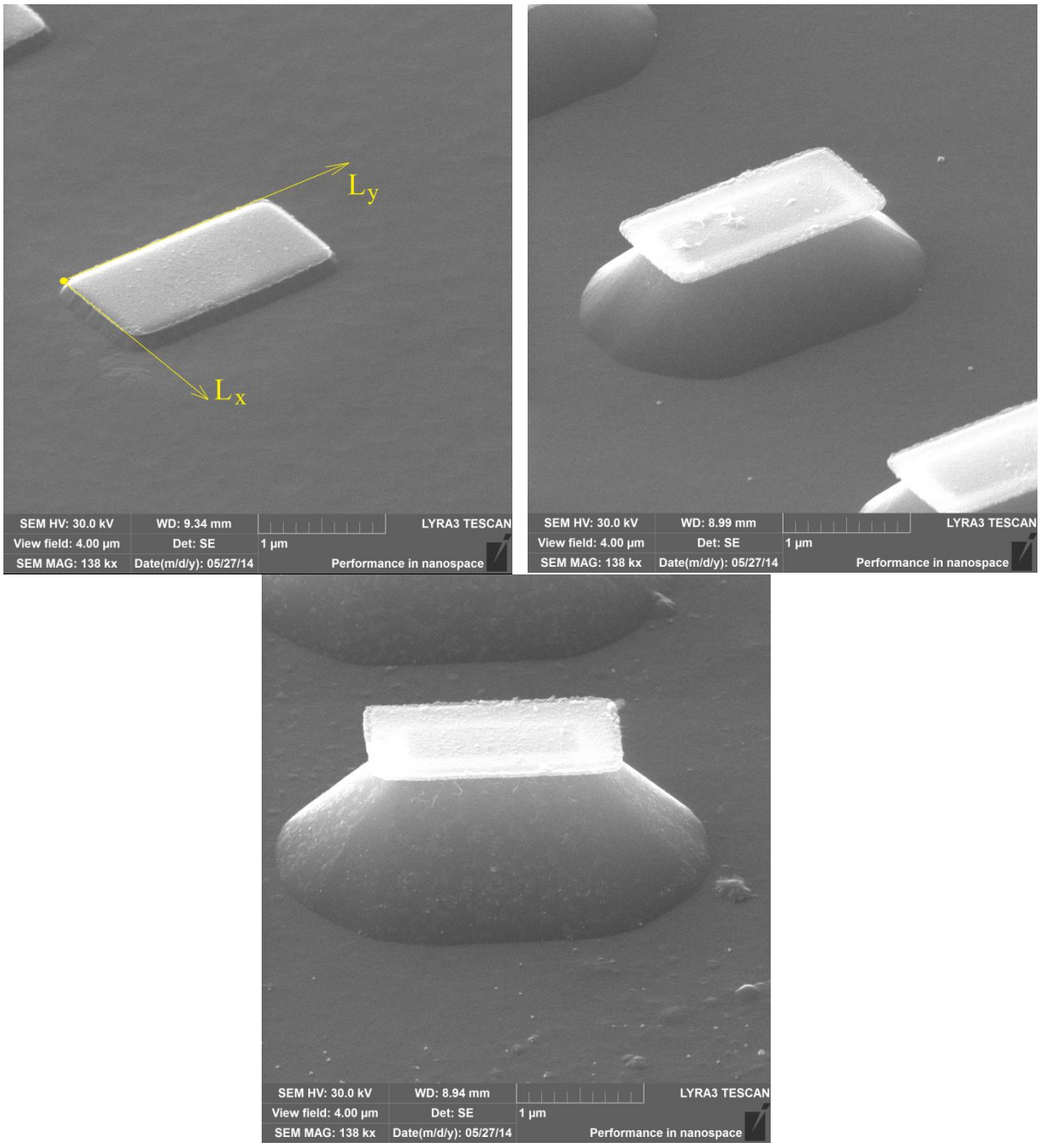
## 5.4 Aplikace selektivního mokrého leptání křemíku

Po proběhnutí procesu optimalizace přípravy masky pomocí elektronové litografie a následného selektivního leptání křemíku byly připraveny vzorky s plazmonickými anténkami obdélníkového tvaru (obr. 49). Při bližším pohledu na tyto struktury je patrný jejich nerovný povrch. To není způsobeno nízkou dávkou, ale ulpívajícími nečistotami v průběhu leptání, které jsou však odstraněny při následném plazmatickém čistění.

Takto připravené struktury se jeví jako vhodné pro měření plazmonické rezonance. Existuje předpoklad, že dochází ke změně optických vlastností v závislosti na míře podleptání struktur. Je také možná funkcionalizace takovýchto struktur, která je zmíněna v [42].

V rámci charakterizace připravených struktur bylo také provedeno měření optické odezvy plazmonických antének metodou FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

na zařízení FT-IR Bruker Vertex 80v + Hyperion 3000, který je umístěný na Masarykově univerzitě v Brně.




*Obr. 49:* Různá míra podleptání plazmonických anténky s rozměry (0,8 x 1,8) µm. Pro další identifikaci v textu je kratší strana označena jako horizontální ($L_x$) a delší jako vertikální ($L_y$).

Vědní obor plazmonika se zabývá povrchovými elektromagnetickými vlnami spojených s kolektivní oscilací elektronového plynu na rozhraní kov-dielektrikum [53]. Odpovídající kvazičástice se nazývají povrchové plazmonové polaritony (PPP) [54], které lokálně zvyšují intezitu pole (při rezonanci) v blízkosti kovových struktur omezených rozměrů, jež se

nazývají plazmonické rezonanční struktury či anténky a bývají obvykle tvořeny kovovými materiály (Au, Pd, …) na dielektrickém substrátu (křemík, sklo, …).

Struktury obsahující hrany, jako například obdélníky (při zanedbání tloušťky), jsou významně ovlivněny indexem lomu prostředí, ve kterém se nacházejí. Tato vlastnost je využívána v senzorických aplikacích [55].

Plazmonické struktury, které využívají buď šířící se povrchový plazmonový polariton, nebo lokalizované plazmonové polaritony, jsou nezbytné pro mnoho aplikací, např. povrchově zesílená Ramanova spektroskopie, spektroskopie s vysokým rozlišením, atd.

Rezonanční vlastnosti plazmonických antének, především jejich schopnost koncentrovat světelnou energii do oblastí menších než je vlnová délka světla budícího záření, jsou často předmětem výzkumu.

Nejjednodušší plazmonická anténka je kovová tyč na dielektrickém substrátu. Rezonanční vlnovou délku $\lambda_{rez}$ u tohoto typu struktur je možné vyjádřit jako [53]:

$$\lambda_{rez} = 2n_{ef}L,$$

kde $n_{ef}$ je efektivní index lomu PPP a $L$ je příslušný rozměr anténky.

Efektivní index lomu SPP šířícího se na rozhraní kov-dielektrikum lze vyjádřit jako [54]

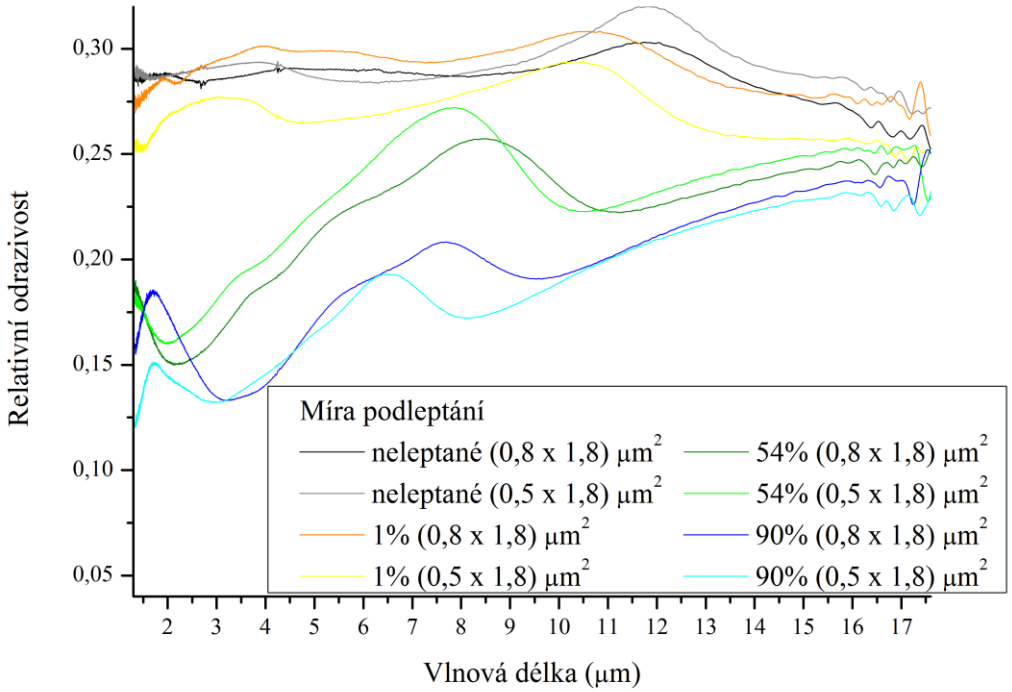
$$n_{ef} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{kov}\varepsilon_{die}}{\varepsilon_{kov} + \varepsilon_{die}}},$$

kde $\varepsilon_{kov}$ a $\varepsilon_{die}$ jsou dielektrické funkce kovu, resp. dielektrika (substrátu). Obě dielektrické funkce mohou záviset na frekvenci elektromagnetického pole. V této práci je plazmonika popsána pouze stručnějším způsobem, podrobnější popis této problematiky lze nalézt v [56].

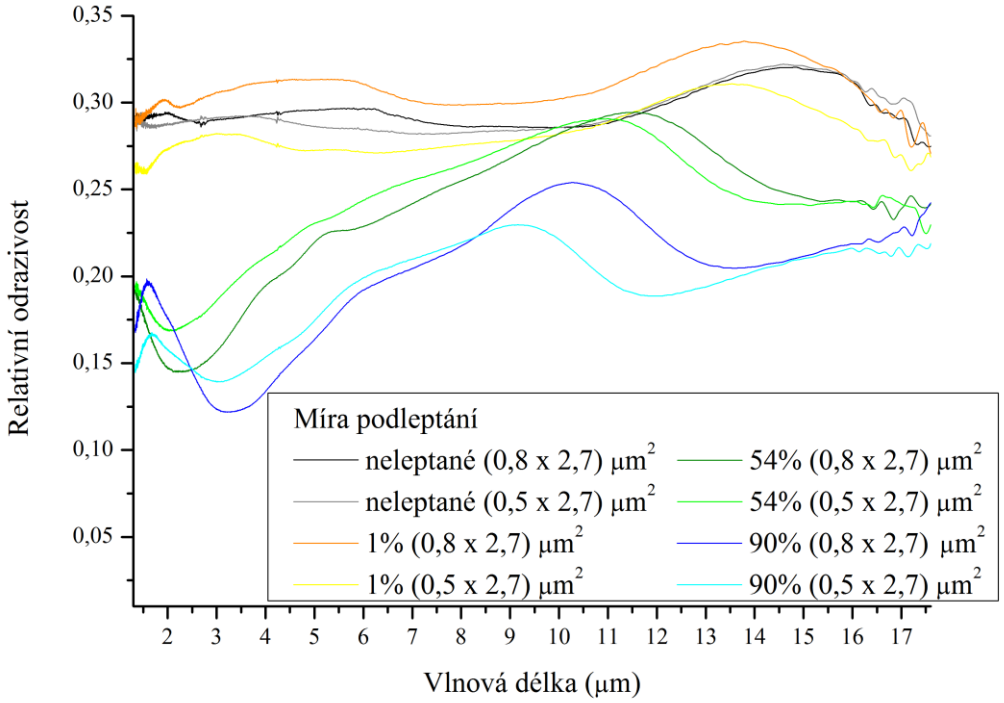
Některá experimentální data získaná v rámci měření odrazivosti na plazmonických anténkách uvedených výše (obr. 49) pomocí metody FTIR jsou znázorněna v grafech 4 a 5. V patrných rezonančních maximech, jejichž pozice závisí na rozměrech plazmonických antének, je možné shlédnout posun těchto maxim k oblastem s menší vlnovou délkou. Tento posun je závislý na úrovni podleptnání anténky. Lokální šum ve spektrech je dán vlivem chemických vazeb na substrátu. Pro vazbu Si-O-H je tento šum patrný okolo hodnoty 4,3 μm, pro vliv přítomnosti $CO_2$, resp. $H_2O$ v atmosféře poté 2,7 μm, resp. 6,0 μm.

Nalezené rezonanční vlnové délky pro jednotlivé struktury a jejich rozměry jsou uvedeny v tab. 1. Je zřejmé, že identifikace maxim v případě horizontálních ($L_x$) rozměrů 0,8 μm a 0,5 μm je velmi obtížná, a získané výsledky jsou v tomto případě diskutabilní. V případě měnících se vertikálních rozměrů ($L_y$) bylo možné maxima (až na výjimky) snadno identifikovat. Proto výsledky v tab. 2 jsou uvedeny pouze pro vertikální rozměry antének.

Hodnoty normalizovaného efektivního indexu lomu vypočteného dle výše uvedeného vztahu jsou uvedeny v tab. 2, přičemž normalizace byla zvolena z důvodu lepší názornosti.




*Graf. 4:* Průběhy spekter relativní odrazivosti v závislosti na vlnové délce pro rozměry antének (0,8 x 1,8) $\mu m^2$ a (0,5 x 1,8) $\mu m^2$.




*Graf 5:* Průběhy spekter relativní odrazivosti v závislosti na vlnové délce pro rozměry antének (0,8x2,7) μm a (0,5x2,7) μm.

| rozměry anténky [µm] | 0,8/0,8 | 0,8/1,3 | 0,8/1,8 | 0,8/2,7 | 0,8/3,3 | 0,5/0,8 | 0,5/1,3 | 0,5/1,8 | 0,5/2,7 | 0,5/3,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Míra podleptání\Lx | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| nepodleptané | 5,60 | 6,30 | 5,30 | 5,50 | 4,90 | 4,10 | 3,20 | 3,80 | 3,40 | 3,50 |
| 1 % | 5,20 | 6,1 | 3,8 | 4,50 | 4,40 | 3,50 | 2,9 | 3,20 | 3,2 | 3,1 |
| 54 % | 3,80 | 4,40 | 3,7 | 4,1 | 4,0 | 3,70 | 3,70 | 3,40 | 3,80 | x |
| 90 % | x | x | x | x | x | x | 3,7 | x | 4,3 | x |

| míra podleptání\Ly | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,7 | 3,3 | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,7 | 3,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| nepodleptané | 5,60 | 9,10 | 11,80 | 14,70 | 15,80 | 5,70 | 9,40 | 11,80 | 14,40 | 16,00 |
| 1 % | 5,20 | 8,40 | 10,60 | 13,70 | 15,40 | 5,00 | 7,70 | 10,30 | 13,50 | 15,20 |
| 54 % | 4,60 | 6,70 | 8,40 | 11,50 | 12,60 | 4,70 | 5,60 | 7,80 | 10,80 | 12,40 |
| 90 % | X | 5,10 | 7,70 | 10,20 | 12,00 | x | 4,60 | 6,50 | 9,10 | 10,90 |

*Tab. 1:* Pozice maxima rezonanční frekvence (v µm) pro jednotlivé rozměry anténky. Zelená barva značí snadnou identifikaci maxima, oranžová horší a tmavě červená velmi obtížnou identifikaci. V případě světle červené nebylo maximum nalezeno.

| rozměry anténky [µm] | 0,8/0,8 | 0,8/1,3 | 0,8/1,8 | 0,8/2,7 | 0,8/3,3 | 0,5/0,8 | 0,5/1,3 | 0,5/1,8 | 0,5/2,7 | 0,5/3,3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| míra podleptání\Ly | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,7 | 3,3 | 0,8 | 1,3 | 1,8 | 2,7 | 3,3 |
| nepodleptané | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 1 % | 0,93 | 0,92 | 0,90 | 0,93 | 0,97 | 0,88 | 0,82 | 0,87 | 0,94 | 0,95 |
| 54 % | 0,82 | 0,74 | 0,71 | 0,78 | 0,80 | 0,82 | 0,60 | 0,66 | 0,75 | 0,78 |
| 90 % | - | 0,56 | 0,65 | 0,69 | 0,76 | - | 0,49 | 0,55 | 0,63 | 0,68 |

*Tab. 2:* Normovaný efektivní index lomu pro jednotlivé rozměry anténky.

Střední hodnota normalizovaného efektivního indexu lomu pro všechny typy nepodleptaných antének je 1. V případě 1% podleptání to je 0,91, pro 54% 0,75 a pro největší míru podleptání 90 % je střední hodnota normalizovaného efektivního indexu lomu rovna 0,63. Je tedy zřejmé, že předpokládaná změna efektivního indexu lomu v závislosti na míře podleptání byla potvrzena.

# 6 Závěr

V rámci diplomové práce byla z důvodu požadavku optimalizace přípravy leptací masky pro selektivní mokré anizotropní leptání křemíku (100) provedena rešerše, která se touto problematikou zabývá. Rešerše také obsahuje popis chemického mokrého leptání křemíku pomocí dvou teoretických modelů.

Byly nastíněny problémy při výrobě leptací masky pomocí elektronové litografie a depozicí dvou kovových vrstev. Zejména se jednalo o použití příliš nízké expoziční dávky a o nežádoucí vznik otřepů na hranicích kovových struktur tvořících masku. První ze zmíněných problémů byl vyřešen testem vhodných dávek a následným určením optimální dávky. Pro redukci otřepů bylo představeno několik řešení, z nichž byla vybrána a posléze provedena softwarová korekce proximity efektu pro dva typy rezistů, jmenovitě PMMA s koncentrací A4 (tlustší vrstva) a A2 (tenčí vrstva).

Byl diskutován a studován vliv alkoholu (IPA) v leptací směsi, jež byla tvořena vodným roztokem KOH o koncentraci 30 %. Přítomnost alkoholu při experimentech vedla ke zvýšení čistoty leptání a homogenity povrchu vlivem snížení rychlosti leptání a zvýšení smáčivosti leptací směsi. Zároveň byly zjištěny rychlosti leptání pro 30% roztoky KOH a KOH+IPA a používané teploty roztoků 40 °C a 50 °C. Práce také pojednává o vlivu natočení krycí masky vzhledem ke krystalografické orientaci křemíkového substrátu vykazujícího anizotropní vlastnosti během leptání v uvedených roztocích KOH.

Po provedení zmíněných optimalizací proběhla charakterizace morfologie masky a leptaného povrchu a porovnání struktur připravených před a po vylepšení procesu výroby.

Zmíněná rešerše a výsledky optimalizace byly nápomocny při tvorbě příspěvku s názvem *Příprava mikro- a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání křemíku* do časopisu Jemná mechanika a optika (JMO).

Pro aplikaci vyleptaných struktur byl navržen předpoklad, že dochází ke změně optických vlastností plazmonických struktur v závislosti na míře podleptání. Tento předpoklad byl diskutován a posléze experimentálně potvrzen. Tato problematika je předmětem dalšího výzkumu s ohledem na možné sepsání publikace.

V zadání diplomové práce, resp. v bodě 4, bylo řečeno, že při charakterizaci připravených struktur má být změřena zejména fotoluminiscenční odezva. Z důvodu větší perspektivity nebyly vytvořeny struktury s fotoluminiscenčními vlastnostmi, ale výše zmíněné struktury plazmonické, které byly studovány pomocí metody FTIR.

# Literatura

[1] M. LORENC, J. ŠIK, L. VÁLEK: *Technologie růstu monokrystalů krystalů křemíku Czochralskiho metodou*, ON Semiconductors Czech Republic, Rožnov pod Radhoštěm, 2004.

[2] Technical data for the element Silicon in the Periodic Table. In: *The Photographic Periodic Table of the Elements* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://periodictable.com/Elements/014/data.html

[3] S. KRÁTKÝ: *Suché a mokré cesty leptání křemíku*, 22s, FEKT VUT, Brno 2010.

[4] *Od křemene ke křemíkové desce (Výroba monokrystalů křemíku a křemíkových desek)*, ON Semiconductor Czech Republic, Řožnov pod Radhoštem, 2002.

[5] I. HUTTEL, *Technologie materiálů pro elektroniku a optoelektroniku*. 1.vyd. Praha: VŠCHT v Praze, 2000. 200 s.

[6] NAYAK, A. P., V. J. LOGEESWARAN a M. S. ISLAM. UNIVERSITY OF CALIFORNIA, Davis. California. *Wet and Dry Etching*.

[7] Ion Beam Etch Technology. In: *MicroFab, Inc. - Ion Beam and Thin Film Technology* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.microfabnh.com/ion_beam_etch_technology.php#1back

[8] WATANABE, H. a S. MATSUI. Electron-beam-assisted dry etching for GaAs using electron cyclotron resonance plasma electron source. *Applied Physics Letter*. 1992, sv. 61, č. 25.

[9] STRELLER, U., B. LI, A. KRABBE a N. SCHWENTNER. Photon-induced dry etching of Si (100) in the VUV. *Applied Surface Science*. 1996, sv. 96-98, 448–452.

[10] M. J. MADOU, *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*, 2. vyd.: CRC Press, 2002.

[11] Etching (microfabrication). In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Etching_%28microfabrication%29

[12] V. J. LOGEESWARAN, Harvesting and Transferring Vertical Pillar Arrays of Single-Crystal Semiconductor Devices to Arbitrary Substrates. *Electron Devices, IEEE Transactions on*. 2010, sv. 57, č. 8, 1856-1864.

[13] The Bosch Process for Etching Micro-Mechanical Systems (MEMS) - Principles, Advances and Applications by Oxford Instruments Plasma Technology. In: *A to Z Nanotechnology | Nanotechnology News, Articles, Directory and more* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2738

[14] Materials and Gas Systems. In: *Clarycon: Plasma Technology for Advanced Devices* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.clarycon.com/materialsandgass.html

[15] P. PAPET, O. NICHIPORUK, A. KAMINSKI, Y. ROZIER, J. KRAIEM, J. F. LELIEVRE, A. CHAUMARTIN, A. FAVE, M. LEMITI, Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006, sv. 90, č. 15, 2319-2328.

[16] SEIDEL, H., CSEPREGI, L., HEUBERGER, A. Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions: I.Orientation Dependence and Behavior of Passivation Layers. *Journal of The Electrochemical Society*. 1990, sv. 137, č. 11.

[17] GALE, B. K. Wet etching and bulk micromachining. *Micromachining fundamentals of micromachining* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.eng.utah.edu/~gale/mems/Lecture%2010%20Wet%20Etching.pdf

[18] THE UNIVERSITY OF ALABAMA DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND COMPUTER ENGINEERING. *Chapter 11 Etching Etching*. Dostupné z: http://burkett.eng.ua.edu/ECE438538/Lectures/Ch11-merged.pdf

[19] Wet-Chemical Etching and Cleaning of Silicon. *Virginia Semiconductor, Inc.* [online]. 2003 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.virginiasemi.com/pdf/siliconetchingandcleaning.pdf

[20] ELWENSPOEK, M. On the Mechanism of Anisotropic Etching of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993, roč. 140, č. 7, s. 2075-2080.

[21] LIU, Z., K. ILTANEN, N. CHEKUROV, K. GRIGORAS a I. TITTONEN. Aluminum oxide mask fabrication by focused ion beam implantation combined with wet etching. *Nanotechnology*. 2013, sv. 24(17), č. 175304.

[22] HUTH, M., F. PORRATI, Ch. SHWALB, M. WINHOLD, R. SACHSER, M. DUKI, J. ADAMS a G. FANTNER. Focused electron beam induced deposition: A perspective. *Beilstein Journal of Nanotechnoly*. 2012, sv. 3, 597–619.

[23] Elektronová litografie. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-12-23]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektronov%C3%A1_litografie

[24] A. BROERS, A. HOOLE, J. RYAN. Electron beam lithography—Resolution limits. *Microelectronic Engineering*. 1996, sv. 32, č. 1–4, 131-142.

[25] Proximity effect (electron beam lithography). In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-12-23]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Proximity_effect_%28electron_beam_lithography%29

[26] CNF - Electron Beam Lithography Resist Capabilities. *Cornell NanoScale Science & Technology Facility* [online]. [cit. 2014-05-30]. Dostupné z: http://www.cnf.cornell.edu/cnf_process_ebl_resists.html#library

[27] Springer Images. [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://img.springerimages.com/Images/SpringerBooks/PUB=Springer_Berlin_Heidelberg-Berlin,_Heidelberg/BSE=284003/BOK=978-3-540-47055-7/CHP=1_10.1007-978-3-540-47055-7_1/MediaObjects/WATER_978-3-540-47055-7_1_Fig1_HTML.jpg

[28] GRANT, D. J. *Electron-Beam Lithography: From Past to Present*. University of Waterloo, Department of Electrical & Computer Engineering, 2003.

[29] Scattering with angular limitation projection electron beam lithography. In: *PhotonicWiki* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.photonicroad.eu/quadi/phase3/index.php/Scattering_with_angular_limitation_projection_electron_beam_lithography

[30] HARRIOTT, L.R. a M. HILL. SCALPEL: PROJECTION ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY. *Particle Accelerator Conference, New York*. 1999.

[31] R. S. DHALIVAL, W. A. ENICHEN, S. D. GOLLADAY, M. S. GORDON, R. A. KENDALL, J. E. LIEBERMAN, H. C. PFEIFER, D. J. PINCKNEY, C. F. ROBINSON, J. D. ROCKROHR, W. STICKEL, and E. V. TRESSLER. PREVAIL - Electron projection technology approach for next generation lithography. *IBM Journal of Research and Development*. 2001, sv. 45, č. 5, 615-638.

[32] I. HALLER, M. HATZAKIS, and R. SRINIVASAN. High resolution positive resists for electron beam exposure. *IBM Journal of Research and Development*. 1968, sv. 12, č. 251.

[33] GUSMAN, A., S. CHANDU a F. YAGHMAIE. ZEP520A – New resist for Electron Beam Lithography. [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://research.engineering.ucdavis.edu/ cnm2/wp-Content/uploads/sites/11/2013/05/ ZEP520A-Process.pdf

[34] M. KHOURY, D. K. FERRY. Effect of molecular weight on poly(methylmethacrylate) resolution. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1996, sv. 14, č. 1, 75–79.

[35] HOOLE, A. C. F., M. E. WELLAND a A. N. BROERS. Negative PMMA as a high-resolution resist - the limits and possibilities. *Semiconductor Science and Technology*. 1997, sv. 12, č. 9, 1166-1170.

[36] HELLSTROM, S. L. Basic Models of Spin Coating. In: *Professor Robert B. Laughlin, Department of Physics, Stanford University* [online]. Stanford University, 2007 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/

[37] Spin Coating Theory. [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.cpmt.org/mm/pkglab/theory/spin_theory.html

[38] M. SIMECEK, A. ROSENBUSCH, T. OHTA, and H. JINBO. A new approach of e-beam proximity effect correction for high resolution applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1998, sv. 37, č. 12B, 6774–6778.

[39] LYRA FIB-FESEM. *TESCAN* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.tescan.com/en/products/lyra-fib-fesem

[40] NANO™ PMMA and Copolymer. *MicroChem Corp* [online]. 2001 [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf

[41] PAVERA, M.: *Automatizace a řízení depozice multivrstev metodou IBS/IBAD*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 89 s. Vedoucí práce Ing. Michal Urbánek, Ph.D.

[42] MĚCH, R.: *Aplikace nanotechnologií pro detekci biomolekul*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 71 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

[43] SPIE Handbook, Volume 1: Microlithography, Section 2.3. In: *Cornell NanoScale Science & Technology Facility* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.cnf.cornell.edu/cnf_spie3.html

[44] ROMMEL, M., B. NILSSON, P. JEDRASIK, V. BONANNI, A. DMITRIEV a J. WEIS. Sub-10 nm resolution after lift-off using HSQ/PMMA double layer resist. *Microelectronic Engineering*. 2013, sv. 110, č. 123-125.

[45] CMI - Center of MicroNanoTechnology. *EPFL | École polytechnique fédérale de Lausanne* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://cmi.epfl.ch/photo/photo_process/files/LOR_resu.php

[46] Proximity effect (electron beam lithography). In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Proximity_effect_%28electron_beam_lithography%29

[47] BABOCKÝ, J. *Optické vlastnosti asymetrických plasmonických struktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 52 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čechal, Ph.D.

[48] KOH Etching of Silicon wafers, Silicon Dioxide (SiO2) and Silicon Nitride (SiN). *BYU Cleanroom* [online]. [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: http://www.cleanroom.byu.edu/KOH.phtml

[49] ŠAMOŘIL, T., O. METELKA a T. ŠIKOLA. Příprava mikro- a nanostruktur pomocí selektivního mokrého leptání křemíku. zasláno do časopisu *Jemná mechanika a optika*, předpokládaný termín vydání: červen 2014.

[50] ŠAMOŘIL T.: *Tvorba nanostruktura masek požadovaných parametrů pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 45 s. Pojednání ke SDZ. Vedoucí práce: Prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.

[51] LIGMAJER, F.: *Uspořádaná a neuspořádaná pole koloidních nanočástic a jejich využití pro detekci biomolekul*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 62 s. Vedoucí práce Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

[52] Lučavka královská. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-05-29]. Dostupné z: cs.wikipedia.org/wiki/Lučavka_královská

[53] MAYER, S. A. *Plasmonics: Fundamental and Applications*. Centre for Photonics and Photonic Materials Department of Physics, University of Bath, UK: Springer, 2007.

[54] REITHER, H. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer Tracts in Modern Physics, sv. 111, 1988. 1, s 1-133.

[55] HOMOLA, J., S. S. YEE a G. GAUGLITZ. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999, sv. 54, č. 1-2, 3-15.

[56] BŘÍNEK, L.: *Aplikace plazmonových polaritonů v nanofotonice*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 40s. Pojednání ke SDZ. Vedoucí práce: Prof. RNDr. Petr Dub, CSc.