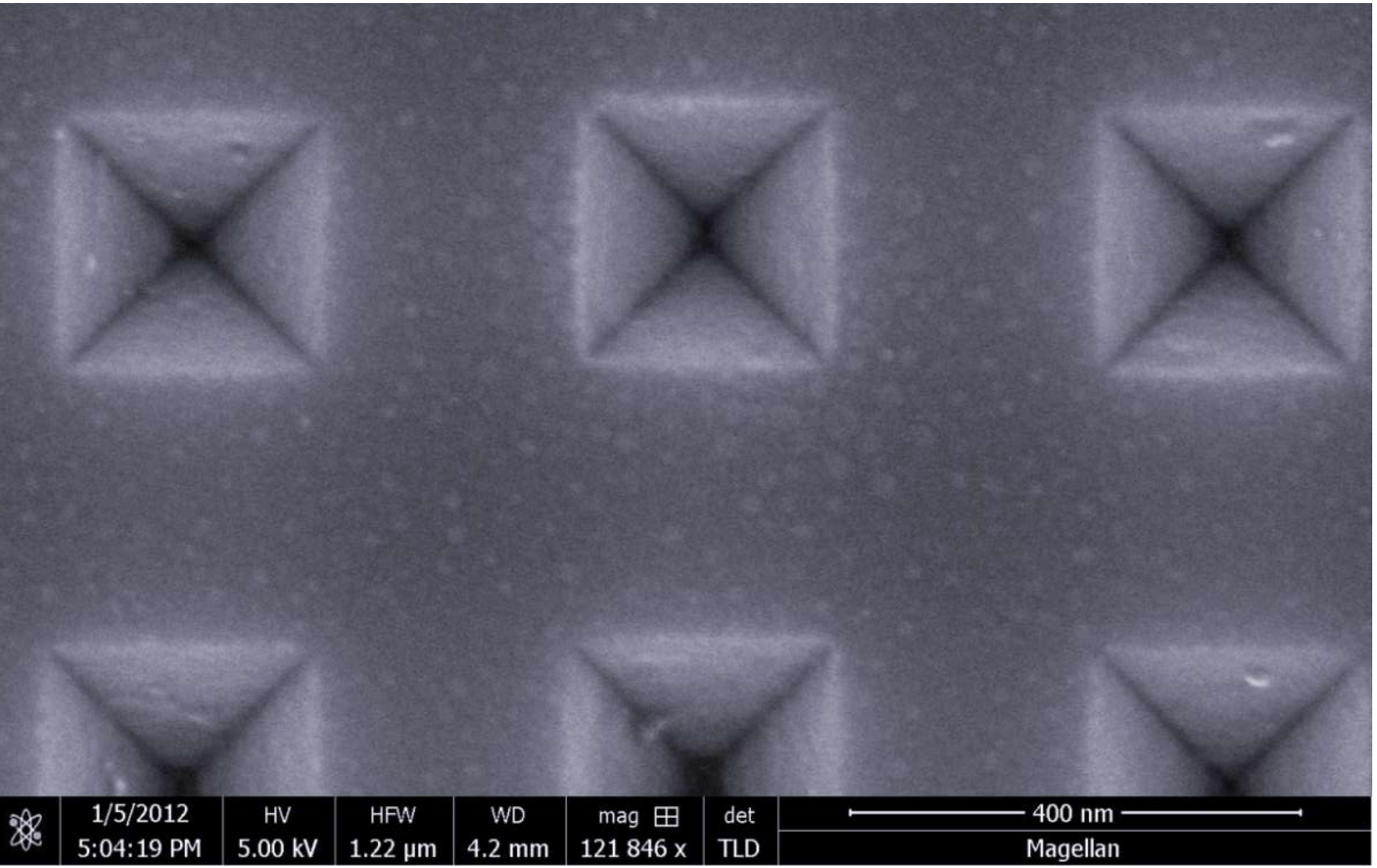
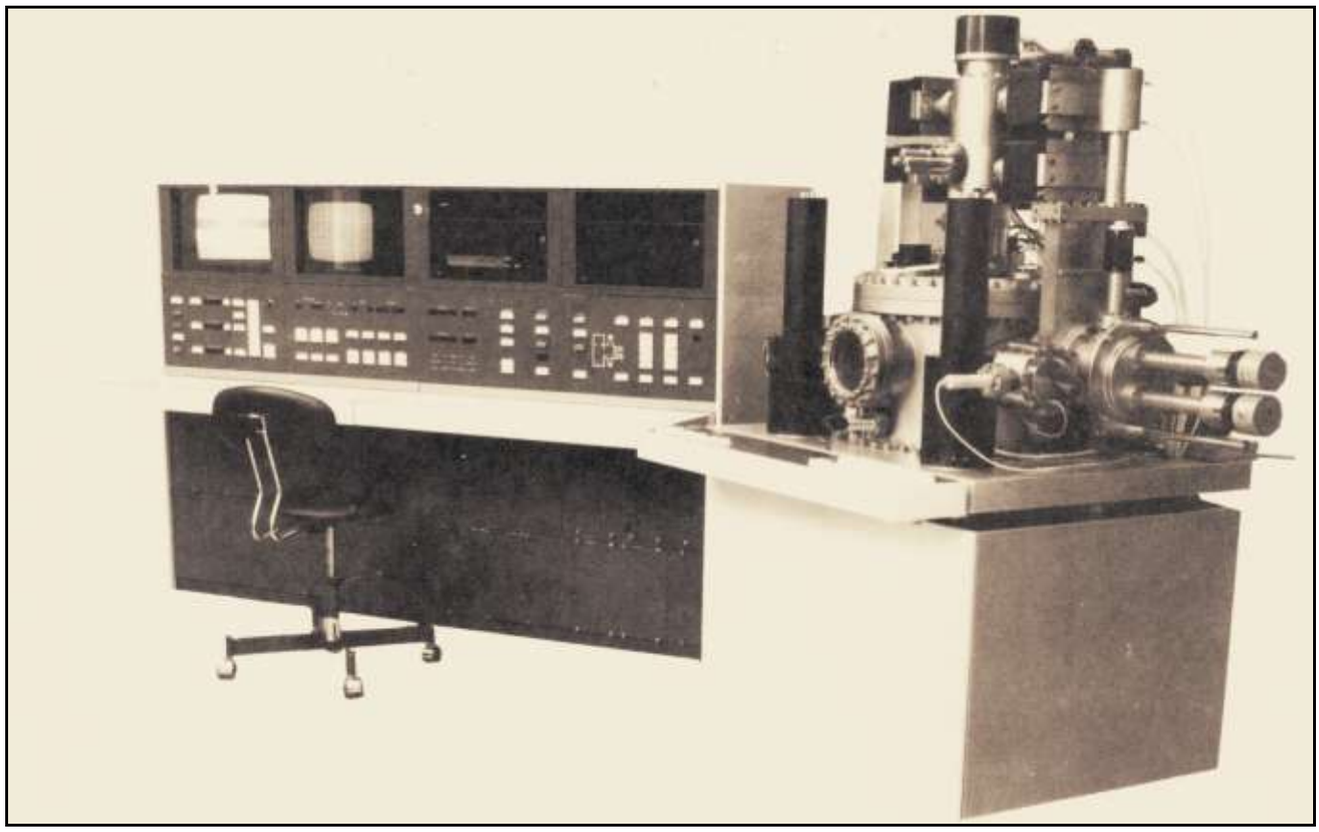

1/5/2012
5:04:19 PM
HV
5.00 kV
HFW
1.22 µm
WD
4.2 mm
mag
121 846 x
det
TLD
400 nm
Magellan



Praktická elektronová litografie

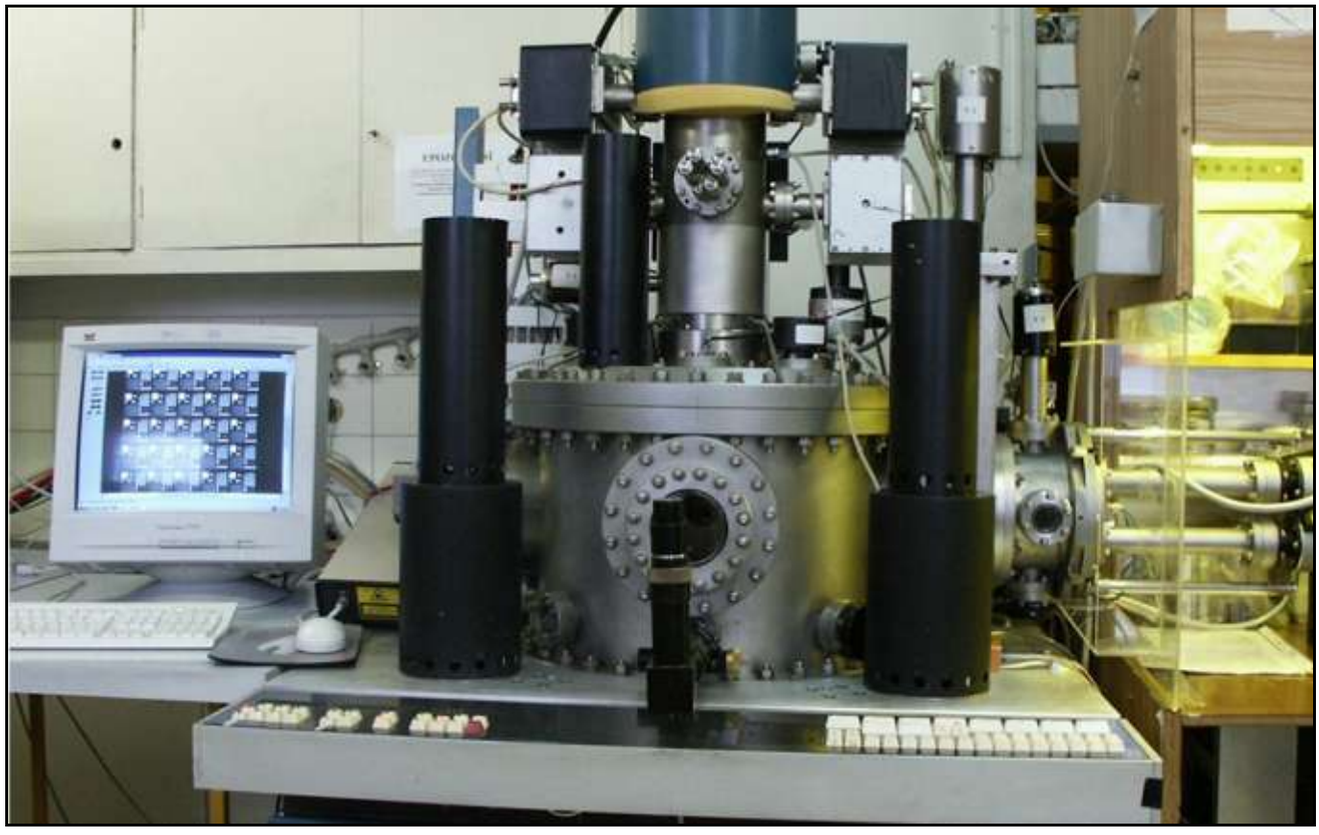
František MATĚJKA



Elektronový litograf BS600 (1988), převzato z publikace Elektronový litograf BS600 a jeho technologické aplikace, ÚPT Brno, ČSAV, 1988. *(nahoře)*

Zadní strana obálky: Mikrofotografie REM, anizotropní lept Si, autor snímku: Filip Mika.

Elektronový litograf BS600 (2008), archiv autora. *(dole)*



Praktická elektronová litografie

František MATĚJKA

Obsah

Ústav přístrojové techniky AV ČR, v. v. i.,
Královopolská 147, CZ-612 64 Brno, 2012
ISBN: 978-80-87441-04-6

Předmluva

Koncem sedmdesátých let minulého století se vzácně sešla aktuální potřeba polovodičové technologie s nově se otevírajícími perspektivami elektronové mikroskopie. Jistou dobu panovalo hluboké přesvědčení, že vstup elektronově optických řešení do průmyslové výroby polovodičů je naprostou nezbytností a skoro jediným a definitivním řešením. Vzhledem k tomu, že rozvoj elektroniky rychle směřující k miniaturizaci počítačových systémů byl státními orgány chápán jako strategicky rozhodující, dostalo se velké podpory projektu elektronového litografu. Řešením byl pověřen tým tehdy ještě mladých spolupracovníků pana profesora Armina Delonga na Ústavu přístrojové techniky ČSAV v Brně. Celé úsilí mělo za cíl zavést opakovanou výrobu elektronových litografů v tehdejším státním podniku Tesla Brno.

Jak bylo naplánováno, tak se i stalo. Začátkem osmdesátých let byly k dispozici první výsledky z akademie a paralelně s tímto vývojem byla zahájena výroba v Tesle Brno. Celý projekt pokračoval až do začátku let devadesátých, kdy nové politické prostředí změnilo plány všeho a všech.

S jistou hrdostí lze tvrdit, že zvolené fyzikálně - technické řešení bylo dostatečně „nadčasové“, a že s nástupem nových možností počítačového řízení elektronový litograf sledoval dosti dlouhou dobu trendy v polovodičovém průmyslu. Nůžky mezi elektronově technologickými možnostmi a potřebami neskutečně rychle se vyvíjející miniaturizace polovodičových struktur se ale zákonitě rozevíraly. Nedostatečnost elektronové litografie se neobjevila na úrovni vlastní miniaturizace struktur, ale zásadně se projevila v produktivitě. Současná situace v polovodičové výrobě, která je stále ještě ovládána technologiemi fotonovými, nám naznačuje, že elektronový litograf schopný se přiblížit produktivitě „litografie světelné“ by musel pracovat s desetitisíci, respektive statisíci elektronovými svazky paralelně. Světe div se, ale ani takováto fantazie nebyla zatracena.

Vrátíme-li se však k původnímu přístroji, musíme konstatovat, že jeho realizace byla zcela zásadní jak pro získání sebevědomí tvůrčích týmů, tak pro kultivaci fyzikálně-technického prostředí a nesmírného rozšíření znalostního zázemí. Když si navíc uvědomíme, že expozice struktur je pouze jedním krokem v celé plejádě problémů na hranici fyzikálních, chemických, technických, logistických a všech dalších možností, nezbytně došlo ke generálnímu posunu i v celé řadě zúčastněných oborů.

Velké díky za málem všeobsahující úsilí o prosazení se metodiky elektronové litografie patří v prvé řadě autorovi této publikace. Přesto, že záměry aplikace bylo třeba v čase radikálně korigovat, je stále více patrné, že se elektronová litografie na výsluní vrací, a to nejen jako prostředek řešení delikátních, ba přímo noblesních úkolů, ale i jako nástroj výrobní.

Vladimír Kolařík, Delong Instruments, Brno, březen 2012

Obsah

Část I. Teoretické základy 2

1. Úvod 2

2. Elektronová litografie a její fyzikální základy 4

2.1. Dopředný rozptyl elektronů 4

2.2. Laterální rozptyl elektronů 6

2.3. Sekundární a zpětně odražené elektrony 6

2.4. Tepelné jevy při interakcích elektronů s rezistem a podložkou 7

2.5. Diskuse 8

3. Rezisty pro elektronovou litografii 10

3.1. Teoretické základy funkce polymerních elektronových rezistů 10

3.2. Pozitivní elektronové rezisty 11

3.3. Negativní elektronové rezisty 14

3.4. Diskuse a další litografické vlastnosti rezistů 15

3.5. Fotorezisty a jejich použití pro elektronovou litografii 16

4. Přenos obrazu při elektronové litografii přímou expozicí 17

4.1. Používané principy přenosu obrazu 17

4.2. Realizace dávky ozáření 18

4.3. Vliv rozptylových jevů na výsledný přenos obrazu do rezistu 20

Část II. Litografické techniky 30

5. Rezistový proces 30

5.1. Ovrstvování substrátů polymerními rezisty 30

5.1.1. Vlastnosti roztoku polymerního rezistu 32

5.1.2. Problematika adheze nanesených vrstev rezistu 35

5.1.3. Sušení nanesených vrstev rezistu 36

5.1.4. Defekty nanesených vrstev rezistu 37

5.2. Vyvolávání rezistů po expozici 41

5.2.1. Vyvolávání negativních polymerních rezistů 42

5.2.2. Vyvolávání pozitivních polymerních rezistů..... 44

5.3. Vytvrzování rezistů po vyvolávání..... 49

5.4. Plazmochemické opracování rezistové masky..... 50

5.5. Odstraňování rezistů z podložek..... 51

5.6. Čištění podložek 55

6. Závěr a poděkování 57

Reference 58

Galerie fotografií A0

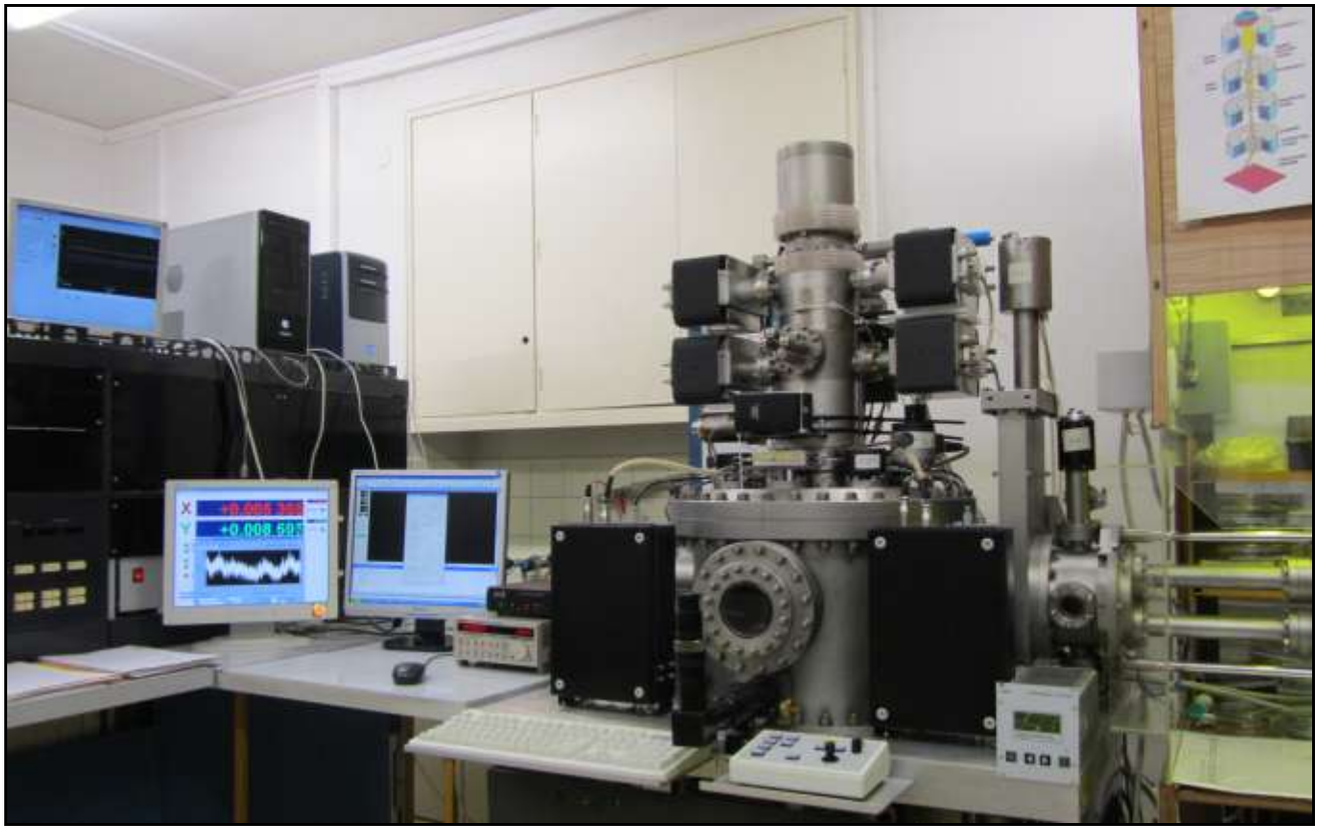
Část I. Teoretické základy

1. Úvod

Ve Slovníku cizích slov vydaném v roce 1956 — tj. před více jak padesáti roky — Státním pedagogickým nakladatelstvím v Praze se dočteme následující vysvětlení těchto „cizích“ slov: *litograf* – kamenotiskař; *litografický* – kamenotiskový, kamenotiskařský; *litografický kámen* – jemnozrnný, až celistvý vápenec s rovnou plochou, používaný ke kamenotisku; *litografie* – kamenotisk, text nebo obraz provedený kamenotiskem; *litografovati* – tisknouti s kamene. Velice rychlý rozvoj technologií přípravy polovodičových součástek a následně polovodičových mikroelektronických součástek v druhé polovině minulého století zcela změnil obsah výše uvedených pojmů s výjimkou pojmu *litografický kámen*. Nové techniky přenosu obrazových informací na různé potřebné druhy podložek byly pojmenovány litografickými technikami. Vznikla tak optická litografie (též fotolitografie) a následně v důsledku potřeb stále vyššího rozlišení (vytváření obrazců menších a menších rozměrů) byly vyvinuty nové mikrolitografické a dokonce nanolitografické techniky, jakými jsou rentgenová litografie, elektronová litografie anebo i iontová litografie. S poměrně malým zpožděním oproti okolnímu světu se koncem sedmdesátých let minulého století začal zabývat problematikou elektronové litografie také náš Ústav přístrojové techniky. Konkrétně šlo o vývoj přístroje pro elektronovou litografii, který byl nazván *elektronovým litografem* (podotýkám, že v angličtině psaná odborná literatura pojmenovává přístroj pro elektronovou litografii názvem *Electron-beam writer*). Autor tohoto textu měl tu čest být tak říkajíc u toho a snad se i malou měrou podílet na vývoji elektronové litografie v oblasti technologie zápisu obrazových informací pomocí nově vyvíjeného přístroje – – elektronového litografu. Vyvinutý přístroj pracoval a pracuje na principu vektorově rozmítaného a pravoúhle tvarovaného svazku proměnných rozměrů s energií elektronů **15 keV**. Přístroj dostal označení **BS600** a jeden ze tří prvně vyrobených přístrojů pracuje v naší laboratoři elektronové litografie dodnes. Je obdivuhodné, že fyzikální část přístroje je stále původní, postupné rekonstrukce a upgrade se týkaly převážně jen pomocných agregátů a zejména řídicí elektroniky a software řídicího systému.

V posledním období znovu vzrůstá zájem o elektronovou litografii, a to jak v našem regionu, tak i v celé České republice. Vznikla nová pracoviště anebo se i připravuje vznik dalších nových pracovišť vybavených přístrojem pro elektronovou litografii, elektronovým litografem. Rozhodli jsme se proto touto publikací zveřejnit pro zájemce naše zkušenosti s praktickou elektronovou litografií. Praktickou

elektronovou litografií máme na mysli kvalitní přenos požadovaných obrazových informací do vrstvy polymerního elektronového rezistu a vytvoření přeneseného obrazu v rezistu. Jinými slovy v následujícím textu se budeme zabývat problematikami spojenými s expozicí (ozářením) rezistu elektronovým svazkem a tzv. rezistovými procesy zahrnujícími i přípravu vrstev rezistů na podložkách. Ani praktická litografie se ovšem neobejde bez teoretických základů příslušné problematiky. V textu jsme se pokusili zdůraznit důsledky teorie na praktické výstupy procesů při elektronové litografii. Z pochopitelných důvodů je následující text částečně „zatížen“ přístrojem, který máme k dispozici, tj. elektronovým litografem pracujícím s tvarovaným svazkem při energii elektronů **15 keV**. Následující text je záměrně koncipován jako praktická příručka a z toho důvodu jsou zdroje z odborné literatury, ze kterých bylo k dané problematice čerpáno, uváděny přímo v textu, kterého se týkají. Text je na závěr doplněn galeriemi praktických výsledků elektronové litografie realizované v naší laboratoři elektronové litografie a dále seznamem bakalářských, diplomových a disertačních prací, na kterých měla elektronová litografie v naší laboratoři svůj podíl.



Obr. 1.1 Elektronový litograf s tvarovaným svazkem **BS600**.
Konfigurace z roku **2012**.

2. Elektronová litografie a její fyzikální základy

Při elektronové litografii (dále jen zkratka **EBL** odvozená od *E-Beam Lithography*) jsou využívány netermické (nic se nevypaluje) interakce svazku energetických (urychlených) elektronů s vrstvou vhodné látky – elektronového rezistu. Při průchodu elektronů vrstvou rezistu dochází k elastickým a neelastickým kolizím elektronů s molekulami případně atomy rezistu a při těchto interakcích předávají elektrony svoji energii ozařovanému materiálu. V elektronovém rezistu tak vzniká latentní obraz, který je nutné nějakým způsobem následně vyvolat. Důležitou roli při **EBL** mají rozptylové mechanizmy elektronů při interakci nejen s rezistem, ale i s podložkou, na které je rezist nanesen. Tyto rozptylové mechanizmy obecně závisí na:

- energii elektronů;
- povaze materiálu, ve kterém se elektrony rozptylují;
- penetrační hloubce.

2.1. Dopředný rozptyl elektronů

Z praktického hlediska nás při **EBL** zajímá tzv. dopředný rozptyl elektronů a s ním spojený laterální rozptyl elektronů. Zajímá nás také dolet elektronů při jejich dopředném rozptylu, tj. když svazek elektronů dopadá kolmo na povrch vrstvy rezistu. Dopředný rozptyl je popisován hustotou absorbované energie E_a v dané látce jako funkce penetrační hloubky z. Dolet elektronů R_g (tzv. Grünův dolet) je popisován empirickým vztahem:

$$R_g = \frac{0{,}046 E_0^{1{,}75}}{s} [\mu\mathrm{m}] , \qquad (2.1)$$

kde je:

s — hustota materiálu v **[g·cm^{-3}]**;

E_0 — primární energie elektronů v **[keV]**.

Hustota absorbované energie E_a, jako funkce penetrační hloubky z, je dále popsána vztahem:

$$E_a = \frac{Q \cdot E_0}{e \cdot R_g} \lambda(f) \, [\mathrm{eV} \cdot \mathrm{cm}^{-3}] , \qquad (2.2)$$

kde je:

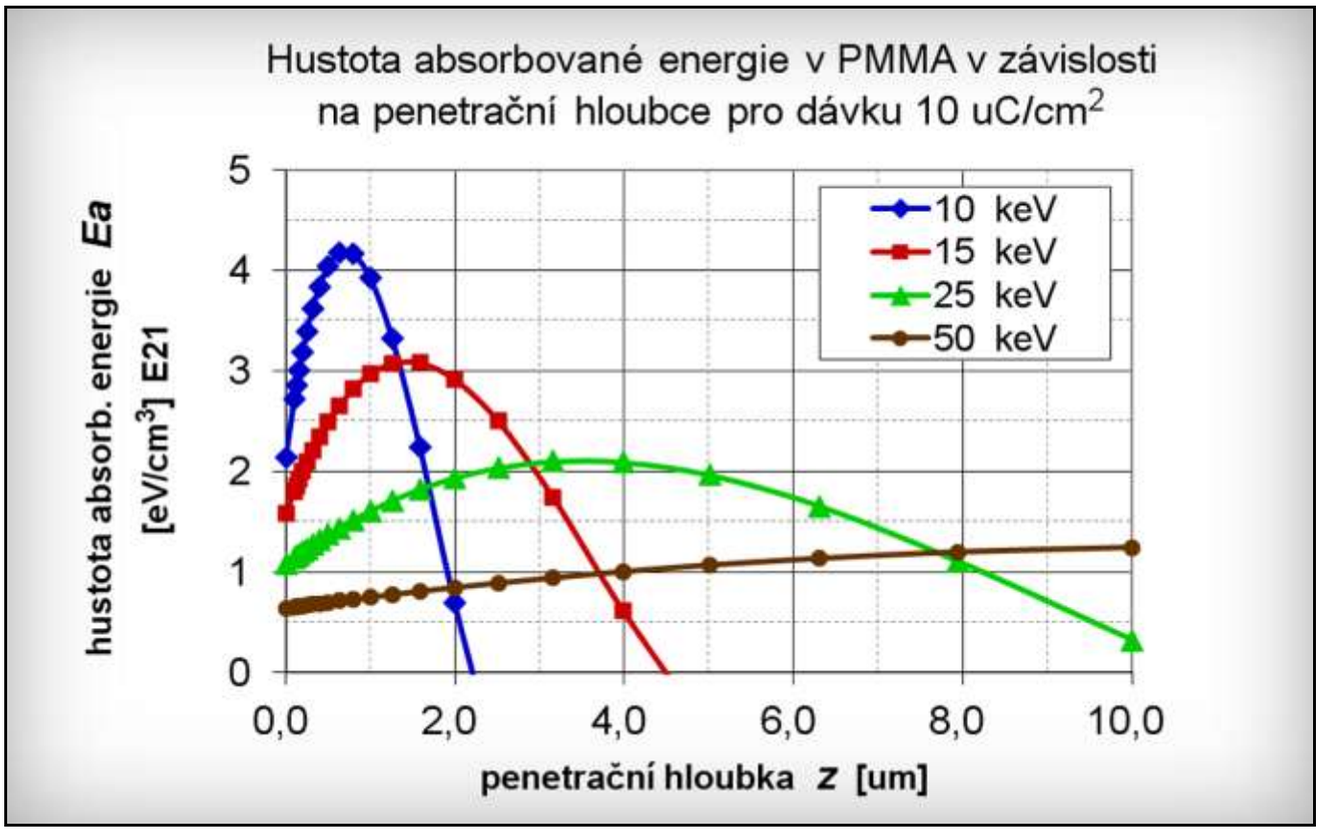
Q — dávka ozáření (expoziční dávka) **[C·cm^{-2}]**;

E_0 — primární energie elektronů **[eV]**;

e — elementární náboj elektronu;

R_g — dolet elektronů v dané látce **[cm]**;

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



Obr. 2.1 Závislost hustoty absorbované energie E_a na penetrační hloubce v **PMMA** pro primární energie **10**; **15**; **25** a **50 keV** a dávku **10 μC·cm^{-2}**.

$$\lambda(f) = 0{,}74 + 4{,}7f - 8{,}9f^2 + 3{,}5f^3 \,. \qquad \textbf{(2.3)}$$

Grafické vyjádření závislosti hustoty absorbované energie jako funkce penetrační hloubky v rezistu **PMMA** pro tři různé primární energie elektronů a pro dávku ozáření **10 μC·cm^{-2}** je uvedeno na **Obr. 2.1**. V následující tabulce jsou pro názornost uvedeny hodnoty R_g v různých materiálech při různých primárních energiích elektronů[1].

Tabulka 2.I Dolet elektronů v různých materiálech

R_g [μm]	PMMA	Si	Ag	Au	Pt
6 keV	0,882	0,414	0,100	0,054	0,049
15 keV	4,380	2,060	0,501	0,272	0,245
50 keV	36,040	16,960	4,119	2,241	2,014
100 keV	121,220	57,040	13,850	7,537	6,775

[1] ***KRÁLÍČEK, J., JELCOV, A. V.* a kol.*: Litografické techniky, SNTL Praha 1988. Dále v práci jen „cit. vyd." [1]***

2.2. Laterální rozptyl elektronů

Na výsledné rozlišení elektronové litografie má pochopitelně vliv i laterální (boční) rozptyl elektronů v exponovaném rezistu. Matematicky přesný popis tohoto rozptylu při souběhu s dopředným rozptylem nebyl dosud podán. Výjimkou jsou metody Monte Carlo, pomocí kterých lze získat 3D modely doletu a drah rozptylu elektronů dané energie v materiálu daných vlastností. Pro litografický proces nemají takto pořízené 3D modely potřebnou vypovídající hodnotu. Laterální rozptyl elektronů má zřejmě Gaussovský charakter a lze jej popsat efektivním poloměrem svazku elektronů v dané penetrační hloubce, tj. veličinou σ, pro kterou je v monografii[2] uváděn pro rozptyl v rezistu (**PMMA**) empirický vztah:

$$\sigma = 0{,}9 \cdot (z / E_0)^{1{,}5}\ [\mathrm{nm}], \qquad \textbf{(2.4)}$$

kde je:

z — penetrační hloubka v **[nm]**;

E_0 — primární energie elektronů v **[keV]**.

Grafické vyjádření závislosti σ na penetrační hloubce pro různé primární energie elektronů je uvedeno na obrázku (**Obr. 2.2**). Považuji za nutné připomenout, že graf na obrázku nelze považovat za hodnověrně přesný kvalitativní a kvantitativní popis laterálního rozptylu elektronů při expozici rezistu včetně důsledků na výsledné chování rezistu při vyvolávání expozice. Na druhé straně musím na základě praktických zkušeností připustit, že tento empirický vztah vystihuje docela dobře výsledné chování rezistu v závislosti na jeho tloušťce.

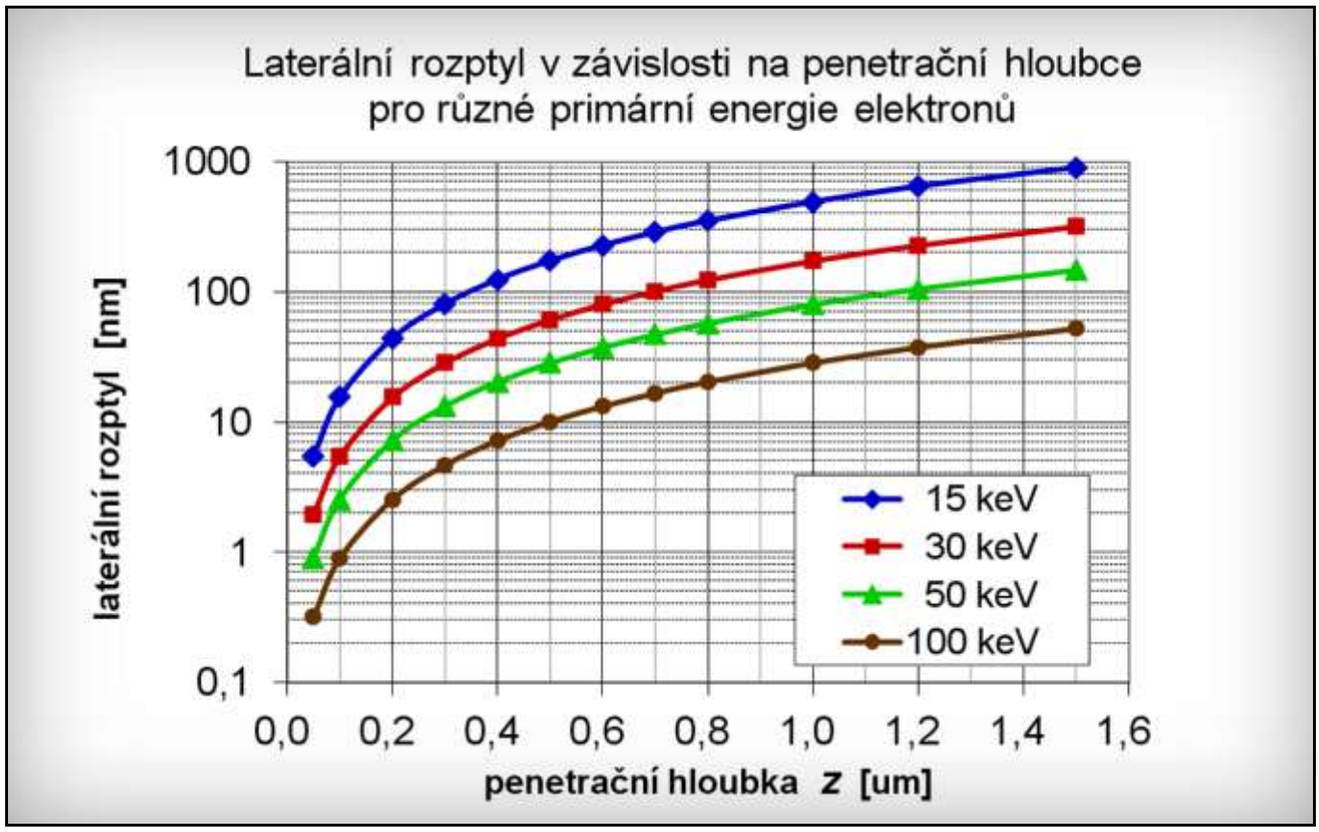
2.3. Sekundární a zpětně odražené elektrony

Při interakcích primárních elektronů s rezistem a také s podložkou vznikají sekundární a zpětně odražené elektrony. Primární elektrony ztrácejí velkou část své energie v rezistu formou vzniku sekundárních elektronů. Většina objemu rezistu je exponována právě sekundárními elektrony. Energie sekundárních elektronů je malá (v rozmezí **2-50 eV**), takže jejich dolet je jen několik nanometrů, a tím pádem sekundární elektrony nemají prakticky vliv na změny v zobrazování předlohy v rezistu při expozici.

Zpětně odražené elektrony mají přibližně stejnou energii jako elektrony primární, a proto podíl zpětně odražených elektronů od podložky, na které je nanesen

---

[2] ***RAI – CHOUDHURY, P.: Handbook of microlithography, micromachining and microfabrication, vol. 1 microlithography, (SPIE Press Monograph), 1997. Dále jen „cit. vyd." [2]***



Obr. 2.2 Závislost veličiny σ popisující laterální rozptyl elektronů na penetrační houbce pro různé primární energie elektronů — **15**; **30**; **50** a **100 keV**.

exponovaný rezist, je velmi významný. Dolet těchto elektronů v rezistu je přibližně stejný, jako dolet elektronů primárních. Proto se zpětně odražené elektrony významnou měrou podílejí na výsledné expozici rezistu, na výsledném zobrazení. Množství zpětně odražených elektronů od podložky silně závisí od materiálu podložky, od protonového čísla podložky. Podložky s nízkým protonovým číslem generují méně zpětně odražených elektronů, než podložky s vyšším protonovým číslem. Pro křemíkovou podložku (protonové číslo 14) je udáván koeficient pro zpětně odražené elektrony η = **0,4**.

2.4. Tepelné jevy při interakcích elektronů s rezistem a podložkou

Při kolizích elektronů s jádry atomů je předávána energie primárních elektronů materiálu terče, na který elektrony působí. Tento přenos energie je popisován vztahem[3]:

---

[3] *GROVES, T. R.: Theory of beam-induced substrate heating, Journal of Vacuum Science Technology B, 14(6), 3839 3844, 1996. Dále v práci jen „cit. vyd." [3]*

$$E_t = E_0(1{,}02 + E_0/10^6)/475{,}7a\,, \qquad (2.5)$$

kde je:

E_t — přenesená energie do terče **[eV]**;

E_0 — primární energie elektronů **[eV]**;

a — protonové číslo terče.

Výsledkem tohoto děje je vznik tepla a tedy i nárůst teploty terče. Jelikož při elektronové litografii je generování požadovaného obrazu v rezistu prováděno vždy časově omezeným ozařováním jednotlivých na sebe navazujících pixelů, může popisovaný jev při jistých nevhodných podmínkách způsobit technologicky nepřípustný nárůst teploty exponovaného rezistu a podložky. Těmito nevhodnými podmínkami jsou vysoká dávka ozařování, příliš krátký čas realizace dávky ozáření v daném pixelu, špatné tepelné materiálové vlastnosti podložky. Jinými slovy, pro daný rezist na dané podložce existuje mezní dávka ozáření, kterou nelze překročit, ale také mezní čas realizace jisté dávky. Uvolněné teplo musí být odvedeno a to tak, aby neovlivnilo následně exponovaný sousední pixel. V tabulce (**Tabulka 2.II**) jsou pro srovnání uvedeny materiálové vlastnosti některých látek, se kterými se setkáváme při elektronové litografii.

2.5. Diskuse

Jaké praktické důsledky z předchozího textu pro nás tedy vyplývají, když máme litograf pracující s energií elektronů **15 keV**:

- můžeme používat vrstvy rezistu (**PMMA** a podobných organických polymerů) jen do tloušťky **2,2 μm** (polovina R_g), respektive smysluplněji jen do tloušťky **1,5 μm** (pro tuto tloušťku dosahuje E_a maxima);
- čím bude tloušťka námi používaného rezistu menší, tím vetší bude naděje na dosažení většího rozlišení. Využití mezního rozlišení litografu BS601 **100 nm** (jako nejmenšího rozměru tvaru svazku) je možné jen v příslušné tloušťce vrstvy rezistu, tj. optimálně v tloušťce (hloubce) vrstvy do **100 nm** (σ zde dosahuje hodnotu **15,5 nm**) maximálně pak ve vrstvě tloušťky (resp. hloubky) do **200 nm** (veličina σ v této tloušťce má hodnotu již **43,8 nm**);
- v našem litografu exponované rezisty budou vykazovat větší citlivost, oproti citlivosti udávané pro litografy pracující s energiemi elektronů vyššími (obvykle **50 keV a 100 keV**), než je našich **15 keV** (viz závislost E_a na z a také na E_0);
- opravdu porovnatelné jsou jen takové výsledky elektronové litografie, které byly dosaženy při stejné hodnotě E_0, ve stejně tlusté (tenké) vrstvě rezistu stejného typu a na stejné podložce;

- zaznamenáme, že na výsledné ozáření rezistu při expozici v litografu budou mít významný vliv i interakce primárních elektronů s podložkou, na které je rezist nanesen; výsledek zobrazení v rezistu při jinak stejných podmínkách expozice (dávka, tloušťka rezistu, vyvolávání rezistu) bude různý, jestliže se budou svými vlastnostmi lišit podložky – např. podložka čistý **Si** vs. podložka **Si** s tenkou vrstvou **Au**; příčinou rozdílů budou zpětně odražené elektrony od podložky;
- zaznamenáme, že pokud uvidíme v rezistu **PMMA** hned po expozici struktury, které jsme exponovali (bez vyvolávání rezistu!), potom je to projev toho, že došlo ke značnému zvýšení teploty **PMMA** při expozici, tedy k projevu tepelné interakce elektronů s rezistem a podložkou;
- zaznamenáme, že ku prospěchu expozice bude podložka, která má velmi dobrou tepelnou vodivost (elektrická vodivost je samozřejmostí) a je z materiálu pokud možno s co nejnižším protonovým číslem (kupodivu křemíkové podložky tomuto požadavku dobře vyhovují);
- zaznamenáme obecně, že při expozici nelze zkracovat bez omezení tzv. expoziční čas (tj. dobu realizace dávky ozáření v jednom pixelu) zvyšováním proudové hustoty ve svazku (nutnost řešení tohoto problému u litografu **BS600** nehrozí i z jiných důvodů viz dále);
- zaznamenáme, že pro případné elektrické zvodivění povrchu rezistu (pro expozici rezistu na nevodivé podložce, ale také pro pozorování struktur vytvořených v rezistu pomocí elektronového mikroskopu – REM) je vhodnější tenká vrstva stříbra, než tenké vrstvy zlata respektive platiny.

Tabulka 2.II Materiálové vlastnosti vybraných látek

Materiál	Hustota $[kg \cdot m^{-3}]$	Měrné teplo $[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$	Tepelná vodivost $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
PMMA	$1{,}20 \cdot 10^{3}$	1500,0	0,20
SiO_2	$2{,}20 \cdot 10^{3}$	728,0	1,40
Sklo	$2{,}50 \cdot 10^{3}$	795,0	0,96
Si	$2{,}33 \cdot 10^{3}$	678,0	118,00
Pt	$21{,}47 \cdot 10^{3}$	234,0	70,30
Cr	$7{,}19 \cdot 10^{3}$	458,8	88,60
Al	$2{,}70 \cdot 10^{3}$	896,0	240,00
Au	$19{,}30 \cdot 10^{3}$	240,1	310,00
Ag	$10{,}50 \cdot 10^{3}$	395,9	453,00

3. Rezisty pro elektronovou litografii

3.1. Teoretické základy funkce polymerních elektronových rezistů

Výsledkem interakcí energetických elektronů s organickými polymerními rezisty jsou degradační a síťovací procesy ve vrstvě rezistu. Jestliže převládá u daného rezistu degradační proces, potom se rezist chová jako litograficky pozitivní rezist. Jestliže převládá u daného rezistu síťovací proces, potom se tento rezist chová litograficky jako negativní rezist. Poznamenejme, že není vzácným případem obojaké chování některých polymerních látek, tj. že se v závislosti na dávce ozáření chovají buď jako pozitivní, nebo jako negativní rezist.

Výtěžek degradace polymerního rezistu popisuje veličina $G_{(S)}$ – ***degradační účinnost***. Její jednotkou je **[počet případů / 100 eV]**. Výtěžek síťování polymerního rezistu popisuje veličina $G_{(X)}$ – ***síťovací účinnost*** a její jednotkou je také **[počet případů / 100 eV]**. (Odstavce **3.1** až **3.3** zpracovány s použitím [4].)

Obecně je známo, že řada vlastností organických polymerních látek souvisí s jejich molární hmotností, která je však v určitém rozsahu vždy dispersní. Pro popis daného polymeru z hlediska molární hmotnosti se užívají následující veličiny:

M_w — hmotnostně průměrná molární hmotnost;

M_n — numericky průměrná molární hmotnost;

d — dispersivita polymeru definovaná jako $d = M_w / M_n$ (u polymerů připravovaných běžnými metodami polymerace se číselná hodnota d blíží **2**).

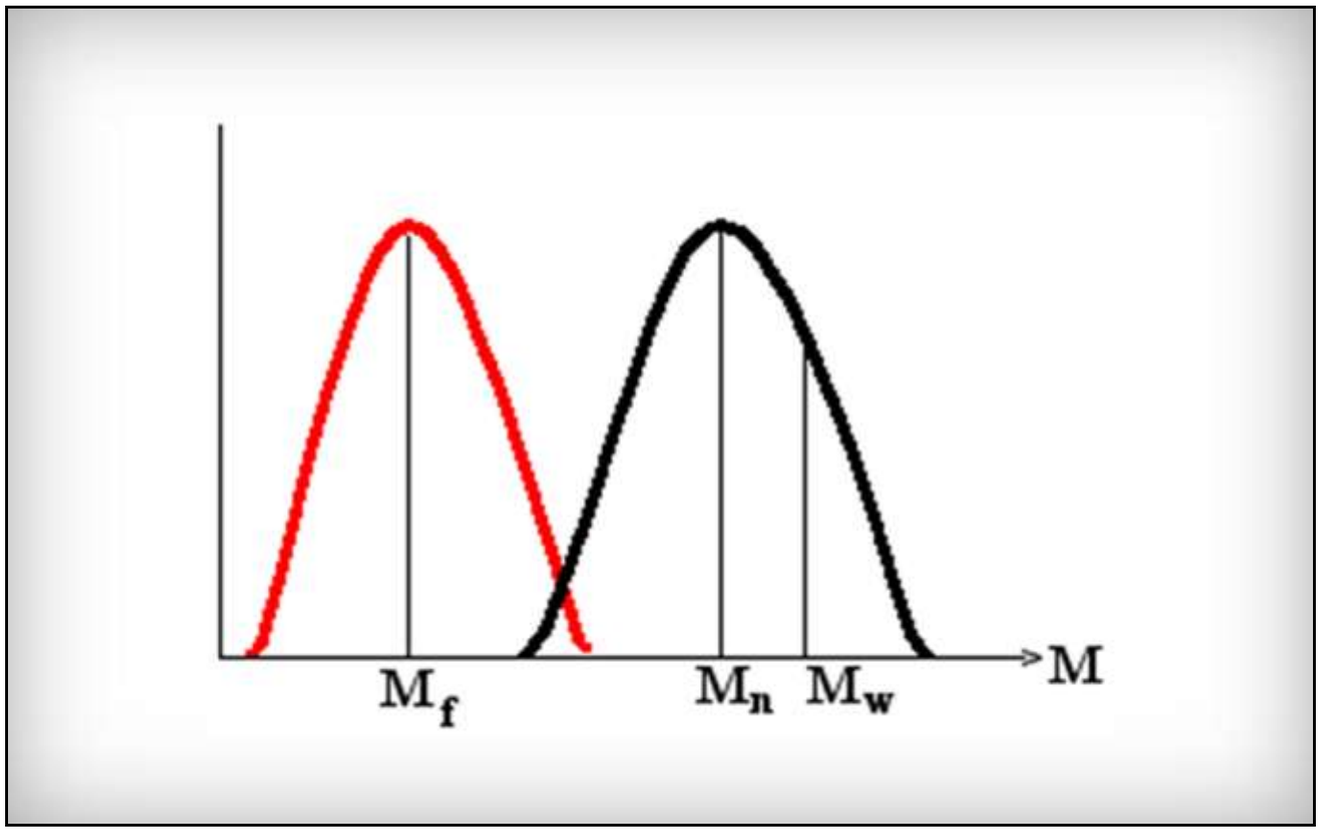
Na molární hmotnosti polymeru je silně závislá i rychlost rozpouštění daného polymeru v daném rozpouštědle. Rychlost rozpouštění je úměrná výrazu $1 / M^{\alpha}$, ve kterém exponent α je pro dané rozpouštědlo konstanta.

U pozitivních polymerních rezistů dochází při ozáření elektrony k degradačním procesům, tj. ozářením vznikají fragmenty polymeru s nižší molární hmotností. Tyto fragmenty se snadněji rozpouštějí ve zvoleném rozpouštědle a tak vznikne ve vrstvě rezistu pozitivní obraz expozice – v exponovaných místech se rezist rozpustí.

U negativních polymerních rezistů dochází vlivem ozáření elektrony k síťovacím procesům, tj. ozářené molekuly rezistu vytvářejí trojrozměrnou síť, takže v místě ozáření se molární hmotnost polymeru zvyšuje. Působením vhodného rozpouštědla se rozpustí neexponovaný polymer, a tak vznikne ve vrstvě rezistu negativní obraz expozice – v exponovaných místech rezist zůstává (nerozpouští se).

---

[4] *KRÁLÍČEK, 1988, cit. vyd. [1]*



Obr. 3.1 Distribuce molárních hmotností pozitivního polymerního rezistu před ozářením (křivka vpravo) a po ozáření elektrony (křivka vlevo).

Rozpouštědla a jejich případné směsi (roztoky) používané pro rozpouštění exponovaného polymerního rezistu jsou označovány jako vývojky a proces rozpouštění je označován jako vyvolávání rezistu. Rozpouštění je fyzikálně chemický děj a rychlost rozpouštění polymerního rezistu při procesu vyvolávání bude tedy závislá nejen na molekulové hmotnosti polymeru a povaze vývojky, ale také na teplotě a způsobu provedení vyvolávání (např. i na intenzitě míchání v případě vyvolávání ponořením do vývojky apod.)

Distribuce molárních hmotností pozitivního polymerního rezistu před ozářením a po ozáření elektrony ukazuje schematicky obrázek (**Obr. 3.1**).

3.2. Pozitivní elektronové rezisty

Jak již bylo popsáno v předchozím odstavci, u pozitivních elektronových rezistů převažují vlivem ozáření energetickými elektrony degradační procesy a z makromolekul výchozího polymeru vznikají fragmenty s nižšími molárními hmotnostmi. Závislost střední molární hmotnosti těchto fragmentů na výchozí molární hmotnosti polymeru, na jeho degradační účinnosti $G_{(S)}$ a na hustotě absorbované energie E_a popisuje následující vztah:

$$M_f = \frac{M_n}{1+(G_{(S)} \cdot M_n \cdot E_a / s \cdot N_a)} , \qquad (3.1)$$

kde je:

M_f — průměrná molární hmotnost fragmentů polymeru po ozáření elektrony;

M_n — numericky průměrná molární hmotnost výchozího polymeru;

$G_{(S)}$ — degradační účinnost polymeru;

E_a — hustota absorbované energie;

s — měrná hustota výchozího polymerního rezistu;

N_a — Avogadrova konstanta.

Pro rychlost rozpouštění exponovaného polymerního rezistu v dané vývojce lze potom odvodit vztah:

$$R = R_0 + \beta / (M_f)^{\alpha} , \qquad (3.2)$$

kde je:

R — rychlost rozpouštění exponovaného rezistu ve vývojce (obvykle v **[nm/min]**);

R_0 — rychlost rozpouštění výchozího (neexponovaného) rezistu ve vývojce;

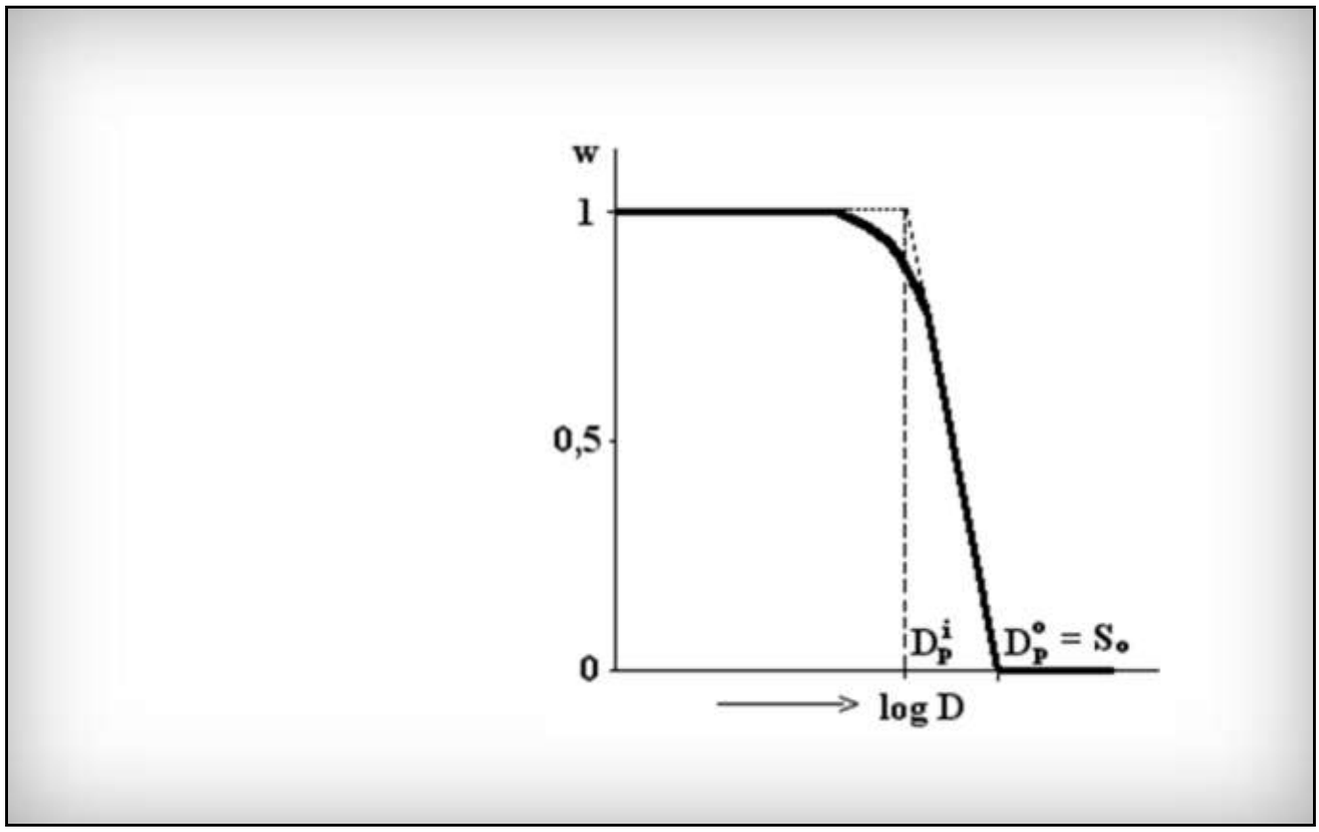
α, β — konstanty charakterizující vývojku;

M_f — průměrná molární hmotnost fragmentů rezistu.

Pro posouzení praktických litografických vlastností daného rezistu nás zajímá, jak se chová soustava vrstva rezistu známé tloušťky – vývojka v závislosti na dávce ozáření elektrony v námi použitém litografu známých parametrů (energie elektronů). Tyto praktické litografické vlastnosti popisuje tzv. ***křivka citlivosti*** rezistu, která vyjadřuje závislost relativního úbytku tloušťky rezistu působením vývojky na logaritmu dávky ozáření. Relativní úbytek tloušťky rezistu je přitom normován k výchozí tloušťce vrstvy rezistu. Parametry křivky citlivosti pro danou vývojku jsou doba vyvolávání, teplota vývojky a způsob vyvolávání. Křivku citlivosti daného polymerního rezistu lze celkem jednoduchým způsobem zkonstruovat na základě experimentálních dat. Z křivky citlivosti lze odvodit tři zásadní parametry zkoumaného pozitivního polymerního rezistu, a to:

S_0 — citlivost rezistu definovanou dávkou ozáření **D_p^0**, při které právě dochází k rozpuštění celé výchozí tloušťky vrstvy rezistu ve vývojce;

D_p^i — extrapolovaná dávka z lineární části křivky pro relativní tloušťku **w** = **1**;



Obr. 3.2 Křivka citlivosti pozitivního polymerního rezistu.

γ — kontrast rezistu definovaný absolutní hodnotou směrnice lineární částí křivky citlivosti podle vztahu:

$$\gamma = [\log(D_p^{\mathrm{i}} / D_p^0)]^{-1}. \qquad \textbf{(3.3)}$$

Schematicky je typická křivka citlivosti pozitivního polymerního rezistu uvedena na obrázku (**Obr. 3.2**).

Poznamenejme, že u pozitivních polymerních rezistů je tvar křivky citlivosti (a tím i citlivost a kontrast daného rezistu) ve značné míře ovlivňován použitou vývojkou i parametry vyvolávání (zejména dobou vyvolávání). Jinými slovy, pro pozitivní polymerní rezist daného chemického složení závisí tvar křivky citlivosti na zvolené soustavě rezist / vývojka, i když degradační účinnost $G_{(S)}$ tohoto polymeru je konstantou.

Technologicky užitečnou pomůckou popisu litografického chování pozitivního polymerního rezistu může být i grafické vyjádření závislosti poměru R / R_0 (rychlost rozpouštění exponovaného rezistu / rychlost rozpouštění neexponovaného rezistu) v dané vývojce na logaritmu dávky ozáření. Tato problematika bude popsána později v dalším textu.

3.3. Negativní elektronové rezisty

U negativních polymerních rezistů při jejich ozáření energetickými elektrony převažují síťovací procesy. Síťováním vzrůstá hmotnostně průměrná molární hmotnost M_W ozářených molekul polymeru až při vytvoření trojrozměrné sítě dosáhne nekonečné hodnoty. Dávka ozáření, při které vznikne trojrozměrná síť je označována jako bod gelace. Mezi M_W a síťovací účinností $G_{(X)}$ přibližně platí vztah:

$$M_W = K^* / Q \cdot G_{(X)}, \qquad (3.4)$$

kde je:

K^* — konstanta;

Q — dávka ozáření [$C \cdot cm^{-2}$].

Vzniklý gel je v daném rozpouštědle (vývojce) nerozpustný, takže působením vývojky na místně ozařované oblasti vrstvy negativního rezistu získáme negativní zobrazení expozice. Ve vývojce se snadno rozpustí výchozí neozářený polymerní negativní rezist. Působením vývojky dochází do jisté míry k bobtnání vzniklého gelu. Toto bobtnání je příčinou horšího výsledného rozlišení negativních rezistů, oproti rezistům pozitivním.

Podobně jako u pozitivních rezistů popisuje praktické litografické vlastnosti negativních rezistů také křivka citlivosti, tj. graficky vyjádřená závislost relativní tloušťky rezistu po působení vývojky na logaritmu dávky ozáření. Z této křivky lze také stanovit citlivost daného negativního rezistu a jeho kontrast, který je dán vztahem:

$$\gamma = [\log(D_g^{\mathrm{i}} / D_g^0)]^{-1}, \qquad (3.5)$$

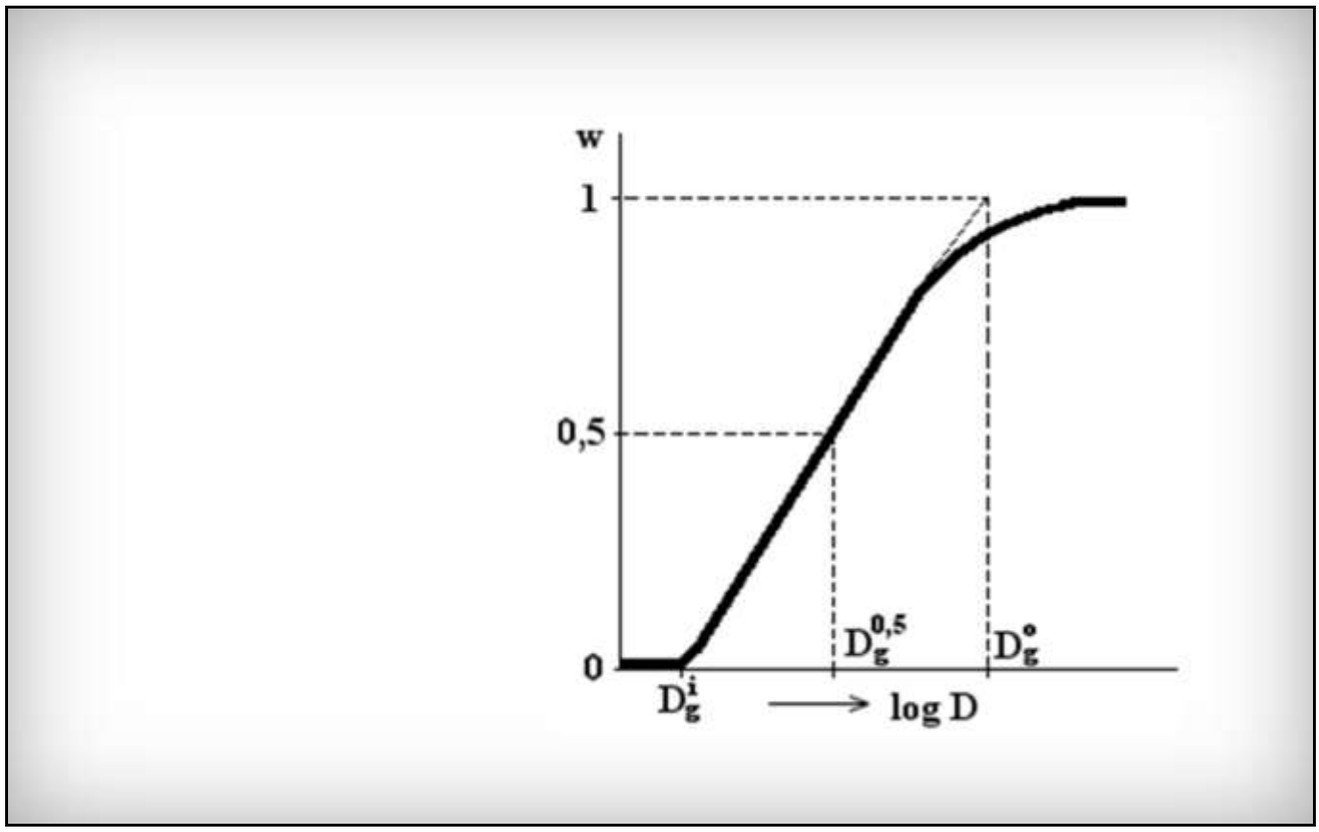
kde je:

D_g^0 — extrapolovaná dávka z lineární části křivky pro relativní tloušťku $w = 1$;

D_g^{i} — dávka ozáření v bodě gelace.

Citlivost negativních rezistů je obvykle normována pro $w = 0{,}5$ (v některých případech i pro $w = 0{,}7$), tedy jako dávka ozáření odpovídající této relativní tloušťce rezistu po vyvolání ve vývojce. Na obrázku (**Obr. 3.3**) je pro názornost uvedena typická křivka citlivosti negativního polymerního rezistu.

Vývojky pro negativní polymerní rezisty musí mít takové složení, aby byl v co největší míře potlačen proces bobtnání při vyvolávání. Ze samotného principu vytváření gelu z původního polymeru vyplývá, že podmínky vyvolávání u negativních rezistů nehrají tak důležitou roli jako u rezistů pozitivních a nemají velký vliv na průběh křivky citlivosti. Kontrast negativních rezistů má číselně podstatně nižší hodnoty, oproti kontrastu rezistů pozitivních. Je také zřejmé, že molární hmotnost negativních polymerních rezistů je v zásadě nižší, než u rezistů pozitivních.



Obr. 3.3 Křivka citlivosti negativního polymerního rezistu.

3.4. Diskuse a další litografické vlastnosti rezistů

Z textu uvedeného v předchozích odstavcích jsou pro praxi důležité zejména následující skutečnosti:

- praktické litografické vlastnosti polymerních elektronových rezistů se určují z křivky citlivosti a jsou pak popsány dvěma parametry, a to ***citlivostí rezistu*** a jeho ***kontrastem***;
- citlivost u pozitivních rezistů je popsána dávkou ozáření elektrony, při které právě dochází k rozpuštění ozářené vrstvy rezistu dané tloušťky v dané vývojce za daných parametrů vyvolávání, a to obvykle ve větší měřitelné ploše (odtud též plošná citlivost);
- citlivost u negativních rezistů je popsána obvykle dávkou ozáření větší měřitelné plochy, pro kterou je získán po vyvolání rezistu výtěžek gelu, který odpovídá polovině výchozí tloušťky vrstvy rezistu;
- kontrast rezistu je popsán absolutní hodnotou směrnice lineární části křivky citlivosti a to jak pro pozitivní, tak i pro negativní rezisty;
- citlivost i kontrast pozitivních rezistů ve značné míře závisí na použitém druhu vývojky a na podmínkách vyvolávání (zejména na době vyvolávání a teplotě);
- citlivost a kontrast negativních rezistů nejsou prakticky závislé na druhu použité vývojky;

- kontrast negativních rezistů je horší, oproti kontrastu pozitivních rezistů (číselné hodnoty kontrastu negativních rezistů se obvykle pohybují okolo **1,0**, u pozitivních rezistů jsou obvykle větší jak **2,5**);
- působením vývojky dochází u negativních rezistů k bobtnání vzniklého gelu, což je příčinou horších zobrazovacích schopností (horšího rozlišení) těchto rezistů.

Již ze samotného názvu rezist vyplývá, že polymerní rezisty musí mít vlastnosti rezistní resp. rezistivní a to vůči látkám, které na ně působí při leptání (různých materiálů umístěných na podložce) přes rezist (rezistovou masku). **EBL** je litografií velkého rozlišení (v řádu jednotek, desetin a setin **μm**). V mnoha případech nejsou proto pro leptání vhodné, tzv. mokré chemické leptací procesy (*wet etching*), které mají izotropní účinek a způsobují změny rozměrů leptaných mikroobrazců, oproti rozměrům v rezistové masce (tj. požadovaným rozměrům). V technologii mikro a nanolitografie jsou proto užívány vhodnější techniky leptání, tzv. suché leptací procesy (*dry etching*). Tyto suché leptací techniky jsou založeny na fyzikálních a fyzikálně–chemických procesech leptání působením vhodných plynů, nebo iontů plynů na leptaný materiál. U těchto procesů lze mimo jiné zařídit, aby účinek leptání byl největší ve směru kolmém na leptanou podložku (leptaný materiál), tedy aby leptání mělo v tomto smyslu anizotropní účinek. Je pochopitelné, že polymerní rezisty užívané v mikro a nanolitografii musí mít tyto procesy odpovídající vlastnosti. Významným parametrem rezistů pro mikro a nanolitografii je proto i jejich odolnost vůči suchým leptacím procesům (*dry etch resistance*), které jsou obvykle blíže specifikovány použitou metodou leptání (např. odolnost vůči plasmatickému leptu).

3.5. Fotorezisty a jejich použití pro elektronovou litografii

Pro **EBL** je možné použít i fotorezisty, tj. rezisty určené původně pro optickou litografii (fotolitografii) s použitím **UV** záření pro přenos obrazových informací do rezistu. Také tyto rezisty jsou ve své podstatě polymerními látkami a jejich chování při působení svazku urychlených elektronů je obdobné s elektronovými polymerními rezisty. Užitečnými a používanými fotorezisty pro **EBL** jsou zejména tzv. chemicky zesilující (*chemically amplified*) fotorezisty, jejichž citlivost je oproti klasickým elektronovým polymerním rezistům vyšší. Zásadní odlišností při zpracování těchto rezistů je skutečnost, že tyto rezisty vyžadují po expozici (ozáření) provedení předepsaného teplotního cyklu nazývaného *post exposure baking* (**PEB**). Representanty těchto fotorezistů jsou kupříkladu rezist **FUJI FEP-171** (pozitivní rezist), nebo rezist **Microchem SU-8 2000** (negativní rezist). Jistou nevýhodou použití fotorezistů pro **EBL** je, že při veškeré manipulaci s těmito rezisty musíme zabránit jejich ozáření světlem s podílem **UV** záření.

4. Přenos obrazu při elektronové litografii přímou expozicí

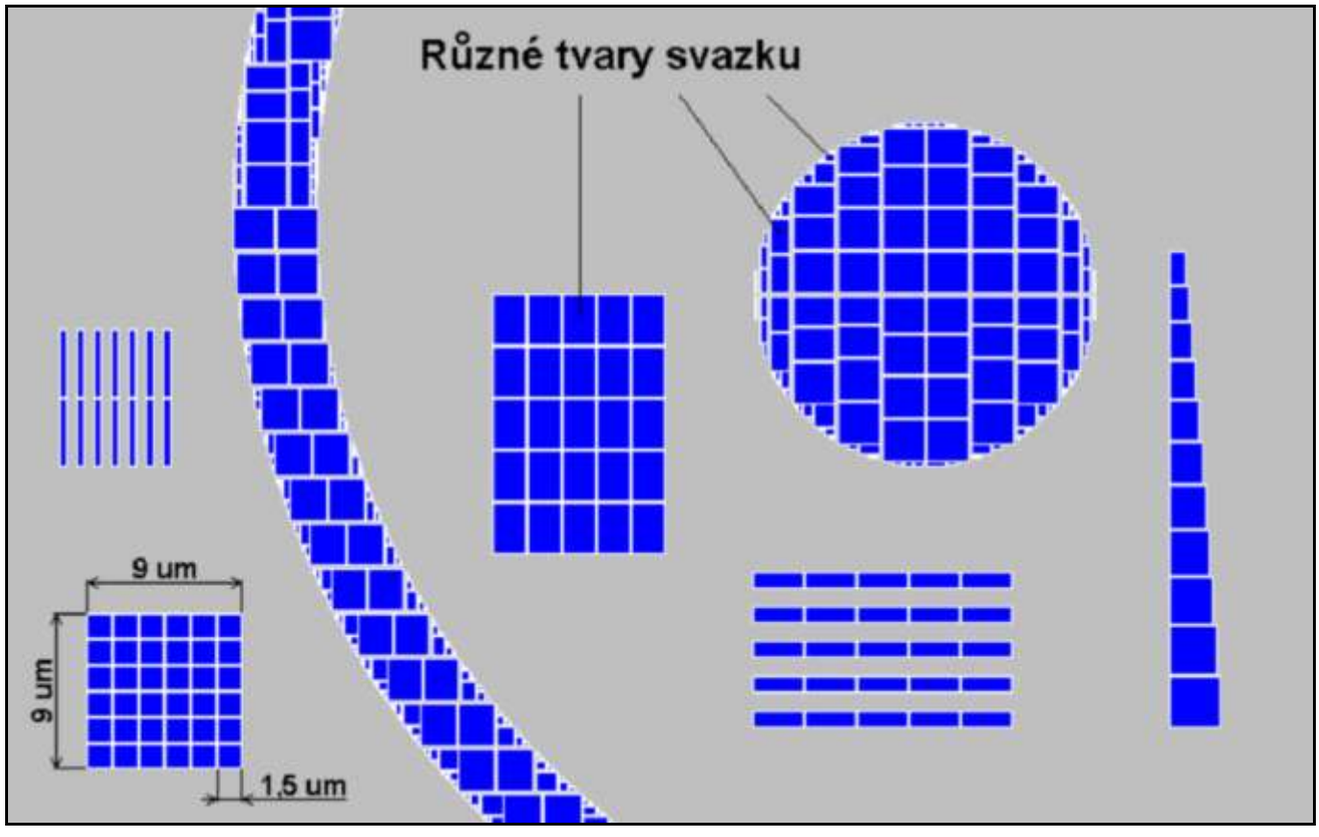
4.1. Používané principy přenosu obrazu

Při přenosu (zápisu) obrazu do rezistu přímou expozicí svazkem elektronů je v elektronových litografech využíváno několik možných způsobů. Těmito způsoby jsou:

- zápis kruhovým (gaussovským) svazkem elektronů konstantního rozměru;
- zápis kruhovým (gaussovským) svazkem elektronů proměnného rozměru;
- zápis pravoúhle tvarovaným svazkem konstantního rozměru;
- zápis pravoúhle tvarovaným svazkem proměnných rozměrů;

a to při možném řádkovém rozmítání svazku nebo vektorovém rozmítání svazku. Posledně jmenovaný způsob v přístrojích pro průmyslové využití naprosto převládá. Přímá expozice svazkem elektronů je v odborné literatuře obvykle označována zkratkou **EBDW** (z anglického *Electron Beam Lithography Direct Writing*).

Elektronový litograf **BS601** pracuje na principu zápisu obrazu pomocí pravoúhle tvarovaného svazku proměnných rozměrů (razítka), který je vektorově rozmítán (vychylován) v pravoúhlé souřadné soustavě. Názorně tento způsob zápisu ukazuje **Obr. 4.1**.



Obr. 4.1 Princip zápisu obrazu geometrických motivů litografem **BS601**.

Hlavním rozdílem mezi přístroji pracujícími s tvarovaným svazkem, oproti přístrojům pracujícími se svazkem gaussovským, je velikost průměru svazku, a tomu odpovídající proudová hustota ve svazku elektronů. Prvně jmenované přístroje využívají rozměry tvarovaného svazku v řádu desetin až jednotek **μm** a pracují s proudovými hustotami ve svazku v řádu jednotek **A·cm^{-2}** . Naproti tomu přístroje s gaussovským svazkem využívají rozměry průměrů svazku v několika jednotkách až desítkách **nm** a pracují s proudovými hustotami řádově až **10^{3} A·cm^{-2}**. Poznamenejme, že minimální velikostí svazku je determinován parametr možného rozlišení přístroje a proudovou hustotou (ve spojitosti s rozměrem svazku) parametr rychlosti zápisu přístroje.

4.2. Realizace dávky ozáření

Elektronově optické soustavy přístrojů pro elektronovou litografii principiálně neumožňují takové ovládání svazku elektronů, ve kterém by docházelo k rychlým změnám proudu v tomto svazku. Jinými slovy, pro realizaci dávky ozáření a případné potřebné změny této dávky je možné manipulovat pouze s dobou působení svazku na rezist při konstantním proudu v tomto svazku. Realizaci potřebné dávky ***Q*** popisuje jednoduchá rovnice:

$$Q = I_{SV} \cdot \tau \ [\mu C \cdot cm^{-2}], \qquad (4.1)$$

kde je:

I$_{SV}$ — proudová hustota ve svazku v **[A·cm^{-2}]**;

τ — doba působení svazku v **[μs]**.

Rovnice **(4.1)** předurčuje i jeden velmi důležitý parametr zařízení, a to rychlost zápisu. Rychlost zápisu je obvykle vyjadřována spotřebou času na záznam (zápis) obrazu jednotkové plochy **1 cm^{2}** v rezistu dané citlivosti (jednotkou je **hod/cm^{2}**). Z rovnice **(4.1)** je zřejmé, že jsou jenom dvě teoretické možnosti, jak dosáhnout zvýšení rychlosti zápisu, a to snížením potřebné hodnoty dávky ozáření, použitím citlivějšího rezistu nebo zvýšením proudové hustoty ve svazku (pochopitelně i kombinací obojího). Obě tyto možnosti mají ovšem svá omezení a krajní fyzikální meze.

Pozastavme se nejprve u veličiny ***Q***, tj. diskutujme o možnostech zvyšování citlivosti rezistu. Přes dlouholetou snahu předních světových laboratoří základního výzkumu a výrobců elektronových rezistů se pohybuje citlivost současně nabízených rezistů stále jen v několika jednotkách až desítkách **μC/cm^{2}**. Případná snaha zvýšit citlivost elektronových rezistů o několik řádů může narazit na fyzikální mez danou poměrem signál / šum. Emise elektronů do vakua ze stávajících emitorů

(katod) je totiž děj statistický, takže v uvažovaném krajním případě může nastat stav, že na rezist v čase τ dopadne menší počet elektronů, než který je zapotřebí pro degradační, respektive síťovací proces.

Také zvyšování proudové hustoty v exponujícím svazku elektronů, které obecně vede ke zvýšení rychlosti zápisu při expozici, má svá úskalí a fyzikální meze. Povšimněme si nejprve posledně jmenovaných fyzikálních mezí. První z těchto mezí je dána možnostmi emise elektronů ze stávajících emitérů. Pro autoemisní emitér (katodu) **W(100)ZrO** Schottky se udává mezní proud **0,5 nA** ve stopě velikosti **1 nm**, z čehož vyplývá možná proudová hustota řádově až **10^4 A/cm^2** (dle[5]). Druhou z těchto mezí jsou tepelné účinky svazku elektronů při velkých proudových hustotách. Zvyšováním proudové hustoty ve svazku se pro realizaci dané potřebné dávky zkracuje čas, vzniklé teplo se nestačí rezistem a podložkou odvádět a teplota v místě expozice, nebo následně v sousedních exponovaných místech může překročit teplotu, při které dochází k degradaci rezistu. Za jakých podmínek k tomuto nežádoucímu efektu dojde, závisí také na druhu podložky, rezistu a jeho tloušťce (viz **Tabulka 2.II**) Pro názornost uvádím příklad z práce T. R. Grovese, která se touto problematikou podrobně zabývá[6]. V této práci se uvádí nárůst teploty křemíkové podložky o **105 °C** při velké hustotě exponovaných struktur a při paralelních expozicích pixelů velikosti **1 μm^2** dávkou **10 μC/cm^2** a to při proudové hustotě ve svazku **30 A/cm^2** a energii elektronů **50 keV**. Z podmínek expozice vyplývá expoziční čas **1/3 μs** na jeden pixel velikosti **1 μm^2**. Podotýkám, že křemík má relativně velmi dobrou měrnou tepelnou vodivost (**118 W m^{-1} K^{-1}**), která je téměř **600×** vyšší, než měrná tepelná vodivost obvykle užívaného rezistu **PMMA** (viz **Tabulka 2.II**).

Zvyšování proudové hustoty ve svazku vede obecně ke snižování doby působení svazku (expozičního času) v jednotlivých exponovaných pixelech (tvarech svazku) a klade tak vysoké nároky nejen na konstrukci elektronově-optické soustavy zařízení, ale i na elektroniku řízení. Výrobci zařízení proto uvádějí jako jeden ze stěžejních parametrů maximální možnou frekvenci zápisu (*pixel rate*). Například pro zařízení **Hitachi HL–700F** uvádí výrobce pro tento parametr hodnotu **100 MHz**. U zařízení **BS601** je případná snaha o zvyšování proudové hustoty díky originální konstrukci elektronově–optické soustavy problematická.

---

[5] ***KOLAŘÍK VLADIMÍR (DI): Zdroje elektronů, Podzimní škola základů elektronové mikroskopie, ÚPT AV ČR Brno, říjen 2003.***

[6] ***GROVES, 1996, cit. vyd. [3]***

Přístroj **BS601** využívá pro tvarování svazku stínovou projekci z bodového zdroje elektronů, tj. přístroj pracuje s velmi malými aperturními úhly a s křižištěmi svazku elektronů v optické soustavě velmi malých rozměru (virtuální rozměry kolem **100 nm**). Protože současně tento přístroj pracuje s relativně malou energií elektronů (**15 keV**), dochází při větších proudových hustotách k takovému vzájemnému přiblížení elektronů, že mezi nimi začnou působit Coulombovské síly. Následkem je pak nepřípustné rozostření zobrazovaného tvaru svazku s nepříznivými následky na výsledné rozlišení.

Srovnání rychlosti zápisu litografu **BS601** *s jinými komerčními zařízeními uváděnými v tabulce v předchozím textu by bylo zavádějící, protože v tabulce uváděná zařízení pracují na zcela odlišném principu (tvarovaný svazek proměnného rozměru vs. kruhový svazek víceméně konstantního rozměru). Zásadní odlišností je navíc minimální velikost svazku (velikost stopy viz* **Tabulka 4.I***) Ve specifikacích vlastností již výše diskutovaného přístroje* **Hitachi HL–700F** *je například uváděna přibližná rychlost zápisu* **1 hod/cm^2** *pro velmi citlivý rezist* **SAL–601** *(asi* **10 μC/cm^2***) a* **15 hod/cm^2** *pro rezist* **PMMA***. S rychlostí zápisu pro účely difraktivní optiky na tom není litograf* **BS601** *nijak špatně. Při citlivosti rezistu* **10 μC/cm^2**, *při expozici přímých mřížek o periodě* **0,8 μm**, *při průměrné proudové hustotě* **0,5 A/cm^2** *ve svazku elektronů a při použití rozměru svazku (razítka)* **2,0 × 0,4 μm^2** *je rychlost zápisu* **0,69 hod/cm^2.**

4.3. Vliv rozptylových jevů na výsledný přenos obrazu do rezistu

V kapitole **2** byly popsány rozptylové jevy při interakci svazku urychlených elektronů s pevnou fází – s vrstvou polymerního rezistu nanesenou na nějaké podložce (v našem případě standardně na **Si** substrátu), a také se samotnou podložkou. Vliv těchto rozptylových jevů na výsledný obraz v konkrétním rezistu dané tloušťky je souhrnně nazýván *„proximity efektem“* a to proto, že uvedené rozptylové jevy nepříznivě ovlivňují nejvíce výsledný obraz blízkých expozic, respektive exponovaných pixelů od sebe velmi málo vzdálených. Zatím nejvýstižnějším modelem kvantifikace a charakteru proximity efektu je model využívající tzv. modulační přenosovou funkci **MTF** (*Modulation Transfer Function*). Tuto funkci v normované formě lze získat Fourierovou transformací prostorového rozložení hustoty absorbované energie vyjádřené rovnicí:

Tabulka 4.I Rozptylové koeficienty

Energie elektronů E_a [keV]	Koeficient α [μm]	Koeficient β [μm]	Koeficient η [-]
5	**1.33**	**(0.18)**	**(0.74)**
10	**0.39**	**(0.60)**	**(0.74)**
15	**0.20**	**(1.20)**	**(0.74)**
20	**0.12**	**2.0**	**0.74**
50	**0.024**	**9.5**	**0.74**
100	**0.007**	**31.2**	**0.74**

$$M = \frac{1}{1+\eta}\left[\exp\left(-\frac{\pi^2\alpha^2}{p^2}\right)+\eta\cdot\exp\left(-\frac{\pi^2\beta^2}{p^2}\right)\right], \qquad \textbf{(4.2)}$$

kde význam jednotlivých veličin ve výše uvedené rovnici **(4.2)** je následující:

α — koeficient charakterizující laterální rozptyl elektronů při jejich dopředném rozptylu;

β — koeficient charakterizující dolet zpětně odražených elektronů;

η — koeficient charakterizující poměr mezi energií zpětně odražených a primárních elektronů;

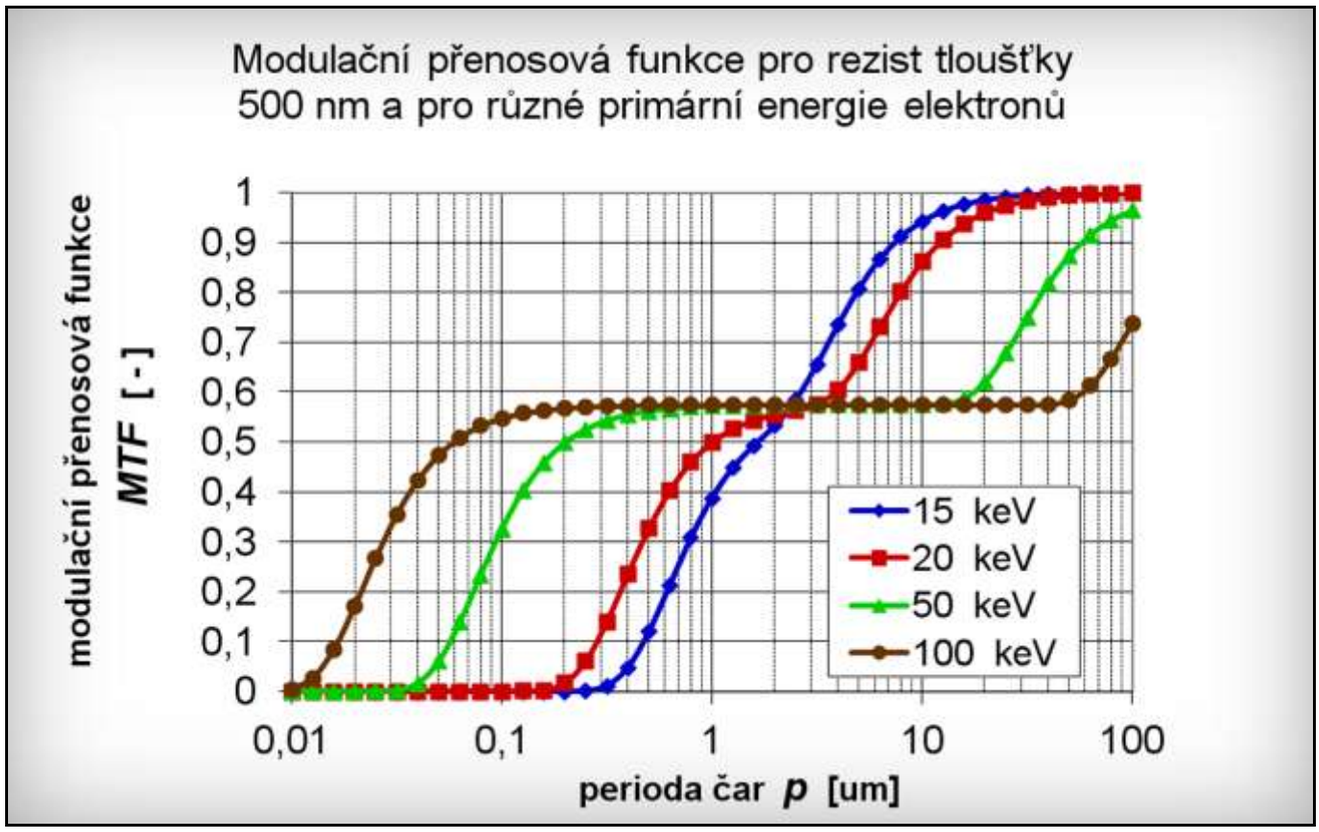
p — prostorová perioda blízkých expozic (perioda exponovaných čar).

Koeficienty α, β a ***p*** mají rozměr v **[μm]**. Jak již bylo popsáno v odstavci **2.1**, rozptylové jevy závisí na energii primárních elektronů, a proto i uvedené koeficienty α, β závisí na primární energii elektronů, jak udává tabulka **Tabulka 4.I**.

Rovnice **(4.2)** i **Tabulka 4.I** jsou převzaty z práce[7]. Podle této publikace byly hodnoty koeficientů β a η získány pro energie elektronů **(20 – 100) keV** experimentálně, ostatní uvedené hodnoty byly získány extrapolací. Hodnoty koeficientu α jsou jen vypočtené (tabulku jsme doplnili hodnotami pro **15 keV**). Grafické vyjádření funkce **MTF** pro energie elektronů **15**; **20**; **50 a 100 keV** a pro vrstvu rezistu **500 nm** na křemíkovém substrátu jako funkce periody je na **Obr. 4.2** (výpočet i provedení grafu Vl. Kolařík).

---

[7] ***KRAATS, ARALDO VAN DE* and *MURALI, RAGHUNATH: Proximity Effect in E-beam Lithography,*** *http://nanolithography.gatech.edu/proximity.htm* ***[4],*** *dostupné on-line 27. 2. 2012.*

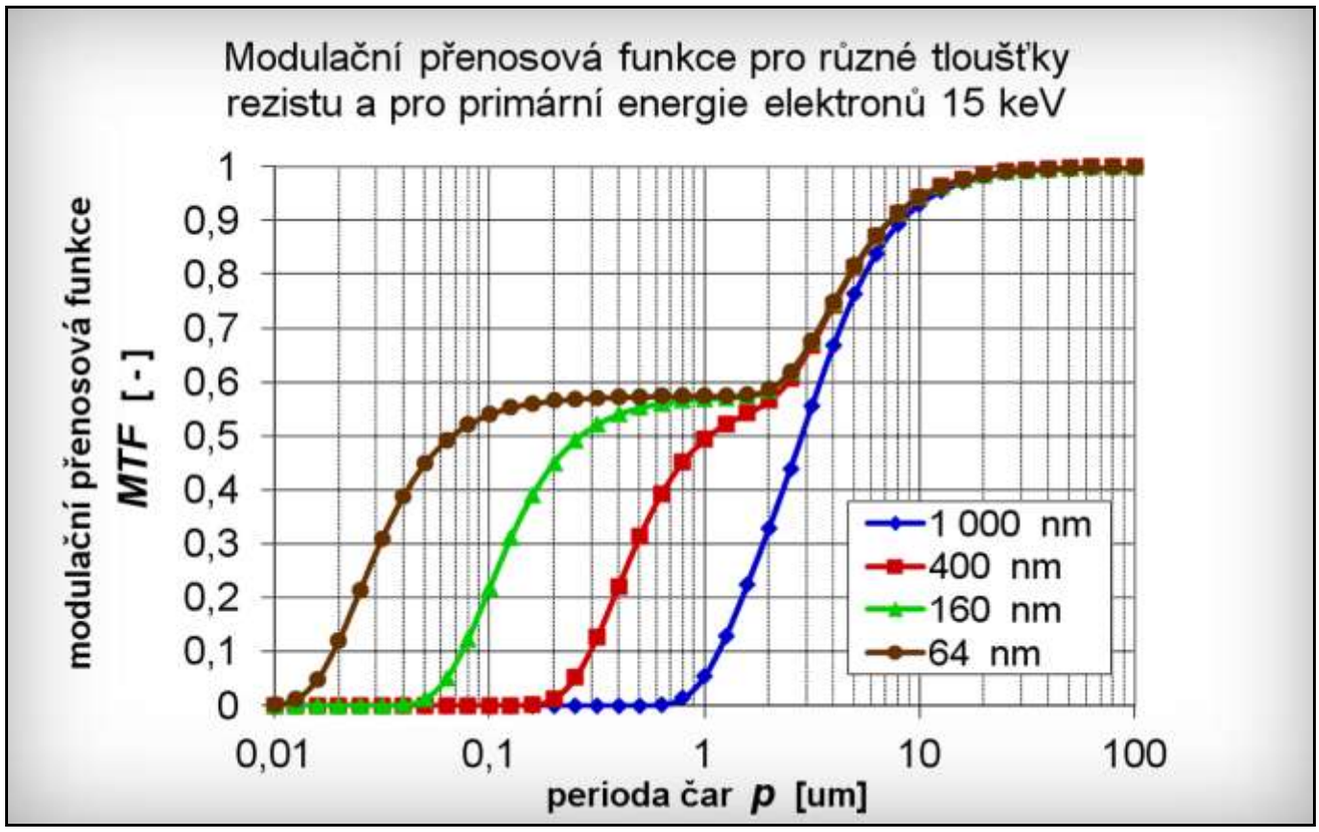


Obr. 4.2 **MTF** jako funkce periody pro energie elektronů (**15**; **20**; **50**; **100**) **keV** a vrstvu rezistu **500 nm** na **Si** substrátu.

Z grafu na **Obr. 4.2** velmi zřetelně vyplývá příznivý vliv vyšších energií svazku elektronů na projev proximity efektu, tj. na výsledné rozlišení při přímé expozici. Litograf **BS601** pracuje s energií elektronů **15 keV**, a tak bude zajímavé pro posouzení možností tohoto přístroje co do využitelného rozlišení vyjádřit funkci **MTF** v závislosti na periodě pro různé tloušťky rezistu na křemíkovém substrátu. Výpočet provedl Vl. Kolařík; výsledný graf je na **Obr. 4.3**.

Uvážíme-li, že hodnoty funkce **MTF** vyjadřují vlastně rozdíl dávky v exponované a neexponované oblasti rezistu v procentech a dále, budeme-li předpokládat (oprávněně), že pro proces vyvolávání rezistu je postačující hodnota tohoto rozdílu **50 %** (v grafu hodnota **0,5**), potom můžeme z grafu na **Obr. 4.3** vyvodit tyto závěry:

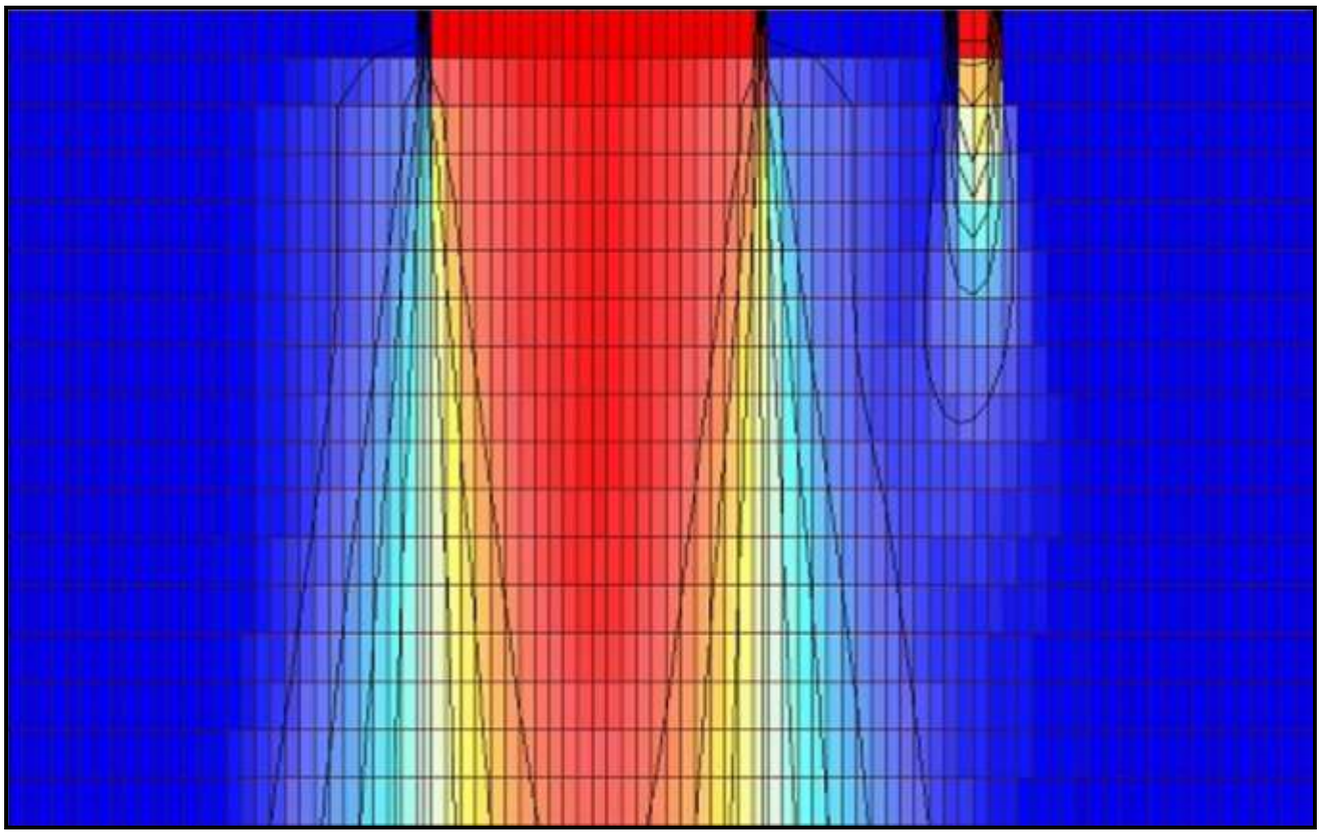
- pro periody mřížek nad **3 μm** se nemusíme problematikou vlivu proximity efektu na výsledné zobrazení v rezistu zabývat a to i při tloušťce rezistu nad **400 nm**;
- submikrometrového rozlišení lze naším litografem dosáhnout pouze v tenkých vrstvách rezistu – prakticky ve vrstvách tloušťky pod **200 nm**;
- mezního rozlišení (***p*** = **200 nm**) lze naším litografem dosáhnout pouze ve velmi tenkých vrstvách rezistu – prakticky pod **65 nm**;



Obr. 4.3 **MTF** jako funkce periody pro energii elektronů **15 keV** a tloušťky rezistu (**1000**; **400**; **160**; **64**) **nm** na **Si** substrátu.

- uvažovaná hodnota **50%** rozdílu dávky v exponované a neexponované oblasti rezistu znamená, že se předpokládá hodnota kontrastu rezistu (v dané soustavě rezist - vývojka při vyvolávání) větší než **3,3** (viz odstavce **3.2** a **3.3**); takových hodnot lze dosáhnout jen u pozitivních elektronových rezistů a negativní elektronové rezisty jsou tedy pro struktury s periodou blízkých expozic kolem **1 μm** a pod **1 μm** prakticky nepoužitelné;
- při použití pozitivního elektronového rezistu v soustavě s vývojkou, která dává při vyvolávání rezistu dobrý kontrast ($\gamma >$ **2,5**) musíme počítat s tím, že při periodách pod **3 μm** dojde k výraznému úbytku tloušťky rezistu v neexponovaných oblastech;
- z grafu nepřímo vyplývá, že *„lékem“* na potlačení projevu proximity efektu jsou rezisty, které s vhodnou vývojkou vykazují vysokou hodnotu kontrastu, tj. $\gamma \geq$ **5,0**.

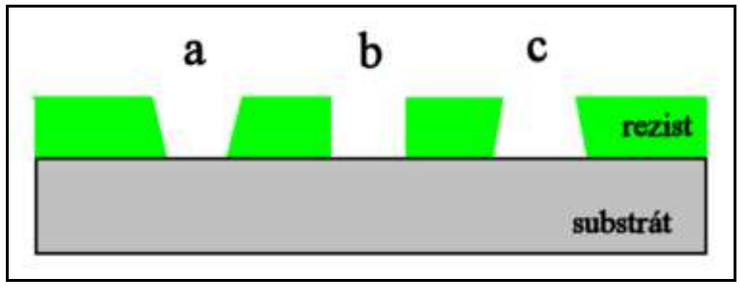
Pomocí výše popsaného modelu proximity efektu lze simulovat a kvantifikovat dobře známé rozdílné chování exponovaného rezistu mezi razítky různých rozměrů, zejména pak mezi razítky submikrometrových rozměrů a razítky velikosti jednotek mikrometrů. Aby se do rezistu samostatně exponovaná razítka s plochou desetin **μm²** a plochou jednotek **μm²** chovala při vyvolávání rezistu stejně, musí být



Obr. 4.4 Modelová simulace rozložení hustoty absorbované energie v rezistu pro samostatný velký a malý čtvercový pixel (velké a malé razítko).

malá razítka exponována vyšší dávkou ozáření elektrony, tj. v našem případě delší expoziční dobou. Je to dáno tím, že podíl zpětně odražených elektronů na celkové dávce ozáření je u malých razítek podstatně menší, než u razítek s velkou plochou. Je to dáno také tím, že laterální dopředný rozptyl (viz rovnice **(2.4)**) způsobuje u malých razítek podstatně větší úbytek hustoty absorbované energie v exponovaném objemu rezistu, oproti razítkům velkých rozměrů. Jev je celkově velmi dobře popsatelný rovnicí **(4.2)**. K nezanedbatelné změně rozměrů exponovaných geometrických obrazců v rezistu může přispět i tvar (profil) reliéfu, který se vytvoří při vyvolávání exponované části rezistu.

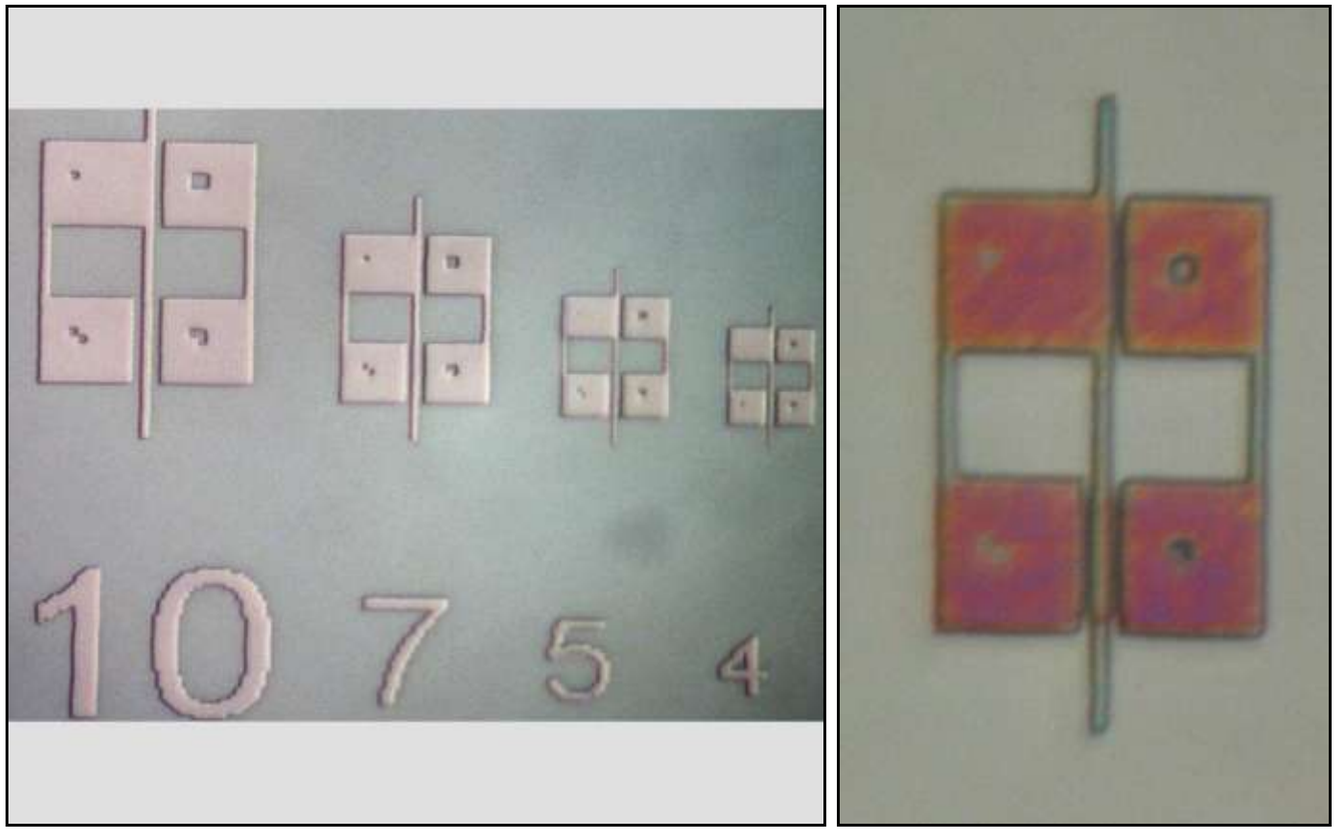
Modelový příklad projevu rozptylových jevů je na **Obr. 4.4**, na kterém je graficky znázorněno srovnání rozložení hustoty absorbované energie v rezistu samostatného velkého a malého čtvercového pixelu (razítka velkého a malého rozměru). Podmínky expozice, tj. dávka ozáření byly pro oba uvažované pixely stejné. Správnost uvedeného modelu je potvrzována při experimentech chováním diskutovaných pixelů při vyvolávání v souladu s modelem ozářeného pozitivního rezistu. Při postupném vyvolávání rezistu po krátkých dobách působení vývojky zjišťujeme, že ve středu velkého i malého pixelu (razítka) se rezist rozpouští rychleji a tvar vyvolávaného reliéfu velmi dobře souhlasí s červenou oblastí modelové simulace na **Obr. 4.4**.



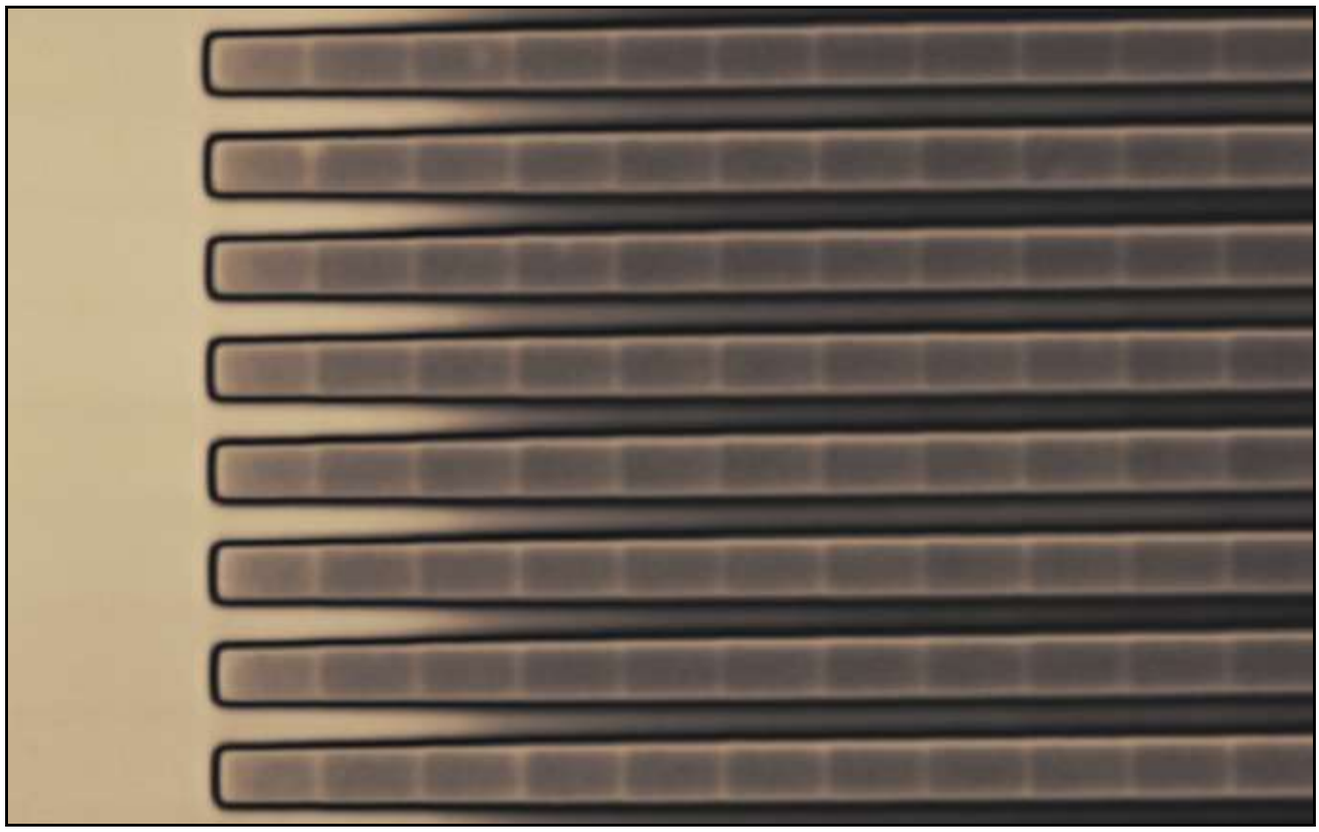
Obr. 4.5 Krajní tvary reliéfu v pozitivním rezistu.
a — nízká dávka, malý kontrast rezistu; **b** — optimální dávka, vysoký kontrast rezistu; **c** — vysoká dávka ozáření.

Také u tvaru reliéfu v rezistu mají podstatný vliv rozptylové jevy, protože při vyvolávání exponovaného rezistu reliéf ve vertikálním řezu kopíruje prostorové rozložení absorbované energie elektronů. Tato problematika má podstatný význam zejména u pozitivních rezistů a při klasické binární litografii (rezist ano / rezist ne), při které se v rezistu vytváří tzv. rezistová maska pro následný proces leptání substrátu (nějaké funkční vrstvy) přes tuto rezistovou masku. Krajní možné tvary reliéfu v pozitivním rezistu jsou schematicky ukázány na **Obr. 4.5**.

Po vyvolání velkého pixelu v celé tloušťce rezistu je hloubka vyvolaného reliéfu v malém pixelu podstatně menší a vyvolaný reliéf nedosahuje až na podložku.



Obr. 4.6 Mikrofotografie obecně známého testovacího obrazce pro posouzení vlivu *„proximity efektu“* na zobrazení v rezistu. Mikrofotografie je z optického mikroskopu.



Obr. 4.7 Mikrofotografie okrajové části mřížky s periodou **3 μm** vytvořené v negativním rezistu. Mikrofotografie je z konfokálního mikroskopu.

Z diskutovaného modelu také vyplývá, že rozptylové jevy se výrazným způsobem podílejí na výsledcích experimentů pro získání dat pro stanovení citlivosti rezistu. Je zřejmé, že díky působení rozptylových jevů získáme jiné údaje citlivosti rezistu pro elektrony ozařované plochy a pro elektrony ozařované samostatné tenké čáry dostatečně od sebe vzdálené. Musíme proto rozlišovat od sebe plošnou citlivost rezistu a čarovou citlivost téhož rezistu.

Názorné ukázky vlivu rozptylových jevů na výsledné zobrazení geometrických struktur v rezistech jsou na **Obr. 4.6**, **Obr. 4.7** a **Obr. 4.8**.

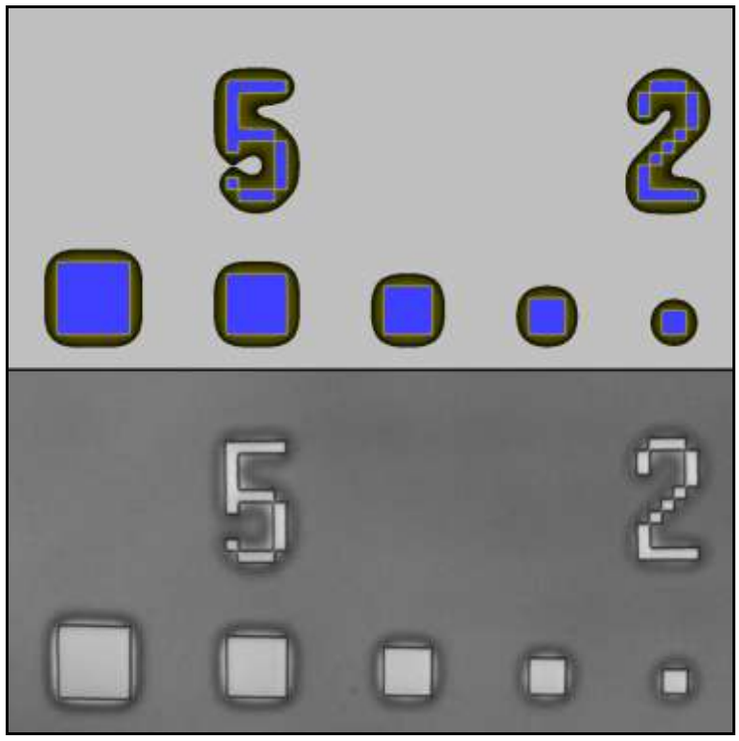
Levá část obrázku **Obr. 4.6** představuje zobrazení v pozitivním rezistu **PMMA** s vývojkou s vysokým kontrastem $\gamma = \mathbf{4,5}$. Čísla pod jednotlivými obrazci značí velikost čtvercového pixelu v jednotkách **[100 nm]**, kterými byl obrazec exponován. Šířka čáry uprostřed dolní části v obrazci odpovídá velikosti použitého pixelu a je tedy postupně **1 000 nm**; **700 nm**; **500 nm** a **400 nm**. Je dobře patrné, jak se mění a postupně zanikají detaily uvnitř ploch v závislosti na velikosti exponovaného pixelu. V pravé části obrázku je pro srovnání stejný testovací obrazec vytvořený expozicí do negativního rezistu **SU-8** s nízkým kontrastem $\gamma = \mathbf{1,0}$. Velikost pixelu

byla v tomto případě **1 μm** a obrazec je srovnatelný s prvním obrazcem v levé části obrázku. Změny rozměrů detailů v obrazci jsou pro tento případ velmi výrazné.

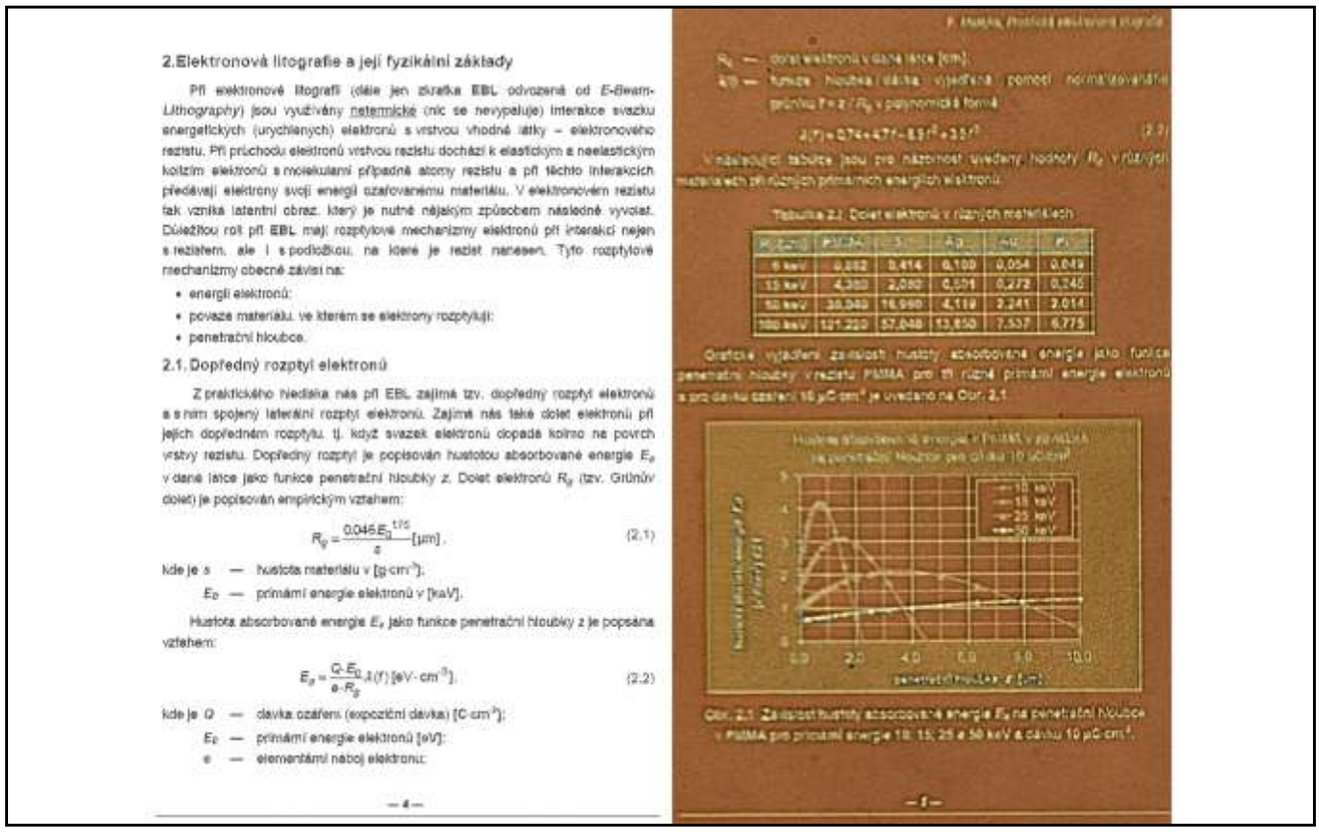
Kvantitativní (rozměrový) dosah projevu rozptylových jevů dokumentují obrázky **Obr. 4.7** a **Obr. 4.8**. Na obrázku **Obr. 4.7** je mikrofotografie okrajové části difraktivní mřížky o periodě **3 μm**. Mřížka byla exponována do negativního rezistu výchozí tloušťky **300 nm**. Projevem vlivu rozptylových jevů spolu s nízkou hodnotou kontrastu negativního rezistu ($\gamma = \mathbf{1,0}$) jsou odlišné rozměry šířky čar na kraji a uvnitř struktury mřížky a dále tenká vrstva rezistu mezi čarami uvnitř struktury mřížky (začíná se projevovat cca **6 μm** od okraje mřížky).

Na dalším obrázku (**Obr. 4.8**) je mikrofotografie malých plošek (razítek) rozměrů (**6**; **5**; **4**; **3** a **2**) **μm** exponovaných do pozitivního rezistu **PMMA**.

Při vyvolávání byla záměrně použita taková vývojka, aby výsledný kontrast rezistu byl nízký ($\gamma < \mathbf{2,0}$). Projevem rozptylových jevů je jakási aura kolem plošek, která charakterizuje odlišnou tloušťku rezistu v okolí exponovaných plošek, oproti zbývajícím neexponovaným oblastem rezistu. Za povšimnutí stojí, že maximální laterální rozměr této aury je u stran všech plošek stejný a u rohů plošek je podstatně menší, než u stran. Odpovídá to charakteru rozptylových jevů.



Obr. 4.8 Malé samostatné plošky rozměrů (**6**; **5**; **4**; **3** a **2**) **μm**.
Nahoře: simulace rozptylových jevů. **Dole:** expozice do pozitivního rezistu **PMMA**. Mikrofotografie je z konfokálního mikroskopu.



2.Elektronová litografie a její fyzikální základy

Při elektronové litografii (dále jen zkratka **EBL** odvozená od *E-Beam-Lithography*) jsou využívány neterminické (nic se nevypaluje) interakce svazku energetických (urychlených) elektronů s vrstvou vhodné látky – elektronového rezistu. Při průchodu elektronů vrstvou rezistu dochází k elastickým a neelastickým kolizím elektronů s molekulami případně atomy rezistu a při těchto interakcích předávají elektrony svoji energii ozařovanému materiálu. V elektronovém rezistu tak vzniká latentní obraz, který je nutné nějakým způsobem následně vyvolat. Důležitou roli při **EBL** mají rozptylové mechanizmy elektronů při interakci nejen s rezistem, ale i s podložkou, na které je rezist nanesen. Tyto rozptylové mechanizmy obecně závisí na:

- energii elektronů;
- povaze materiálu, ve kterém se elektrony rozptylují;
- penetrační hloubce.

2.1. Dopředný rozptyl elektronů

Z praktického hlediska nás při EBL zajímá tzv. dopředný rozptyl elektronů a s ním spojený laterální rozptyl elektronů. Zajímá nás také dolet elektronů při jejich dopředném rozptylu, tj. když svazek elektronů dopadá kolmo na povrch vrstvy rezistu. Dopředný rozptyl je popisován hustotou absorbované energie E_z v dané látce jako funkce penetrační hloubky z. Dolet elektronů R_g (tzv. Grünův dolet) je popisován empirickým vztahem:

$$R_g = \frac{0{,}046 E_0^{1{,}75}}{s} [\mu m], \qquad (2.1)$$

kde je s — hustota materiálu v [g·cm^{-3}];
E_0 — primární energie elektronů v [keV].

Hustota absorbované energie E_z jako funkce penetrační hloubky z je popsána vztahem:

$$E_z = \frac{Q \cdot E_0}{e \cdot R_g} \lambda(f) [eV \cdot cm^{-3}], \qquad (2.2)$$

kde je Q — dávka ozáření (expoziční dávka) [C·cm^{-2}];
E_0 — primární energie elektronů [eV];
e — elementární náboj elektronu;

— 4 —

R_g — dolet elektronů v dané látce [cm];
s — hustota látky, vyjádřená pomocí normalizované průměrné hodnoty $\rho = s / R_g$ v polynomické formě

$$\lambda(f) = 0{,}74 + 4{,}7f - 8{,}9f^2 + 3{,}5f^3 \qquad (2.3)$$

V následující tabulce jsou pro názornost uvedeny hodnoty R_g v různých materiálech při různých primárních energiích elektronů.

Tabulka 2.1: Dolet elektronů v různých materiálech

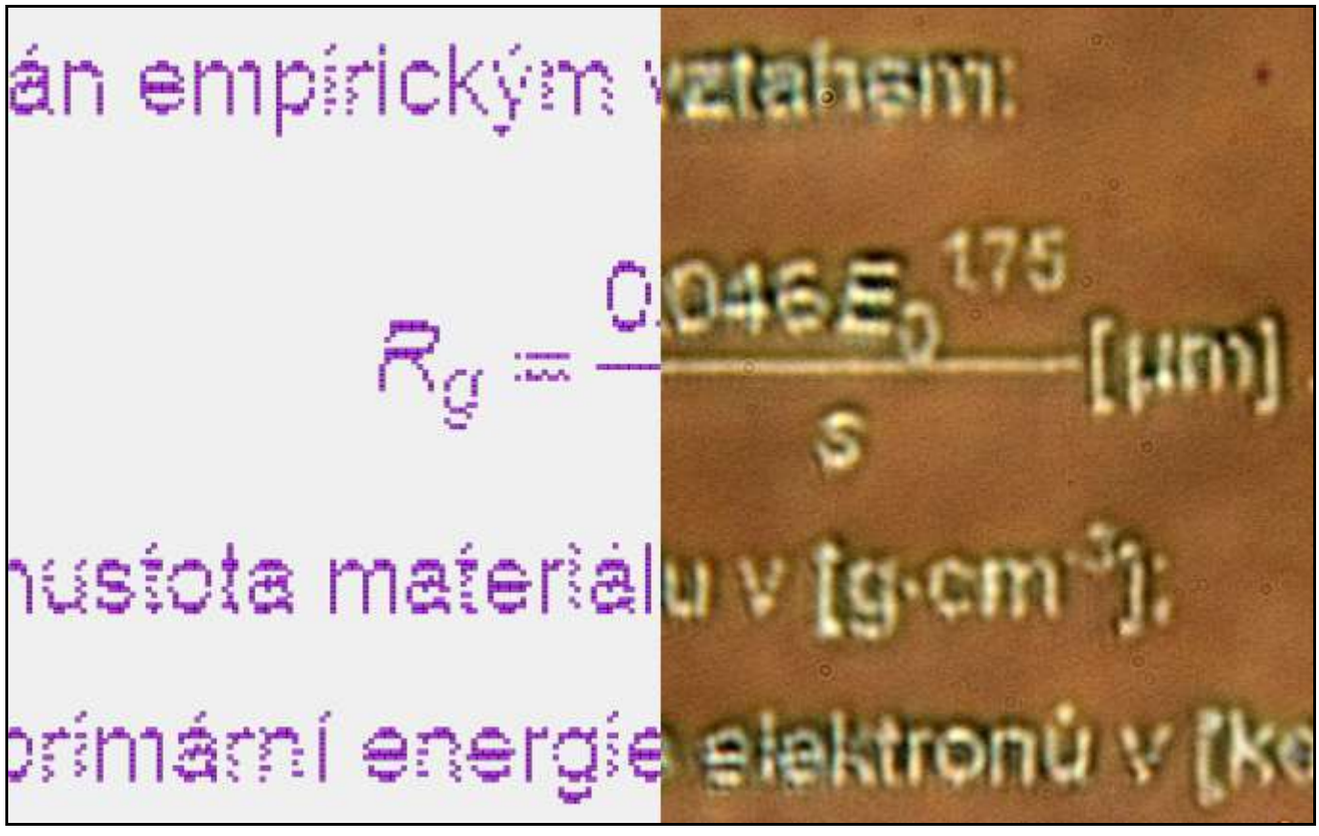
E_0 [keV]	PMMA	Si	Au	Cu	Fe
5 keV	0,592	0,414	0,109	0,054	0,049
15 keV	4,380	2,080	0,591	0,272	0,245
50 keV	30,940	16,990	4,119	2,241	2,014
100 keV	121,220	57,048	13,850	7,537	6,775

Grafické vyjádření závislosti hustoty absorbované energie jako funkce penetrační hloubky v rezistu PMMA pro tři různé primární energie elektronů a pro dávku ozáření 10 μC·cm^{-2} je uvedeno na Obr. 2.1.

Obr. 2.1: Závislost hustoty absorbované energie E_z na penetrační hloubce v PMMA pro primární energie 10, 15, 25 a 50 keV a dávku 10 μC·cm^{-2}.

— 5 —

Obr. 4.9 Miniatura této publikace (velikost **1,7 × 2,7 mm²**, rozlišení **101 600 dpi**). **Nahoře:** Dvojstrana **4-5**, velikost jedné strany **170 μm × 270 μm**, zvětšení cca **350×** vztaženo k předloze formátu A4, v levé části obrázku je simulace, v pravé části je mikrofotografie. **Dole:** detail při zvětšení cca **1400×**, výška písmene ***R*** je **3,25 μm**, **Vpravo:** Výřez předlohy této knihy, červené obdélníky zvýrazňují stranu **29** a představují zmenšení cca **100×** resp. **1000×**. Obrázky připravil Vl. Kolařík.




Praktická elektronová litografie

Část II. Litografické techniky

5. Rezistový proces

5.1. Ovrstvování substrátů polymerními rezisty

Pro vytvoření tenké vrstvy rezistu na substrátech je nejpoužívanějším způsobem technika odstředivého lití (*Spin Coating*). Při této technice je výchozím materiálem roztok daného rezistu vhodné koncentrace ve vhodném rozpouštědle (viz dále). Roztok rezistu se v malém množství – podle velikosti substrátu cca **0,5-1 ml** – naleje na povrch substrátu, který je umístěn v odstředivce a následně se odstředí. Odstřeďováním se roztok nejprve rovnoměrně rozprostře po celém povrchu substrátu a následně odpařováním rozpouštědla při současném odstřeďování se z rezistu vytvoří pevná tenká vrstva na povrchu substrátu. Aby k této situaci došlo, musí být nastavena dostatečně dlouhá doba odstřeďování (obvykle do cca **1 min**). Vztah mezi výslednou tloušťkou rezistu, koncentrací výchozího roztoku a frekvencí otáček při odstřeďování lze v prvním přiblížení vyjádřit rovnicí:

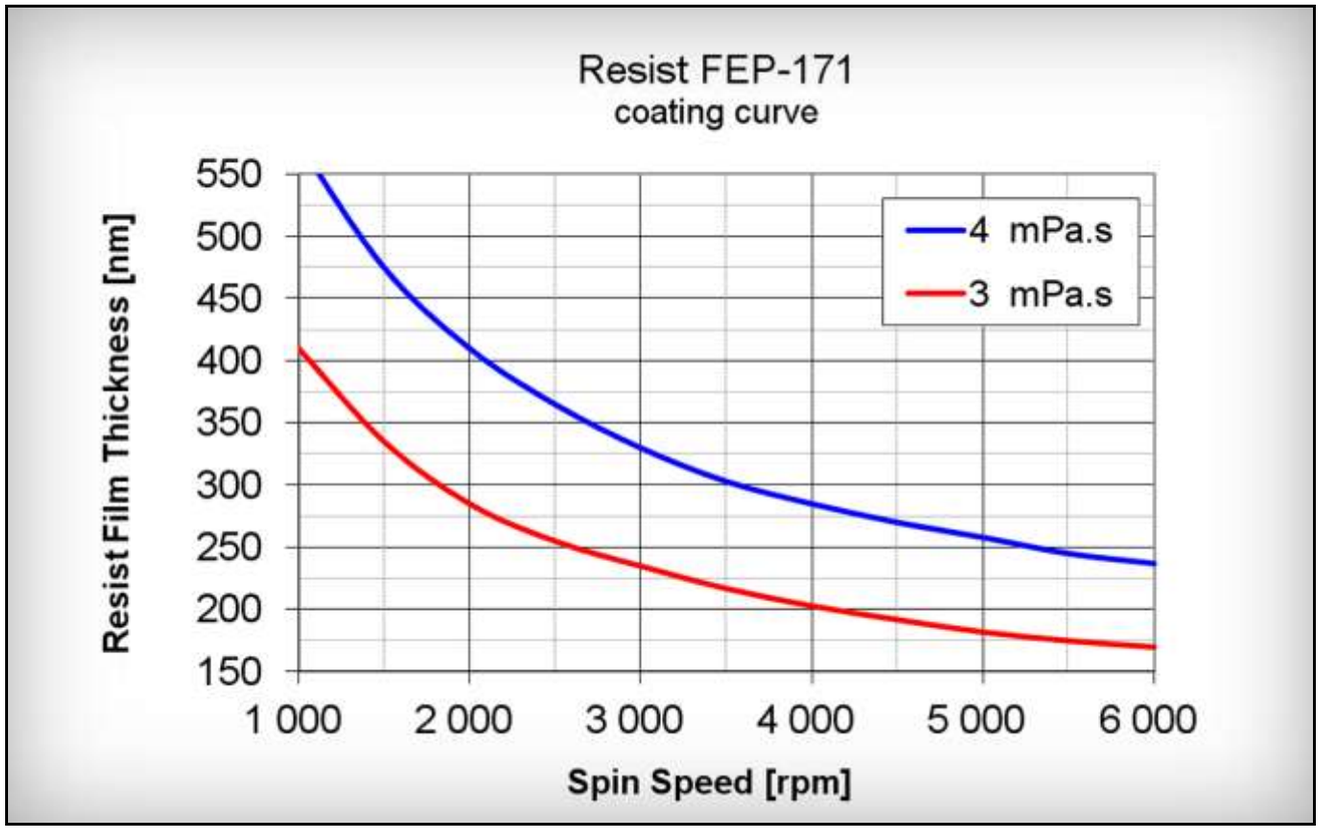
$$w = k_\eta (c^2 \omega^{-1/2}) \,, \qquad \textbf{(5.1)}$$

kde je:

- w — výsledná tloušťka rezistu v **[nm]**;
- k_η — konstanta zahrnující viskózní vlastnosti roztoku a také parametry odstředivky;
- c — koncentrace roztoku v **[hm. %]**;
- ω — frekvence otáček odstřeďování v **[min^{-1}]**.

Výrobci rezistů obvykle k dodávanému roztoku rezistu poskytují údaje o viskozitě roztoku a také grafické vyjádření závislosti výsledné tloušťky vrstvy rezistu na frekvenci otáček. Příkladem je graf na následujícím obrázku (**Obr. 5.1**) pro rezist **FUJI FEP-171**.

Z grafu na **Obr. 5.1** – ve shodě s rovnicí **(5.1)** – je zřejmé, že regulací otáček odstředivky dosáhneme jen relativně malých změn v tloušťce rezistu. Obvykle užívaný rozsah frekvence otáček je **1 500 - 8 000 min^{-1}**. Frekvence otáček odstřeďování pod cca **1 500 min^{-1}** nejsou vhodné, protože mohou způsobit nežádoucí zvětšení tloušťky rezistu při okraji substrátu v závislosti na poloměru substrátu. Tento okrajový efekt je dán vlivem působení povrchového napětí odstřeďovaného roztoku na okraji substrátu. Odstředivé síly jsou kompenzovány povrchovým napětím roztoku a při okraji substrátu vzniká větší vrstva rezistu, než na většině plochy substrátu.



Obr. 5.1 Závislost tloušťky rezistu **FEP-171** na frekvenci otáček při nanášení rezistu odstředivým litím pro dva roztoky odlišné koncentrace.

Okrajový efekt lze matematicky popsat rovnicí (dle[8]):

$$\Delta w = \sqrt{2\gamma / s\omega^2 r}\ , \qquad (5.2)$$

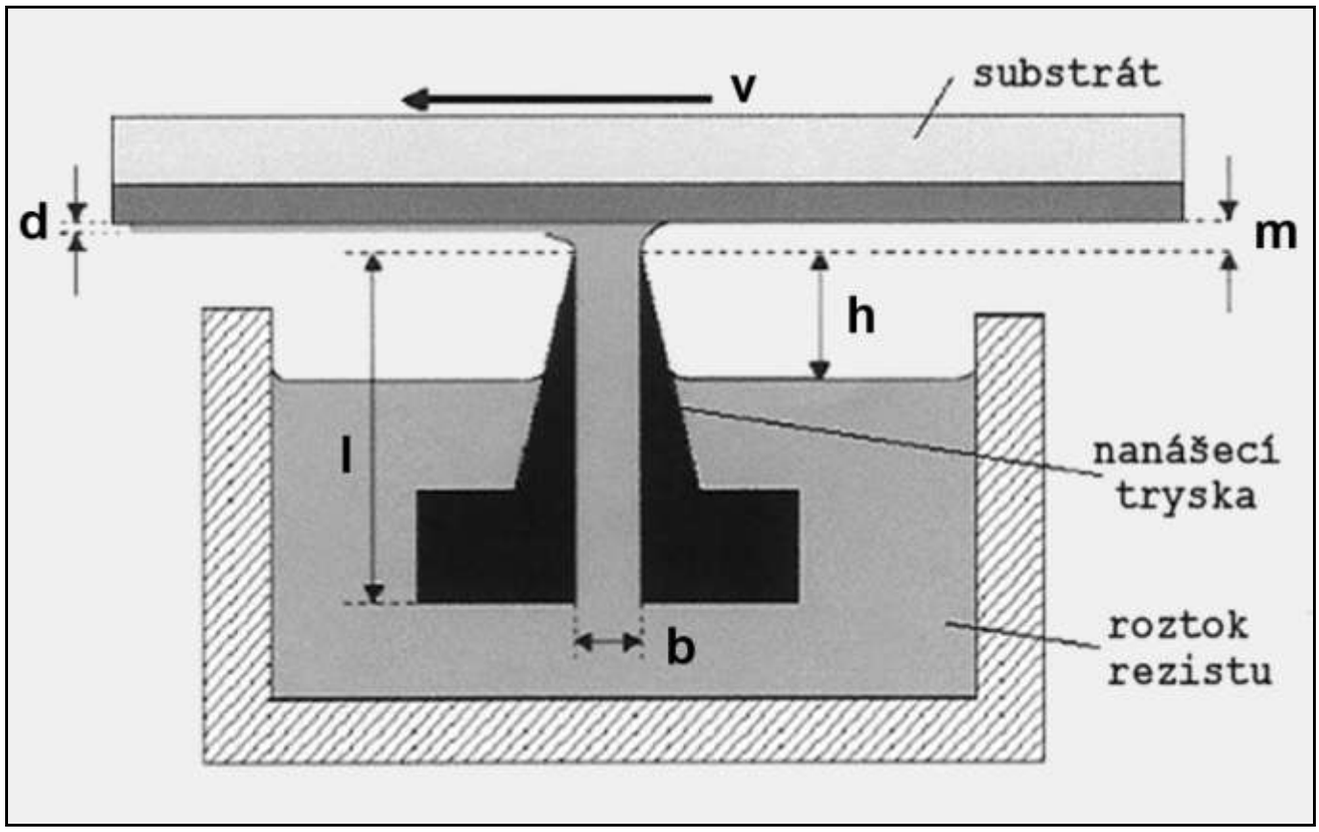
kde je:

γ — povrchové napětí roztoku;
s — hustota roztoku;
ω — frekvence otáček odstředivky;
r — poloměr substrátu.

Pro nakoupený, anebo vlastními silami připravený roztok polymerního rezistu je velmi účelné sestrojit z experimentálních dat graf závislosti výsledné tloušťky rezistu na frekvenci otáček při odstřeďování. Při tomto experimentu je nutné dodržovat při jednotlivých krocích stejné podmínky, tj. pokud možno stejné výchozí množství roztoku rezistu nanášeného na substrát, stejný typ substrátu, stejnou teplotu okolí a dobu odstřeďování, stejnou teplotu a dobu sušení nanesených vrstev rezistu.

---

[8] *KRÁLÍČEK, 1988, cit. vyd.[1]*



Obr. 5.2 Princip metody kapilárního ovrstvování substrátů rezistem.
b — průměr kapiláry; **d** — tloušťka rezistu; **l** — výška trysky; **v** — rychlost nanášení; **h** — vzdálenost mezi hladinou rezistu a špičkou trysky; **m** — mezera mezi tryskou a substrátem. Převzato z[9].

Pro substráty velkých rozměrů byla vyvinuta nová metoda kapilárního ovrstvování (*CAP spin coating*). Princip této metody názorně osvětluje **Obr. 5.2**. Při této metodě je rotující substrát ovrstvován kontinuálně rezistem jakoby ze zadní strany. Kromě rotace substrátu je při této metodě nutný i kontrolovaný pohyb substrátu v horizontálním směru. Výhodou metody je možnost měření tloušťky nanášené vrstvy rezistu optickými metodami během procesu ovrstvování.

5.1.1. Vlastnosti roztoku polymerního rezistu

Při případné přípravě roztoku polymerního rezistu z pevné fáze polymeru, ale také při ředění roztoků rezistů, musíme při volbě rozpouštědla brát do úvahy několik zásadních faktů, které vyplývají ze základů chemie makromolekulárních látek. Z principu techniky nanášení rezistu odstředivým litím vyplývá, že při rozvrstvování roztoku rezistu po substrátu v počáteční fázi odstřeďování je

---

[9] ***KOEPERNIK, C. a kol.: Mask Pattering Using Chemically Amplified Resists the Novel STEAG HamaTech BlankCoater ASR 5000 [5]***

prospěšné, aby roztok neměnil pokud možno svoji koncentraci. Z toho vyplývá, že rozpouštědlo pro roztok polymerního rezistu by mělo mít relativně vysoký bod varu a také nízkou odpařovací rychlost při teplotě odstřeďování, tj. nízkou tenzi par. Bod varu rozpouštědla ovšem nemůže být příliš vysoký, protože by neúměrně prodlužoval dobu odstřeďování a dále by mohl mít nepříznivý vliv i na průběh procesu sušení nanesených vrstev. Protože potřebujeme z roztoku připravovat tenké bezporuchové vrstvy rezistu pro sub mikrometrovou litografii, musí být roztok rezistu snadno filtrovatelný při použití ultrafiltrů s porezitou **0,45 μm** a menší. Z podmínky ultrafiltrace tak vyplývá požadavek na co možná nejnižší viskozitu roztoku rezistu. Na druhé straně viskózní vlastnosti roztoku hrají významnou roli při technice nanášení rezistu odstředivým litím – viz konstanta k_η v rovnici **(5.1)**. Problematika viskozity roztoků je tedy obecně závažná, a to zejména u pozitivních polymerních rezistů, jejichž molární hmotnost je velmi vysoká (střední M_W řádově 10^5 až 10^6 **g/mol**).

Viskózní vlastnosti roztoku daného polymeru v daném rozpouštědle popisuje tzv. limitní viskózní číslo $[\eta]$, nebo též intrinsická viskozita (*Intrinsic Viscosity*) soustavy polymer – rozpouštědlo. Závislost $[\eta]$ na molekulové hmotnosti polymeru je pro makromolekulární roztoky dána obecně platným vztahem odvozeným z Einsteinovy viskózní rovnice:

$$[\eta] = K_{[\eta]} M^a \,, \qquad \textbf{(5.3)}$$

kde je:

$K_{[\eta]}$, a — konstanty pro danou soustavu polymer – rozpouštědlo, nelze je odvodit, stanovují se experimentálně;

M — molekulová hmotnost polymeru.

Veličina $[\eta]$ má rozměr reciproké hustoty, tj. **[cm^3/g]** a charakterizuje relativní zvýšení viskozity makromolekulárního roztoku úměrné reciproké hustotě klubka makromolekulární látky v roztoku. Experimentálně lze číselnou hodnotu veličiny $[\eta]$ stanovit z měření závislosti specifické viskozity η_{sp} na koncentraci roztoku daného polymeru v daném rozpouštědle. Z grafického vyjádření závislosti η_{sp} / c na c v semilogaritmické stupnici odpovídá číselná hodnota $[\eta]$ extrapolaci viskozity pro nulovou koncentraci roztoku.

Číselná hodnota exponentu a z rovnice **(5.3)** charakterizuje kvalitu rozpouštědla. Pro případ **PMMA** jsou dle odborné literatury dobrými rozpouštědly ty látky, pro které konstanta $a > 0{,}7$. Současně platí, že dobrá rozpouštědla daného

polymeru poskytují vyšší hodnoty veličiny $[\eta]$. Praktickým projevem dobrého rozpouštědla je, že roztok polymeru v tomto rozpouštědle vykazuje velký nárůst viskozity (vztažený k čistému rozpouštědlu). Názorným příkladem je graf na **Obr. 5.3**, ve kterém je uvedena závislost viskozity roztoků **PMMA** na jejich koncentraci, a to pro pět různých rozpouštědel. Hodnoty pro graf byly převzaty z firemní literatury firmy **Esschem** a platí pro polymer **PMMA-Esschem** se střední hmotnostní molaritou **950 000 g/mol**.

Pomocí veličiny $[\eta]$ je možné na základě již vzpomenuté Einsteinovy viskózní rovnice **(5.3)** stanovit hustotu polymerního klubka polymeru v daném roztoku. Ze znalosti molekulové hmotnosti lze pomocí $[\eta]$ vypočítat i průměr ekvivalentní koule polymerního klubka v roztoku podle rovnice (rozměr průměru je v **[nm]**):

$$d_{\mathrm{ekv}\,[\eta]} = 0{,}108 \cdot \sqrt[3]{M_W \cdot [\eta]}\ . \qquad \textbf{(5.4)}$$

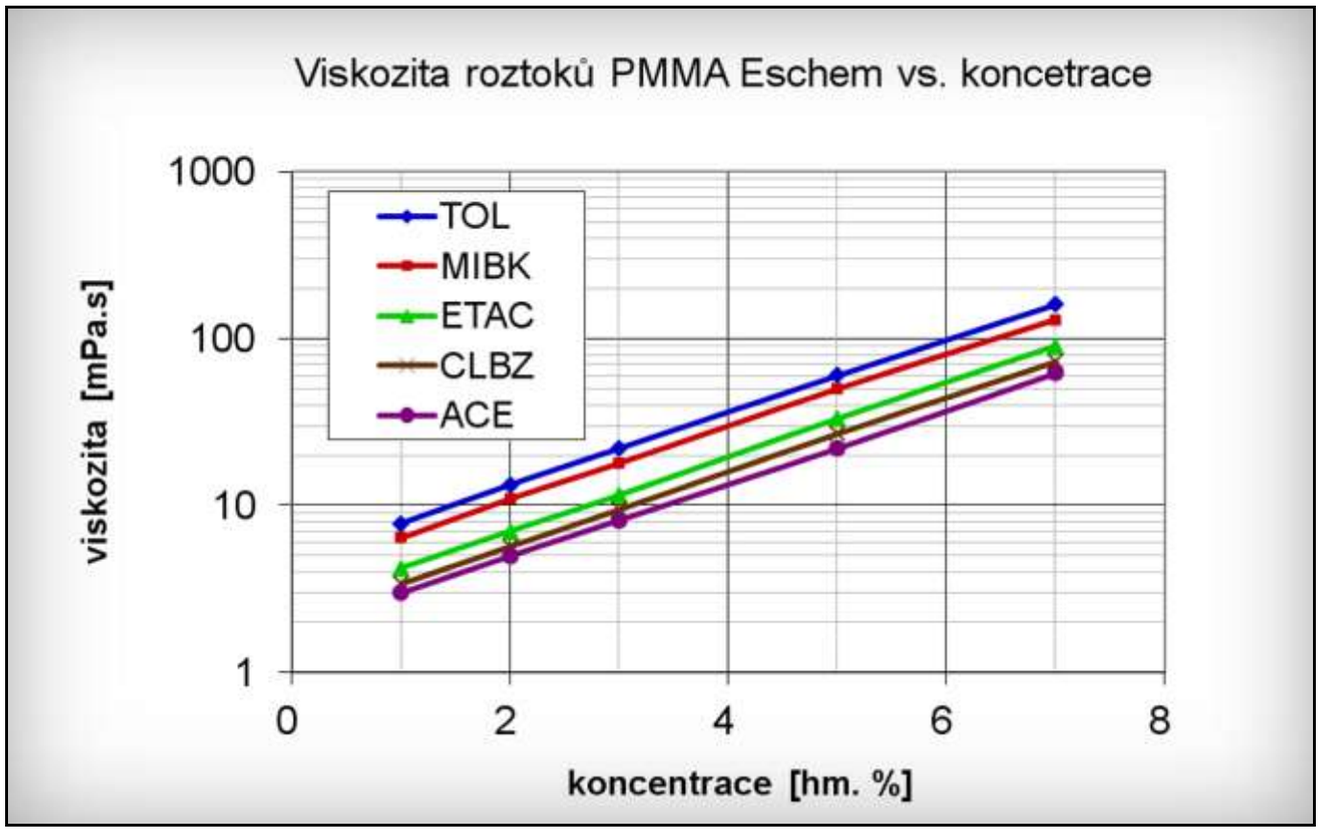
Velikost částic makromolekulárního koloidního roztoku, jakým zajisté roztok polymeru v rozpouštědle je, má zásadní význam na frikční odpor, který se uplatňuje při odstřeďování roztoku polymeru na povrchu substrátu. Odtud vyplývá i stěžejní význam volby rozpouštědla. Dosazením číselných hodnot do rovnice **(5.4)** pro námi používaný **PMMA-Esschem** a pro rozpouštědlo aceton, pro které lze odečíst hodnotu $[\eta]$ = **120** z učebnice[10], získáme hodnotu $d_{\mathrm{ekv}\,[\eta]}$ = **52,4 nm**. Samotná velikost ekvivalentní koule polymerního klubka v roztoku tedy není zásadní překážkou ultrafiltrace přes ultrafiltry s porezitou větší jak **250 nm**, které používáme.

Druhým námi používaným rozpouštědlem pro **PMMA-Esschem** je Methylfenylether (Anisol), který je hojně používán spolu s Chlorbenzenem výrobci a dodavateli roztoků vysokomolekulárních rezistů **PMMA**. Důležitou podmínkou pro přípravu kvalitního roztoku **PMMA** je, aby výchozí rozpouštědlo neobsahovalo stopy vody. Toto rozpouštědlo umožňuje přípravu dobře použitelných roztoků **PMMA Esschem** i o koncentracích okolo **10 hm. %**, které jsou zapotřebí pro přípravu vrstev tloušťky kolem **1 μm**. Bod varu tohoto rozpouštědla je **154,5 °C** a jeho vypařovací rychlost je zřejmě velmi nízká.

Negativní polymerní rezisty mají z principu své funkce podstatně nižší molekulové hmotnosti, než rezisty pozitivní. Z těchto důvodů mají roztoky těchto rezistů relativně nízkou viskozitu i při vyšších koncentracích rezistu v roztoku a jsou tedy snáze filtrovatelné a obvykle se s nimi i lépe pracuje.

---

[10] ***VOLLMERT, BRUNO: Základy makromolekulární chemie – překlad Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1970 [6]***



Obr. 5.3 Závislost viskozity roztoků vysokomolekulárního **PMMA-Esschem** na koncentraci pro různá rozpouštědla.
TOL – toluen, **MIBK** – methyl-isobutyl keton, **ETAC** – ethyl acetát, **CLBZ** – chlorbenzen, **ACE** – aceton.

5.1.2. Problematika adheze nanesených vrstev rezistu

Dobrá adheze rezistu k podložce je nutnou podmínkou pro většinu dalších litografických operací, které využívají rezist jako pomocnou rezistovou masku pro přenos obrazových informací na podložku dalšími technologickými kroky, zejména pak leptáním podložky přes rezistovou masku (binární litografie **„černá / bílá“**). Výjimkou může být pouze případ využití rezistu pro vytváření reliéfů na povrchu vrstvy rezistu nanesené na podložce, kdy podložka není pro vlastní litografický proces nijak funkční (reliéfní litografie v rezistu). Problém adheze rezistu k podložce se vždy týká vlastností samotného rezistu (jeho roztoku a tím i rozpouštědla) a vlastností povrchu podložky. Za rezist s dobrými adhezními vlastnostmi je všeobecně považován rezist **PMMA**. Naopak podle praktických zkušeností velmi špatné adhezní vlastnosti vykazuje rezist **FEP-171**.

Z hlediska podložek mají nepříznivý vliv na dobrou adhezi rezistů takové podložky, na jejichž povrchu jsou oxidy se schopností adsorbce vzdušné vlhkosti. Takovými podložkami jsou i námi používané křemíkové substráty, na jejichž povrchu je

vždy velmi tenká vrstva **SiO_2** tloušťky cca **2 nm**. *(Poznámka: podle odborné literatury se tato pasivační vrstva vytvoří za normální teploty na povrchu čistého křemíku za cca* **200 hod** *a dále již nenarůstá, neboť tloušťka vzniklého oxidu již stačí zabraňovat difúzi kyslíku a par vody k povrchu křemíku).* Podložkami s nepříznivými vlastnostmi na adhezi rezistů jsou i podložky skleněné, podložky z čistého křemenného skla a podložky s deponovanou vrstvou hliníku (nebo i jiných kovů snadno oxidujících).

S ohledem na nepolární povahu většiny rozpouštědel používaných pro přípravu roztoků polymerních rezistů lze obecně prohlásit, že zlepšení adheze prospěje, když povrch podložky je hydrofobní. Před nanášením rezistu je tedy zapotřebí provést hydrofobizaci povrchu podložky. Nejjednodušším a nejužívanějším způsobem hydrofobizace povrchu podložky je působením Hexamethyldisilazanu (dále jen **HMDS**). **HMDS** je kapalina o bodu varu **124 °C**. Postupuje se tak, že ultrafiltrovaný **HMDS** se nanese na celý povrch podložky umístěné přímo na odstředivce, nechá se působit cca **30 s**, a pak se odstředí tak, aby na povrchu nezůstaly žádné zbytky **HMDS**. Bezprostředně po této operaci se na podložku nanese roztok rezistu a provede se jeho odstředění. Ke zlepšení adheze přispívá kupříkladu u **PMMA** i vyšší teplota sušení nanesených vrstev rezistu. U většiny komerčních rezistů jsou ovšem teploty sušení předepsány (doporučeny) výrobcem a není proto vhodné s teplotou sušení experimentovat.

Na základě praktických zkušeností je možné doporučit tyto postupy pro dále uváděné podložky, které zlepšují adhezní vlastnosti povrchu podložek:

- **Si** substráty, skleněné podložky, podložky s deponovanou vrstvou **Al** na povrchu – působení **RF** plazmatu v kyslíku po dobu minimálně **10 min** při **vf** výkonu minimálně **200 W**, bezprostředně po procesu nanést rezist;
- podložky s deponovanou vrstvou **Al** na povrchu – nanášet rezist bezprostředně po depozici vrstvy **Al**;
- **Si** substráty, skleněné podložky – sušení v horkovzdušné sušárně po dobu minimálně **1 hod** při teplotě **300-350 °C**, bezprostředně po ochlazení podložek nanést rezist.

5.1.3. Sušení nanesených vrstev rezistu

Sušení (*prebake*, někdy též *softbake*) nanesených vrstev rezistu je operace potřebná jednak pro odstranění rozpouštědla z objemu nanesené vrstvy, jednak pro vytvoření definované amorfní struktury rezistu v nanesené vrstvě na podložce. Obecně platí, že teplota sušení daného polymerního rezistu by měla být vyšší, než je jeho teplota skelného přechodu T_g (např. **PMMA** má teplotu skelného přechodu

T_g = **125 °C**) a rozhodně nižší, než je jeho teplota termické degradace T_c (**PMMA** má T_c = **250 °C** – dle výzkumné zprávy VŠCHT Praha, Katedra polymerů[11]). Teploty sušení podle chemického složení a vlastností polymeru udávají výrobci daného rezistu, bohužel někdy v dosti širokém rozmezí. Teploty sušení pozitivních a negativních polymerních rezistů se od sebe zásadně liší, teploty sušení pozitivních rezistů jsou vždy vyšší. V praxi se užívají dva způsoby sušení nanesených vrstev rezistů, a to sušení v horkovzdušné sušárně (*in oven*) a sušení na vyhřáté podložce (*hot plate*). Zvláštním a ojedinělým případem může být i předepsání sušení ve vakuové peci, jak je tomu například u rezistů na bázi polysilanů. Zajímavým zjištěním je, že někteří výrobci doporučují při sušení v horkovzdušné sušárně vyšší teplotu a delší dobu sušení, oproti sušení způsobem na vyhřáté podložce. Například firma **Microchem** udává pro rezist **950 PMMA** (číslo označuje molární hmotnost v jednotkách **[10^3 g/mol]**) — výchozí roztok v rozpouštědlech chlorbenzen, nebo anisol — pro sušení na horké podložce teplotu **180 °C** a dobu sušení **60-90 s**, pro sušení v sušárně teplotu **170 °C** a dobu sušení **30 min**.

U rezistu **PMMA** jsme experimentálně zjistili, že citlivost rezistu se snižuje se zvyšující se teplotou sušení a to v intervalu teplot sušení **130–180 °C**. Současně se v uvedeném intervalu teplot v závislosti na teplotě sušení snižuje rychlost rozpouštění neexponovaného rezistu ve vývojkách (ověřeno ve vývojce n-amylacetát a **MIBK** / **IPA**, tedy methylisobutylketon a isopropylalkohol).

I při sušení nanesených vrstev rezistu je třeba chránit povrch vrstev před případnou kontaminací prachem. V laboratorních podmínkách pro tento účel dobře poslouží umístění substrátů s nanesenými vrstvami rezistu do skleněných Petriho misek. Po vysušení je tloušťka vrstvy naneseného rezistu vždy menší, než tloušťka téže vrstvy naměřená bezprostředně po depozici odstředivým litím. Kalibrační křivku tloušťka *vs.* frekvence otáček odstředivky je proto nutné stanovovat měřením vysušených vrstev rezistu při stejných podmínkách sušení.

5.1.4. Defekty nanesených vrstev rezistu

Dokonalá tenká vrstva rezistu nanesená na podložce se jeví při pozorování prostým okem jako opticky homogenní a v závislosti na tloušťce vrstvy a indexu lomu rezistu se projevuje jistou interferenční barvou (viz dále). Při pozorování pod optickým mikroskopem v režimu na odraz při zvětšeních **50-100**× je vrstva opticky homogenní a nejsou v ní vidět heterogenní částice. Z uvedeného popisu

---

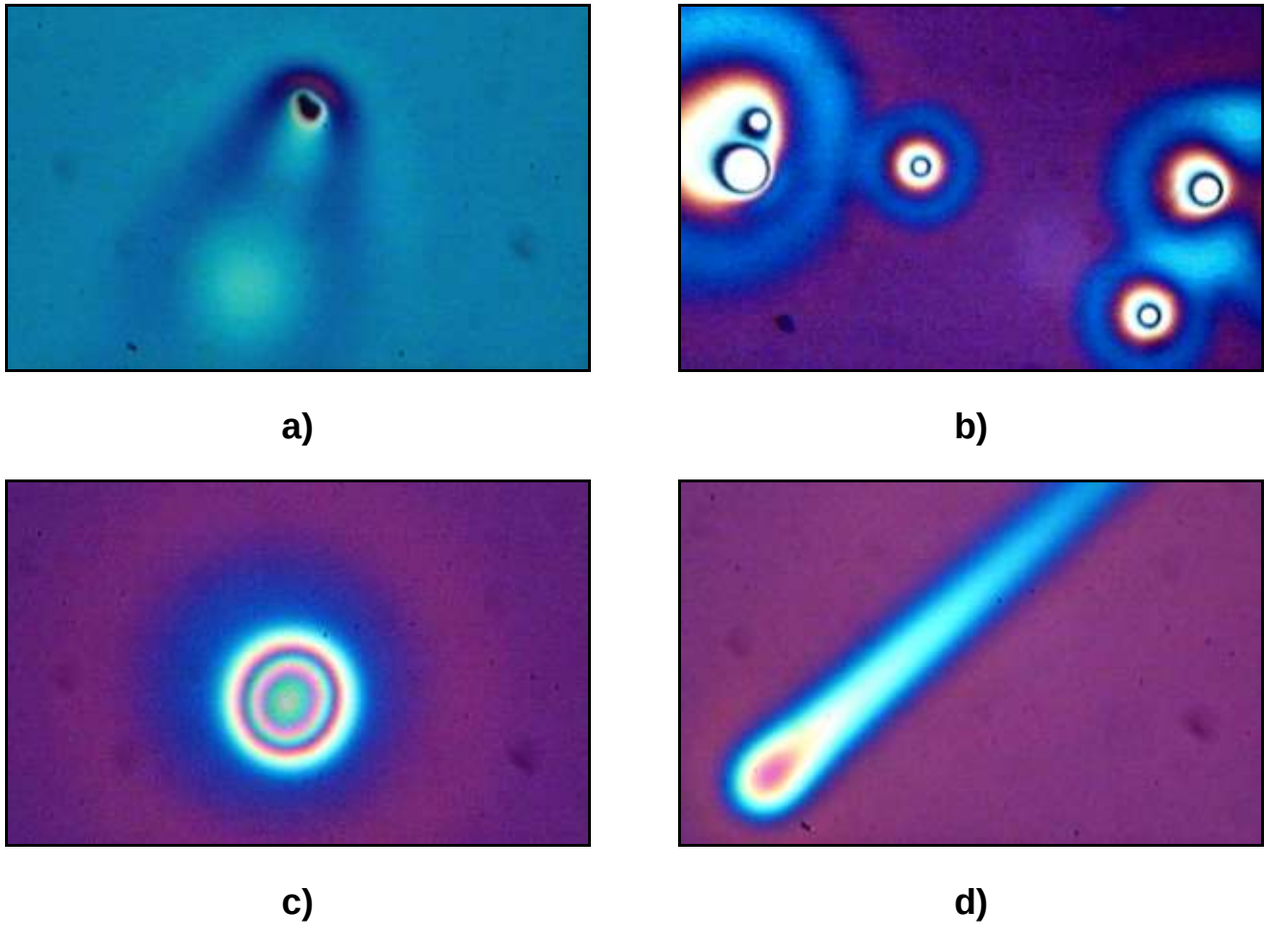
[11] ***BEDNÁŘ, B. a kol.: Polymerní materiály pro elektronovou litografii, Praha 1982. [7]***

dokonalé vrstvy rezistu vyplývají přímo i nepřímo následující defekty, se kterými se v praxi potkáváme.

- Nepokryté části rezistem převážně při okraji podložky. Příčinami mohou být: malá dávka roztoku rezistu při nanášení, nevhodné nastavení podmínek rozvrstvování rezistu před odstřeďováním, špatné adhezní vlastnosti povrchu podložky. Tento defekt se vyskytuje zejména při používání roztoku vysokomolekulárních polymerů (**PMMA**) vyšších koncentrací a dále při ovrstvování neošetřených křemíkových substrátů s vrstvou termického oxidu.
- Po ploše podložky se symetricky kruhově od středu podložky projevují dvě, nebo více oblastí s odlišnou interferenční barvou. Vrstva rezistu není opticky homogenní. Tuto poruchu nalezneme prakticky vždy v rozích čtvercových podložek (skleněné substráty pro fotolitografické masky). Pravděpodobnými příčinami mohou být: rozpouštědlo roztoku rezistu má nevhodné vlastnosti (vysokou vypařovací rychlost), vysoká teplota při procesu ovrstvování, nevhodné proudění vzduchu nad ovrstvovanou podložkou (případ čtvercových podložek). Kruhově pravidelný a mnohačetný výskyt změny interferenční barvy, a tím i tloušťky nanesené vrstvy rezistu je v odborné literatuře popisován jako porucha typu pruhy (*striations*).
- Takzvané komety vykazující odlišné interferenční barvy, oproti vrstvě rezistu v ploše (viz **Obr. 5.4**). Příčinami jsou: znečištěný povrch podložky prachovými částicemi, roztok rezistu je špatně ultrafiltrovaný a obsahuje heterogenní částice, nebo mikrogely.
- Heterogenní (prachové) částice ve vrstvě rezistu viditelné jen pod optickým mikroskopem. Příčinami mohou být: nečisté prostředí při ovrstvování podložek rezistem (velká koncentrace prachových částic), špatně ultrafiltrovaný roztok rezistu, znečištěný povrch podložek prachovými částicemi.
- Kruhově symetrické mikrooblasti nepokryté rezistem, viditelné převážně jen pod optickým mikroskopem. Příčinou jsou s největší pravděpodobností: špatné adhezní vlastnosti povrchu podložky, roztok rezistu obsahuje stopy vody.
- Kruhově symetrické mikrooblasti, někdy protažené v jednom směru do komy, viditelné jen pod mikroskopem a vykazující interferenční barvy odlišné od okolní vrstvy rezistu. Na těchto poruchách lze profilometrem naměřit podstatně větší tloušťku rezistu, než jaká je na ostatní ploše podložky. Příčinou jsou mikrogely v roztoku rezistu, nebo jejich vznik při ovrstvování.

- Při odstřeďování roztoku vznikají tuhá vlákna polymeru (charakteru vaty). Pokud nejsou tato vlákna nějakým způsobem od okraje substrátu bezpečně odstraňována, hrozí značné nebezpečí, že jejich část je zachycena na ovrstvovanou plochu substrátu, která je tím znehodnocena. Příčinou poruchy je velká odpařovací rychlost rozpouštědla (nevhodné rozpouštědlo), a také vysoká koncentrace polymeru ve výchozím roztoku.

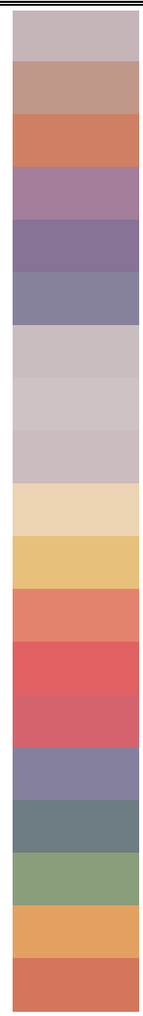
Z hodnoty indexu lomu daného polymerního rezistu můžeme pomocí interferenční barvy nanesené vrstvy odhadnout s docela dobrou přesností tloušťku této vrstvy. Například pro rezist **PMMA** se udává hodnota indexu lomu ***n*** = **1,49**, což je hodnota blízká indexu lomu termickou oxidací připraveného oxidu křemičitého (***n*** = **1,46**).



Obr. 5.4 Mikrofotografie některých poruch ve vrstvě rezistu.
a — heterogenní (prachová) částice; **b —** kruhové poruchy (oblasti nepokryté rezistem); **c —** kruhové poruchy způsobené mikrogelem; **d —** porucha typu kometa. *Zvětšení všech snímků* **50x**, *barvy zvýrazněny interferenčním kontrastem.*

Můžeme tedy pro vrstvy **PMMA** na **Si** substrátech použít pro odhad tloušťky tabulku vypracovanou v bývalé Tesle Rožnov pro SiO_2 na základě publikace[12].

Tabulka 5.I Tloušťky tenkých vrstev SiO_2 podle interferenčních barev

Barva vrstvy	Tloušťka vrstvy [nm]	pozn. 1	pozn. 2
„křemík“	0–27		
Hnědá	27–53		
zlatohnědá do fialova	53–73		
Fialová	73–97		
Fialově modrá	97–100		
Modrá	100–120		
světle modrá	120–130		
bledě modrá	130–150		
„křemík“	150–160		
žlutobílá	160–170		
Žlutá	170–200		
oranžově červená	200–240		
Rudá	240–250		
temně rudá	250–280		
Modrá	280–310		
modrozelená	310–330		
světle zelená	330–370		
oranžově žlutá	370–400		
hnědožlutá	400–440		

Poznámka 1: Sadu těchto barev připravila Jiřina Matějková a v naší laboratoři se používá řadu let jako praktická pomůcka.

Poznámka 2: Tuto alternativní sadu připravil Vladimír Kolařík intuitivní úpravou posloupnosti **RGB** složek.

---

[12] ***VAŠÍČEK, ANTONÍN: Měření a vytváření tenkých vrstev v optice, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1957. [8]***

5.2. Vyvolávání rezistů po expozici

Expozicí, tj. místním ozářením rezistu elektrony, vzniká ve vrstvě rezistu latentní obraz přenášené obrazové informace. Vyvolávacím procesem se tento latentní obraz vyvolá tak, že se vytvoří místa s rezistem a bez rezistu v případě binární litografie, respektive místa s menší a větší tloušťkou vrstvy rezistu v případě reliéfní litografie. Je zřejmé, že v obou výše popsaných případech jde při procesu vyvolávání o rozpouštění makromolekulárních polymerních látek ve vhodném rozpouštědle, které je s ohledem na výsledek procesu nazýváno vývojkou. Rozpouštění makromolekulárních polymerů se liší od rozpouštění nízkomolekulárních látek zejména tím, že rozpouštědlo může pronikat do řetězců makromolekul (parciální solvatace řetězců molekul), aniž by došlo k přechodu plně solvatovaných molekul polymeru do roztoku. Jinými slovy, při procesu rozpouštění probíhá difúze rozpouštědla do polymeru rychleji, než rozpouštění makromolekul polymeru a jejich difúze do rozpouštědla. Difúze do rozpouštědla je navíc ještě zpomalena tím, že rozpuštěné makromolekuly silně zvyšují viskozitu prostředí. Rozpouštění je řízeno nejpomalejším dějem, kterým je právě difúze rozpuštěných makromolekul do rozpouštědla. Celý děj rozpouštění je tak velmi závislý na vnějších podmínkách, kterými jsou jednak teplota a jednak způsob provedení operace rozpouštění (míchání, přísun rozpouštědla k povrchu rezistu apod.) Tyto vnější podmínky významným způsobem ovlivňují pro danou soustavu polymerní rezist - vývojka dobu vyvolávání. Pro ukončení procesu vyvolávání se v některých případech používá, respektive je výrobcem předepsán tzv. *stopper*. Jde o kapalinu, která je s vývojkou mísitelná a ve které je daný polymerní rezist prakticky nerozpustný. Výše popsaná problematika se pochopitelně více týká pozitivních polymerních rezistů.

V praxi jsou používány nejčastěji tři způsoby provedení vyvolávání, a to:

- imersí, tj. ponořením substrátu s rezistem do vývojky;
- sprejováním – zaléváním povrchu rezistu vývojkou (*spray puddle*);
- speciální sprejovací technikou ve speciálních zařízeních (*spray process modes*).

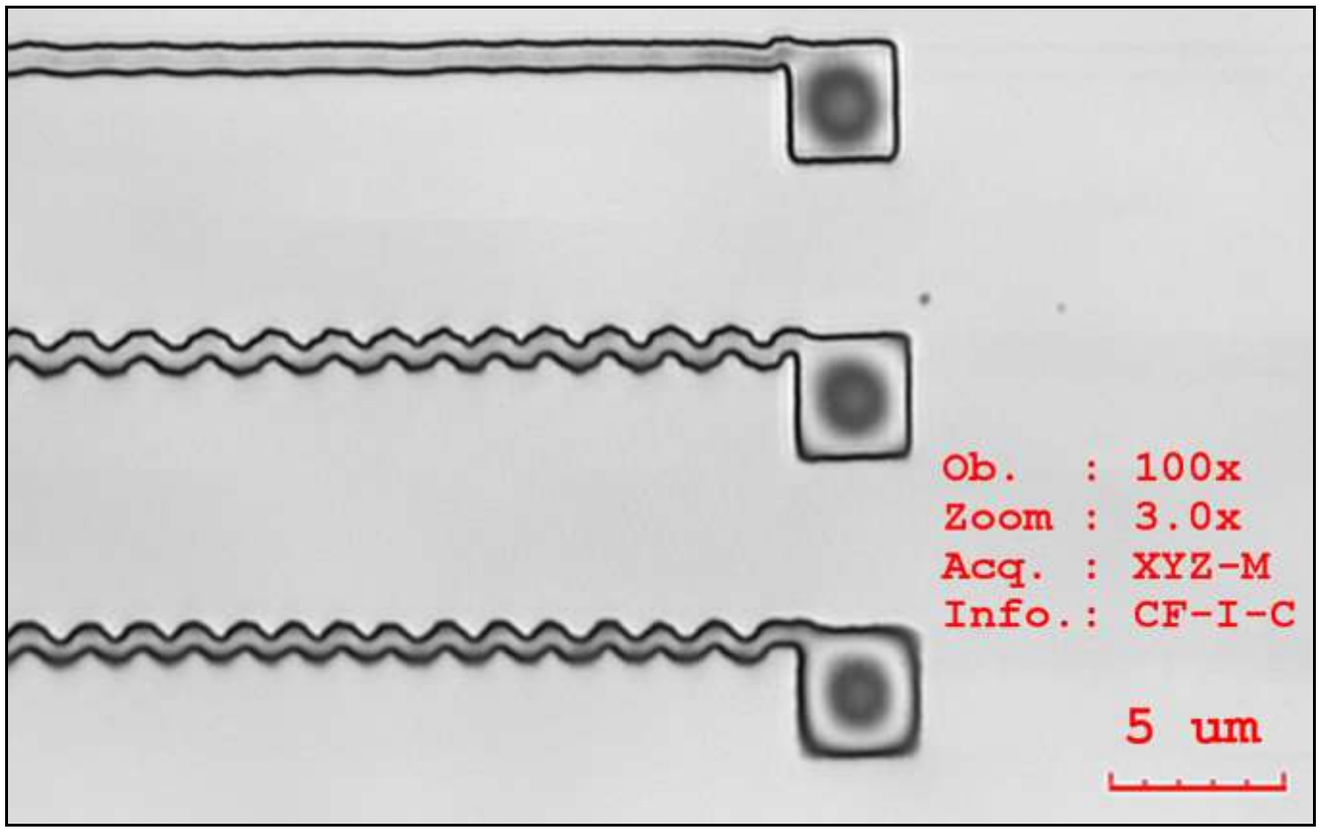
V naší laboratoři používáme modifikovaný způsob vyvolávání imersí. Modifikace spočívá v tom, že substrát je umístěn na odstředivce a na povrch rezistu je nalita vývojka v množství, které se na substrátu udrží povrchovými silami. Vyvolávání probíhá bez rotace (bez míchání) a proces je ukončen odstředěním vývojky. Ultrafiltrace vývojky bezprostředně před jejím použitím je samozřejmostí.

5.2.1. Vyvolávání negativních polymerních rezistů

U negativních polymerních rezistů jde při vyvolávání o rozpuštění neexponovaného polymeru ve vývojce a následné odstranění vzniklého roztoku ze substrátu. Zdálo by se, že k tomu stačí pouze použití dobrého rozpouštědla pro obvykle relativně nízkomolekulární polymer, kterým je rezist tvořen. Problémem při vyvolávání negativních rezistů je bobtnání ozářením zesíťovaného polymeru ve vývojce. Bobtnání rezistu může ve velké míře zhoršit (zvětšit) výsledné rozměry exponovaných mikrostruktur, zhoršit očekávané rozlišení zobrazování v rezistu. Složení vývojky proto musí být voleno s ohledem na nejmenší možné bobtnání ozářením zesíťovaného polymeru při co nejkratší době vyvolávání. Vlastnosti bobtnání souvisí také s chemickým složením polymerního negativního rezistu. Proto u komerčních výrobků jsou s negativními rezisty dodávány i vývojky s popisem rychlosti vyvolávání při použití dodané vývojky. Složení vývojky obvykle výrobci neuvádějí. Rychlosti vyvolávání jsou doporučovány kolem hodnot **10 s** na **100 nm** vrstvy rezistu. Dobou vyvolávání nelze u negativních rezistů zásadním způsobem ovlivnit ani citlivost, ani kontrast rezistu. Ukázka, jakou změnu geometrie exponované struktury může způsobit bobtnání negativního rezistu je na **Obr. 5.5**.

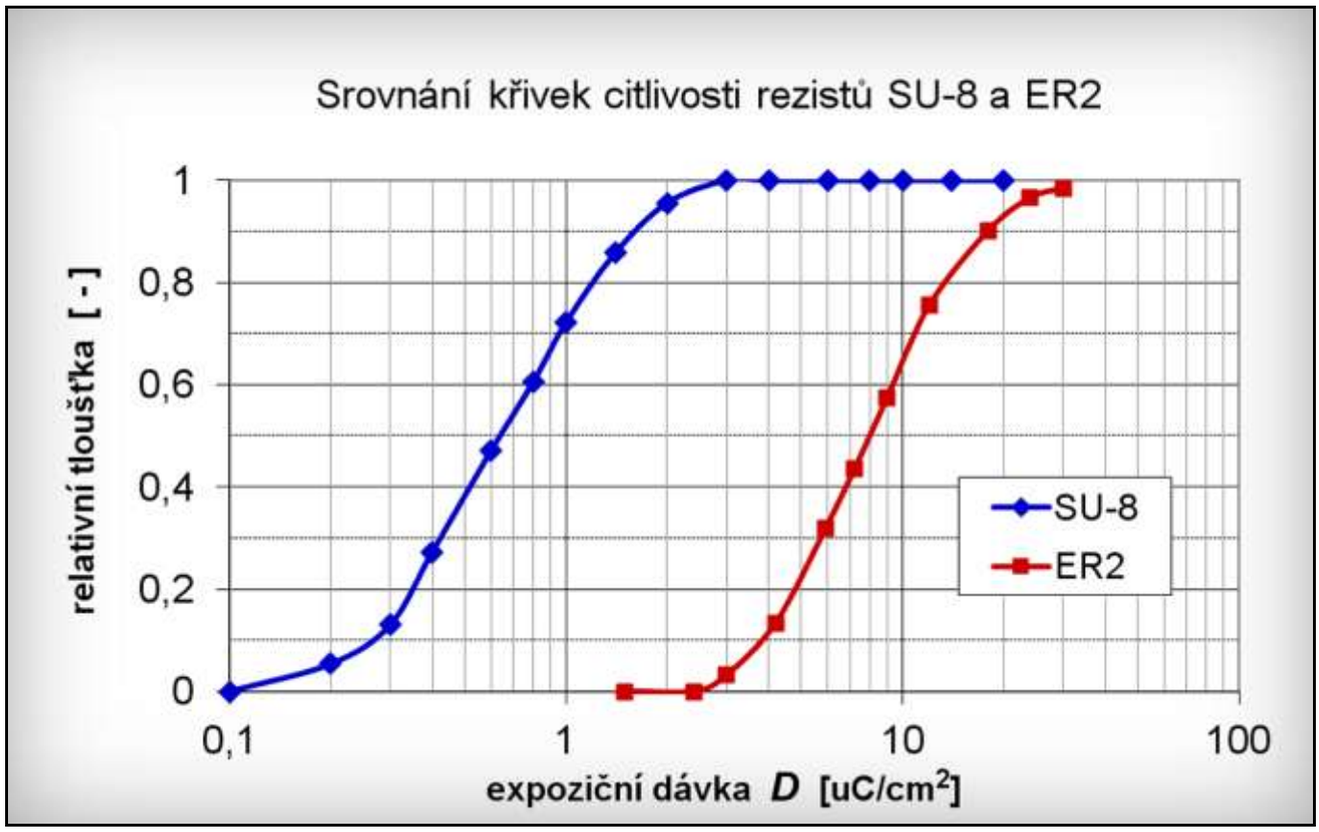
V naší laboratoři používáme negativní elektronové rezisty méně často, oproti rezistům pozitivním. Používáme rezist **ER2** (jde o kopolymer, jehož chemické složení je 4-chlor α-methystyren – glycidylmethakrylát) a nověji také rezist **SU-8 2000** firmy **Microchem** (dále jen **SU-8**). Vývojka pro rezist **ER2** má složení methylethylketon - ethanol v objemovém poměru **5 : 1** (dále jen **MEK / ETA 5 : 1**). Dobře použitelná je i vývojka o složení aceton - ethanol v objemovém poměru taktéž **5 : 1** (dále **Ac / ETA 5 : 1**), která dává stejně dobré výsledky.

Vyvolávání provádíme imersí, substrát s rezistem je umístěn na odstředivce. Doba působení vývojky za normálních podmínek pro vrstvy rezistu kolem **300 nm** je **30 s**. Na závěr vyvolávání je při současném odstřeďování povrch substrátu omýván čerstvou ultrafiltrovanou vývojkou. Pro rezist **SU-8** je předepsána vývojka výrobcem a je dodávána spolu s rezistem. Rezist **SU-8** je vlastně **UV** fotorezistem a patří do skupiny tzv. chemicky zesilujících rezistů (**CAR**, *Chemically Amplified Resists*). Po expozici v litografu je nutné těsně před vyvoláváním provést předepsaný teplotní cyklus, a to zahřátí substrátu s vrstvou rezistu na vyhřáté podložce (*hot plate*) při teplotě **90 °C** po dobu **1 min**. Podmínky vyvolávání tohoto rezistu jsou stejné, jako u rezistu **ER2**.



Obr. 5.5 Ukázka změny geometrie tenkých vodorovných čár vlivem bobtnání negativního rezistu **ER2** ve vývojce.
Vodorovné čáry od čáry dolní směrem k horní byly exponovány jako čáry šířky **300**; **400** a **500 nm**. Vlivem rozptylových jevů je výsledná tloušťka rezistu v čarách **50**; **60** a **110 nm**. Pnutí způsobené nabobtnáním rezistu, a tím zvětšením jeho objemu v dolních čarách, se vyrovná změnou geometrie čar. Snímek je z konfokálního mikroskopu.

Srovnání křivek citlivosti negativního rezistu **ER2** a rezistu **SU-8** pro vrstvy přibližně stejných tloušťek **340 nm**, je uvedeno na **Obr. 5.6**. Rezist **ER2** byl vyvoláván ve vývojce **Ac / ETA 5 : 1** (objemový) po dobu **30 s** při teplotě **23 °C**. Pro vyvolávání rezistu **SU-8** byla použita vývojka dodávaná výrobcem rezistu, doba vyvolávání byla **30 s** při teplotě **23 °C**. Z grafického vyjádření křivek citlivosti na **Obr. 5.6** je zřejmý výrazný rozdíl v citlivosti obou diskutovaných rezistů a jen malý rozdíl v kontrastu. Rezist **SU-8** je více jak **10×** citlivější než rezist **ER2**, kontrast rezistu **ER2** je nevýznamně jen o málo větší, než kontrast rezistu **SU-8**.



Obr. 5.6 Experimentálně stanovené křivky plošné citlivosti negativních rezistů **SU-8** a **ER2** přibližně stejné výchozí tloušťky (**SU-8 345 nm**, **ER2 340 nm**).
Citlivost pro relativní tloušťku **0,7** je pro **SU-8**: **0,95 μC cm^{-2}**, pro **ER2**: **11,5 μC cm^{-2}**, kontrast **SU-8**: γ = **1**, kontrast **ER2** γ = **1,2**.

5.2.2. Vyvolávání pozitivních polymerních rezistů

Na rozdíl od negativních polymerních rezistů jsou praktické litografické vlastnosti klasických pozitivních polymerních rezistů ve značné míře ovlivnitelné volbou a chováním soustavy polymer – vývojka a také podmínkami vyvolávání. Jak již bylo popsáno v teoretické části — odst. **3.1** a rovnice **(3.2)** — je funkce pozitivního polymerního rezistu založena na rozdílné rychlosti rozpouštění ozářeného a neozářeného rezistu. Volbou dávky ozáření, volbou rozpouštědla (tj. vývojky pro daný polymer) a volbou podmínek vyvolávání (zejména doby vyvolávání za jinak stejných podmínek) můžeme v poměrně širokém rozmezí ovlivnit výsledné litografické vlastnosti rezistu, tj. jeho citlivost a kontrast. Výjimkou výše uvedeného jsou pouze tzv. chemicky zesilující rezisty (*chemically amplified resist*), u kterých je rozsah ovlivnění litografických vlastností vývojkou a podmínkami vyvolávání malý.

Příkladem klasického makromolekulárního pozitivního rezistu je **PMMA**, příkladem chemicky zesilujícího rezistu může být rezist **FUJI FEP-171**. Protože používáme převážně **PMMA**, budeme se jím v dalším textu zabývat podrobněji.

Pozitivní rezist **PMMA** je nejužívanějším rezistem v elektronové litografii a díky tomu je pro jeho vyvolávání v odborné i firemní literatuře popsána řada vývojek odlišného složení. Ze zřejmých důvodů nelze od výrobců rezistů očekávat přesné číselné údaje o citlivosti a kontrastu rezistu pro doporučovanou vývojku, jak to dokládá i následující text. Nejužívanějšími vývojkami pro **PMMA** jsou:

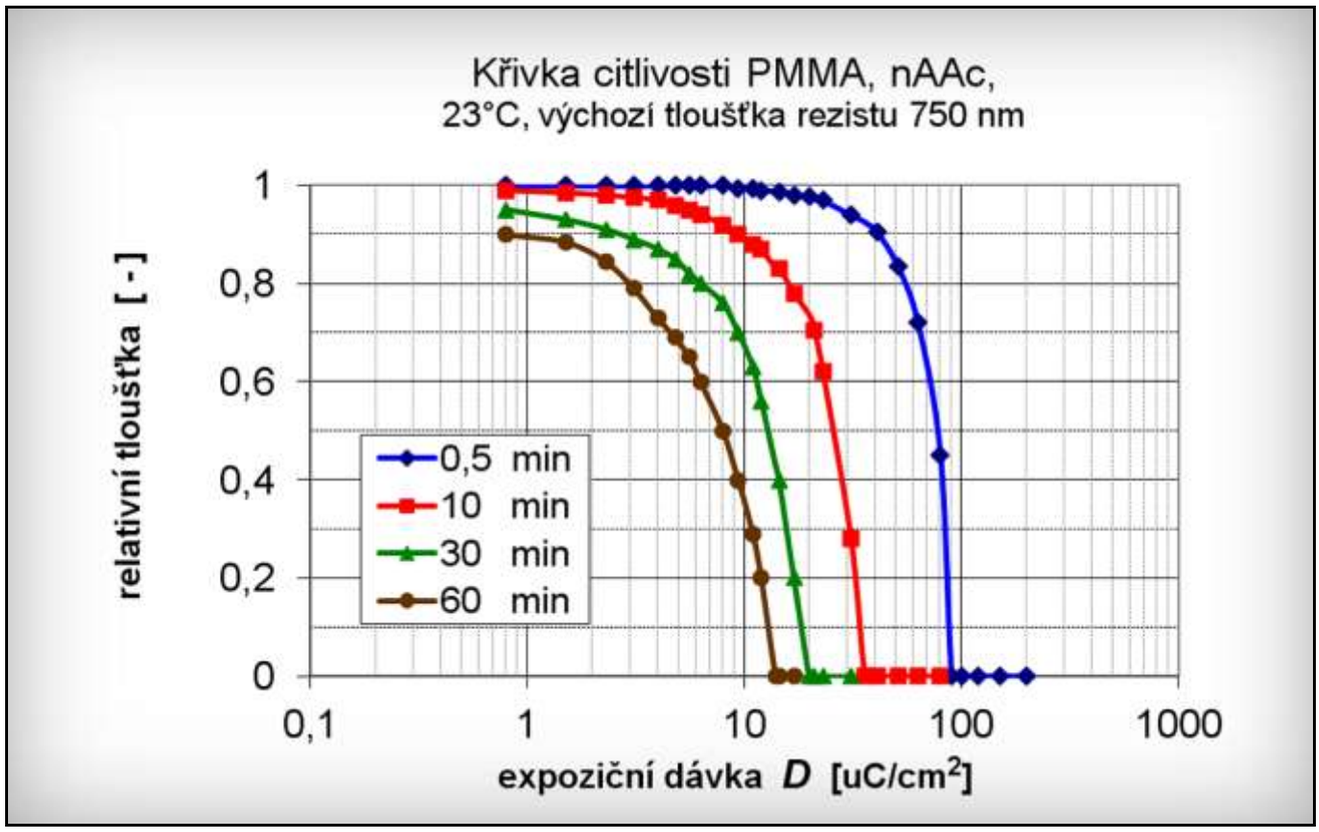
- Methylisobuthylketon (**MIBK**) ve směsi s isopropylalkoholem (**IPA**) v různých poměrech. Kupříkladu výrobce rezistu **NANO™ PMMA** firma **Microchem**[13] doporučuje pro tento rezist o molární hmotnosti **950 000 g/mol** vývojky na bázi **MIBK** o následujícím složení a popisu vlastností:
- **MIBK** — nízké rozlišení, velká citlivost
  (zřejmě **50 μC/cm^2** pro **20-50 keV**);
- **1 : 1 MIBK : IPA** — vysoké rozlišení, velká citlivost;
- **1 : 2 MIBK : IPA** — vyšší rozlišení, střední citlivost;
- **1 : 3 MIBK : IPA** — velmi vysoké rozlišení, nízká citlivost
  (zřejmě **350 μC/cm^2** pro **50 keV** – podle jiného pramene[14]).
- **IPA : H_2O** v poměru **93 : 7** — velmi vysoké rozlišení, nízká citlivost, velmi vysoký kontrast; podle dále citovaného zdroje je citlivost **200 μC/cm^2** pro již uvedený rezist **NANO 950k PMMA**.

V odborné literatuře jsou dále uváděny i další vývojky pro **PMMA**, např.:

- Para Xylen (**pXy**) a také jenom **Xylen** (směs orto, meta a para Xylenů) – udává se nízká citlivost a vysoký kontrast, na rozdíl od vývojky **IPA : H_2O** jsou zapotřebí delší doby vyvolávání;
- Methyl-ethyl keton (**MEK**) ve směsi s **IPA** a dokonce i s **MIBK**;
- N-Amyl-acetát (**nAAc**).

---

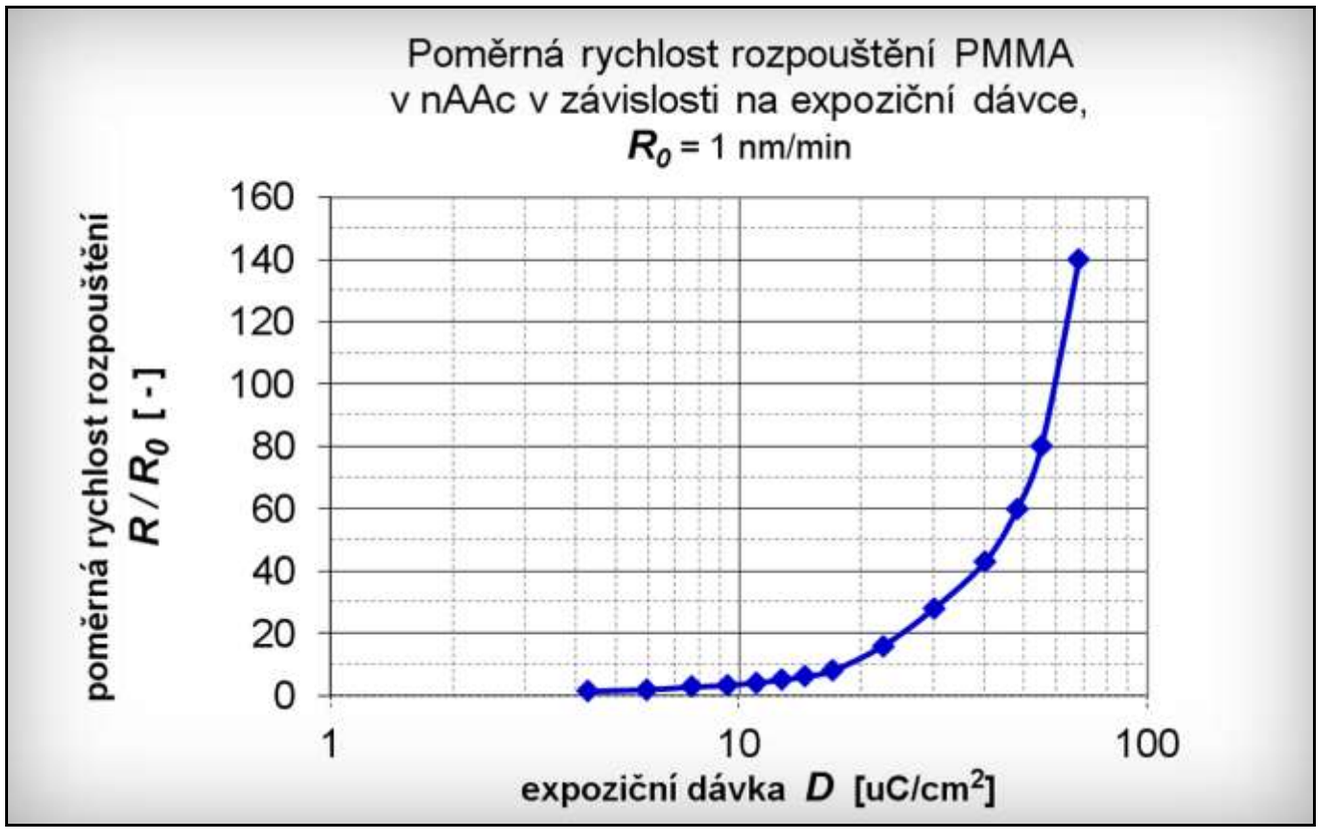
[13] ***http://www.microchem.com/Products.htm,*** *dostupné on-line 27. 2. 2012.*
[14] ***RAI – CHOUDHURY, 1997, cit. vyd., Section 2.7 Resists [2]***



Obr. 5.7 Křivky plošné citlivosti **PMMA** pro různé doby vyvolávání ve vývojce **nAAc**.

Vliv doby vyvolávání na výslednou citlivost a na kontrast rezistu **PMMA** lze dokladovat obrázkem (**Obr. 5.7**), kde jsou uvedeny klasické křivky plošné citlivosti **PMMA** pro různé doby vyvolávání ve vývojce **nAAc** (experimentální data Svatopluk Kokrhel). S prodlužující se dobou vyvolávání se zvětšuje citlivost rezistu, ale klesá jeho kontrast. Současně se s prodlužující dobou vyvolávání zmenšuje tloušťka původní vrstvy rezistu.

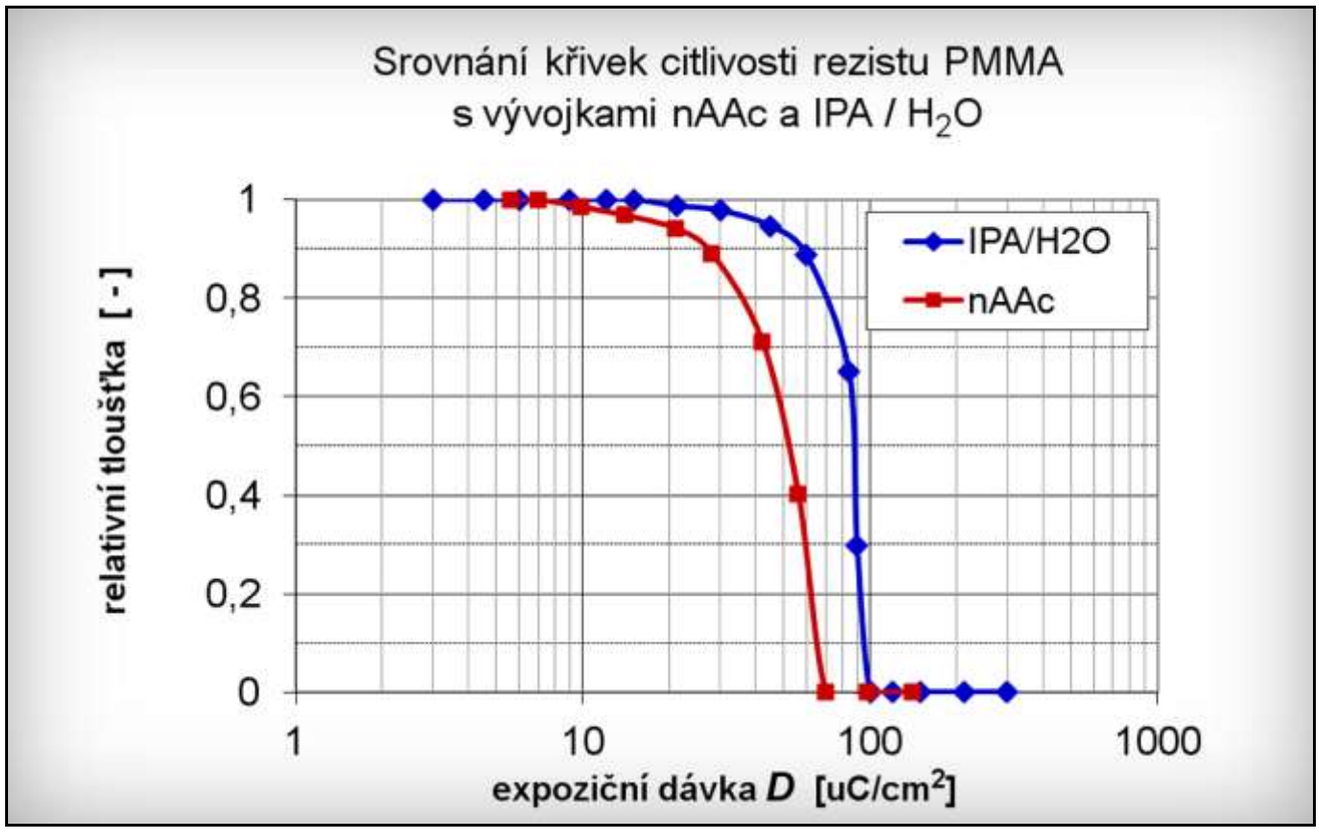
Z experimentálních dat zanesených do grafu na **Obr. 5.7** lze odvodit i rychlost rozpouštění vrstvy neozářeného rezistu jako úbytek tloušťky vrstvy rezistu za časovou jednotku. S použitím hodnoty pro působení vývojky po dobu **60 minut** při diskutovaném experimentu byla rychlost rozpouštění vrstvy rezistu **PMMA** ve vývojce **nAAc 1,25 nm/min**. Pro binární litografii (vyvolání celé tloušťky vrstvy rezistu) je velmi užitečné stanovit si pro dané pracovní parametry litografického procesu (tloušťka rezistu, vývojka a parametry vyvolávání) závislost relativní rychlosti rozpouštění jako poměr R / R_0 na logaritmu dávky ozáření. Veličina R_0 je rychlost rozpouštění neozářeného rezistu, hodnoty R získáme z dat pro stanovení



Obr. 5.8 Graf závislosti poměrné rychlosti rozpouštění na dávce ozáření pro rezist **PMMA**, tloušťka vrstvy **280 nm**, vývojka **nAAc**, teplota **23 °C**.

křivky citlivosti. Příklad takto získané pracovní křivky relativní rychlosti rozpouštění na dávce ozáření je uveden na **Obr. 5.8**. Rozpouštění rezistu při vyvolávání je děj izotropní. Ze závislosti relativní rychlosti rozpouštění na dávce ozáření snadno odvodíme změnu tloušťky rezistu, změnu rozměru detailů rezistové masky i výsledný tvar reliéfu pro zvolenou dobu vyvolávání, respektive zvolenou hodnotu poměru R / R_0. Velmi dobré litografické výsledky můžeme očekávat pro číselné hodnoty $R / R_0 > 50$.

Z křivky na **Obr. 5.8** můžeme také usuzovat na kontrast rezistu ve zvoleném pracovním bodě. Číselnou hodnotu kontrastu stanovíme ze směrnice tečny křivky v daném pracovním bodě vztažené k poměru $R / R_0 = 100$ (obdoba rovnice **(3.5)** v odstavci **3.3**). Je zřejmé, že se snižujícím se poměrem R / R_0 takto vyjádřený kontrast rezistu výrazně klesá. Pro poměr $R / R_0 = 80$ je v diskutovaném případě podle křivky na **Obr. 5.8** kontrast rezistu $\gamma = 4{,}5$, pro poměr $R / R_0 = 40$ je kontrast rezistu již jen $\gamma = 1{,}0$.



Obr. 5.9 Srovnání křivek citlivosti rezistu **PMMA** vyvolávaného dvěma vývojkami odlišného složení.

Výchozí vrstvy rezistů byly přibližně stejné (**315 nm** pro vývojku **IPA / H_2O** a **340 nm** pro vývojku **nAAc**), doba vyvolávání v obou případech **1 minuta**, teplota vývojky **23 °C**.

Vliv složení vývojky na výslednou citlivost a kontrast rezistu **PMMA** je ukázán na obrázku **Obr. 5.9**. Jde o srovnání křivek citlivosti **PMMA** pro vývojku n-amylacetát a vývojku isopropylalkohol **/ H_2O** v poměru objemů **93 : 7**. Tloušťky exponovaných vrstev **PMMA** byly v obou zkoumaných případech přibližně stejné (**315 nm** a **340 nm**), způsob vyvolávání imersí i doba vyvolávání **1 minuta** a teplota vývojek **23 °C** byly pro oba případy shodné. Při použití vývojky **nAAc** má rezist **PMMA** citlivost **70 μC/cm^2** a kontrast γ = **4,0**. S vývojkou **IPA / H_2O** má stejný rezist **PMMA** citlivost **100 μC/cm^2** a velmi vysoký kontrast γ = **6,5.**

5.3. Vytvrzování rezistů po vyvolávání

Po vyvolání expozice v rezistu je ve většině případů žádoucí provést další teplotní cyklus, tzv. vytvrzování rezistu (*postbake*, též *hardbake*). Tento technologický krok probíhá buď v horkovzdušné sušárně, nebo způsobem na vyhřáté podložce. Účelem tohoto teplotního procesu je odstranění stop vývojky z povrchu a případně i objemu vrstvy rezistu. Teplota a doba vytvrzování jsou pro dané rezisty doporučovány výrobcem. Pro pozitivní organické polymerní rezisty obecně platí, že teplota tohoto procesu by neměla výrazně překročit teplotu skelného přechodu T_g polymeru. Teplota vytvrzování je tedy obecně vždy nižší, než teplota sušení rezistové vrstvy nanesené na podložce. Například pro rezist **PMMA** je některými výrobci doporučována teplota vytvrzování v rozmezí **90-100 °C** podle použitého způsobu vyhřátí podložky s rezistem. Teploty vyšší než doporučené (podle T_g polymeru) způsobují změny geometrie detailů vytvořených vyvoláváním v rezistu i změny vytvořeného reliéfu v rezistu. Projevuje se to zejména v případě binární litografie a při větších tloušťkách vrstev rezistu (**500 nm** a větších). V naší laboratoři máme zkušenost, že rezist **PMMA** lze vytvrzovat i při teplotě **120 °C** bez nežádoucího vlivu na rozměry vyvoláváním vytvořených mikrostruktur.

U negativních polymerních rezistů není striktním pravidlem, aby teplota vytvrzování byla nižší než T_g výchozího polymeru. Je to dáno tím, že funkce polymerních negativních rezistů je založena na síťovacím procesu vlivem ozáření elektrony při expozici. Vývojkou vyvolaná rezistová maska je tvořena zesíťovaným polymerem, který má odlišné vlastnosti od vlastností polymeru výchozího. Teplota vytvrzování doporučená výrobcem tak může být vyšší, než teplota sušení vrstvy výchozího polymeru po nanášení na podložku. Například pro rezist **SU-8** doporučuje výrobce teplotu vytvrzování **150 °C**, zatím co pro teplotu sušení nanesených vrstev udává teplotu jen **90 °C**. Pokud u negativního rezistu nezískáme údaj o teplotě vytvrzování, neuděláme chybu, když vytvrzování provedeme při stejné teplotě, jako byla teplota sušení nanesené vrstvy tohoto rezistu.

Proces vytvrzování rezistu je velmi potřebným technologickým krokem v případě binární litografie, protože výrazně zlepšuje adhezi rezistové masky k podložce. To se pak příznivě projevuje zejména při chemických (*„mokrých“*) procesech leptání přes rezistovou masku, při kterých je žádoucí zabránit laterálnímu podleptání leptané funkční vrstvy přes rezistovou masku.

5.4. Plazmochemické opracování rezistové masky

Většina elektronových polymerních rezistů je tvořena čistými organickými polymery. Vrstvy těchto rezistů je proto možné opracovávat technikou **RIE** (*Reactive Ion Etching*), při které je reaktivním plynem kyslík. Reaktivní ionty jsou při technice **RIE** generovány **vf** plazmatem za sníženého tlaku plynu v reaktoru. V případě použití kyslíku dochází v reaktoru při interakci kyslíkového plazmatu s organickými polymery k oxidaci těchto polymerů na jejich povrchu za vzniku plynných zplodin této chemické reakce. Rychlost chemické reakce je možné řídit nastavením podmínek procesu v daném reaktoru, kterými jsou celkový tlak plynů v reaktoru, **vf** výkon buzení plazmatu a případně i koncentrace kyslíku v plynné směsi s inertním plynem. Praktickým a měřitelným výsledkem procesu je úbytek tloušťky vrstvy zpracovávaného rezistu vztažený na dobu působení plazmatu (dobu leptání). Podle typu zařízení pro **RIE** může mít účinek leptání buď charakter převážně izotropní, nebo i cíleně anizotropní (převažuje směr leptání kolmo k povrchu leptané podložky). U zařízení s převážně izotropním charakterem leptání je obvykle rychlost leptání závislá na celkové době působení plazmatu při leptání (na době leptání), a to z důvodů zvyšování teploty leptané podložky s dobou leptání.

Plazmochemické opracování rezistové masky je velmi žádoucí v případě klasické binární litografie, při které rezistová maska slouží pro geometricky cílené leptání materiálu (tenké vrstvy daného materiálu) pod rezistovou maskou, a to jen v místech, kde byly v rezistu vytvořeny otvory. Úspěšnost a také reprodukovatelnost výsledků leptání závisí především na dokonalém „otevření“ všech otvorů vytvořených v rezistu procesem vyvolávání. Proto se **RIE** proces pro dotvoření rezistové masky také někdy pojmenovává jako plazmatické dovyvolávání.

U rezistové masky tvořené pozitivním rezistem zajistíme krátkodobým oleptáním této masky v kyslíkovém plazmatu odstranění případných zbytků rezistu v otvorech masky, které mohly vzniknout například zaschnutím nedokonale odstraněné vývojky z otvorů v rezistové masce při procesu vyvolávání rezistu. Obvykle stačí odleptat plazmaticky z rezistové masky vrstvu tloušťky jen **(10 - 15) nm**, aby bylo zajištěno dokonalé očištění všech otvorů v rezistové masce od zbytků rezistu. Pokud by i tak malý výše uvedený úbytek tloušťky vrstvy rezistu ohrožoval požadovanou rozměrovou přesnost rezistové masky (možná laterální změna rozměrů

otvorů), potom je nutné použít pro **RIE** proces zařízení s anizotropním účinkem leptání. Relativně snadné je plazmochemické opracování u rezistových masek tvořených rezisty **PMMA**, které nevykazují velkou odolnost vůči plazmatickému leptání v kyslíku.

Také pro rezistové masky tvořené negativním rezistem je využití plazmochemického opracování vhodné a výhodné. Výchozí nízkomolekulární polymery negativních rezistů jsou ve vývojce při vyvolávání velmi dobře rozpustné a případný zůstatek velmi tenké vrstvy těchto polymerů na neexponovaných místech podložky je snadno v kyslíkovém plazmatu odstranitelný, prakticky bez vlivu na rozměry a geometrii vytvořené rezistové masky. U negativních rezistů s nízkou odolností vůči plazmochemickému leptání v kyslíku (příkladem je námi používaný negativní rezist **ER2**) může být proces plazmochemického opracování rezistové masky využit i k úpravě profilu 3D reliéfu tvořeného rezistem. Mohou tak být v menší míře korigovány jednak důsledky vlivu bobtnání negativních rezistů, jednak i důsledky projevu proximity efektu. V tomto případě jde doslovně o plazmochemické dovyvolání rezistové masky. Výslednou změnu tloušťky rezistu po tomto procesu je třeba zakalkulovat do přípravy výchozí vrstvy rezistu na zpracovávané podložce.

5.5. Odstraňování rezistů z podložek

Po provedeném přenosu obrazových informací leptáním přes rezistovou masku do dané vrstvy na podložce je ve většině případů nezbytné odstranit z povrchu podložky použitou rezistovou masku. Tento technologický krok je též nazýván *stripování* rezistu (z anglického *stripping* – *obnažování, odstraňování*). Způsob provedení tohoto technologického kroku je závislý nejen na vlastnostech použitého rezistu, ale také na vlastnostech podložky a litografií opracovávaných vrstev na podložce. Použitý postup a použitá chemická činidla nesmí nijak narušit podložku ani materiál vrstvy na podložce. Obecně platí, že problematičtější je odstraňování vrstev negativních rezistů, než vrstev rezistů pozitivních. Pro odstraňování rezistů z podložek se používají následující způsoby:

- rozpouštěním rezistu ve vhodném organickém rozpouštědle, ve kterém je rezist velmi dobře rozpustný;
- reaktivním iontovým leptáním (plazmochemickým spalováním) v kyslíkovém plazmatu;

- degradací (spalováním) na vzduchu, nebo v kyslíku za zvýšené teploty;
- rozkladem a oxidací v anorganických silných oxidačních činidlech.

Většina výrobců elektronových rezistů i fotorezistů nabízí a dodává k těmto rezistům také chemikálie pro odstraňování těchto rezistů z podložek rozpouštěním a to pod anglickým názvem *Stripper*. Využití *stripperů* je vhodné a většinou i nezbytné u negativních polymerních rezistů. Vyplývá to z podstaty chování negativních rezistů při litografickém procesu, tj. vytváření zesíťovaného nerozpustného gelu s velkou molární hmotností. U pozitivních polymerních rezistů je možné použít kromě komerčních *stripperů* vhodná organická rozpouštědla podle chemické povahy daného rezistu. Výběr může být někdy i docela široký a vhodná rozpouštědla pro daný polymerní rezist jsou doporučována také výrobci rezistů. Kupříkladu pro rezist **PMMA** jsou velmi dobrými rozpouštědly aceton a chloroform.

Při odstraňování rezistů rozpouštěním ve *stripperu*, respektive ve zvoleném organickém rozpouštědle postupujeme tak, že podložku s rezistem umístíme do vhodného držáku a pak ji ponoříme do nádobky s rozpouštědlem. Doba rozpouštění za laboratorní teploty závisí na povaze rozpouštědla (*stripperu*) a na tloušťce vrstvy rezistu na podložce. Z toho důvodu je nutné si optimální dobu rozpouštění případ od případu otestovat. Po vyjmutí podložky z rozpouštědla omyjeme vždy povrch podložky čistým rozpouštědlem (*stripperem*) a zbytky rozpouštědla z povrchu podložky odstraníme ofouknutím proudem bezprašného plynu (dusík z tlakové láhve, nízkotlaký ultrafiltrovaný vzduch). Uvedený postup je nutné provádět v dobře odsávané digestoři. V naší laboratoři provádíme odstraňování rezistů z podložek podobným způsobem, jako vyvolávání rezistů, tj. s použitím odstředivky. Podložku s rezistem umístíme vakuovým přisátím na odstředivku. Na povrch s rezistem nalijeme relativně malé množství rozpouštědla (*stripperu*), které se na podložce ještě udrží povrchovými silami. Po uplynutí odzkoušené doby rozpouštění spustíme odstřeďování při malých otáčkách odstředivky (cca **500 min^{-1}**) a současně oplachujeme povrch podložky čistým rozpouštědlem. Následně zvýšíme otáčky odstředivky (na cca **3 000 min^{-1}**) a použité čisté rozpouštědlo z povrchu podložky odstředíme v případě potřeby při současném ofukování povrchu bezprašným dusíkem. Spotřeba rozpouštědel je při tomto postupu malá. V průmyslové praxi se pro odstraňování rezistů rozpouštěním v rozpouštědlech používají obdobná zařízení, jako pro vyvolávání rezistů po expozici (viz odst. **5.2**).

Odstraňování vrstvy rezistu z podložky plazmochemickým spalováním v kyslíkovém plazmatu je způsob ekologicky i ekonomicky velmi šetrný. U většiny v současnosti používaných pozitivních polymerních rezistů je tento způsob bezproblémově použitelný. Doba působení kyslíkového plazmatu potřebná k dokonalému odstranění vrstvy dané tloušťky konkrétního polymerního rezistu závisí na typu zařízení pro **RIE** a jeho použitelném **vf** výkonu při procesu leptání. Je potřeba připomenout, že rychlost leptání, vyjádřená úbytkem tloušťky rezistu za jednotku času (obvyklá jednotka je **[nm/min]**) je většinou závislá na celkové době leptání. Je to způsobeno nárůstem teploty leptané podložky v průběhu procesu leptání. Při předem otestovaném a správně nastaveném režimu leptání nehrozí poškození materiálu podložky (případně materiálu tenké vrstvy na podložce) poleptáním, nebo oxidací. Jistá opatrnost je nutná v případě odstraňování rezistu tímto způsobem z povrchu podložky tvořeného kupříkladu vrstvou wolframu nebo mědi. Problematické může být použití **RIE** leptání v kyslíkovém plazmatu u polymerních rezistů, které byly připraveny tak, aby vykazovaly velkou odolnost proti plazmatickému leptání. Obzvláště odolné proti plazmatickému leptání jsou některé negativní rezisty. Příkladem je rezist **SU-8**. U rezistů podobného typu je pak zapotřebí se řídit pokyny a doporučeními výrobce.

Obecně je známo, že pro daný organický polymer existuje teplota, při které se tento polymer začne rozkládat (o této vlastnosti organických polymerů jsme se zmínili již v odstavci **5.1.2**). Tato teplota termické degradace polymerů T_c se určuje např. pomocí termo–gravimetrické analýzy, při které se zjišťuje úbytek hmotnosti polymeru v definované atmosféře v závislosti na teplotě. Při působení teploty nad hodnotu T_c se daný polymer rozkládá za vzniku plynných produktů (převážně oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodní páry). Kupříkladu pozitivní rezist **PMMA** má hodnotu $T_c \cong$ **250 °C** (viz odst. **5.1.2**). Této vlastnosti organických polymerů je možné využít pro odstraňování všech typů polymerních rezistů z podložek a to při nepříliš vysokých teplotách pod **500 °C**. Optimálním zařízením pro provedení tohoto procesu je trubková pícka, ve které je zasunut reaktor (trubice) z křemenného skla. Do reaktoru se vkládají na vhodném přípravku zpracovávané podložky a proces *„spalování“* se pak provádí buď jen za přístupu vzduchu do reaktoru, nebo i v malém průtoku kyslíku. Pro termickou degradaci polymerních rezistů je možné využít i zařízení na vytvrzování nanesených vrstev rezistů způsobem na vyhřáté podložce (*hot plate*), pokud je možné na těchto zařízeních nastavit potřebnou

teplotu: **400-500 °C**. V naší laboratoři jsme odzkoušeli využití zařízení s vyhřívanou podložkou pro stripování vrstev rezistů **PMMA** a **ER2** na křemíkových podložkách s velmi dobrým výsledkem. Vrstva rezistu **PMMA** tloušťky **300 nm** byla beze zbytku odstraněna při teplotě **450 °C** za **8 minut**, vrstva zesíťovaného (exponovaného a vyvolaného) rezistu **ER2** tloušťky **900 nm** byla odstraněna při teplotě **400 °C** za **4 minuty**.

Způsob odstraňování rezistů z podložek termickou degradací není vhodný v případech, kdy by teplotní proces mohl poškodit chemicky (oxidace, reakce mezi materiálem podložky a materiály vrstev na podložce) nebo fyzikálně (pnutí, vznik eutektik) funkční a litografickým procesem opracované vrstvy na podložce, respektive samotnou podložku. Pro případ křemíkových podložek připomínáme eutektické slitiny s poměrně nízkými body tání **Si–Au 370 °C**[15] a **Al–Si 577 °C**[16].

Organické polymery a obecně i jiné organické látky lze rozložit oxidací mokrou cestou v kapalných silných anorganických oxidačních činidlech. Nejužívanějším mediem pro tento případ je směs koncentrované kyseliny sírové (**H_2SO_4 96 hm. %**) s peroxidem vodíku (**H_2O_2 30 hm. %**) v poměru objemů uvedených chemikálií **3 : 1**, **4 : 1** a **7 : 1**. V anglicky psané odborné literatuře se pro tuto kapalnou směs používá název *piranha solution*, nebo též *piranha etch*[17]. Při smísení koncentrované kyseliny sírové s vodným roztokem peroxidu vodíku proběhne exotermická reakce a vyvinuté teplo ohřeje vzniklou lázeň na teplotu až **120 °C**. Lázeň má velmi silné oxidační vlastnosti vlivem zřejmě i vzniku a přítomnosti kyseliny peroxosírové (**H_2SO_5**), která je velmi silným oxidačním činidlem. Oxidační účinek lázně je navíc zesilován vysokou teplotou lázně. Reakce lázně s organickými látkami je velmi bouřlivá. Organické látky jsou v lázni dehydrovány a následně oxidovány až na oxid uhličitý. Pro naprosto dokonalé odstranění rezistu z podložky stačí působení lázně po dobu jen několika minut. Při přípravě lázně i při jejím používání je nezbytné pracovat v digestoři s kvalitním odtahem a používat osobní ochranné pomůcky (gumové rukavice a obličejový ochranný štítek jsou nezbytné). Při pří-

---

[15] ***http://timms.uni-tuebingen.de/List/List01.aspx?clist=13689$856,*** *dostupné on-line 27. 2. 2012.*

[16] ***http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_slevarenstvi/teorie.htm,*** *dostupné on-line 27. 2. 2012.*

[17] ***http://en.wikipedia.org/wiki/Piranha_solution [9],*** *dostupné on-line 27. 2. 2012.*

pravě lázně postupujeme tak, že do nádoby, ve které budeme s lázní pracovat, nalijeme nejprve odměřené množství peroxidu vodíku, a pak teprve odměřené množství kyseliny sírové**!!** Při použití této lázně pro odstraňování rezistů musíme zvážit případné nežádoucí reakce lázně s podložkou, nebo s funkčními a litograficky opracovanými vrstvami na podložce. Popisovaná lázeň byla původně vyvinuta pro čištění křemíkových podložek, skleněných podložek a podložek netečných vůči silně kyselému prostředí, respektive vůči kyselině sírové. Při čištění podložek je silně kyselé prostředí lázně výhodné a to proto, že lázeň reaguje s oxidy mnoha kovů, a také na příklad s uhličitany a zbavuje tak povrch podložek nečistot tohoto typu.

V naší laboratoři používáme lázeň **H_2SO_4 : H_2O_2** s poměrem **4 : 1**. Podložku s rezistem umísťujeme do teflonového držáku, který usnadňuje vyjmutí podložky z lázně a její následné omytí čistou vodou proudem ze střičky a ofouknutí zbytků vody dusíkem. Experimentálně máme ověřeno použití této lázně pro odstraňování všech námi používaných rezistů (**PMMA**, **ER2**, **FEP-171**, **SU-8**) na čistých křemíkových podložkách i křemíkových podložkách s vrstvami oxidu křemičitého, nitridu křemičitého, ale také hliníku a zlata. Lázeň je taktéž dobře použitelná pro odstraňování rezistů při přípravě fotolitografických šablon, tj. odstraňování rezistů na skleněných podložkách s vrstvou chrómu.

5.6. Čištění podložek

Procesy popsané v předchozím odstavci **5.5** jsou potenciálně také možnými postupy i pro čištění podložek před jejich použitím. Nejčastějším znečištěním podložek bývá povrchové znečištění jejich leštěné funkční strany nečistotami organického i anorganického původu, převážně ve formě prachových částic ulpělých na povrchu. Odstranění prachových částic z leštěného povrchu většiny používaných podložek není snadné. Jen prosté omývání povrchu kupříkladu organickými rozpouštědly nebo vodou nevede k úspěchu a to většinou i při mytí podložek v těchto lázních v ultrazvuku. Neúspěšné bývá i ofukování povrchu podložek silným proudem bezprašného plynu. Působením plazmatu kyslíku se zbavíme jen organických složek nečistot, nikoliv nečistot anorganického původu. Nejúčinnějším postupem je tak postup s využitím lázně z kyseliny sírové a peroxidu vodíku (*piranha solution*), pokud to materiál podložky dovoluje.

Pro křemíkové podložky je vhodný i postup vyvinutý pro polovodičovou technologii již v sedmdesátých letech minulého století. Jde o tzv. **RCA** čištění křemíkových podložek ve třech krocích a také třech různých lázních[18]. Prvním krokem je působení lázně připravené z hydroxidu amonného, peroxidu vodíku a vody v objemových poměrech **1 : 1 : 5**. Lázeň má být vyhřátá na **75-80 °C** a doba působení má být cca **10 minut**. Druhým krokem je opláchnutí podložek ve zředěné kyselině fluorovodíkové (**1** díl kyseliny fluorovodíkové na **50** objemových dílů deionisované vody). Tato lázeň má rozpustit velmi tenkou vrstvu nativního, respektive v první lázni vytvořeného oxidu křemičitého. Třetím krokem je působení lázně připravené z kyseliny solné, peroxidu vodíku a deionisované vody v objemových poměrech **1 : 1 : 6**. Lázeň má být vyhřátá taktéž na teplotu **75-80 °C**. Účelem této lázně je odstranit z povrchu křemíkových podložek případné nečistoty tvořené kovy, respektive jejich ionty. Je zřejmé, že tento třetí krok je specificky potřebný jen pro použití křemíkových podložek pro klasickou technologii polovodičů.

V naší laboratoři používáme pro křemíkové podložky a také podložky skleněné poněkud šetrnější způsob odstranění prachových částic z funkčního povrchu podložek. Znečištěný povrch podložek nejprve myjeme v deionisované vodě se saponátem a při tom na povrch podložky působíme mírně mechanicky molitanovým štětečkem. Omývaná podložka je při tom upnuta v odstředivce. Po mechanickém omytí celého povrchu podložky vodu se saponátem odstřeďujeme při současném omývání povrchu proudem čisté deionisované vody ze střičky. Zvýšením otáček odstředivky a současným ofukováním čistým bezprašným plynem odstraníme z povrchu podložky zbytky vody. Takto očištěné podložky následně dočišťujeme v **RIE** zařízení působením plazmatu kyslíku po dobu nejméně **10 min**. Popsaný postup je použitelný i pro křemíkové podložky s funkční vrstvou oxidu křemičitého i nitridu křemičitého. Na závěr problematiky čištění podložek je potřeba připomenout, že mokré procesy čištění skleněných a křemíkových podložek způsobují hydrofilizaci jejich povrchu (viz odstavec **5.1.1**).

---

[18] ***http://en.wikipedia.org/wiki/RCA_clean [10],*** *dostupné on-line 27. 2. 2012.*

6. Závěr a poděkování

V předchozím textu této publikace byla popsána a rozebrána i z teoretického hlediska problematika týkající se jen jedné části elektronové litografie, a to problematika rezistového procesu při elektronové litografii. Rezistovým procesem ovšem praktické využití elektronové litografie ve velké většině případů nekončí. Následné techniky přenosu obrazových informací z vytvořené rezistové masky do funkčních vrstev pod rezistovou maskou jsou velmi rozmanité a zahrnují v sobě chemické i fyzikální metody leptání i případných depozic různých materiálů. Využití té které techniky leptání funkčních vrstev přes rezistovou masku je navíc závislé na přístrojovém vybavení příslušné laboratoře. Také proto jsme se popisu těchto technik v této publikaci záměrně vyhnuli. Naše dlouholeté zkušenosti nás ale utvrdily v tom, že i při elektronové litografii platí obecné pravidlo každého litografického procesu – jen kvalitní rezistová maska zaručuje kvalitní výsledek celého litografického procesu.

V textu publikace a zejména pak v přiložené galerii byly v mnoha případech použity výsledky prací pracovníků naší laboratoře elektronové litografie. Pokud není autorství uvedeno přímo v textu, potom v zásadě platí autorství podle následujícího poděkování. Děkuji tímto:

Michalu Urbánkovi za provedená měření a poskytnutí snímků z **AFM** a poskytnutí údajů z experimentů a měření k problematice rozptylových jevů při expozici v elektronovém litografu.

Milanu Matějkovi za poskytnutí údajů z provedených experimentů s vícestupňovým profilováním reliéfů difrakčních mřížek a **CGH** struktur a dále za měření a poskytnutí snímků z konfokálního mikroskopu a **AFM**.

Miroslavu Horáčkovi za péči o elektroniku přístroje **BS600** a realizované modernizace, které vedly k větší spolehlivosti přístroje.

Stanislavu Královi, operátorovi přístroje **BS600**, za pečlivou a bezchybnou realizaci expozic experimentů i expozic pro praktické aplikace.

Zvláštní poděkování bych chtěl vyslovit Vladimíru Kolaříkovi za konzultace, podporu a zejména pak za jeho obětavou práci na technické a grafické úpravě této publikace. Bez jeho aktivní pomoci by vznik této publikace nebyl možný.

Reference

Základní reference jsou doplněny odkazy na některé pojmy dostupné na Wikipedii a odkazy na pracoviště zabývající se elektronovou litografií v České republice. Dále je připojen přehled disertačních, diplomových a bakalářských prací, na kterých měla elektronová litografie v naší laboratoři svůj podíl (zpravidla VUT v Brně, FEKT, ÚMEL, pokud není uvedeno jinak).

Knihy a články

[1] KRÁLÍČEK, J., JELCOV, A. V. *a kol.*: Litografické techniky, SNTL Praha 1988.

[2] RAI–CHOUDHURY, P. (*ed.*): Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication. Volume 1: Microlithography (SPIE Press Monograph Vol. PM39).

[3] GROVES, T. R.: Theory of beam-induced substrate heating, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3839 (1996), 6 pages, **http://avspublications.org/jvstb/resource/1/jvtbd9/v14/i6/p3839_s1**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[4] KRAATS, ARALDO VAN DE *and* MURALI, RAGHUNATH: Proximity Effect in E-beam Lithography, **http://nanolithography.gatech.edu/proximity.htm**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[5] KOEPERNIK, CORINNA *et al.*.: Mask patterning using chemically amplified resists and the novel STEAG HamaTech Blank Coater ASR5000, Proc. SPIE 4889, 725 (2002), **http://link.aip.org/link/doi/10.1117/12.467424**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[6] VOLLMERT, BRUNO: Základy makromolekulární chemie: Československé akademie věd (překlad), Praha, Academia 1970, 773 stran.

[7] BEDNÁŘ, B. *a kol.*: Polymerní materiály pro elektronovou litografii, Praha 1982.

[8] VAŠÍČEK, ANTONÍN: Měření a vytváření tenkých vrstev v optice, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1957.

Wikipedia

[9] **http://en.wikipedia.org/wiki/Piranha_solution**, dostupné on-line 20. 2. 2012.

[10] **http://en.wikipedia.org/wiki/RCA_clean**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[11] **http://en.wikipedia.org/wiki/Pmma**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[12] **http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[13] **http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_beam_lithography**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

[14] **http://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_(electronics)**, dostupné on-line 27. 2. 2012.

Pracoviště s EBL v ČR

[15] FZÚ AV ČR, v. v. i., **http://www.fzu.cz/**, dostupné on-line 9. 3. 2012.

[16] Optaglio s.r.o., **http://www.optaglio.cz/**, dostupné on-line 9. 3. 2012.

[17] ÚPT AV ČR, v. v. i., **http://www.isibrno.cz/**, dostupné on-line 9. 3. 2012.

Disertační práce

[18] MÁLEK, PETR: Optimalizace algoritmu generování dat pro elektronový litograf. **1993**.

[19] DANĚK, LUKÁŠ: Reliéfní difraktivní struktury pro optické elementy realizované pomocí elektronové litografie. **2009**. **http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=22317**, dostupné on-line 9. 3. 2012.

[20] URBÁNEK, MICHAL: Reliéfní struktury připravené pomocí elektronové litografie. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav fyzikální elektroniky. (rozpracováno). **2012**.

[21] MATĚJKA, MILAN: Technologie přípravy hlubokých struktur v sub mikrometrovém rozlišení. (rozpracováno). **2012**.

Diplomové práce

[22] MILAR, LUDĚK: Příprava vlnovodů na polovodičovém substrátu. **DP 1991**.

[23] GERŠL, TOMÁŠ: Vliv zpětného rozptylu elektronů při expozici negativního elektronového rezistu elektronovým svazkem. **DP 1991**.

[24] ZEMAN, DAVID: Litografické tvarování mikrostruktur tvořených kovy galvanoplastickou technikou. **DP 1991**.

[25] PLÁTENÍK, ALEŠ: Určení litografických vlastností pozitivního elektronového rezistu. **DP 1991**.

[26] BOLF, MIROSLAV: Turbulentní snímač průtoku. **DP 1992**.

[27] SLANÝ, JOSEF: ASBEST3. **DP 1993**.

[28] JURČÍK, PAVEL: Ovrstvování křemíkových substrátu s vyleptanými hlubokými reliéfními strukturami elektronovým rezistem. **DP 1994**.

[29] MORSKÝ, MARTIN: Dálkový přenos kalibračních konstant pro vychylovací soustavu elektronového litografu BS 600. **DP 1994**.

[30] HLÍNĚNÝ, IGOR: Optický detektor MSM. **DP 1994**.

[31] STRUŽKA, JIŘÍ: Příprava MSM detektoru a modulátoru. **DP 1994**.

[32] VOSTÁL, LUBOMÍR: Číslicová filtrace obrazu. **DP 1994**.

[33] ŠRAJER, PETR: Modifikace programu k popisu substrátů v elektronovém litografu. **DP 1994**.

[34] NOVÁK, PAVEL: Vlastnosti pasivních elektrických mikrostruktur vytvořených na tenké membráně. **DP 1995**.

[35] MYŠKOVÁ, MARTINA: Příprava a hodnocení vlastností binárních difrakčních struktur na velmi tenkých membránách z nitridu křemičitého. **DP 1995**.

[36] MORSKÝ, PETR: Postup pro automatické zadávání kalibrací. **DP 1996**.

[37] HALÍČEK, MARTIN: Zhodnocení optické účinnosti difrakčních mřížek. **DP 2000**.

[38] DANĚK, LUKÁŠ: Eliminace „proximity efektu“ pro víceúrovňové struktury realizované pomocí elektronové litografie. **DP 2002**.

[39] CHALUPA, PETR: Optimalizace difraktivních struktur pro koncentrátorový fotovoltaický panel. **DP 2011**. (id=36300.)

[40] PONČÍK, VLASTIMIL: Vyhodnocení vlastností fotovoltaických článků s optickými koncentrátory. **DP 2011**. **http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=40482**, dostupné on-line 9. 3. 2012.

[41] KRÁTKÝ, STANISLAV: Technologie leptání křemíku. (rozpracováno). **2012**.

Bakalářské práce

[42] MERTA, DANIEL: Modernizace programu pro výpočet ohřevu substrátu při expozici elektronovým svazkem. **BP 1998**.

[43] NOVÁK, PETR: Modernizace programu MGP pro konverzi obrazových dat do formátu ASBEST. **BP 1998**.

[44] CHMELAŘ, PETR: CCD kamera jako snímač obrazu. **BP 1999**.

[45] SKOČÍK, LIBOR: Vodivostní snímač s hřebenovou strukturou elektrod. **BP 1999**.

[46] DOKULIL, KAREL: Termoelektrický snímač teploty – bateriové uspořádání. **BP 2000**.

[47] LUKAČOVIČ, PAVEL: Snímač teploty na bázi křemíku. **BP 2000**.

[48] STANĚK, PETR: Měřicí ústředna pro měření provozních teplot částí litografu. **BP 2000**.

[49] STEHLÍK, JIŘÍ: Mikrosnímač vodivosti roztoků. **BP 2000**.

[50] TUŠKA, LADISLAV: Kalibrace vychylovacího pole litografu. **BP 2000**.

[51] JUŘICA, MARTIN: Snímač úhlového natočení stolku 3D studia. **BP 2000**.

[52] GAVENDA, RICHARD: Programový prostředek pro přípravu dat pro elektronovou litografii. **BP 2001**.

[53] MATĚJKA, MILAN: Testování metriky SPM pomocí EBL struktur. **BP 2006**.

[54] KRÁTKÝ, STANISLAV: Studium vlastností periodických mřížek vytvořených elektronovou litografií. **BP 2010**. **http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=31053**, dostupné on-line 9. 3. 2012.

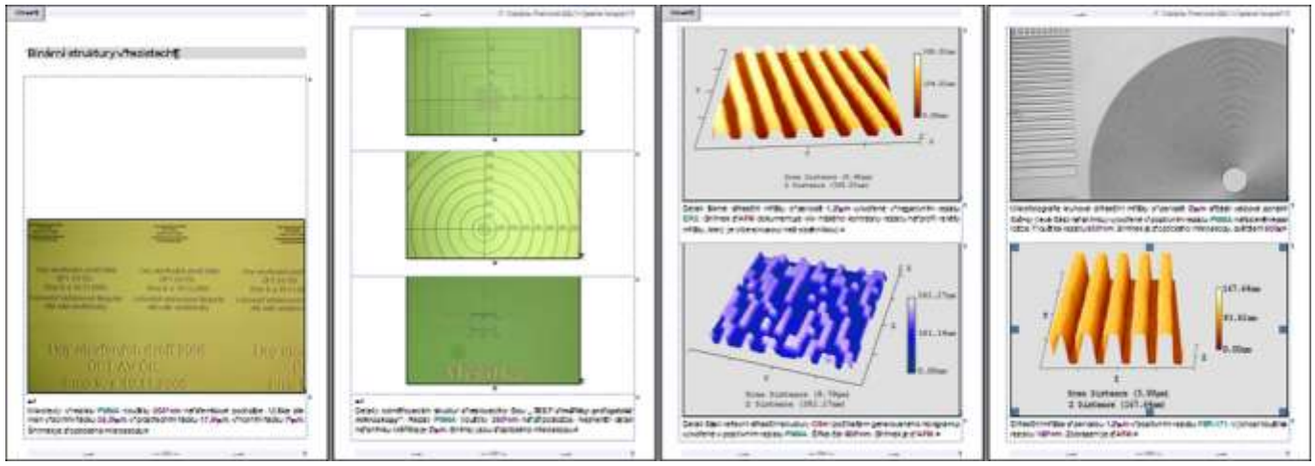
Seznam obrázků

Obr. 1.1 Elektronový litograf s tvarovaným svazkem **BS600**. 3
Obr. 2.1 Závislost hustoty absorbované energie E_a na penetrační hloubce v **PMMA** pro primární energie **10**; **15**; **25** a **50 keV** a dávku **10** μ**C**·**cm**$^{-2}$. 5
Obr. 2.2 Závislost veličiny σ popisující laterální rozptyl elektronů na penetrační houbce pro různé primární energie elektronů — **15**; **30**; **50** a **100 keV**. 7
Obr. 3.1 Distribuce molárních hmotností pozitivního polymerního rezistu před ozářením (křivka vpravo) a po ozáření elektrony (křivka vlevo). 11
Obr. 3.2 Křivka citlivosti pozitivního polymerního rezistu. 13
Obr. 3.3 Křivka citlivosti negativního polymerního rezistu. 15
Obr. 4.1 Princip zápisu obrazu geometrických motivů litografem **BS601**. 17
Obr. 4.2 MTF jako funkce periody pro energie elektronů (**15**; **20**; **50**; **100**) **keV** a vrstvu rezistu **500 nm** na **Si** substrátu. 22
Obr. 4.3 MTF jako funkce periody pro energii elektronů **15 keV** a tloušťky rezistu (**1000**; **400**; **160**; **64**) **nm** na **Si** substrátu. 23
Obr. 4.4 Modelová simulace rozložení hustoty absorbované energie v rezistu pro samostatný velký a malý čtvercový pixel (velké a malé razítko). 24
Obr. 4.5 Krajní tvary reliéfu v pozitivním rezistu. 25
Obr. 4.6 Mikrofotografie obecně známého testovacího obrazce pro posouzení vlivu *„proximity efektu“* na zobrazení v rezistu. Mikrofotografie je z optického mikroskopu. 25
Obr. 4.7 Mikrofotografie okrajové části mřížky s periodou **3** μ**m** vytvořené v negativním rezistu. Mikrofotografie je z konfokálního mikroskopu. 26
Obr. 4.8 Malé samostatné plošky rozměrů (**6**; **5**; **4**; **3** a **2**) μ**m**. 27
Obr. 4.9 Miniatura této publikace (velikost **1,7** $\times$ **2,7 mm**^{2}, rozlišení **101 600 dpi**). 28
Obr. 5.1 Závislost tloušťky rezistu **FEP-171** na frekvenci otáček při nanášení rezistu odstředivým litím pro dva roztoky odlišné koncentrace. 31
Obr. 5.2 Princip metody kapilárního ovrstvování substrátů rezistem. 32
Obr. 5.3 Závislost viskozity roztoků vysokomolekulárního **PMMA**-**Esschem** na koncentraci pro různá rozpouštědla. 35
Obr. 5.4 Mikrofotografie některých poruch ve vrstvě rezistu. 39
Obr. 5.5 Ukázka změny geometrie tenkých vodorovných čár vlivem bobtnání negativního rezistu **ER2** ve vývojce. 43
Obr. 5.6 Experimentálně stanovené křivky plošné citlivosti negativních rezistů **SU-8** a **ER2** přibližně stejné výchozí tloušťky (**SU-8 345 nm**, **ER2 340 nm**). 44
Obr. 5.7 Křivky plošné citlivosti **PMMA** pro různé doby vyvolávání ve vývojce **nAAc**. 46
Obr. 5.8 Graf závislosti poměrné rychlosti rozpouštění na dávce ozáření pro rezist **PMMA**, tloušťka vrstvy **280 nm**, vývojka **nAAc**, teplota **23 °C**. 47
Obr. 5.9 Srovnání křivek citlivosti rezistu **PMMA** vyvolávaného dvěma vývojkami odlišného složení. 48

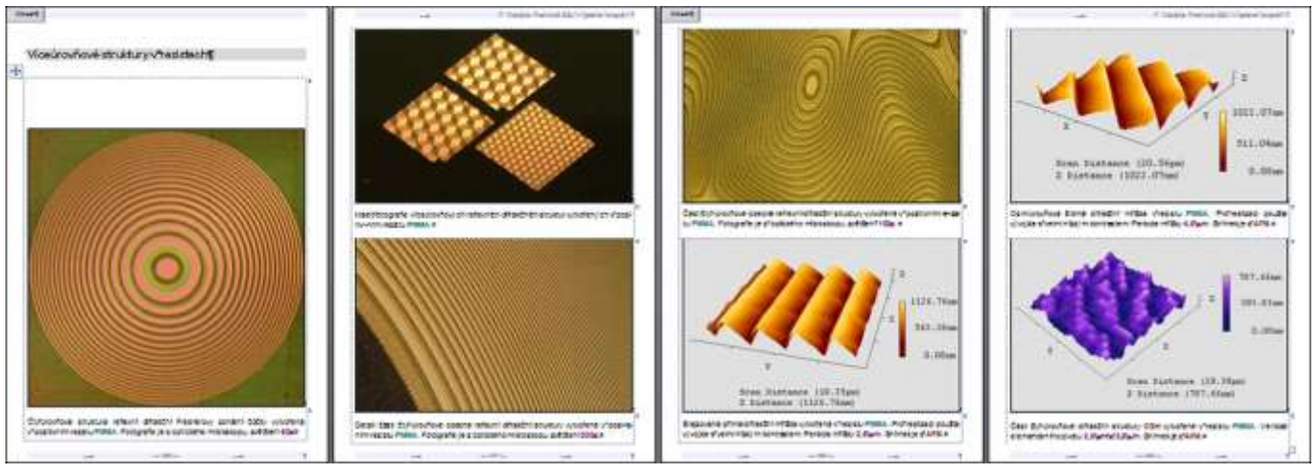
Seznam tabulek

Tabulka 2.I Dolet elektronů v různých materiálech 5
Tabulka 2.II Materiálové vlastnosti vybraných látek 9
Tabulka 4.I Rozptylové koeficienty 21
Tabulka 5.I Tloušťky tenkých vrstev **SiO_2** podle interferenčních barev 40

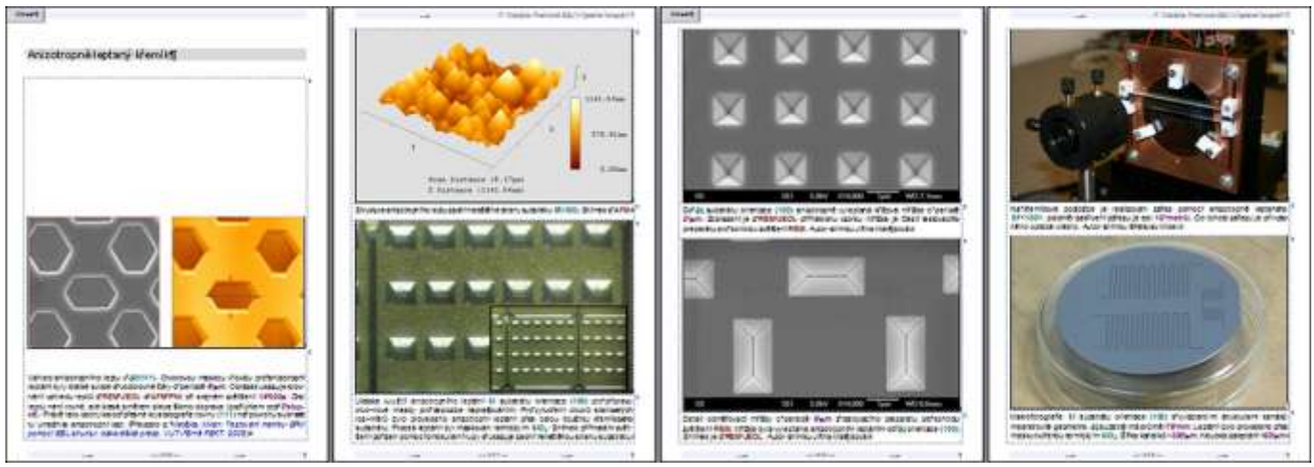
Galerie fotografií



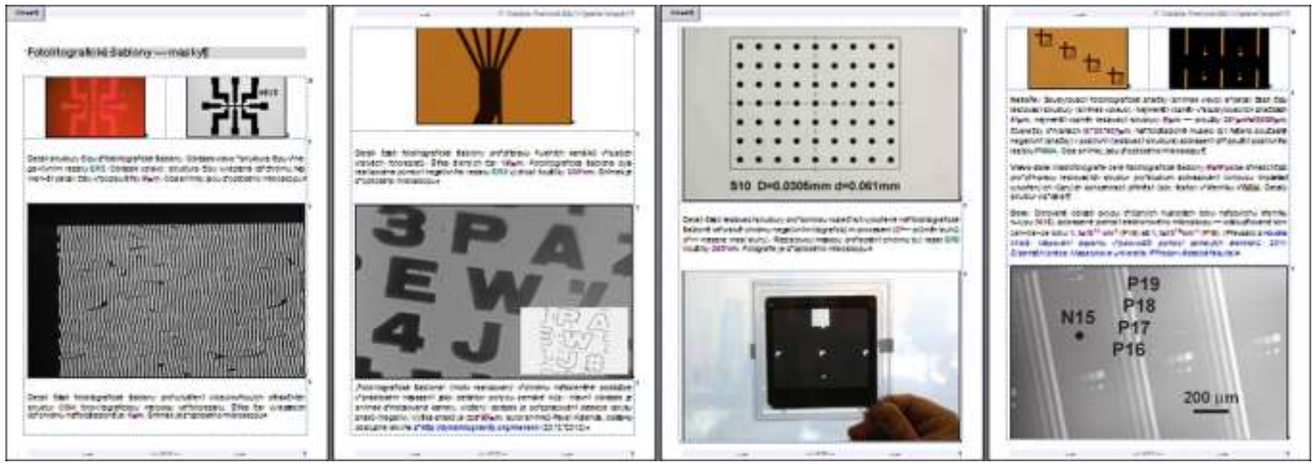
Binární struktury v rezistech A2



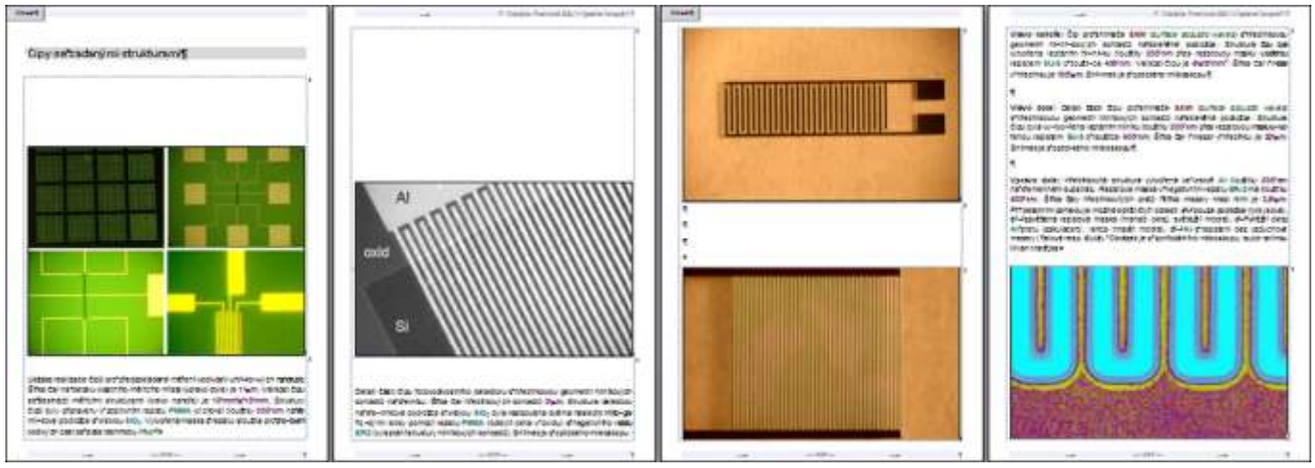
Víceúrovňové struktury v rezistech A6



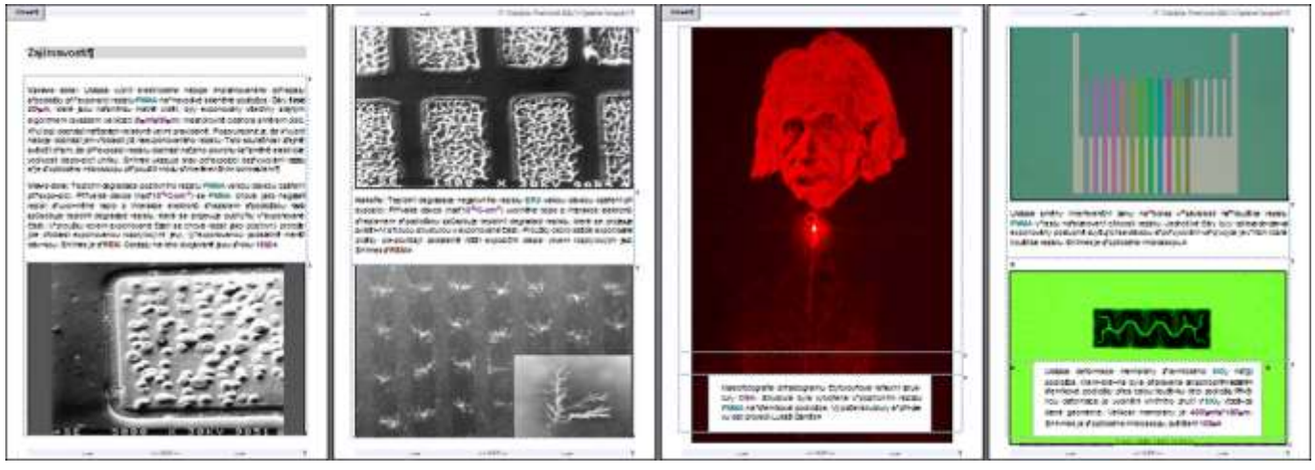
Anizotropně leptaný křemík A10



Fotolitografické šablony — masky..... A14

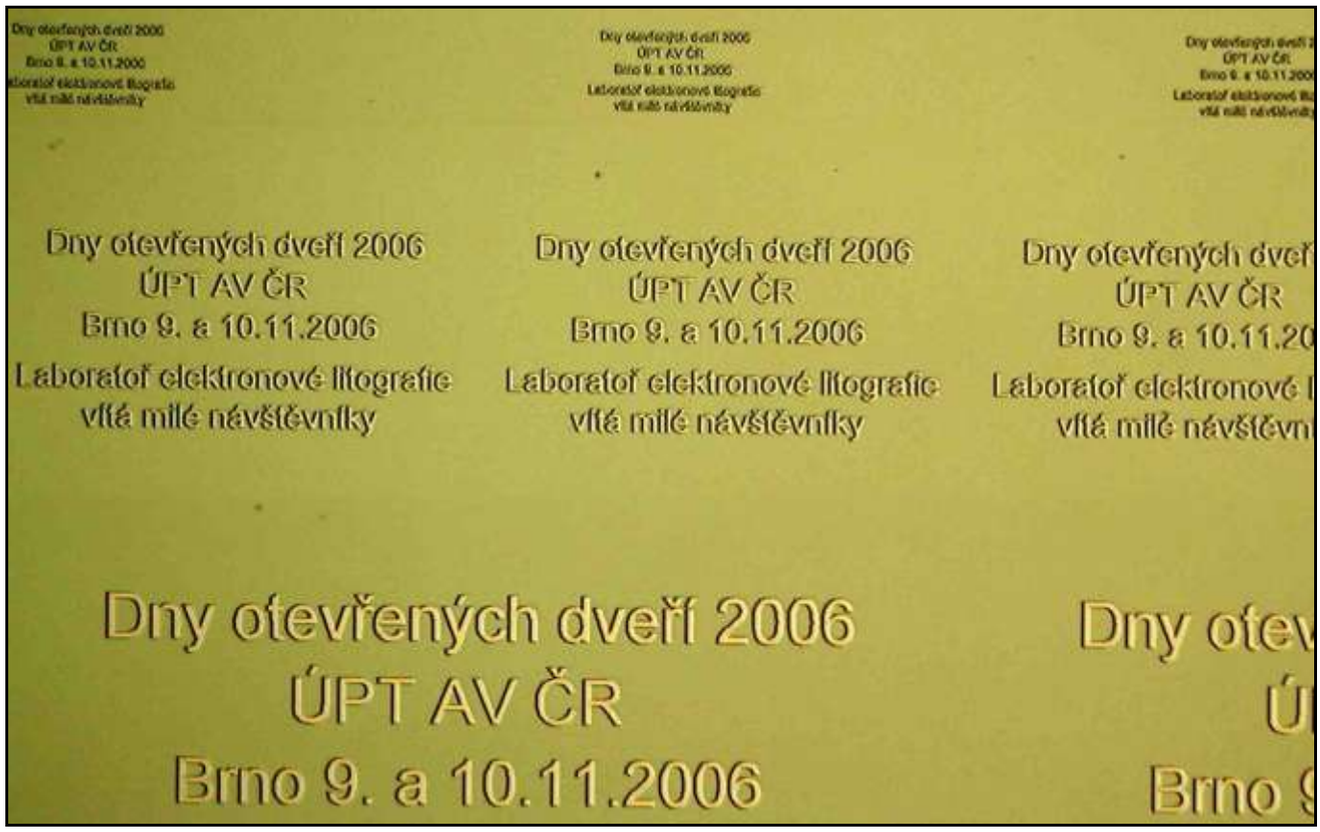


Čipy se zadanými strukturami A18

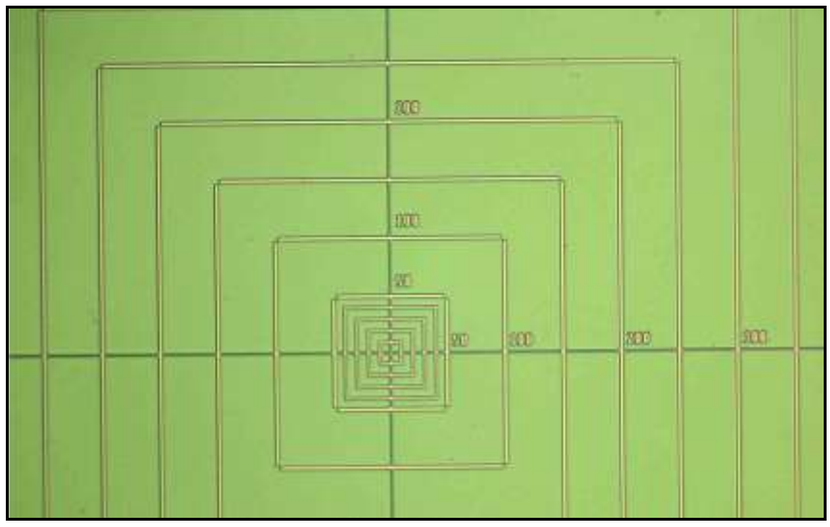


Zajímavosti A22

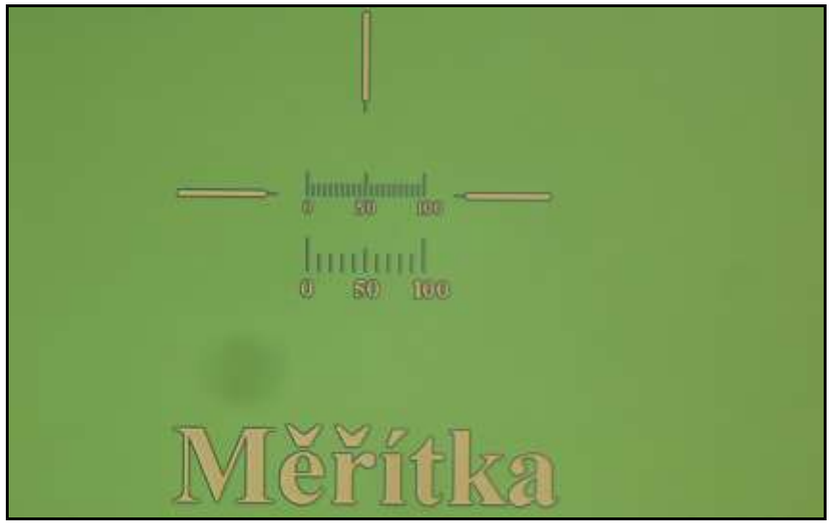
Binární struktury v rezistech



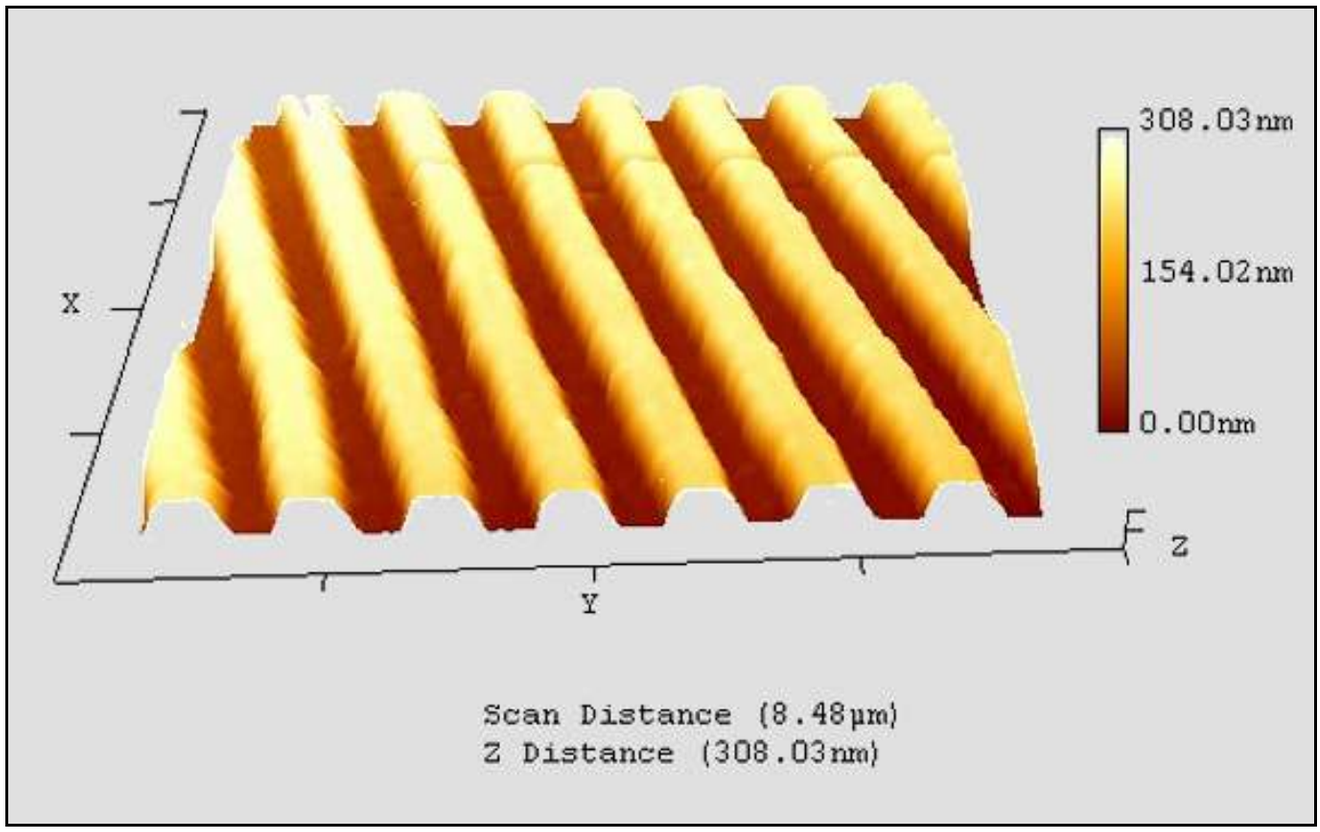
Mikrotexty v rezistu **PMMA** tloušťky **200 nm** na křemíkové podložce. Výška písmen v dolním řádku **35,0 μm**, v prostředním řádku **17,5 μm**, v horním řádku **7 μm**. Snímek je z optického mikroskopu.



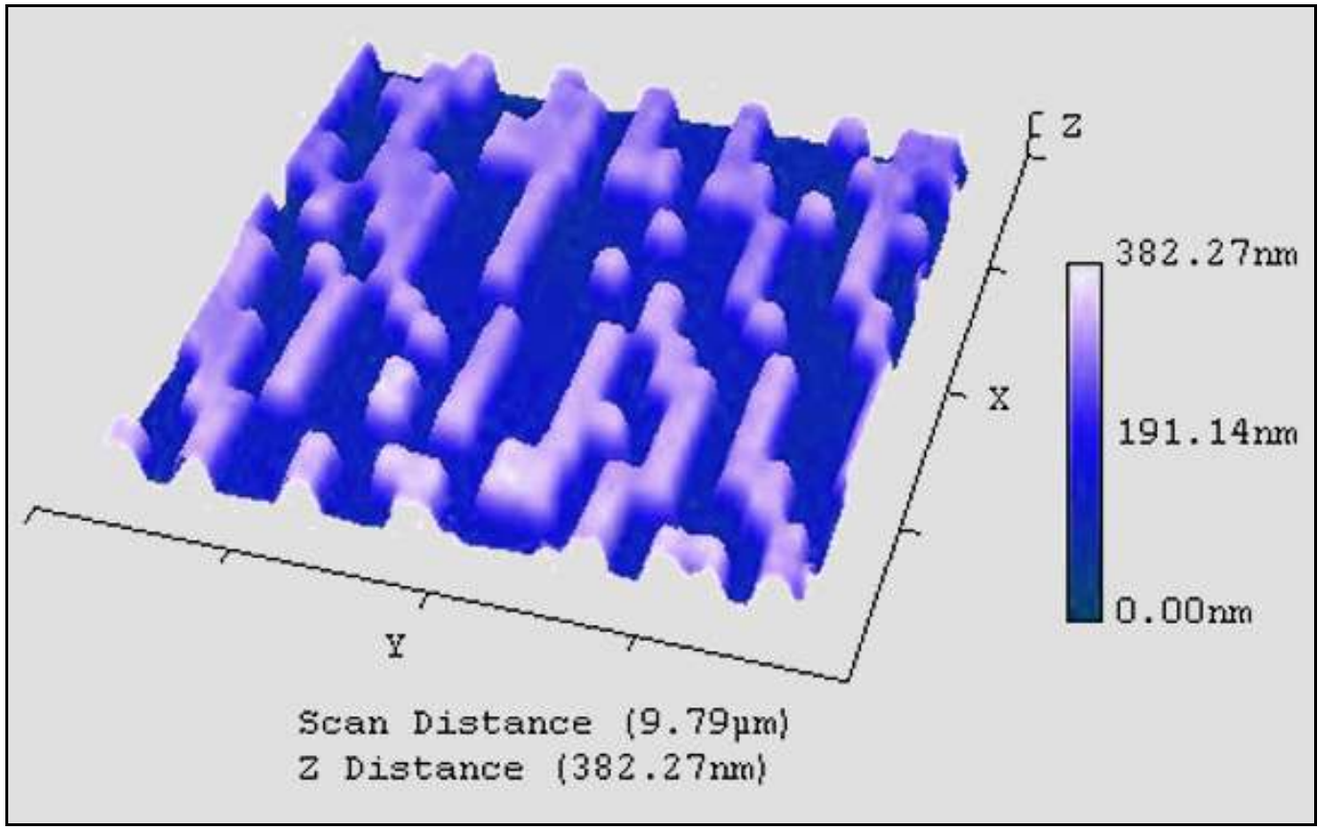




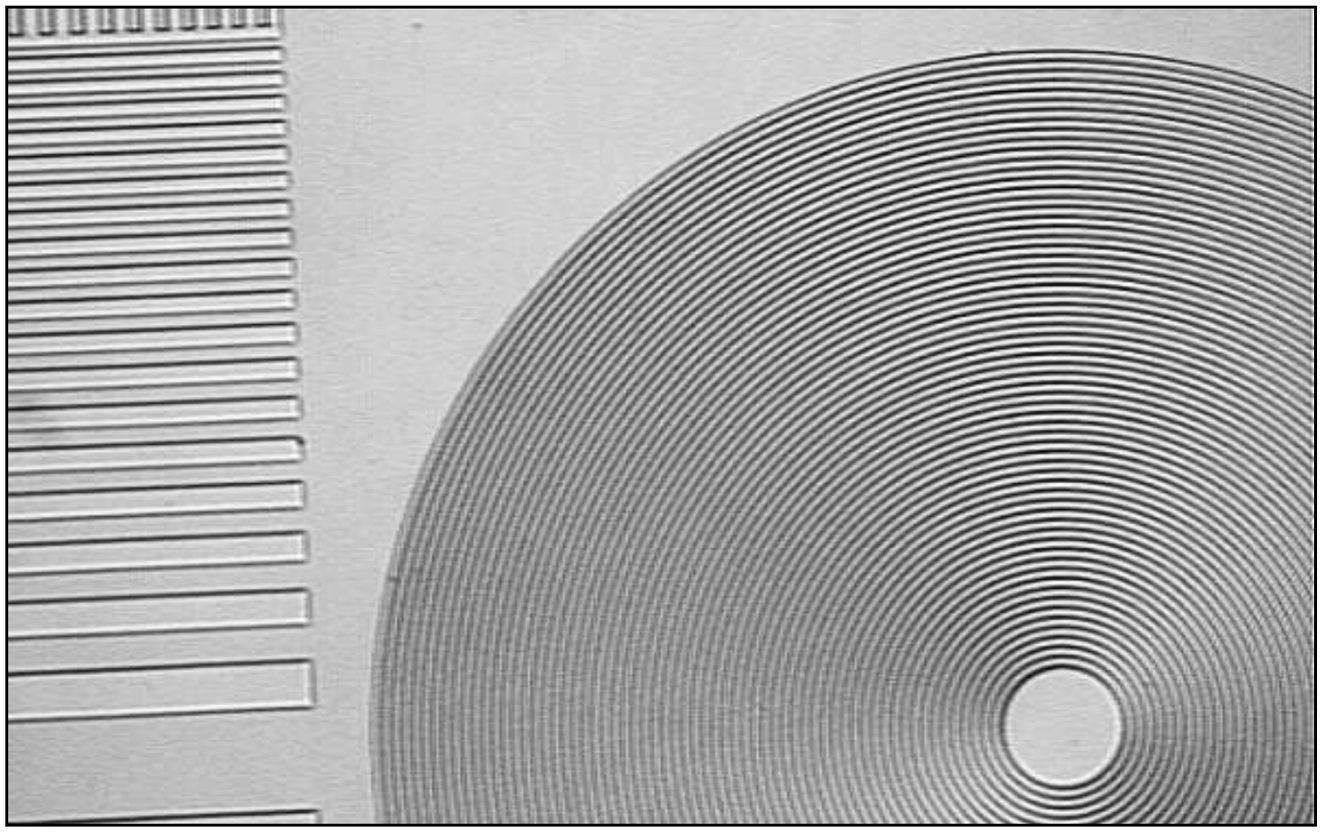
Detaily odměřovacích struktur z testovacího čipu ***„TEST s měřítky pro optické mikroskopy“***. Rezist **PMMA** tloušťky **250 nm** na **Si** podložce. Nejmenší detail na snímku *Měřítka* je **2 μm**. Snímky jsou z optického mikroskopu.



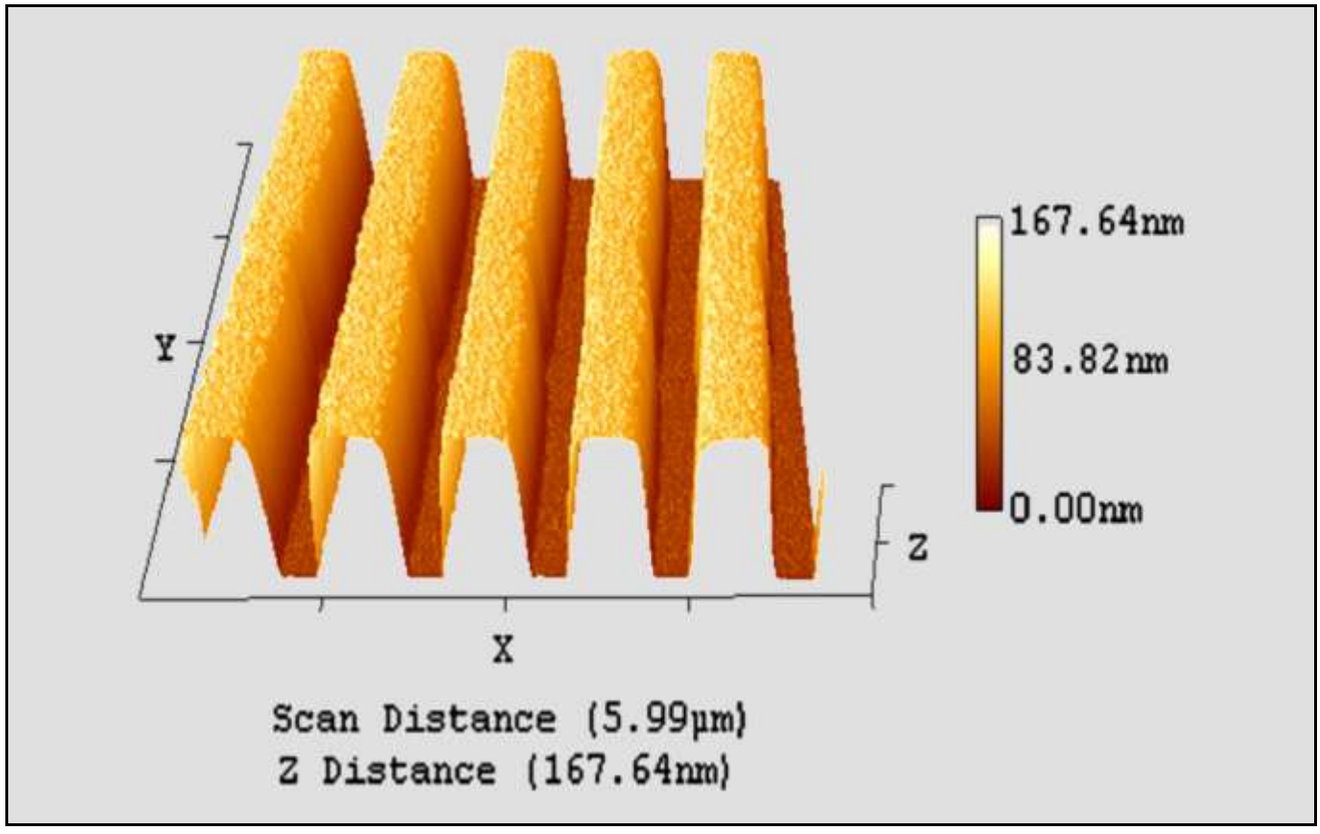
Detail šikmé difrakční mřížky o periodě **1,2 µm** vytvořené v negativním rezistu **ER2**. Snímek z **AFM** dokumentuje vliv nízkého kontrastu rezistu na profil reliéfu mřížky, který je více sinusový než obdélníkový.



Detail části reflexní difrakční struktury **CGH** (počítačem generovaného hologramu) vytvořené v pozitivním rezistu **PMMA**. Šířka čar **500 nm**. Snímek je z **AFM**.

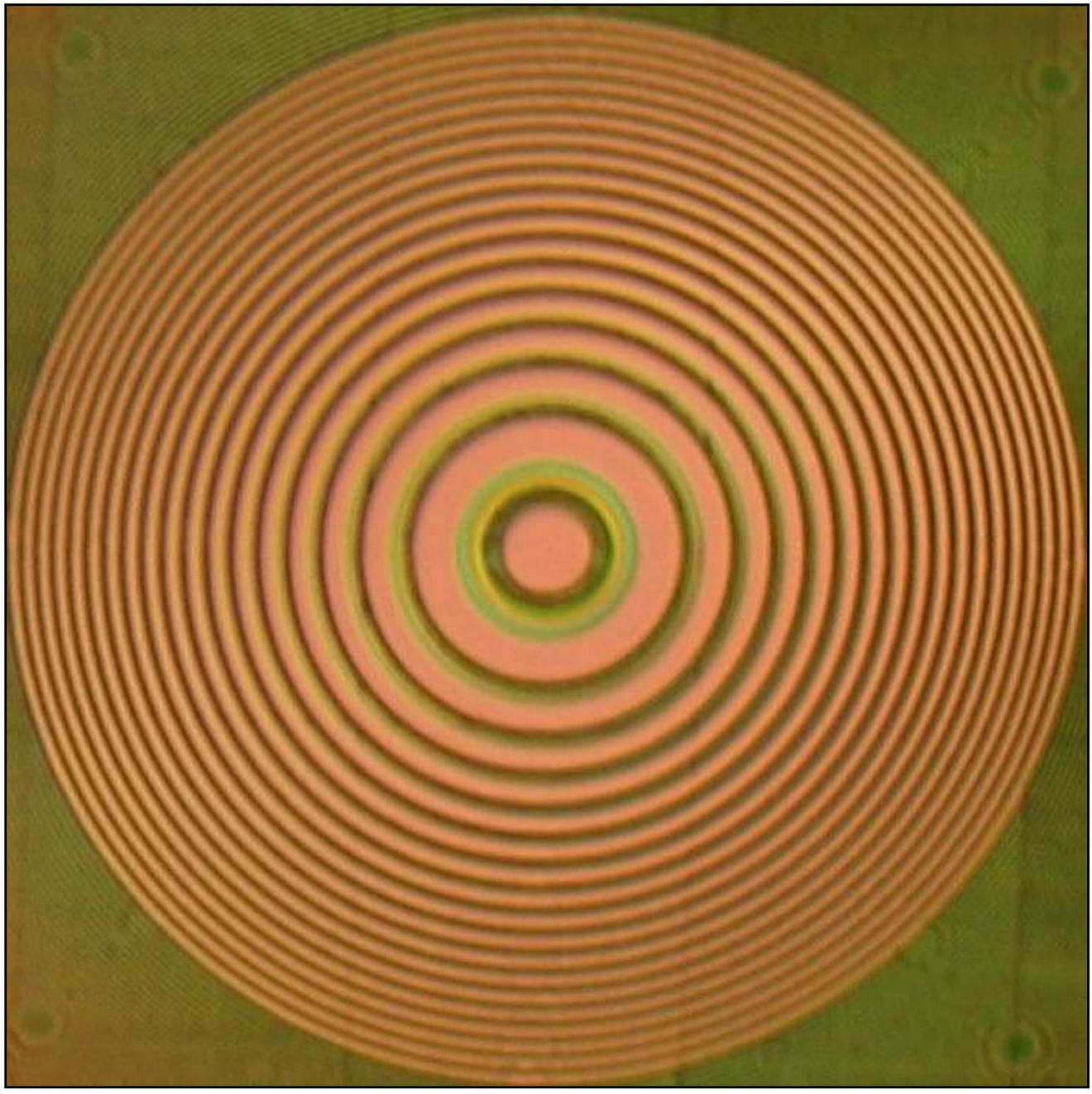


Mikrofotografie kruhové difrakční mřížky o periodě **2 μm** a části válcové zonální čočky (levá část na snímku) vytvořené v pozitivním rezistu **PMMA** na skleněné podložce. Tloušťka rezistu **630 nm**. Snímek je z optického mikroskopu, zvětšení **500×**.

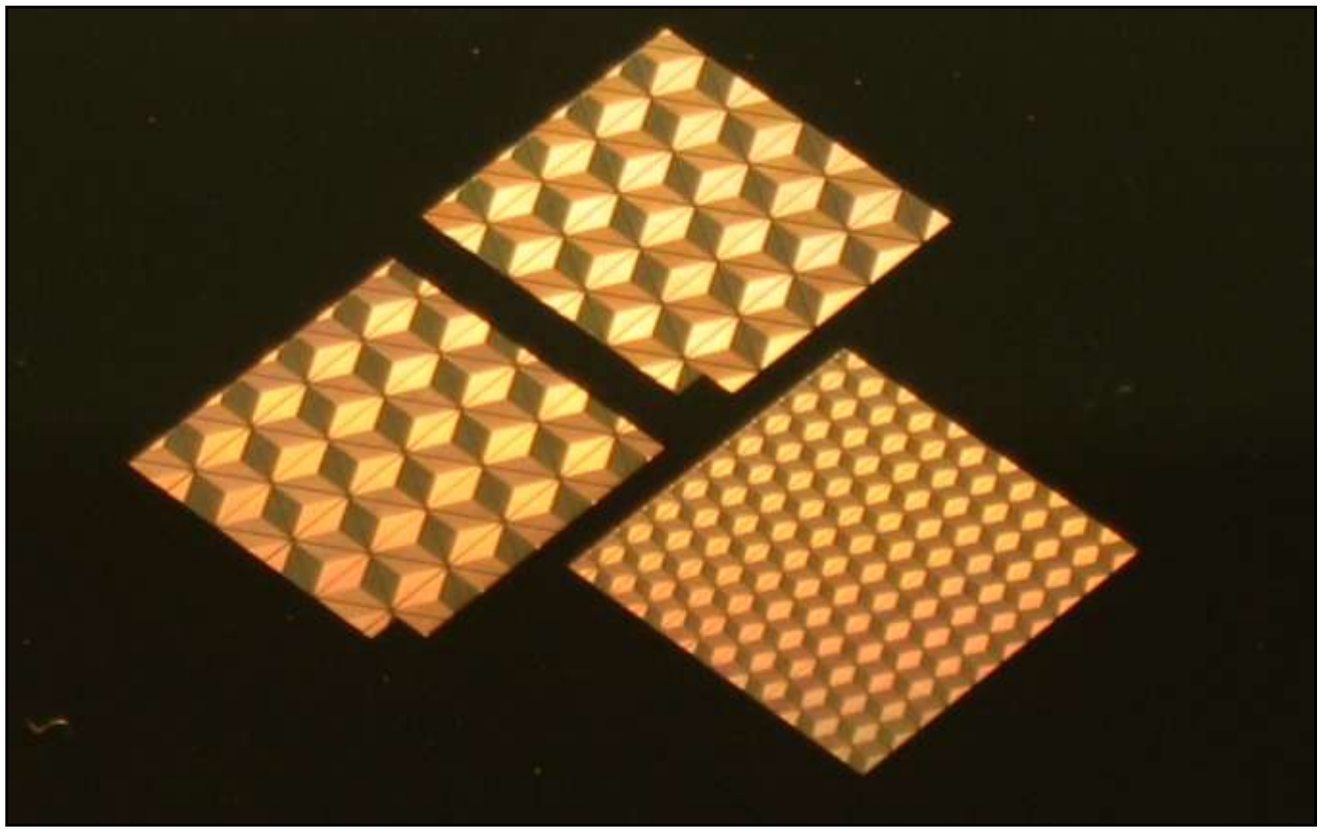


Difrakční mřížka s periodou **1,2 μm** v pozitivním rezistu **FEP-171**. Výchozí tloušťka rezistu **150 nm**. Zobrazení je z **AFM**.

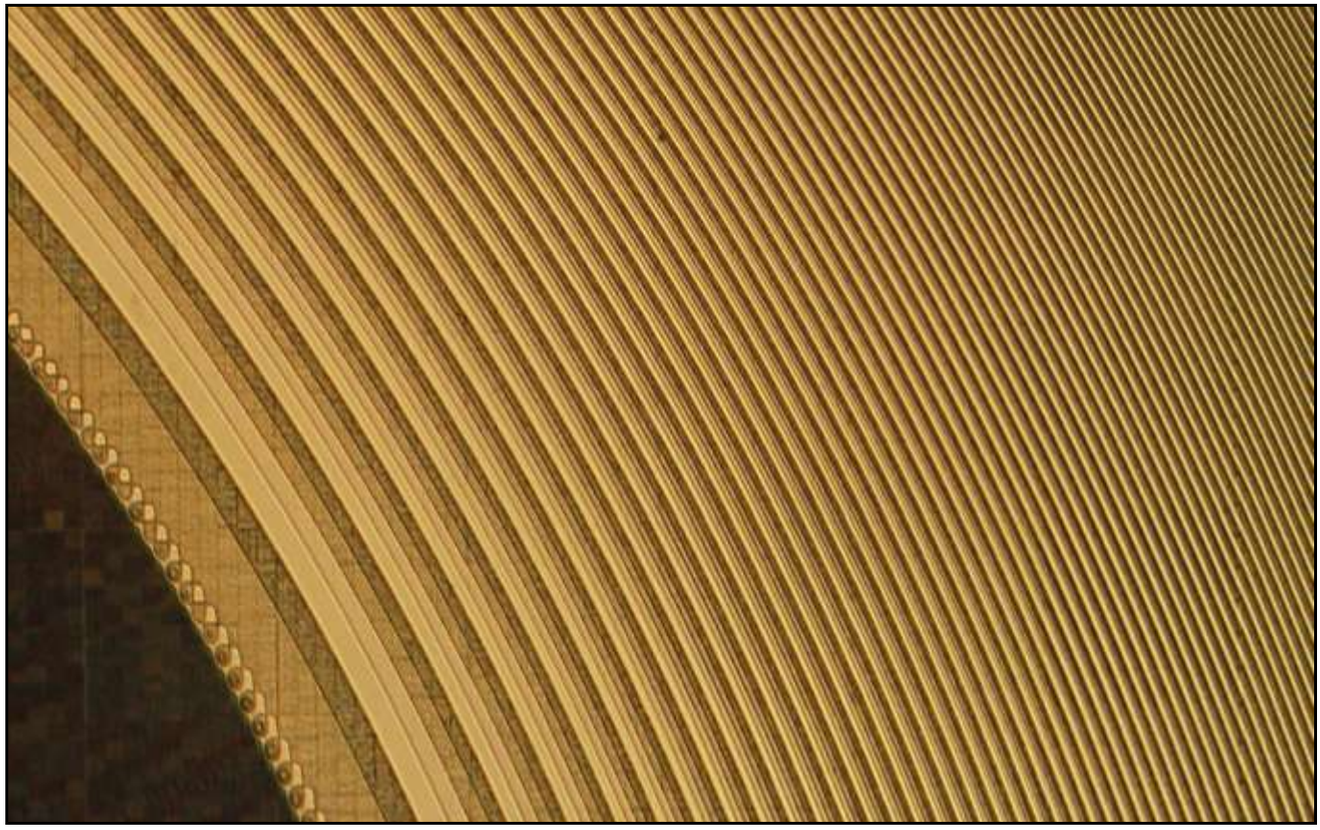
Víceúrovňové struktury v rezistech



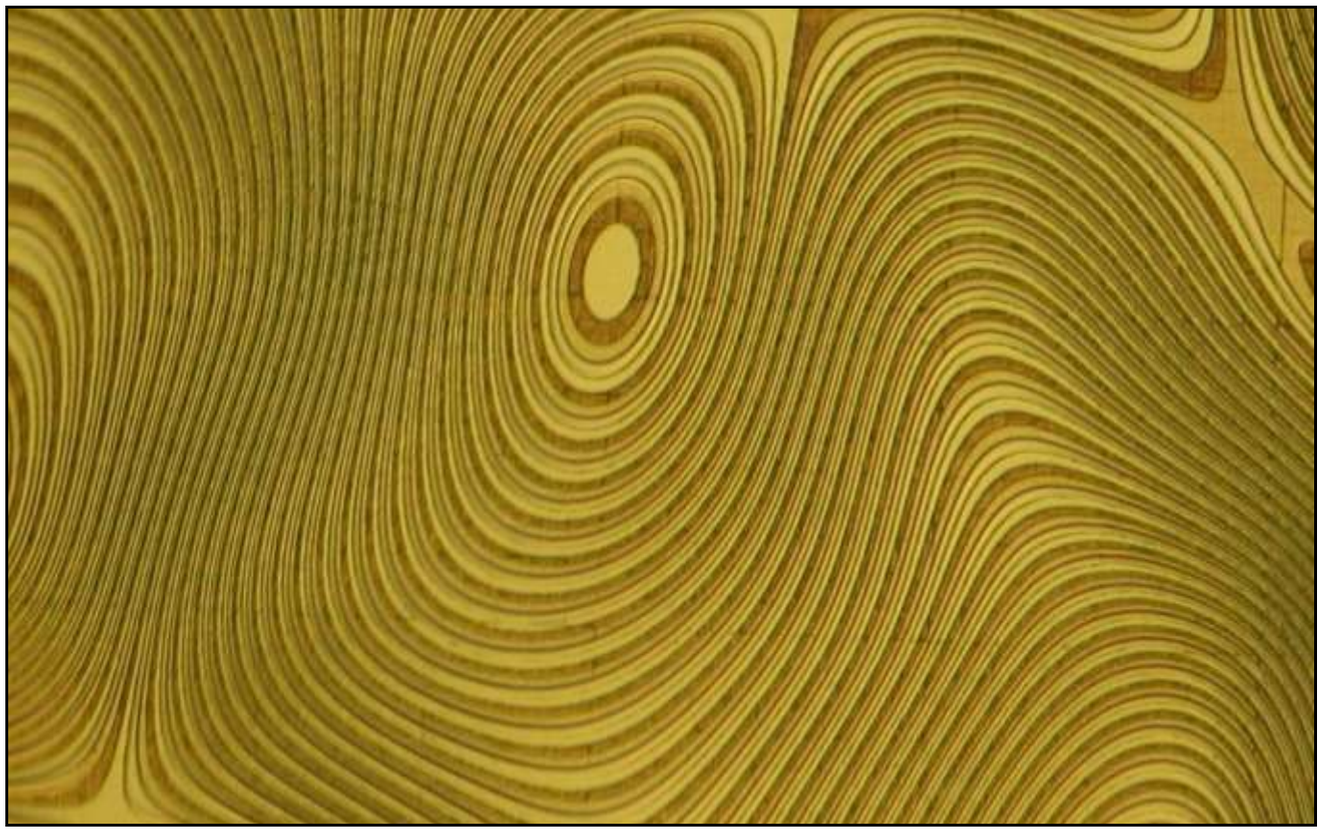
Čtyřúrovňová struktura reflexní difrakční Fresnelovy zonální čočky vytvořená v pozitivním rezistu **PMMA**. Fotografie je z optického mikroskopu, zvětšení **50**×.



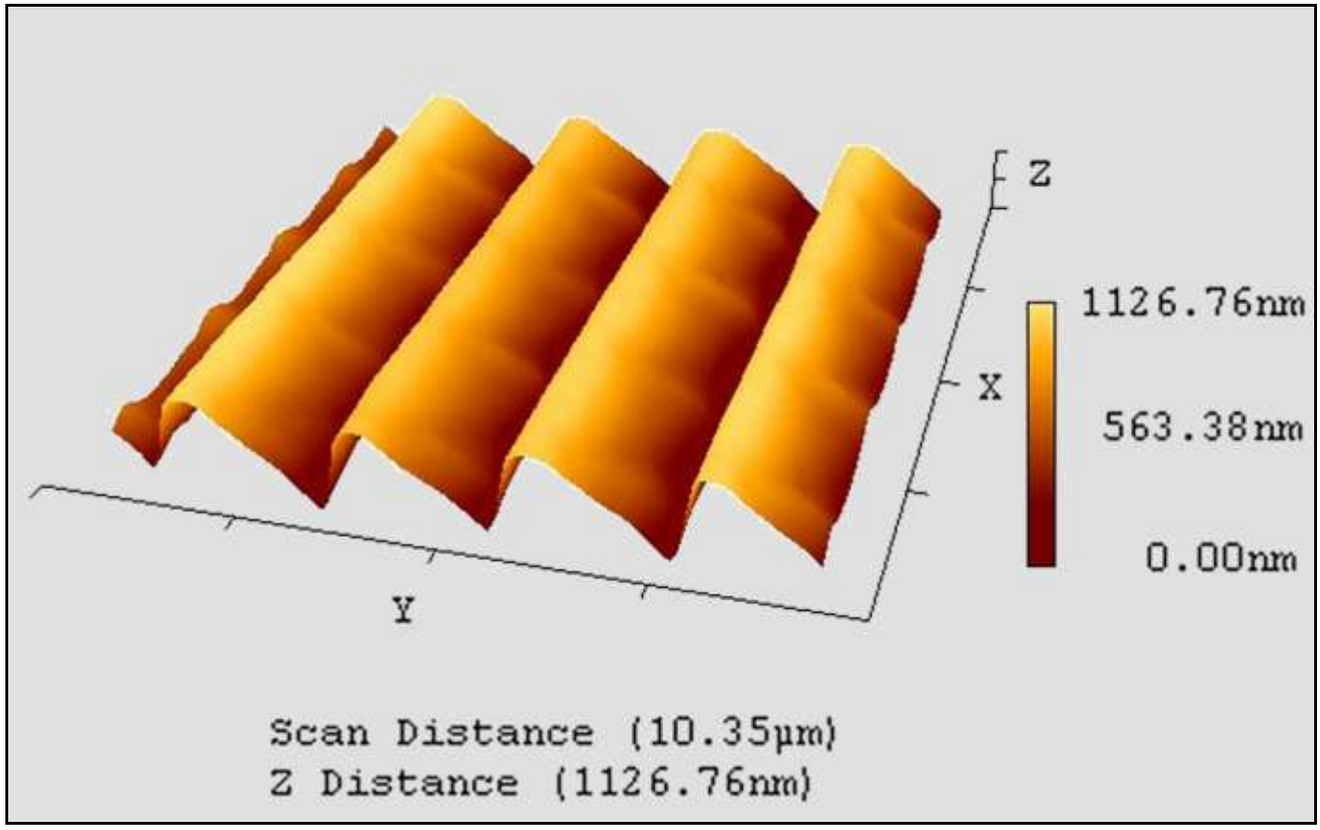
Makrofotografie víceúrovňových reflexních difrakčních struktur vytvořených v pozitivním rezistu **PMMA**.



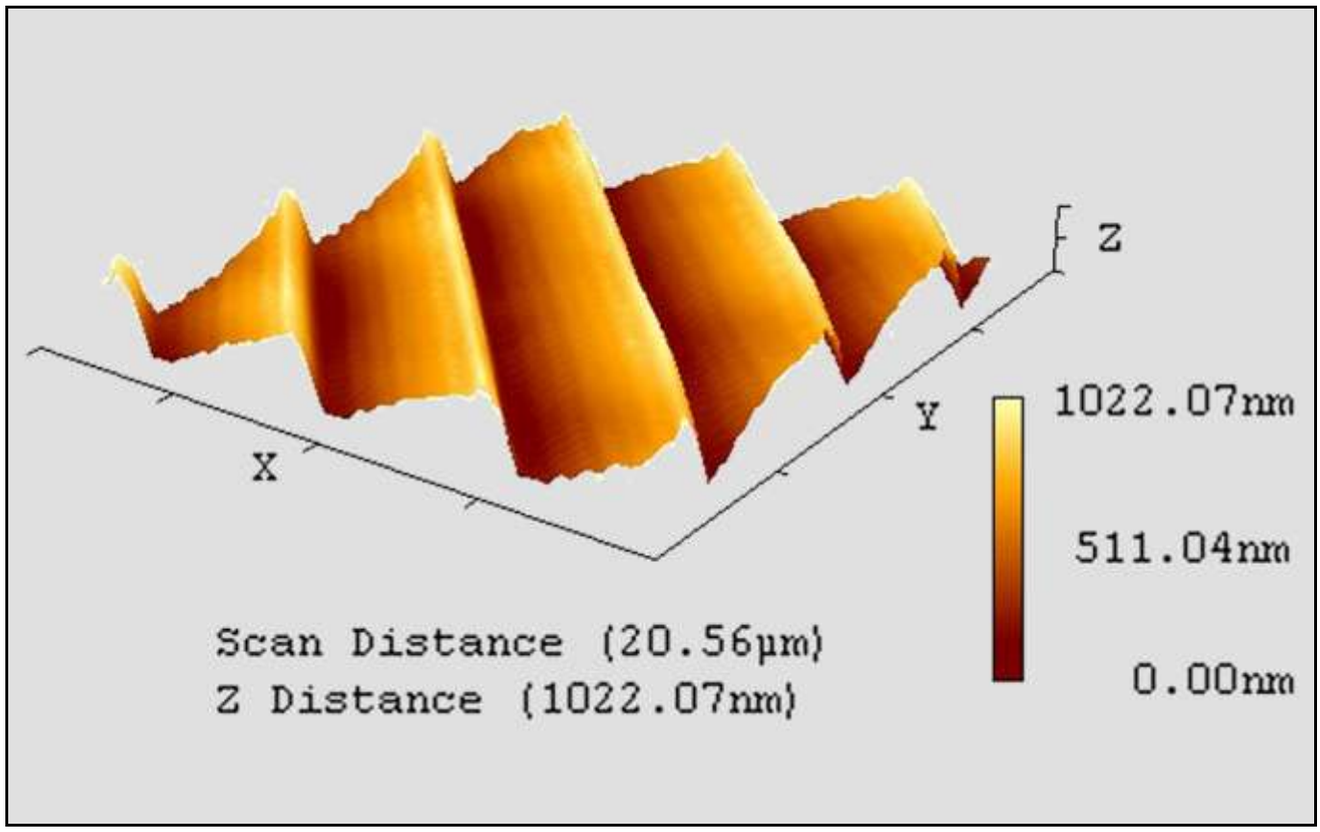
Detail části čtyř-úrovňové obecné reflexní difrakční struktury vytvořené v pozitivním rezistu **PMMA**. Fotografie je z optického mikroskopu, zvětšení **200×**.



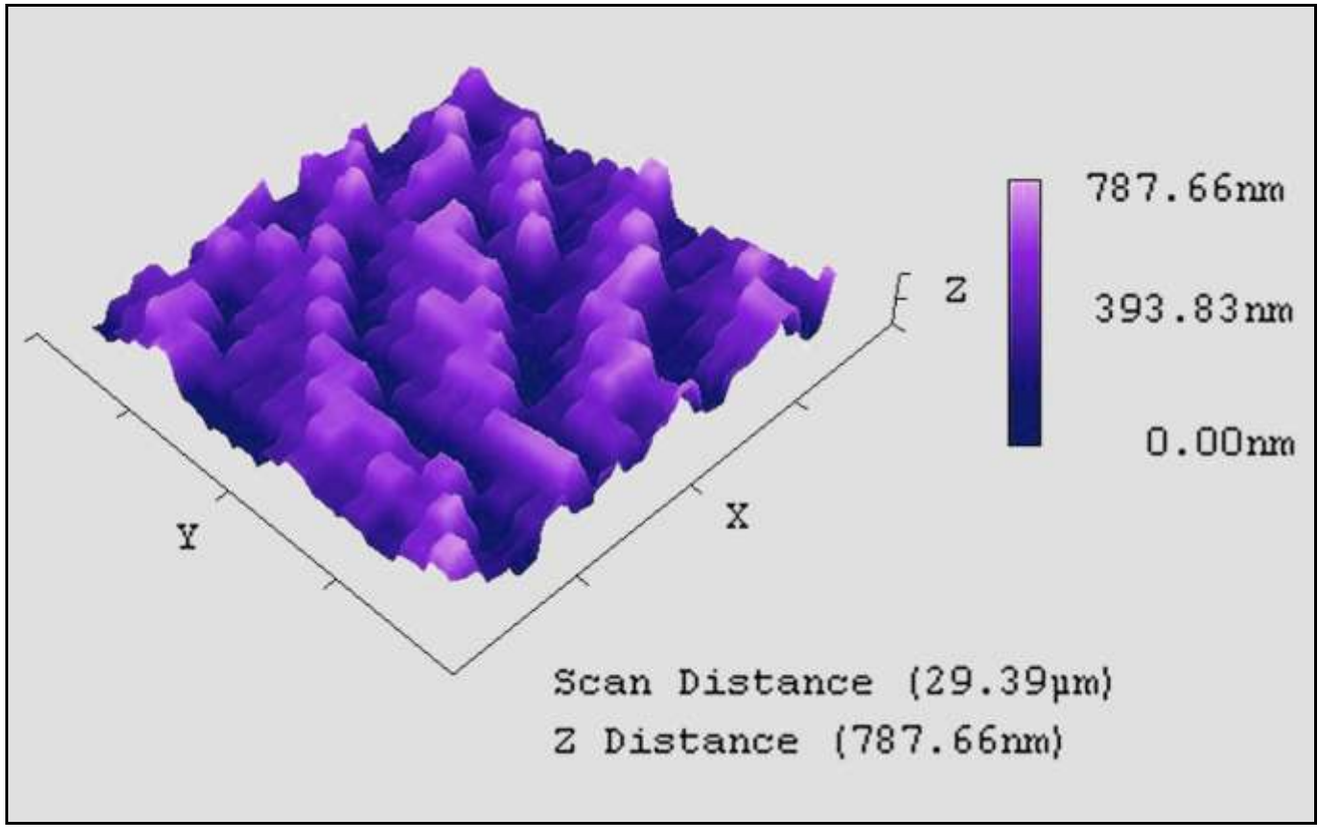
Část čtyř-úrovňové obecné reflexní difrakční struktury vytvořené v pozitivním rezistu **PMMA**. Fotografie je z optického mikroskopu, zvětšení **100×**.



Blejzovaná přímá difrakční mřížka vytvořená v rezistu **PMMA**. Pro realizaci použita vývojka s velmi nízkým kontrastem. Perioda mřížky **2,5 µm**. Snímek je z **AFM**.

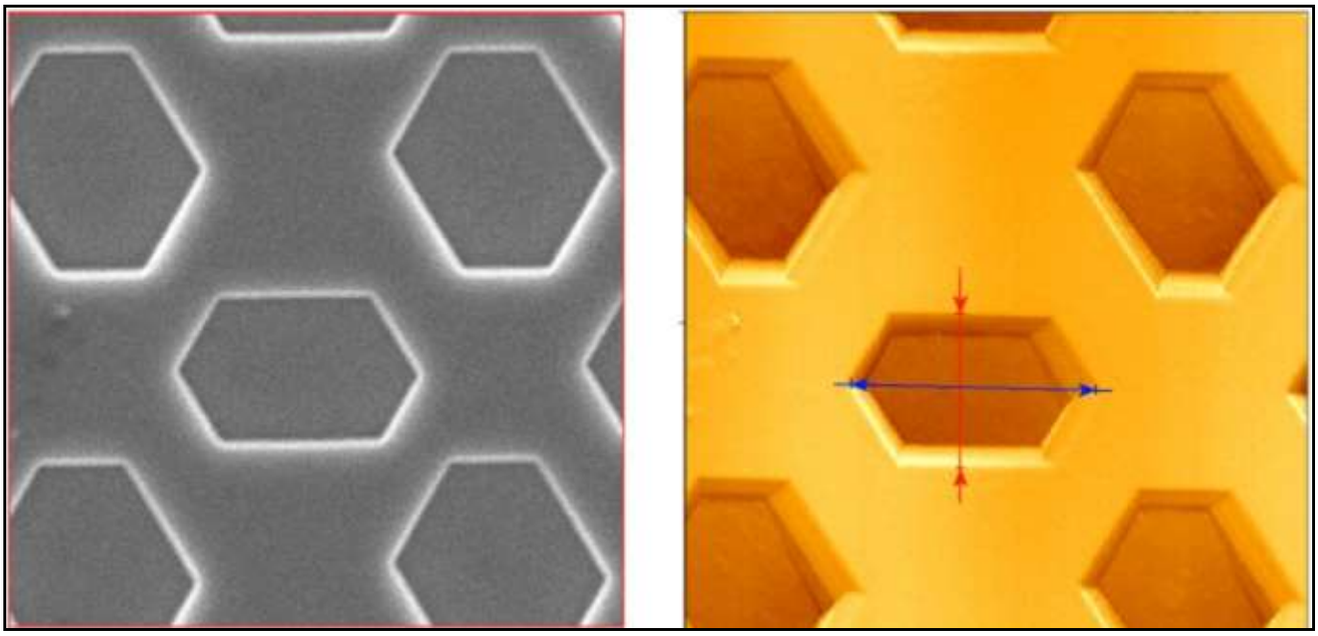


Osmiúrovňová šikmá difrakční mřížka v rezistu **PMMA**. Pro realizaci použita vývojka s velmi nízkým kontrastem. Perioda mřížky **4,5 µm**. Snímek je z **AFM**.

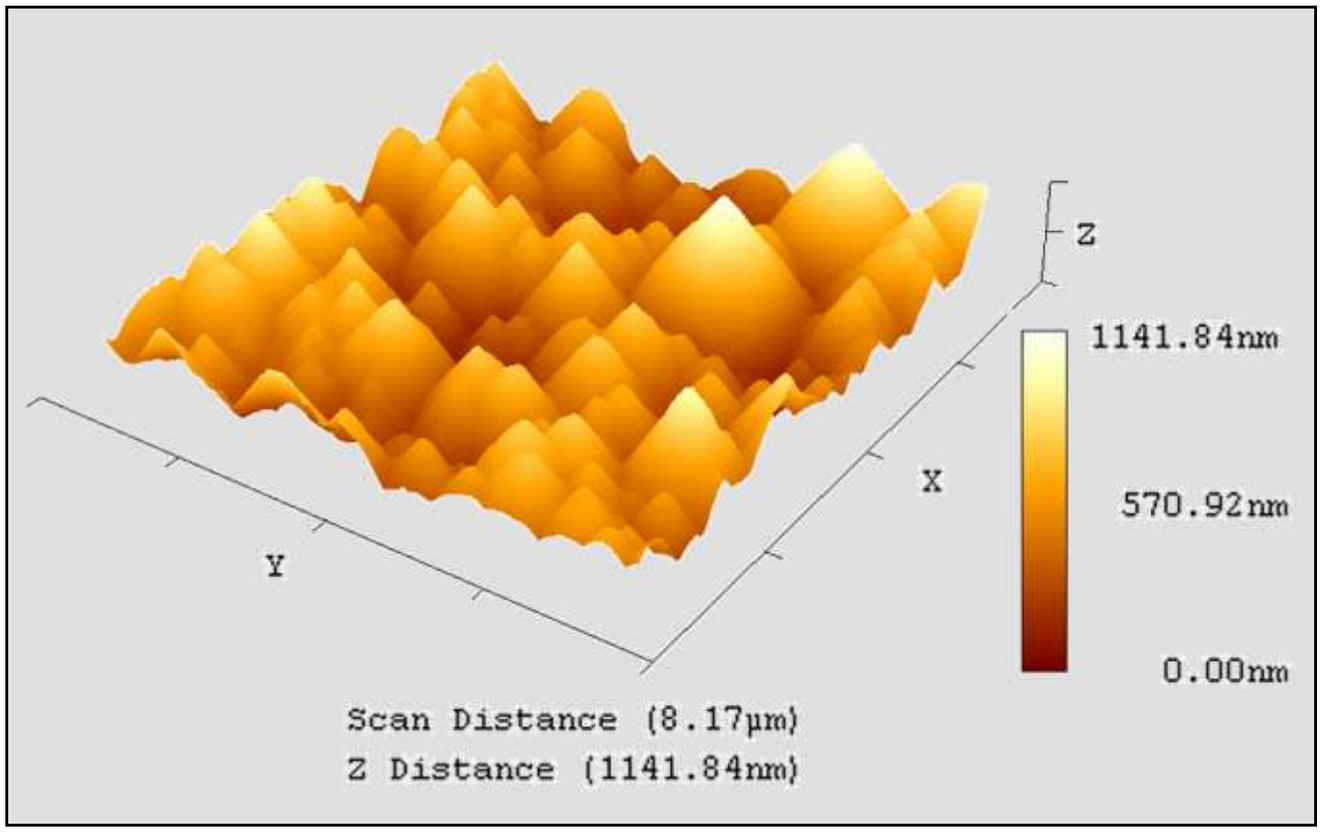


Část čtyř-úrovňové difrakční struktury **CGH** vytvořené v rezistu **PMMA**. Velikost elementárního pixelu **2,5 µm × 2,5 µm**. Snímek je z **AFM**.

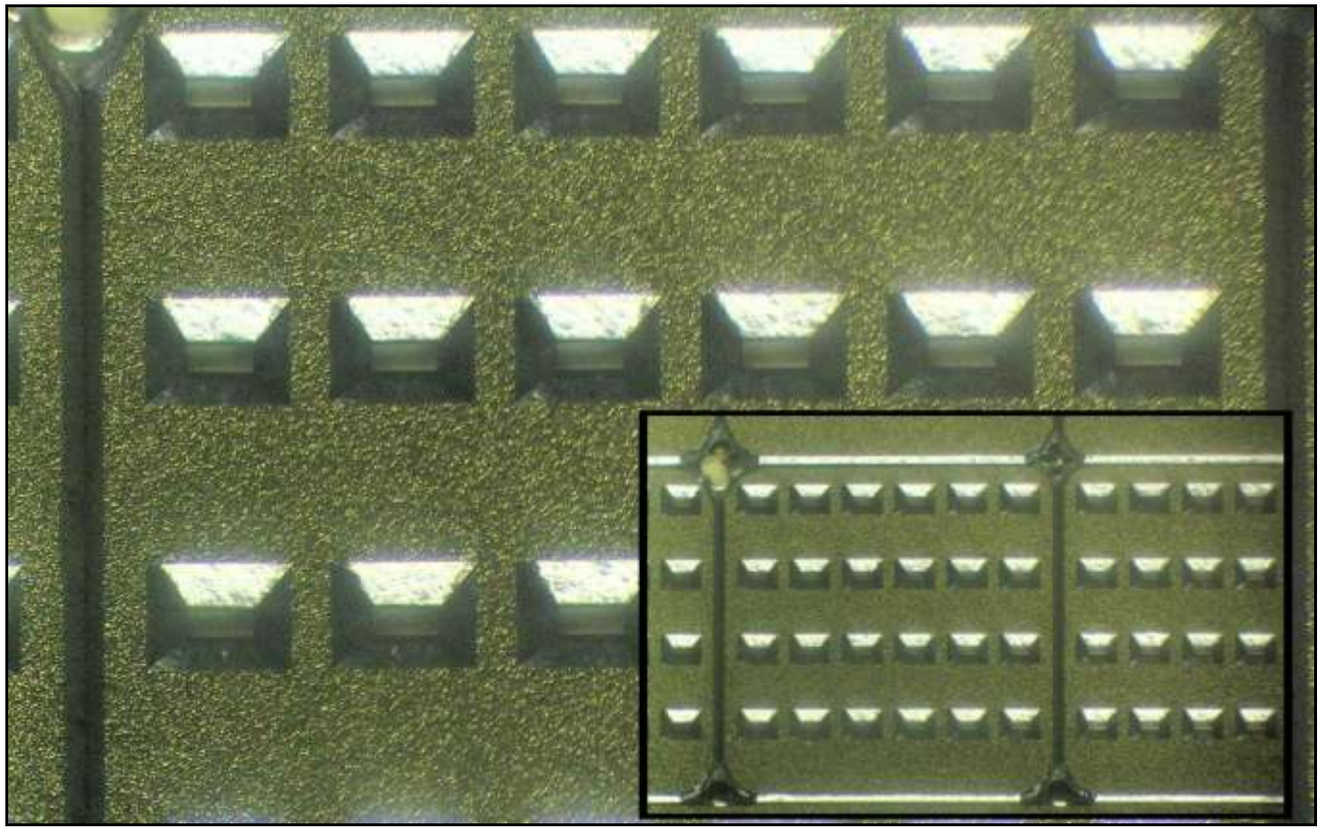
Anizotropně leptaný křemík



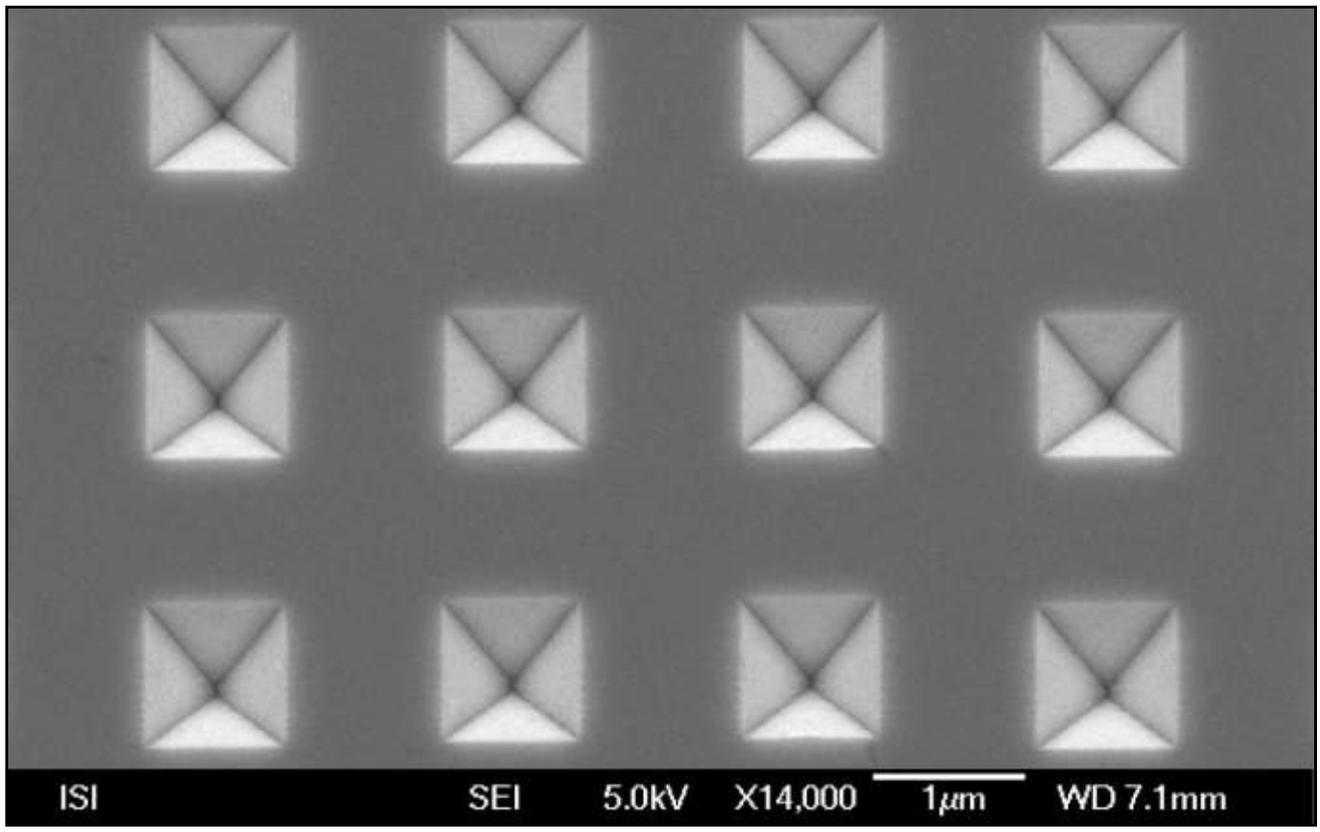
Vzhled anizotropního leptu v **Si (111)**. Otvorovou maskou v oxidu pro anizotropní leptání byly krátké svislé a vodorovné čáry o periodě **5 μm**. Obrázek ukazuje srovnání vzhledu leptů z **REM JEOL** a **AFM PNI** při stejném zvětšení **14 000×**. Dno leptu není rovné, ale klesá směrem zleva šikmo doprava (pod úhlem cca **3 stupně**). Právě tato odchylka od přesné krystalografie roviny **(111)** na povrchu substrátu umožnila anizotropní lept. (Převzato z: *Matějka, Milan: Testování metriky SPM pomocí EBL struktur, bakalářská práce, VUT v Brně FEKT, 2006.*)



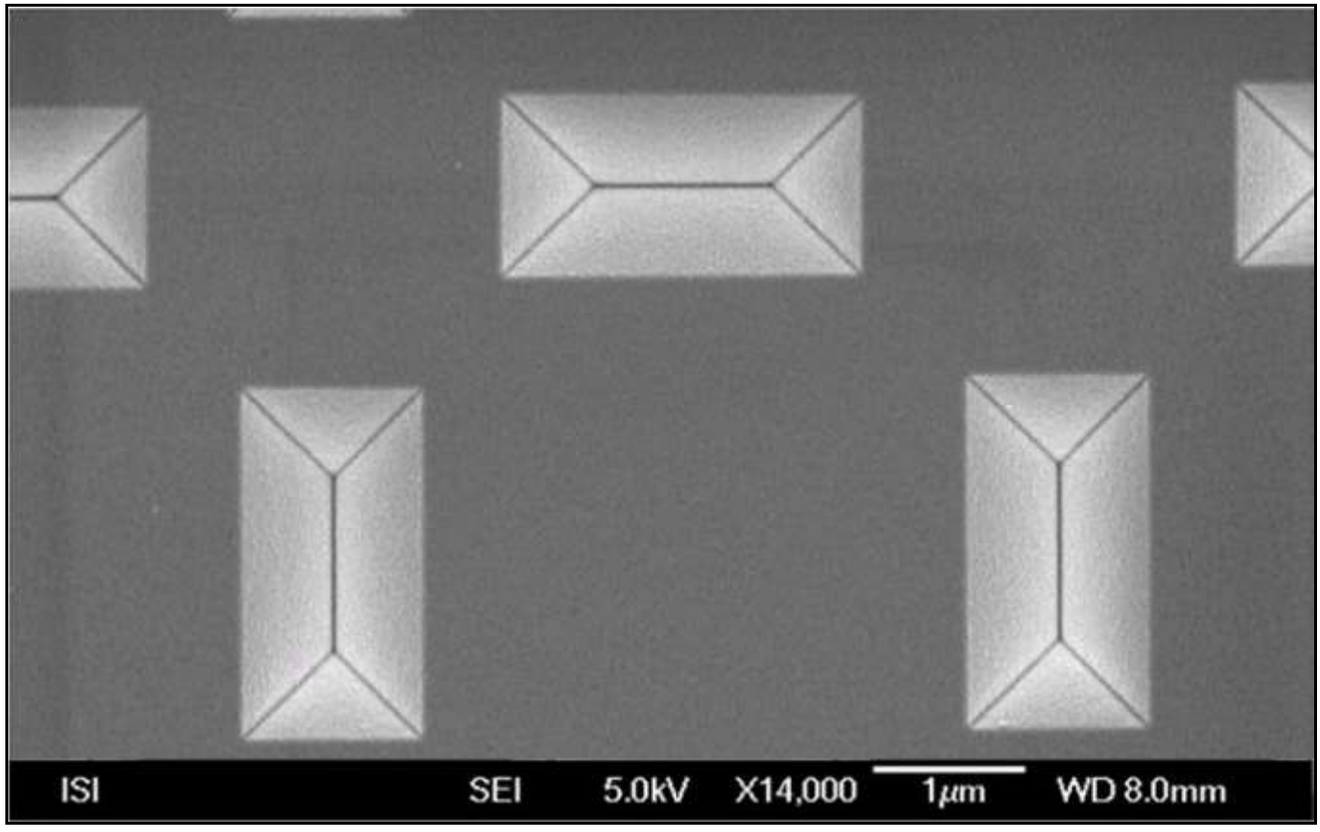
Struktura anizotropního leptu zadní neleštěné strany substrátu **Si (100)**. Snímek z **AFM**.



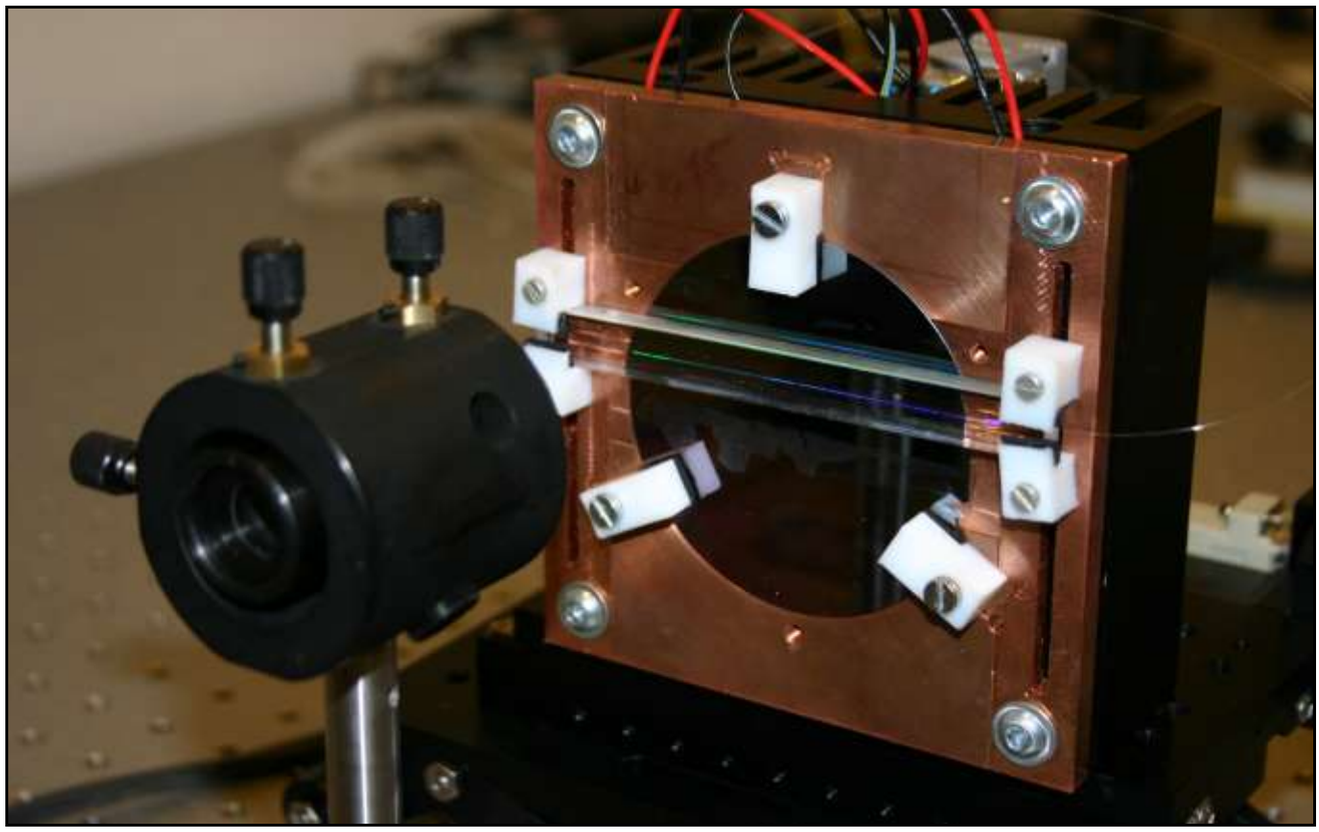
Ukázka využití anizotropního leptání **Si** substrátu orientace **(100)** pro přípravu otvorové masky pro depozice naprašováním. Pro vytvoření otvorů stanovených rozměrů bylo provedeno anizotropní leptání přes celou tloušťku křemíkového substrátu. Proces leptání byl maskován termickým **SiO_2**. Snímek při malém zvětšení pořízen pomocí binokulární lupy a ukazuje zadní neleštěnou stranu substrátu.



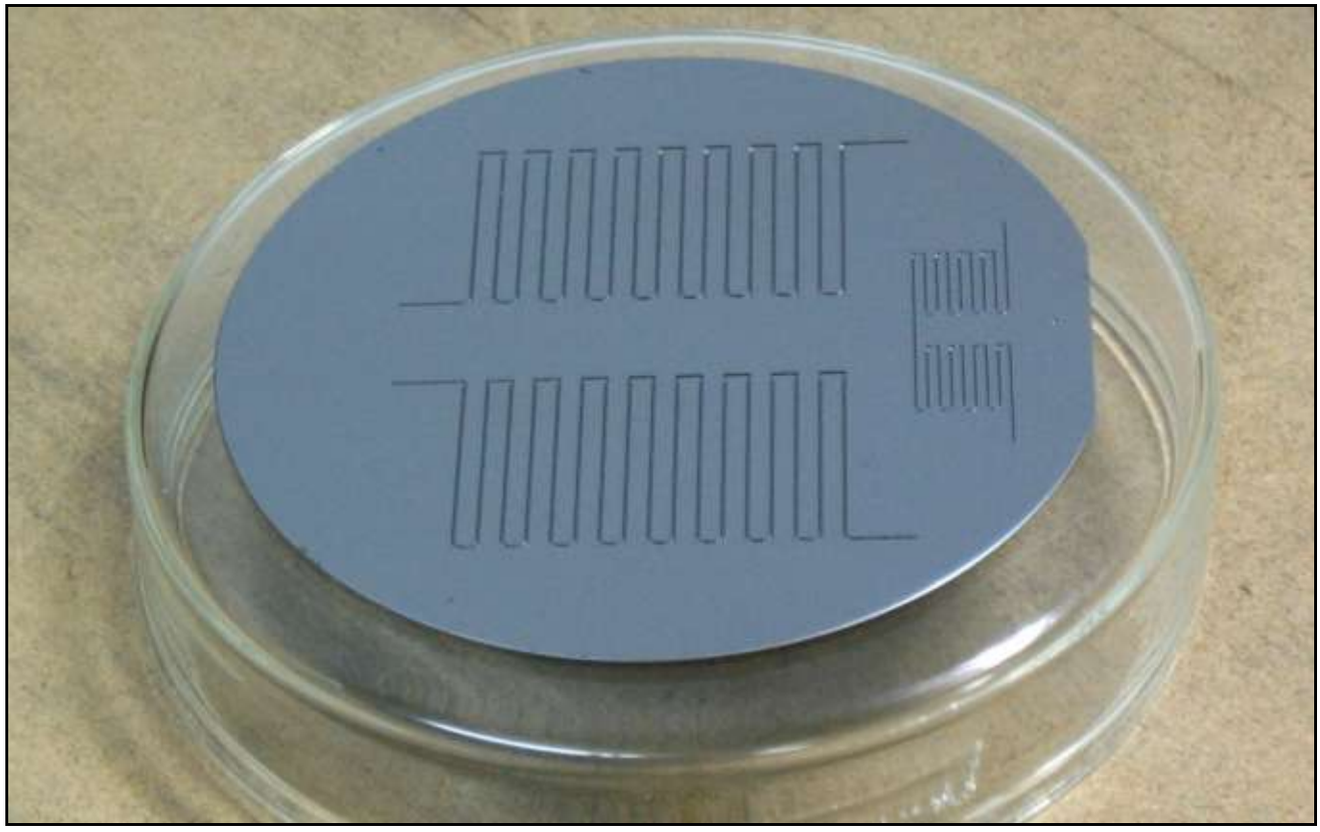
Do **Si** substrátu orientace **(100)** anizotropně vyleptaná křížová mřížka o periodě **2 μm**. Zobrazení je z **REM JEOL** při náklonu vzorku. Mřížka je částí testovacího preparátu pro kontrolu zvětšení **REM**. Autorka snímku Jiřina Matějková.



Detail odměřovací mřížky o periodě **5 μm** z testovacího preparátu pro kontrolu zvětšení **REM**. Mřížka byla vyleptána anizotropním leptáním do **Si** orientace **(100)**. Snímek je z **REM JEOL**. Autorka snímku Jiřina Matějková.

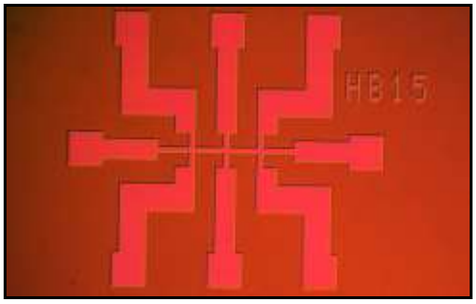


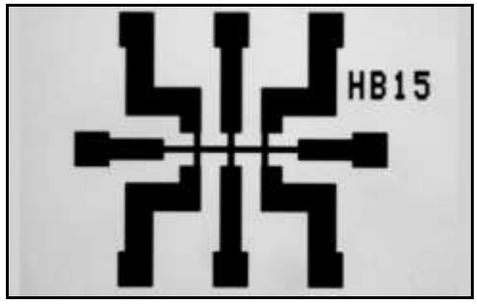
Na křemíkové podložce je realizován zářez pomocí anizotropně leptaného **Si <100>**. poloměr zakřivení zářezu je asi **15 metrů**. Do tohoto zářezu je připevněno optické vlákno. Autor snímku Břetislav Mikel.



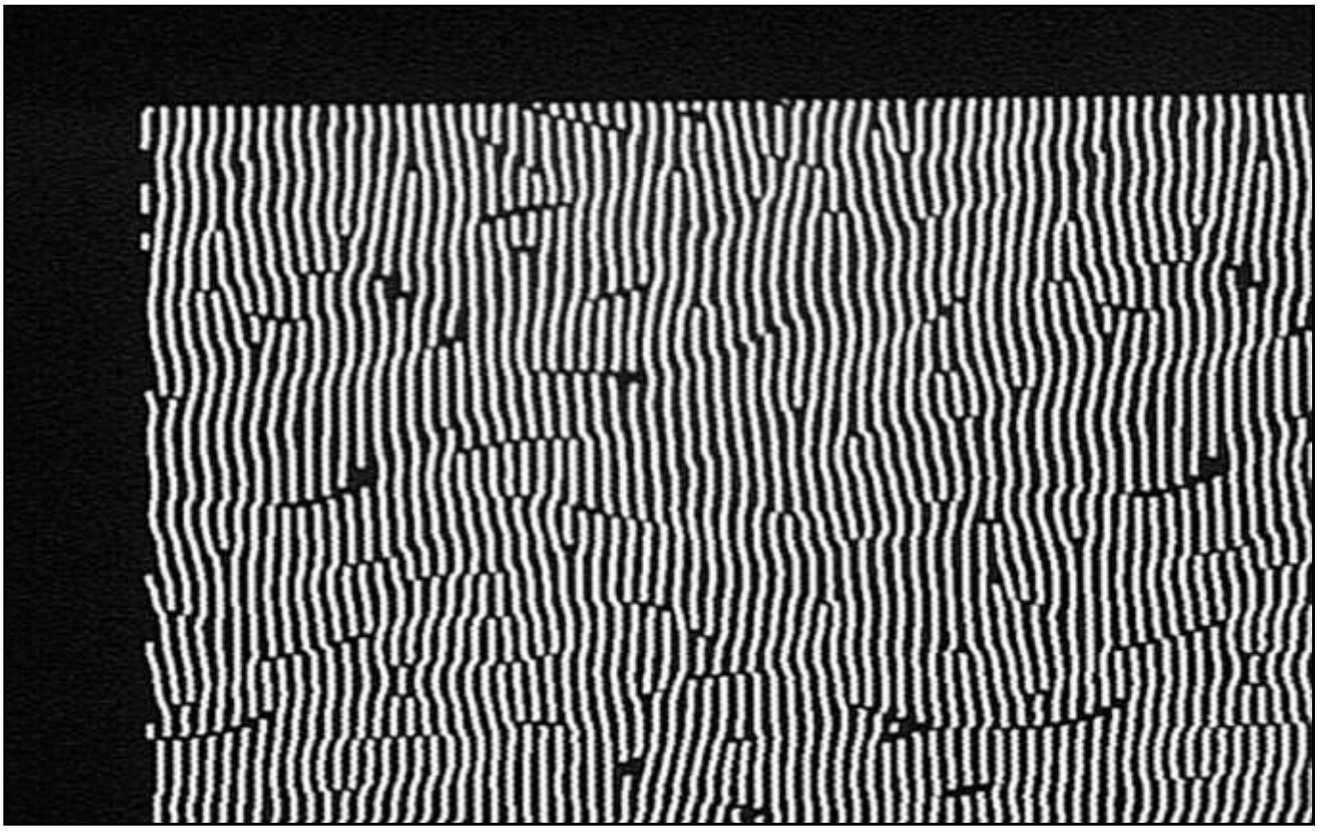
Makrofotografie **Si** substrátu orientace **(100)** s vyleptanými strukturami kanálků meandrovité geometrie. **Si** substrát má průměr **76 mm**. Leptání bylo provedeno přes masku tvořenou termickým **SiO_2**. Šířka kanálků **~300 μm**, hloubka zaleptání **150 μm**.

Fotolitografické šablony — masky





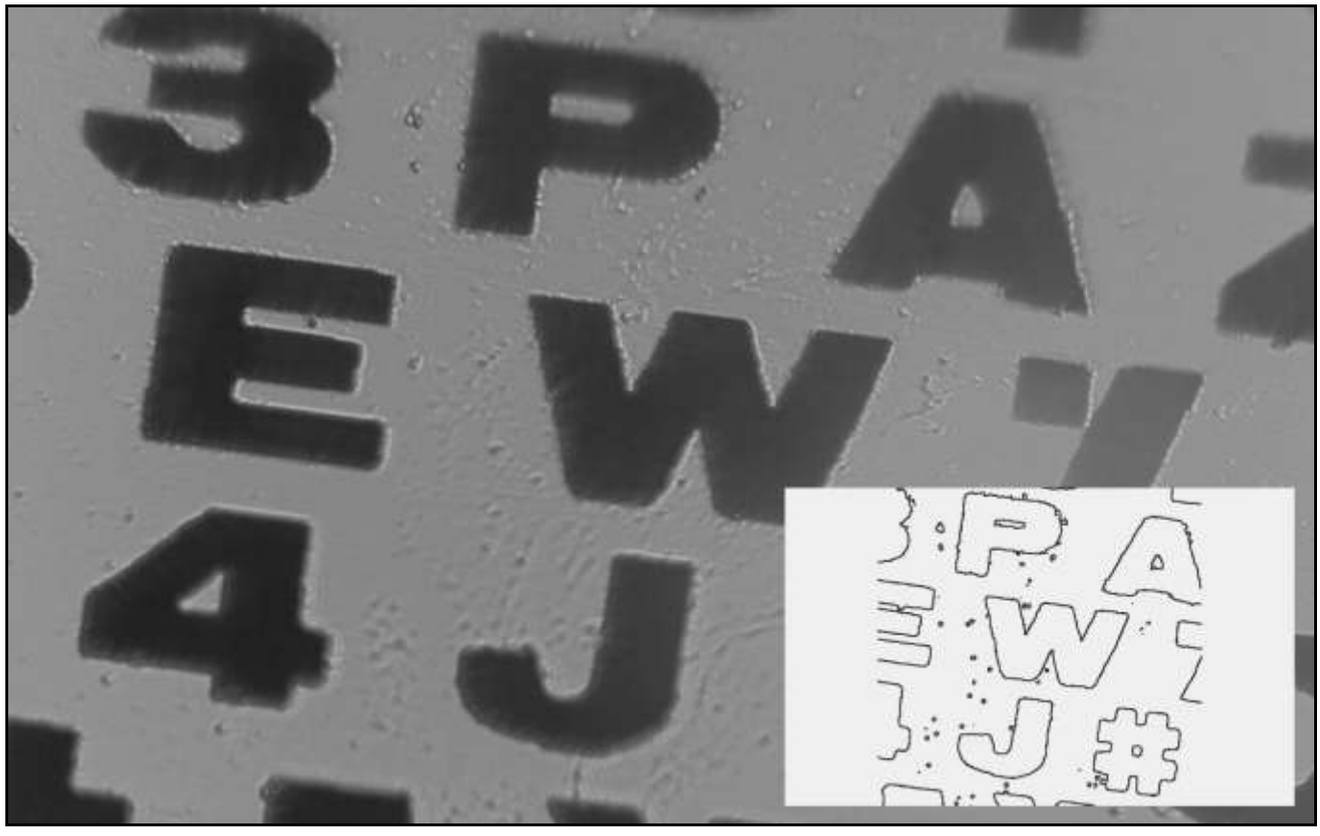
Detail struktury čipu z fotolitografické šablony. Obrázek vlevo: struktura čipu v negativním rezistu **ER2**. Obrázek vpravo: struktura čipu vyleptaná do chrómu. Nejmenší detail: čáry v popisu šířky **9 μm**. Oba snímky jsou z optického mikroskopu.



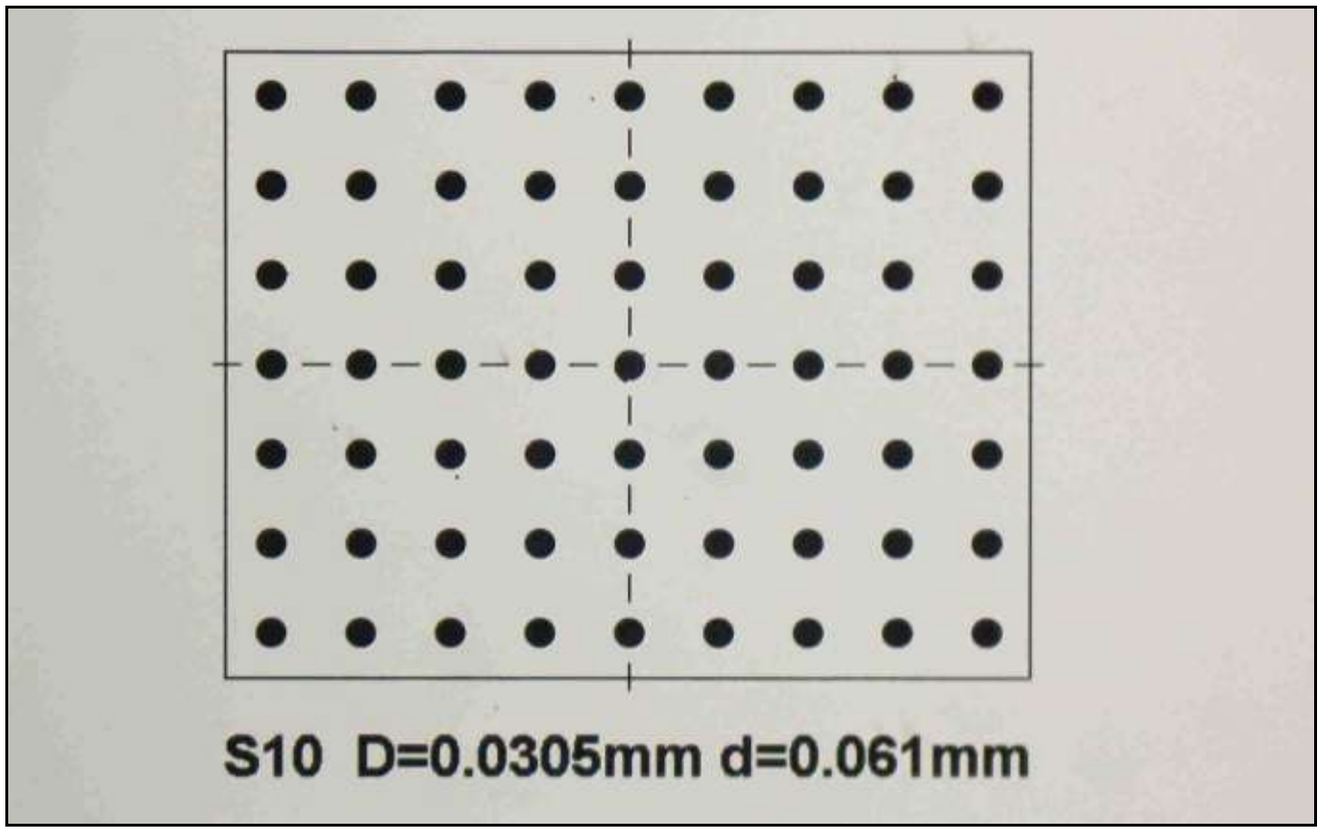
Detail části fotolitografické šablony pro vytváření víceúrovňových difrakčních struktur **CGH** fotolitografickou metodou ve fotorezistu. Šířka čar vyleptaných do chrómu na fotošabloně je **1 μm**. Snímek je z optického mikroskopu.



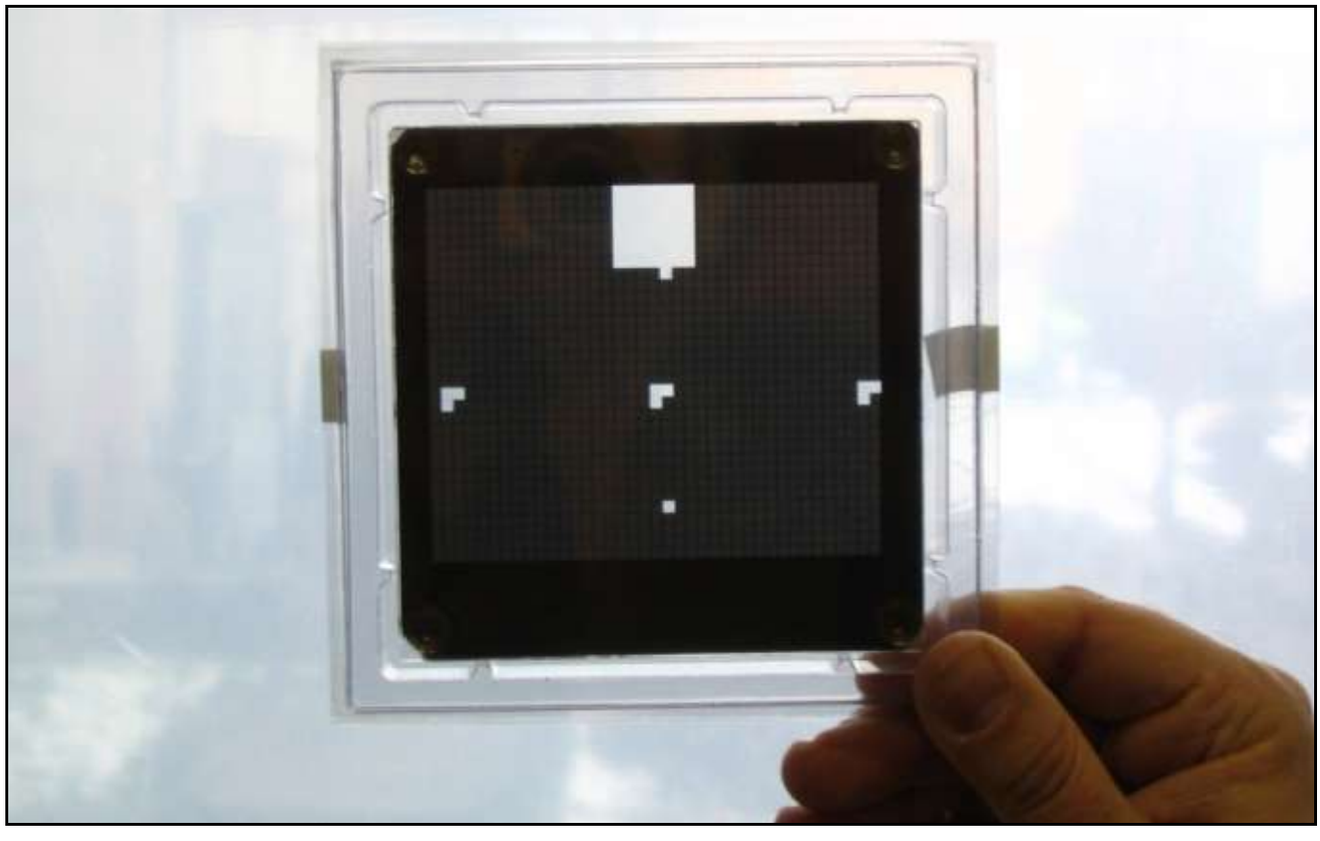
Detail části fotolitografické šablony pro přípravu fluidních kanálků v tlustých vrstvách fotorezistů. Šířka šikmých čar **15 μm**. Fotolitografická šablona byla realizována pomocí negativního rezistu **ER2** výchozí tloušťky **300 nm**. Snímek je z optického mikroskopu.

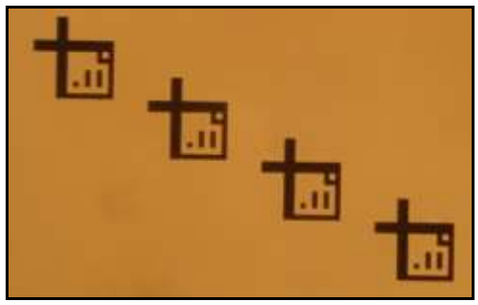


„Fotolitografická šablona“ (motiv realizovaný v chrómu na skleněné podložce) v praktickém nasazení jako *detektor pohybu zemské kůry*. Hlavní obrázek je snímek z instalované kamery, vložený obrázek je po zpracování detekce obrysu znaků (negativ). Výška znaků je cca **50 μm**, autor snímků Pavel Kalenda, obrázky dostupné on-line z **http://dynamicgravity.org/mereni/** (20. 2. 2012).



Detail části testovací struktury pro kontrolu roztečí sít vytvořené na fotolitografické šabloně ve vrstvě chrómu negativním litografickým procesem (***D*** — průměr kruhů, ***d*** — mezera mezi kruhy). Rezistovou maskou pro leptání chrómu byl rezist **ER2** tloušťky **250 nm**. Fotografie je z optického mikroskopu.



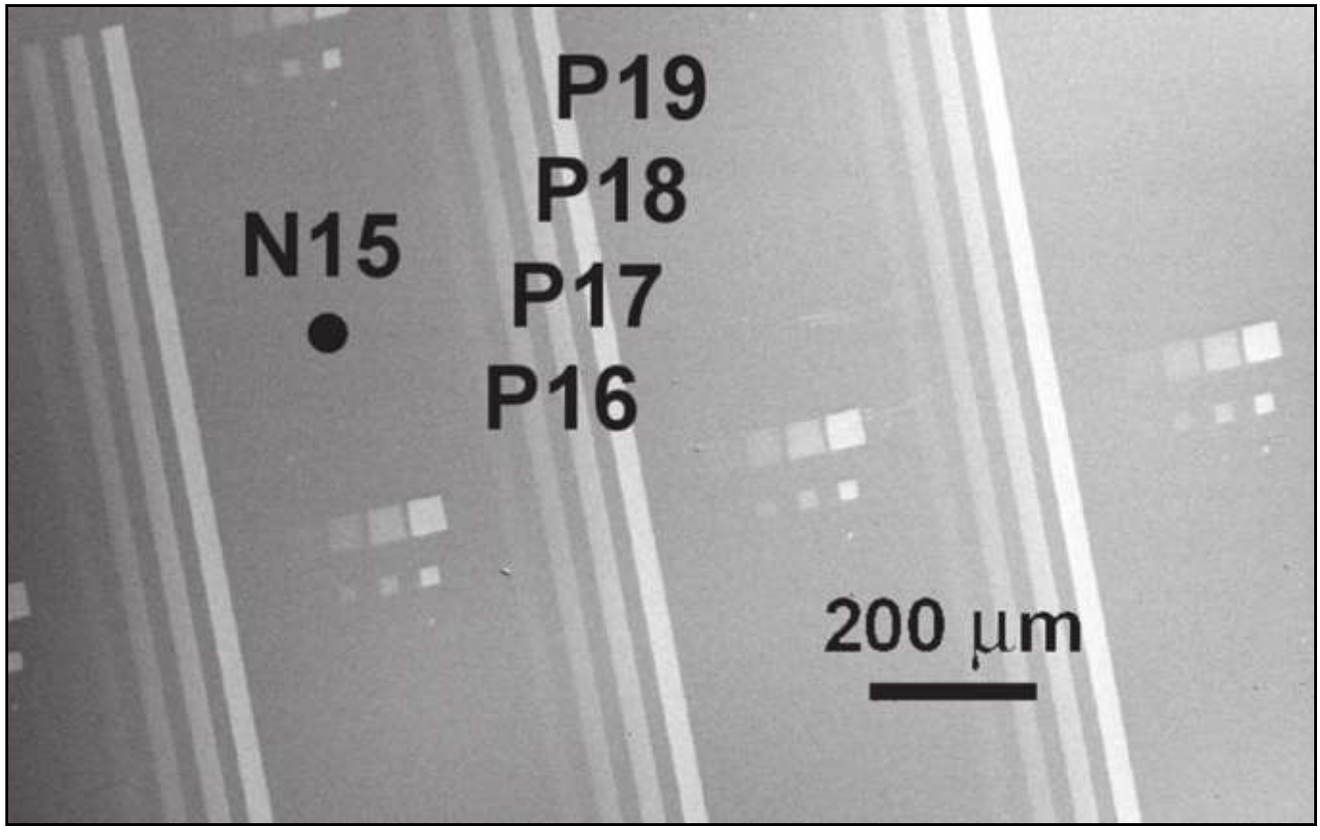




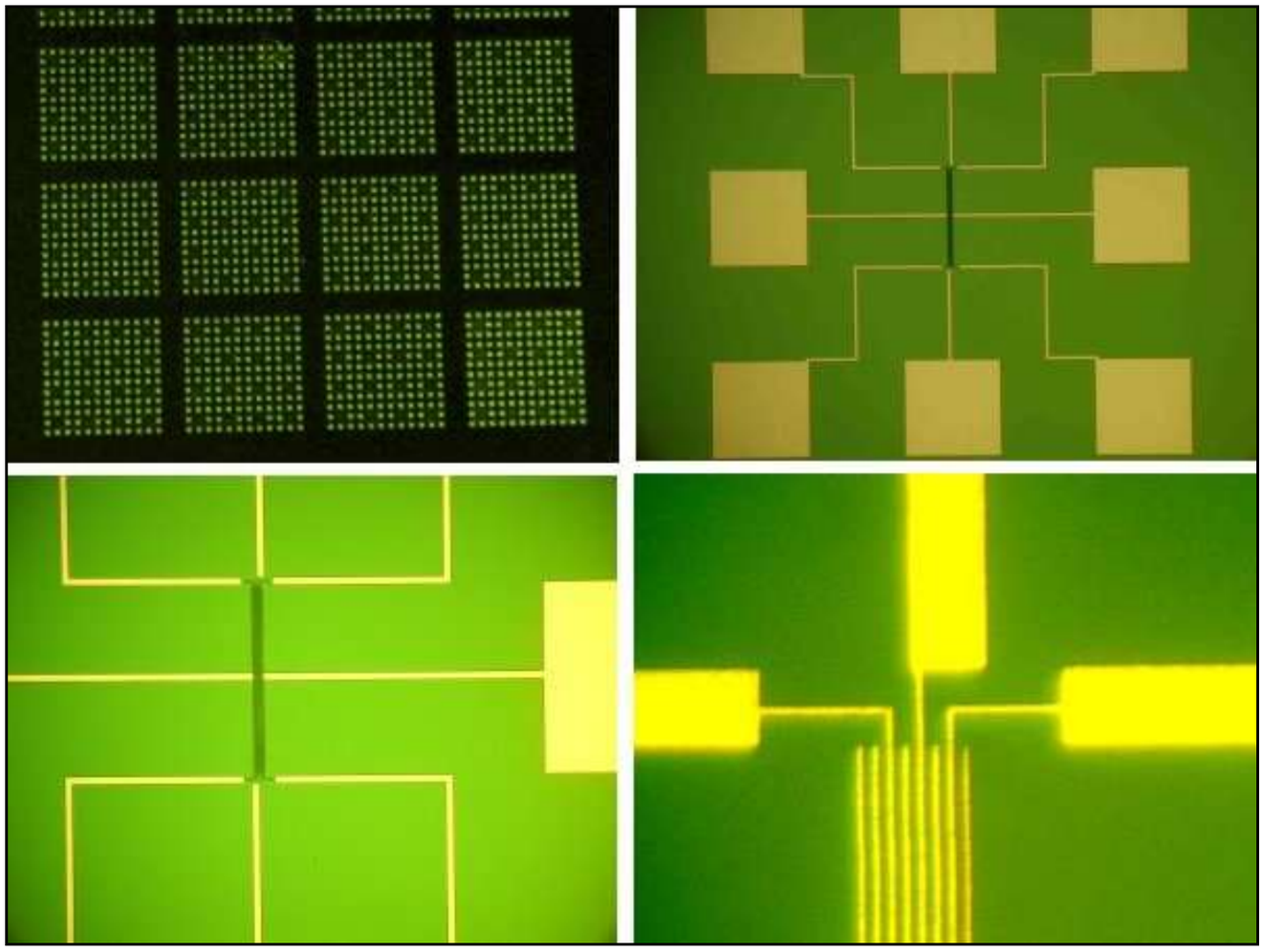
Nahoře: Soukrytovací fotolitografické značky (snímek vlevo) a detail části čipu testovací struktury (snímek vpravo). Nejmenší rozměr v soukrytovacích značkách **5 μm**, nejmenší rozměr testovací struktury **5 μm** – proužky **25 μm × 2000 μm**, čtverečky o hranách (**5**; **20**; **40**) **μm**. Na fotošabloně muselo být řešeno současně negativní (značky) i pozitivní (testovací struktura) zobrazení při použití pozitivního rezistu **PMMA**. Oba snímky jsou z optického mikroskopu.

Vlevo dole: Makrofotografie celé fotolitografické šablony **4 × 4 palce** s maticí čipů pro přípravu testovacích struktur pro studium zobrazování iontovou implantací vytvořených různých koncentrací příměsí (bór, fosfor) v křemíku v **REM**. Detaily struktur viz dále.

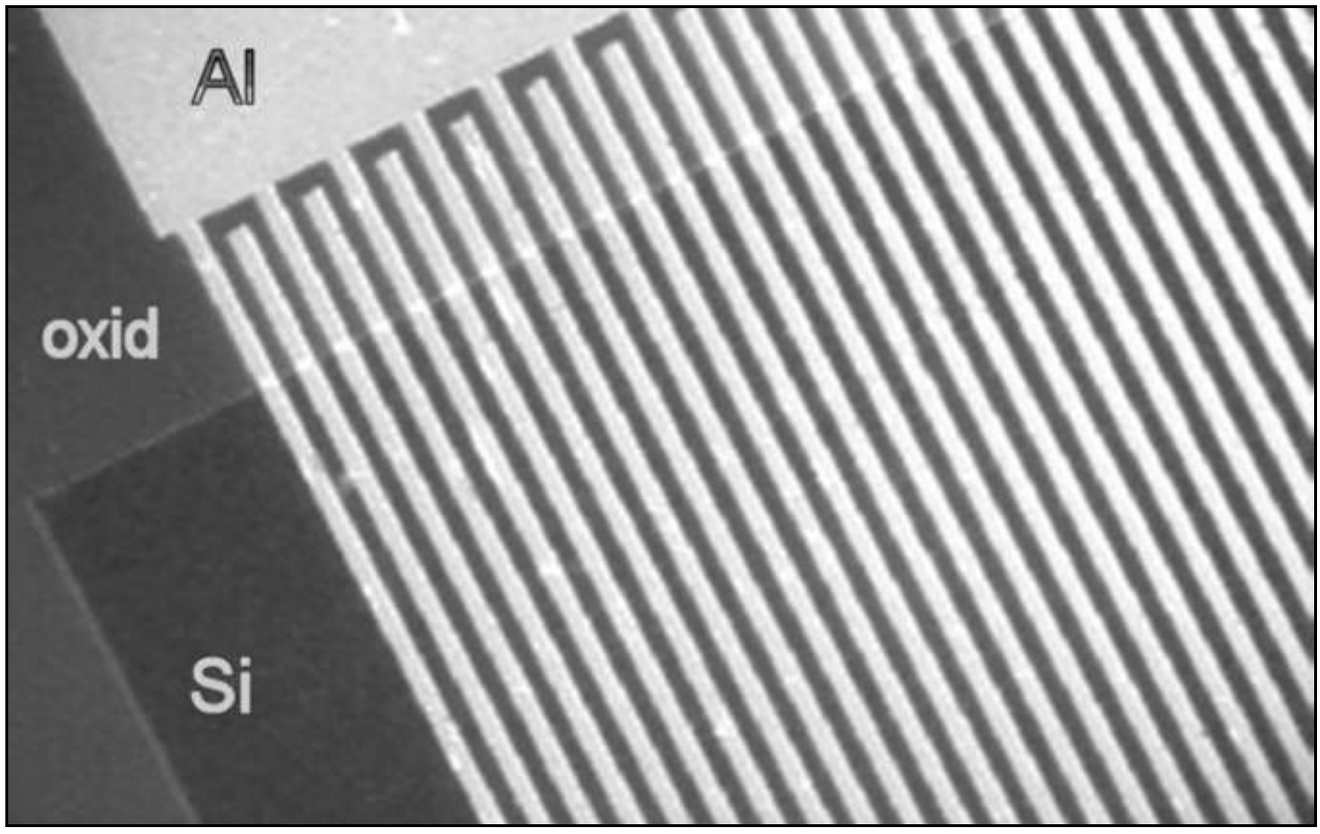
Dole: Dotované oblasti p–typu o různých hustotách bóru na povrchu křemíku n–typu (**N15**), zobrazené pomocí elektronového mikroskopu – odstupňované koncentrace bóru: **$1{,}1\times10^{16}$ cm^{-3}** (**P16**) až **$1{,}1\times10^{19}$ cm^{-3}** (**P19**). (Převzato z: *Hovorka, Miloš: Mapování dopantu v polovodiči pomocí pomalých elektronů. 2011. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.*)



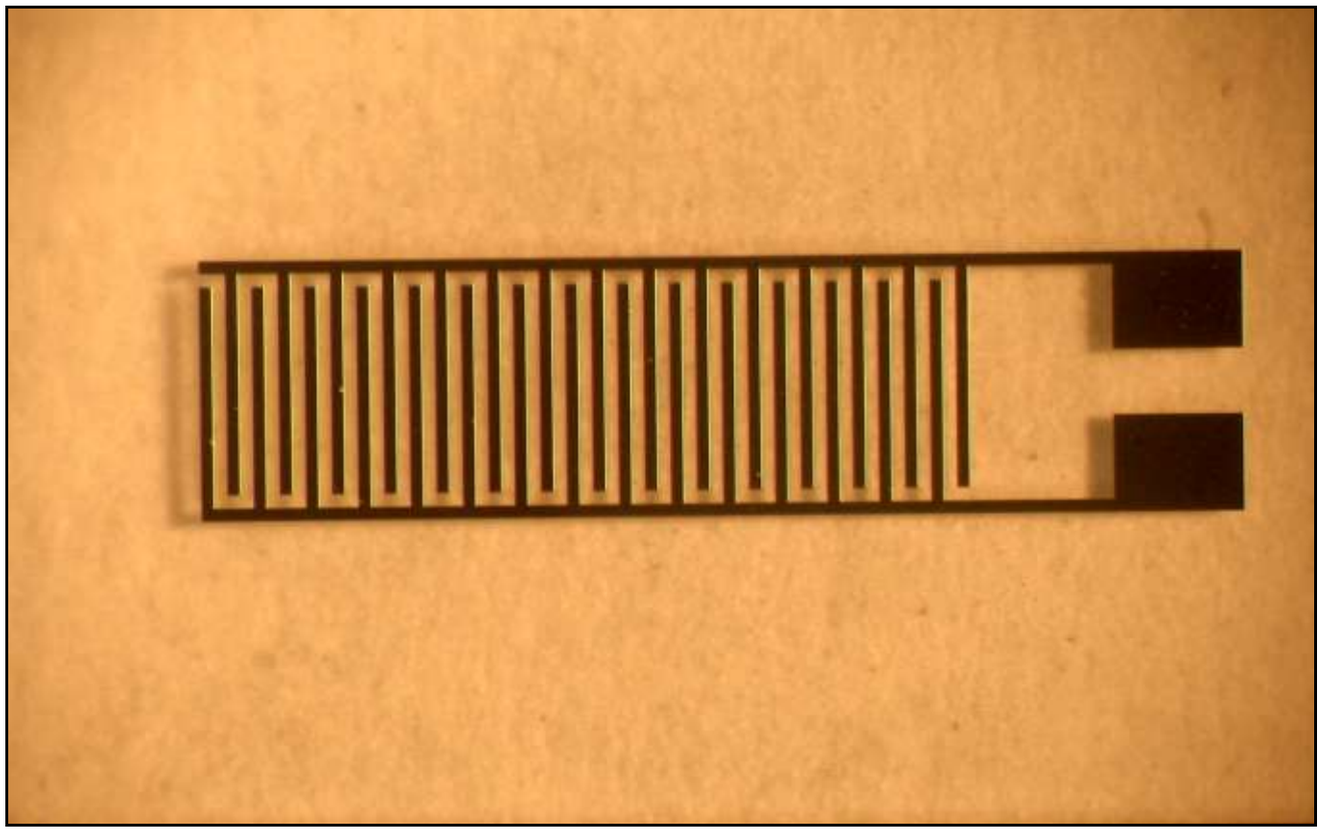
Čipy se zadanými strukturami

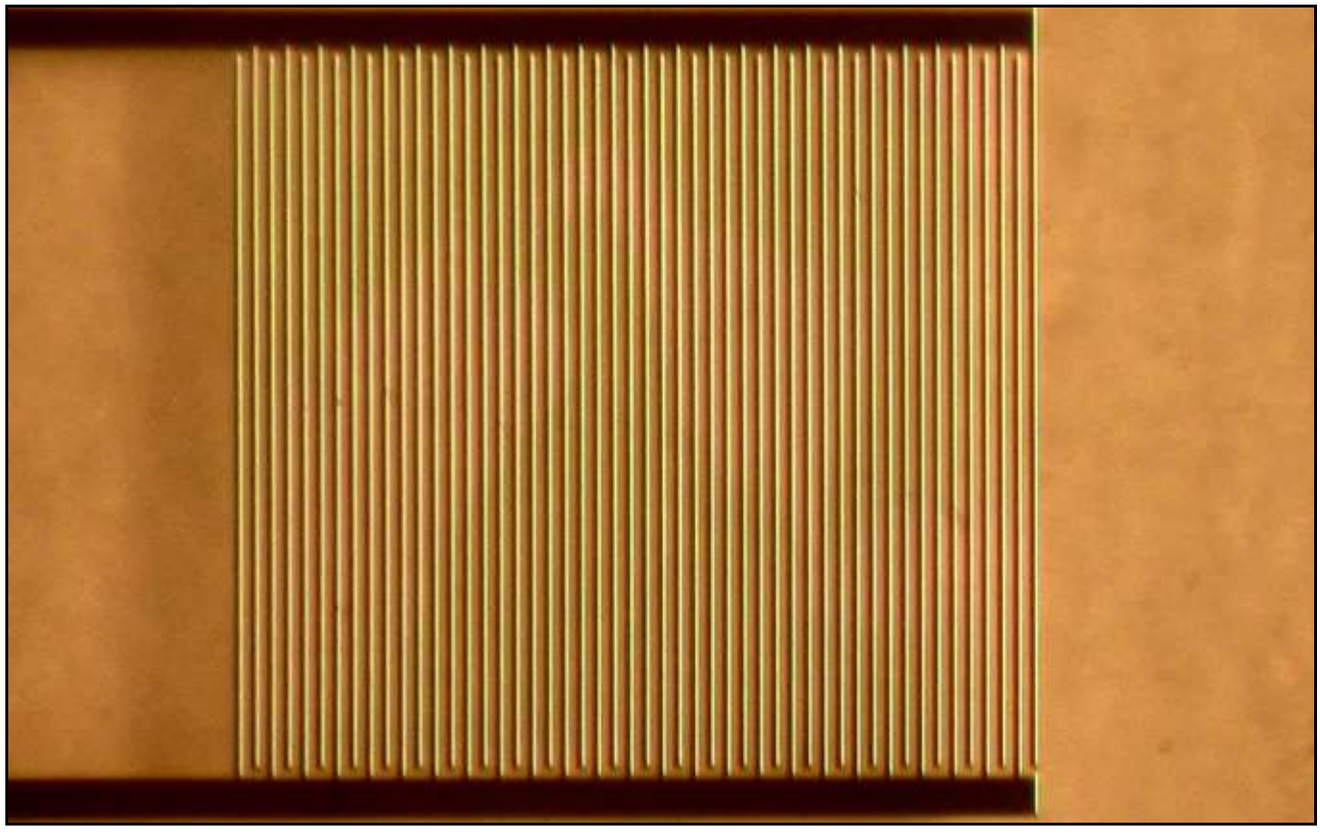


Ukázka realizace čipů pro předpokládané měření vodivosti uhlíkových nanotrubic. Šířka čar na detailu vlastního měřícího místa (vpravo dole) je **1 μm**. Velikost čipu se šestnácti měřícími strukturami (vlevo nahoře) je **10 mm × 10 mm**. Struktury čipů byly připraveny v pozitivním rezistu **PMMA** výchozí tloušťky **300 nm** na křemíkové podložce s vrstvou **SiO_2**. Vytvořená maska z rezistu sloužila pro zhotovení vodivých cest ze zlata technikou *lift–off*.



Detail části čipu fotovodivostního detektoru s hřebínkovou geometrií hliníkových kontaktů na křemíku. Šířka čar hřebínkových kontaktů **3 μm**. Struktura detektoru na křemíkové podložce s vrstvou **SiO_2** byla realizována dvěma následnými litografickými kroky pomocí rezistu **PMMA** (odkrytí okna v oxidu) a negativního rezistu **ER2** (vyleptání struktury hliníkových kontaktů). Snímek je z optického mikroskopu.

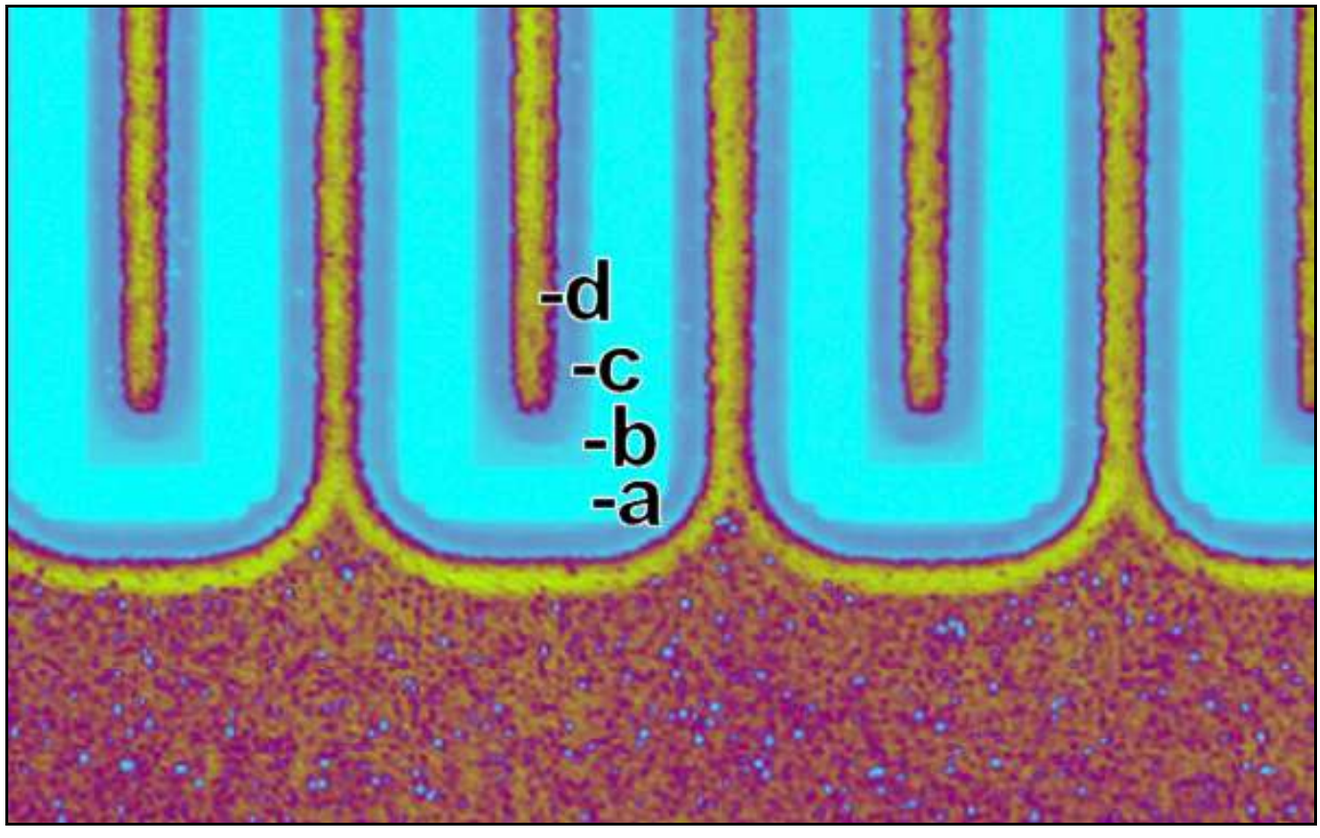




Vlevo nahoře: Čip pro snímače **SAW** (*surface acoustic waves*) s hřebínkovou geometrií hliníkových kontaktů na skleněné podložce. Struktura čipu byla vytvořena leptáním hliníku tloušťky **200 nm** přes rezistovou masku vytvořenou rezistem **SU-8** o tloušťce **400 nm**. Velikost čipu je **6×2 mm^2**. Šířka čar i mezer v hřebínku je **100 μm**. Snímek je z optického mikroskopu.

Vlevo dole: Detail části čipu pro snímače **SAW** (*surface acoustic waves*) s hřebínkovou geometrií hliníkových kontaktů na skleněné podložce. Struktura čipu byla vytvořena leptáním hliníku tloušťky **200 nm** přes rezistovou masku vytvořenou rezistem **SU-8** o tloušťce **400 nm**. Šířka čar i mezer v hřebínku je **20 μm**. Snímek je z optického mikroskopu.

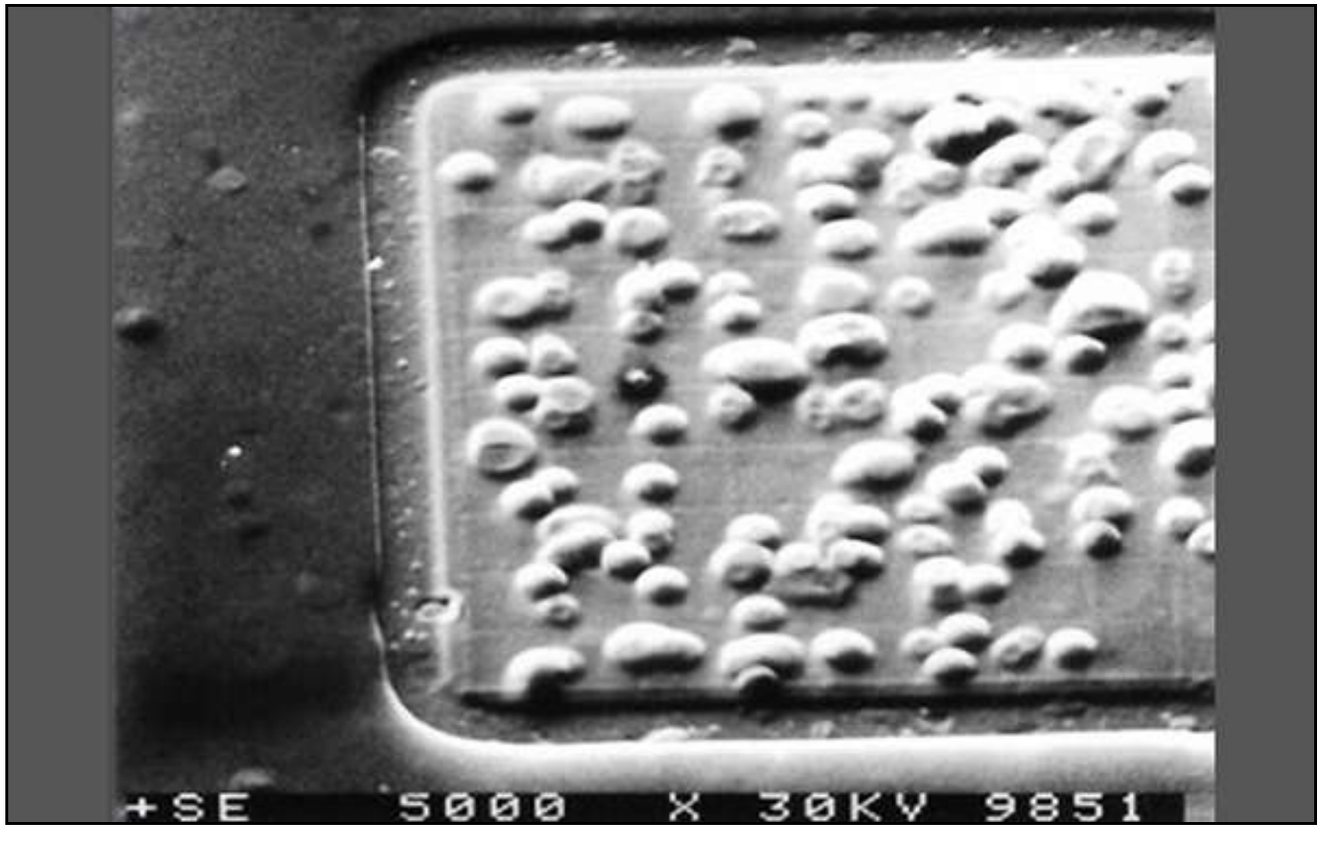
Vpravo dole: Hřebínkovitá struktura vytvořená ve vrstvě **Al** tloušťky **200 nm** na křemenném substrátu. Rezistová maska v negativním rezistu **ER2** má tloušťku **400 nm**. Šířka čáry hřebínkovitých prstů i šířka mezery mezi nimi je **3,5 μm**. Při detailním pohledu je možné odlišit čtyři oblasti: **a —** pouze podložka (tyrkysová), **b —** zavěšená rezistová maska (hranatý okraj, světlejší modrá), **c —** vnější okraj **Al** prstu (zakulacený, lehce tmavší modrá), **d — Al** s rezistem bez vzduchové mezery (fialová resp. žlutá). Obrázek je z konfokálního mikroskopu, autor snímku Milan Matějka.

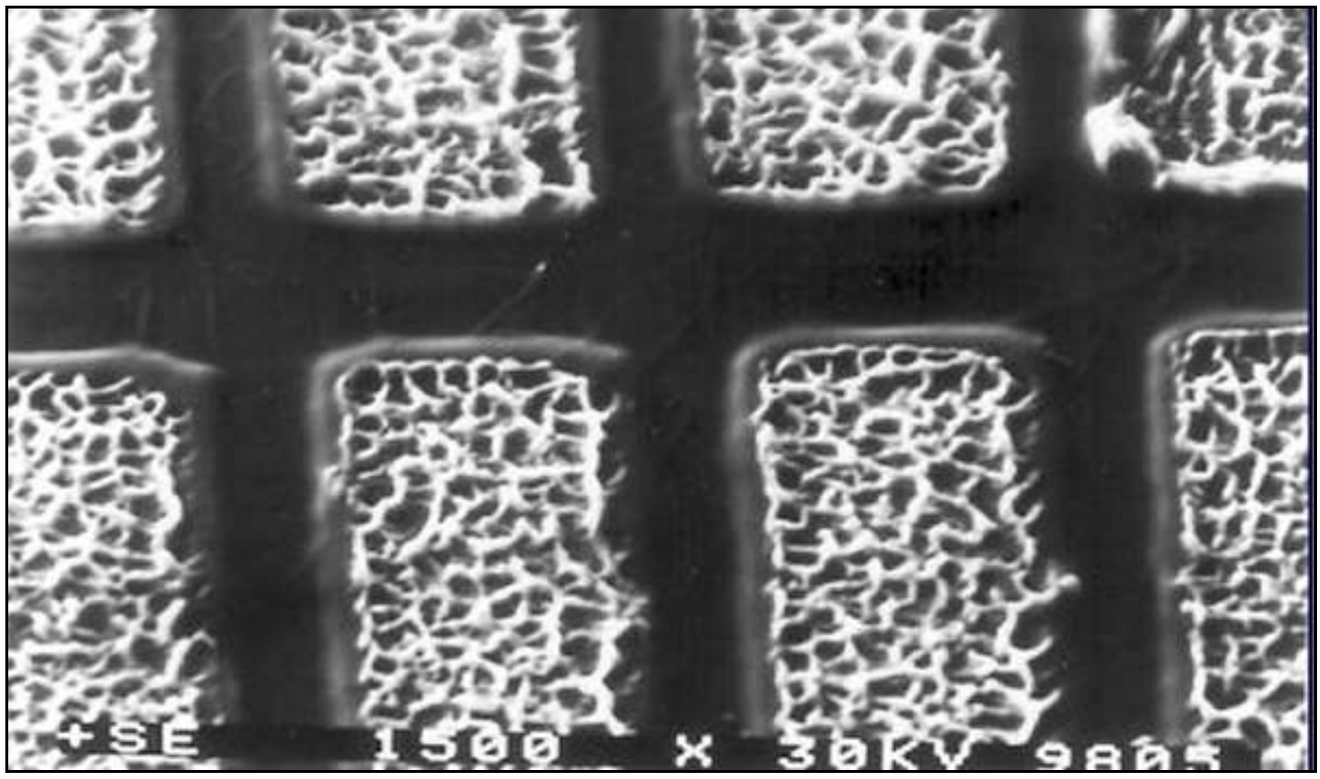


Zajímavosti

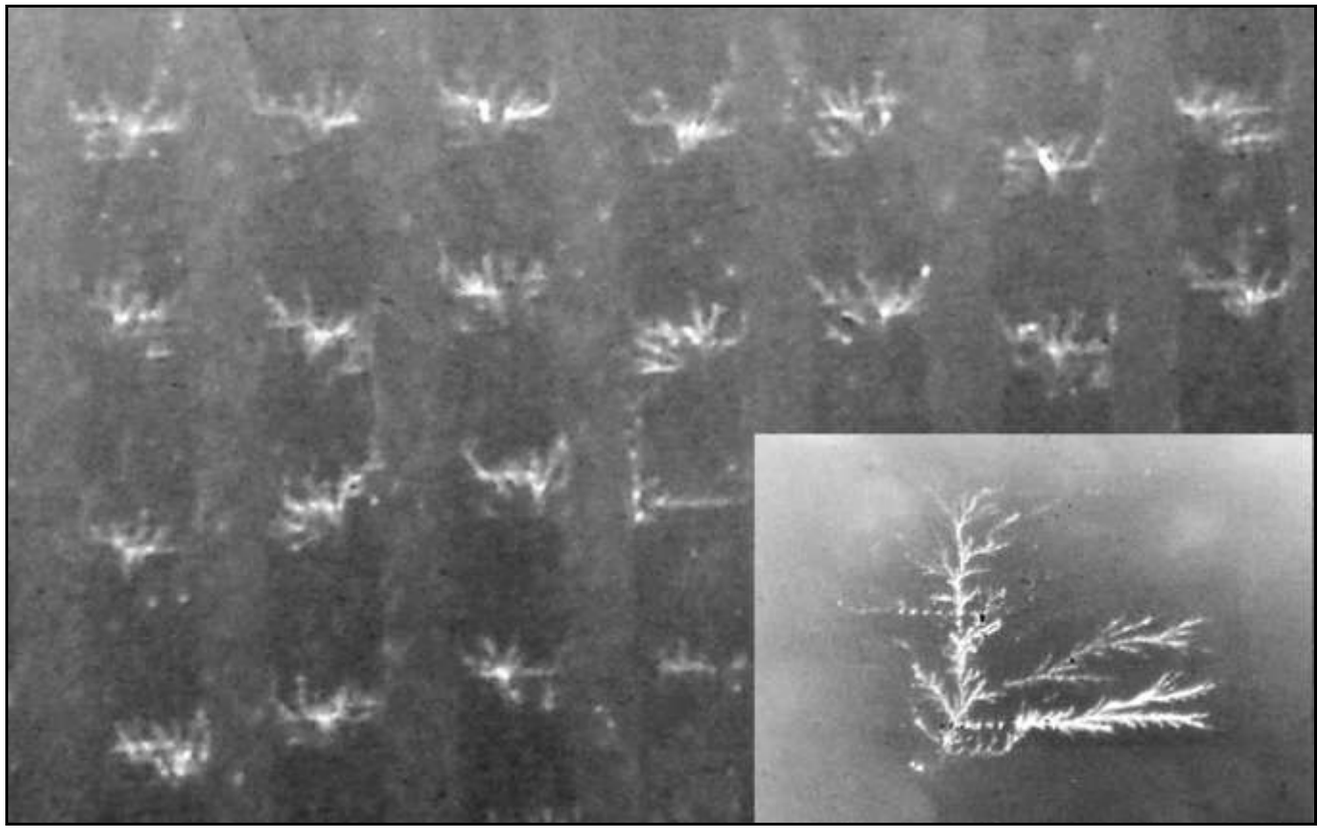
Vpravo dole: Ukázka vybití elektrického náboje implantovaného do rezistu a podložky při expozici rezistu **PMMA** na nevodivé skleněné podložce. Čáry široké **20 μm**, které jsou na snímku matně vidět, byly exponovány všechny stejným algoritmem (svazkem velikosti **2 μm × 2 μm**) meandrovitě odshora směrem dolů. K výboji dochází na čarách relativně velmi pravidelně. Pozoruhodné je, že k vybití náboje dochází jen v oblasti již naexponovaného rezistu. Tato skutečnost zřejmě svědčí o tom, že při expozici rezistu dochází na jeho povrchu ke změně elektrické vodivosti depozicí uhlíku. Snímek ukazuje stav po expozici bez vyvolání rezistu a je z optického mikroskopu při použití módu s interferenčním kontrastem.

Vlevo dole: Teplotní degradace pozitivního rezistu **PMMA** velkou dávkou ozáření při expozici. Při velké dávce (nad 10^{-2} **C·cm**$^{-2}$) se **PMMA** chová jako negativní rezist a uvolněné teplo z interakce elektronů s rezistem a podložkou navíc způsobuje teplotní degradaci rezistu, která se projevuje puchýřky v exponované části. V proužku kolem exponované části se chová rezist jako pozitivní, protože jde o oblast exponovanou rozptylovými jevy, tj. exponovanou podstatně menší dávkou. Snímek je z **REM**. Obrázky na této dvojstraně jsou z roku **1982**.



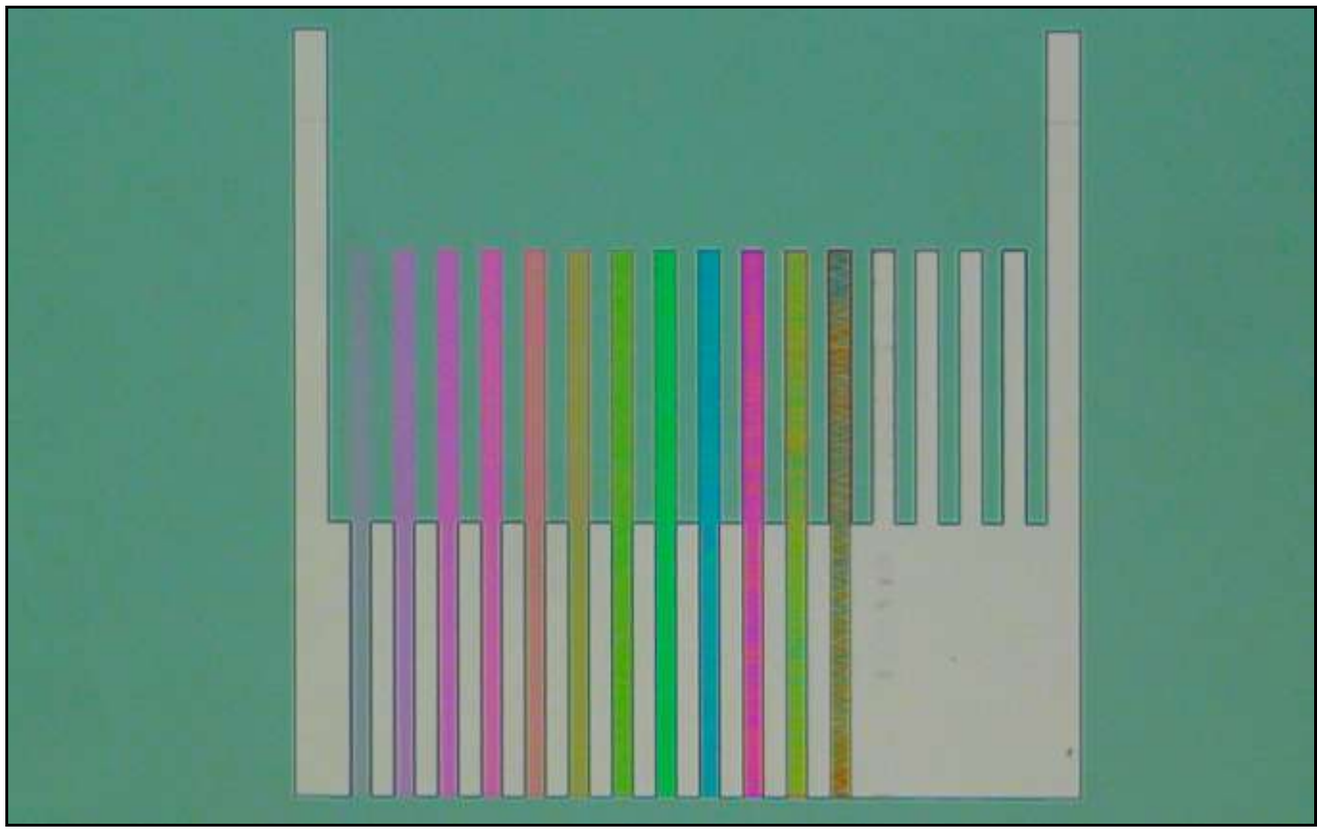


Nahoře: Teplotní degradace negativního rezistu **ER2** velkou dávkou ozáření při expozici. Při velké dávce (nad **10^{-2} C·cm^{-2}**) uvolněné teplo z interakce elektronů s rezistem a podložkou způsobuje teplotní degradaci rezistu, která se projevuje zvláštní síťovou strukturou v exponované části. Proužky okolo každé exponované plošky odpovídají podstatně nižší expoziční dávce vlivem rozptylových jevů. Snímek z **REM**.

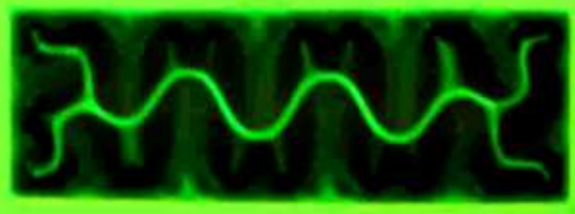




Makrofotografie difraktogramu čtyřúrovňové reflexní struktury **CGH**. Struktura byla vytvořena v pozitivním rezistu **PMMA** na křemíkové podložce. Výpočet struktury a přípravu dat provedl Lukáš Daněk.



Ukázka změny interferenční barvy na odraz v závislosti na tloušťce rezistu **PMMA** v testu na stanovení citlivosti rezistu. Jednotlivé čáry byly odleva doprava exponovány postupně zvyšující se dávkou a po vyvolání ve vývojce je v nich různá tloušťka rezistu. Snímek je z optického mikroskopu.



Ukázka deformace membrány z termického SiO_2 na **Si** podložce. Membrána byla připravena anizotropním leptáním křemíkové podložky přes celou tloušťku této podložky. Příčinou deformace je uvolnění vnitřního pnutí v SiO_2 v plošce dané geometrie. Velikost membrány je **400 μm × 100 μm**. Snímek je z optického mikroskopu, zvětšení **100×**.

Doslov

Doslov slouží jako tečka za napsaným příběhem nebo jako úplnost stvrzující koncová značka za souborem pouček a návodů. Tato knížka však nevypráví příběh a ani jako příručka o praktické elektronové litografii není definitivní, stejně jako cokoliv jiného ve vědě a v technologiích. Doslovem tedy může být ohlédnutí se.

Podle všeho jsem, kromě autora publikace, již poslední, v ústavu stále působící člen týmu, který na konci sedmdesátých let založil elektronovou litografii v Ústavu přístrojové techniky v Brně. Jádrem týmu byli nejbližší spolupracovníci tehdejšího ředitele ústavu prof. Armina Delonga. Skupinka se zabývala přístrojovou technikou a metodologií elektronové mikroskopie a jejím nejnovějším dílem tehdy byl prototyp ultravysokovakuového rastrovacího elektronového mikroskopu se studenou autoemisní tryskou, spektroskopií Augerových elektronů a řadou dalších vymožeností. Ve chvíli svého zrodu to byl mikroskop ne-li nejlepší na světě, tedy určitě stojící na „stupních vítězů“ v dané chvíli. A protože za úspěch se platívá, postihl profesora Delonga a jeho skupinu politický útok – striktní požadavek vyvinout pro Sovětský svaz elektronový litograf s cílem zachytit prudký nástup technologie a produkce integrovaných obvodů ve vyspělých zemích. Tehdejší ministr elektrotechnického průmyslu Kubát tento vývoj slíbil a ústav potom silně tlačil do jeho uskutečnění. Pravda, dostali jsme na projekt relativně slušnou částku peněz v desítkách milionů. Bylo to však na úkor ostatních ústavů a na dlouhá léta nám to zajistilo velmi nevraživé pohledy ze všech stran. Nebylo nám ale umožněno vyjet do světa a podívat se, jak se takový litograf staví. V publikacích se tyto strategické informace samozřejmě nenašly, takže jsme začali na zelené louce. Vyšel z toho litograf s tvarovaným elektronovým svazkem, který ve své funkční podobě již před nějakým časem oslavil třicátiny a stále ještě (ten prvorozený kus) v ústavu pracuje. Mám ovšem na mysli jen jeho „železnou“ elektronově optickou část. I když jsem kdysi osobně naprogramoval celou řídící mikroprocesorovou elektroniku, byl jsem rád, když byla vyměněna za modernější. Ještě mnohem více to platilo pro datový systém. Ten původní byl sovětský a nepamatuji, že by opravdu fungoval. Právem zmizel jako první.

Má-li být ohlédnutí úplné, nelze se vyhnout hodnocení kvality práce. To, že původní elektronově optická část je po úpravách nikoliv zásadních stále ve spolehlivém provozu, ještě není konečným vysvědčením. Na stavbu nového přístroje už nikdy později nebyly peníze, takže spokojit se s původním bylo nezbytností. Spíše je na místě uvést posudek tvůrce jednoho z amerických litografů, již zesnulého Lee Veneklasena, který naši koncepci označil za velmi podobnou jejich a připustil i některé pokročilejší prvky řešení na naší straně. Takže přes někdejší problematičnost celého projektu se nebylo a není za co stydět.

Brněnská Tesla postupně vyrobila něco přes dvacet litografů. Průlom do vývoje světové mikroelektroniky ale nepřinesly – neměly k tomu všechno ostatní potřebné zázemí. Jeden za druhým byly likvidovány, stejně jako většina původních českých výrob a průmyslu vůbec. Zachováno naštěstí zůstalo odvětví vývoje a výroby elektronových mikroskopů a některé pokročilé technologie se začínají opět ve svých zárodcích vynořovat – vlna privatizační tsunami již opadla. Ústav přístrojové techniky zůstává, mimo jiné, metodologickým pracovištěm elektronové mikroskopie, avšak pro tento doslov je nejdůležitější, že po celou dobu nepřetržitě udržuje v chodu laboratoř elektronové litografie. Rozhodující zásluhu na přežití oboru má autor této knihy, který litograf převedl ve fungujícím stavu přes nejtěžší časy redukce Akademie věd i ústavu. Nasazení přístroje v polovodičovém průmyslu se sice nepodařilo, ale našly se jiné oblasti využití. Již třetí desetiletí jim dominuje oblast průmyslové holografie, tedy exponování šablon optických difraktivních prvků. Kromě inovovaného prvního prototypu v laboratoři ústavu pracují ve firmě Optaglio další litografy a k nim příslušející technologická zařízení.

Budoucí činnost skupiny elektronové litografie v ÚPT podpoří nový litograf, který je pořizován z prostředků strukturálních fondů v rámci ústavního projektu ALISI. Není důvod pochybovat o dalších perspektivách elektronové litografie a jejího vědecko-technologického i průmyslového využití v těchto končinách.

Luděk Frank , ÚPT, březen 2012

Obsah

Autor: Mgr. František Matějka
Název: Praktická elektronová litografie
Předmluva: RNDr. Vladimír Kolařík, CSc. (Delong Instruments)
Doslov: RNDr. Luděk Frank, DrSc.

Technická a grafická úprava: doc. Ing. Vladimír Kolařík, Ph.D. (ÚPT)
Vydal: Ústav přístrojové techniky AV ČR, v. v. i., Královopolská 147, CZ–612 64 Brno
Vydání: první
Stran: 63 plus 25 stran přílloh
Vyšlo: březen 2012
Tisk: AAAAAAAAAA
Publikace je k dispozici on-line na adrese **http://EBL.isiBrno.cz/**
ISBN: 978-80-87441-04-6
Klíčová slova: elektronová litografie; expozice a zpracování elektronového rezistu









AKADEMIE VĚD
ČESKÉ REPUBLIKY



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



OP Výzkum a vývoj
pro inovace



Počátkem 80. let minulého století, kdy byl v Ústavu přístrojové techniky dokončován vývoj elektronového litografu BS600, bylo nutné ověřit jeho funkci prostřednictvím zkušebních expozic. František Matějka, v té době zkušený pracovník technologického vývoje Tesly Rožnov, se ujal tohoto úkolu a podílel se na dokončení vývoje aparatury BS600, na technologických testech a později i na metodice předávacích zkoušek u zákazníků. Technologii elektronové litografie se tedy věnuje už 30 let. Kromě trvalého působení na ÚPT, byl dále v 90. letech zaměstnancem Vysokého učení technického v Brně, fakulty elektrotechnické, ústavu mikroelektroniky. Později stál u zrodu využití elektronové litografie pro ochranné opticky variabilní prvky (průmyslové hologramy) ve společnosti Czech Holography (dnes Optaglio s. r. o.); byl členem týmu, kterému byla v roce 2008 udělena cena Česká hlava v kategorii Industrie. V současné době nadále působí v Ústavu přístrojové techniky AV ČR, v. v. i. v Brně.