

Skript Nanotechnologie I Prof. Goll WS16/17

Inhaltsverzeichnis

1	Elektronenmikroskopie	4
1.1	Einführung: Lichtmikroskopie und Elektronenmikroskopie	4
1.1.1	Auflösungsvermögen	4
1.1.2	Elektronenoptik	5
1.1.3	Typen von Elektronenmikroskopen	6
1.2	Prinzipieller Aufbau eines Elektronenmikroskops	6
1.2.1	Elektronenquelle	7
1.2.2	Elektronenlinsen	7
1.2.3	Detektoren	10
1.3	Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Materie (Probe)	11
1.4	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	12
1.4.1	Abbildung mittels Sekundärelektronen (SE)	13
1.4.2	Abbildung mittels Rückstreuелеktronen (BSE)	14
1.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	15
1.6	Weitere analytische Verfahren	16
2	Rastersondenverfahren	17
2.1	Allgemeine Übersicht	17
2.2	Der piezoelektrische Effekt	17
2.3	Tunnelmikroskopie	20
2.3.1	3-dim. Bardeen-Modell	20
2.3.2	Tersoff-Hamann-Modell	21
2.3.3	Messmodi des RTM	22
2.3.4	Inelastische Tunnel Spektroskopie	23
2.3.5	Manipulation mit dem RTM	24
2.4	Rasterkraft-Mikroskopie	25
2.4.1	Cantilever	25
2.4.2	Relevante Kräfte (Spitze-Probe)	26
2.4.3	Kontaktmodus	27
2.4.4	Dynamische Kraft-Mikroskopie	28
2.5	Optische Nahfeld-Rastermikroskopie	29
3	Optische Lithografie	30
3.1	Grundprinzipien	31
3.1.1	Mask aligning	31
3.1.2	Projektionslithografie	32
3.2	Verfahren zur Verbesserung der Auflösung	32
3.2.1	Phasenschiebertchnik PSM	33
3.2.2	Off-Axis Beleuchtung	35
3.2.3	Optische Proximity-Korrektur (OPC)	35
3.2.4	Zusammenfassung: Grenzen der optischen Lithografie	35
3.3	Graustufen-Fotolithografie	35

3.4	Maskenfreie optische Lithografie	36
4	Photolacke	36
4.1	Charakteristische Eigenschaften von Photolacken	36
4.1.1	Photolacke für die optische Lithografie	38
4.1.2	Hochauflösende Photolacke für die Elektronenstrahl-Lithografie . . .	38
4.1.3	Multilagen-Resist-Prozesse	39
4.1.4	Dickschicht-Lithografie	39
4.2	Belackungstechniken	40
5	Ätzverfahren	41
5.1	Nassätzverfahren	41
5.1.1	Anisotropes Nassätzen von Si	42
5.1.2	Isotropes Ätzen	42
5.2	Trockenätzverfahren	42
5.2.1	Plasma-Erzeugung	42
5.2.2	Reaktortypen	43
5.2.3	Grundlegende Methoden	44
5.2.4	Typische Anwendungsbeispiele	45
6	Abscheidetechniken	46
6.1	Grundlagen des Aufdampfens	47
6.1.1	Kinetik der Gasatome	47
6.1.2	Filmwachstum	47
6.1.3	Thermodynamik/Phasendiagramme	48
6.2	Physikalische Abscheidetechniken	48
6.2.1	Thermisches Aufdampfen/Molekularstrahlepitaxie (MBE)	48
6.2.2	Pulsed Laser Deposition (PLD)	49
6.2.3	Sputtern (Kathodenzerstäubung)	49
6.3	Chemische Abscheidemethoden	49
6.3.1	Chemical Vapor Deposition	49
6.3.2	Chemical Solution Deposition	50

Abbildungsverzeichnis

1	Prinzipieller Aufbau eines SEM	6
2	Sphärische Aberration	8
3	Tiefenschärfe im Vergleich zu Lichtmikroskop. Wie zu erwarten, ist die Tiefenschärfe eines EM deutlich höher als die eines Lichtmikroskops.	8
4	Astigmatismus	9
5	Defokussierung	9
6	Korrektur Linsenfehler	10
7	Charakteristische Röntgenstrahlung und Sekundärprozesse. Mitte Fluoreszenz, rechts Auger-Elektron.	12
8	Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe	13
9	Monte Carlo-Simulationen der Rückstreu-Elektronen (BSE)	13
10	Kontrastarten	13
11	Ansteigen des Rückstreuoeffizienten η mit steigender Atomzahl Z bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ϕ . Empirischer Zusammenhang in Gleichung 17.	14
12	Abbildung mit Rückstreuelektronen (BSE)	15
13	Abbildungsmodi des TEMs	16
14	Blockschaltbild Tunnelmikroskop	20
15	Tunnel-Effekt in eindimensionaler Betrachtung	20
16	elastisches Tunneln	21

17	Blockschaltbild: Messung des differentiellen Leitwerts	21
18	magnetische LDOS	22
19	Supraleiter im \vec{B} -Feld. Oben: Ausbildung von Vortices (Flussschläuchen). Vergleichbar mit dem Potentialtopf. Mitte: Vortex-Gitter von NbSe ₂ , die Flussschläuche werden mit steigendem \vec{B} deutlicher. Unten: NbSe ₂ mit Tunnel- Spektroskopie untersucht.	23
20	Veranschaulichung vom elastischen Tunneln.	23
21	inelastisches Tunneln	24
22	laterale Manipulation	24
23	Cantilever für Rasterkraft-Mikroskopie. Oben: Detailaufnahme eines Canti- levers mit Spitze, unten: verschiedene Detektionsmöglichkeiten der Cantilever- Biegung	25
24	Cantilever2	25
25	Kapillare Kräfte	27
26	Vergleich von contact und non-contact	28
27	Einfacher planarer Mikrofabrikationsprozess	31
28	Verfahren zur Verbesserung der Auflösung	33
29	Phasenschiebertchnik	34
30	Beispiele für tiefes RIE: oben MEMS-Strukturen, unten Bosch-Prozess . . .	45
31	CVD-Reaktoren. Links zur PZT-Abscheidung, rechts zur BST-Abscheidung	49

Liste der Vorlesungen

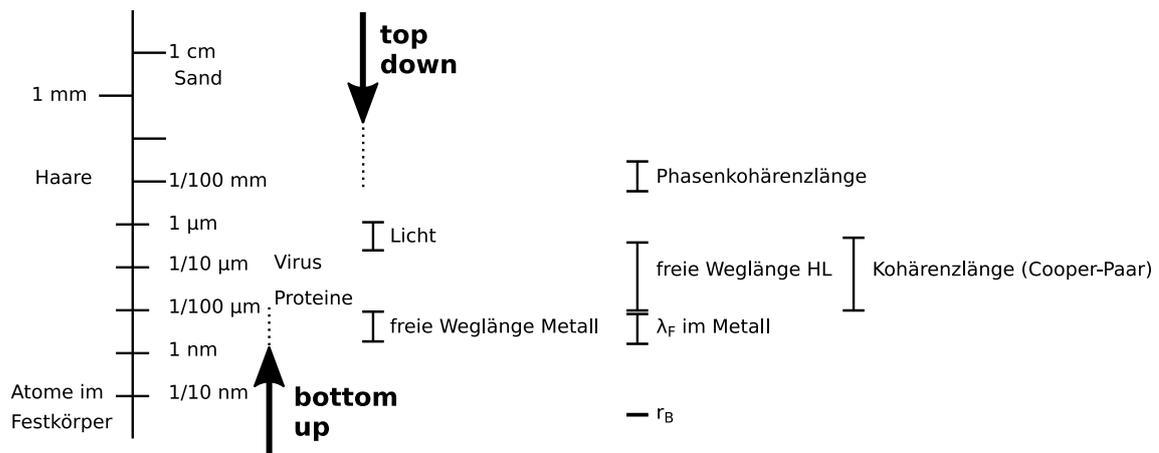
Vorlesung 1	am 20.10.2016	4
Vorlesung 2	am 27.10.2016	5
Vorlesung 3	am 03.11.2016	11
Vorlesung 4	am 10.11.2016	16
Vorlesung 5	am 17.11.2016	19
Vorlesung 6	am 24.11.2016	22
Vorlesung 7	am 01.12.2016	26
Vorlesung 8	am 08.12.2016	30
Vorlesung 9	am 15.12.2016	33
Vorlesung 10	am 22.12.2016	37
Vorlesung 11	am 12.01.2017	38
Vorlesung 12	am 19.01.2017	40
Vorlesung 13	am 26.01.2017	42
Vorlesung 14	am 02.02.2017	45
Vorlesung 15	am 09.02.2017	48

A: Nanoanalytik

Analyseverfahren unterschiedlicher Art um nanoskopische Bereiche zu untersuchen

1 Elektronenmikroskopie

1.1 Einführung: Lichtmikroskopie und Elektronenmikroskopie



Mikroskop aus dem Griechischen: *mikros* (kleine Dinge), *skopein* (sichtbar machen)
 Sichtbar machen der Nanowelt durch optische Instrumente oder Rasterverfahren **STM** (scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie), **AFM** (atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskop).

optische Instrumente:

- Auge
- Lupe: Vergrößerung des Seh winkels $V_{\text{Vergr.}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{s_0}{f}$
 f : Brennweite, s_0 Gegenstandsweite (auch mit g bezeichnet), ϵ_0 Seh Winkel, unter dem man einen Gegenstand **ohne** optische Hilfsmittel sieht, ϵ Seh Winkel **mit** optischem Instrument.
- einfaches Mikroskop: $V_M = V_{\text{Objektiv}} \cdot V_{\text{Okular}} = -\frac{l}{f_{\text{ob}}} \cdot \frac{s_0}{f_{\text{ok}}}$

1.1.1 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen ist begrenzt durch:

- Beugung: $\Theta \approx \sin \Theta = 1.22 \frac{\lambda}{D}$
 λ ist die Wellenlänge des Lichts, D der Durchmesser der z.B. Linse
- Bsp. Auge: $d = 5 \text{ mm}$, $\lambda = 600 \text{ nm} \Rightarrow$ kritischer Winkel $\alpha_c = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$
 $\alpha_c \approx \frac{x}{25 \text{ mm}} \rightarrow x = 3.75 \mu\text{m}$
- Für Mikroskope: Abbe'sche Auflösungsbedingung (1873):

$$d_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.61\lambda}{\text{NA}}, \quad (1)$$

NA: Numerische Apertur, n: Brechungsindex. Die Bedingung zeigt, dass das Auflösungsvermögen durch Einbringen von Öl oder Wasser zwischen Objektiv und Probe (Immersion, höherer Brechungsindex als Luft) verbessert werden kann.

- Bsp: Labormikroskop: x40 Objektiv (40-fache Vergrößerung), $NA = 0.7 \Rightarrow d_0 \approx 0.5 \mu\text{m}$
Ausweg: Licht mit kürzerer Wellenlänge verwenden.

Tabelle 1: Wellenlängen und Energien von Quellen

	λ in nm	E in eV
sichtbares Licht	400-700	~ 2
Röntgen	0.05 – 1.25	1k-25k
Elektronen	$10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	1k-1M
Protonen	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10\text{k}$
Neutronen	0,1	25 meV (thermische Neutronen)

1.1.2 Elektronenoptik

Mikroskopie mit Elektronen: De-Broglie-Wellenlänge : $\lambda = \frac{h}{p}, f = \frac{E}{h}$

relativistische Betrachtung: $p = \frac{1}{c} \sqrt{E_{\text{kin}}(E_{\text{kin}} + 2m_0c^2)}$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\sqrt{E_{\text{kin}}(E_{\text{kin}} + 2E_0)}} = \frac{1240 \text{ keV}}{\sqrt{eU(eU + 2E_0)}} \text{ pm}$$

Bsp: $U=10 \text{ kV} \Rightarrow \lambda = 12.2 \text{ pm}$

Tabelle 2: Elektron-Wellenlängen bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen

U in kV	$\beta = \frac{v}{c}$	$\frac{m}{m_0}$	λ in pm	
10	0.195	1.020	12.2	→ SEM
100	0.548	1.196	3.7	→ TEM
300	0.776	1.587	1.97	→ HTEM

Strahlbeeinflussung durch

- magnetische Linsen: Lorentz-Kraft $\vec{F} = -e (\vec{v} \times \vec{B})$
- elektrostatische Linsen: $\vec{F} = e \cdot \vec{E}$

zur Historie:

1869	Hittorf
1897	Thomson: Elektronen experimentell nachgewiesen
1920	Busch: Grundlagen der Elektronenoptik
1931	Ernst Ruska: Erstes Elektronenmikroskop
1937	von Ardenne: REM
1938	Siemens: 1. kommerzielles TEM

1.1.3 Typen von Elektronenmikroskopen

- **Art der Probe:** massiv / dünne Schichten
- **Art des Mikroskops:** Reflexion/ Transmission
- **Herkunft des Signals:** Oberfläche, geringe Tiefe/ integriert über die Dicke
- **konventionelle Mikroskope:** fester Strahl/ Optik nach der Probe/ große Bildfelder oder Beugungsmuster
- **Rastermikroskop:** bewegter Strahl/ fokussierende Beleuchtungsoptik/ geeignete Detektoren / Rasterbilder oder Rasteranalyse

Art der Probe	Mikroskop	Herkunft des Signals
massiv	Reflexion	Oberfläche/geringe Tiefe
dünne Schicht	Transmission	integriert über Dicke

⇒ 4 Familien von EM

- 1. TEM = Transmissions-EM (100-400 keV)
- 2. REM = Reflexions-EM (10-40 keV)
- 3. SEM = Raster-EM (Scanning) (10-40 keV)
- 4. STEM = Rastertransmissions-EM (100-400 keV)

1.2 Prinzipieller Aufbau eines Elektronenmikroskops

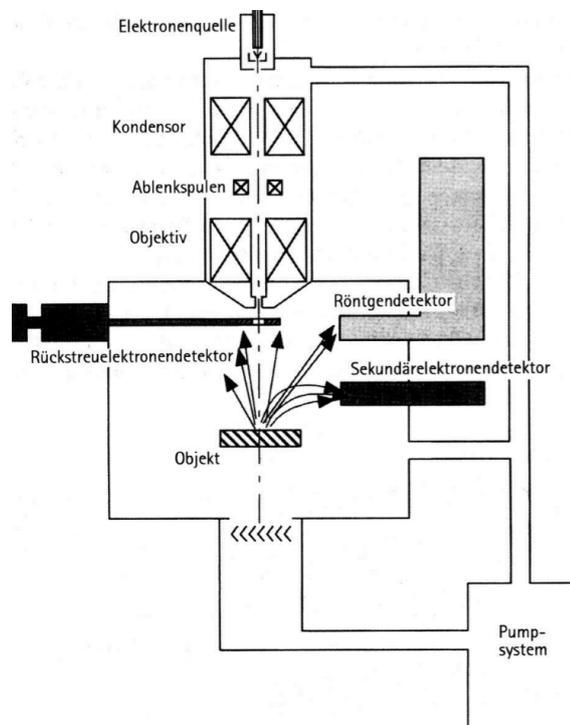


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau eines SEM

1.2.1 Elektronenquelle

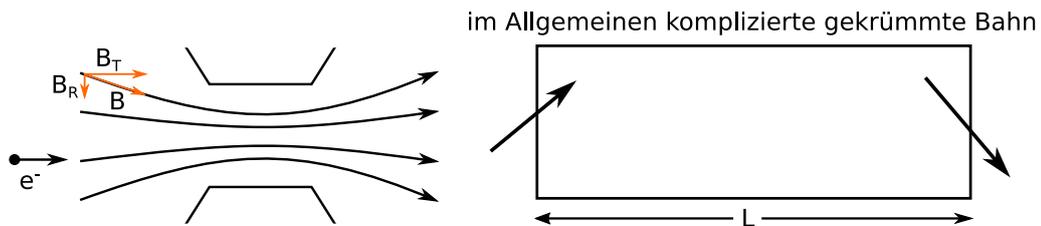
Erzeugung und Beschleunigung von Elektronen durch:

- **thermische Kathoden:** 2500 °C für Wolfram oder 1500 °C für LaB₆ (Vorteil: etwa 30-fach höhere Elektronenstromdichte, notwendige Temperatur kleiner)
- **Feldemissionskathode** z.B. Wolframspitze mit $R \approx 100 \text{ nm} \Rightarrow E \sim \frac{U}{R} = \frac{1000 \text{ V}}{10^{-7} \text{ m}} = 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$
Vorteile:
 - hohe Elektronenstromdichte (1 Mio. mal höher als bei therm. Kathoden)
 - kleiner Emissionsfleck
 - hohe Brillanz (Stromdichte pro Raumwinkel, brightness [A/cm²/sr])
 - 3-5-fach geringerer Farbfehler

Nachteil: Ultrahochvakuum benötigt: $\approx 10^{-9} \text{ Pa}$

1.2.2 Elektronenlinsen

Meist magnetische Linsen. Im Allgemeinen komplizierte gekrümmte Magnetfeldbahnen. Vereinfachung indem man nur den Eintrittswinkel des Elektrons betrachtet. Θ Rotationswinkel zwischen Objektebene und Bildebene.



$$\Theta = \sqrt{\frac{e}{8mU^*}} \cdot B \cdot L \quad (\text{Faustformel}) \quad (2)$$

$$U^* = U \left(1 + \frac{eU}{2E_0} \right) \text{ relativistisch korrigierte Spannung} \quad (3)$$

Zu erkennen ist eine direkte Proportionalität zwischen Θ und B ! $\Theta \propto B$
 Projektion in Meridianebene ergibt die Brechkraft $\frac{1}{f}$

$$\boxed{\frac{1}{f} = \frac{e}{8mU^*} \cdot B^2 \cdot L} \quad (4)$$

Bemerkungen:

1. Es ist zu erkennen, dass $\frac{1}{f} \propto B^2$, daher ist die Brechkraft $\frac{1}{f}$ immer positiv \Rightarrow magnetische Elektronenlinsen sind **immer** Sammellinsen!
2. Da $B \propto I$ kann die Brechkraft kontinuierlich verändert werden.

Man unterscheidet:

- Kondensorenlinen: Quelle auf Probe abbilden \rightarrow für gute Beleuchtung sorgen
- Objektivlinen: $f \sim 1 - 3 \text{ mm}$ und Vergrößerung $V \sim 10x - 100x$, machen ein erstes vergrößertes Zwischenbild der Probe
- Zwischenlinen/Projektionslinen: Bilden Zwischenbild auf Schirm oder ähnliches ab.

Linsenfehler begrenzen das Auflösungsvermögen. Die Auflösungsgrenze ist durch den Abstand d_0 zwischen zwei Punkten gegeben, deren Beugungsscheibchen gerade noch getrennt wahrgenommen werden können.

Sphärische Aberration („Öffnungsfehler“)

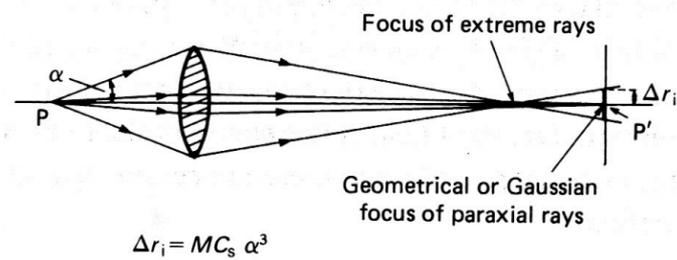


Abbildung 2: Sphärische Aberration

$$r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3, \quad (5)$$

wobei C_s der Öffnungsfehlerkoeffizient ist (für moderne Mikroskope typisch 1 mm). Δr_i , bzw. $d_0 = 2 \cdot \Delta r_i$ entspricht diffusem Fleck. Ziel ist es, einen möglichst kleinen Winkel α zwischen der optischen Achse & Elektronenstrahl zur Linse zu erhalten.

Nach dem **Rayleigh-Kriterium** soll α aber möglichst groß sein:

$$d_0 = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (6)$$

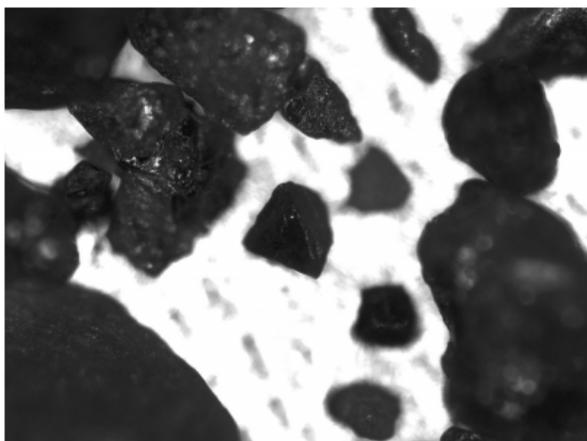
Dies beschreibt die Auflösungsgrenze als den Fall, bei dem das Maximum des einen Beugungsscheibchens gerade auf dem Minimum des benachbarten Beugungsscheibchens liegt. Es existiert daher ein optimaler Öffnungswinkel $\alpha_{\text{opt.}}$, gegeben durch:

$$\alpha_{\text{opt.}} = 1.14 \left(\frac{\lambda}{C_s} \right)^{\frac{1}{4}} \Rightarrow d_0 = 0.43 (C_s \cdot \lambda^3)^{\frac{1}{4}} \quad (7)$$

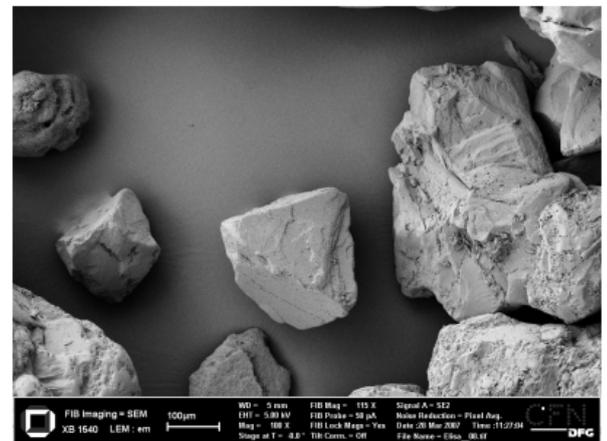
d_0 ist der Durchmesser des Fehlerscheibchens.

Bsp: $U_0 = 100 \text{ kV}$, $f = 4 \text{ mm}$, $C_s = 3.5 \text{ mm} \Rightarrow \alpha_{\text{opt.}} = 0.6^\circ$ und $d_0 = 0.9 \text{ mm}$

Tiefenschärfe



Lichtmikroskopaufnahme von Sandkörnern



Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Sandkörnern

Abbildung 3: Tiefenschärfe im Vergleich zu Lichtmikroskop. Wie zu erwarten, ist die Tiefenschärfe eines EM deutlich höher als die eines Lichtmikroskops.

Chromatische Aberration (Farbfehler)

Entsteht durch die Fluktuation der Energie der Elektronen:

- Fluktuation der Beschleunigungsspannung δU
- Instabilität des Spulenstroms der Linse δI
- Energieverluste der Elektronen durch Streuung

⇒ Unschärfescheibchen in Fokalebene

$$r_c = C_c \cdot \alpha \frac{\delta E}{E} = C_c \cdot \alpha \left(2 \left(\frac{\delta I}{I} \right)^2 + \left(\frac{\delta U}{U} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (8)$$

Astigmatismus:

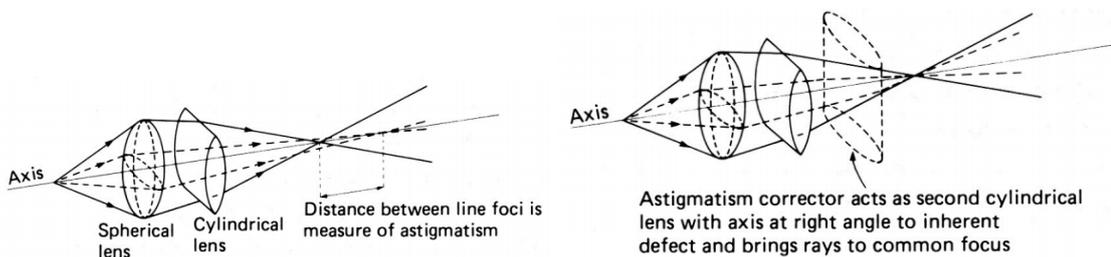


Abbildung 4: Astigmatismus

Ursachen:

- Herstellungsfehler
- Ablagerungen durch Kohlenstoff
- Kontamination

Abhilfe schaffen sogenannte Stigmatoren, zur Korrektur der Hauptlinse in den Strahlengang eingebaut.

Defokussierung:

sorgt für eine teilweise Kompensation der Öffnungsfehler (*Scherzer Defokus* im HTEM)

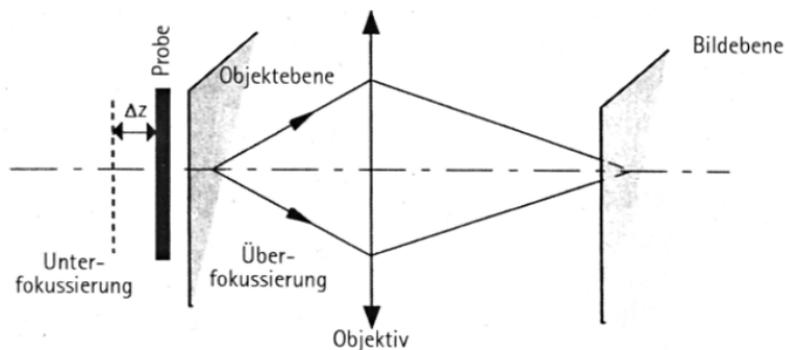


Abbildung 5: Defokussierung

$\Delta z > 0$: überfokussierter Modus

$\Delta z < 0$: unterfokussierter Modus

Endliche Ausdehnung der Elektronenquelle

z.B. Wolframspitze (perfekt wäre es, wenn die Elektronen aus einer Punktquelle austreten)

$$d_0 = \left(\frac{4\pi I_p}{\pi^2 \beta} \right)^{1/2} \cdot \alpha^{-1} = C_0 \cdot \alpha^{-1} \quad (9)$$

⇒ Strahldurchmesser unter Berücksichtigung **aller** Fehler:

$$d^2 = \underbrace{\left(\frac{C_0}{\alpha} \right)^2}_{\text{endl. Ausdehnung}} + \underbrace{\left(\frac{1}{2} C_s \cdot \alpha^3 \right)^2}_{\text{sph. Abb.}} + \underbrace{\left(\frac{0.61\lambda}{\alpha} \right)^2}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\left(C_c \frac{\Delta E}{E} \cdot \alpha \right)^2}_{\text{chrom. Abb.}} \quad (10)$$

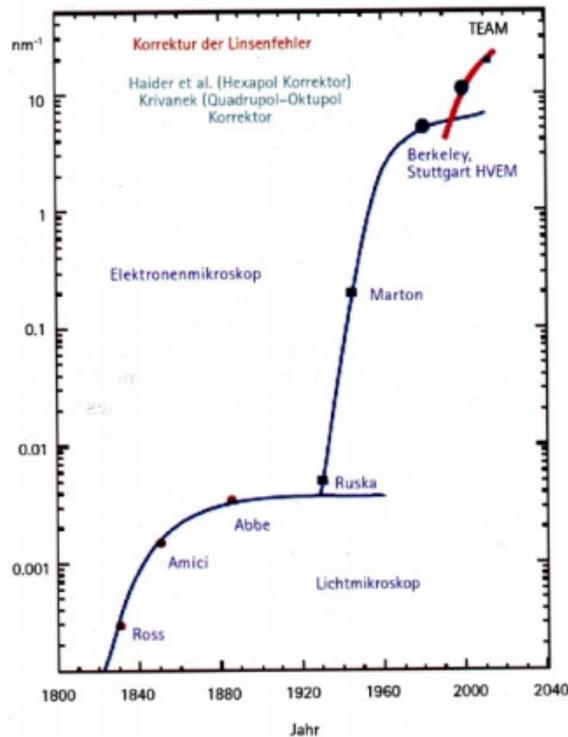
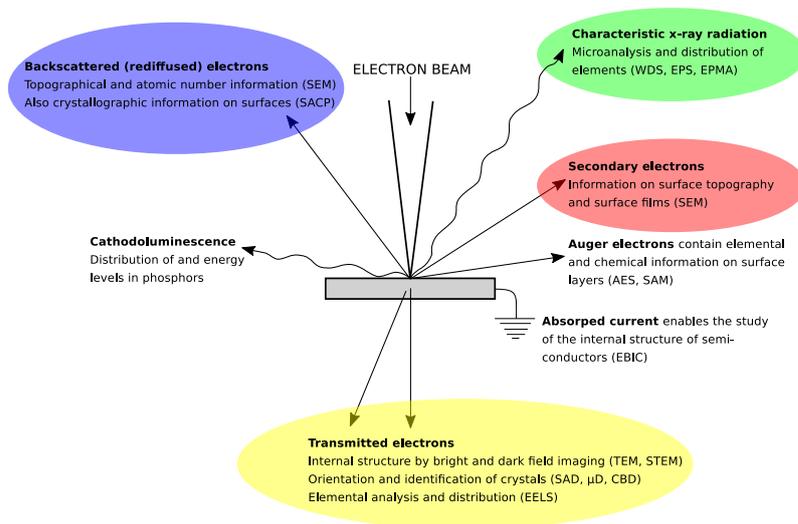


Abbildung 6: Korrektur Linsenfehler

1.2.3 Detektoren

Abhängig von dem zu detektierenden Signal

- Sekundärelektronen-Detektoren: Gestalt der Oberfläche
- Rückstreuelektronen-Detektoren: Zusammensetzung/Unterscheidung von Materialien
- Röntgen-Detektoren: detektieren Röntgenspektren zur Materialbestimmung



Vorlesung 3:

03.11.2016

1.3 Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Materie (Probe)

Der einfallenden Elektronenstrahl kann verschiedene Prozesse machen:

1. elastisch/inelastisch gestreut werden:

- $\Theta > \frac{\pi}{2}$ Rückstreuelektronen
- $\Theta < \frac{\pi}{2}$ transmittierte Elektronen (dünne Probe)

2. ein Valenz/Leitungselektronen herausschlagen

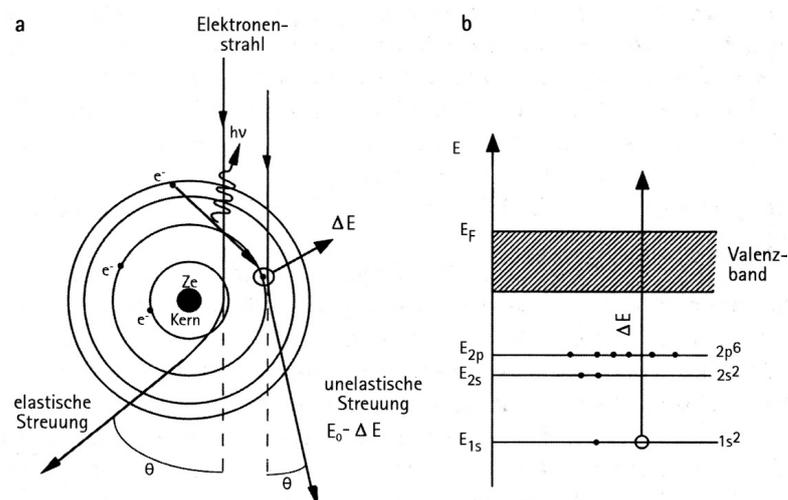
- Sekundärelektronen

3. kernnahe Elektronen herausschlagen (inverser Photoeffekt)

- Leerstelle wird von anderen Elektronen aufgefüllt \Rightarrow charakteristische Röntgenstrahlung
- kicken andere Elektronen raus \Rightarrow Auger-Elektronen

4. weitere Sekundärelektronen auslösen

(Bild von Wechselwirkung der Elektronen mit Materie)



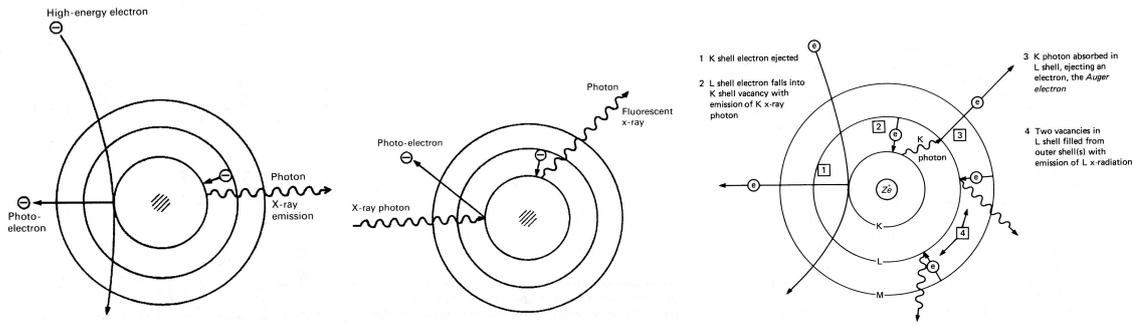
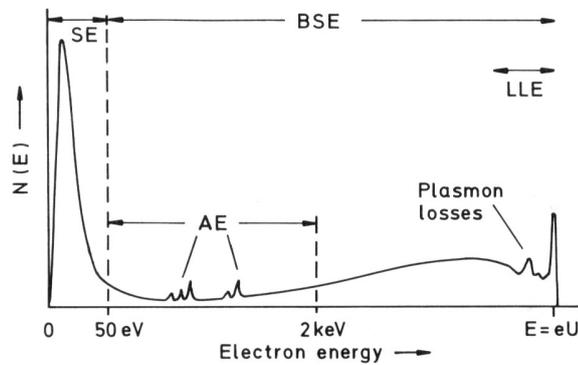


Abbildung 7: Charakteristische Röntgenstrahlung und Sekundärprozesse. Mitte Fluoreszenz, rechts Auger-Elektron.

1.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

mögliche Prozesse im SEM:



1. elastische Rückstreuung $E = E_0$ (E_0 Primärenergie)
2. inelastische Rückstreuung d.h. Energieverlust durch z.B. Plasmonenstreuung (hauptsächlich) mit $E \approx E_0 - 50 \text{ eV}$
3. Emission charakteristischer Röntgenstrahlung
4. Emission von Auger-Elektronen $E \approx 0.1 - 1 \text{ keV}$
5. Emission von Sekundärelektronen (werden über Photomultiplier gemessen)

Konvention:

- $E > 50 \text{ eV}$ BSE (Rückstreuelektronen)
- $E < 50 \text{ eV}$ SE (Sekundärelektronen)

Zur Interpretation der Abbildung:

- Kenntnis des Rückstreukoeffizienten

$$\eta = \eta(\text{Einfallswinkel } \phi, \text{ Materialparameter (Atomzahl) } Z, \text{ Energie } E) \quad (11)$$

- Kenntnis der Sekundärelektronen-Ausbeute: $\delta = \delta(\phi, Z, E)$

- \Rightarrow Kenntnis $\frac{d^2\eta}{dE d\Omega}$

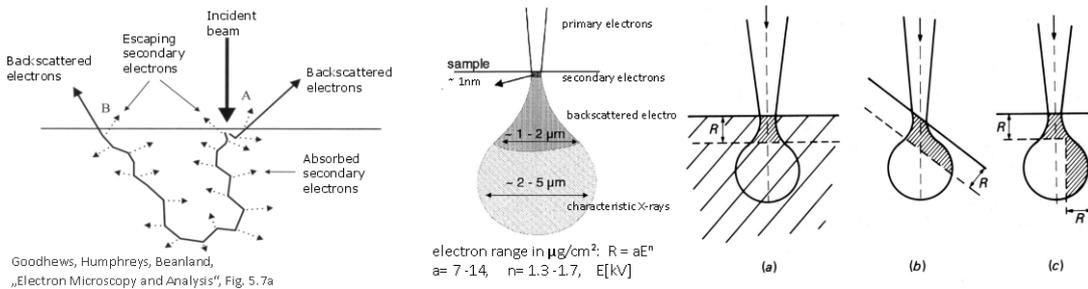


Abbildung 8: Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe

Monte Carlo Simulation der Rückstreuelektronen

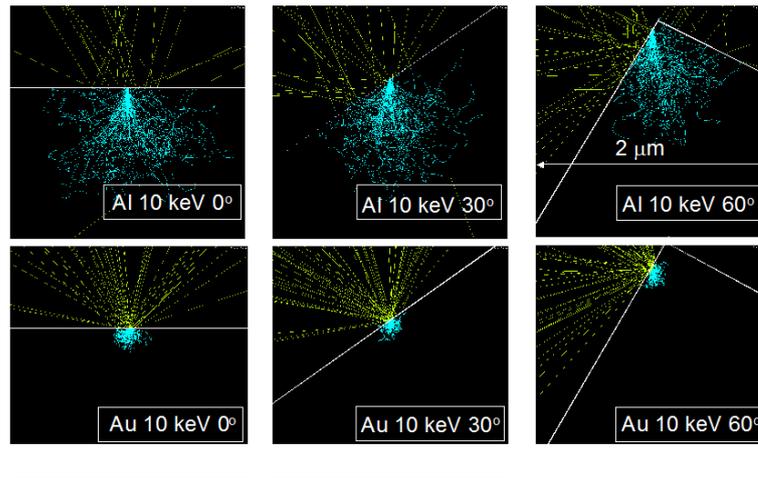


Abbildung 9: Monte Carlo-Simulationen der Rückstreu-Elektronen (BSE)

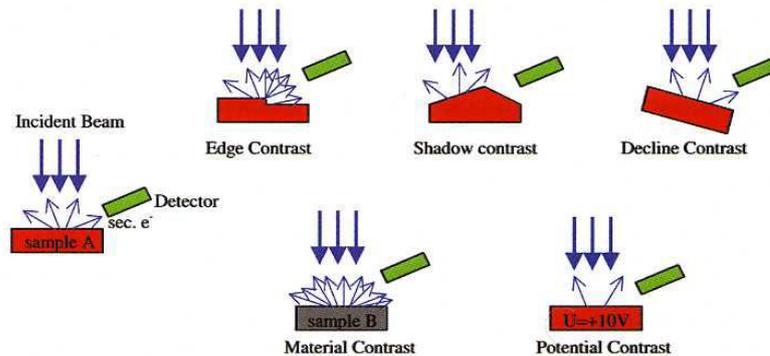


Abbildung 10: Kontrastarten

Bemerkung: Oberflächen die mehr Elektronen hergeben erscheinen heller (Sekundärelektronen)

1.4.1 Abbildung mittels Sekundärelektronen (SE)

Energieverlust entlang Elektronentrajektorie. Continuous-Slowing-Down-Approximation (Bethe's Verlustformel, Bremsvermögen)

$$S = \left| \frac{dE_m}{ds} \right| \propto E^{-1} \ln \left(\frac{E}{J} \right) \quad (12)$$

ds ist die Wegstrecke, dE_m mittlere Energieverluste, J mittleres Ionisationspotential der Probe, dW mittlere Energiedichte

$$dE_m \propto N \cdot Z \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} \frac{d\sigma}{dW} W dW \quad (13)$$

mit der Energiedichte W , bzw. für nicht-relativistische Energien

$$S = \left| \frac{dE_m}{dx} \right| = 7.8 \cdot 10^{10} \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln \left(1.166 \frac{E}{J} \right) \quad (14)$$

$$J = 9.76Z + 58.8Z^{-0.19}$$

Zur Berechnung der Sekundärelektronenausbeute wird folgende Annahme getroffen: S ist konstant auf der Länge $t_{SE} \ll R$

$$p(Z) = p(0) \exp \left(\frac{-Z}{t_{SE}} \right) \quad (15)$$

$$\Rightarrow \delta \propto E^{-1} \ln \left(\frac{E}{J} \right) \frac{1}{\cos \phi} \int_0^\infty \exp \left(\frac{-Z}{t_{SE}} \right) dz \sim E^{-0.8} \cdot t_{SE} \cdot \cos^{-1}(\phi) \quad (16)$$

t_{SE} : Austrittstiefe:

- Metalle: 0.5-1.5 nm
- Kohlenstoff ≈ 10 nm
- Isolatoren 10-20 nm

1.4.2 Abbildung mittels Rückstreuelektronen (BSE)

$\eta(\phi) \rightarrow$ topographischer Kontrast (Topographie \rightarrow Oberfläche der Probe)

$\eta(Z) \rightarrow$ Materialkontrast, Zusammensetzung

Empirischer Zusammenhang:

$$\eta(Z, \phi) = (1 + \cos \phi)^{-\frac{9}{\sqrt{Z}}} \quad (17)$$

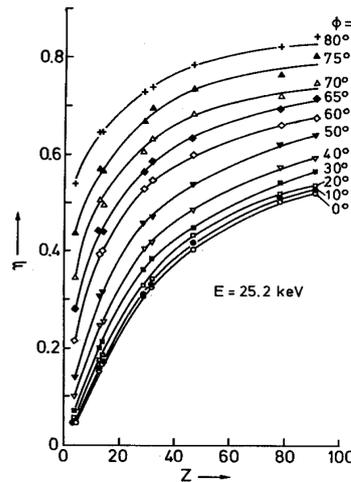
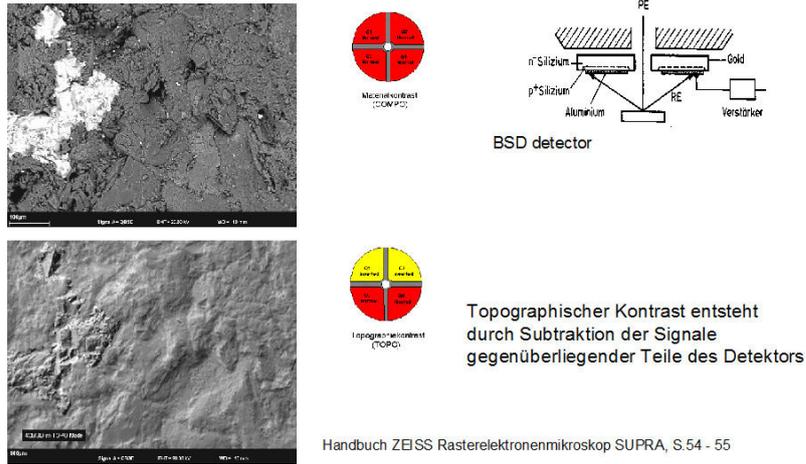


Abbildung 11: Ansteigen des Rückstreukoeffizienten η mit steigender Atomzahl Z bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ϕ . Empirischer Zusammenhang in Gleichung 17.

Atomzahlkontrast $C = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1}$, Auflösung (Größerer Kontrast (sprich größeres Z), erlaubt die Materialien besser von einander zu unterscheiden). Im Vergleich zur SE-Abbildung

Abbildung mittels BSE: Zusammensetzung und Topographie



Handbuch ZEISS Rasterelektronenmikroskop SUPRA, S.54 - 55

Unterschiede zw. topographischem and material- (Z-)abhängigem Kontrast in SE/BSE-Abbildungen

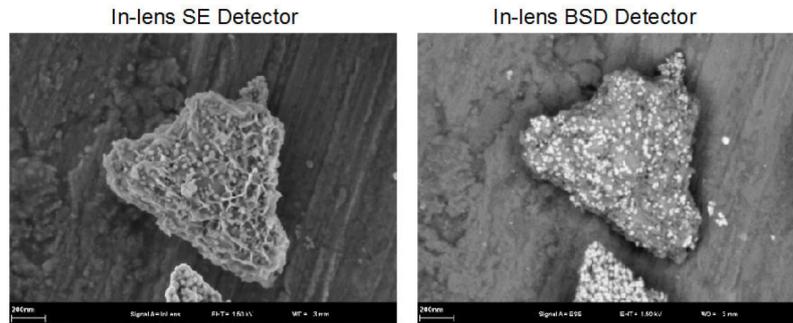


Abbildung 12: Abbildung mit Rückstreuelektronen (BSE)

hat man höheren Materialkontrast, aber eine geringere Topographieauflösung. Des Weiteren ist $\eta(Z, \phi)$ stark anisotrop. Das nutzt man aus für den Kristallorientierungskontrast (Channeling)

Bild Orientierungskontrast

Voraussetzung:

- Strahldivergenz muss sehr gering sein < 0.1 mrad
- Spitzenapertur $\approx 1 - 10$ mrad
- hervorragende Oberfläche

Ursache: Wechselwirkung der Photoelektronen mit Kristalloberfläche. Maximale Änderung von η : $\frac{\Delta\eta}{\eta} \approx 1 - 10\%$ für $E \approx 10 - 20$ keV

1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Voraussetzung:

- dünne (< 100 nm für Experimente mit geringer Auflösung bzw. < 10 nm für HRTEM) für Elektronen transparente Proben
- Probe wird vorbereitet durch Abtragen der obersten Schicht: polieren oder abtragen mit Ionenstrahl (Galium-Ionen)

Bild TEM Bild Präparation

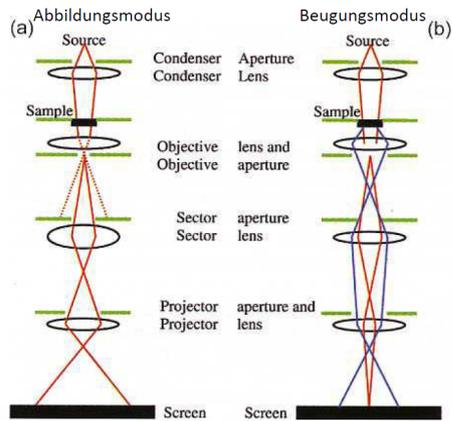


Abbildung 13: Abbildungsmodi des TEMs

Achtung: Interpretation der Daten schwierig insbesondere bei Hochofflösung.

Wichtig: Kenntnis der Kontrasttransferfunktion $T(u)$, Apertur $A(u)$, Kohärenzverlust durch Energie $E(u)$, Phasenbeitrag aller übrigen Aberrationen $\exp(i\chi(u))$.

$$T(u) = A(u) \cdot E(u) \cdot \exp(i\chi(u)) \quad (18)$$

u ist Ortsparameter und kann vom Winkel ϕ abhängen. Der erste Nulldurchgang entspricht der Auflösung des TEM.

Bild TEM Abbildungsmodus

Kontrasttransferfunktion

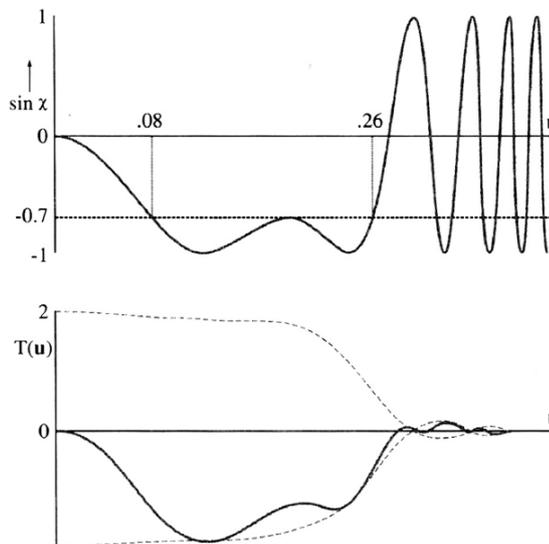


Bild Einfluss von Defokussierung auf Phasenfaktor ($\Delta f \rightarrow$ Defokussierung)

Vorlesung 4:

10.11.2016

Folien 1-3: HRTEM-Abbildungen
Bild Tabelle EM's

1.6 Weitere analytische Verfahren

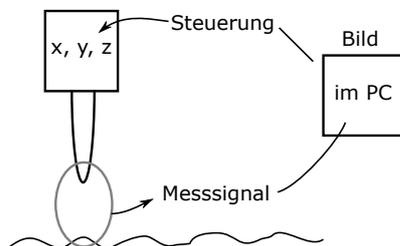
1. EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie) Bild dazu

- weißer Elektronenstrahl, entspricht großem Energiespektrum. Monochromator notwendig. Monochromator und Analysator sind gekrümmte Kammern im Magnetfeld
 - Streuung durch Phononen und Plasmonen
 - Energiebereich der...
 - Gitteranregungen (Phononen) $\sim 10 - 100 \text{ meV}$
 - kollektiven Anregungen des Elektronensystems (Plasmonen) $1 - 50 \text{ eV}$
 - Anregung innerer (kernnaher) Elektronen $> 100 \text{ eV}$
 - Energieauflösung ($< 10 \text{ meV}$) mittels Analysator/Monochromator
2. HREELS (high resolution EELS) : sehr dünne Proben **Bild CO on Ni(111)**
 3. SPEELS (spin polarized EELS) kommt auf den Spin der Elektronen an
 4. XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, beruht auf dem Photoeffekt: Photon mit Energie im Röntgenbereich schlägt Elektron aus.
Auch im UV-Bereich, dort heißt es UPS
 5. AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie): Photon schlägt Elektron aus, ein Elektron rückt nach und emittiert ein Photon welches wiederum ein Elektron rausschlägt, das sogenannte Auger-Elektron. Vorteil ist hier, dass das Material sehr genau bestimmt werden kann.
Folie 8: Spektrum zur Bestimmung der Elektronenart (aus welchem Prozess, schnell/langsam)
→ Energiebetrachtung der Elektronen

2 Rastersondenverfahren

2.1 Allgemeine Übersicht

- Rastern mit atomarer Auflösung, d.h. Größenbereich 0.01 nm
- verschiedene Sonden (Elektronen-Tunneln, Tasten...)
- verschiedene Betriebsmodi (Strom konstant lassen, Abstand variieren oder andersherum)
- gemeinsames Prinzip: Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche ergibt eine Messung (entweder Stromfluss oder Abstandsänderung) welche detektiert werden kann.



2.2 Der piezoelektrische Effekt

Piezo-Effekt: mechanische Spannung (Druck) erzeugt eine elektrische Polarisation, welche gemessen werden kann. Beispiel: Druckfeuerzeug, Spannung wird aufgebaut bis ein Funke springt

inverser Piezo-Effekt: elektrisches Feld erzeugt mechanische Deformation

Materialien brauchen polare Achsen **Bild Polare Achsen.**

Piezoelektrische Materialien besitzen polare Achsen, sind **nicht** inversionssymmetrisch und

oft auch pyroelektrisch (Spannung durch Wärme erzeugt).

Beispiele: Quarz: SiO_2 , ZnS , ZnO , ferroelektrische Materialien (Dipolmomente alle parallel ausgerichtet)

Bild bei $T < T_C$ (kritische Curie-Temperatur) z.B. BaTiO_3 mit $T_C = 408 \text{ K}$, Perowskit-Struktur: ABO_3 wie z.B. KNbO_3 ($T_C = 708 \text{ K}$), PbTiO_3 (765 K), $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT, 490...790 K).

Bei piezoelektrischen Keramiken wie PZT treten Hysterese und Domänenstruktur auf \Rightarrow makroskopisch polarisieren, zudem zeigen sie (meist unerwünscht?) das sogenannte Kriechen (verzögerte Verformung).

Ein Piezo-Element kann durch Erhitzen zerstört werden (ist nicht reversibel).

Zur tensoriellen Beschreibung werden die mechanische Spannung σ_{ij} und die Dehnung ϵ_{kl} eingeführt. In dieser Darstellung lautet das Hookesche Gesetz

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}.$$

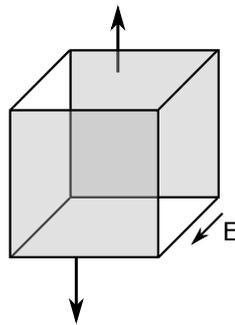
Elektrische Felder werden über die Vektoren \vec{P} , \vec{E} , \vec{D} beschrieben:

$$\text{Piezo-Effekt: } P_i = d_{ikl} \sigma_{kl}$$

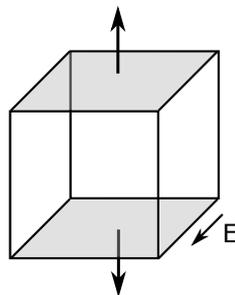
$$\text{inv. Piezo-Effekt: } \epsilon_{ik} = d_{ikl} E_l$$

d_{ikl} piezoelektrische Ladungskonstante in C/N , d_{ikk} piezoelektrische Dehnungskonstante in m/V

Für Aktoren ist der **Längseffekt** nützlich: $\epsilon_{zz} = d_{zzz} \cdot E_z$ mit $d_{zzz} \sim 6 \times 10^{-10} \frac{\text{m}}{\text{V}}$

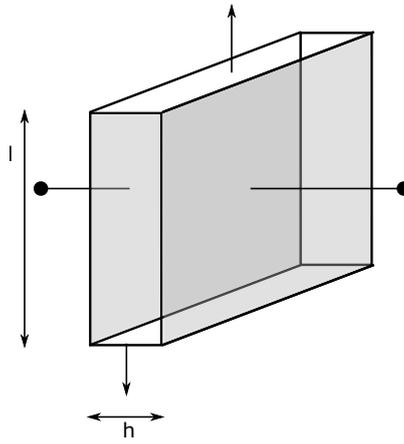


und der **Quereffekt**: $\epsilon_{zz} = d_{zzx} \cdot E_x$ mit $d_{zzx} \sim 2 \times 10^{-10} \frac{\text{m}}{\text{V}} \rightarrow 0 \dots 500 \text{ V}$



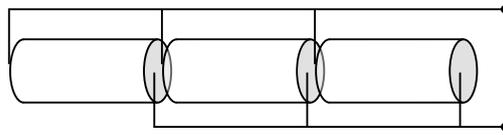
1. Bauformen:

- Stäbe, Quereffekt $\frac{\Delta l}{l} = d_{zzx} \frac{U}{h}$

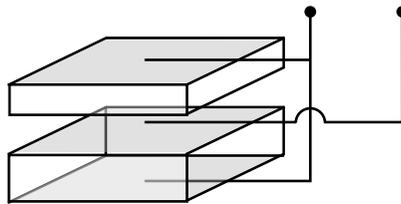


Längseffekt: $\Delta h = d_{zzx}U$

- Stapelpiezos \rightarrow Längseffekt $\Delta l = Nd_{zzz}U$, N Anzahl der Stapelelemente



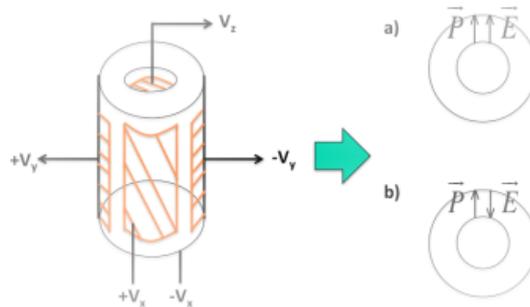
- bimorph Quereffekt



Vorlesung 5: 17.11.2016

2. Piezo-Röhrchen (tube scanner)

- Als Elektroden werden außen 4 Quadranten aufgedampft. Innen ist es vollständig aufgedampft und somit leitfähig. Je nachdem wie das Potential angelegt ist dehnt sich das Röhrchen aus oder zieht sich zusammen.
- Wenn die Polarisation parallel zum elektrischen Feld liegt ergibt dies eine Verdickung \Rightarrow Verkürzung des Stabes. Wenn es antiparallel ist ergibt dies eine Verdünnung \Rightarrow Verlängerung des Stabes. Hierbei wird der Quereffekt genutzt.
- Bsp: $d_{zzx} = d_{31} \sim 2 \text{ \AA/V} \Rightarrow V_x = 250 \text{ V} \Rightarrow \epsilon_3 = d_{31}E_1 = 2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}}{\text{V}} \frac{250 \text{ V}}{0.5 \text{ mm}} \approx 10^{-4} \Rightarrow l = 25 \text{ mm} \rightarrow \Delta l \approx 2.5 \mu\text{m}$



2.3 Tunnelmikroskopie

Spitze besteht aus Wolfram da durch bestimmte Ätzverfahren eine besonders dünne Spitze realisiert werden kann.

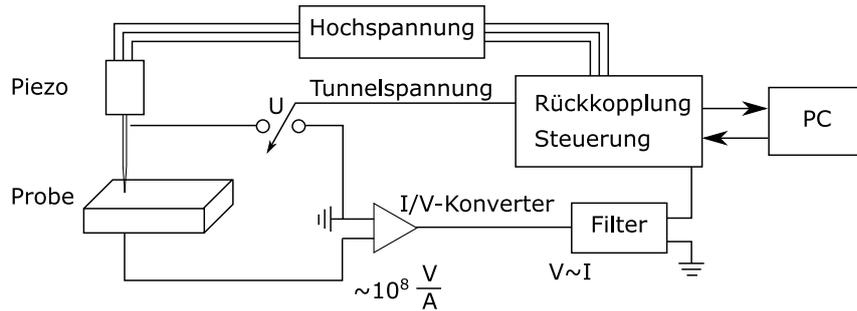


Abbildung 14: Blockschaltbild Tunnelmikroskop

Quantenmechanik des Tunnelns:

1-dimensionale Betrachtung

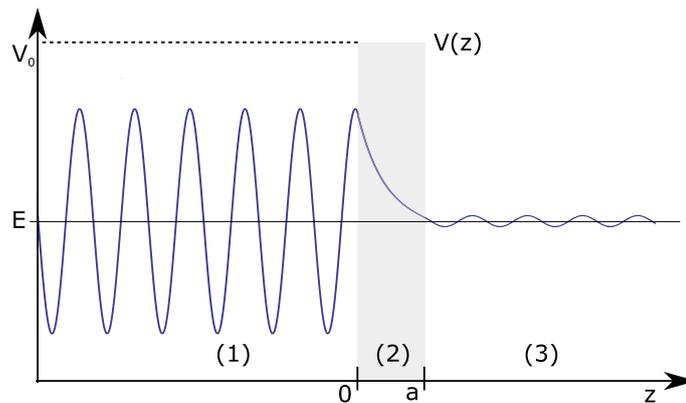


Abbildung 15: Tunnel-Effekt in eindimensionaler Betrachtung

Stationäre Schrödinger Gleichung:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right) \Psi(z) = E\Psi(z) \quad (19)$$

$$\Psi(z) = \Psi(0) \begin{cases} e^{ikz} + Re^{-ikz} & z < 0 & (1) \\ Ae^{-\chi z} + Be^{-\chi z} & 0 < z < a & (2) \\ Te^{ikz} & z > a & (3) \end{cases} \quad (20)$$

mit $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, $\chi = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$

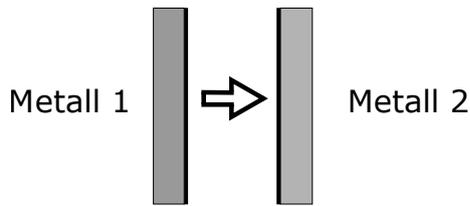
Betrachtung einer Potentialstufe: Strom I durch Barriere: $I = |T|^2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{2k\chi}{k^2 + \chi^2} \sinh(\chi a) \right)^2}$

Typische Austrittsarbeit $\phi \sim 5 \text{ eV} \rightarrow \chi \sim 12 \text{ nm}^{-1}$ mit $a \approx 0.5 \text{ nm} \Rightarrow \chi a \gg 1$

$$\Rightarrow I \sim |T|^2 \sim e^{-2\chi a}$$

2.3.1 3-dim. Bardeen-Modell

1961 Tunneln zwischen 2 Metallen.



Grundgedanke: Spitze (tip) und Probe (sample) werden getrennt behandelt. Finde 1- Teilchenwellenfunktion mit Eigenschaften $\rightarrow \Psi_\mu^s, E_\mu^s \quad \Psi_\nu^t, E_\nu^t$

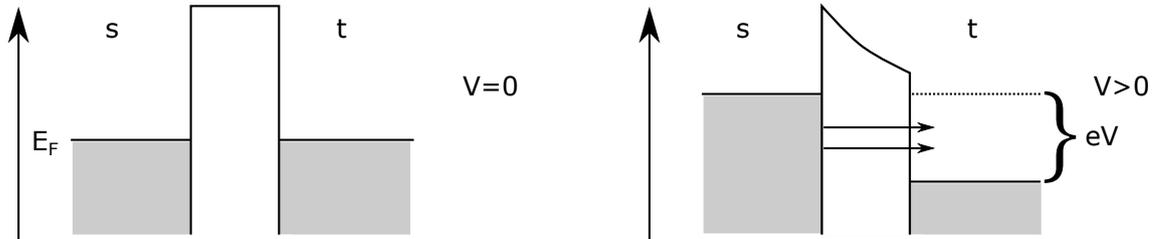


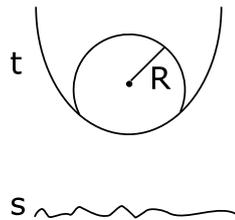
Abbildung 16: elastisches Tunneln

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int dE [f(E_F^t - eV + E) - (f(E_F^s + E))] \cdot \rho^t(E_F^t - eV + E) \rho^s(E_F^s + E) \cdot |M(E_F^s + E, E_F^t - eV + E)|^2$$

mit der Fermi-Verteilungsfunktion f und der Zustandsdichte ρ

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_S dS (\Psi_\nu^{t*} \nabla \Psi_\mu^s - \Psi_\mu^s \nabla \Psi_\nu^{t*})$$

2.3.2 Tersoff-Hamann-Modell



Wellenfunktion der Spitze: s-Wellen-Charakter (kugelsymmetrisch!) \rightarrow konst. Zustandsdichte $\rightarrow M_{\mu\nu}$ berechnen

$$I(R, V) \sim \rho^t(E_F) \int_0^{eV} \rho^s(R, E_F + E) dE, \quad \rho^s \text{ lokale Zustandsdichte (LDOS)} \quad (21)$$

\rightarrow Messung bei konstantem Strom zeigt Flächen gleicher Elektronendichte

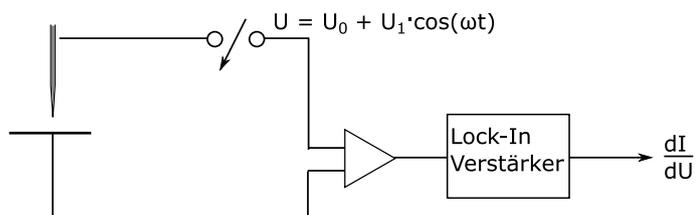


Abbildung 17: Blockschaltbild: Messung des differentiellen Leitwerts

→ Messung des differentiellen Leitwerts bei kleinen Spannungen

$$\frac{dI(R, U)}{dU} \sim \rho^t(E_F) \cdot \rho^s(R, E_F + U)$$

ergibt die LDOS der Probe.

2.3.3 Messmodi des RTM

1. konstanter Strom (Topografie) → Flächen konstanter Energiedichte
2. konstante Höhe: z-Regelung abgeschaltet. Schnelle x-y-Rasterung möglich → dynamische Prozesse
3. spektroskopische Methoden: STS (scanning tunneling spectroscopy), in Abhängigkeit der Energie: $I(V)$, $\frac{dI}{dV}(V)$
4. Barrierenhöhe $I(z)$. Strom in Abhängigkeit der Höhe. $\frac{dI}{dz}$
5. magnetische LDOS (local density of states) → spin-polarisiertes RTM (engl. sp-STM), optische-polarisierte STM
Grundgedanke:

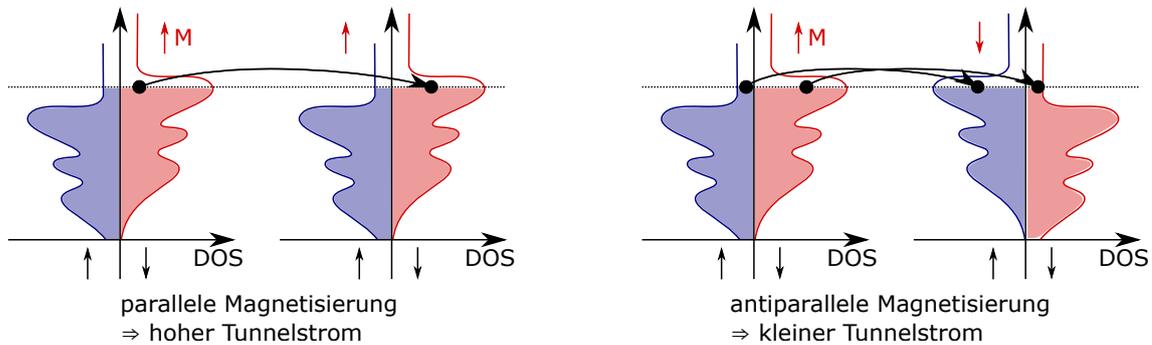


Abbildung 18: magnetische LDOS

Bild Tunnel-Raster-Spektroskopie

Vorlesung 6:

24.11.2016

Bringt man einen Typ II Supraleiter in ein Magnetfeld so bilden sich Vortizes aus. Hängt zusammen mit den magnetischen Flussschläuchen (kaum erklärt in der Vorlesung). Höheres Magnetfeld → Vortizes wandern näher zusammen.

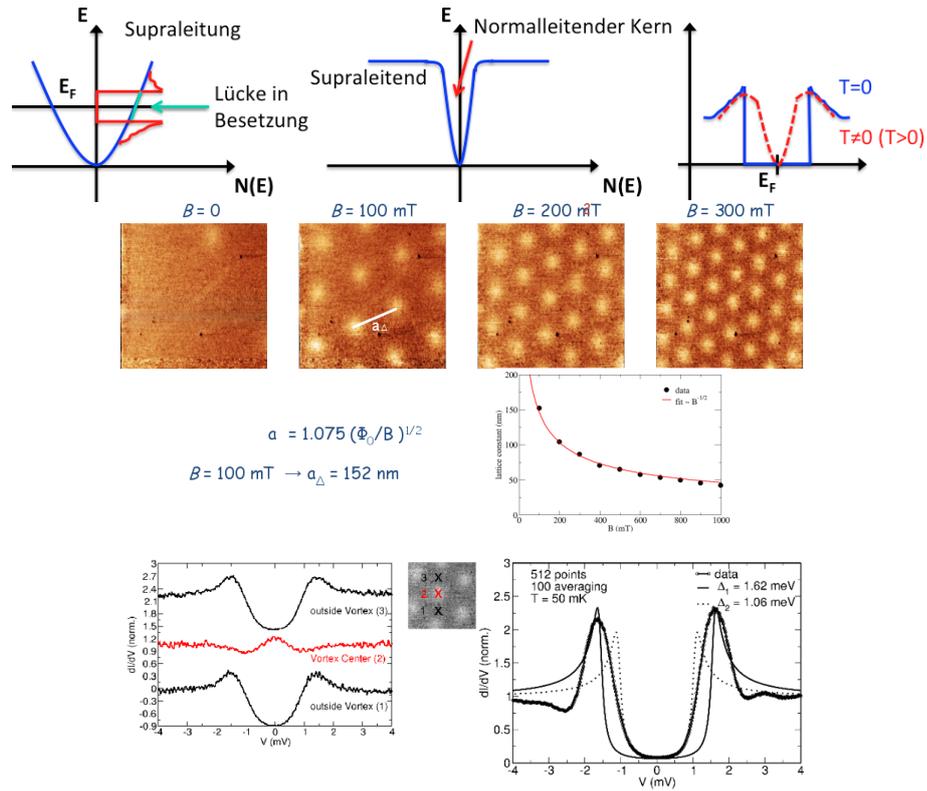


Abbildung 19: Supraleiter im \vec{B} -Feld. Oben: Ausbildung von Vortices (Flussschläuchen). Vergleichbar mit dem Potentialtopf. Mitte: Vortex-Gitter von NbSe₂, die Flussschläuche werden mit steigendem \vec{B} deutlicher. Unten: NbSe₂ mit Tunnel-Spektroskopie untersucht.

Bild Tunnel-Raster-Spektroskopie Bild Inelastische Tunnel-Spektroskopie

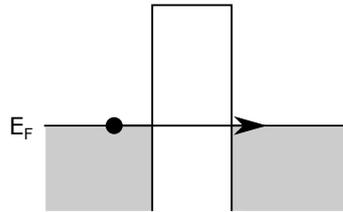


Abbildung 20: Veranschaulichung vom elastischen Tunneln.

Für elastisches Tunneln:

$$I_{\text{el.}}(V) = \rho \int_0^{eV} \rho^s(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (22)$$

2.3.4 Inelastische Tunnel Spektroskopie

Spektroskopie möglich für $k_B T < eV_{\text{ex}}$. Anregung von Freiheitsgraden in der Probe und auf der Oberfläche. $eV_{\text{ex}} = \hbar\omega_{\text{ex}}$, es gilt

$$I_{\text{inelast.}}(V) \propto \rho^t \int_0^{eV} \rho^s(E_F + \epsilon - \hbar\omega) \cdot \rho(\hbar\omega) \cdot |M|^2 d\epsilon \quad (23)$$

mit $\rho(\hbar\omega)$ als zusätzliche Zustandsdichte.

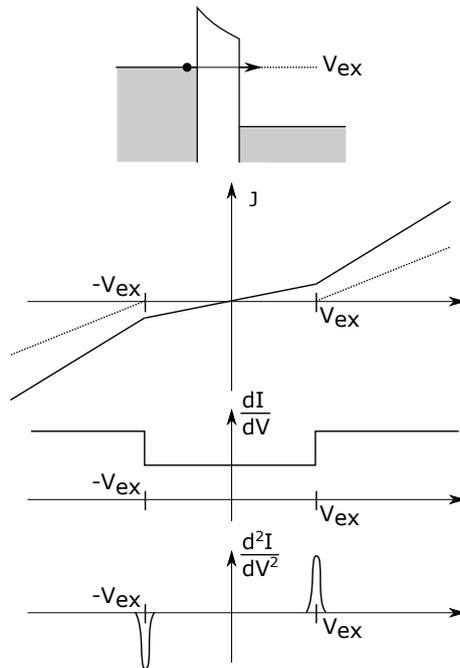


Abbildung 21: inelastisches Tunneln

$$I_{ges} = I_{elastisch} + I_{inelastisch} \quad (24)$$

Bild Inelastische Tunnel-Spektroskopie2

2.3.5 Manipulation mit dem RTM

Durch Anlegen einer Spannung kann das Adatom aufgenommen werden, sodass sich das Atom an der Spitze befindet (bessere Auflösung).

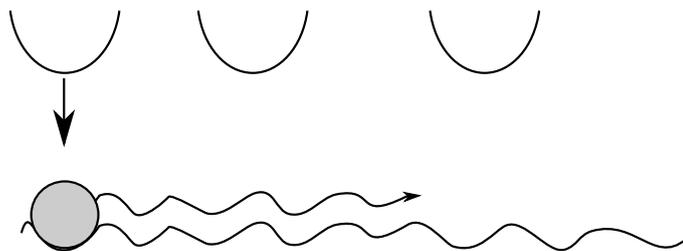


Abbildung 22: laterale Manipulation

Annähern \rightarrow Vorschieben \rightarrow Zurückziehen



Vertikale Manipulation: Anhebung durch el. Feld \rightarrow Transfer \rightarrow Feldverdampfung

Bild Atomare Manipulation

2.4 Rasterkraft-Mikroskopie

scanning force microscopy (SFM) oder atomic force microscopy (AFM). Kraft zwischen Probe und scharfer Spitze. Diese Kraft führt zu einer statischen Verbiegung und/oder zur Änderung des dynamischen Verhaltens des Cantilevers (langer Hebelarm/Biegebalken an dem die Spitze befestigt ist. Dieser kann entweder statisch über die Probe fahren oder dynamisch schwingen.)

Tunnelmikroskope: Messung von **Strömen**

Kraft-Mikroskope: Messung von **Kräften**

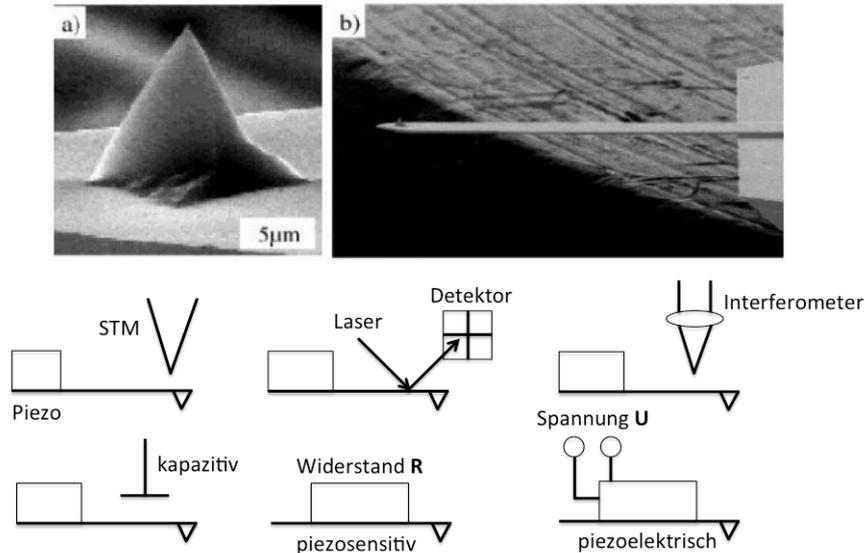


Abbildung 23: Cantilever für Rasterkraft-Mikroskopie. Oben: Detailaufnahme eines Cantilevers mit Spitze, unten: verschiedene Detektionsmöglichkeiten der Cantilever-Biegung

2.4.1 Cantilever

Meist Si-Balken, aus Si-Stück geätzt. Dann wird die Spitze präpariert.

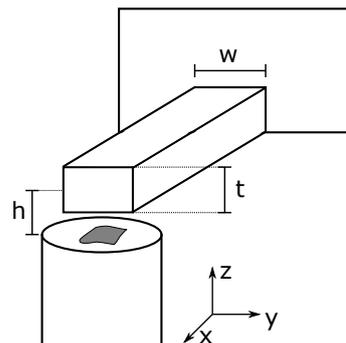


Abbildung 24: Cantilever2

Biege-Kraftkonstante bei rechteckigem Balken:

$$k_N = \frac{Ewt^3}{4l^3} \quad (25)$$

Mit E -Modul, t und l sind die Maße des Cantilevers. Eigenfrequenz der Biegeschwingung

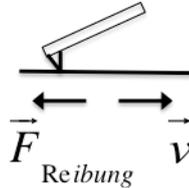
$$f_R = \underbrace{\frac{1.875^2}{4\sqrt{3}\pi}}_{1.4 \times 10^3 \text{ m/s}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot \frac{t}{l^2} \rightarrow 100 - 200 \text{ kHz} \quad (26)$$

Torsionskraftkonstante für Lateralkraft, z.B. Reibung

$$k_T = \frac{G\omega t^3}{2h^2l} \quad h = h_{\text{Spitze}} + \frac{t}{2} \quad (27)$$

$f_R > f_{\text{Gebäude}}$ und $f_R > f_{\text{Schall}}$, ein typischer Cantilever: $f_R = 100 - 200$ kHz.

k_N vergleichbar mit atomarer Kraftkonstante $k_{\text{atomar}} \approx m\omega \approx 5$ N/m, wobei als Werte $m = 5 \times 10^{-21}$ kg und $\omega = 10^{12}$ s $^{-1}$ eingesetzt wurden.



Im Vergleich dazu ist die Biege-Kraftkonstante $k_N \approx 0.1 \dots 100$ N/m
Thermisch angeregtes Zittern hat die Größenordnung $\Delta z \approx 0.1$ nm

$$k_N \langle \Delta z \rangle^2 \approx k_B T \Rightarrow k_N \geq 0.4 \text{ N/m}$$

Der Cantilever hat μm -Abmessungen, typisch $200 \mu\text{m}$ lang, $30 \mu\text{m}$ breit und $5 - 10 \mu\text{m}$ dick.
Für die Federkonstante des Cantilevers ist ein typischer Wert $1 - 100$ N/m.

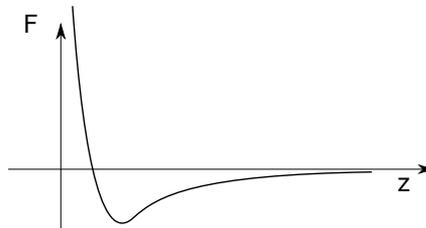
Vorlesung 7:

01.12.2016

2.4.2 Relevante Kräfte (Spitze-Probe)

Kurzreichweitige Kräfte < 0.5 nm

- „chemische“ Kräfte \rightarrow Überlapp der Elektronenwellenfunktion (Reichweite ~ 1 nm),
ähnlich Lennard-Jones-Potential oder Morse-Potential



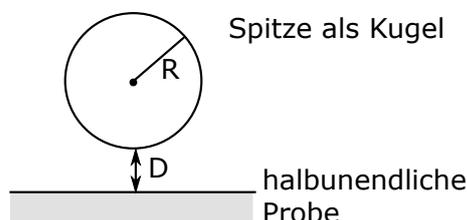
- typisch $0.5-1$ nN pro Wechselwirkungs-Paar bei ≈ 0.2 nm Abstand, Abklinglänge $0.05-0.2$ nm
 \Rightarrow atomare Auflösung möglich

Langreichweitige Kräfte > 0.5 nm

- „Van der Waals-Kräfte“ interatomar: $F \sim \frac{1}{r^7}$, für $r > 5$ nm $\propto \frac{1}{r^8}$

$$F_{\text{VdW}} = \frac{HR}{6D^2} \quad (28)$$

mit der Hamaker-Konstante $H \approx 10^{-19}$ J bei Isolatoren, $\approx 10^{-28}$ J bei Metallen.
Für $R = 30$ nm und $D = 0.5$ nm ergibt sich $F_{\text{VdW}} \approx 2$ nN.



Mit Medium (Flüssigkeit) zwischen Spitze und Probe

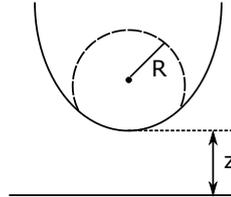
$$F_{\text{Van.d.Waals}} \sim (\epsilon_t - \epsilon_m)(\epsilon_s - \epsilon_m) \quad \text{oder} \quad (29)$$

$$(30)$$

$$\sim (n_t^2 - n_m^2)(n_s^2 - n_m^2) \quad (31)$$

hier ist ϵ_m die Dielektrizitätskonstante.

„Elektrostatistische Kräfte“



$$F_{\text{el}} = \pi \epsilon_0 \frac{R}{Z} (V_{\text{bias}} - V_{\text{cpd}})^2 \quad (32)$$

Mit der Versorgungsspannung V_{bias} und der contact potential difference V_{cpd} .
Mit $R = 20 \text{ nm}$, $Z = 0.5 \text{ nm}$ und $V_{\text{bias}} - V_{\text{cpd}} = 1 \text{ V}$ ergibt sich $F_{\text{el}} \approx 0.5 \text{ nN}$.

„Magnetische Kräfte“

z.B. ferromagnetische Spitze im Magnetfeld der Probe $F \sim 1 \text{ nN}$ mit Auflösung von $> 20 \text{ nm}$

„Kapillar-Kräfte“

z.B. Durch Kondensation von Wasserdampf aus der Luft. Typisch $10^{-8} - 10^{-7} \text{ N} > F_{\text{vdW}}$

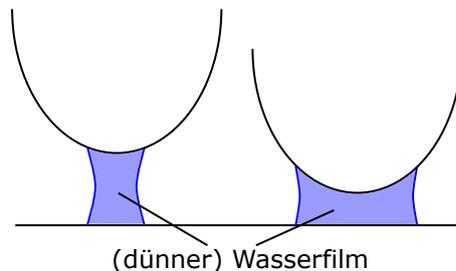


Abbildung 25: Kapillare Kräfte

2.4.3 Kontaktmodus

Contact force microscopy

Spitze drückt auf die Oberfläche. Das letzte Atom der Spitze drückt das Atom der Probe ein wenig nach unten. Die Wechselwirkung an dieser Stelle ist somit abstoßend, während die restlichen Atome in Probe und Spitze eher anziehend sind. In der Zeichnung ist die blaue Linie die abstoßende Kraft und rot die anziehenden Kraft. Die Gesamtkraft ist anziehend und die kurzreichweitigen Kräfte (Spitzenatome) sind abstoßend. Der Kontaktmodus erlaubt keine echte atomare Auflösung.

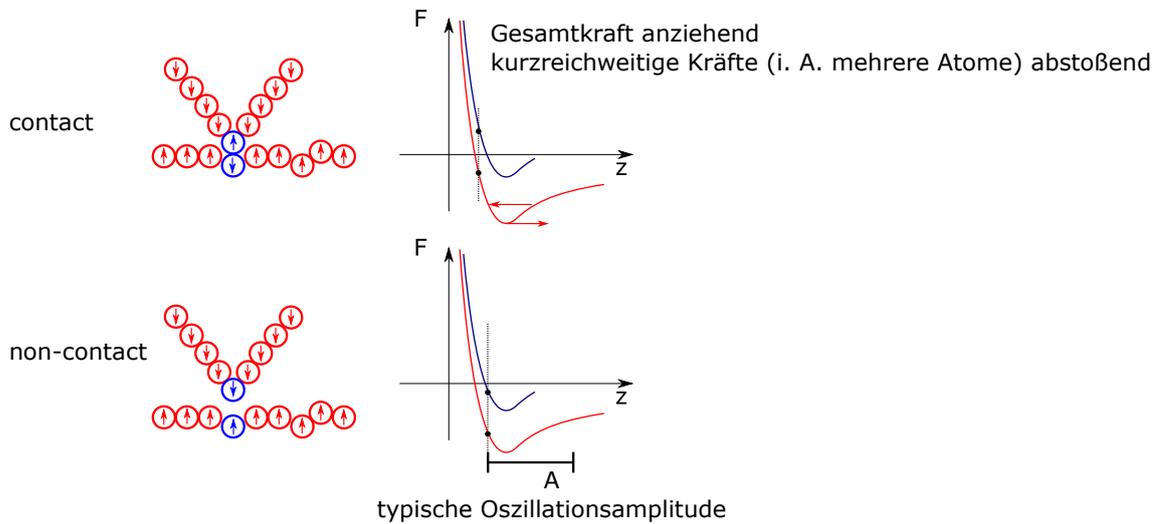
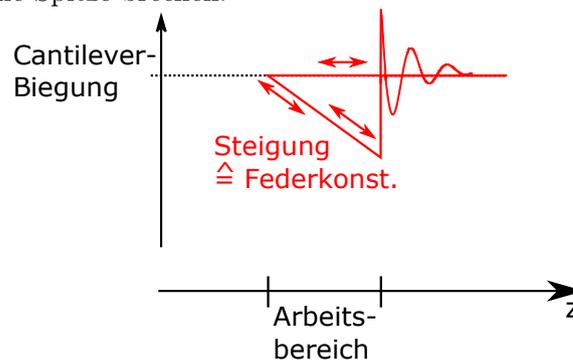


Abbildung 26: Vergleich von contact und non-contact

non-contact

Spitze ist etwas von der Oberfläche entfernt. Deswegen wirkt auf das Spitzenatom eine anziehende Kraft (langreichweitige Kräfte überwiegen). Diese Methode wählt man für dynamische Moden.

Kraftmikroskopie im Kontakt → statische Messung der Cantilever-Biegung.
Die Spitze wird so lange ran gefahren bis sie in Kontakt mit der Probe steht. Dann fährt man wieder weg und man versucht die anziehende Kraft zu überwinden. Dies entspricht in etwa einer Federkonstante. Nach dem Lösen der Spitze von der Probe oszilliert der Cantilever noch nach. Probe wird beim Kontaktmodus nicht beschädigt, da die Auslenkungen noch im elastischen Bereich liegen. Würde zu viel mechanische Kraft aufgewendet werden, würde vorher die Spitze brechen.



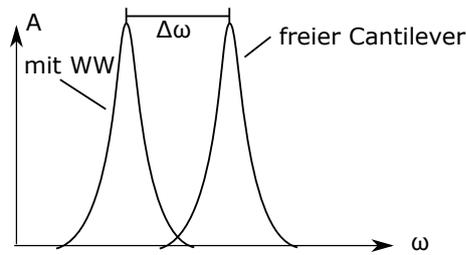
Einschnappen:

2.4.4 Dynamische Kraft-Mikroskopie

DFM, oft „non-contact AFM“ erlaubt atomare Auflösung. Siehe Folie 1+2. Schwingender Cantilever wird in die Nähe der Probe gebracht, dort ist die Schwingung nicht mehr frei, sondern es gibt zusätzliche Wechselwirkung mit der Probe.

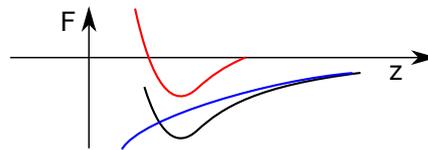
Regelung über die Frequenz

„FM-Modus“ (*frequency modulated*) bei hohen Q-Werten (hohe Q-Werte führen zu einer schmalen Kurve ⇒ sensitiv auf Frequenzänderung) des Cantilevers (z. B. durch UHV → keine Dämpfung).



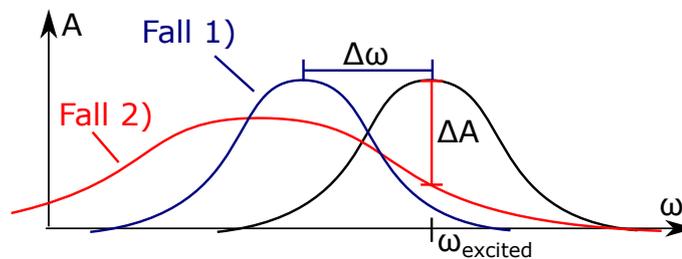
Verschiedene Topographie-Modi:

1. konstante ω_{resonanz} , z so regeln, dass $\omega = \omega_{\text{res}} \neq \omega_{\text{res, frei}}$.
Bild: $z(x, y) =$ Flächen konstanter Wechselwirkung zwischen Probe & Spitze
2. konstantes $z \rightarrow$ Bild der Resonanzfrequenz $\omega_{\text{res}}(x, y)$
3. Spektroskopie-Modus: $\Delta\omega$ als Funktion des Abstands detektieren \rightarrow Analyse der Kräfte



Regelung über die Amplitude:

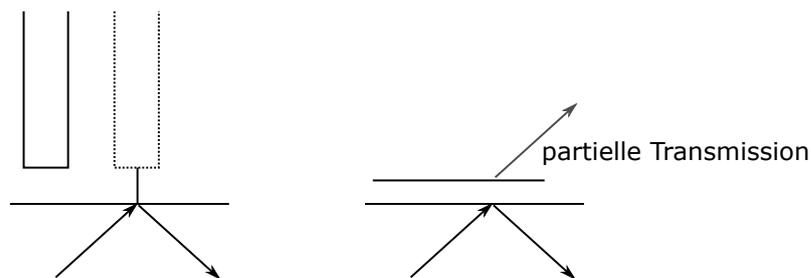
„AM-Modus“, tapping Modus, verwendet man bei kleinen Q-Werten d.h. hoher Dämpfung (z.B. in Flüssigkeiten). Die Amplitude nimmt ab wenn man entsprechend die $\omega_{\text{excitation}}$ anschaut (Im Fall einer Verschiebung von ω). Fall 2 wäre eine zusätzliche Dämpfung bei Wechselwirkung von Spitze und Probe (im tapping Modus). Die Bilder die man damit aufnimmt sind auf konstanter Amplitude $z(x, y)$ bzw. die Phase von $\phi(x, y)$. Dies entspricht einer Fläche konstanter Wechselwirkung.



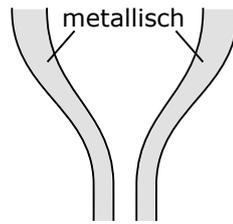
2.5 Optische Nahfeld-Rastermikroskopie

SNOM, *scanning nearfield optical microscope*

Auflösung besser als Beugungsbegrenzung ($\frac{\lambda}{2}$), nutzt evaneszente, nicht propagierende Felder



Idee: evaneszentes Feld ortsaufgelöst detektieren, Abstand Spitze \leftrightarrow Probe $\sim 1 - 10$ nm



∅ Apertur \approx 50 nm

Vorlesung 8:

08.12.2016

B: Nanolithografie

3 Optische Lithografie

λίθος = Stein, *γραφειν* = Schreiben

Ist der Oberbegriff für Verfahren mit denen man Strukturen vervielfältigen kann. Ist in der Regel eine planare Technologie. Sie ist eine der wichtigsten Fabrikmethoden in der Halbleiterindustrie, etwa für Integrierte Schaltungen und MEMS. Wenn man eine Maske herstellt kann man durch Projektion eine Serie von 2-D Strukturen realisieren.

Beispiel: Ein Schaltkreis (IC) auf einem Chip besteht aus 20-30 Schichten.

Die treibende Kraft hinter der Entwicklung der Lithografie war die Halbleiterindustrie. Genutzt wird die Lithografie seit den 1960er Jahren. Die erreichbaren Strukturgrößen haben sich im Laufe der Jahre verbessert:

- 1970er: 4-6 μm
- 1980er: 1 μm
- 1985: 0.5 μm
- heute: 14 nm Intel/AMD (Desktop), 28 nm AMD Mobile¹

Die optische Lithografie ist ein fotografisches Verfahren. Die notwendigen Prozessschritte sind

1. Belackten des Substrats
2. Belichtung (durch Fotomaske)
3. Entwicklung
4. Übertragung des 2D-Layouts vom Fotolack in das Substrat \rightarrow Ätzen

\rightarrow Ein einfaches Lithografie-System besteht aus Lichtquelle, Kontrollsystem/Maske und Substrat mit Lack.

Man unterscheidet:

- UV 365-436 nm
- Deep UV (DUV) 157 – 250 nm
- Extreme UV (EUV) 11 – 14 nm

Bei einer Hg-Dampfampe können verschiedene diskrete Linien zur Lithografie verwendet werden:

¹größer, da keine gute Kühlung \rightarrow Strombegrenzung

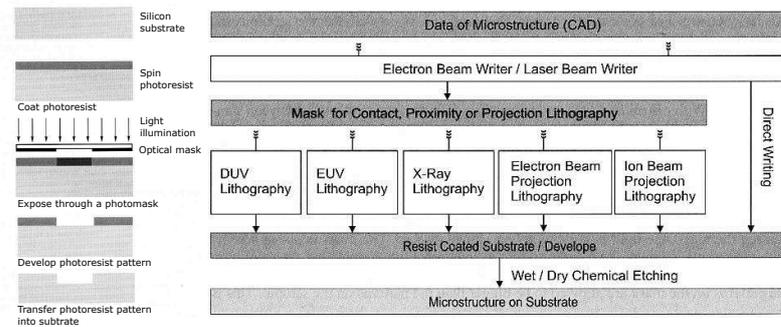


Abbildung 27: Einfacher planarer Mikrofabrikationsprozess

- 436 nm g-line
- 405 nm h-line
- 365 nm i-line

3.1 Grundprinzipien

3.1.1 Mask aligning

- 1:1-Abbildungsverfahren
- Kontaktlithografie
 - *hard contact*: Anpressen
 - *vacuum contact*: Variante des hard contacts, ansaugen
 - *soft contact*: Auflegen
- Proximity-Lithografie

Der Abstand g zwischen Maske und Substrat nimmt in dieser Reihenfolge zu:

Vakuumkontakt → „hard contact“ → „soft contact“ → proximity

Nachteil des *hard contact*-Verfahrens: Sowohl Fotomaske als auch Fotolack leiden unter dem Druck → Maske geht irgendwann kaputt. Daher ist diese Verfahren für hohe Durchsatzraten, wie etwa Produktion in der Industrie, ungeeignet.

Die Unschärfe des Abbilds ist gegeben durch (λ Wellenlänge, d Lackdicke, k Prozessparameter)

$$w = k \cdot \sqrt{\lambda \cdot (g + d)} \quad (33)$$

Ein scharfes Abbild ergibt sich somit bei kleiner Wellenlänge und geringem Abstand g . g ist jedoch begrenzt durch Waferrauigkeit und Waferkrümmung.



Ein Maskaligner besteht aus Lampe, Maskenhalter & Wafertisch.
Beispiel: Suss MA/Ba6:

- Hg-Dampflampe (365, 405 nm)
- TSA- und BSA-Mikroskope (top/bottom side alignment)
- Vakuummode
- Auflösung: $\approx 1 \mu\text{m}$ im hard-contact, $\approx 0.5 \mu\text{m}$ im vacuum contact, weniger bei Proximity

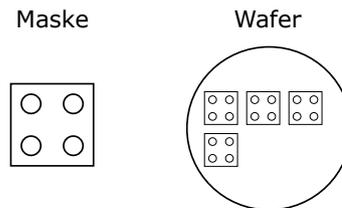
- alignment $\approx 1 \mu\text{m}$
- Einsatz: Kleinserienfertigung von MEMS, Forschung & Entwicklung

3.1.2 Projektionslithografie

eingesetzt in der Industrieproduktion

- 1:1-Projektion
- Reduktionsprojektion (5:1)

\Rightarrow optical stepper

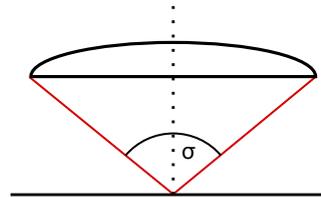


Qualität des Abbildes hängt ab von...

- der Auflösung R der Abbildungsoptik

$$R = k_1 \cdot \frac{\lambda}{NA}$$

k_1 : Technologiekonstante $k_1 \approx 0,5 - 0,9$ typisch 0,7
 NA : Numerische Apertur



$$NA = n \cdot \sin \sigma$$

- der Tiefenschärfe DOF (*depth of focus*)

$$DOF = k_2 \cdot \frac{\lambda}{(NA)^2}$$

Beispiel: $\lambda = 436 \text{ nm}$, minimale Strukturgröße $d = 0.65 \mu\text{m}$ für $NA = 0,54$

$\Rightarrow DOF = \pm 0.7 \mu\text{m}$, $\lambda = 365 \text{ nm} \Rightarrow DOF = \pm 0.9 \mu\text{m}$

Anmerkung: kritische Dimension CD = minimale Strukturgröße eines 2D-Layouts, deren Variation im Herstellungsprozess kontrolliert werden muss, um die Funktionsfähigkeit des Layouts zu garantieren.

Beispiel: CD = 100 nm Vorgabe \Rightarrow Fehlertoleranz maximal $\pm 10\%$ über den gesamten Wafer, $DOF > CD$

3.2 Verfahren zur Verbesserung der Auflösung

(hier wird nur auf wenige eingegangen, weitere Verfahren sind in Abbildung 28 zu finden)

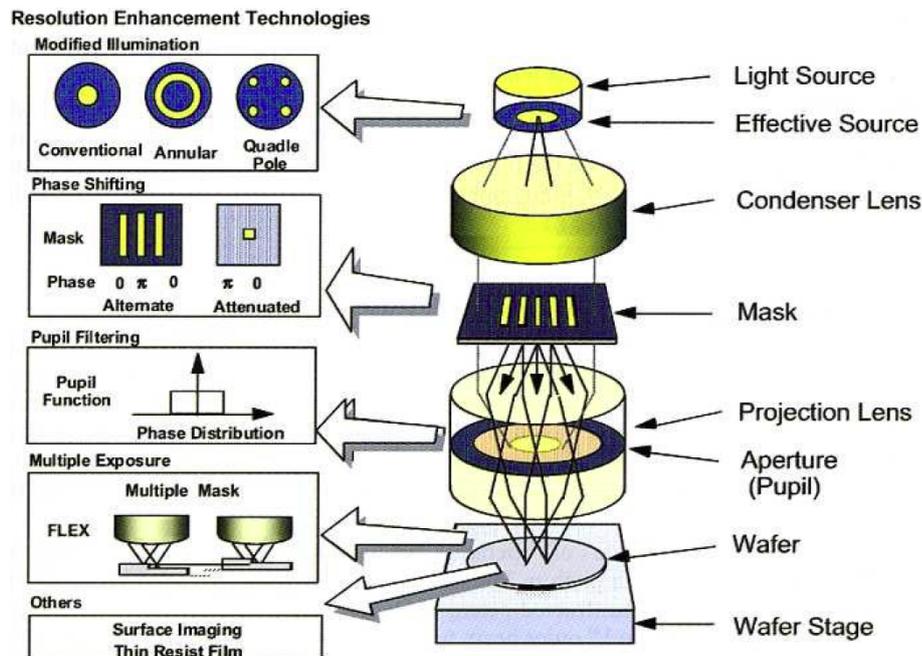


Abbildung 28: Verfahren zur Verbesserung der Auflösung

3.2.1 Phasenschiebertechnik PSM

Levenson oder alternating phase shift mask

Ziel: Zusätzliches Licht im Strahlengang mit 180° Phasendifferenz im Abbildungsstrahl
 \rightarrow durch Superposition Auslöschung \rightarrow bringt Kontrasterhöhung, Verbesserung der Auflösung

\Rightarrow Verbesserung um bis zu 40 % durch zusätzliche transparente Schicht (mit Dicke d und Brechungsindex n)

$$\phi = (n - 1) \frac{2\pi d}{\lambda} \stackrel{!}{=} \pi \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2(n - 1)} \quad (34)$$

Problematisch ist hierbei die Abhängigkeit vom Muster. Ohne benachbarte Linien funktioniert diese Methode nicht.

Vorlesung 9:

15.12.2016

- attenuated PSM: teilweise transparente Schicht, zum Beispiel CrO, MoSiO
 Beispiel: 30 nm Gate-Länge bei MOSFET (248 nm DUV tool)
- Weitere PSM:
 - auxillary phase shift mask
 - rim PSM
 - chromeless PSM
- Nachteile der PSM:
 - schwieriges Design
 - teuer, aufwändig: $\approx 10 - 20$ -fach teurer

Vor- und Nachteile verschiedener Phasenschiebertechniken:

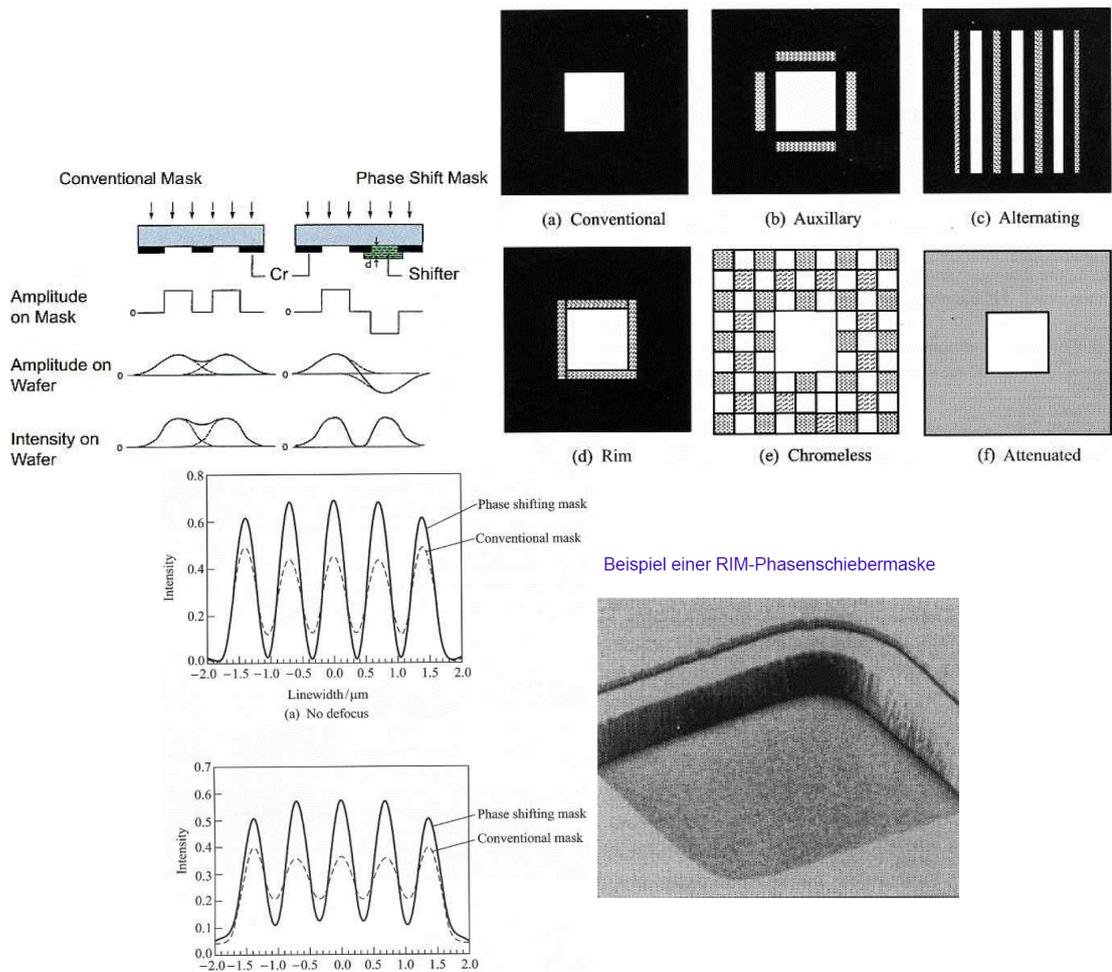


Abbildung 29: Phasenschiebertechnik: links eine konventionelle Maskenöffnung, rechts sind komplexere Maskenöffnungen dargestellt. Unten sind die Auswirkungen auf die Intensität sowie eine PSM-Realisierung zu sehen.

Alternating	Chromeless	Auxiliary	Rim	Attenuating
Starke Phasenverschiebung	Starke Phasenverschiebung	Schwache Phasenverschiebung	Schwache Phasenverschiebung	Schwache Phasenverschiebung (besser als rim PSM)
Signifikante Verbesserung von Kontrast und Tiefenschärfe bis zu 50%	Signifikante Verbesserung von Kontrast und Tiefenschärfe bis zu 50%	Nur für isolierte oder weit auseinanderliegende Strukturen geeignet	Verbesserung von Kontrast und Tiefenschärfe um 10-20%	Verbesserung von Kontrast und Tiefenschärfe um 10-20%
Schwierige Herstellung	Schwierige Herstellung	Relativ schwierige Herstellung	Einfache Herstellung	Einfache Herstellung
Benötigt 2 Belichtungsschritte	Benötigt große Zahl von Phasenmuster unterhalb der Auflösungsgrenze	Benötigt Hilfsstruktur zur 180° Phasendrehung	Seiteneffekte	Benötigt spezielles Maskenmaterial, Seiteneffekte abhängig von der Dämpfung
Kompliziertes Design, schwierige automatische Implementierung	Kompliziertes Design, schwierige automatische Implementierung	Kompliziertes Design, schwierige automatische Implementierung	Einfaches Design	Design wie konventionelle Maske

3.2.2 Off-Axis Beleuchtung

- Kontrasterhöhung
- Verbesserung des Auflösungsvermögens
- Vergrößerung der Fokustiefe

3.2.3 Optische Proximity-Korrektur (OPC)

Unschärfes Abbildungsverhalten führt zu Abrundungen an Ecken oder Linienenden (optical proximity effect).

OPC: bewusste Störung des Musters um Intensitätsunterschiede auszugleichen.

⇒ Hinzufügen/Weglassen von Teilen, dabei gibt es zwei Methoden:

- rule-based OPC: Hierbei erfolgt die Modifikation nach festen Regeln. Der Vorteil ist, dass es schnell geht, der Nachteil liegt in der Ungenauigkeit.
- model-based OPC: Intensitätsverteilung wird über Programme vorher berechnet. Der Vorteil hierbei ist natürlich die Genauigkeit die erreicht werden kann, der Nachteil ist der enorme Zeitaufwand. Deswegen werden häufig Kombinationen dieser beiden Methoden verwendet. Zuerst rule-based, danach model-based.

3.2.4 Zusammenfassung: Grenzen der optischen Lithografie

Durch Verkürzung der Wellenlänge (von g-line 436 nm, i-line 365 nm, DUV 248 nm auf Vacuum UV 157 nm). Die Verbesserung der Auflösung erfolgt durch off-axis Beleuchtung, PSM, OPC oder auch durch Verbesserung der Photolacke/Entwickler (verbesserte Resister führen zu einem k_1 -Faktor < 0.3).

3.3 Graustufen-Fotolithografie

Zur Herstellung gekrümmter Photoresister-Profile z.B. für Linsen oder Spiegel **Bild Graustufen Fotolithografie**.

Verwendung von Photolacken mit geringem Kontrast. Die Idee ist eine Rasterung der Photomaske um die Graustufen zu bekommen. Dafür gibt es zwei Methoden:

- pulse-width modulation: Größe der Rasterkästchen wird verändert
- pulse-density modulation: Anzahl der Pixel pro Fläche wird erhöht

Auch hierbei ist eine Kombination der beiden Methoden möglich. Die Pixelgröße R sollte dabei kleiner sein als das Auflösungsvermögen der optischen Abbildung.

$$R = \frac{\lambda}{(1 + \sigma)NA} \quad (35)$$

Mit σ als Kohärenzfaktor. Eine Verbesserung der Graustufenskala ist durch computergestützte Methoden möglich (GRADED,LITHUND mit 256 Graustufen). Eine weitere Verbesserung erzielt man durch die Verwendung von HEBS-Glas (eine Art Intensitätsfilter, high energy beam sensity). Der Vorteil ist, dass man das Glas direkt als Maske verwenden kann, daher sind neben der strukturierten Glasplatte keine weiteren Prozessschritte notwendig.

3.4 Maskenfreie optische Lithografie

direct writing tools.: Der Photolack (auch PR, photo resist) wird direkt von einem fokussierten Laserstrahl im Rasterverfahren belichtet. Nachteil davon ist (wie jede Rastermethode) die Geschwindigkeit. Dafür erhält man sehr scharfe Proben. Auf diesem Wege werden auch die Masken für die optische Lithografie hergestellt. Die Strukturgröße liegt bei >200 nm. Röntgenlicht kann nicht verwendet werden, da der Brechungsindex nahe 1 liegt und somit die Fokussierung schwer ist.

4 Photolacke

Photolack ist ein Sammelbegriff für alle lichtempfindliche makromolekulare Polymere. Die Einteilung erfolgt in Positiv- und Negativ-Lacke:

- Beim Positiv-Lack werden lange Molekülketten durch Photonen aufgebrochen (Kettenteile, die beleuchtet sind, werden entfernt).
- Beim Negativ-Lack werden kurze Molekülketten durch Belichtung vernetzt (Kettenteile, die beleuchtet sind, werden nicht entfernt \rightarrow alle unbelichteten Kettenteile werden entfernt). Lange Moleküle sind im Entwickler unlöslich und kurze Ketten sind lösbar. Daraus folgt, dass die kurzen Ketten vom Entwickler entfernt werden.

Ein Photolack besteht aus 4 Zutaten:

- Harz: Polymer und damit Hauptbestandteil des Lackes
- Lösungsmittel: Viskosität, verflüssigt dieses Harz und beeinflusst die Beschichtung auf dem Substrat
- photoaktive Komponente: photo active compound PAC, bestimmt die Lichtempfindlichkeit durch Wellenlänge
- Additive: bestimmen die Lichtabsorption und auch nochmal zusätzlich die Löslichkeit

4.1 Charakteristische Eigenschaften von Photolacken

1. Die **Empfindlichkeit** bestimmt die Dosis mit der der Lack belichtet wird. Je höher die Empfindlichkeit, desto weniger Licht wird benötigt. Der Parameter ist D_o dose to clear in $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$. Diese Dosis wird benötigt um den Lack vollständig zu entfernen.
2. Der **Kontrast** hat einen direkten Einfluss auf die Auflösung. Hoher Kontrast entspricht einem steileren Übergang zwischen belichtetem und unbelichtetem Gebiet. Der Kontrastparameters γ_{\pm} ist gegeben durch

$$\gamma_{\pm} = \frac{t_d - t_u}{\log_{10} D_d - \log_{10} D_u} = \pm \frac{1}{\log_{10}(\frac{D_d}{D_u})} \quad (36)$$

- t_d ist die Dicke des belichteten Resists
- t_u ist die Dicke des unbelichteten Resists

Beispiele:

- Für PR^+ gilt: $t_d = 0$; $t_u = 1$
- Für PR^- gilt: $t_d = 1$; $t_u = 0$

Vorlesung 10:	22.12.2016
----------------------	------------

- Die **Auflösung** wird durch verschiedene Faktoren bestimmt:
 - stark abhängig von der Auflösung des optischen Belichtungssystems
 - Molekulargewicht des Lackes, bzw. die Verteilung des Molekulargewichts
 - Kontrast und Resistdicke
 - Entwicklungsbedingungen wie Temperatur oder Luftfeuchtigkeit
- Die **Ätz-Selektivität** ist gegeben durch $\frac{\text{Ätzrate des Substrates}}{\text{Ätzrate des Lackes}}$. Geht nass oder trocken ätzen. Eine Selektivität von 10 bedeutet, dass das Substrat 10-mal schneller geätzt wird als der Lack. Lässt sich meist im Datenblatt des Fotolacks nachlesen.
- Der **Belichtungsspielraum** gibt an, wie gut das Licht dosiert sein muss um die Struktur gut aufzubringen. Wenn die Angabe besagt, dass 10% Varianz vorhanden ist, so lässt sich die Lichtdosis soweit ändern, dass die Varianz in der Breite nur 10% besteht.
- Prozessierungsspielraum**, heißt Konzentration des Entwicklers, Pre-/Post-bake-Temperatur (Tempern), Entwicklungszeit, Temperatur
- Thermische Stabilität** wie die Glasübergangstemperatur
- Quellen des Lackes**, z.B. durch Wasser oder Lösungsmittel. Strukturen können sich ändern und deformieren, wenn der Lack quillt.
- Viskosität** bestimmt wie dünn der Lack aufgespinnt werden kann (Spin coating). Je flüssiger (geringere Viskosität=Zähflüssigkeit) der Lack ist, desto dünner können die Schichten sein.
- Haltbarkeit** wird beeinflusst durch Verdampfen des Lösemittels. Es kann sich aber auch die photoaktive Komponente ändern. Normalerweise beträgt die Haltbarkeit ein Jahr, kann durch Einfrieren verlängert werden. Grund für die begrenzte Haltbarkeit ist unter anderem das Verdampfen des Lösungsmittel, was die Viskosität verändert. Es ist möglich, dass sich die Entwicklungseigenschaften deutlich verändern. Die Temperatur bestimmt ebenfalls die Haltbarkeit sowie die Lichteinstrahlung. Auch geringe Lichtintensität kann den Lack teilweise entwickeln, daher wird unter Gelblicht gearbeitet.

Es haben sich hauptsächlich die Positivlacke durchgesetzt. Haben in der Regel eine hohe Auflösung, hohen Kontrast, meistens auf Wasserbasis und auch leichter zu entfernen. Nachteil ist der Preis. Mit Masken lassen sich die Eigenschaften von Positivlacken so verändern, dass sie sich wie Negativlacke verhalten und anders herum.

4.1.1 Photolacke für die optische Lithografie

1. Beispiel für Positivlack wäre Novolack (das beschreibt das Harz) /diazonaphthoquinonester (DNQ)/ phenolisches Polymer, ist wasserlöslich und hat seinen Einsatz für g- und i-Linien Lithografie. Die Reaktion sieht man auf der Folie: Fotolacke für optische Lithografie-Belichtungsprozess von DNQ. Dabei wandert ein Stickstoff weg und Wasser lagert sich ein. DNQ wirkt unbelichtet als Löslichkeitshemmer und belichtet als Löslichkeitserhöher. Daraus folgt, dass belichtete Regionen 100 Mal schneller aufgelöst werden als unbelichtete. Wenn es sich jedoch zu lange im Entwickler befindet lösen sich auch unbelichtete Stellen.

Typische Entwickler: NaOH, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (Tetramethylammoniumhydroxid).

2. Ein Beispiel für einen Negativlack ist der Kodak Thin Film Resist (KTFR). Wurde früher gerne verwendet bis zu den 70er Jahren, die Auflösungsgrenze liegt bei $2\ \mu\text{m}$, was irgendwann nicht mehr reichte. Das Polymer (Harz) ist ein synthetischer Gummi, ein zyklisches Polymer (cin-isoprene). Es löst sich in unpolarem Lösungsmittel. Die photoaktive Komponente ist bis-arylazide. Als Lösungsmittel wird Toluol oder Xylol verwendet. Dabei handelt es sich um halogenierte Kohlenwasserstoffe. Der Nachteil des Lackes war das Aufquellen.
3. CAR (chemically amplified resist). Hauptsächlich für Deep UV-Lithografie ($\approx 250\ \text{nm}$), Verstärkung durch die Zugabe eines Säuregenerators („photo acid generator“, PAG), verstärken den Belichtungsprozess, = Säure-Bildner
 H^+ reagiert mit Harz (Ausbacken) \Rightarrow Harz wird löslich und kann beim Entwicklungsschritt herausgelöst werden.

Pro PAG etwa 500 – 1000 Reaktionen

Beispiel: tBOC photoresist, 2 Bestandteile:

- (a) PAG, z.B. Onium-Salze (z.B. Ammonium H_fH^+ , H_3S^+ und H_3O^+)
- (b) protected Polysterene PBHOST, reagiert mit Säure zu einem ungeschützten Kreislauf, der immer mehr Säure produziert
protected PBHOST reagiert mit Säure (H^+) \Rightarrow Entstehung von ungeschütztem PBHOST+ weitere Säure (H^+)

Sowohl Positivlack (Verwendung polarer Lösungsmittel mittels Alkohol, wässrige Basen) als auch Negativlack (Verwendung unpolarer Lösungsmittel, Anisol)

PBHOST: poly(p-hydroxystyrene) polymer

PBOCST: t-butylcarbonate protected polymer

Vorlesung 11:

12.01.2017

4.1.2 Hochauflösende Photolacke für die Elektronenstrahl-Lithografie

Je höher die Energie ist, desto weniger streut zurück. Deswegen werden Energien von 100 keV verwendet (in der Vorlesungsfolie steht 20 keV). Wenn die Entwicklerkonzentration mit Isopropanol (IPA) verdünnt wird, steigt die Auflösung, aber es sinkt die Sensitivität. Demnach ist unverdünnter Entwickler hoch in der Sensitivität. Wenn Positivlack mit hohen Energiedosen belichtet wird kann daraus ein Negativlack resultieren, jedoch gehen einige Eigenschaften verloren.

1. PMMA (Polymethylmethacrylate \rightarrow Plexiglas), üblich 5-10 % PMMA-Anteil in Chlorobenzene oder Anisole \rightarrow Viskosität. Bsp: 2500 U/min als Spin-Coating Parameter. Bei 9 %-iger Lösung entsteht eine $2\ \mu\text{m}$ Lackdicke, Mit 4 %-iger Lösung entsteht eine $0.5\ \mu\text{m}$ dicke Lackschicht. Die Eigenschaften von PMMA sind eine hohe Auflösung, hoher Kontrast (> 10), geringe Empfindlichkeit. Hängt ab von:

- der Massenzahl, üblich 495 k bzw. 950 k (k=kilo → viele Atome)
- der Konzentration des Entwicklers

Geringe Ätzselektivität, zum Beispiel PMMA auf SiO₂ oder Si₃N₄ ist die Selektivität bei 1:1. Die Folge davon ist, dass man PMMA hauptsächlich für lift-off Prozesse genutzt.

2. ZEP-520 (gibt es nicht mehr, war zu giftig, mittlerweile ZEP-520a) hergestellt in Japan von Zeon. Hat eine größere Empfindlichkeit als PMMA. Ätzselektivität ist 5 mal größer als PMMA und die Auflösung sowie der Kontrast sind ähnlich zu PMMA. Keine Toleranz in den Prozessparametern.
3. ma-N2400 (Microresist Technology aus Deutschland). konventioneller Negativlack. Empfindlichkeit liegt zwischen PMMA und ZEP. Kontrast etwa der von PMMA und die Ätzselektivität die von ZEP (5-mal von PMMA). Vorteil: hohe Toleranz bei den Prozessparametern.
4. HSQ (hydrogen silsesquioxane) von Dow Corning unter der Bezeichnung FOX-12. Anorganischer Resist auf SiO₂-Basis. Negativlack. Kontrast und Empfindlichkeit wie PMMA. Gehört zu den hochauflösenden Lacken: Es lassen sich 6 nm-Strukturen herstellen.
5. Chemisch verstärkte Photolacke (chemically amplified resist, CAR) sowohl als Positiv- und Negativ-Lack verfügbar. Hohe Empfindlichkeit und Kontrast, sind jedoch stark von den Prozessparametern abhängig.
Weiterer Nachteil: Verunreinigungen beeinflussen sehr nach dem Backen → „delay“ bis zum Entwickeln muss kurz gehalten werden (Protonen/H⁺ wechselwirken mit Luft/Verunreinigungen)

4.1.3 Multilagen-Resist-Prozesse

Zur Herstellung geeigneter Resistprofile, zur Einebnung der Oberflächentopografie und für hochauflösende Lithografie. Schwierigkeit Bsp. Lack und Metallschicht oben drauf. Der Resist muss unter dem Metall gelöst werden. Lösung ist hierbei eine Doppelschicht aus PMMA und LOR. Es wird ein Teil frei gelassen damit der Entwickler eindringen kann und das Metall oben aufgedampft werden kann.

4.1.4 Dickschicht-Lithografie

Alles ab einer Lackdicke von 1 µm wird als Dickschicht bezeichnet. Für Mikrosystemtechnik bzw. MEMS Schichtdicken 10-100 µm, laterale Strukturgrößen von µm bis sub-µm².

Beispiel: Kamm-Struktur, um diese Struktur vom Substrat zu lösen muss eine Opferschicht unterhalb der Struktur aufgebracht werden die dann gelöst werden. Für Dickschicht-Lithografie werden Lacke mit hoher Viskosität verwendet. Dafür werden spezielle Photolacke verwendet:

1. Novolack-basierte konventionelle Lacke, Beispiel: AZ4000 Serie, AZ9000 Serie → Spin-Coating $\approx 1000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$
⇒ 15 – 20 µm Schichtdicke, Anwendungsgebiet: LIGA-Verfahren
2. SU-8 (Epoxidharz-basiert, gehört zu CAR) hat eine große Empfindlichkeit (350-400 nm) kann aber auch für Röntgen- und Elektronenstrahlithografie verwendet werden. Anwendung für nicht-Si-Fabrikationen von Mikrostrukturen, Mikrobauteile wie z.B. Linsen, Wellenleiter oder Kanäle für Fluidik.
Geringe Absorption, Beispiel: 100 µm SU-8 46 % Transmission, 100 µm AZ-PR 1 %

²Überprüfen!!!

Transmission.

⇒ Großes Aspektverhältnis (Strukturierung) möglich.

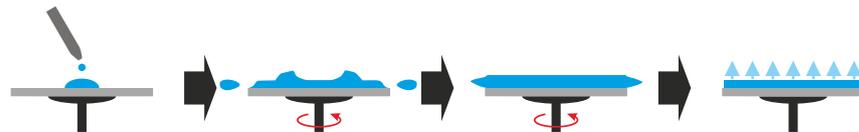
Entscheidender Nachteil: Kein Lösungsmittel, um SU-8 zu entfernen.

3. PMMA

Anwendungsgebiete sind mikroelektrische Systeme. Dabei wird das LIGA-Verfahren eingesetzt. **L**ithografie-**G**alvanik-**A**bformung.

4.2 Belackungstechniken

1. Vorbereitung der Oberfläche, Haftverbesserung
2. Spin-Coating, Abhängig von den Parametern: Drehung pro Min, Dauer, Viskosität des Lackes



Filmdicke h wird bestimmt durch die empirische Formel:

$$h_f = y_f \cdot a^{1/2} \cdot \frac{\nu_0^{1/4}}{\Omega^{1/2}} \quad (37)$$

y_f : dimensionsloser Parameter, für a gilt : $k = a \cdot \Omega^{1/2}$, k : Massentransferkoeffizient, Ω : Rotationsgeschwindigkeit. h_f hängt **nicht**

- vom Beschichtungsvolumen (nicht Beschichtungsvolumen des Fotolackes, sondern Beschichtungs-/Auflagefläche des Substrats & Waferdicke)
- Rotationsgeschwindigkeit während des Aufbringens)
- und Beschleunigung zwischen 2. (Aufbringen) und 3. (Drehen) Schritt³.

ab, sondern von der Rotationsgeschwindigkeit während des Aufbringens, der Viskosität und der Rotationsdauer.

Zusätzlich hängt h_f von der Temperatur T , der relativen Luftfeuchtigkeit und der Abdampftrate ab.

Vorlesung 12:

19.01.2017

3. Entfernen der Kanten. Werden mit einem Glasschneider abgeschnitten.
4. Soft bake dient dazu den Lösungsmittelgehalt im Lack weiter zu reduzieren. Wichtig sind:
 - Ausheizdauer: Hängt von der Schichtdicke ab und liegt etwa im Bereich von 60 s bis 90 s.
 - Wahl der idealen soft bake-Temperatur T : Sie sollte größer sein als die Siedetemperatur des Lösungsmittels und kleiner als die Dekompositionstemperatur des Lackes sein. Ebenfalls sollte sie größer sein als die Glasktemperatur des Lackes.
 - Temperaturgenauigkeit: sollte auf 1 °C genau eingestellt werden. Es gibt Lacke (DUV-PR) die extrem empfindlich auf Temperaturschwankungen reagieren. Diese sollten auf 0.1 °C genau eingestellt werden.

³Dieter: scheinbar nicht von der Beschleunigung, da bin ich mir persönlich unsicher ob das so stimmt

- weitere optionale Prozessschritte:
 - post-exposure baking: nach dem Belichten, um glattere Strukturen zu erreichen. Damit wird vor allem die Seitenwandrauigkeit verringert
 - alternativ: Aufbringen einer Antireflexionsschicht, z.B. TiN auf Al, Si₃N₄ auf Si ⇒ BARC (Anti-Reflection-Coating)

5. **Entwicklung** der Probe: Je höher die **Konzentration des Entwicklers** ist, desto höher ist die Sensitivität, aber es sinkt die Auflösung. Weiterhin kann die **Temperatur des Entwicklerbades** und der **Belichtungsgrad** Einfluss auf die Entwicklung haben.

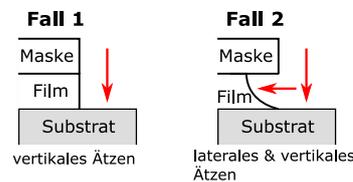
5 Ätzverfahren

Man unterscheidet:

- physikalische Verfahren z.B. durch Sputtern mit Ar-Ionen
- chemische Verfahren wird unterschieden in Trocken- oder Nassätzen. Beim Trockenätzen wird ein Plasma verwendet, welches mit dem Substrat reagiert. Beim Nassätzen wird eine Säure verwendet.

Eine wichtige Größe ist die Ätzrate ER, angegeben in nm/min. Die Anisotropie A ist gegeben durch $A = 1 - \frac{ER_L}{ER_V}$ (L: lateral, V: vertikal).

- Fall 1: Anisotropes Ätzen $ER_L = 0 \rightarrow A = 1 \Rightarrow$ nur vertikales Ätzen
- Fall 2: Isotropes Ätzen $ER_V \gtrsim ER_L \rightarrow A \ll 1$

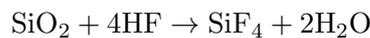


Chemische Ätzprozesse sind meist isotrop, gewünscht ist für eine hohe Auflösung aber ein **anisotropes Ätzen**.

5.1 Nassätzverfahren

Wichtige Ätzlösungen:

- verdünnte Flusssäure zum Ätzen von SiO₂:



meist gepuffert mit NH₄F: $\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HF}$

- Sogenannte Stripper: Ätzlösungen zur Entfernung der Fotomaske
 - organische Stripper: Lösungsmittel für die Fotolacke
 - nicht-organische bzw. oxidierende Stripper z.B. H₂O₂ verdünnt mit H₂SO₄ oder H₃PO₄.

5.1.1 Anisotropes Nassätzen von Si

Das Ätzen in Kristallen ist stark abhängig von der Kristallorientierung. Silizium besitzt eine kubische Kristallstruktur, demnach ist

- ⟨111⟩ Kristallachse mit höchster Atomdichte
- ⟨110⟩ mittlere Atomdichte
- ⟨100⟩ geringste Atomdichte

⇒ Anisotropie beim Ätzen. So ist das Ätzen in 100-Richtung im Verhältnis 2:1 einfacher als in 110-Richtung. 111-Richtung besitzt die höchste Atomdichte und damit die geringste Ätzrate. Es ist 100 Mal schwerer zu ätzen als in 100-Richtung. Dadurch entstehen in Si Gräben die teilweise gewollt sind. **Bild von Si mit Gräben. Folie Anisotropes Ätzen von Silizium.**

Beispiel: Ätzöffnung w_0, w_m , Ätztiefe $z \Rightarrow w_0 = w_m - \sqrt{2} \cdot z$

Anwendungen: Ätzen von Strukturen und Profilen. Als Ätzlösungen werden dafür KOH, EDP (Ethylendiamin Pyrocatechol), TMAH (Trimethylamoniumhydroxid) verwendet. Für KOH wird maximal 20 % verwendet. Die Ätzrate in ⟨100⟩ ist $R_{100} = 2.6 \cdot 10^6 \cdot w^{2.5} \exp\left(\frac{w/300+0.48}{k(T+273)}\right)$. Typischer Weise 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ in ⟨100⟩. Für ⟨110⟩ gilt: $R_{100} : R_{110} = 2 : 1$ und für ⟨111⟩: $R_{100} : R_{111} = 100 : 1$.

Dementsprechend müssen die richtigen Ätzmasken verwendet werden. Für KOH ist SiO_2 ungeeignet. Si_3N_4 durch LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) oder PECVD. Hat eine Selektivität von 10^4 .

Für EDP: SiO_2 besitzt eine Selektivität von 100. Nachteil ist die hohe Toxizität.

5.1.2 Isotropes Ätzen

Ätzlösung: HNA: Mischung aus Flusssäure HF, HNO_3 und Essigsäure CH_3COOH . Ätzmasken sind $\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4$

5.2 Trockenätzverfahren

Plasmaätzverfahren, die teilweise ionisierte Gasentladung bei niedrigen Drücken ($10^{-6} - 10^{-2}$ bar) verwenden.

Es gibt 2 Reaktortypen (= Behälter, in dem das Plasma gezündet wird):

- Plasmaätzter
- Ionenstrahlätzter

Ätzmechanismen:

- Sputter-Ätzen (engl. für zerstäuben)
- chemisches Ätzen

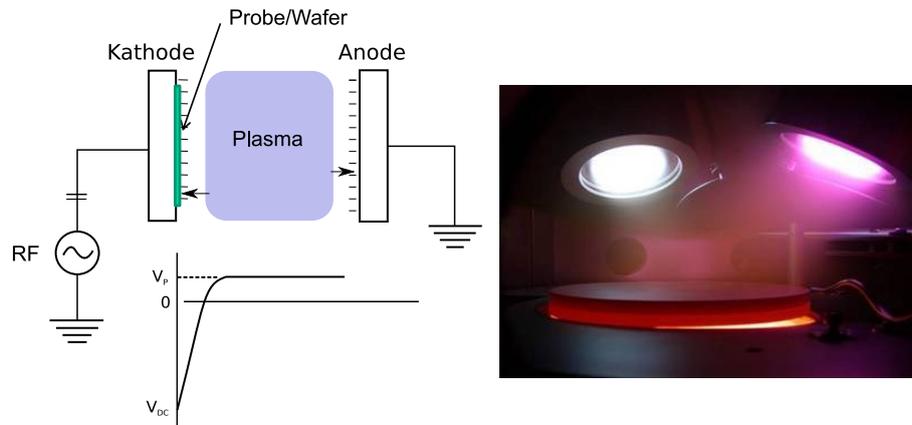
Vorlesung 13:

26.01.2017

5.2.1 Plasma-Erzeugung

Plasma ist ionisiertes Gas. Typische Plasmadichten sind $10^9 - 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^3}$. Das Ganze befindet sich in einem Vakuumbehälter. Nun wird entsprechendes Gas zugefügt und ionisiert.

Dafür wird eine RF-Frequenz von 13.65 MHz verwendet, mit einer Spannung von 200-500 V. Durch Stoßionisation der Gasmoleküle/Gasatome bilden sich sehr reaktive Radikale. Schematische Schaltung zur Plasma-Erzeugung, durch Anlegen der Bias-Spannung sind Elektronen- und Ionenstrom im Gleichgewicht:



Mögliche Dissoziationsprozesse sind:

- Ionen- und Elektronenbildung: $A_2 + e^- \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
- Atom- und Radikalenbildung: $A_2 + e^- \rightarrow A \cdot + A \cdot + e^-$, $A \cdot$ ist ein Radikal
- Wärme- und Photonbildung: $A_2 + e^- \rightarrow A_2^* + e^- \rightarrow A_2 + e^- + h\nu$ (zählt bereits als Verlustmechanismus)

Weitere Verlustmechanismen sind:

- Elektron-Ionen-Rekombination : $e^- + AB^+ \rightarrow A + B$
- Ion-Ion-Rekombination: $AB^+ + C^- \rightarrow AB + C$
- Ladungstransfer: $A^+ + B \rightarrow A + B^+$
- „attachment“: $e^- + AB \rightarrow A^- + B$ (Anhängen des Elektrons an eines der Atome)
- Diffusion: e^- oder $A \rightarrow$ reagiert mit der Wand, soll vermieden werden, Reaktion muss von der Wand entfernt stattfinden

Es gibt ein Missverhältnis zwischen Elektronen- und Ionenstrom, was mit der jeweiligen Mobilität zusammenhängt. Dies kann man vermeiden indem man eine zusätzliche Spannung (Bias-Spannung) um ein Gleichgewicht zu erhalten. Nachteil ist, dass die Elektronen/Ionen zusätzlich beschleunigt werden, wodurch die Oberfläche geschädigt werden kann. Je größer die Spannung ist, desto größer sind auch die Verluste.

5.2.2 Reaktortypen

1. **Barrel-Reaktor** (wie der Name bereits sagt, Fass-förmig) Wird hauptsächlich als Plasmaverascher verwendet zur Reinigung von Wafer/Probe. Geringe Plasmadichte von $10^{10} / \text{cm}^3$. Meistens wird Sauerstoff als Reaktionsgas verwendet, alternativ SF_6 , CF_4
2. **Plasma-Reaktoren** oder auch Trioden-Typ-Reaktoren. 2 unterschiedliche Quellen zur Steuerung des Plasmas, d.h. Plasmadichte & Ionenenergie kann unabhängig voneinander kontrolliert werden.
Bsp: ICP-Quellen (inductively coupled plasma) ECR-Quelle (electron cyclotron resonance) und TCP-Quelle (transformer coupled plasma).

3. **Ionenstrahl-Reaktor**

Tabelle 3: Ätzrate von verschiedenen Materialien beim Ionenstrahl-Sputtern

Material	Ätzrate in Å/min
Gold	1000
Kupfer	700
Photoresist (AZ-1350)	200
Nichrome (NiCr)	170
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	90

5.2.3 Grundlegende Methoden

1. **Reaktives-Ionen-Ätzen (RIE)** stellt eine Kombination aus physikalischem und chemischen Ätzen dar. RIE-Parameter (zuständig für die Anisotropie) sind...

- Gasfluss des reaktiven Gases (beeinflusst durch den Druck)
- Leistung der Quelle
- Kammerdruck $< 10^{-3}$ mbar (je geringer der Druck, desto größer die freie Weglänge, desto mehr Ionisationen finden statt⁴)
- Substrattemperatur (Die Elektrode ist meistens gekühlt.) Je höher die Temperatur desto isotroper ist der Ätzprozess.
- Elektroden/Kammer: Reaktion des Gases mit der Kammer/Elektrode senkt die Leitfähigkeit. Dies kann zu einer Veränderung des Ätzprozesses führen. Deswegen sollte eine Kammerreinigung mit Argonplasma durchgeführt werden, falls das vorherige Plasma der Kammer unbekannt ist.
- Aufladungseffekte: Wenn die Ätzprodukte auf dem Substrat bleiben, kann das Gas an dieser Stelle nicht weiter ätzen.

Ätzgase: meist Halogene

2. Deep reactive ion etching (ICP-RIE)

- Nachteil RIE: isotroper Anteil
- Verbesserung der Direktionalität durch Erhöhung der Plasmadichte
- ICP-Quelle:
 - Plasmadichte $> 5 \cdot 10^{11}/\text{cm}^3$ (Faktor 50 gegenüber RIE)
 - Ätzraten > 20 mm/min
 - Selektivität Si:PR = 100 / Si: SiO₂ = 200

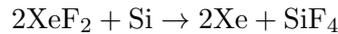
3. Ätzen durch Ionensputtern (Kathodenzerstäubung)

- rein physikalischer Ätzprozess, meist Ar, Ätzprozess abhängig von Ionenenergie:
 - < 10 eV: Absorption von Ar⁺
 - 10 eV – 5 keV: Ionensputtern
 - > 10 keV: Ionenimplantation
- Ätzgase: meist Halogene
- Man unterscheidet 2 Arten von Ionensputtern:
 - (a) Plasmasputtern: geringe Sputtereffizienz und geringe Ätzrate von 10 nm/min
 - (b) Ionenstrahl-sputtern/-fräsen: Hohe Ätzraten von 10-300 nm/min bei 1 keV (Ionenenergie) und 1 mA/cm² (Ionenstrahldichte)

⁴Grund: mehr Beschleunigungsenergie zwischen Stößen.

4. Reaktiv-Gas-Ätzen.

- chemisches Ätzen ohne Plasmabildung



- Vorteile:
 - (a) hohe Selektivität
 - (b) hohe Ätzraten 1-3 $\mu\text{m}/\text{min}$
 - (c) komplett isotropes Ätzen \rightarrow besonders gut geeignet für Unterätzen
- Nachteile: Rauigkeit der Oberfläche

5.2.4 Typische Anwendungsbeispiele

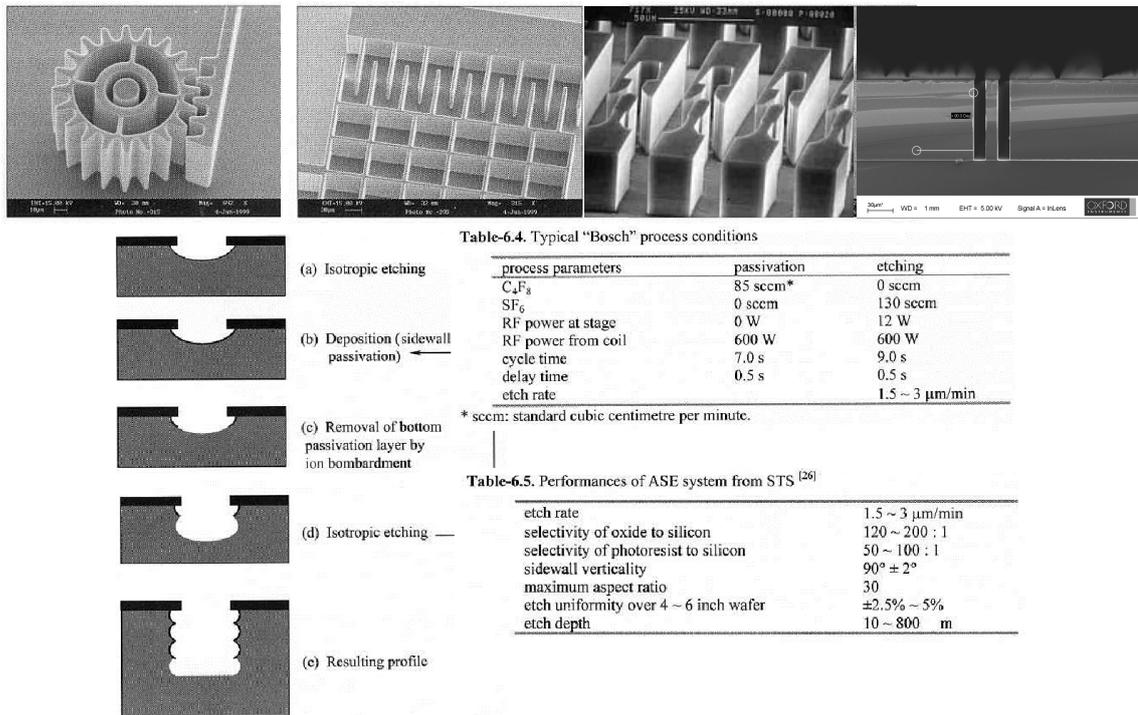


Abbildung 30: Beispiele für tiefes RIE: oben MEMS-Strukturen, unten Bosch-Prozess

1. Ätzen von Silizium, z.B. Gate-Leiterbahnen

- z.B. Ätzselektivität von 1:1 (Stapel am n-/p-dotiertem Si)
- z.B. tiefe Gräben \Rightarrow SiO_2 - Hartmaske mit $HBr/NF_3/Cl$ -Prozess $\rightarrow HBr/Cl/HCl$ unter Zugabe von $O_2 \rightarrow$ es entsteht SiO_x -Schicht zur Passivierung (Schutzschicht)
- \Rightarrow Bosch-Prozess (Si-Tiefenätzen) verwendet man wenn man hohe Anforderungen an die Probe hat. Besteht aus einem Abwechselnden SF_6 -Prozess & C_4F_8 -Passivierungsschritt

2. Ätzen von Dielektrika (SiO_2 , Si_3N_4)

- Anforderungen: Vertikale Profile (bestimmte Profilform durch Ätzbarrieren nach unten ätzen) durch Seitenwandpassivierung wofür man z.B. CF_4 , CHF_3 , C_4F_8 als Ätzgas verwendet.
- Ätzbarrieren (Si_3N_4) um unterschiedliche Strukturen zu ätzen. Verwendet wenn man die untere Struktur beibehalten will.
- 2 Arten von Anforderungen:
 - (a) Ätzen von Dielektrika welche als Ätzmaske dienen z.B. SiO_2
 - (b) Ätzen von Dielektrika ohne die darunterliegenden Schichten zu ätzen, in diesem Beispiel das Öffnen von SiO_2 -Schichten

3. Ätzen von Metallen

- Aluminium: meist Cl-Chemie z.B. $\text{BCl}_3, \text{Cl}_2$. Fluor bildet nicht-flüssiges/fluides AlF_3 .
- Edelmetalle (Platin (Pt) und Iridium (Ir)): ist schwierig Verbindungen einzu-gehen mit anderen Elementen. Ausweg: Ätzen bei 200°C . Als Ätzgase werden verwendet: Cl_2/O_2 , Cl_2/CO , Cl_2/CO_2

4. Ätzen von Verbindungshalbleitern

- GaAs/GaAlAs-Heterostrukturen
- Ätzgase: Cl_2 , CH_4/H_2

5. Fotoresist-Veraschung ($\rightarrow \text{O}_2$ -Plasma), Entfernung von Polymeren ($\rightarrow \text{CF}_4$ -Plasma) Entfernen von Fotoresist der nach dem Ätzen in den feinen Strukturen übrig geblieben ist.

6. Ätzen von metallischen Multilagern

- Beispiel: Doppelgate-Strukturen von Wolframnitrit (WN), TiN
- Ätzgase: NF_3/Cl_2 , HBr basierte Gase

7. Ätzen komplexer Oxid-Verbindungen

- Dielektrika (Ba,Sr)TiO₃ (BST)
- Ferroelektrika Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)
- Ätzgase: Cl_2/HBr

6 Abscheidetechniken

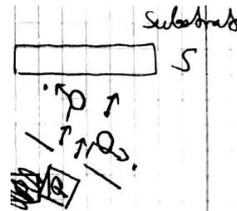
- Anwendungsbereich:
 - Optische Beschichtung
 - Tribologische Beschichtung
 - Hochtemperatur-Supraleiter (=SL)
 - Mikro-/Nanoelektronik
- Methodenwahl abhängig von Materialien:
 - Halbleiter
 - Metalle
 - Magnetische Materialien
 - Dielektrika

- Ferroelektrika
- Organische Materialien
- Aufdampfen: Abscheiden aus der Gasphase → physikalische Verfahren oder chemische Verfahren
- Daneben auch Abscheiden aus der Flüssigkeit → CSD, Langmuir-Blodgett-Verfahren, galvanische Abscheidung, Spray-Techniken

6.1 Grundlagen des Aufdampfens

6.1.1 Kinetik der Gasatome

Auftreffen der Gasatome auf das Substrat:



Mittlere freie Weglänge λ

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \left(\frac{N}{V}\right) d^2}, \quad (38)$$

hier ist d der Moleküldurchmesser und $\frac{N}{V}$ die Gaskonzentration → mit dem idealen Gasgesetz $\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T}$ ergibt sich

$$\Rightarrow \lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi p d^2} \quad (39)$$

Beispiel: Luft, $p = 0.5 \times 10^{-3}$ mbar, $T = 300$ K und $d = 0.36$ nm $\Rightarrow \lambda = 15$ cm

Die Zahl der Restgasatome, die auf das Substrat treffen N_i (i für incorporated $\hat{=}$ aufgenommen, im Film eingebaut)

$$N_i = p_i \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T m_i T}} \quad (40)$$

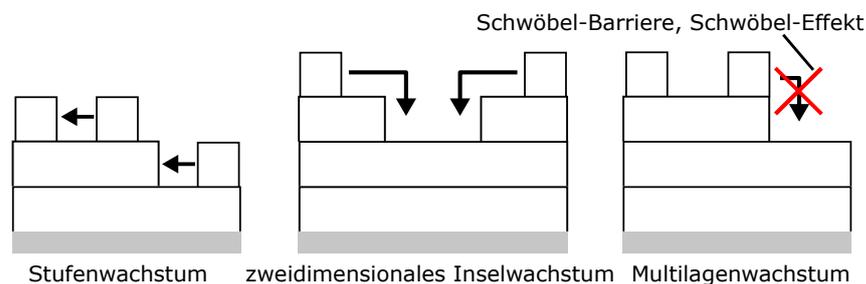
Beispiel: $T = 300$ K, $p_i = 10^{-3}$ mbar = 0.1 Pa und $m_i^{O_2} = 32$ u $\Rightarrow N_i = 2.7 \times 10^{21}$ m $^{-2}$ s $^{-1}$

6.1.2 Filmwachstum

Die Nukleation der Teilchen erfolgt zuerst an den energetisch günstigsten Plätzen.

Homoepitaxie:

- Filmwachstum auf einkristallinem Substrat aus gleichem Material
- **Mögliche Formen:** Stufenwachstum (hohe Temperaturen T , niedrige Rate), 2-dimensionales Inselwachstum und Multilagenwachstum (Schwöbel-Barriere, Schwöbel-Effekt)

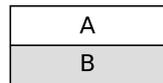


Heteroepitaxie:

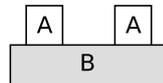
Aufdampfen unterschiedlicher Materialien. Dabei ist die Gitterkonstante der beiden Stoffe entscheidend. Demnach ist das Filmwachstum abhängig von Gitterkonstantenfehlanspassungen (*mismatch*) und den Oberflächenenergien γ .

Bei geringer Fehlanpassung (wenn die Gitterkonstanten nur leicht unterschiedlich sind) und...

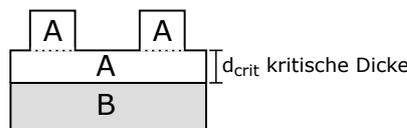
- $\gamma_{\text{Schicht}} + \gamma_{\text{Substrat+Schicht}} \leq \gamma_{\text{Substrat}} \Rightarrow$ perfekte Benetzung \Rightarrow **Frank-van der Merwe-Wachstum.**



- $\gamma_{\text{Schicht}} + \gamma_{\text{Substrat+Schicht}} > \gamma_{\text{Substrat}} \Rightarrow$ Inselwachstum \Rightarrow **Volmer-Weber-Wachstum**



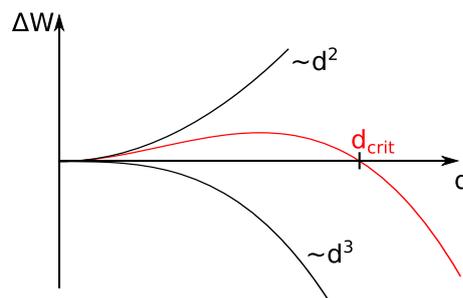
Bei großer Fehlanpassung führt dies erst zu Schichtwachstum (bis zu einer kritischen Dicke d_{crit} , dann zu einer Relaxation und schließlich zum Inselwachstum \Rightarrow **Stranski-Kratanov-Wachstum.**



Die Energiedifferenz ΔW zwischen Inselwachstum und Lagenwachstum ist gegeben durch

$$\Delta W = W_{\text{Oberfläche}} + W_{\text{relax}} = \text{const}_1 \cdot \gamma \cdot d^2 - \text{const}_2 \cdot k \cdot \xi^2 \cdot d^3$$

k ist hierbei das Bulk-Modul, ξ die Verspannung, d^2 Inseloberfläche und d^3 Inselvolumen.



Für dicke Filme erhält man Fehlstellen bzw. Versetzungen.

6.1.3 Thermodynamik/Phasendiagramme

6.2 Physikalische Abscheidetechniken

6.2.1 Thermisches Aufdampfen/Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Quellen:

- thermische Verdampfer. Material wird in eine Mulde gelegt, ein großer Strom durchgeschickt und das Material verdampft.

- Elektronenstrahlverdampfer
- Knudsenzelle (effizienterer Prozess zum thermischen Verdampfen), Aufdampfrate N_e

$$N_e = \frac{p_e \cdot A_e}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{Hertz-Knudsen-Gleichung bzw. Langmuir-Gleichung} \quad (41)$$

p_e ist der Gleichgewichtsdampfdruck des Materials, A_e die Fläche oder Oberfläche.
Shutter, Prozessumgebung: Meist Edelstahl (ausheizbar)

Pumpen: Ölfreie Scroll-/Membranpumpen, Kryopumpen, Ionengetterpumpen, Turbopumpen

Messröhren: Pirani, Penning, Bayard-Alpert

6.2.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)

Material wird mit einem Laserpuls verdampft. Dafür sind hohe Energien von 1 J/Puls nötig oder eine Energiedichte von 3-5 J/cm². Pulsdauer von 25 ns.

6.2.3 Sputtern (Kathodenzerstäubung)

DC-Sputtern (Gleichstrom-Gasentladung, nur leitfähige Materialien) oder RF-Sputtern (auch für nicht-leitende Materialien). In der Regel wird Argon als Restgas verwendet, welches beschleunigt wird.

6.3 Chemische Abscheidemethoden

Es gibt zwei verschiedene Methoden: **CSD**(chemical solution deposition) und **CVD** (chemical vapor deposition). Bei CSD kann man weiter unterscheiden zwischen sol-Gel oder metallorg. In beiden Fällen hat man eine Filmabscheidung durch chemische Reaktion von Vorstufenmolekülen (Precursor).

6.3.1 Chemical Vapor Deposition

Als Beispiel wird hier Silan (SH₄) verwendet. Damit wird Si auf die Oberfläche abgeschieden. Weitere Reaktionen sind auf der Vorlesungsfolie zu finden. Wichtig ist dabei die Wahl des richtigen Precursors, da hohe Temperaturen verwendet werden. **Beispiel:**

- Herstellung metallischer Filme → MOCVD
- Herstellung oxidischer Filme → M-O-R
z.B. Alkoxide, Ketonate, tertamethylheptadionate (thd) $R = C(CH_3)_3$
 β -Diketonate

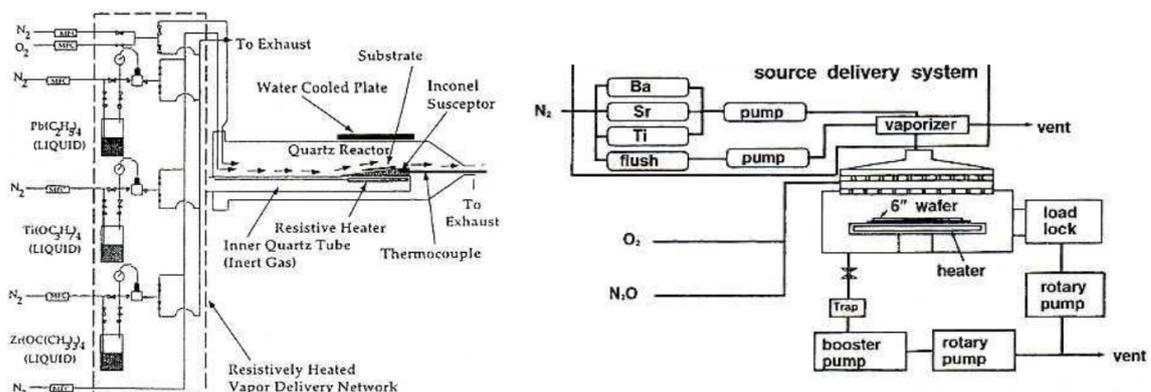


Abbildung 31: CVD-Reaktoren. Links zur PZT-Abscheidung, rechts zur BST-Abscheidung

Filmwachstum hängt von der Substrattemperatur ab. Dabei gibt es zwei Grenzfälle:

- niedrige Temperaturen: Wachstumsrate durch Reaktionskinematik limitiert

$$j_k = \text{const}_1 \cdot N^\infty \exp \frac{W_a}{k_B T}$$

mit der Aktivierungsenergie W_a .

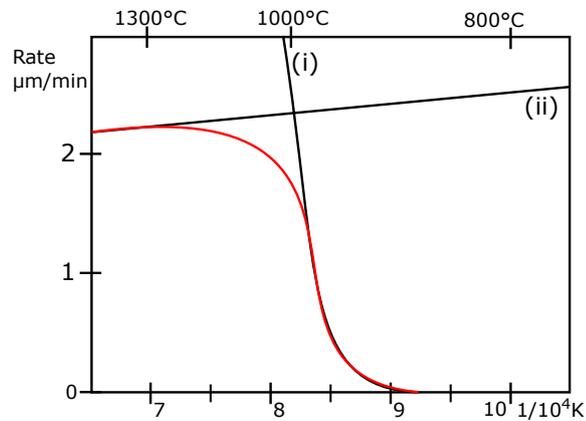
- hohe Temperaturen: Wachstumsrate durch Massentransport limitiert

$$j_t = \text{const}_2 \cdot N^\infty \frac{\sqrt{D}}{T} \quad \text{mit} \quad D = \frac{\lambda \langle u \rangle}{3}$$

ideales Gas: $j_t \sim \frac{1}{T^{1/4}}$, reales Gas: $j_t \sim \frac{1}{T^{1/6}}$

Gesamtrate j_g ist gegeben durch

$$\frac{1}{j_g} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_t}$$



6.3.2 Chemical Solution Deposition

Lösung wird auf das Substrat gebracht (Spin-Coating) und das Ganze dann ausgeheizt. Dadurch entsteht ein dünner Film.