## "Nanotechnologie I" Wintersemester 2017/2018

#### A. Nanoanalytik

- $1. \ Elektronenmikroskopie$ 
  - 1.1 Einführung: Lichtmikroskopie vs. Elektronenmikroskopie
  - 1.2 Prinzipieller Aufbau eines Elektronenmikroskops
    - 1.2.1 Elektronenquellen
    - 1.2.2 Elektronenlinsen
    - 1.2.3 Detektoren
  - $1.3\,$ Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit Materie
  - 1.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)
    - 1.4.1 Abbildung mittels Sekundärelektronen
    - 1.4.2 Abbildung mittels Rückstreuelektronen
  - 1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
  - 1.6 Weitere analytische Verfahren
- 2. Rastersondenmikroskopie
  - 2.1 Allgemeines
  - 2.2 Piezoelektrischer Effekt
  - 2.3 Raster-Tunnelmikroskopie
    - $2.3.1~{\rm Zur}$ Quantenmechanik des Tunnelns
    - $2.3.2\,$  Messmodi des RTM
    - 2.3.3 Manipulation mit dem RTM
  - 2.4 Rasterkraftmikroskopie
    - 2.4.1 Cantilever
    - $2.4.2\,$ Relevante Kräfte zwischen Spitze und Probe
    - 2.4.3 Kontakt-Modus
    - 2.4.4 Dynamische Kraftmikroskopie
  - 2.5 Optische Nahfeld-Rastermikroskopie
- B. Nanolithografie
  - 3. Optische Lithografie
    - 3.1 Grundprinzipien, Belichten
      - 3.1.1 Maskaligning, Jusistierung
      - 3.1.2 Projektion
      - 3.1.3 Phasenschiebertechnik
      - 3.1.4 Off-Axis-Beleuchtung
      - 3.1.5 optische Proximity-Korrektur
    - 3.2 Graustufen-Fotolithografie
    - 3.3 direktschreibende (maskenfreie) optische Lithografie

- 4. Fotolacke
  - 4.1 Charakteristische Eigenschaften und Beispiele
    - $4.1.1\,$ Fotolacke für optische Lithografie
    - $4.1.2\,$ Hochauflösende Fotolacke für Elektronenstrahllithografie
    - $4.1.3\,$ Fotolacke für Dickschicht-Lithografie
  - 4.2 Belackungstechniken
- 5. Ätzverfahren
  - 5.1 Nassätzverfahren
    - 5.1.1 Anisotropes Ätzen von Si
    - 5.1.2Isotropes Ätzen von Si
  - 5.2 Trockenätzverfahren
    - 5.2.1 Plasma-Erzeugung
    - 5.2.2 Reaktortypen
    - 5.2.3 Grundlegende Methoden
      - (i) RIE
      - (ii) ICP-RIE
      - (iii) Ionensputtern
      - (iv) Reaktivgas-Ätzen
    - 5.2.4 Anwendungsbeispiele
      - (i) Ätzen von Si
      - (ii) Ätzen von Dielektrika
      - (iii) Ätzen von Metallen
      - (iv) Ätzen von Verbindungshalbleiter
      - (v) Fotoresist-Veraschung
      - (vi) Ätzen metall. Multilagen
      - (vii) Ätzen komplexer Oxid-Verbindungen
- 6. Abscheidetechniken
  - 6.1 Grundlagen des Aufdampfens
    - 6.1.1 Kinetik der Gasatome
    - 6.1.2 Filmwachstum
    - 6.1.3 Thermodynamik/Phasendiagramm
  - 6.2 Physikalische Abscheidetechniken
    - 6.2.1 Thermisches Verdampfen/MBE
    - 6.2.2 Pulsed Laser Deposition
    - 6.2.3 Sputtern
  - 6.3 Chemische Abscheidetechniken
    - 6.3.1 CVD
    - 6.3.2 CSD

#### Literatur zur Vorlesung "'Nanotechnologie I"'

Zur Vorbereitung der Vorlesung wurde verwendet:

- Christian Colliex Elektronenmikroskopie
  Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft Stuttgart 2008
  ISBN 978-3-8047-2399-3 (Standort UB: nat 2.12, 2008 A 700e)
- Ian M. Watt The principles and practice of electron microscopy Cambridge University Press, 2nd edition 1997 ISBN 0-521-43456-4 (Standort FBP: nat 2.12, 98 E 86 (2))
- E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz Scanning Probe Microscopy Springer Heidelberg 2004 ISBN 3-540-43180-2 (Standort UB: nat 1.12, 2004 A 15016)
- Zheng Cui *Micro-Nanofabrication*  Springer/Higher Education Press 2005 ISBN 7-04-017663-7 (Standort UB: nach 8.23, 2007 A 447)
- Rainer Waser (Ed.) Nanoelectronics and Information Technology 2<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd 2005 ISBN 3-527-40363-9 (Standort UB: nach 8.20, 2003 E 201(2)f) oder 3<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons Ltd 2012 (Standort UB: nach 8.20, 2003 E 201(3))

Das in der Vorlesung verwendete Bildmaterial wurde im Wesentlichen diesen Büchern entnommen und steht daher unter Copyright.

Weiterführende Literatur:

- Harry J. Levinson Principles of Lithography SPIE Press 2001, ISBN 0-8194-4045-0 (Standort PI Bibliothek: 10 Lev Pi) oder SPIE Press 2010, ISBN 978-0-8194-8324-9 (Standort KIT-Bibliothek Nord: nach 8.23, 2001 E 643(3))
- Ludwig Reimer Scanning Electron Microscopy Springer-Verlag 1998 ISBN 3-540-63976-4 (Standort UB: phys 4.8, 86 A 202(2))

# Modul: Nanotechnologie I

Lehrveranstaltungsnummer: 4021041 Modulverantwortliche: Gernot Goll Einordnung in Studiengang: Master Physik, Themenfeld/er: Kondensierte Materie, Nano-Physik Level: Master (4) Leistungspunkte: 4 Semesterwochenstunden: 2 Arbeitsaufwand: 120 Stunden bestehend aus Präsenzzeiten (30), Nachbereitung der Vorlesung inkl. Prüfungsvorbereitung. (90) Modulturnus: WS Moduldauer: Ein Semester Lehr- und Lernformen: 4021041 Vorlesung 2 SWS; G Goll Voraussetzungen: keine Bedingungen: keine Empfehlungen: Grundlagenkenntnisse Festkörperphysik der und der Quantenmechanik werden erwartet.

### Qualifikationsziele:

Der Studierende vertieft sein Wissen auf einem Gebiet der Nano-Physik, beherrscht die relevanten theoretischen Konzepte und ist mit grundlegenden Techniken und Messmethoden der Nano-Analytik und der Lithographie vertraut.

#### Inhalt:

Einführung in zentrele Ochiete der Neneteehnelegiet

Der Studierende vertieft sein Wissen auf einem Gebiet der Nano-Physik, beherrscht die relevanten theoretischen Konzepte und ist mit grundlegenden Techniken und Messmethoden der Nano-Analytik und der Lithographie vertraut.

### Inhalt:

Einführung in zentrale Gebiete der Nanotechnologie;

Vermittlung der konzeptionellen, theoretischen und insbesondere methodischen Grundlagen:

1. Methoden der Abbildung und Charakterisierung (Nanoanalytik)

Grundlegende Konzepte der Elektronenmikroskopie und der damit verbundenen analytischen Möglichkeiten werden einführend behandelt. Rastersondenverfahren wie die Tunnel- und die Kraftmikroskopie zur Untersuchung und Abbildung leitfähiger bzw. isolierender Probenoberflächen werden diskutiert. Ergänzend werden spektroskopische Möglichkeiten der Rastersondenverfahren erläutert.

 Methoden der Herstellung von Nanostrukturen (Lithographie und Selbstorganisation)

Entlang der einzelnen Prozessschritte von der Belackung über die Belichtung bis hin zur Strukturübertragung durch Ätzen und Bedampfen werden die eingesetzten Methoden erläutert, deren Einsatzgrenzen diskutiert und aktuelle Entwicklungen aufgezeigt.

Die Vorlesung "Nanotechnologie II" behandelt im Sommersemester Anwendungsgebiete und aktuelle Forschungsthemen.

### Literatur:

Zur Nachbereitung und Vertiefung des Vorlesungsstoffes wird auf verschiedene Lehrbücher sowie Original- und Übersichtsartikel verwiesen. Eine ausführliche Liste wird in der Vorlesung genannt.

#### Leistungsnachweis:

Je nach Teilnehmerzahl in Form einer Klausur, eines Referates oder einer mündlichen Einzelprüfung.

#### Notenbildung:

Entsprechend den Regeln der Prüfungsordnung und des Studienplans je nach Verwendung als Schwerpunkt-, Ergänzungs- oder Nebenfach.

https://ilias.studium.kit.edu/goto.php?target=crs\_749478&client\_id=produktiv

Zugangspasswort: Nano1WS

# Feynman's 1959 "There's Plenty of Room at the bottom". http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html



# aus "Nanotechnology", Ratner and Ratner.

hergestellt durch dip-pen Nanolithographie und dargestellt durch ein AFM

60 nm As soon as I mention this, people tell me about miniaturization, and how far it has progressed today. They tell me about electric motors that are the size of the nail on your small finger. And there is a device on the market. they tell me by which you can write the Lord's Prayer on the head of a pin. But that's nothing: that's the most primitive, halting step in the direction I intend to discuss. It is a staggeringly small world that is below. In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1950 that anybody began seriously to move in this direction. 400 nm Richard P. Feynman, 1960

#### Figure 4.1

The founding speech of nanotechnology—written at the nanoscale. Courtesy of the Mirkin Group, Northwestern University.

# **A New Process Every 2 Years**

Process Name	<u>P856</u>	<u>P858</u>	<u>Px60</u>	<u>P1262</u>	<u>P1264</u>	<u>P1266</u>				
1 <sup>st</sup> Production	1997	1999	2001	2003	2005	2007				
Lithography	0.25µm	0.18µm	0.13µm	90nm	65nm	45nm				
Gate Length	0.20µm	0.13µm	<70nm	<50nm	<35nm	<25nm				
Wafer (mm)	200	200	200/300	300	300	300				
Moore's Law continues!										

- Intel has been introducing new technology generations on a faster 2 year interval since 1989
- We have technologies in Intel's R&D laboratories that will drive this pace of innovation into the next decade

Moore's Law

In 1965, Intel co-founder Gordon Moore predicted that the num of transistors on a piece of silicon would doubte every couple o years—an insight later dubbed "Moore's Law." His prediction to held true, as ever-shrinking transistor sizes have allowed expose wowth in the number of transistors on a single every

Moore's Law is now a applies its principles li people to play, lear the company has

Intel.

Whole new ways e have come abo



Quelle: Intel





Intel's FAB 32: 300mm Wafer, 45/32 nm Strukturgröße (in Betrieb seit 2007)

http://www.intel.com/pressroom/kits/manufacturing/Fab32/video.htm

# MIT technology review: Moore's Law Is Dead. Now What?

Shrinking transistors have powered 50 years of advances in computing—but now other ways must be found to make computers more capable.

by Tom Simonite May 13, 2016

Welt N24

Frankfurter Allgemeine

Moore's Law

# Das wichtigste Computerchip-Gesetz gilt nicht mehr

Bisher stieg die Leistung von Computerchips exponentiell. Das ändert sich jetzt, Moore's Law läuft aus. Na und? 12.08.2016, von CARSTEN KNOP

#### \_\_\_\_\_

WEBWELT & TECHNIK MOORE'S LAW

# Das fundamentale Computer-Gesetz gilt nicht mehr

### Physikalische Grenze der Chip-Entwicklung Kleiner geht's nicht

# **Spiegel Online**

Fünfzig Jahre lang wurden Computerchips stetig kleiner, günstiger und leistungsfähiger. Doch Ende dieses mooreschen Gesetzes. Stockt die digitale Revolution, weil das Schrumpfen ein En

# Wie geht es weiter? Nanotechnologie?



Quelle: Nature 530, 144 | 11 FEBRUARY 2016

# THE SEMICONDUCTOR INDUSTRY WILL SOON ABANDON ITS PURSUIT OF MOORE'S LAW. **Now Things Could Get A Lot More Interesting**.

ext month, the worldwide semiconductor industry will formally acknowledge what has become increasingly obvious to everyone involved: Moore's law, the principle that has powered the information-technology revolution since the 1960s, is nearing its end.

neue Materialien; carbon nanotubes, Graphene, InSb, Organic

neue Anwendungen; biochips, MEMS, microfluidics, Quantum devices(SQUID), spintronic, high frequency devices, Microwave and terahertz







(b)













Out of focus images form circular discs of diameter depending on distance from plane of focus









1.2.31. Printon gare. 218,2 the Sunthethale Blende (3 mm (4) inter Welert inte Blende 10 mm (10) Bladen inste Clerteren ash star Kandangelesk sigt sell out 2 mm unio (160) Ble de Imm itor (00) Gerinde Brane van 140 que 1356 ( fort and normal)-Broutlaboratante - faindlu bagang onatroublor Blenden eins afz Blende bin dig mit unlown Flanteller (foutnhais) \_\_\_\_\_unlor Rand der Haltomuffe = \_\_\_\_\_unlor Rand der futalaber sig 127 for an type water an overlining

https://ilias.studium.kit.edu/goto.php?target=crs\_749478&client\_id=produktiv

Zugangspasswort: Nano1WS

## Prinzipieller Aufbau



F. Ernst, "Scanning Electron Microscopy", EMSE 515

Source type	brightness [A/cm <sup>2</sup> /sr]	source size [µm]	energy spread [eV]	Operating vacuum [mbar]	operating temperature [K]	life time [h]
tungsten filament	10 <sup>5</sup>	25	23	10-6	2700	100
LaB <sub>6</sub> tip	106	10	23	10 <sup>-8</sup>	1700	500
Schottky emitter	10 <sup>8</sup>	0.02	1.0	10 <sup>-9</sup>	1800	> 1000
cold field emitter	10 <sup>9</sup>	0.005	0.2	10 <sup>-10</sup>	300	> 1000

Table 2: Properties of electron sources commonly used in electron beam tools.

Linsenfehler: sphärische Aberration



### Vergleich der Tiefenschärfe eines Lichtmikroskops mit der eines Elektronenmikroskops



Lichtmikroskopaufnahme von Sandkörnern



Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Sandkörnern

#### Linsenfehler: Astigmatismus



Astigmatic lens is equivalent to combination of spherical and cylindrical lenses. Instead of a point focus, forms two line foci at right angles



Astigmatism corrector acts as second cylindrical lens with axis at right angle to inherent defect and brings rays to common focus

## Kompensation von Linsenfehlern durch Defokussierung





Jahr



### Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

Rückstreuelektronendetektor



Characteristic x-radiation Microanalysis and distribution of Backscattered (rediffused) elements (WDS, EDS, EPMA) electrons Topographical ELECTRON BEAM and atomic number information (SEM) Also crystallographic information on surfaces (SACP) Secondary electrons Information on surface topography and surface films (SEM) Cathodoluminescence Auger electrons contain elemental Distribution of and energy and chemical information on surface levels in phosphors layers (AES, SAM) Absorbed current enables the study of the internal structure of semiconductors (EBIC) **Transmitted electrons** Internal structure by bright and dark field imaging (TEM, STEM) Orientation and identification of crystals (SAD,  $\mu$ D, CBD) Elemental analysis and distribution (EELS)



Jahr



### Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops

#### Rückstreuelektronendetektor



Characteristic x-radiation Microanalysis and distribution of Backscattered (rediffused) elements (WDS, EDS, EPMA) electrons Topographical ELECTRON BEAM and atomic number information (SEM) Also crystallographic information on surfaces (SACP) Secondary electrons Information on surface topography and surface films (SEM) Cathodoluminescence Auger electrons contain elemental Distribution of and energy and chemical information on surface levels in phosphors layers (AES, SAM) Absorbed current enables the study of the internal structure of semiconductors (EBIC) **Transmitted electrons** Internal structure by bright and dark field imaging (TEM, STEM) Orientation and identification of crystals (SAD,  $\mu$ D, CBD) Elemental analysis and distribution (EELS)

## Wechselwirkung der Elektronen mit Materie



### Charakteristische Röntgenstrahlung



Pt on alumina fibre
## Charakteristische Röntgenstrahlung



6



## Sekundärprozesse:

#### Fluoreszenz

3 K photon absorbed in L shell, ejecting an electron, the Auger electron

4 Two vacancies in L shell filled from outer shell(s) with emission of L x-radiation

#### Auger-Elektronen

Emission von Elektronen und Photonen, Primärelektronenenergie E<sub>0</sub>

- Sekundärelektronen (SE): E < 50 eV
- Rückstreuelektronen (BSE): 50 eV  $\leq$  E  $\leq$  E<sub>0</sub>
- charakteristische Röntgenstrahlung (EDX)
- Auger-Elektronen (AE)



L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy"

#### Wechselwirkung zwischen Elektron und Probe



"Electron Microscopy and Analysis", Fig. 5.7a

electron range in  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>: R = aE<sup>n</sup> a= 7 -14, n= 1.3 -1.7, E[kV]



## Monte Carlo Simulation der Rückstreuelektronen









small dots: measurements; large dots: Monte Carlo (MC) simulations

- : 1/cos Φ
- : contribution of the primary electrons
- : contribution of the backscattered electrons

L. Reimer, "Scanning electron microscopy", Abb.4.18



Fig. 4.7. Increase of the backscattering coefficient  $\eta$  of 25.2 keV electrons with increasing atomic number Z for different tilt angles  $\phi$  ( $\phi = 0$  : normal incidence) [4.1]

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



## Abbildung mittels BSE: Auflösung

Table 5.1 Atomic number contrast														
Phase I	Zı	Phase 2	Z <sub>2</sub>	η	η₂	Contrast %	Resolution Degradation (nm)							
AI	13	Mg	12	0.123	0.141	7.6	19							
AI	13	Cŭ	29	0.123	0.304	49.4	5							
Al	13	Pt	78	0.123	0.485	68·4	4							
Cu	29	Zn	30	0.304	0.310	2.3	47							
$\alpha$ -brass	29.4	$\beta$ -brass	29.5	0.302	0.306	0.5	264							

P.J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, Electron Microscopy and Analysis, Tabelle 5.1

## Atomzahl-Kontrast

$$C = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1}$$

## Abbildung mittels BSE: Zusammensetzung und Topographie





Material kontrast (COMPO)



**BSD** detector





Topographischer Kontrast entsteht durch Subtraktion der Signale gegenüberliegender Teile des Detektors

Handbuch ZEISS Rasterelektronenmikroskop SUPRA, S.54 - 55

# Abbildung mittels BSE

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

In-lens SE Detector



Handbuch ZEISS Rasterelektronenmikroskop SUPRA, S. 44

In-lens BSD Detector









#### Abbildung mittels BSE: Orientierungskontrast (Channelling)



Fig. 6.17 a, b. Crystal orientation contrast in a BSE micrograph of an electrolytically polished, polycrystalline copper specimen. Note the change of contrast of single grains when the specimen is tilted through  $1^{\circ}$  between (a) and (b) [6.35]











## **TEM-Probenpräparation durch**

- •Schneiden
- •Polieren
- •Ätzen
- •Ionenstrahlen

## Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

## FEI TITAN<sup>3</sup> 80-300



Quelle: LEM-KIT

- •räumliche Auflösung besser als 0.1 nm bei 300keV
- •energiedispersive Röntgenanalyse (EDXS)
- •Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) auf sub-Nanometerskala
- •Energieauflösung um 0.2 eV bei EELS
- Tomographie, Elektronenholographie



## **TEM Abbildungsmodus**



Kontrasttransferfunktion T(**u**) = A(**u**)·E(u)·exp(i $\chi$ (**u**));  $\chi$ (**u**) = ( $\pi/\lambda$ ) ( $\Delta$ f·**u**<sup>2</sup> + C<sub>s</sub>/2 ·**u**<sup>4</sup>)

Kontrasttransferfunktion



Williams, Carter, Transmission Electron Microscopy, p. 467

## Einfluss von Defokussierung auf Phasenfaktor am Beispiel Si in [011]-ZA



Probendicke

t=30,7 nm

∆f=-120 nm

↑	d / nm :20 t / nm :30	0												ļ		ļ												3		ł	ł	]		j				
	8											-				ļ													3		3	ł	5		5			-
	8				5		2	-			0		•	-	•		•	1	•		•		•	1.010	-	1	-	ł	3	ł	3	ł	3		5		ł	
		-	i	1	Ì	-	-			-	•			-			-		-		-	-			-	1	•		2		2	l	3		8			
		i	:		i	i	:		-	-	:		•	i		1	-		-	-	-				-					l			l				•	
				1	-	-			-		-		Ē	i	ē	i	ē		ē	i	-	1	-	i	ł	5		5	5	l	3	5	ł				:	))((
	5																i		ċ					l				5	1	ŝ	1		ł					
I	2	C		E		Ξ		-	Ξ	-	Ξ		C		C	•	C	-	0			-		C	×		ĸ	0	•	Э	•	Э	•				0	

## TEM Abbildungsmodus



1

Kontrasttransferfunktion



Williams, Carter, Transmission Electron Microscopy, p. 467

## Einfluss von Defokussierung auf Phasenfaktor am Beispiel Si in [011]-ZA



Probendicke

t=30,7 nm

∆f=-120 nm

↑	d / nm :2 t / nm :3	:0 0.7	*											ä		ļ				Į													ł			
	8																																			B
	_																																			
	<b>~</b> ~																																			
	-																																			
	- 10				4		4							٠																					_	
				-		-																						-		-						
																					-		-													
				-		-												-		=		Ξ		-		-							۲			
				1		*			Ξ		Ξ		=		=		=		=		Ξ		Ξ		Ξ	-	Ξ	=		=	Ξ	=	=			
												Ξ.		Ξ		Ξ		Ξ		Ξ		Ξ		Ξ		Ξ		2					=			
		12		2		2			=	.=	=		Ξ		Ξ		Ξ		Ξ		=		Ξ		Ξ		Ξ	=	=	=	=	=	2			
	==		-	-	-	Ξ	2	Ξ	=	-	=	-	=	-	=	-	H	-	н	-		=		=		=		Ξ	=	=	=		=			
				Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	=	Ξ	-	=	-	-	-	-	-	-	-	-	2	=	Ξ	Ξ		-	-	-		-		-	-	-			
		-		-	=	=	=	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	=	-	=		-	-	-	-		-	-	-				
				-		-			-		-	-	-	-	-	-	-	-		-		-		-		-			-		-	10	-			
				÷.	÷.	÷	÷		-			÷		-	-	-	-	-	-		÷		÷		=		Ξ.		=	-	=	-	=			
	-																																			
				1000		-			10000		10000										-		-													

# Quantifizierung von HRTEM Abbildungen

#### Präzise Messung von Atomsäulenpositionen

heller Atomkontrast,  $C_s < 0$ , Z > 0, Probendicke wenige nm (verifiziert durch Bildsimulationen)



Figure 1 Atomic-scale imaging of the electric dipoles formed by the relative displacements of the Zr/Ti cation columns and the 0 anion columns. a, Image of a SrTiO<sub>3</sub>/PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> thin-film heterostructure. The image is recorded under negative spherical-aberration imaging conditions with the incident electron beam parallel to the [110] direction. The atom columns appear bright on a dark background. The horizontal arrows denote the horizontal interfaces between the PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> and the top and the bottom SrTiO<sub>3</sub> film layers. The dotted line traces the 180° domain wall. The arrows denoted by '*P*<sub>s</sub>' show the directions of the polarization in the 180° domains. The insets show magnifications of the dipoles formed by the displacements of ions in the unit cells (yellow: PbO, red: Zr/Ti, blue: 0). b, Schematic perspective view of the unit cell of ferroelectric PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>. c, Projection of the unit cell along the [110] direction.  $\delta_{2r/Ti}$  and  $\delta_0$  denote the shifts of the Zr/Ti atoms and the oxygen atoms, respectively, from the centrosymmetric positions.

# Delokalisierung am Beispiel von HRTEM an Pt-Nanoteilchen



Kontrastverschmierung an Grenzflächen (Delokalisierung) durch Öffnungsfehler





R. Schneider (LEM)

Bei  $C_s < 1 \ \mu m$  keine Delokalisierung sichtbar

# Hochauflösende Elektronenmikroskopie



HRTEM mit einem C<sub>s</sub>-korrigierten FEI TITAN 80-300 (LEM, KIT Campus Süd); a) Foto des C<sub>s</sub>-Korrektors, b) HRTEM-Abbildung von einzelnen Pt-Atomen und -Clustern (R. Schneider, LEM)

Transmissionselektronenmikroskopie

			1.00	S	investigation method
		Electrons	Ions	Photons	Abbreviations:
tion probe	Elec- trons	TEM, SEM LEEM EELS AES		IPES EDX	TEM: Transmission SEM: Scanning Elec LEEM: Low Energy EELS: Electron Ene AES: Auger Electro IPES: Inverse Photo
nt excita	Ions		RBS SIMS		EDX : Energy Dispe RBS: Rutherford Ba SIMS: Secondary Io
Incider	Pho- tons	XPS PEEM		XRD EXAFS XRF Ellipso- metry	XPS: X-ray Photoele PEEM: Photo Emiss XRD: X-Ray Diffra XRF: X-Ray Fluores EXAFS: Extended X

ear surface sensitive ds. Electron Microscopy ctron Microscopy Electron Microscopy ergy Loss Spectroscopy on Spectroscopy Electron Spectroscopy ersive X-ray Analysis ackscattering Spectrometry on Mass Spectrometry ectron Spectroscopy sion Electron Microscopy ction scence -ray Absorption Fine Structure

## Elektronenenergieverlust-Spektroskopie



"bulk"-sensitiv, zur Untersuchung mittlerer und hoher Energieverluste oberflächensensitiv, zur Untersuchung kleiner Energieverluste





HREELS-Spektrum von adsorbierten CO-Molekülen auf Ni (111)bzw. Pt (111) Oberflächen

Auf Grund von Dipolauswahlregeln werden nur senkrechte Moden angeregt

Unterschiedliche Lagesymmetrie der CO-Moleküle auf Pt und Ni

 $\rightarrow$  unterschiedliche Spektren

#### Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)/ Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)





Figure 28: Schemes of the processes which occur for XPS (left hand side) and AES (right hand side) experiments. XPS requires a photon of known energy  $h\nu$ . The removed photoelectron carries the energy  $W_{h\nu}$ - $W_{h\nu}$  For the Auger process in this example a K-electron is removed by the incident electron. The vacancy is filled by an L1-electron which transfers its energy via a photon to an L23-electron to kick it out of the atom. The energy of the Auger electron is  $W_{K^*}W_{L1}$ - $W_{L23}$ .



der jeweils größte peak resultiert aus einem K-L1-L23-Übergang

# Grundlegendes zum Piezoelektrischen Effekt

- 1880 Brüder Curie entdecken Piezoelektrizität ( piezo griech.: Druck)
- 1881 Entdeckung des reziproken Piezoeffekt



## **Polare Achse**

- Ein Kristall gilt als polar, wenn sein Dipolmoment ungleich Null ist, bzw. wenn der Kristall nicht inversions-symmetrisch ist.
- Zu jeder polaren Achse gibt es auch eine neutrale Achse.





## Polare Achse

## Deformation (rechts) erzeugt ein Netto-Dipolmoment



## Ferroelektrika

...sind Materialien, die aufgrund einer strukturellen Verschiebung unterhalb einer kritischen Temperatur eine polare Achse besitzen. Wichtigstes Beispiel: Perowskit-Struktur z.B. Bariumtitanat




#### Temperaturabhängigkeit der Polarisation bei Bariumtitanat



#### Domänenstruktur und Hysterese



## Ferroelektrische Hysterese von Piezokeramiken



0:  $E = 0 \implies P = 0$ 

- 1: P<sub>s</sub> Sättigungspolarisation
- 2:  $P_R$  remanente Polarisation

3: Koerzitivfeldstärke  $\Rightarrow$  P = 0

## Longitudinal-/Transversaleffekt



• Longitudinaler piezoelektrischer Effekt:

Anregung (Dilatation oder Kompression) || polare Achse

• Transversaler piezoelektrischer Effekt:

Anregung  $\perp$  polare Achse = Anregung entlang neutraler Achse





#### Piezo-Röhrchen (tube scanner)

Polarisation der Keramik in radialer Richtung

Elektrisches Feld (vier Quadranten) bewirkt Änderung der Wandstärke

Quereffekt ändert die Länge oder bewirkt eine Krümmung des Röhrchens



Erfindung der Rastertunnelmikroskopie Nobel Preis für Physik 1986



Heinrich Rohrer und Gerd Binnig

- atomare Auflösung in z-Richtung
- laterale atomare Auflösung

#### atomare Stufen auf Au(110)



Binnig, Rohrer, Gerber, Weibel, APL 40, 178 (1982), ibid. PRL 49, 57 (1982)

#### Der "Topografiner": Ein Instrument zur Messung der Mikrotopographie einer Oberfläche



Russell Young, John Ward, und Fredric Scire



Review of Scientific Instruments 43, 999 (1972)

#### Wolfram-Spitzen



Scharfe und regelmäßige Spitzen durch Ätzen eines W Drahts

#### Atomare Auflösung auf Metallen

Cu(100) bei 300K





kubischflächenzentriert Cu(111) bei 4K



5x5nm



5x5nm



Vergleich Experiment – Theorie (Tersoff-Haman) an W(110)



Bei W-Spitzen auf W(110) sind die beobachteten Korrugationen (STM-Experiment) nicht vereinbar mit s-Spitzenorbitalen sondern mit p- oder d-Orbitalen.

#### Tunnel-Raster-Mikroskopie

Constant current mode +0.8V: Elektronen tunneln aus der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe - 0.8V: Elektronen tunneln aus besetzten Zuständen der Probe in die Spitze



#### T. Trappmann et al. Appl. Phys. A 68, 167–172 (1999)

#### Tunnel-Raster-Spektroskopie

#### Fe auf Cu (111) Bild der lokalen Austrittsarbeit d*l*/dz



#### MnSi links: Topografie rechts: lokale differentielle Leitfähigkeit d//dV



#### Physikalisches Institut, AG Wulfhekel

## Tunnelling spectroscopy



M. Marz et al., Rev. Sci. Instr. 81, 045102 (2010)

## Vortex lattice of NbSe<sub>2</sub>



M. Marz et al., Rev. Sci. Instr. 81, 045102 (2010)

### Tunnel-Raster-Spektroskopie

#### HOMO Gap LUMO dl/dV (arb. units) 600 Metal Tip current LUMO -400 STM HOMO 200 Pentacene Tip dl/dV 0 (Yd -200 current dl/dV HOMO Geometry LUMO -2 0 2 -1 -3 1 Free Molecule Voltage (V) DFT I-V-Kennlinie und differenzieller 25Å x 20Å Widerstand dl/dV

#### Organisches Molekül auf dünner, isolierender Oberfläche

Repp, Meyer, Phys. Rev. Lett 94, 026803 (2005)

Spinpolarisierte Tunnel-Raster-Mikroskopie und -Spektroskopie

zum Verständnis des Tunnelmagnetowiderstands: FeCo-Schicht/Isolator/Fe-Schicht Hysteretisches Schaltverhalten in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds



S. Yuasa et al, Europhys. Lett. 52, 344 (2000)

#### Spinpolarisierte Tunnel-Raster-Mikroskopie und -Spektroskopie



M.Bode Rep. Prog. Phys. 66, 523 (2003)

#### Tunnel-Raster-Spektroskopie

#### Fe auf Cu (111) Bild der lokalen Austrittsarbeit d*l*/d*z*



#### MnSi links: Topografie rechts: lokale differentielle Leitfähigkeit d//dV



#### Physikalisches Institut, AG Wulfhekel

## Tunnelling spectroscopy



M. Marz et al., Rev. Sci. Instr. 81, 045102 (2010)

## Vortex lattice of NbSe<sub>2</sub>



M. Marz et al., Rev. Sci. Instr. 81, 045102 (2010)

#### Tunnel-Raster-Spektroskopie

#### HOMO Gap LUMO dl/dV (arb. units) 600 Metal Tip current LUMO -400 STM HOMO 200 Pentacene Tip dl/dV 0 (Yd -200 current dl/dV HOMO Geometry LUMO -2 -1 0 1 Voltage (V) 2 -3 1 Free Molecule DFT I-V-Kennlinie und differenzieller 25Å x 20Å Widerstand dl/dV

#### Organisches Molekül auf dünner, isolierender Oberfläche

Repp, Meyer, Phys. Rev. Lett 94, 026803 (2005)

Spinpolarisierte Tunnel-Raster-Mikroskopie und -Spektroskopie

zum Verständnis des Tunnelmagnetowiderstands: FeCo-Schicht/Isolator/Fe-Schicht Hysteretisches Schaltverhalten in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds



S. Yuasa et al, Europhys. Lett. 52, 344 (2000)

#### Spinpolarisierte Tunnel-Raster-Mikroskopie und -Spektroskopie



M.Bode Rep. Prog. Phys. 66, 523 (2003)

#### Inelastische Tunnel-Spektroskopie

 $C_2H_2$ 



B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, Science 280 (1998)

#### Inelastische Tunnel-Spektroskopie

#### Acetylen auf Cu (100)





 $HC_2D$ A: Topografie B: d<sup>2</sup>//dV<sup>2</sup>-Karte bei 358 mV C: d<sup>2</sup>//dV<sup>2</sup>-Karte bei 266 mV D: d<sup>2</sup>//dV<sup>2</sup>-Karte bei 311 mV

B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, Science 280 (1998)

#### **Atomare Manipulation**

Herstellung von Quanten-Gehegen D.Eigler-Gruppe IBM

Fe-Atome auf Cu (111) mit Elektronen-Dichtewellen



Quantum-Mirage-Effekt bei Positionierung eines Co-Atoms im Brennpunkt eines elliptischen Geheges







#### Raster-Kraft-Mikroskopie



Biegebalken (cantilever) typische Größen: 200 µm lang, 30 µm breit, 5 -10 µm dick Resonanzfrequenz: 100 – 200 kHz Federkonstante: 1 - 100 N/m

#### Raster-Kraft-Mikroskopie



Biegebalken (cantilever) typische Größen: 200 µm lang, 30 µm breit, 5 -10 µm dick Resonanzfrequenz: 100 – 200 kHz Federkonstante: 1 - 100 N/m

## Dynamische Rasterkraftmikroskopie

#### Generelles Blockschaltbild





**Figure 16:** Schematic representation of the effect of the van der Waals interaction potential on the vibration frequency of the spring with tip. As the tip approaches the surface, the resonance frequency of the leaf spring is shifted. (from [23]).



Figure 17: Resonance curves of the tip without and with interaction with a van der Waals potential. The interaction leads to a shift  $\Delta \omega$  of the resonance frequency with the consequence that the tip excited with the frequency  $\omega_{\rm m}$  has a vibration amplitude  $a(\omega)$ attenuated by  $\Delta a$  [23].

#### Dynamische Kraft-Mikroskopie - Spektroskopie



# Observing single biomolecules at work with the atomic force microscope



Andreas Engel<sup>1</sup> and Daniel J. Müller<sup>1,2</sup>

nature structural biology • volume 7 number 9 • september 2000

#### SNOM-Sonden







optische Fasern, dünn ausgezogen bedampft mit metallischen Filmen

mit ,focussed ion beam' nachbearbeitet (links)

### **SNOM-Familie**



### SNOM-Betriebsmodi



CDM – constant distance CHM – constant height CIM – constant intensitiy

# Observing single biomolecules at work with the atomic force microscope



Andreas Engel<sup>1</sup> and Daniel J. Müller<sup>1,2</sup>

nature structural biology • volume 7 number 9 • september 2000
# SNOM-Sonden







optische Fasern, dünn ausgezogen bedampft mit metallischen Filmen

mit ,focussed ion beam' nachbearbeitet (links)

# **SNOM-Familie**



# SNOM-Betriebsmodi



CDM – constant distance CHM – constant height CIM – constant intensitiy

#### Einfacher planarer Mikrofabrikationsprozess



#### Silicon substrate





(d) Transfer photoresist pattern into substrate

### Einfacher planarer Mikrofabrikationsprozess



### Wellenlängenspektrum verschiedener Lichtquellen für Lithografie



### Wellenlängenspektrum einer Hg-Dampflampe



#### Grundprinzipien optischer Lithografieverfahren



#### Unschärfe des Abbildes nimmt mit wachsendem Abstand g zu





### Beispiel für das Ausrichten einer Maske im Maskaligner







11

# Rayleigh-Kriterium der Auflösung



12

#### Abhängigkeit der Auflösung von Wellenlänge, numerischer Apertur und Tiefenschärfe





#### Verfahren zur Verbesserung der Auflösung









#### Verbesserung der Auflösung durch Phasenschiebertechniken



#### Beispiel einer RIM-Phasenschiebermaske



# Vor- und Nachteile verschiedener Phasenschiebertechniken

PSM Typ ->	Alternating	Chromeless	Auxiliary	Rim	Attenuating
Eigenschaften	Starke Phasenverschieb ung	Starke Phasenverschiebu ng	Schwache Phasenverschieb ung	Schwache Phasenverschie bung	Schwache Phasenverschieb ung (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 auseinanderliege nde 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 Belichtungsschrit te	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 5

### Kontrasterhöhung durch Off-Axis-Beleuchtung



### **Optischer Proximity-Effekt**



### Optischer Proximity-Effekt



(a) Illustration of optical proximity effect



(b) Optical proximity correction design



(a) Photoresist image without OPC



(b) Photoresist image with OPC

# Korrektur des optischer Proximity-Effekts durch regelbasierte und modellbasierte Verfahren



### Grenzen der optischen Lithografie am Beispiel des DRAM chips

density of DRAM	16MB	64MB	256MB	1GB
total mask levels	21	23	24	26
$0.18\sim 0.25 \ \mu m$				5
0.25 ~ 0.35 μm			5	4
0.35~0.50 µm		4	4	4
0.50~0.65 µm	4	4	4	3
$0.65\sim 0.75~\mu m$	4	5	4	3
≥0.75 µm	13	10	7	7

Table-2.5. Mask levels and their resolution requirements for different generations of DRAM chip

## Graustufen-Fotolithografie



Microlens array made by photolithography through a grey-scale mask

### Graustufen-Fotolithografie



(b) Pulse Density Modulation (PDM) method



Pixel image in photoresist due to large pitch

# Graustufen- Fotolithografie



A grey-scale mask design for a microlens pattern

2D- und 3D- Direct Laser Writing

#### Fa. Heidelberg Instruments, DWL

- Laser diode  $\lambda = 442$  nm
- interferometer stage
- substrates up to 9"
- minimum feature size 0.7μm
- alignment accuracy 0.5µm



Fa. Nanoscribe, DLW





14

## Eigenschaften von Fotolacken





2. Kontrast





### 2. Kontrast









#### Fotolacke für optische Lithografie – Belichtungsprozess von DNQ



(löslich in basischen Entwicklern, z.B. NaOH)



#### Belichtungsprozess der Azide



a) "Good" adhesion

b) "Poor" adhesion



Absorbance versus wavelength for bis-arylazide sensitizer



## Belichtungsprozess der chemisch verstärkten Fotolacke


Characteristic	bis-arylazide - polyisoprene	DQN	tBoc
Туре	Negative	Positive	Negative or Positive
Exposure wavelength (nm)	350-450	365, 436	248
Usable resolution (nm)	~2,000	~250	50?
Cost (\$/gal)	~\$100	\$300-\$800	~\$2,000
Special sensitivities	Oxygen during exposure	None	Amines between exposure and PEB
Humidly comments	High humidity causes loss of adhesion - 30 - 40% RH ideal	Humidity required during develop - 35 - 45% RH ideal	
Adhesion	Excellent	Good	Good
Plasma etch and implant compatibility	Excellent	Good	Good to fair
Developing reaction	Solvent develop swells polymer	Aqueous develop dissolves resist without swelling	Aqueous or sol- vent develop dis- solves resist without swelling.
Wet strip	Sulfonic acid strip- pers that form acid with water and are hard to dispose of	NMP or aqueous based stripper with reduced moisture sensitivity and eas- ier disposal.	

# **Microlithography Trends**

www.icknowledge.com



	resist tone	resolution / nm	sensitivity*	developer
PMMA	+	10	100	MIBK:IPA
ZEP-520	+	10	30	xylene : p-dioxane
ma-N 2400		80	60	MIF726
EBR-9	+	200	10	MIBK:IPA
PBS	+	250	1	MIAK: 2-pentanone 3:1
COP	and a second to the second second	1,000	0.3	MEK : ethanol 7:3

#### Hochauflösende Fotolacke für Elektronenstrahllithografie

\* sensitivity measured at 20 keV beam energy, unit:  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>.

Some widely used high resolution e-beam resists are introduced as following.

developer concentration (MIBK : IPA)	sensitivity	resolution
1:3	low	extremely high
1:2	medium	very high
1:1	high	high
pure MIBK	very high	low



50nm Linie in 1,5µm ZEP-520





(b) 100 nm holes in AZPF 514 (25  $\mu C \cdot cm^{-2})$ 

	resist tone	resolution / nm	sensitivity*	developer
PMMA	+	10	100	MIBK:IPA
ZEP-520	+	10	30	xylene : p-dioxane
ma-N 2400		80	60	MIF726
EBR-9	+	200	10	MIBK:IPA
PBS	+	250	1	MIAK: 2-pentanone 3:1
COP		1,000	0.3	MEK : ethanol 7:3

#### Hochauflösende Fotolacke für Elektronenstrahllithografie

\* sensitivity measured at 20 keV beam energy, unit:  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>.

Some widely used high resolution e-beam resists are introduced as following.

developer concentration (MIBK : IPA)	sensitivity	resolution
1:3	low	extremely high
1:2	medium	very high
1:1	high	high
pure MIBK	very high	low

1



50nm Linie in 1,5µm ZEP-520





(b) 100 nm holes in AZPF 514 (25  $\mu C \cdot cm^{-2})$ 



Fig.3.27. 30 nm line obtained by e-beam lithography of AZPN114 negative tone chemically amplified resist



**Fig.3.28.** 100 nm line grating by AZPN114 (aspect ratio 11:1)

## Prozessparameter chemisch verstärkter Fotolacke für Elektronenstrahllithografie

resist	tone	prebake	exposure dose	postbake	development	minimum feature
APEX-E	+	90° C 1 minute	$3 \sim 6 \ \mu C/cm^2$	85° C 1 minute	MF319 1 minute	150 nm
AZPF514	+	120° C 2 minutes	$5 \sim 15 \ \mu\text{C/cm}^2$	60° C 1 minute	AZ518MIF 1 minute	100 nm
UV3	+	150° C 1 minute	$20\sim 30 \ \mu C/cm^2$	140° C 1 minute	CD26	<50 nm
SAL601		90° C 10 minutes	$5 \sim 15 \ \mu\text{C/cm}^2$	115°C 1 minute	MF322 2 ~ 5 minutes	<100 nm
SNR-200		120° C 2 minutes	>6.5 µC/cm <sup>2</sup>	110° C 2 minutes	MF CD-14 20 seconds	<100 nm
UVN30		140° C 90 seconds	$5 \sim 15 \ \mu\text{C/cm}^2$	130° C 40 seconds	MF702 30 seconds	<50 nm
AZPN114		120° C 2 minutes	$5 \sim 15 \ \mu\text{C/cm}^2$	105° C 5 minutes	AZ518MIF 10~30 seconds	<50 nm
NEB-22	<u></u>	110°C 2 minutes	$7 \sim 12 \ \mu C/cm^2$	95° C 2 minutes	MF321 2 ~ 5 minutes	<50 nm

Post-exposure bake-Abhängigkeit chemisch verstärkter Fotolacke



5

## Post-exposure delay-Abhängigkeit chemisch verstärkter Fotolacke



6

## Multilagen-Resist-Prozesse



Doppellage aus PMMA/LOR, PMMA dienst als Maske für nachfolgenden Ätzprozess



Electrostatic force generated by comb structure:

$$F_{y} = \varepsilon_0 V^2 \frac{nh}{g}$$

V: voltage, n: finger number, h: height of fingers, g: gap between fingers

	Hochauflösender I-Linien Fotoresist	Dickschicht- Fotoresist
PAC Konzentration:	18% - 26%	10% - 20%
Lichtabsorption	stark	schwach
Typische Transmissionsdicke des Resists	~ 1µm	> 1µm
PAC-Index:	3 - 4	1 - 2
Polymergehalt:	20% - 25%	> 40%
	geringe Viskosität	hohe Viskosität





(a) Without process optimisation

(b) With process optimisation 10

#### Dickschicht-Lithografie: LIGA-Verfahren



a) Aufbringen einer bis zu 1mm starken röntgenempfindlichen Kunststoffschicht (PMMA) auf eine Grundplatte mit elektrisch leitender Deckschicht

# Lthografie

#### 



b) Lithographische Tiefenstrukturierung mittels parelleler Synchrotronstrahlung



c) Herauslösen der belichteten Bereiche mit einem geeigneten Entwickler



 d) Galvanisches Abscheiden von Metall in den Strukturzwischenräumen bis 5mm über die Resisthöhe





e) Metallstruktur nach Herauslösen des Resist



f) Vervielfältigung durch Kunststoffabformung der Metallstruktur



#### Dickschicht-Lithografie: LIGA-Verfahren



SEM photo of micromotor made by UV LIGA technique



Nickel comb structure after removal photoresist sacrificial layer

SU-8*	solid content /%	kinetic viscosity $/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	coating thickness / µm**
5	51.8	265	12
10	59.1	989	30
25	63.3	2,646	58
50	69.1	14,953	150
100	72.9	52,407	320

\* Product code of commercial SU-8 from MicroChem Corp.

\*\* Data from the technical manual of EV150 spinner (Electronic Visions Group) at 900 rpm.



High aspect ratio (40:1) SU-8 structure made by maskaligner exposure

# **DUV Photolithography Process**



Copyright © 2002 IC Knowledge, all rights reserved

14

## Belackung im Spincoater



#### Abhängigkeit der Filmdicke von Rotationsgeschwindigkeit und -dauer



#### Entfernen der Kanten



Soft bake Parameter:

Entwicklungsrate vs. Temperatur Lösungsmittelgehalt vs. Temperatur Ausheizdauer





Film thickness loss during softbake - m-p cresol novolak photoresist

## Wahl der soft bake Temperatur

Photoresist	Solvent	Evaporation rate <sup>a</sup>	Boiling point (°C)
Polybutene SO <sub>2</sub>	Methyl 2-ethoxyethyl acetate	31	145
DQN	Cellosolve acetate	20	156
	Butyl acetate	100	126
	Diglyme	18	162
PMMA	Chlorobenzene	102	126
Rubber azide	Xylene	62	140

<sup>a</sup> evaporation rates are relative to butyl acetate.

Component	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
Rubber	54	200
Azide		100
Novolak	70-120	150-300
Diazoquinone		100
РММА	105	200
Polybutene SO <sub>2</sub>	65	125









Abhängigkeit des Entwicklungsergebnis von...



Typischer Prozessflow für PMMA-Liftoff-Prozess

#### EXAMPLE PROCESS: PMMA POSITIVE EXPOSURE AND LIFTOFF

- Start with 496K PMMA, 4% solids in chlorobenzene. Pour resist onto a Si wafer and spin at 2500 rpm for 40 to 60 seconds.
- Bake in an oven or on a hotplate at 180 °C for 1 h. Thickness after baking: 300 nm.
- Expose in e-beam system at 50 kV, with doses between 300 and 500 μC/cm<sup>2</sup>. (Other accelerating voltages may be used. The dose scales roughly with the voltage.)
- Develop for 1 min in 1:3 MIBK:IPA. Rinse in IPA. Blow dry with nitrogen.
- 5. Optional descum in a barrel etcher: 150W, 0.6 Torr O2.
- 6. Mount in evaporator and pump down to 2×10<sup>-6</sup> Torr.
- 7. Evaporate 10 nm Cr, then 100 nm Au.
- Remove from evaporator, soak sample in methelyne chloride for ~10 min.
- Agitate substrate and methylene chloride with an ultrasonic cleaner for ~1 min to complete the liftoff. Rinse in IPA. Blow dry.<sup>141</sup>

## Anisotropes Ätzen von Silizium





(a) "V" grooves formed by anisotropic etching





## Konzentrationsabhängigkeit der Ätzrate





## Markierung der Kristallorientierung kommerzieller Si-Wafer



Table-6.1. Common Si etchant formulas and etch rate

Three phase diagram of HNA concentration ratio and etch rate

## Plasmaerzeugung





Entstehung der Vorspannung durch Anlegen eines RF-Signals



Beispiel eines Barrel-Reaktors:

zur Entfernung von PR-Resten und Oberflächenreinigung hauptsächlich chem. Ätzen geringe Plasmadichte ~  $10^{10}$  Ionen/cm<sup>3</sup> Ätzgase: O<sub>2</sub>, manchmal SF<sub>6</sub> oder CF<sub>4</sub>



Plasma-Reaktoren: Plasmadichte und Ionenenergie können unabhängig voneinander kontrolliert werden → zwei Quellen zur Steuerung des Plasmas

Beispiel einer ICP-Quelle







## Liste häufiger Ätzgase

Table-6.2. Chemical gases for RIE and etched materials

materials to be etched	chemical gases (multi choices)
single crystal silicon	CF <sub>3</sub> Br, HBr/NF <sub>3</sub> , SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>
polysilicon	SiCl <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub> /Cl <sub>2</sub> , HBr/Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , HBr/O <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> /SF <sub>6</sub>
Al	SiCl <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub> /Cl <sub>2</sub> , HBr/Cl <sub>2</sub>
Al-Si-Cu, Al-Cu	$BCl_3/Cl_2+N_2$
W	$SF_6$ , $NF_3/Cl_2$
TiW	SF <sub>6</sub>
WSi <sub>2</sub> , TiSi <sub>2</sub> , CoSi <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /NF <sub>3</sub> , CF <sub>4</sub> /Cl <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>
GaAs	SiCl <sub>4</sub> /SF <sub>6</sub> , SiCl <sub>4</sub> /NF <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> /CF <sub>4</sub>
InP	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>
photoresists	O <sub>2</sub>


#### Anwendungen des "deep reactive ion etching"



(a) Before removing resist mask



(b) After the resist mask on top has been removed



<sup>(</sup>b) Etching 2 minutes

#### Ionenstrahlsputtern



Etching rates	of some	materials	by	ion	beam	sputtering
---------------	---------	-----------	----	-----	------	------------

materials	etch rate / (Å/min)
gold	1,000
copper	700
photoresist (AZ-1350)	200
nichrome (NiCr)	170
alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	90

#### Reaktivgasätzen

Selectivity of some masking materials for XeF2 etch of silicon

masking material	selectivity
LPCVD SiO <sub>2</sub>	3,000:1
silicon nitride	$400 \sim 800:1$
hard baked photoresists (AZ4400, AZ1518)	1,000:1
metal film (Al, Au, Cu, Ni)	1,000:1



Undercut created by XeF2 etching of silicon

Beispiele für Reaktivgasätzen: 1. Ätzen von Si:

- Si-Gate-Leiterbahnen, Ätzselektivität 1:1,
  - Verwendung von HBr/Cl<sub>2</sub>/HCl Ätzgasen
- Ätzen tiefer Gräben z.B. in DRAM Strukturen
  - hohe Aspektverhältnisse 1:30, Flankensteilheit,
  - Ätzen der SiO<sub>2</sub> Hartmaske mit HBr/NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> Ätzprozess,
  - Zugabe von O<sub>2</sub> zur Kontrolle der Flankensteilheit
- Si-Tiefenätzen/Bosch-Prozess
  - sehr hohe Aspektverhältnisse bei vertikalen Seitenwänden
  - Ätzprozess aus abwechselnden SF<sub>6</sub>-Ätz- und
  - C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>-Passivierungsschritten

<u>A</u>dvanced <u>S</u>ilicon <u>E</u>tch: Weiterentwicklung des Bosch-Prozesses



Figure 11: SEM micrograph of a gate etch for dual doped wafer – courtesey of Lam Research.

## Beispiele für Reaktivgasätzen: MEMS-Strukturen





## Beispiele für Reaktivgasätzen: MEMS-Strukturen





process parameters	passivation	etching
$C_4F_8$	85 sccm*	0 sccm
SF <sub>6</sub>	0 sccm	130 sccm
RF power at stage	0 W	12 W
RF power from coil	600 W	600 W
cycle time	7.0 s	9.0 s
delay time	0.5 s	0.5 s
etch rate		1.5 ~ 3 μm/min

Table-6.4. Typical "Bosch" process conditions

\* sccm: standard cubic centimetre per minute.

## Table-6.5. Performances of ASE system from STS [26]

etch rate	1.5 ~ 3 μm/min
selectivity of oxide to silicon	$120 \sim 200 : 1$
selectivity of photoresist to silicon	$50 \sim 100:1$
sidewall verticality	$90^{\circ} \pm 2^{\circ}$
maximum aspect ratio	30
etch uniformity over 4 ~ 6 inch wafer	±2.5% ~ 5%
etch depth	$10 \sim 800$ m



Beispiele für Reaktivgasätzen: <u>A</u>dvanced <u>S</u>ilicon <u>E</u>tch





Figure 14: ASE mechanism – courtesy of STS.

Beispiele für Reaktivgasätzen: 2. Ätzen von Dielektrika (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>): vertikale Profile durch Seitenwandpassivierung, Ätzbarrieren Ätzgase CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>





Figure 15: (a) Schematic and (b) cross-section SEM migrograph of a SAC structure. Beispiele für Reaktivgasätzen: 3. Ätzen von Metallen:

 Aluminium: F-Chemie nicht möglich wegen AIF<sub>3</sub>-Bildung, meist Cl-Chemie verwendet: BCl<sub>3</sub> oder Cl<sub>2</sub>
 Edelmetalle (Pt, Ir): schwierig, Ätzen bei hohen Temperaturen (200°C) Ätzgase: Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>/CO, Cl<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Beispiele für Reaktivgasätzen: 4. Ätzen von Verbindungshalbleiter für optoelektronische Anwendungen, z.B. GaAs/AlGaAs Heterostrukturen Ätzgase Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>



Figure 16: SEM micrograph of 5 µm deep GaAs/ AlGaAs ICP etch using a chlorine chemistry.



Figure 17: SEM micrograph showing the effect of a dry clean process to remove residues from a poly silicon etch step. Conventional oxygen strip with polymer remaining (left), residue-free process result (right). Courtesy of Mattson Technology. Beispiele für Reaktivgasätzen:

5. PR-Veraschung, Polymer-Entfernung O<sub>2</sub>-Veraschung, CF<sub>4</sub> Plasma-Ätzen

6. Ätzen metallischer Mulitlagen Ätzgase: NF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>, HBr-basierte Gase

7. Ätzen komplexer Oxid-Verbindungen, z.B. Dielektrika, Ferroelektrika Ätzgase: Cl<sub>2</sub>/HBr



Figure 21: SEM micrograph cross-section of a dual metal gate structure etch.



Figure 22: SEM micrograph cross-section of an etched BST line structure.

## Abscheidetechniken

	Physical Vapor Deposition			Chemical Vapor Deposition	
	Evaporation / MBE	Sputtering	PLD	CVD / MOCVD	
Mechanism of pro- duction of depositing species	Thermal energy	Momentum transfer	Thermal energy	Chemical reaction	
Deposition rate	High, up to 750,000 Å/min	Low, except for pure metals	Moderate	Moderate Up to 2,500 Å/min	
Deposition species	Atoms and ions	Atoms and ions	Atoms, ions and clusters	precursor molecules dissociate into atoms	
Energy of deposited species	Low 0.1 to 0.5 eV	Can be high 1-100 eV	Low to high	Low; Can be high with plasma-aid	
Throwing power a) Complex shaped object	Poor, line of sight	Nonuniform thickness	Poor	Good	
b) Into blind hole	Poor	Poor	Poor	Limited	
Scalable to wafer size	up to large	up to large	limited	up to large	

## Einfluss der Restgase auf Filmwachstum

p, mbar	Mean free path, cm (between collisions)	Collisions / s (between molecules)	Molecules/(cm <sup>2</sup> s) (sticking surface)	Monolayer / s*
10 <sup>0</sup>	6.8·10 <sup>-3</sup>	6.7·10 <sup>6</sup>	2.8·10 <sup>20</sup>	3.3·10 <sup>5</sup>
10-3	6.8·10 <sup>0</sup>	6.7·10 <sup>3</sup>	2.8·10 <sup>17</sup>	3.3·10 <sup>2</sup>
10-6	6.8·10 <sup>3</sup>	6.7·10 <sup>0</sup>	2.8·10 <sup>14</sup>	3.3.10-1
10-9	6.8·10 <sup>6</sup>	6.7·10 <sup>-3</sup>	2.8·10 <sup>11</sup>	3.3.10-4

\* Assuming the condensation coefficient is unity

Table 2: Some facts about residual air at 25 °C in a typical vacuum used for film deposition (after Chopra [2]).



Figure 5: Schematic view of the elements of the surface morphology [3].



**Figure 6:** Change of the step distance,  $l_s$ , by cutting a surface at a small angle to a major crystallographic direction, i.e., forming a vicinal surface.



Figure 10: Strain relaxation in pseudomorphic (dislocation - free) islands.



Figure 11: Strain relaxation by misfit dislocations for the example of two initially cubic crystals. As the film has a larger lattice constant than the substrate the forced matching at the interface yields a tetragonal distortion of the film. By misfit dislocations this strain can be relaxed and the film can re-approach its cubic structure.







Figure 3: x–T phase diagram of the  $Si_{(1-x)}$ -Ge<sub>x</sub> systems at 10<sup>0</sup> and 10<sup>-9</sup> mbar [3].

Physikalische Abscheidetechniken

Facilities	Components	Functions
Beam generators	Knudsen cells e <sup>-</sup> - beam evaporators Gas or vapour cells	To provide stable, high-purity, atomic or mole- cular beams impinging onto substrate surface ⇒ MOMBE
Beam interruptors	Fast-action shutters	To completely close or open line of sight between source and substrate. Action should be rapid (< 0.1 s) and should cause minimal thermal dis- ruption of source
Process environment	Multichamber UHV system	To provide ultraclean growth environment, with residual gas species (e.g. $O_2$ ,CO, $H_2O$ ,CO <sub>2</sub> ) < 10 <sup>-11</sup> mbar
Beam and growth monitors	RHEED Beam monitoring ionization gauge mass spectrometer	To provide dynamic information on the surface structure on beam intensities and on compositional information

Table 3: Principle operative systems in MBE and their function (after Parker [6]).

#### Knudsenzelle

#### Elektronenstrahlverdampfer



# Beispiel einer Kleinbedampfungsanlage









## In-situ Analysetechniken: RHEED





#### In-situ Analysetechniken: RHEED







#### In-situ Analysetechniken: RHEED

Figure 18: Growth and re-evaporation of GaAs as observed by RHEED [3].



#### Abscheidetechniken: 6.2.2 Pulsed Laser Deposition (PLD)



Pulsenergie ~1 J/Puls --> hohe Energiedichte 3-5 J/cm<sup>2</sup> --> Plasmabildung

 Bsp.: • Hochtemperatursupraleiter: Pulsfrequenz 50 Hz, Δt=25 ns, λ=248/193 nm Substrattemperatur 750°C Sauerstoffpartialdruck 0.3-1 mbar
 • elektrooptische Anwendungen, z. B. Wellenleiter aus LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub> oder BaTiO<sub>3</sub>

#### 6.2.3. Sputtern (Kathodenzerstäubung/Sputterdeposition)

Man unterscheidet:

- DC Sputter: Gleichstrom-Gasentladung, nur leitfähige Materialien
- DC Magnetron Sputtern: zur Verbesserung der Ionisationsrate Magnet unter Target, Anwendung: Beschichtung großer Flächen wie Glasscheiben, Sonnenkollektoren, etc.
- RF Sputtern: für nichtleitende Materialien, Wechselfeld 13,6 MHz
  + überlagerte negativer Offset

Bem.: Partialdruck des Sputtergases ist ein wichtiger Prozessparameter

--> freie Weglänge der Atome

--> Wachstumskonditionen des Films

### 6.3.1. <u>Chemical Vapor Deposition</u>







Figure 31: Schematic representation of a hot-wall multiple-wafer in-tube CVD reactor [20].

Anwendung: Standardprozess in der CMOS-Technologie zur Abscheidung von Isolatoren wie poly-Si, Si-Nitrid und SiO<sub>2</sub> durch thermische Zersetzung von SiH<sub>4</sub> (Silan)



#### Beispiele:

- Herstellung metallischer Filme: Precursor = organo-metallische Verbindungen --> MOCVD
- Herstellung komplexer Oxid-Filme: Precursor = metall-organische Verbindungen --> M O R z.B. Alkoxide, Ketonate, Karboxylate

#### Chemische Abscheidung: Chemical Vapor Deposition

#### β-Diketonates



#### Organometallics



#### CVD- Reaktor zur PZT-Abscheidung



Figure 33: MOCVD research reactor with bubbler system and quartz tube horizontal flow reactor used for PZT deposition [25].

CVD- Reaktor zur BST-Abscheidung



Figure 34: MOCVD production tool with liquid source delivery system showerhead reactor and load lock used for BST deposition [26].



## Themen im Sommersemester:

- C. Ausgewählte Kapitel zur Nanotechnologie
  - 7. Nanostrukturen durch Selbstorganisation
    - 7.1 Voraussetzungen für Selbstanordnung
    - 7.2 Thermodynamische Aspekte der Selbstanordnung
    - 7.3 Weitere Beispiele
  - 8. Partikuläre Nanostrukturen
    - 8.1 Festlörper in reduzierter Dimension
    - 8.2 Elektronische Eigenschaften eindimensionaler Strukturen
    - 8.3 Kohlenstoff-Nanoröhrchen
    - 8.4 Cluster und Kolloide
    - 8.5 Einzelladungseffekte
  - 9. Nanoelektronik
    - 9.1 Der Einzelladungstransitor (SET)
    - 9.2 Quanten-Computing
    - 9.3 Molekulare Elektronik
  - 10. Nanooptik
    - 10.1 Photonische Bandlückenmaterialien (PBG)
    - 10.2 Plasmonen
  - 11. Nanotribologische Systeme
    - 11.1 Der Lotus-Effekt
    - 11.2 Der Gecko-Effekt
  - 12. Biologische Nanostrukturen
    - 12.1 Abbildung und mechanische Eigenschaften lebender Zellen
    - 12.2 Biologische Nanostrukturen