Technische Universität Dortmund

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

Untersuchung der Defektchemie dotierter HfO_2 Dünnschichten

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science (M. Sc.)

vorgelegt von

Daniel Staudt

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Stefan Tappertzhofen
2. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Martin Pfost
Betreuer: Raphael Ahlmann, M. Sc.

Vorgelegt am: 4. Dezember 2025

technische universität dortmund

mne

Aufgabenstellung (Masterarbeit)

für Herrn Daniel Staudt

Untersuchung der Defektchemie dotierter HfO_2 Dünnschichten

Herkömmliche Metalloxid-Gassensoren werden vielseitig eingesetzt. Trotz stetiger Verbesserung sind diese meist sehr energieineffizient und benötigen zudem hohe Temperaturen für eine zuverlässige Detektion von Wasserstoff oder Sauerstoff. Memristorbasierte Gassensoren sind vielversprechende Bauelemente, die diese Probleme lösen sollen. Sie können bei Raumtemperatur betrieben werden, benötigen geringere Betriebsspannungen, sind gedächtnisbehaftet und können im Betrieb neu kalibriert werden.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Herstellung und Untersuchung solcher Gassensoren auf Memristorbasis unter Verwendung von Hafniumdioxid als aktive Schicht. Die Defektchemie des Metalloxids hat einen großen Einfluss auf das Schaltverhalten und die Funktionsfähigkeit. Daher soll diese als Hauptaugenmerk untersucht werden. Zudem soll der Einfluss einer Dotierung mit Palladium auf die Sensitivität betrachtet werden.

Teilbereiche, die in dieser Arbeit zu behandeln sind:

- Herstellung der Gassensoren als Crossbarstrukturen zur Untersuchung der Performance bei verschiedenen Größen
- Charakterisierung der Bauteile unter verschiedenen Atmosphären und Temperaturen
- Untersuchung der Defektchemie des Hafniumoxids und der Einfluss durch die Implantierung von Palladium
- Erarbeiten und Optimieren aller zur Herstellung benötigen Teilprozesse unter Einbeziehung von Analysemethoden
- Anfertigen der schriftlichen Ausarbeitung

Inhaltsverzeichnis

Akronymverzeichnis **IV**

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **3**
2.1 Fotolithografie . . . 3
2.1.1 Haftvermittler . . . 3
2.1.2 Fotolacke und Umkehrfototechnik . . . 4
2.1.3 Lackentfernung . . . 6
2.2 Kathodenzerstäubung . . . 6
2.2.1 Reaktives Sputtern . . . 8
2.2.2 Plasmaemissionsmonitoring (PEM) . . . 9
2.3 Atomlagendeposition (ALD) . . . 9
2.4 Liftoff . . . 11
2.5 Ätztechnik . . . 12
2.5.1 Nasschemisches Ätzen . . . 13
2.5.2 Reaktives Ionenätzen (RIE) . . . 13
2.6 Ionenimplantation . . . 15
2.7 Rasterelektronenmikroskopie . . . 16
2.7.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . 18
2.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . 18
2.8.1 Conductive AFM . . . 20
2.9 Memristor . . . 20
2.9.1 Valenzwechselmechanismus (VCM) . . . 21
2.9.2 Zyklovoltammetrie . . . 24
2.9.3 Memristive Gassensorik . . . 25

3 Durchführung und Auswertung **27**
3.1 Herstellung von Referenzproben (V1515) . . . 27
3.1.1 Einfahren eines reaktiven Titannitrid-Sputterprozesses . . . 27
3.1.2 Herstellung der Referenzproben (V1515 v1) . . . 30
3.1.3 Analyse der Proben . . . 31
3.1.4 Optimierung des Herstellungsprozesses . . . 34
3.1.5 Herstellung und Charakterisierung der neuen Referenzproben (V1515 v2) 38
3.2 Untersuchung des Einflusses des Oxidtyps auf das Schaltverhalten (V1520) . . 41
3.2.1 Vereinfachte Herstellung von Proben (V1520 v1) . . . 41

3.2.2 Erneute Herstellung von Referenzproben (V1520 v2) 46
3.2.3 Einfahren eines nasschemischen Ätzschritts für Titannitrid (V1520 v3) . 47
3.2.4 Herstellung der Referenzproben mit nasschemisch geätzter Bottomelektrode (V1520 v3) 49
3.2.5 Herstellung der Referenzproben mit kombiniert strukturierter Bottomelektrode TE (V1520 v4) 51
3.3 Quantifizierung der Palladiumdosis in ALD-Hafniumdioxid (V1519) 56
3.3.1 Initiale Versuchsreihe (V1519 v1) 56
3.3.2 Erneute Implantierung mit höherer Dosis (V1519 v2) 58
3.4 Untersuchung des Einflusses von implantiertem Palladium (V1521) 61
3.4.1 Einfahren eines Trockenätzprozesses für Titannitrid 61
3.4.2 Herstellung Palladium-dotierter Proben mit trockengeätzter Bottomelektrode 63
3.4.3 Untersuchung der Implantationsdosen der hergestellten Proben 65
3.4.4 Untersuchung des Schaltverhalten der hergestellten Proben 67

4 Fazit und Ausblick **73**

Abbildungsverzeichnis **77**

Tabellenverzeichnis **83**

Literaturverzeichnis **85**

Anhang **V**
A.1 V1515 V
A.2 V1519 VI
A.3 V1520 VIII
A.4 V1521 X

Masken **XIII**

Laufzettel **XV**
C.1 V1515 v1 XV
C.2 V1515 v2 XVII
C.3 V1519 v1 XIX
C.4 V1519 v2 XXI
C.5 V1520 v1 XXIII
C.6 V1520 v2 XXV
C.7 V1520 v3 XXVII
C.8 V1520 v4 XXIX
C.9 V1521 XXXI

Eidesstattliche Versicherung **XXXIII**

Akronymverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (*Englisch*: atomic force microscope)
ALD	Atomlagendeposition
BSE	zurückgestreute Elektronen (*Englisch*: backscattered electrons)
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CV	Zyklovoltammetrie (*Englisch*: cyclic voltammetry)
CVD	chemische Dampfphasenabscheidung (*Englisch*: chemical vapor deposition)
DC	Gleichstrom (*Englisch*: direct current)
DI	deionisiert
ECM	elektrochemische Metallisierung (*Englisch*: electrochemical metallization)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
HF	Hochfrequenz
HMDS	Hexamethyldisilazan
HRS	hochohmiger Zustand (*Englisch*: high resistive state)
ICP	induktiv unterstütztes Plasma (*Englisch*: inductivly coupled plasma)
IHRS	initialer hochohmiger Zustand (*Englisch*: initial high resistive state)
IPA	Isopropanol
LRS	niederohmiger Zustand (*Englisch*: low resistive state)
MIM	Metall-Isolator-Metall
MOS	Metal Oxide Semiconductor
MSE	mittlerer quadratischer Fehler (*Englisch*: mean squared error)

PEM	Plasmaemissionsmonitoring (*Englisch*: plasma emission monitoring)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Wechselstrom (*Englisch*: radio frequency)
RIE	Reaktives Ionenätzen
SE	Sekundärelektronen
TEMAHf	Tetrakis(ethylmethylamid)hafnium
VCM	Valenzwechselmechanismus (*Englisch*: valence-change mechanism)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*Englisch*: X-ray photoelectron spectroscopy)

1 Einleitung

Im Zuge der Energiewende unterläuft das elektrische Versorgungsnetz einen großen Wandel hin zu erneuerbaren Energien. Das Netz wird damit zunehmend abhängiger von Faktoren wie Tages- und Jahreszeit sowie den vorherrschenden Wetterbedingungen. Es treten daher immer häufiger Phasen mit sehr geringer oder zu hoher Energieeinspeisung auf, für die das Versorgungsnetz nicht ausgelegt ist. [1]

Um diese Leistungsspitzen abzupuffern, können Energiespeicher eingesetzt werden. Die vielfach verwendeten Lithiumionenakkus sind dabei nicht für solche Energiemengen geeignet, da sie zu geringe Energiedichten aufweisen und schnell degradieren. [1]

Aus diesen Gründen wird zunehmend auf den Energiespeicher Wasserstoff gesetzt, der eine deutlich höhere Energiedichte besitzt. Dadurch kann kostengünstig Energie gespeichert und wieder ans Netz abgegeben werden. Zudem lässt sich der Energieträger einfach transportieren. So kann überschüssiger Wasserstoff zum Beispiel an anderer Stelle für die umweltfreundliche Herstellung von Stahl eingesetzt werden. [1]

Ein großer Nachteil des Energiespeichers sind seine erhöhten Sicherheitsrisiken, da er bereits in kleinen Mengen explosiv und in größeren Mengen brennbar ist. Außerdem ist das Wasserstoffmolekül sehr klein und kann schnell aus Aufbewahrungsbehältern entweichen. Daher sind im Umgang mit dem Gas — insbesondere bei industriellen Anwendungen — besondere Sicherheitsvorkehrungen notwendig. Dazu zählt auch die zuverlässige Detektierung von bereits kleinen Mengen an ausgetretenem Wasserstoff druch geeignete, flexibel einsetzbare und hochsensitive Sensoren. [2, 3]

Herkömmliche Gassensoren basieren meist auf MOS-Strukturen. Die Herstellung dieser Bauteile ist zwar kostengünstig, allerdings weist diese Art von Sensoren große Nachteile auf, wenn es um die Detektion von Wasserstoff geht. Einerseits besitzen sie dem Gas gegenüber eine geringe Sensitivität. Häufig muss der Sensor daher beheizt werden, um diese zu erhöhen, was eine höhere Leistungsaufnahme und somit einen größeren Energieverbrauch bedeutet. Dadurch wird die Lebenszeit der Sensoren reduziert und der batteriebetriebene Einsatz erschwert. Andererseits bestehen Kreuzsensitivitäten zu anderen Gasen, wodurch es zu fehlerhaften Messungen kommen kann. [4, 5, 6, 7, 8, 9]

Wasserstoffsensoren auf Basis von Memristoren sind eine vielversprechende Alternative zu MOS-basierten Sensoren. Der Mechanismus zur Detektion des Gases basiert dabei auf der Bildung und dem Reißen eines Filaments aus Sauerstoffleerstellen in der aktiven Schicht des

Memristors. Ist der Sensor einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt, bilden sich durch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts dieser Schicht mehr Leerstellen, was in einem geringeren Widerstand resultiert. [10, 11, 12, 13, 14, 15]

Memristive Gassensoren besitzen schon bei Raumtemperatur eine hohe Sensitivität und müssen daher nicht beheizt werden. Eine Implantation mit Palladium könnte diese Sensitivität in der Theorie noch weiter erhöhen, sodass bereits kleinste Mengen des Gases detektiert werden können. Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit der Herstellung eines solchen memristiven Wasserstoffsensors auf Basis von Hafniumdioxid, welches mit Palladium dotiertert wird, sowie der Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Gasatmosphären auf die Defektchemie des Oxids.

2 Theoretische Grundlagen

In dieser Arbeit werden einige in der CMOS-Technologie gängige Herstellungsverfahren genutzt. Insbesondere handelt es sich dabei um Depositionsverfahren wie die Kathodenzerstäubung und die Atomlagendeposition (ALD), diverse Lithografieverfahren, das reaktive Ionenätzen und die Ionenimplantation als Dotierverfahren. Die Grundlagen und Funktionsweise dieser Verfahren und deren Einsatz in dieser Arbeit sollen zunächst nähergebracht werden.

2.1 Fotolithografie

Die Fotolithografie ist in der Planartechnik ein wichtiger Schritt zur Herstellung beliebiger Strukturen in Bauelementen. Sie wird in dieser Arbeit benutzt, um die Top- und Bottomelektroden der Crossbars zu erzeugen, sowie ein weiteres Mal, um eine Maskierung zu erzeugen, die für die spätere Strukturierung der Kontaktfenster genutzt wird (vgl. Abbildung 2.16).

In der einfachsten Form läuft die Fotolithografie immer in den selben Schritten ab: Ausheizen der Probe, Aufbringen eines Haftvermittlers, Belackung mit dem gewünschten Lack, Ausheizen des Lösemittels aus dem Lack, die Belichtung selbst, Entwicklung des Lacks und das Aushärten des Fotolacks. [16, 17]

Einige dieser Schritte sollen im Folgenden genauer erläutert werden. Zudem wird die Umkehrfototechnik näher gebracht, die in dieser Arbeit mehrfach als Vorbereitung für einen Liftoff genutzt wird.

2.1.1 Haftvermittler

Für eine erfolgreiche Fotolithografie ist eine gute Lackhaftung nötig. Aufgrund der Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft sammeln sich auf der Probenoberfläche jedoch Wasserstoff(H^+)- und Hydroxid(OH^-)-Ionen an, was die Haftung des Lacks verringert. Daher ist der bereits in Abschnitt 2.1 genannte Ausheizschritt notwendig, um einen Großteil dieser Ionen zu entfernen. Es bleibt jedoch ein nicht zu vernachlässigender Teil an Feuchtigkeit an der Oberfläche der Probe zurück, der die Lackhaftung weiterhin reduziert. Für eine weitere Verbesserung der Lackhaftung kann zusätzlich zur Ausheizung ein Haftvermittler aufgetragen werden. Üblicherweise wird der Haftvermittler Hexamethyldisilazan (HMDS) verwendet. Daher wird hier nur dieser und dessen Wirkungsweise genauer erklärt. [16, 18, 19]

Die Strukturformel von HMDS ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Das Molekül ist spiegelsymmetrisch aufgebaut und besitzt zwei Arme mit jeweils drei Methylgruppen, die hydrophob

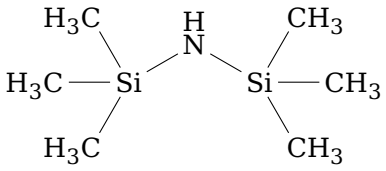


Abbildung 2.1: Die Strukturformel von Hexamethyldisilazan (HMDS).

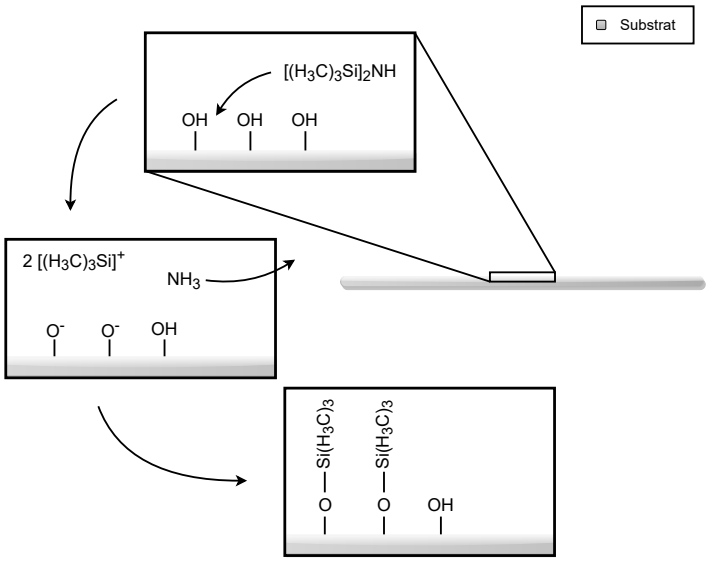


Abbildung 2.2: Eine schematische Darstellung der Wirkungsweise von HMDS. Das Molekül reagiert mit den sich auf der Oberfläche befindenden Hydroxid(OH)-Gruppen, wobei Ammoniak NH_3 entsteht. Die Probenoberfläche wird dadurch hydrophob, was eine bessere Lackhaftung erzeugt. (Frei nach [18])

sind. Abbildung 2.2 zeigt die Reaktion des Haftvermittlers mit der Substratoberfläche. Die vorhandene Stickstoff-Gruppe (N) wird unter Wärmezufuhr durch die Hydroxid-Ionen auf der Substratoberfläche gebunden. Dabei geben pro HMDS-Molekül jeweils zwei Hydroxid-Ionen ihr Wasserstoff-Atom ab, welche zusammen mit der Stickstoffgruppe ein Ammoniak-Molekül (NH_3) bilden. Auf der Substratoberfläche bleiben zwei Sauerstoff(O^-)-Anionen zurück, an die sich die beiden Silizium-Gruppen (Si) des HMDS-Moleküls binden können. Es entsteht dadurch eine einlagige, hydrophobe Schicht. Diese ist nicht nur für die Lackhaftung entscheidend, sondern ermöglicht auch eine homogenere Benetzung mit Fotolack. [16, 17]

Die Behandlung mit HMDS erfolgt in einer HMDS-Kammer, in die der Haftvermittler über ein Trägergas eingeleitet wird. Dafür wird hier Stickstoff (N_2) eingesetzt. [16, 17, 19]

2.1.2 Fotolacke und Umkehrfototechnik

Lithografie lässt sich grob in Positiv- und Negativlithografie unterteilen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich im verwendeten Fotolack. Während bei Lacken für eine Positivlithografie (Positivlacke) die belichteten Stellen im Entwicklungsschritt gelöst werden, werden bei Lacken

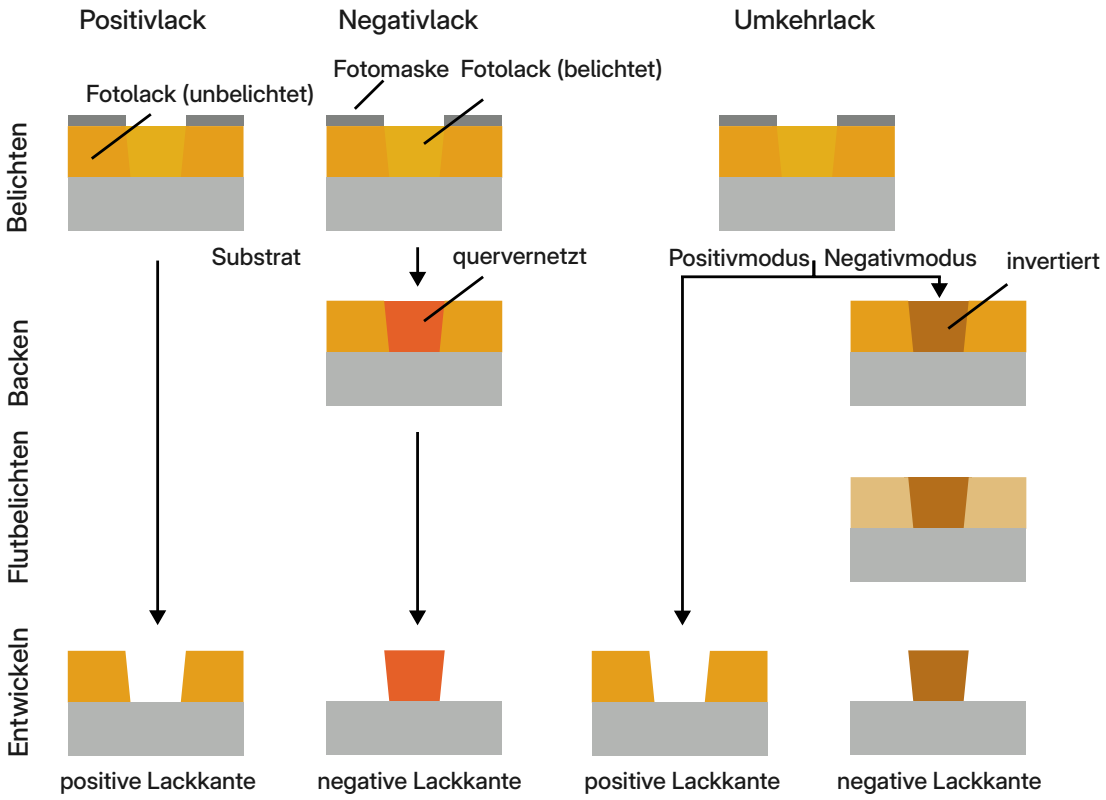


Abbildung 2.3: Übersicht der Prozessschritte verschiedener Lacke sowie die erhaltenen Lackkanten. (Frei nach [18], Lackkanten ergänzt.)

für eine Negativlithografie (Negativlacke) genau diese Stellen resistent gegenüber dem Entwickler und nur die nichtbelichteten Bereiche werden gelöst. Eine Negativlithografie erzeugt so mit der gleichen Maske das exakt invertierte Bild zur Positivlithografie. [16, 17, 19]

Aufgrund der Zusammensetzung von Negativlacken sind diese chemisch und thermisch stabiler als Positivlacke. Allerdings sind sie dadurch auch schwerer durch chemische Lösungsmittel (sog. Remover) zu entfernen. [16, 18]

Durch die Belichtung mit einer Maske treten Beugungseffekte auf, weshalb die Randbereiche hin zum nichtmaskierten Teil des Lacks eine geringere Strahlungsdosis erhalten. Dadurch entstehen bei Positivlacken positive und bei Negativlacken negative Lackkanten, wie sie in Abbildung 2.3 zu sehen sind. [18, 19]

In dieser Arbeit wird größtenteils der Lack *AZ 5214E* genutzt, der zu einer Zwischenkategorie gehört — den Umkehrlacken. Bei solchen Lacken kann durch einen zusätzlichen Umkehrfotoschritt aus einem Positiv- ein Negativlack gemacht werden. Dieser Umkehrfotoschritt besteht aus einem Heizschritt, dem „reversal bake“, und einer Flutbelichtung, bei der keine Maske eingesetzt wird. [16, 18]

Der Heizschritt sorgt dabei dafür, dass bereits belichtete Bereiche aushärten und somit unlöslich gegenüber dem Entwickler werden. Diese Stellen sind dadurch nicht mehr fotoaktiv, weshalb nur die zuvor maskierten Stellen auf die Strahlung bei der anschließenden Flutbelichtung regieren. Dabei muss nicht genau auf die Belichtungsdauer geachtet werden — sie muss nur lang genug sein, um auch in tiefliegenden Bereiche eine ausreichende Strahlungsdosis zu erreichen. [16, 18]

Umkehrlacke sind chemisch gesehen Positivlacke, was ihre Entfernung durch einen Remover erleichtert. Trotzdem kann mit ihnen eine Negativlithografie durchgeführt werden, um negative Lackflanken zu erhalten. Das ist für den später beschriebenen Liftoffprozess notwendig (vgl. Abschnitt 2.4). [16, 18, 19]

2.1.3 Lackentfernung

Nach dem Prozessschritt, bei dem der Fotolack als Maskierung gedient hat, muss der Lack entfernt werden. Dazu können Remover, Trockenätzen mit Sauerstoff oder Lösemittel eingesetzt werden. Je nachdem welche Prozesse der Lack erfahren hat, sind bestimmte Entfernungsprozesse sinnvoll. [16, 18]

So können Remover den Lack nicht mehr entfernen, wenn der Fotolack zu stark erhitzt wurde. Dann muss Trockenätzen eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um ein plasmagestütztes Verfahren mit Sauerstoffplasma. Durch eine Hochfrequenzspannungsquelle wird das eingelassene Sauerstoffgas ionisiert, wodurch stark reaktive Sauerstoffradikale entstehen, die den Lack vollständig oxidieren und als gasförmiges Reaktionsprodukt abtransportieren. Man spricht auch vom Verbrennen oder „Veraschen“ des Lacks. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass auch darunterliegende Schichten angegriffen werden können. [16, 18]

Letztlich können auch Lösemittel wie Aceton eingesetzt werden, um den Lack zu entfernen. Dafür darf der Lack ebenfalls nicht durch vorangehende Prozesse gehärtet worden sein. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die darunterliegende Schicht nicht angegriffen wird. [16, 18]

2.2 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung (auch Sputtering oder Sputtern genannt) ist ein gängiges plasmagestütztes Verfahren zur Abscheidung von Dick- und Dünnschichten auf beliebigen Substratoberflächen und findet im Vakuum im Bereich von $1\,\mathrm{Pa}$ statt. Dabei werden Ionen aus dem Plasma, das meistens mit einem Inertgas wie Argon erzeugt wird, durch eine anliegende Spannung auf das sogenannte Target beschleunigt, das in der einfachsten Form aus dem gewünschten Material besteht. Die energiereichen Ionen zerstäuben durch ihre hohe Geschwindigkeit das Target

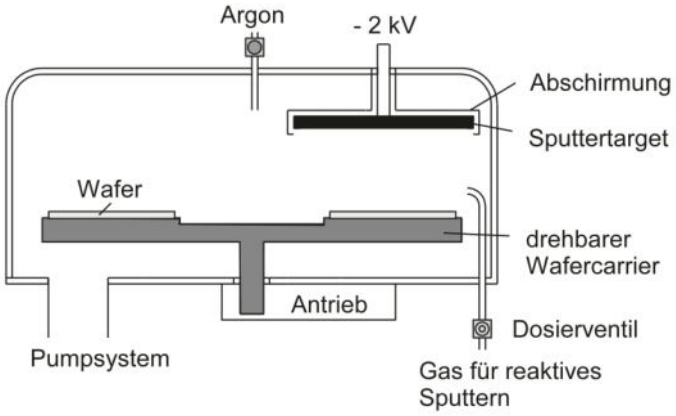


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung einer DC-Sputteranlage. [16]

beim Aufprall, wodurch Targetatome bzw. -ionen herausgeschlagen werden. Diese legen sich dann in der Kammer und auf der Probe ab. [16, 19]

Man unterscheidet grob zwischen DC- und RF-Sputtern, was sich auf die eingesetzte Spannungsquelle zur Erzeugung des Plasmas und zur Beschleunigung der Ionen auf das Target bezieht. Beim DC-Sputtern beschleunigt eine starke negative Spannung (siehe Abbildung 2.4) die positiv geladenen Argonionen direkt auf das Target. Solange das Targetmaterial leitfähig ist, kann die dadurch entstehende Ladung abtransportiert werden, sodass das Plasma und die darin befindlichen Ionen weiterhin eine negative Beschleunigungsspannung erfahren. [16, 19]

Ist das Material hingegen halbleitend oder isolierend, können die Ladungsträger aus dem Plasma nicht wieder abfließen, was für eine Akkumulation dieser sorgt. Das Target lädt sich zunehmend auf und schirmt das Plasma von der negativen Spannung der DC-Quelle ab. Dadurch können weder Prozessgasionen auf das Target beschleunigt werden, noch das stetig einfließende Prozessgas ionisiert werden. Nach einiger Zeit bricht so das Plasma ein und der Prozess kommt zum Erliegen. [20]

Für diese Materialien muss RF-Sputtern eingesetzt werden. Hier wird das Target statt wie zuvor mit einer DC-Quelle über einen Kondensator mit einer Wechselspannungsquelle angeschlossen, welche eine Sinusspannung mit einer Frequenz von $13{,}56\,\mathrm{MHz}$ erzeugt. In der positiven Halbwelle dieser Spannung werden zunächst die negativen Ladungsträger aus dem Plasma auf das Target beschleunigt. Sie gelangen in das Material können aufgrund des Kondensators nicht abfließen. In der darauffolgenden negativen Halbwelle können die Elektronen aufgrund der zu hohen Austrittsarbeit nicht austreten. [16]

Die angesammelten Ladungsträger erzeugen ein starkes elektrostatisches Feld, welches eine Kraft auf die positiven Prozessgasionen im Plasma in Richtung Target ausübt. Mit ihrer höheren

Masse und somit Energie im Vergleich zu den Elektronen, können sie das Target wie bereits im DC-Fall zerstäuben. [16]

Sputtern weist eine hohe Kantenkonformität auf. Durch den im Vergleich mit anderen Depositionsverfahren hohen Prozessdruck befinden sich viele Gasmoleküle in der Prozesskammer, in dem sich auch das Plasma befindet. An diesen Molekülen können zerstäubte Targetionen streuen, worduch sie unter fast beliebigen Winkeln auf die Substratoberfläche auftreffen. Je nach Einsatzgebiet der deponierten Schichten kann dies gewünscht sein oder Probleme bereiten (siehe Abschnitt 2.4). [16]

2.2.1 Reaktives Sputtern

In dieser Arbeit werden Titannitrid(TiN)- und Hafniumdioxid(HfO_2)-Dünnschichten mittels Sputtern abgeschieden. Die Eigenschaften dieser Schichten erschweren allerdings den Einsatz der oben genannten Verfahren. Einerseits sind die Materialien entweder nicht gut leitfähig oder komplett isolierend wie HfO_2, wodurch ein direktes Abscheiden mit einem zusammengesetzten Target und DC-Sputtern nicht möglich ist. Andererseits kann das abzuscheidende Material zu hart sein, wie bei TiN der Fall ist. Je härter dabei das Targetmaterial ist, desto geringere Abscheideraten können erzielt werden. Zudem ist die Stöchiometrie der beiden Schichten relevant und muss gut kontrolliert werden können. Das ist mit RF-Sputtern nur schwer realisierbar, da die Stöchiometrie des Targets einen großen Einfluss auf die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht hat. Eine Steuerung durch die eingesetzte Quellenspannung ist zwar prinzipiell möglich, allerdings wird dadurch die Abscheiderate des sowieso schon langsamen RF-Sputtern noch geringer. [16, 20, 21, 22]

Abhilfe schafft das reaktive Sputtern, bei dem durch das Einlassen eines Reaktivgases wie Sauerstoff oder Stickstoff zusätzlich zum Prozessgas Argon auch Nitride, Oxide und andere Schichten deponiert werden können, die normalerweise nicht durch direktes DC-Sputtern abzuscheiden sind. Durch die Kontrolle des Gasflusses der reaktiven Komponente kann so auch die Stöchiometrie der Schicht genau bestimmt werden. Außerdem ist eine Abkopplung der Depositionsrate und der Schichtzusammensetzung möglich. [16, 19, 23, 24, 25]

Ist der Gasfluss des Reaktivgases so hoch, dass nicht alle Ionen des Gases mit Targetionen reagieren können, erhöht sich der Partialdruck des Gases in der Kammer. Dadurch kann es zusätzlich zu der Reaktion des Reaktivgases im Plasma zu einer Reaktion am Target kommen. Es können sich dadurch zum Beispiel Oxidverbindungen bilden und die Leitfähigkeit des Targets senken, wodurch sich Ladungsträger ansammeln können. Wie weiter oben bereits erläutert, kann das zum Einbruch des Plasmas führen. Diesen Effekt nennt man Vergiftung des Targets oder Betrieb im *poison mode*. [20, 21, 23, 24, 25]

Generell ist eine Abscheidung im Übergangsbereich zur Targetvergiftung vorteilhaft, da die Abscheiderate noch relativ hoch ist, jedoch eine gute Stöchiometrie erzielt werden kann. [21, 25]

2.2.2 Plasmaemissionsmonitoring (PEM)

Eine reproduzierbare Erzeugung der Schichtzusammensetzung bei reaktiven Sputterprozessen allein durch eine einmalige Einstellung eines Volumenstroms an Reaktivgas bei Prozessbeginn ist schwierig. Dauer des Prozesses, Unterschiede in der Kammer durch vorangehende Prozesse, Zustand des Targets und andere Einflüsse verändern die Zusammensetzung des Plasmas und somit den notwendigen Gasfluss zum Erreichen der gleichen Schicht. Daher ist eine Regelung notwendig, die abhängig von den Bestandteilen des Plasmas einen Gasfluss einstellt und nachregelt. [21, 24, 25]

Dafür kann das Plasmaemissionsmonitoring (*Englisch*: plasma emission monitoring, PEM) eingesetzt werden. Das Plasma in der Prozesskammer emittiert ein spezifisches Spektrum, welches durch einen Kollimator aufgenommen und digitalisiert werden kann. Im aufgenommenen Spektrum lassen sich die einzelnen Wellenlängen der emittierten Photonen bestimmten Energieübergängen angeregter Ionen oder Atomen im Plasma zugeordnet werden. Dadurch kann die Zusammensetzung des Plasmas in-situ eingeschätzt und geregelt werden, wodurch ein reproduzierbarer Zustand in der Kammer sichergestellt werden kann. Diese Reproduzierbarkeit sorgt dann auch für eine reproduzierbare Schichtzusammensetzung. [21, 24, 26]

2.3 Atomlagendeposition (ALD)

Die Atomlagendeposition (ALD) ist ein Verfahren zur homogenen Abscheidung von wenige Atomlagen dicken Schichten. Es ist besonders zur Deposition von Metalloxiden wie Hafniumdioxid (HfO_2) geeignet, und wird eingesetzt, wenn eine hohe Interfacequalität und geringe Leckströme benötigt werden. In diesen Kriterien übertrifft es andere gängige Depositionsverfahren wie das in Abschnitt 2.2 behandelte Sputtern. [16, 27, 28, 29, 30]

Anders als bei anderen CVD-Verfahren, auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen wird, werden die Reaktionsgase (auch Precursor genannt) zeitlich getrennt in die Kammer eingelassen und jeweils von einem Spülschritt mit N_2 unterbrochen. So findet eine Reaktion hier nur an der Oberfläche der Probe statt und nicht auch in der Gasphase. Dadurch kann die Schichtzusammensetzung und -dicke sehr gut bis auf die Atomlage bestimmt werden. Die einzelnen Schritte sind selbst-beendend, da nach vollständiger Sättigung der Probenoberfläche — also der vollständigen Reaktion der Precursor mit den vorhandenen Oberflächengruppen — keine Reaktion mehr stattfinden kann. [16, 27, 28, 29, 30, 31]

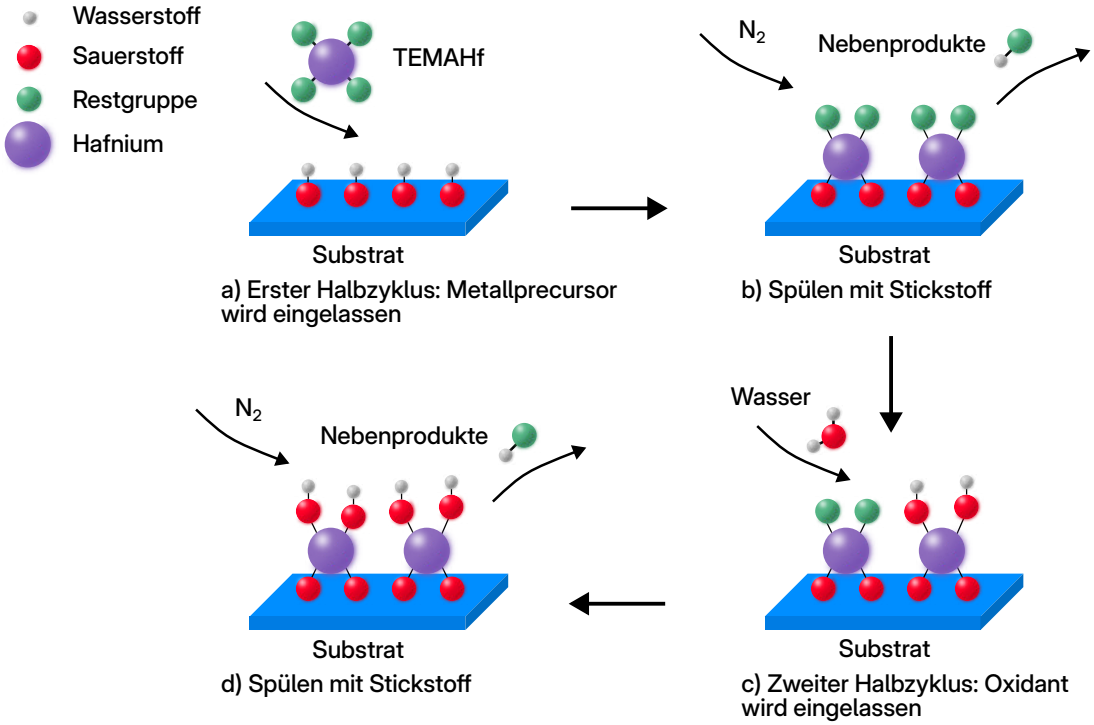


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Reaktionsablauf eines ALD-Prozesses zur Abscheidung von HfO_2. (Frei nach [30])

Aus dem gleichen Grund ist ALD auch ein sehr kantenkonformer Prozess. Lässt man die Precursor lange genug mit der Oberfläche reagieren, sind auch schwer zu erreichende Bereiche der Probenoberfläche[1] wie tiefe Gräben gesättigt und ein Schichtwachstum kann stattfinden. Ein Nachteil ist daher, dass mit Atomlagendeposition hergestellte Schichten nicht durch einen Liftoff (siehe Abschnitt 2.4) strukturiert werden können. [16, 27, 28, 29, 30, 31]

Der Prozessablauf soll am Beispiel der Abscheidung von HfO_2 in Abbildung 2.5 erläutert werden. Die Oberfläche des Substrats ist mit Hydroxid(OH^-)-Gruppen benetzt, da die Probe z.B. der Luftfeuchtigkeit der Umgebungsluft ausgesetzt war (hier mit roten und weißen Kugeln dargestellt). Im ersten Halbzyklus wird der Metallprecursor, in diesem Fall Tetrakis(ethylmethylamid)hafnium (TEMAHf), eingelassen und reagiert mit diesen OH^--Gruppen, wobei ein gasförmiges Nebenprodukt entsteht. Dieses Nebenprodukt wird im darauffolgenden Spülgang zusammen mit dem restlichen, unreagierten TEMAHf entfernt. Anschließend folgt der zweite Halbzyklus, in dem der oxidierende Precursor eingelassen wird. Auch hier reagiert der Precursor mit der Oberfläche bis zur Sättigung und wird im folgenden Spülgang mit den entstandenen Nebenprodukten entfernt. [30]

[1] im Vergleich zu anderen Prozessen wie Sputtern oder Bedampfung

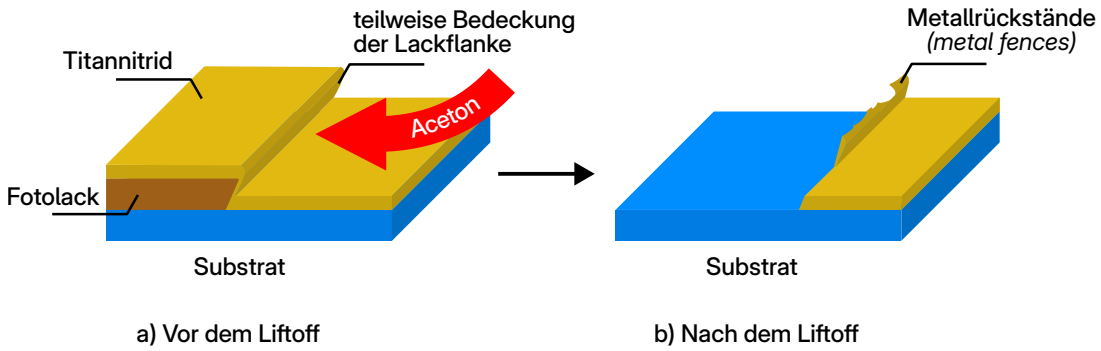


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Ablaufs eines Lifotffprozesses. Der strukturierte Fotolack in a) weist eine negative Lackflanke auf. Durch die Deposition mit Titannitrid ist auf der Abbildung eine Bedeckung der Flanke zu erkennen. Nach dem Liftoff in b) bleiben dadurch Metallüberreste stehen.

Neben TEMAHf gibt es noch andere gängige Precursor, die die Abscheidung von HfO_2 ermöglichen. Jedoch hat sich dieser als gute Wahl bewährt, da durch ihn hohe Schichtqualitäten bei geringer Prozesstemperatur in der Kammer erreicht werden können. [27]

2.4 Liftoff

Der Liftoff ist ein herkömmliches Verfahren zur Erzeugung größerer Strukturen in schwer ätzbaren Materialien wie z.B. Gold. In dieser Arbeit wird er vielfach eingesetzt, um Top- und Bottomelektroden aus Titannitrid (TiN) zu strukturieren. Der schematische Ablauf kann in Abbildung 2.6 gesehen werden.

Dabei wird durch eine Negativlithografie oder eine Umkehrfototechnik eine Lackschicht mit negativer Lackflanke auf dem Substrat erzeugt. Danach kann ein Depositionsverfahren wie Sputtern genutzt werden, um die Probe mit einer Dünnschicht zu beschichten. Im Anschluss wird der Lack mit Aceton oder einem anderen geeigneten Lösemittel gelöst und weggespült. Alle Schichten oberhalb des Lacks werden dabei mitgelöst. Daher sind nur die Stellen weiter mit der deponierten Schicht bedeckt, die nicht mit Lack bedeckt waren. [19, 32, 33]

Damit der Fotolack zuverlässig entfernt werden kann, ist es wichtig, dass die Lackkante nicht bedeckt ist. Das bedeutet, dass die Dicke der deponierten Schicht geringer als die Lackdicke sein muss. Benutzt man ein Depositionsverfahren mit hoher Kantenkonformität, wie beispielsweise Sputtern (siehe Abschnitt 2.2), werden trotz negativer Lackflanke auch die Seiten des Lackfensters bedeckt, wie in Abbildung 2.6 a) zu sehen. Dieser Effekt wird beim Abscheiden von dicken Schichten verstärkt. [32, 33]

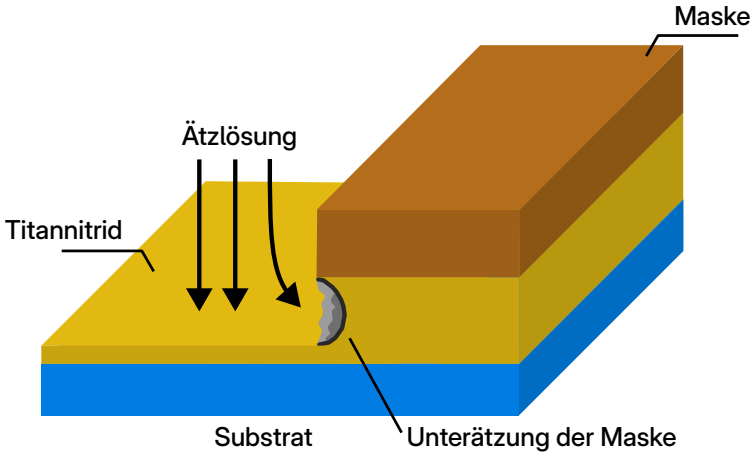


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer Unterätzung bei einem nasschemischen Ätzprozess. Die mit der Zeit zunehmende horizontale Materialabtrag unter der Maske ist in verschiedenen Grautönen dargestellt.

Im Extremfall sind die Schichten in den Bereichen mit und ohne Lack über die Seitenwände verbunden. Dann kann das Lösemittel nur schwer oder gar nicht an den Lack gelangen. Im ersten Fall wird der Lack gelöst und die Dünnschicht auf diesem entfernt, wobei der Teil an den Wänden an einer zufälligen Stelle reißt und abstehende Überreste hinterlässt, die im Fall von Titannitrid zu Kurzschlüssen führen können. Diese Überreste werden auch als *metal fences* bezeichnet und sind in schematisch in Abbildung 2.6 rechts zu sehen. Im zweiten Fall kann das Lösemittel gar nicht erst den Lack erreichen, wodurch der Liftoff ausbleibt. [32, 33]

Eine weitere Einschränkung stellt die thermische Stabilität des Lacks dar. Ist diese überschritten, ist der Lack zu sehr ausgehärtet, um ihn mit einem Lösemittel zu entfernen. Auch in diesem Fall schlägt der Liftoff fehl. Daher sollten die Prozessschritte vor dem eigentlichen Lösen des Lacks eine Temperatur von $120\,°C$ nicht überschreiten. [33]

2.5 Ätztechnik

Die Ätztechnik ist eine Prozessfamilie, die zur Übertragung von Strukturen aus einem Fotolack oder anderen Maskierung in ein Substrat genutzt wird. Man unterscheidet zwischen nasschemischen und Trockenätzverfahren. [16, 19]

Wichtige Charakteristiken von Ätzprozessen sind Isotropie und Selektivität. Isotropie beschreibt die Direktionalität der Ätzwirkung. Isotrope Prozesse ätzen dabei in alle Richtungen gleich schnell. Das sorgt für Unterätzungen der Maske wie es in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Anisotrope Ätzprozesse ätzen hingegen nur vertikal, wodurch die Struktur genau in die darunterliegende Schicht übertragen wird. Eine Unterätzung bleibt hier aus. [16, 19]

Die Selektivität beschreibt das Verhältnis der Ätzraten in verschiedenen Materialien. So bedeutet eine Selektivität von 2 gegenüber Siliziumdioxid (SiO_2) bei einem Ätzprozess für Titannitrid (TiN), dass in der gleichen Zeit doppelt so tief in TiN geätzt wird wie in SiO_2. [16, 19]

Für diese Arbeit wird sowohl ein nasschemisches als auch ein Trockenätzverfahren zur Strukturierung von TiN benutzt. Die dafür eingesetzten Prozesse sollen hier kurz behandelt werden.

2.5.1 Nasschemisches Ätzen

Nasschemisches Ätzen benutzt eine Ätzlösung, die die abzutragende Schicht in sich löst. In den meisten Fällen handelt es sich um einen isotropen Prozess[2] mit hoher Selektivität. [16, 19]

Die Ätzlösungen müssen dabei einige Anforderungen erfüllen, um geeignet zu sein. Insbesondere dürfen sie die Maskierung — meistens Fotolack — nicht angreifen, da ansonsten eine Übertragung der Struktur stark gestört wird. Weiterhin dürfen bei der Reaktion mit der abzutragenden Schicht keine gasförmigen Produkte entstehen, die zu Abschattungen gegenüber der Ätzlösung führen können. Die Reaktionsprodukte müssen generell gut in Lösung gehen, damit keine Partikel ausflocken, die sich wieder auf die Probenoberfläche ablegen können. Zum flexiblen Einsatz des Prozesses sollte die Ätzrate über eine lange Zeit konstant sein, um kurze sowie lange Prozessschritte fahren zu können. Abschließend muss die Reaktion durch Verdünnung mit z.B. Wasser schnell zum Stoppen gebracht werden, um ein Überätzen zu verhindern. [16, 19]

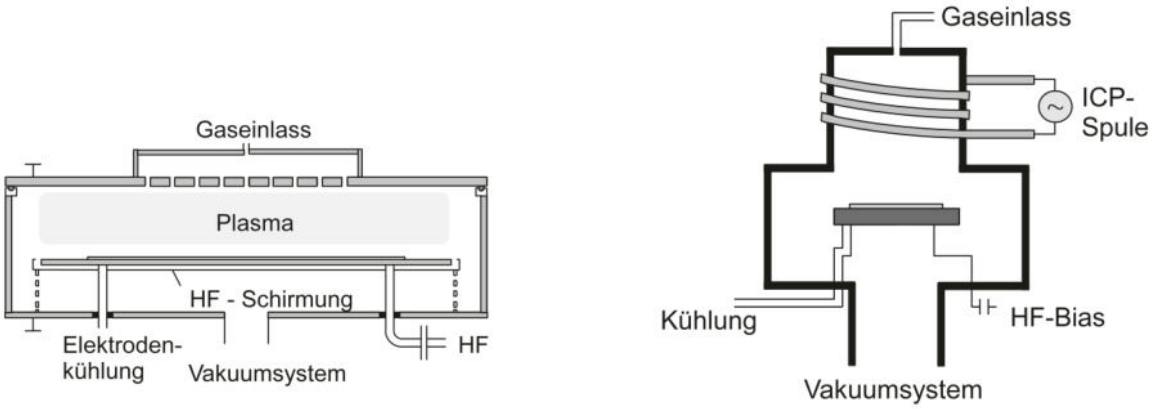
Bei dieser Arbeit wird hauptsächlich das Tauchätzverfahren eingesetzt, bei dem die Proben nacheinander durch Eintauchen in die Ätzlösung bei gleichzeitigem stetigen Umrühren durch einen Rührfisch geätzt werden. Der Aufbau wird dadurch relativ simpel gehalten, jedoch muss die Ätzlösung stetig erneuert werden, da sie durch die Reaktion verbraucht wird. [16, 19]

2.5.2 Reaktives Ionenätzen (RIE)

Das Reaktive Ionenätzen (RIE) ist ein sehr weit verbreitetes Trockenätzverfahren in der Halbleitertechnologie. Als Trockenätzverfahren eignet es sich zur reproduzierbaren, homogenen Ätzung zahlreicher Materialien. Das Verfahren ist ein gemischt physikalisches und chemisches Verfahren. Daher sind sowohl isotrope als auch anisotrope Ätzprofile realisierbar. [16, 19]

Eine typischer Aufbau einer Parallelplattenanlage zum RIE-Ätzen ist in Abbildung 2.8a zu sehen. Der Aufbau ist ähnlich zu dem einer RF-Sputteranlage (siehe Abschnitt 2.2), jedoch befindet sich hier das Substrat an der Stelle des Targets. Die Mechanismen zum Materialab-

[2] Es gibt auch einige Ausnahmen wie das Ätzen von Silizium mit KoH, welches stark anisotrop stattfindet. [19]



(a) Schematischer Aufbau einer RIE-Anlage. [16]

(b) Schematischer Aufbau einer ICP-RIE-Anlage. [16]

Abbildung 2.8: Vergleich der Anlagentechnologie von RIE- und ICP-RIE-Anlagen.

trag sind dementsprechend ähnlich. Ein eingelassenes Prozessgasgemisch wird durch eine HF-Leistung ionisiert. Die dabei entstehenden negativen Ladungsträger werden zunächst in der negativen Halbwelle auf die Probe beschleunigt und können dort nicht abfließen, wodurch eine elektrostatische Anziehung auf die positiven Ladungsträger wirkt, die den tatsächlichen physikalischen Abtrag leisten. [16, 19]

Neben dem physikalischen isotropen Abtrag durch ein Inertgas werden häufig zusätzliche Gase eingelassen, die ebenfalls ionisiert werden und einen isotropen Materialabtrag durch chemische Reaktionen leisten. Das hat außerdem den Effekt, dass die durch das Inertgas herausgeschlagenen Atome bzw. Moleküle gebunden und durch das Vakuumsystem abtransportiert werden können. Findet das nicht statt, lagert sich das abgetragene Material wieder auf die Probenoberfläche ab und es findet keine effektive Ätzung statt. [16]

Generell gilt, dass die Anisotropie des Prozesses proportional zur Hf-Leistung und antiproportional zum Druck sowie der Temperatur ist. Das liegt an der mittleren freien Weglänge der Ionen des Inertgases. Steigt der Druck liegen mehr Teilchen in der Kammer vor, verlieren diese vermehrt ihre durch die Hf-Leistung gewonnene Energie durch Stöße. Allerdings nimmt bei sinkendem Druck auch die Ätzrate stark ab, da weniger Teilchen zum Materialabtrag vorhanden sind. Dadurch ist die Ätzrate an die Isotropie gekoppelt und diese lassen sich nicht unabhängig voneinander einstellen. [16, 19]

Abhilfe bringt das ICP-RIE-Verfahren — ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.8b zu sehen. Hier wird zusätzlich zur Hf-Leistung eine Spule genutzt, um das Plasma durch ein induziertes Magnetfeld zu erzeugen. Dadurch können die Erzeugung und die Beschleunigung der Ionen unabhängig voneinander eingestellt werden. So können trotz geringem Druck hohe Plasmadichten und dadurch sehr anisotrope Ätzprofile erzielt werden. [16]

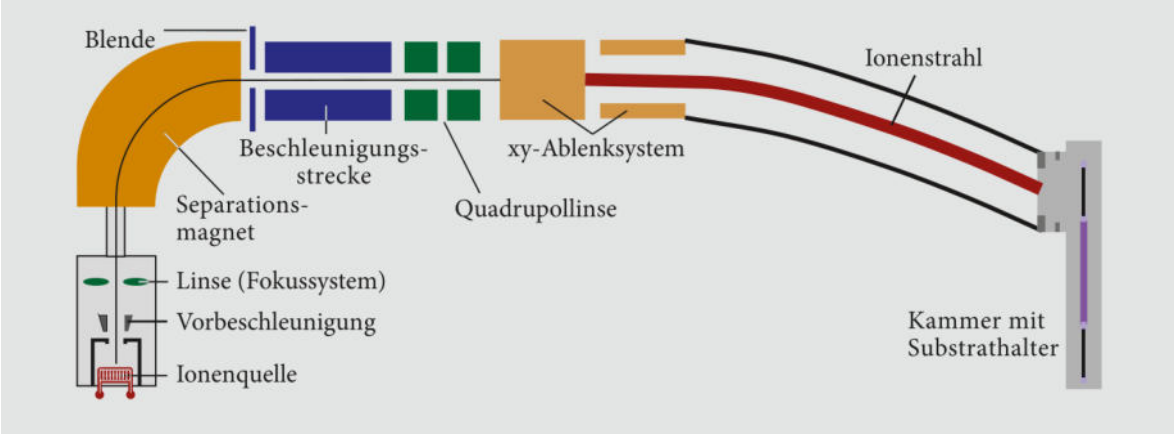


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer Ionenimplantationsanlage. [19]

2.6 Ionenimplantation

Bei der Ionenimplantation handelt es sich um ein Verfahren zur gezielten Dotierung mit geringer Fremdatomkonzentration. Im Gegensatz zur Dotierung durch Diffusion findet es bei Raumtemperatur und unter Vakuum statt. Die Dotierstoffionen werden dabei mit hohen Beschleunigungsspannungen in die Probe gebracht. [16, 19, 34]

Ein schematischer Aufbau einer solchen Anlage ist in Abbildung 2.9 zu sehen. Eine Ionenquelle erzeugt Ionen des gewünschten Dotierstoffs. Durch eine Vorbeschleunigungsspannung im Bereich von einigen Kilovolt werden diese dann durch eine Linse fokussiert in das Massenspektrometer befördert, wo sie um etwa $90°$ abgelenkt werden. Das Massenspektrometer besteht dabei aus einer Anordnung von Magneten, dessen Magnetfeld so genau eingestellt werden kann, dass nur die Ionen mit richtiger Ladung und Massenzahl durch die nachfolgende Blende gelangen. Dadurch können Fremdatome oder mehrfache geladene Ionen des Dotierstoffs herausgefilert werden. [16, 19, 34]

Nach der Blende folgt die Nachbeschleunigung mit der gewünschten Implantationsenergie, welche bis zu einige hundert Kiloelektronenvolt betragen kann. Eine Quadrupollinse bündelt den Ionenstrahl erneut, woraufhin er über ein Ablenksystem über die Probe gerastert wird. Dabei ist das Rohr bis hin zum Substrathalter leicht geneigt, um neutrale Atome erneut herauszufiltern. Auf die Probe treffende Ionen verlieren ihre Energie durch statistisch verteilte Stoßprozesse an den Substratatomen. Die entstehende Ausgleichsladung auf der Probe wird durch einen Ladungsintegrator gemessen. Dadurch kann die Implantationsdosis bestimmt und der Prozess nach einer gewünschten Dosis gestoppt werden. [16, 19, 34]

Die Eindringtiefe ist abhängig von einigen Faktoren wie Beschleunigungsspannung, Masse der Dotierstoffionen sowie Target-Atome, Ladung der Dotierstoffionen und Dichte des Targets. Bei hohen Implantationsdosen kann die entstehende Dotierung durch eine Gaußverteilung be-

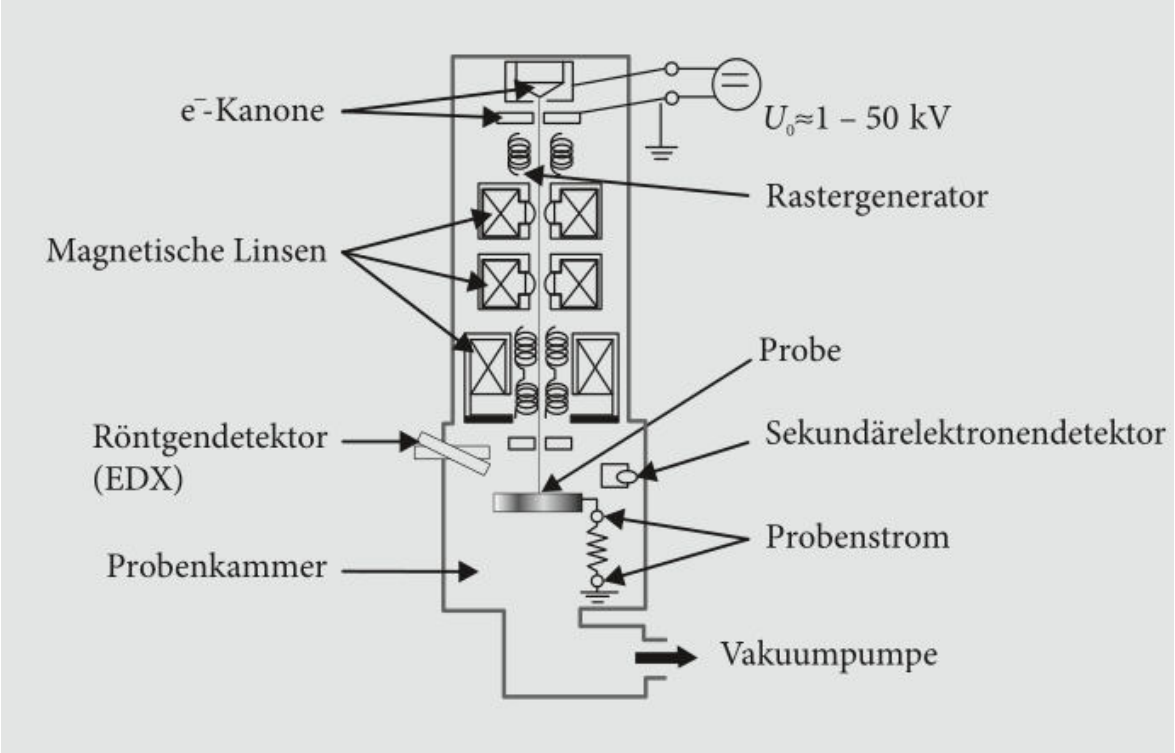


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. [19]

schrieben werden. Anders als bei der Dotierung durch Diffusion ist die höchste Implantationsdosis allerdings nicht an der Oberfläche sondern $10\,\mathrm{nm}$ bis $100\,\mathrm{nm}$ tiefer. Daher sind durch dieses Verfahren keine oberflächennahen oder flachen Dotierprofile realisierbar. [16, 19, 34]

2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht Untersuchungen von kleinsten Strukturen mit hoher Auflösung, hoher Tiefenschärfe und gutem Materialkontrast. Aufgrund der kleineren Wellenlängen von Elektronen können im Gegensatz zu Lichtmikroskopen Strukturen auf der Nanometerskala aufgelöst werden. [35, 36]

Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Durch die thermoionische Emission einer beheizten Säule[3] werden Elektronen frei, welche dann mit einer einstellbaren Beschleunigungsspannung von einigen Kilovolt beschleunigt werden. Die beschleunigten Elektronen müssen danach durch magnetische Linsen und einer Aperturblende zu einem wenige Nanometer dünnen Strahl gebündelt werden. Dieser wird dann über die zu untersuchende Probe gerastert. Um ein Streuen des Strahls an Gasmolekülen zu verhindern, herrscht im Gerät ein Hochvakuum. [19, 35, 36]

[3] der sogenannten *gun*

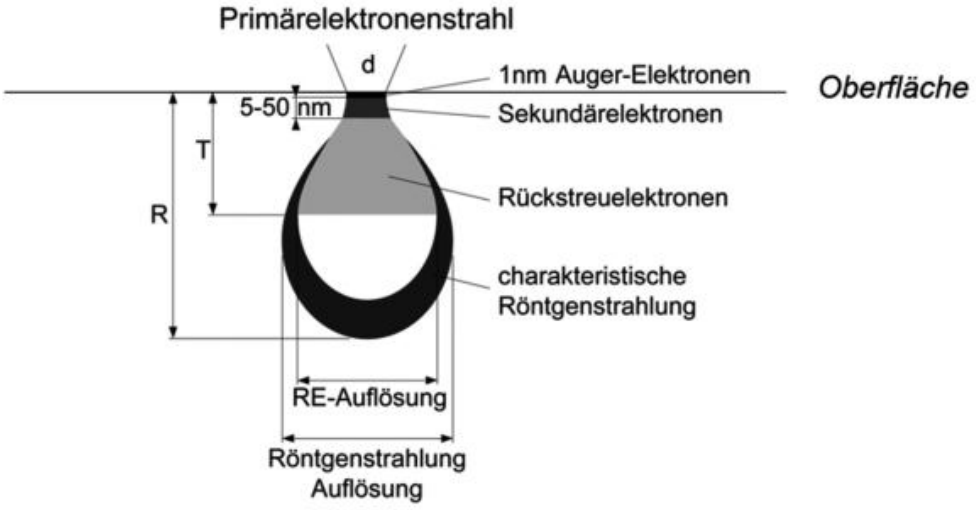


Abbildung 2.11: Entstehung der Elektronenspezies beim Eindringen des Elektronenstrahls beim REM. (Frei nach [35])

Die auf der Oberfläche der Probe auftreffenden Elektronen den Strahl, die Primärelektronen genannt werden, lösen durch inelastische Stöße mit den Atomkernen- und Hüllen der Probe weitere Elektronen heraus, wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist. Diese Elektronen werden Sekundärelektronen (SE) genannt. Sie besitzen eine niedrige Energie und kommen aus den Oberflächenbereichen des untersuchten Materials, wodurch sie gut die Oberflächenbeschaffenheit abbilden können. Aus Vertiefungen beispielsweise können weniger SE zum Detektor gelangen, als aus Erhöhungen. Dadurch entsteht ein Intensitätsunterschied am Detektor, der sich am Rand der Kammer befindet. [19, 35, 36]

Neben Sekundärelektronen entstehen auch zurückgestreute Elektronen (*Englisch*: backscattered electrons, BSE). Sie besitzen eine höhere Energie als SE und kommen aus tieferen Bereichen der Probe. Die Rückstreuungsintensität ist dabei stark von der Ordnungszahl abhängig, wodurch sie einen guten Materialkontrast aufweisen. Für eine korrekte Bilddarstellung ist der Arbeitsabstand wichtig, der den Abstand der Probe zum BSE-Detektor beschreibt, welcher sich an der gun befindet. Ist dieser zu klein, gelangen zu viele Elektronen durch die Öffnung für den Elektronenstrahl. Ist dieser zu groß, fliegen zu viele Elektronen am Detektor vorbei, da bereits kleine Austrittswinkel der BSE große Ablenkungen auf der Höhe des Detektors bedeuten. [19, 35, 36]

Die Eindringtiefe der Primärelektronen und somit auch die Tiefe der Probe, über die die detektierten Elektronen Informationen liefern, hängt maßgeblich von der Dichte des Materials der Probe sowie der Beschleunigungsspannung ab. Zu hohe Beschleunigungsspannungen sorgen so dafür, dass durch dünne Schichten auf der Probe durchgeschaut wird. [36]

Proben, die nicht leitfähig sind, erfahren Aufladungseffekte, da die Primärelektronen nicht abgeleitet werden können. Nach einiger Zeit kann es so zu elektrostatischen Ablenkungen des Elektronenstrahls kommen, was die Auflösung verringert und entstehende Bilder unscharf wirken lässt. Abhilfe bringt eine Senkung der Beschleunigungsspannung. Alternativ kann auch eine leitfähige Schicht auf die Probe deponiert werden. [19, 35, 36]

2.7.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Wie in Abbildung 2.11 zu sehen, wird durch den Elektronenstrahl auch eine charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Diese entsteht durch hochenergetische Elektronen, welche weitere Elektronen in den Schalen der Atome anregen. Elektronen aus den darüberliegenden Schalen fallen zu diesem Energieniveau zurück, wobei Photonen mit der Differenz der Energieniveaus emittiert werden. Diese Photonen kann ein weitere Detektor in der Kammer detektieren und in elektrische Signale umwandeln. [19, 36, 37]

Die emittierte Röntgenstrahlung ist dabei für jedes Element anders, sodass sie genau zugeordnet werden kann. Man nennt dieses Verfahren Energiedispersive Röntgenspektroskopie (kurz EDX). Moderne EDX-Detektoren können dabei gleichzeitig alle Elemente von Beryllium[4] bis hin zu Uran detektieren und quantifizieren. [35, 36]

Neben der qualitativen Bestimmung von Elementen — also welche Elemente sich in der Probe befinden — kann durch die Intensität der detektierten Röntgenstrahlung auch eine quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Schichten getätigt werden. Sowohl qualitative als auch quantitative Untersuchungen sind durch die Rasterung des Elektronenstrahls ortsaufgelöst möglich. Diese sind in sogenannten Schichtbildern dargestellt. Das ist insbesondere für die Detektierung und Untersuchung statistisch verteilter Elemente innerhalb der Probe vorteilhaft, wie es bei einer Dotierung (siehe Abschnitt 2.6) vorliegt. [35, 36, 37]

2.8 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (*Englisch:* atomic force microscopy (AFM)) ist ein Messverfahren zur Untersuchung der Topologie verschiedener Materialien. Es ermöglicht zum Beispiel die Messung von Oberflächenrauheiten. Das Verfahren kommt ohne größeren Messaufbau aus und kann unter diversen Messbedingungen eingesetzt werden. Selbst ohne Vakuum erreicht können Auflösungen im Atombereich erreicht werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass es auch für isolierende Materialien eingesetzt werden kann. [19, 35, 38, 39]

[4] Elemente unterhalb von Beryllium (Wasserstoff, Helium und Lithium) können nicht detektiert werden, da sie zu wenige Elektronen besitzen, um charakteristische Röntgenstrahlung zu erzeugen. [36]

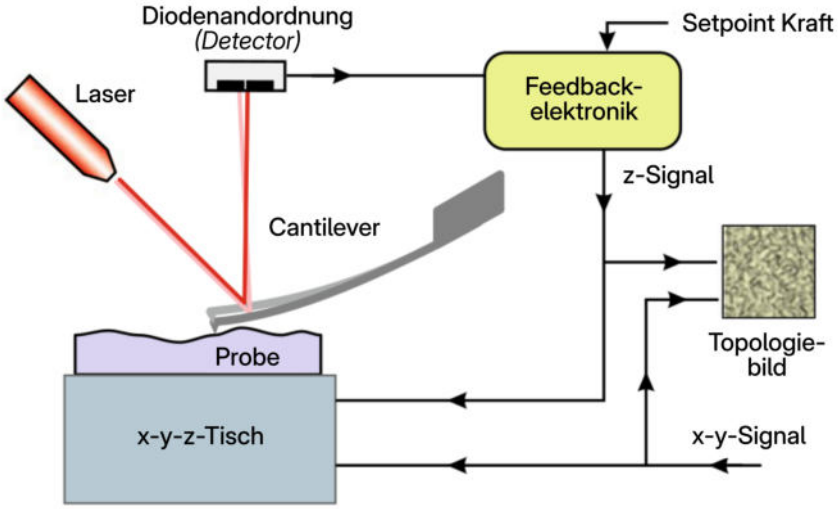


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau eines AFMs mit Regelkreis. (Übersetzt von [39])

Eine schematische Zeichnung des Aufbaus eines AFMs ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Die Topologie der Probe wird über die Federkraft eines sogenannten Cantilevers gemessen, einem Metallstreifen mit einer feinen Spitze. Ein Laser wird auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert, welcher diesen reflektiert und so auf eine Anordnung von Fotodioden trifft. Beim Rastern über die Probe erfährt dieser Cantilever durch die vorhin genannte Kraft eine Auslenkung, die für eine Änderung des Strahlengangs des Lasers sorgt. Somit trifft dieser an einer leicht verschobenen Stelle auf die Anordnung von Fotodioden. Diese Verschiebung kann gemessen werden und in einen Höhenunterschied umgerechnet werden. [19, 35, 38, 39]

Abhängig vom Abstand zwischen Cantilever und Probe existieren drei verschiedene Bereiche, in denen unterschiedliche Wechselwirkungen herrschen. Diese sind in Abbildung 2.13 zu sehen. Bei sehr großen Abständen ist die wechselwirkende Kraft vernachlässigbar klein. Bei kleiner werdenden Distanzen wirkt eine anziehende Kraft zwischen Probe und Cantilever. Bei noch kleiner werdenden Distanzen liegen jedoch stark abstoßende Kräfte vor. [35, 38]

Da die gemessene Kraft in Abhängigkeit zur Distanz keine monotone Funktion ist — eine gemessene Kraft somit daher mit zwei möglichen Distanzen zugeordnet werden kann — muss darauf geachtet werden, dass immer nur in einem Regime gearbeitet wird. [39]

In dieser Arbeit wird daher im sogenannten Contact Mode gearbeitet. Dabei ist der Cantilever im direkten Kontakt mit den Atomen der Probe, wodurch eine stark abstoßende Kraft zwischen beiden wirkt. Dieser Modus hat den Vorteil, dass er die schnellste Methode zur Messung der Topologie ist. [19, 35, 38]

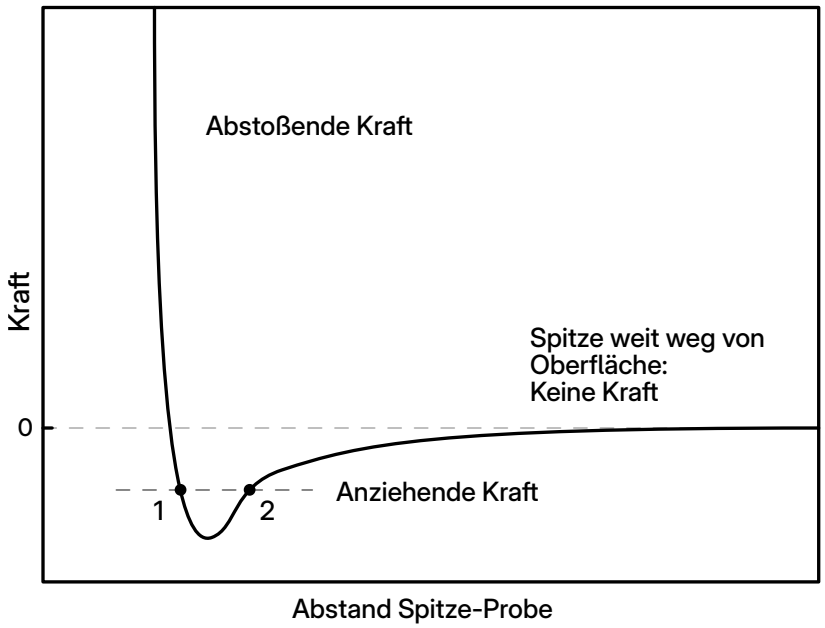


Abbildung 2.13: Qualitativer Verlauf der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kraft beim AFM in Abhängigkeit des Abstands. (Übersetzt von [39])

Die Spitze des Cantilevers ist idealerweise unendlich dünn. Üblicherweise besitzt diese herstellungsbedingt jedoch eine Geometrie wieder. Durch die Interaktion dieser Geometrie mit den Strukturen der Probe können Artefakte entstehen. Daher können insbesondere steile Kanten nicht richtig aufgelöst werden. Weitere Artefakte sind zum Beispiel durch „feedback overshoot“und elektrisches Rauschen möglich. Diese Verzerren ebenfalls die Messergebnisse und somit die errechnete Topologie. [39]

2.8.1 Conductive AFM

Eine Erweiterung des Verfahrens ist conductive AFM. Es ermöglicht eine gleichzeitige Untersuchung von Topografie und Leitfähigkeit. Dafür wird über die Spitze eine Spannung angelegt während die Probe auf Nullpotential gehalten wird. Ein Messverstärker wandelt den fließenden Strom in ein Spannungssignal um, welches dann vom Messrechner interpretiert werden kann. Dadurch, dass die Probe das Nullpotential besitzt, wird zudem sichergestellt, dass der Strom möglichst senkrecht fließt und die Leitfähigkeit akkurat aufgelöst wird. [38]

2.9 Memristor

Der Memristor wird neben dem Widerstand, dem Kondensator und der Spule als das vierte passive Bauelement angesehen. Es wurde aus Symmetrieüberlegungen heraus postuliert, da es noch kein Bauteil gab, welches die Ladung q und den magnetischen Fluss ϕ miteinander verband. Zunächst wurde der Memristor rein mathematisch definiert: Alle Bauelemente, die

Gleichung 2.1 erfüllen, sind Memristoren, wobei M die sogenannte Memristanz darstellt. [11, 40, 41]

$$\mathrm{d}\phi = M\mathrm{d}q \tag{2.1}$$

Die Gleichung zeigt, dass der Zustand des Bauteils abhängig von dem Strom ist, der das Bauteil zuvor durchflossen hat. Somit wirken Memristoren als Stromintegratoren, die sich den elektrischen Zustand nach wegfallen der angelegten Spannung „merken“ können. [11, 40]

Mittlerweile wird eine weiter gefasste Definition akzeptiert, um Bauteile als Memristoren zu klassifizieren. Zentrales Kriterium zur Klassifizierung ist dabei eine „eingeklemmte“ Hysteresekurve im CV-Bild (siehe Abbildung 2.15 in Unterabschnitt 2.9.2). Zudem sollte die Fläche der entstehenden Keulen mit zunehmender Frequenz der angelegten Spannung schrumpfen und bei einer gegen unendlich gehenden Frequenz verschwinden, sodass nur noch eine durch den Ursprung laufende Gerade übrig bleibt. [12, 40, 42]

Dazu gehören auch Bauteile mit resistivem Schaltverhalten, welche ihren Widerstand abhängig vom durchflossenen Strom ändern und beibehalten können. Sie besitzen typischerweise einen on- und off-Zustand, die auch LRS und HRS genannt werden. Durch Anlegen einer Set- bzw. Resetspannung, kann zwischen diesen hin- und hergeschaltet werden. Man unterscheidet abhängig vom Vorzeichen dieser beiden Spannungen zwischen bipolarem und unipolarem Schaltverhalten. Während bei unipolaren resistiven Bauelementen Set- und Resetspannungen das gleiche Vorzeichen besitzen, sind diese bei bipolaren unterschiedlich. [11, 15, 42, 43]

2.9.1 Valenzwechselmechanismus (VCM)

Resistive Bauelemente bestehen meistens aus einem Metall-Isolator-Metall (MIM)-Schichtstapel. Die Wahl der Metallelektroden sowie der ausgewählte Isolator entscheidet dabei über das Schaltverhalten. [11, 15, 43, 44, 45]

Es wird bei Memristoren grob zwischen ECM- und VCM-Schaltverhalten unterschieden. Diese bezeichen den Hauptmechanismus, der im Bauteil stattfindet und den Widerstand verändert. Dabei finden immer beide Mechanismen statt, diese sind jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Da in dieser Arbeit allerdings nur Bauteile mit VCM-Verhalten hergestellt werden, wird weiter auf diese eingegangen. [11, 12, 15, 43, 46]

Bei VCM-Memristoren handelt es sich um Filamenttypen, bei denen der Widerstandsunterschied durch das Bilden und Reißen eines Filaments im Isolator entsteht. Dieses Filament

besteht dabei aus Sauerstoffleerstellen, also Punktdefekten in der chemischen Zusammensetzung des Oxids. [11, 12, 14]

Jeder Festkörper weist unter endlichen Temperaturen Defekte auf. Ein häufiger Fehler ist dabei der Punktdefekt, bei dem sich in diesem Beispiel Sauerstoff nicht auf dem vorgesehenen Gitterplatz sondern auf einem Zwischengitterplatz befindet. Das wird auch als Ausbau von Sauerstoff aus dem Gitter bezeichnet. Damit liegt das Oxid lokal in einem unterstöchiometrischen Zustand vor. [10]

Der Ausbau ist reversibel. Sauerstoff kann also vom Zwischengitterplatz wieder auf den Gitterplatz eingebaut werden. Zwischen diesen beiden Reaktionen (Reduktion und Oxidation) herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Die dazugehörige Gleichgewichtsreaktion ist in Gleichung 2.2 zu sehen. [10, 11, 15]

$$\mathrm{O_O} \underset{\text{Oxidation}}{\overset{\text{Reduktion}}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} + {V_\mathrm{O}}^{\bullet\bullet} + 2\,\mathrm{e}^{'} \tag{2.2}$$

$\mathrm{O_O}$ notiert dabei ein Sauerstoffatom auf einem Sauerstoffgitterplatz und ${V_\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$ eine Sauerstoffleerstelle, die zweifach positiv geladen ist. Aus der Neutralitätsbedingung für den Festkörper, müssen als Ausgleichsladung zwei Elektronen frei werden. Diese können dann zur Leitfähigkeit beitragen können, da sie nicht an ein Atom gebunden sind. [10]

Wie bei Gleichgewichtsreaktionen üblich, kann die Konzentration an Pro- oder Edukten vergrößert werden, indem die Konzentration der Komponenten der jeweils anderen Seite der Gleichung erhöht wird. So kann die Konzentration an Leerstellen dadurch verringert werden, dass der Sauerstoffpartialdruck oder die Konzentration an freien Elektronen erhöht wird. Andersherum findet eine Verschiebung zu mehr Leerstellen hin statt, wenn der Sauerstoffpartialdruck oder die Konzentration an Elektronen sinkt. [10]

Dieser Mechanismus sorgt für das Entstehen und Reißen des Filaments und wird am Beispiel von $\mathrm{HfO_2}$ in Abbildung 2.14 links erläutert. Durch das Anlegen der Setspannung verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Sauerstoffleerstellen, wodurch gleichzeitig Sauerstoffmoleküle ausgebaut werden. Zurück bleiben die Metallkationen (hier Hf), die die leitfähige Phase bzw. das Filament darstellen und den elektrischen Strom leiten können. Das sorgt für den Widerstandswechsel von HRS zu LRS. Der Abschaltvorgang durch Anlegen der Resetspannung kehrt die Reaktion um und baut den Sauerstoff erneut auf die Gitterplätze ein. Dadurch reißt auch das Filament wieder und der Memristor wechselt vom LRS in den HRS. [11, 12, 13, 14, 15]

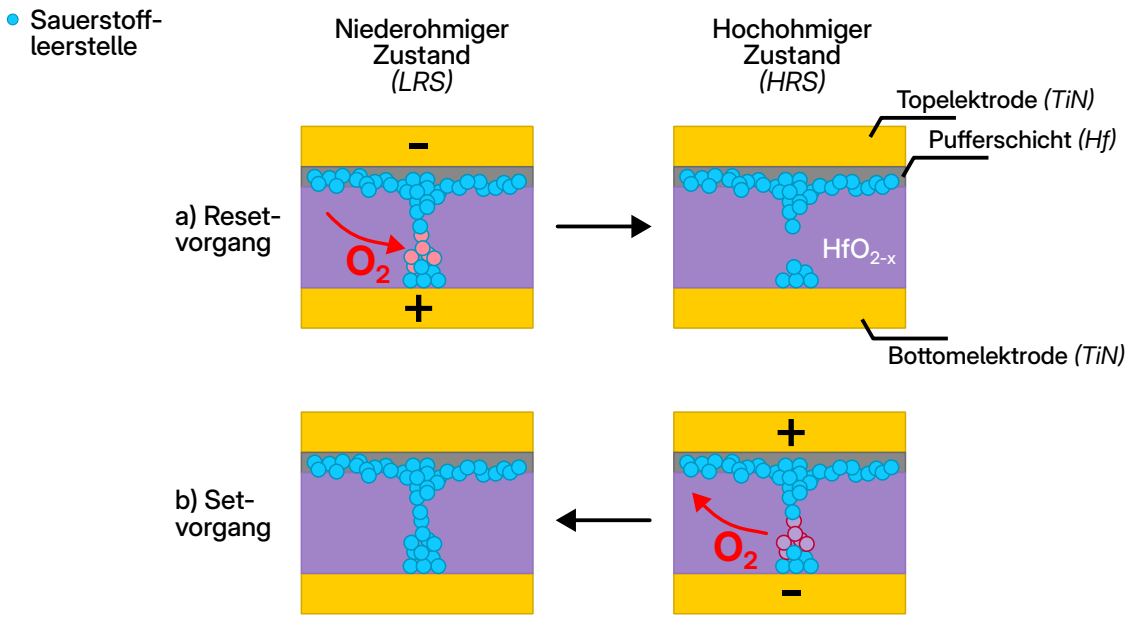


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung eines Memristors mit VCM-Schaltverhalten. (Frei nach [43])

Der freiwerdende Sauerstoff beim Setvorgang kann Bläschen bilden und ausdiffundieren. Um eine Schädigung der Topelektrode zu vermeiden, kann eine dünne Pufferschicht aus einem Metall eingebracht werden. Diese Schicht reagiert mit dem gebildeten Sauerstoff und verhindert ein Ausdiffundieren. Gleichzeitig dient es als Sauerstoffreservoir, welches Sauerstoffionen für die Oxidationsreaktion beim Resetvorgang bereitstellt. [11, 12, 13, 14, 15]

Leerstellen können schon bei der Herstellung entstehen, sind allerdings meistens entweder nicht in ausreichende Menge vorhanden oder so im Oxid verstreut, dass kein größerer Stromfluss durch den Isolator stattfinden kann. Dieser initialer hochohmiger Zustand (*Englisch*: initial high resistive state, IHRS) kann durch einen Formingprozess in den LRS überführt werden. Bei diesem wird eine höhere Spannung angelegt, als später für den Setvorgang benötigt wird. Durch die resultierenden Stoßionisationen im Oxid werden Leerstellen erzeugt und zudem ausgerichtet. [11, 12, 13, 14, 43, 44]

Die Schicht sorgt jedoch für eine höhere initiale Leerstellendichte, da bereits bei der Herstellung Reaktionen zwischen Pufferschicht und Oxid stattfinden. Je dicker dabei die Schicht, desto mehr Leerstellen entstehen bei der Fertigung. Während eine hohe Leerstellenkonzentration vorteilhaft für eine geringere Formingspannung und damit Beanspruchung des Oxids ist, sorgt diese auch für ein kleineres Widerstandsfenster des Memristors zwischen HRS und LRS. Zudem steigt durch die höhere Konzentration an metallischer Phase im Oxid auch der Leckstrom, weswegen zu dicke Pufferschichten vermieden werden sollten. [14]

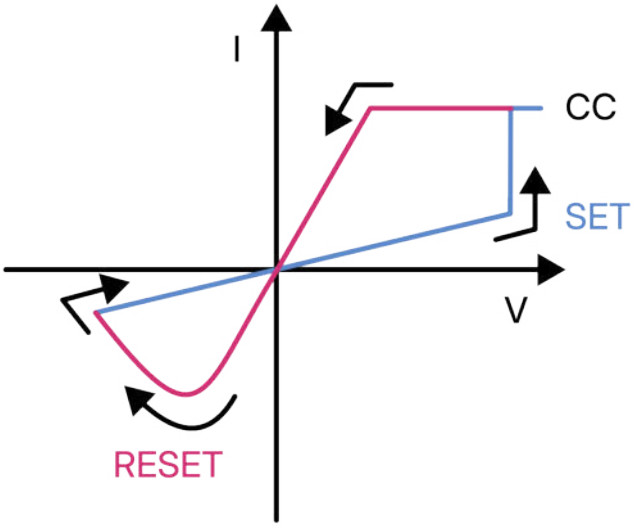


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der CV-Kurve eines bipolaren Memristors mit VCM-Schaltverhalten.

Die Bildung des Filaments ist ein stochastischer Prozess und findet von Zyklus zu Zyklus an einem anderen Ort statt. Deswegen unterliegen selbst Memristoren der gleicher Herstellungsreihe großen Streuungen. Durch das Einbringen von Partikeln kann jedoch eine lokale Felderhöhung entstehen, die die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Filaments an diesem Ort stark erhöht und eine höhere Reproduzierbarkeit erzeugt. [12, 45]

2.9.2 Zyklovoltammetrie

Da eine direkte Untersuchung des Filaments ohne eine Zerstörung des Bauteils schwer ist, muss die Bildung und das Reißen indirekt gemessen werden. Besonders geeignet ist dafür die Zyklovoltammetrie. Es handelt sich dabei um eine Methode zur Untersuchung chemischer Reaktionen in einem aktivem Medium, die durch Elektronentransport gesteuert werden können. [47, 48, 49, 50]

Zu diesen Reaktionen gehören auch die beim VCM-Schaltverhalten stattfindenden Redoxreaktionen, wie bereits in Unterabschnitt 2.9.1 erwähnt wurde. Im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich das System im energetisch günstigsten Zustand und verweilt dort. Durch das Anlegen einer Spannung an den Elektroden der Zellen kann dieses Gleichgewicht jedoch verschoben werden. [48, 49, 50]

Durch einen Spannungssweep, bei dem die Spannung mit einer festen Änderungsrate linear ansteigt und dann wieder absinkt, können dabei sowohl die Oxidationsreaktion als auch die Reduktionsreaktion angeregt werden. Diese äußern sich in auftretenden Stromspitzen, die im CV-Diagramm zu sehen sind. Ein Beispiel solch ein Diagramm ist in Abbildung 2.15 abgebildet. Nach den jeweiligen Spitzen sinkt der Strom wieder ab, da die meisten Reaktionspartner in un-

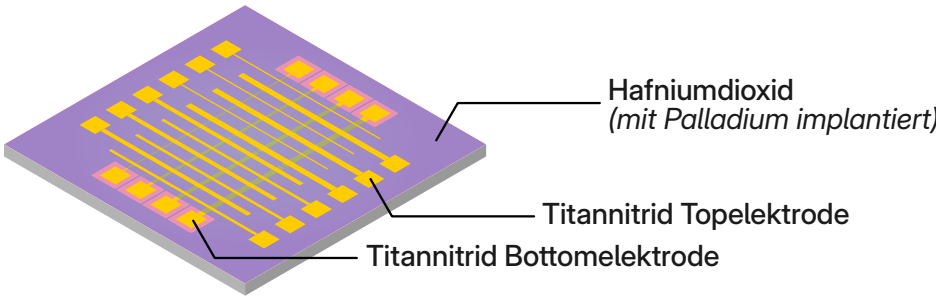


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des memristiven Gassensors mit Crossbargeometrie. Sowohl die Top- als auch die Bottomelektroden bestehen aus Titiannitrid und haben Breiten von $100\,\mu\mathrm{m}$, $200\,\mu\mathrm{m}$, $300\,\mu\mathrm{m}$ und $400\,\mu\mathrm{m}$. Dazwischen befindet sich eine Hafniumdioxidschicht, die teilweise mit Palladium dotiert wird. Nicht zu sehen ist die Pufferschicht an Hafnium unterhalb der Titannitrid Topelektrode.

mittelbarer Nähe zur Elektrode aufgebraucht und die Reaktionen rein durch Diffusion begrenzt sind. [48, 49]

Neben dem Elektronentransport, der zu den Redoxreaktionen beiträgt, wird noch ein Lade- und Entladestrom der Kapazität gemessen. Dieser lässt sich durch die Anordnung nicht verhindern und muss daher bei der Interpretation der Ergebnisse beachtet werden. [49]

2.9.3 Memristive Gassensorik

Herkömmliche Gassensoren sind häufig MOS-basiert. Während die Fertigung kostengünstig ist, besitzen diese einige Nachteile wie geringe Sensitivität gegenüber Wasserstoff oder Kreuzsensitivitäten. Auch Recoveryzeiten sind relativ hoch und ein Drift ist möglich, da Gasmoleküle permanent in die Struktur eingebaut werden können. Häufig ist ein Aufheizen des Sensors notwendig, um die Sensitivität zu erhöhen, was eine hohe Leistungsaufnahme bedeutet und die Lebenszeit reduziert. [4, 5, 6, 7, 8]

Sensoren, die auf resistivem Schalten basieren, sind vielversprechende Alternativen dazu. Sie besitzen eine geringe Leistungsaufnahme, da sie schon bei Raumtemperatur eine hohe Sensitivität besitzen. Ist der aktive Layer wie beispielsweise HfO_2 der Gasatmosphäre ausgesetzt, verschiebt sich das Gleichgewicht der Redoxreaktionen, sodass sich die Stöchiometrie des Oxids verändert. Die Absorption von Wasserstoff kann so als Änderung des Widerstands gemessen werden. [4, 6, 8, 43]

Die Sensitivität von herkömmlichen Wasserstoffsensoren kann durch Katalysatoren gesteigert werden. Geeignete Elemente sind dafür unter anderem Platin oder Palladium. Diese zeigen eine reversible Absorption von Wasserstoff. Palladiumatome in der aktiven Schicht von Mem-

ristoren können aber auch die Entstehungs- und benötigte Bewegungsenergie von Leerstellen senken und deren Konzentration somit steuern. [5, 7, 9, 12, 14]

In dieser Arbeit wird ein solcher memristiver Gassensor hergestellt und die aktive Schicht mit Palladium dotiert. Ein Modell dieses Sensors ist in Abbildung 2.16 zu sehen. Als Elektrodenmaterial für die Top- und Bottomelektrode wird Titannitrid (TiN) gewählt, da es eine hohe Leitfähigkeit aufweist und gleichzeitig chemisch inert ist. [51]

Hafniumdioxid (HfO_2) dient als aktive Schicht. Es weist attraktive elektrische Eigenschaften wie eine hohe Durchbruchfeldstärke sowie eine hohe thermodynamische Stabilität auf. Außerdem ist es CMOS-kompatibel. [14, 43]

Zwischen HfO_2 und Topelektrode wird eine Pufferschicht aus Hafnium (Hf) eingebracht, um eine Bildung von Sauerstoffblasen zu verhindern und ein Sauerstoffreservoir für die Oxidation des Hafniumdioxids bereitzustellen (siehe Unterabschnitt 2.9.1).

3 Durchführung und Auswertung

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche erläutert und die Ergebnisse der Messungen ausgewertet sowie eingeordnet.

3.1 Herstellung von Referenzproben (V1515)

Für die Untersuchung der Auswirkungen von Variationen im Herstellungsprozess wird zunächst ein Referenzprozess erstellt. Die Proben, die in diesem Referenzprozess hergestellt werden, sollen möglichst reproduzierbar sein und memristives Schaltverhalten aufweisen.

Für die Top- und Bottomelektroden wird Titannitrid genutzt. Da jedoch kein Prozess zur Abscheidung von Titannitrid vorhanden ist, muss dieser zunächst eingefahren werden.

3.1.1 Einfahren eines reaktiven Titannitrid-Sputterprozesses

Dabei handelt es sich anlagenbedingt um einen reaktiven Sputterprozess mit Stickstoff. Um die gewünschte thermische sowie chemische Stabilität zu erhalten, ist die richtige Stöchiometrie notwendig, die bei idealem Titannitrid (TiN) bei 1:1 [51] liegt. Dickere Schichten von TiN besitzen dabei eine charakteristische goldene Farbe, die als Indiz für die richtige Stöchiometrie herangezogen werden kann. Für eine notwendige Reproduzierbarkeit und um auch innerhalb der Schicht keine Abweichungen in der Stöchiometrie zu erhalten, wird eine Regelung der Gaszufuhr mittels Plasmaemissionsmonitoring (*Englisch*: plasma emission monitoring, PEM) eingesetzt.

Für diese müssen ein Peak im Emissionsspektrum des Plasmas zum Zählen sowie ein Sollwert festgelegt werden. Zeitgleich zu dieser Arbeit läuft eine weitere Abschlussarbeit, die sich intensiver mit dem Einfahren eines reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von stöchiometrischem Titannitrid beschäftigt. Diese trägt den Namen *Reaktives Sputtern von Nitrid-Dünnschichten mittels in-situ Regelung über einen Plasma-Emissions-Monitor* [52]. Zum Zeitpunkt der Durchführung dieses Versuchs sind jedoch noch keine finalen Ergebnisse veröffentlicht. Daher sind nur Richtwerte für Peaks bekannt, die genutzt werden können. Besonders gut geeignet ist dabei der Bereich im Emissionsspektrum um $364\,\mathrm{nm}$. Dieser Peak reagiert auf die Zufuhr von Stickstoffgas während des Prozesses und wird kleiner, je mehr Stickstoff eingelassen wird.

Ausgehend von diesen Ausgangsparametern wird zunächst der Bereich des gewählten Peaks eingeschränkt, da dieser an den Rändern kaum auf den eingelassenen Stickstoff reagiert.

Parameter	Ausgangswert
Untere Wellenlänge geregelter Peak	$362{,}4\,\mathrm{nm}$
Obere Wellenlänge geregelter Peak	$367\,\mathrm{nm}$
Istwert Zählwert ohne N_2	$1200\,\mathrm{cts}$
Regelungsparameter P-Glied	0,2
Regelungsparameter I-Glied	0,5
Regelungsparameter D-Glied	0,7

Tabelle 3.1: Ausgangsparameter des PEMs für den reaktiven Titannitrid Sputterprozess

Parameter	Wert
DC-Leistung *von Ardenne*	$180\,\mathrm{W}$
Ar Gasfluss	$50\,\mathrm{sccm}$
Vordruck	$\geq 9{,}6 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$
Tellerrotation	5
Blende	Korrekturblende

Tabelle 3.2: Ausgangsparameter für den reaktiven Titannitrid Sputterprozess

Dadurch wird eine schnellere und genauere Regelung realisiert. Die veränderten Parameter sind in Tabelle 3.1 zu sehen.

Mit dem neu definierten Peak werden dann drei Proben bei $800\,\mathrm{cts}$, $900\,\mathrm{cts}$ und $1000\,\mathrm{cts}$ hergestellt. Dafür wird die dem Lehrstuhl zur Verfügung stehende *von Ardenne LS500* Sputteranlage genutzt. Die Schichtdicke wird mit dem Ellipsometer sowie die Stöchiometrie mit dem EDX bestimmt. Für die Untersuchung im EDX werden hier einheitlich ein 32000x Zoom sowie eine $6\,\mathrm{kV}$ Beschleunigungsspannung genutzt, soweit es nicht anders angegeben wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.3 zu sehen.

Zur Herstellung werden die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Parameter genutzt, die ebenfalls aus der zuvor genannten Bachelorarbeit bekannt sind [52]. Vor jedem Prozess wird das Target $15\,\mathrm{min}$ mit einem Targetclean bei der selben Leistung und dem selben Gasfluss gereinigt, um eine eventuelle Vergiftung des Targets zu beseitigen und somit gleiche Ausgangssituationen für alle Prozesse zu schaffen.

Die Regelparameter des PID-Reglers (siehe Tabelle 3.1) werden so eingestellt, dass eine schnelle, aber stabile Regelung stattfindet. Bei der Probe, die auf $1000\,\mathrm{cts}$ geregelt wird, wird $15\,\mathrm{min}$ lang deponiert, während bei den anderen beiden Proben jeweils für $30\,\mathrm{min}$ gesputtert wird.

Counts	Prozesszeit	Stöchiometrie	Schichtdicke	Farbe
800 cts	30 min	~33,67:1*	~45,67 nm	orange-braun
900 cts	30 min	*nicht bestimmt*	~47,50 nm	orange-braun
1000 cts	15 min	*nicht bestimmt*	~27,06 nm	gold-gelb

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Charakterisierung der mit 800 cts, 900 cts und 1000 cts hergestellten TiN Proben. *Die Stöchiometrie kann nicht eindeutig bestimmt werden, da eine oder beide Elemente im EDX unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegen. Die Schichtdicken wurden ellipsometrisch bestimmt.

Counts	Prozesszeit	Stöchiometrie	Schichtdicke	Farbe
900 cts	40 min	~5,75:1*	~63,50 nm	dunkles orange-braun
900 cts	90 min	~2,13:1	~98,04 nm	dunkles orange-braun

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Charakterisierung der hergestellten TiN Proben bei 900 cts. *Die Stöchiometrie kann nicht eindeutig bestimmt werden, da eine oder beide Elemente im EDX unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegen. Die Schichtdicken wurden ellipsometrisch bestimmt. Bei den Stöchiometriedaten handelt es sich um nachträglich bestimmte Daten.

Das liegt daran, dass bereits die ellipsometrische Messung der 1000 cts Probe eine Schichtdicke von ca. 27,06 nm liefert (siehe Tabelle 3.3). Diese Dicke ist nicht ausreichend für aussagekräftige EDX-Messungen und somit für eine zuverlässige Stöchiometriebestimmung.

Auch die Schichtdicken der Proben, auf die 30 min lang gesputtert wurde, sind nicht ausreichend dick genug, um die Stöchiometrie eindeutig zu bestimmen. Die Beschleunigungsspannung von 6 kV, die zur Anregung der strahlenden Übergänge von Titan bei höheren Energien notwendig ist, sorgt gleichzeitig für ein tieferes Eindringen der Elektronen in die Proben. Dadurch werden größtenteils die Elemente Silizium und Sauerstoff detektiert, da hauptsächlich nur das Siliziumdioxid unter der Titannitridschicht angeregt wird.

Für eine akkurate Stöchiometriebestimmung bei 6 kV sind dickere Schichten notwendig. Daher werden weitere Proben bei längeren Prozessdauern, aber gleichen Prozessparametern beschichtet; einmal bei 40 min und einmal bei 90 min. Die Schichtdicken sowie Stöchiometrien werden wieder wie zuvor bestimmt und sind in Tabelle 3.4 zu sehen.

Nach 40 min Deposition wird eine Schichtdicke von ~63,50 nm gemessen, nach 90 nm eine Dicke von ~98,04 nm. Eine Untersuchung der Schichtzusammensetzung zeigt eine Stöchiometrie von ca. 5,75:1 und 2,13:1 respektive, wobei bei der Stöchiometrie der 40 min lang deponierten Schicht aufgrund der geringen Schichtdicke nicht genau bestimmt werden kann, da sowohl Titan als auch Stickstoff unterhalb der Quantifizierungsgrenze des EDX liegen.

Die in Tabelle 3.4 angegebenen Stöchiometriedaten wurden nachträglich neu bestimmt. Dabei wird eine höhere Kanalauflösung des EDXs genutzt, was zu einem genaueren Ergebnis führt. Die ursprünglich gemessene Stöchiometrie bei geringerer Kanalauflösung beträgt ~0,58:1, was auf eine zu hohe Stickstoffkonzentration hindeutet. Zum Zeitpunkt der Durchführung wurde noch mit den ursprünglichen Stöchiometriedaten gearbeitet.

Um die Stickstoffkonzentration geringer zu halten und somit stöchiometrisches TiN zu erhalten, wird der Zählwert von $1000\,\mathrm{cts}$ im weiteren Verlauf genutzt, da dies eine Reduzierung des eingelassenen Stickstoffs während des Prozesses bedeutet und auch die Farbe der Probe bei $1000\,\mathrm{cts}$ der von stöchiometrischem TiN ähnelt (siehe Tabelle 3.3). Diese grobe Schätzung wird als Startwert zur Herstellung der Referenzproben als ausreichend angesehen.

Insgesamt ist bei den Prozessen auffällig, dass die Ausgangsspannung für den Massenflusscontroller bei der Regelung maximal $0{,}3\,\mathrm{V}$ beträgt, was einem Fluss von etwa $1{,}5\,\mathrm{sccm}$ entspricht. Obwohl eine Abweichung des geregelten Massenflusses in diesen kleinen Spannungsbereichen sehr wahrscheinlich ist, scheint eine genaue Regelung dennoch möglich zu sein, da eine Titannitridschicht mit gewünschter Stöchiometrie reproduzierbar deponierbar ist.

3.1.2 Herstellung der Referenzproben (V1515 v1)

Mit dem in Unterabschnitt 3.1.1 ausgewählten Prozess werden im weiteren Verlauf die Referenzproben hergestellt. Für die Strukturierung der Top- und Bottomelektroden sowie die Herstellung der Kontaktfenster der Crossbarstruktur wird ein Liftoffprozess gewählt (siehe Abschnitt 2.4), da dieser auch in der Literatur genutzt wird und später eine einfachere Diffusion von Gasmolekülen durch die rauen Kanten verspricht [7]. Zudem standen zu Beginn dieser Arbeit keine Anlagen bereit, die ein Trockenätzen ermöglicht hätten. Da eine Modellierung des Schichtstapels bei der Ellipsometrie einfacher ist, wenn alle außer der letzten Schicht bekannt sind, wird nach jeder Schichtabscheidung das Modell erweitert und gefittet. Der Laufzettel für diesen Versuch ist in Abschnitt C.1 zu sehen.

Ausgangspunkt ist thermisch oxidiertes Siliziumsubstrat mit einer Oxidschichtdicke von etwa $200\,\mathrm{nm}$. Dieses wird zunächst in quadratische Bruchstücke mit einer Seitenlänge von $20\,\mathrm{mm}$ gesägt und nach der Vereinzelung mittels Reinigung A gereinigt, um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen.

Nach der ellipsometrischen Vermessung werden die Proben bei $150\,^{\circ}\mathrm{C}$ im Ofen ausgeheizt, um Feuchtigkeit auf der Probenoberfläche zu reduzieren. Danach wird HMDS in einer HMDS-Kammer aufgebracht, um die Lackhaftung weiter zu verbessern. Auf die behandelten Bruchstücke wird der Negativfotolack *AR-N 7520.11* aufgebracht und strukturiert. Der Einsatz dieses Lacks für den Liftoffprozess der Bottomelektrode im Vergleich zum Lack für die Topelektrode

soll die Entstehung vertikal entstehender TiN-Fragmente (*metal fences*, siehe Abschnitt 2.4) verhindern, da diese eventuell zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden führen können. Es wird erwartet, dass eine steilere Lackkante entsteht, an der kein TiN abgeschieden wird.

Danach werden ganzflächig $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid abgeschieden, (siehe Unterabschnitt 3.1.1) welches als Bottomelektrode für die Memristoren fungiert. Die Dicke dieser Schicht wird ebenfalls mit dem Ellipsometer bestimmt. Anschließend wird der darunterliegende Lack durch einen Liftoff gelöst, sodass nur noch die Strukturen der Bottomelektroden stehen bleiben. Als Lackentferner wird der Remover *AZ 300-76* genutzt; danach folgt eine Reinigung mit IPA und Wasser. Hier fällt direkt auf, dass sich der Lack nur im Ultraschallbad zu lösen scheint, was für eine Ablagerung von Partikeln auf der Oberfläche sorgt. Der Großteil wird zwar durch eine anschließende Reinigung C (Aceton und IPA) entfernt, jedoch bleibt ein Rest an Verunreinigungen zurück. Die Konsequenzen dieser werden später diskutiert.

Um die Bottomelektroden später kontaktieren zu können, müssen Kontaktfenster erzeugt werden, die die Kontaktpads der Elektroden freilegen. Dies wird ebenfalls mit einem Liftoff realisiert. Der dem Liftoff vorangehende Lithografieschritt sowie der Liftoffschritt selbst sind daher identisch. Statt TiN zu deponieren, wird jedoch Hafniumdioxid durch einen reaktiven Sputterprozess abgeschieden. Dafür ist aus der Bachelorarbeit mit dem Titel „Memristives Schalten in reaktiv gesputtertem Hafniumoxid“ bereits ein Prozess bekannt, der hier ebenfalls eingesetzt wird. Die Zieldicke beträgt $30\,\mathrm{nm}$. Es wird mit Tellerrotation (Rot 5) und Korrekturblende bei $300\,\mathrm{W}$ $17\,\mathrm{min}$ deponiert. Dabei wird ein Gasfluss von $60\,\mathrm{sccm}$ Argon und $5\,\mathrm{sccm}$ Sauerstoff eingelassen. Die Prozesszeit beträgt $17\,\mathrm{min}$ und die Schicht wird nach dem Prozess ebenfalls mit dem Ellipsometer untersucht.

Als letztes werden die Topelektroden hergestellt. Diese bestehen aus $30\,\mathrm{nm}$ Hafnium (Hf) und $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid. Für die TiN-Schicht wird der gleiche Prozess wie für die Bottomelektrode genutzt. Der Hf-Prozessschritt findet bei $150\,\mathrm{W}$ und $25\,\mathrm{sccm}$ Argongasfluss statt und läuft $12\,\mathrm{min}$. Es werden wieder Korrekturblende und Tellerrotation eingesetzt. Auch hier wird ein Liftoffprozess genutzt, der diesmal jedoch beide abgeschiedenen Schichten lösen soll. Anschließend werden die Proben wieder mit IPA und DI-Wasser gereinigt.

3.1.3 Analyse der Proben

Für eine einheitliche Angabe der Polarität von Spannung und Strom wird die Bottomelektrode jeder Zelle immer mit $0\,\mathrm{V}$ und somit als *COMMON* und die Topelektrode jeweils immer mit der angelegten Spannung versehen. Somit wird ein Stromfluss von Top- zu Bottomelektrode immer positiv und ein umgekehrter Stromfluss negativ gezählt.

Parameter	Einstellung
Sweep	Double
Schrittweite	$50\,\mathrm{mV}$
Strombegrenzung	$5\,\mathrm{mA}$
Integrationszeit	Medium

Tabelle 3.5: Messeinstellungen für das *Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer*

Zur elektrischen Messung der Zellen werden der zur Verfügung stehende *Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer* und die *Everbeing BD-6 Probestation* eingesetzt. Das Sourcemeter legt dabei eine Spannung an die Elektroden an und misst die dadurch entstehende Stromstärke. Um ein Umschalten der Strommessbereiche zu verhindern, wird ein fester Strombereich von $10\,\mathrm{mA}$ eingestellt. Die genutzten Einstellungen am Sourcemeter sind in Tabelle 3.5 zu sehen und werden im weiteren Verlauf beibehalten, wenn keine anderen Angaben gemacht werden.

Zur Analyse der Proben sollen die VCM-Zellen einen Formingprozess unterlaufen, damit diese anschließend geschaltet werden können. Da die Formingspannung der Proben unbekannt ist, wird ein Spannungssweep durchgeführt, bei dem die Spannung solange erhöht wird, bis das Bauteil vom inital hochohmigen Zustand (*Englisch:* initial high resistive state, IHRS) in den niederohmigen Zustand (*Englisch:* low resistive state, LRS) wechselt. Um eine Zerstörung der Proben zu vermeiden, wird dabei erst in kleinen Spannungsbereichen von $-2\,\mathrm{V}$ bis $2\,\mathrm{V}$ nach einem Formingprozess gesucht und dann langsam die Spannungsgrenze erhöht, bis das Bauteil schaltet.

Eine ausgewählte Probe ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Zelle zeigt ein memristives Schaltverhalten, was ebenfalls am Widerstandsfenster in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Es fällt auf, dass die Zelle bereits ohne Formingprozess schaltbar ist. Die Setspannung beträgt ca. $9{,}75\,\mathrm{V}$ während die Resetspannung bei ca. $-11{,}4\,\mathrm{V}$ liegt. Beim Referenzspannungswert ($-1\,\mathrm{V}$) beträgt das Widerstandsfenster in diesem Durchlauf etwa $750\,\Omega$. Das Schaltverhalten ist dabei nicht reproduzierbar. So schwankt das Widerstandsfenster beim Referenzspannungswert von etwa $225\,\Omega$ bis $1200\,\Omega$. Diese Schwankungen können nicht eindeutig einem zunehmenden Verschleiß zugeordnet werden.

Eine mögliche Erklärung ist der Einfluss von Verunreinigungen, die durch den Liftoffprozess hervorgerufen werden. Durch das Ultraschallbad entstehen Partikel, die sich auf die Probenoberfläche absetzen und die effektive Schichtdicke des Hafniumdioxids verringert. Das deckt sich ebenfalls mit Beobachtungen aus der Literatur, die zeigen, dass Memristoren mit dünner Oxidschicht keinen Formingprozess benötigen [53, 54, 55]. Eine weitere Erklärung kann

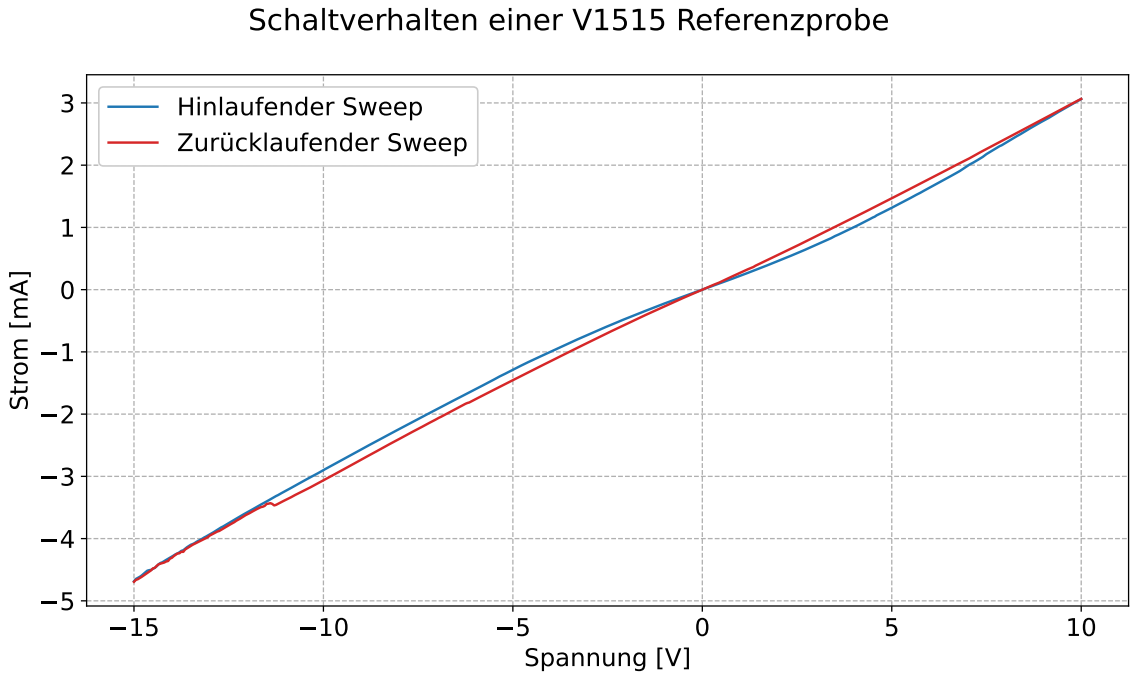


Abbildung 3.1: Schaltkurve eines ausgewählten Memristors. Die Breite der Bottomelektrode beträgt $200\,\mu\mathrm{m}$, die der Topelektrode $300\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird von $-10\,\mathrm{V}$ auf $10\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-10\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $50\,\mathrm{mV}$ und die Integrationszeit ist auf „Medium“ gestellt.

die Messmethodik sein. Da der Sweep bereits bei negativen Spannungen startet, anstatt von $0\,\mathrm{V}$ zu beginnen, kann ein möglicherweise stattfindener Formingprozess verschleiert werden. Diese potentielle Fehlerquelle wird später in dieser Arbeit untersucht.

Von den untersuchten Zellen zeigt keine einen deutlichen Formingprozess. Insgesamt weisen die Zellen hohe Set- und Resetspannungen auf, die nicht nur zwischen Zellen gleicher Elektrodenkonfiguration auf einer Probe, sondern auch zwischen gleichen Zellen unterschiedlicher Proben variieren. Diese schlechte Reproduzierbarkeit kann ebenfalls auf die Verunreinigungen durch den Liftoffprozess zurückgeführt werden. Desweiteren weisen die Proben eine geringe Endurance auf. Nur wenige Zellen können mehrfach reproduzierbar geschaltet werden, bevor das Widerstandsfenster einbricht. das ebenfalls noch sehr klein ist und meist nur wenige $100\,\Omega$ bis $1000\,\Omega$ Widerstandsdifferenz beträgt. Aus diesen Gründen stellen die hergestellten VCM-Zellen noch keine geeigneten Referenzproben dar.

Auch die ellipsometrischen Messungen stellen Probleme dar. Während der Schichtstapel aus Substrat, thermischem Oxid und TiN noch mit einem guten mittlerem Quadratischen Fehler (*Englisch:* mean squared error, MSE) von unter 4 gefittet werden kann, sorgt schon eine weitere Schicht für einen MSE von über 50 und somit für ein nicht mehr aussagekräftiges Ergebnis.

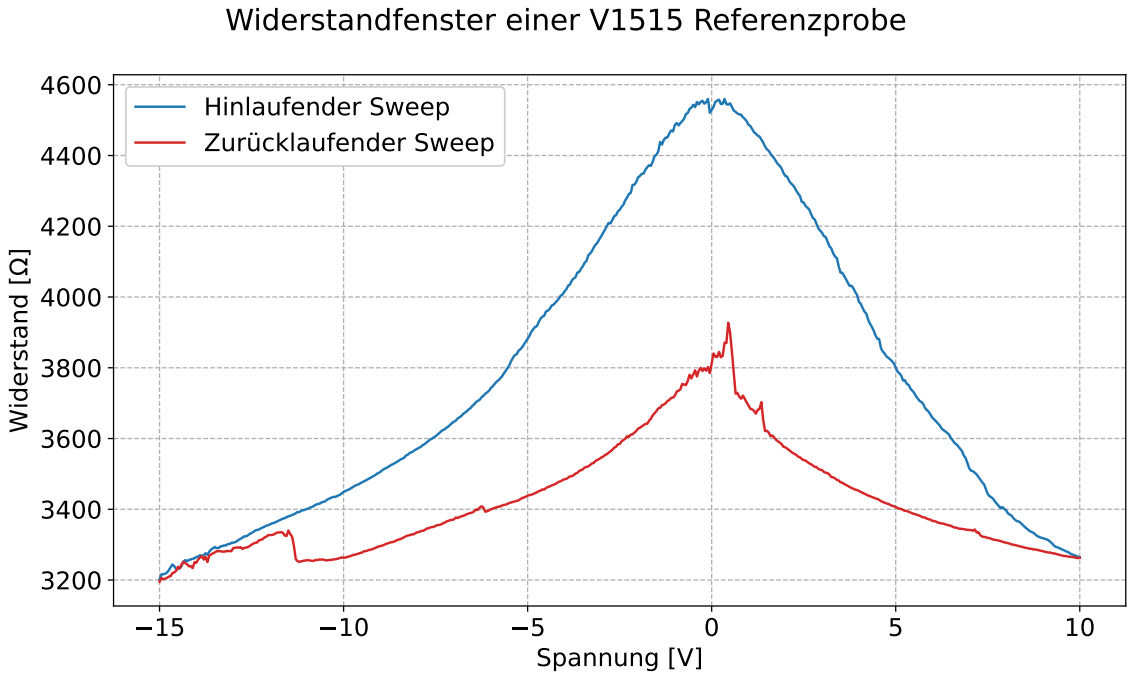


Abbildung 3.2: Widerstandskurve eines ausgewählten Memristors. Die Breite der Bottomelektrode beträgt $200\,\mu m$, die der Topelektrode $300\,\mu m$. Die Spannung wird von $-10\,V$ auf $10\,V$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-10\,V$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $50\,mV$ und die Integrationszeit ist auf „Medium“ gestellt.

Daher wird von diesen Messungen abgesehen und auf die Reproduzierbarkeit der zuvor eingefahrenen Prozesse gebaut, ohne diese erneut zu verifizieren.

3.1.4 Optimierung des Herstellungsprozesses

Für die Herstellung zuverlässigerer Referenzproben soll zunächst der Liftoffschritt für die Bottomelektrode optimiert werden. Da sich jedoch das Prozessfenster für Titannitrid verschoben hat, soll zunächst ein reproduzierbarer Prozess zur Abscheidung eingefahren werden. Aus Ergebnissen einer anderen Bachelorarbeit mit dem Titel *Entwicklung und Charakterisierung eines reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von Nioboxid-Dünnschichten* ist zu sehen, dass eine Regelung auf ein Verhältnis von Peaks im Plasmaspektrum einige Vorteile bietet und resistent gegenüber Änderungen in der Prozesskammer der eingesetzten Sputteranlage ist. [56]

Das Verhältnis wird hier mit dem zuvor benutzten Peak bei $364\,nm$ und dem Argonpeak bei $812\,nm$ gebildet. Um das notwendige Verhältnis zur Herstellung von stöchiometrischem TiN zu finden, werden zunächst Proben mit drei verschiedenen Verhältnissen ($0{,}04\,cts$, $0{,}05\,cts$ und $0{,}06\,cts$) hergestellt und mittels EDX und Ellipsometer untersucht. Es wird $70\,min$ lang deponiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3.6 zu sehen.

Counts	Stöchiometrie*	Schichtdicke	Farbe
0,04 cts	~1,11:1	~147,48 nm	orange-braun
0,05 cts	~1,14:1	~156,46 nm	orange-braun
0,06 cts	*nicht bestimmt*	*nicht bestimmt*	silbrig, metallisch

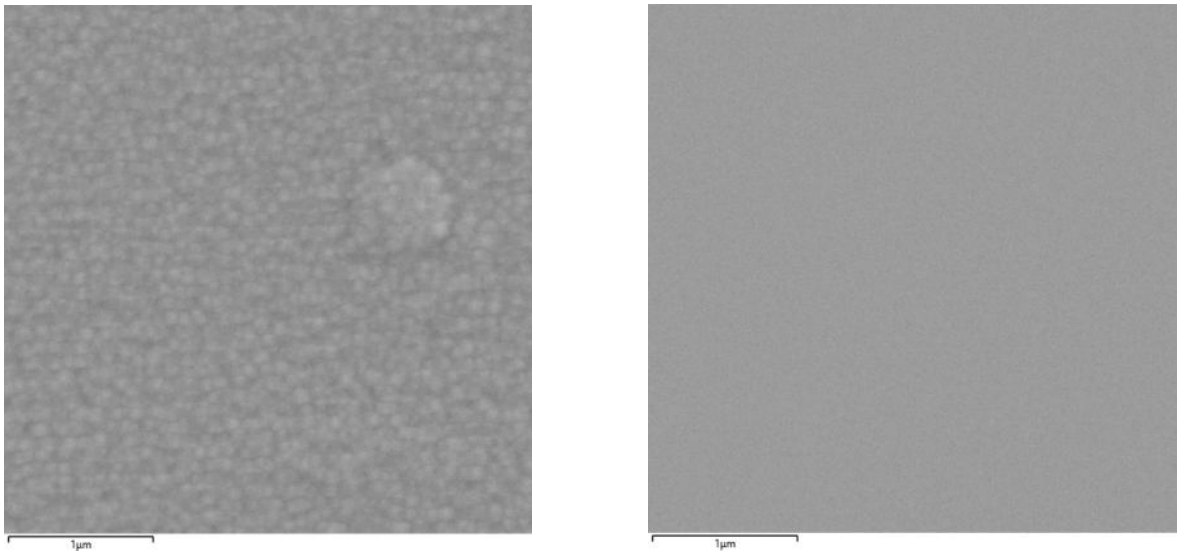
Tabelle 3.6: Ergebnisse der Charakterisierung der mit $0{,}04\,\mathrm{cts}$, $0{,}05\,\mathrm{cts}$ und $0{,}06\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN Proben. *Bei den Stöchiometriedaten handelt es sich um einen Durchschnitt von mehreren Messungen an verschiedenen Stellen der Probe. Die Schichtdicken wurden ellipsometrisch bestimmt.

Da die bei $0{,}06\,\mathrm{cts}$ hergestellte Probe eine silbrig metallische Farbe aufweist und dies ein Zeichen für eine zu metallische Schicht ist, wird diese nicht weiter betrachtet.

Die Untersuchung zeigt, dass eine Regelung auf ungefähr $0{,}04\,\mathrm{cts}$ eine gute Stöchiometrie von ~1,11:1 liefert, was für den Einsatz als Bottomelektrode ausreichend ist. Weiterhin wurden REM-Aufnahmen von der Probe gemacht. Diese zeigen bei der bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellten Schicht auffällige Hügel (siehe Abbildung 3.3a). Auch bei optischer Betrachtung sind kleine Reflexionen zu sehen, die auf eine mikrokristalline Oberfläche schließen lassen. Erklären lässt sich dies mit der Erhitzung der Probe bei längerem Sputtern ohne Tellerrotation, da die beschleunigten Ionen ihre Energie beim Aufprall abgeben.

Damit die Probenoberfläche weniger Rauheit aufweist, werden weitere drei Proben bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ mit Tellerrotation und Korrekturblende hergestellt, da diese Einstellungen die Homogenität verbessern und so auch auf mehrere Proben gleichzeitig deponiert werden kann. Die dabei entstehenden Schichten sollen genauer charakterisiert und auch mit einem Oberflächenprofilometer die Schichtdicke bestätigt werden, die im Ellipsometer gemessen wird. Dafür wird eine scharfe Lackkante auf einer der drei Proben mittels einer einfachen Lithografie mit einem Platinenbelichter erzeugt. Anschließend wird deponiert und ein Liftoff bei der belackten Probe durchgeführt. Durch die Tellerrotation haben die Probe und auch der Probenteller Zeit abzukühlen, was sich auch in der Temperatur bei Entnahme der Proben aus der Prozessanlage festellen lässt. Die Prozessdauer beträgt wieder $70\,\mathrm{min}$.

Die Schichten werden wieder charakterisiert; die Ergebnisse sind in Tabelle 3.7 zu sehen. Die Stöchiometrie der Probe liegt bei etwa 3,55:1, was eine deutliche Verschlechterung gegenüber der Probe darstellt, die ohne Tellerrotation und mit offener Blende hergestellt wurde. Die durch das Ellipsometer gemessene Schichtdicke liegt bei $99{,}5\,\mathrm{nm}$, was ebenfalls durch das Oberflächenprofilometer bestätigt wird und somit auf ein gutes Ellipsometermodell hinweist. Durch die Korrekturblende sinkt die Depositionsrate von ca. $2{,}1\,\mathrm{nm/min}$ auf $1{,}43\,\mathrm{nm/min}$, was zu erwarten ist. Auch die Farbe der Proben ist dunkler als zuvor (siehe Abbildung A.1).



(a) Probe ohne Tellerrotation und mit offener Blende hergestellt.

(b) Probe mit Tellerrotation und mit Korrekturblende hergestellt.

Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen zweier bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellter Proben. Die genutzte Beschleunigungsspannung liegt bei $6\,\mathrm{kV}$.

Stöchiometrie	**Schichtdicke** (Ellipsometer)*	**Schichtdicke** (Dektak)
~3,55:1	$\sim 99{,}5\,\mathrm{nm}$	$\sim 100\,\mathrm{nm}$

Tabelle 3.7: Ergebnisse der Charakterisierung der mit Korrekturblende und Tellerrotation hergestellten TiN-Proben bei Regelung auf $0{,}04\,\mathrm{cts}$. *Bei der angegebenen Schichtdicke vom Ellipsometer handelt es sich um einen Durchschnitt von mehreren Messungen über die hergestellten Proben.

Zusätzlich werden die Probenoberflächen im REM betrachtet (siehe Abbildung 3.3b). Dabei fällt auf, dass die zuvor gesehenen Hügel bei diesen Proben nicht vorhanden sind. Eine mögliche Erklärung dafür kann die geänderte Oberflächentemperatur während des Prozesses sein, die durch die eingesetzte Tellerrotation bedingt ist. Die niedrigere Temperatur kann dafür sorgen, dass es zu keiner Kristallisierung der deponierten Schicht kommt. Aber auch die Korrekturblende kann für die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit verantwortlich sein, da diese für eine andere Plasmaverteilung über dem Target sorgt.

Um den genauen Grund für diese Veränderungen zu finden, wird ein weiterer Versuch durchgeführt. Diesmal wird ebenfalls Tellerrotation eingesetzt, was zu einer niedrigeren Oberflächentemperatur führt. Allerdings wird hier auf die Korrekturblende verzichtet und stattdessen mit offener Blende gearbeitet. Da ohne Korrekturblende eine größere Variation in den Eigenschaften der deponierten Schichten enstehen kann, werden zwei Proben gleichzeitig hergestellt, wobei eine mittig auf dem Probenteller und die andere im Randbereich des Halters platziert ist. Es wird diesmal $90\,\mathrm{min}$ lang deponiert.

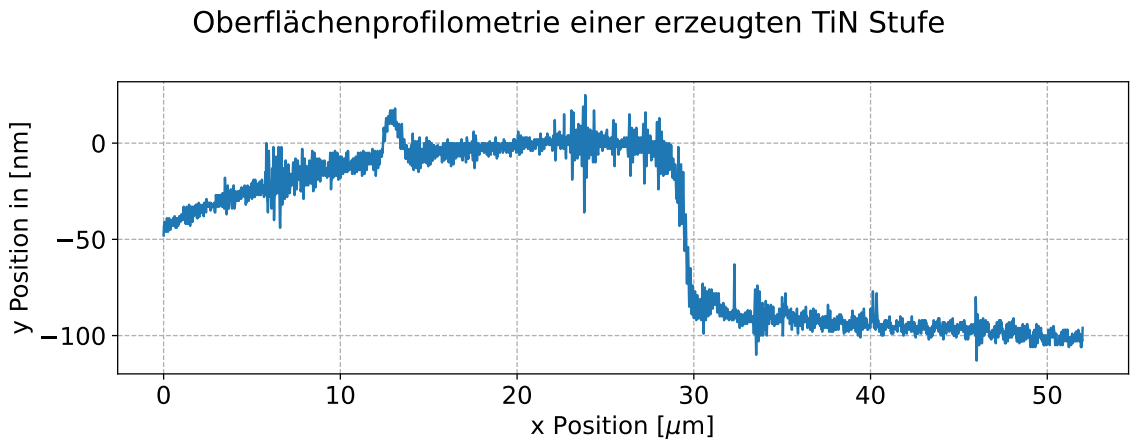


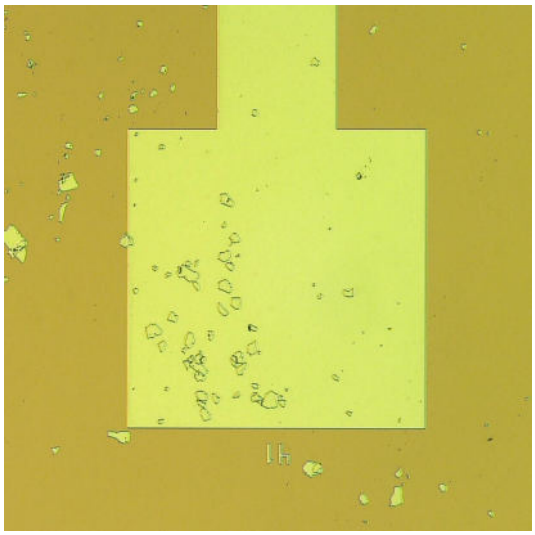
Abbildung 3.4: Mittels Oberflächenprofilometer (Dektak) gemessener Höhenverlauf der mit Korrekturblende und Tellerrotation bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN-Probe. Die Schichtdicke beträgt ca. $100\,\mathrm{nm}$.

Position	**Stöchiometrie***	**Schichtdicke*** (Ellipsometer)
Mitte	~1,13:1	$\sim 136{,}04\,\mathrm{nm}$
Rand	~1,25:1	$\sim 171{,}12\,\mathrm{nm}$

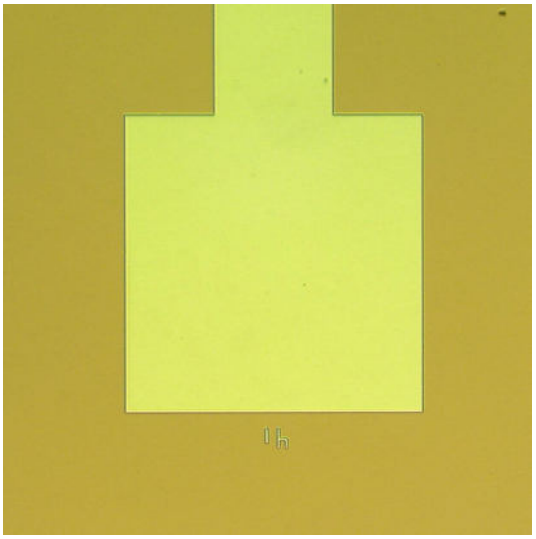
Tabelle 3.8: Ergebnisse der Charakterisierung der mit offener Blende und Tellerrotation hergestellten TiN-Proben bei Regelung auf $0{,}04\,\mathrm{cts}$. *Bei den Stöchiometrie- und Ellipsometriedaten handelt es sich um einen Durchschnitt von mehreren Messungen an verschiedenen Stellen der Probe.

Die Charakterisierung erfolgt analog zu vorher, wobei die Ergebnisse in Tabelle 3.8 zu sehen sind. Die hergestellte Schicht weist erneut die erwartete goldene Farbe auf (siehe Abbildung A.2), was auf eine Stöchiometrie nahe 1:1 hinweist. Das wird auch durch Untersuchungen mit dem EDX bestätigt. Die REM-Aufnahme in Abbildung A.2b zeigt auch hier keine große Rauheit der Probenoberfläche. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die entstehende Hitze der Probe zur hohen Rauheit führt. Eine genauere Untersuchung dieser Beobachtung sprengt jedoch den Rahmen dieser Arbeit und sei an dieser Stelle nur als Grund für die Nutzung der Tellerrotation bei offener Blende genannt.

Als zweiter Schritt sollen die Verunreinigungen innerhalb der Zellen reduziert werden. Insbesondere das Ultraschallbad beim Liftoffschritt sorgt für eine große Anzahl an feinen Partikeln, die sich auf der Probenoberfläche ablagern. Damit kein Ultraschallbad eingesetzt werden muss, um den eingesetzten Fotolack zu lösen, wird nun auch für die Bottomelektrode der Fotolack *AZ 5214E* eingesetzt, da dieser sich leichter lösen lässt. Eventuell entstehende metal fences sowie Partikel vom Liftoff werden anschließend mechanisch mit einem Wattestäbchen und Aceton entfernt. Ob die mechanische Reinigung einen sichtbaren Effekt auf die fences hat, wird unter dem Lichtmikroskop und im REM untersucht.



(a) Bottomelektrode nach dem Liftoff-schritt, Reinigung C ohne anschließende mechanischer Reinigung.



(b) Bottomelektrode nach dem Liftoff-schritt, Reinigung C mit anschließender mechanischen Reinigung mit Aceton.

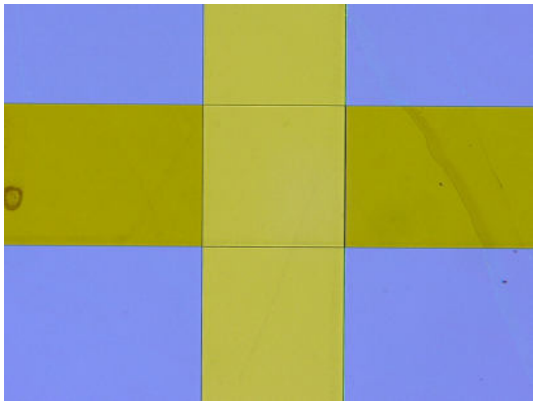
Abbildung 3.5: Einfluss der mechanischen Reinigung mit Aceton und einem Wattestäbchen auf die Probenoberfläche.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.5 zu sehen. Unter dem Lichtmikroskop ist deutlich zu erkennen, dass die Probenoberfläche unmittelbar nach dem Liftoff trotz Reinigung C einen hohen Grad an Verunreinigungen aufweist (vgl. Abbildung 3.5a). Diese Partikel können jedoch mit der mechanischen Reinigung entfernt werden (vgl. Abbildung 3.5b). Es sind mehrere Reinigungsdurchläufe notwendig, bis die Probe partikelarm ist, was teilweise kleinere Strukturen beschädigen kann. So fehlt der „1“ in Abbildung 3.5b der Kopf und auch die „4“ ist abgerundet worden.

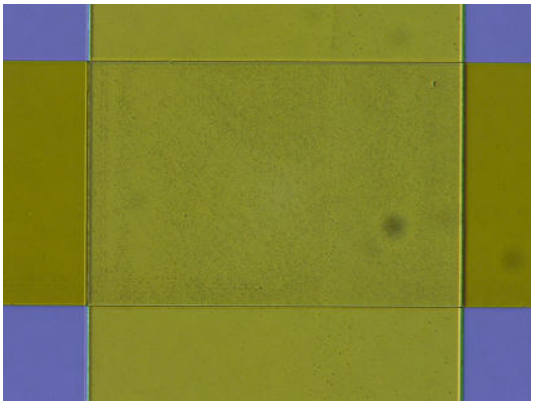
3.1.5 Herstellung und Charakterisierung der neuen Referenzproben (V1515 v2)

Mit den in Unterabschnitt 3.1.4 genannten Verbesserungen werden erneut Proben hergestellt. Die Herstellung erfolgt analog zum Ablauf in Unterabschnitt 3.1.2, jedoch wurde der Fotolack *AR-N 7520.11* durch *AZ 5214E* ersetzt, um die Erzeugung von Partikeln beim Liftoff zu reduzieren. Außerdem wurde darauf geachtet, die belackten Proben unmittelbar weiterzuverwenden, sodass für diesen Prozessschritt noch möglichst viel Lösemittel in der Lackschicht übrig ist.

Nach dem Belacken wird der neue TiN-Prozess aus Unterabschnitt 3.1.4 genutzt, damit stöchiometrisches TiN abgeschieden wird und somit die chemische und mechanische Stabilität der Top- und Bottomelektroden gewährleistet ist. Aufgrund der veränderten Depositionsrate wird diesmal nur $45\,\mathrm{min}$ deponiert, um eine Schichtdicke von $60\,\mathrm{nm}$ zu erhalten. Beim Bestücken des Probenhalters wird darauf geachtet, dass die Proben alle weitgehend mittig platziert sind, um eine annähernd stöchiometrische Schicht zu deponieren.



(a) Zelle einer fertigen Probe mit Säuberungsschritten. Die Zellengröße beträgt $400\,\mu\mathrm{m}\times400\,\mu\mathrm{m}$.



(b) Zelle einer fertigen Probe mit Säuberungsschritten. Die Zellengröße beträgt $200\,\mu\mathrm{m}\times400\,\mu\mathrm{m}$. Auf der Probe sind kleine Punkte und Schlieren zu erkennen.

Abbildung 3.6: Ausgewählte Zellen der mit den in Unterabschnitt 3.1.4 genannten Verbesserungen des Herstellungsprozesses.

Wie in Unterabschnitt 3.1.4 beschrieben, wird die Probenoberfläche nach dem Liftoffschritt mit einem Wattestäbchen und Aceton gereinigt. Die Proben werden mehrfach mechanisch gereinigt und mit IPA und Wasser gespült, bis unter dem Lichtmikroskop keine Partikel mehr zu sehen sind. Auch nach dem Liftoff für die Topelektrode wird der gleiche Säuberungsschritt genutzt. Insgesamt führt das zu einer deutlichen Reduktion von Partikeln innerhalb der Memristorzellen. Eine beispielhafte Zelle ist in Abbildung 3.6a zu sehen.

Während die meisten Zellen ähnlich sauber sind, gibt es auch Zellen, die gräuliche Schlieren aufweisen. Betrachtet man diese mit einer höheren Vergrößerung, erkennt man viele kleinere schwarze Punkte, wie sie in Abbildung 3.6b zu sehen sind. Auch nach mehreren Reinigungsschritten sind diese noch zu sehen, weshalb zu vermuten ist, dass diese sich innerhalb der Zellen befinden. Die Quelle dieser Punkte kann ein unreiner reaktiver Sputterprozess zur Herstellung des HfO_2 sein. Aber auch Beschädigungen durch den Einsatz des Wattestäbchen bei der mechanischen Reinigung sind denkbar.

Ob diese Verunreinigung einen Einfluss auf das Schaltverhalten hat, kann jedoch nicht genau bestätigt werden, da diese Punkte zwangsweise bei der Herstellung der fertigen Proben entstehen, wenn zwischendurch gereinigt wird. Andere Proben, die nicht diese Verunreinigungen aufweisen, sind hingegen nicht schaltbar, da größere Partikel ohne Reinigungsschritt auf der Probenoberfläche zurückbleiben und einen Kurzschluss erzeugen.

Weiterhin werden Impedanzmessungen mit einem *Zurich Instruments MFIA 5MHz Impedance Analyzer* durchgeführt. Die Zellen der Proben werden mit jeweils einer Nadel an Top- und Bottomelektrode kontaktiert. Mit dem Messgerät wird ein $300\,\mathrm{mV}$ Testsignal auf die Zelle gegeben

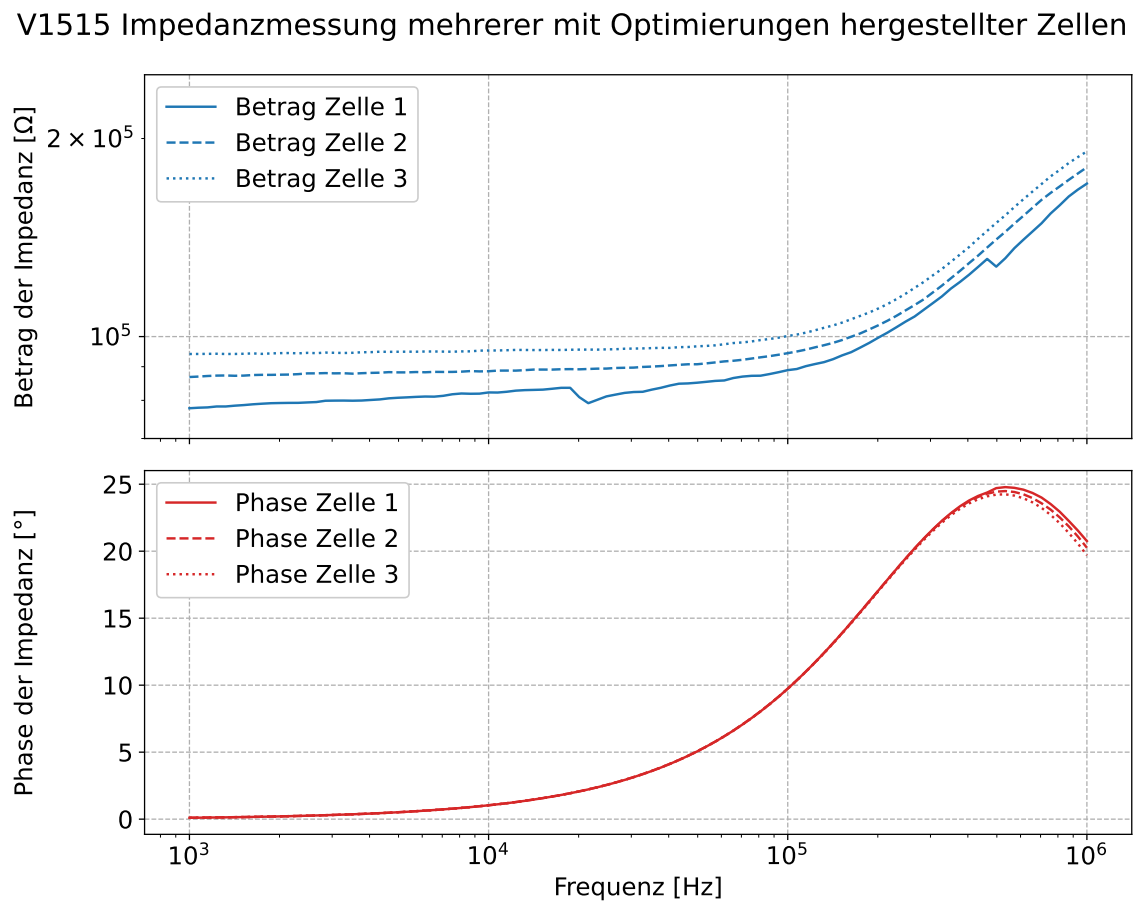


Abbildung 3.7: Impedanzmessung der hergestellten Proben mit Verbesserungen der Bottomelektrode und des Liftoffprozesses.

und ein Sweep von $1\,\mathrm{kHz}$ bis $1\,\mathrm{MHz}$ mit 100 Punkten durchgeführt. Dabei ist der Strombereich auf $1\,\mathrm{mA}$ und der Spannungsbereich auf $1\,\mathrm{V}$ eingestellt. Als Ersatzschaltbild wird eine Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität gewählt, da ein kleiner Leckstrom durch das Oxid nicht vermeidbar ist.

Ein repräsentatives Ergebnis für die Messungen der hergestellten Proben ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Wie bereits in Abschnitt 2.9 erwähnt, wird bei ungeschalteten Bauteilen eine größtenteils kapazitive Impedanz erwartet. Das bedeutet, dass bei kleinen Frequenzen eine Phase der Impedanz von annähernd $-90°$ gemessen werden sollte. Diese liegt bei den Proben jedoch bei einer Frequenz von $1\,\mathrm{kHz}$ bei ungefähr $0°$, was auf eine rein oder überwiegend ohmsche Impedanz hinweist. Bei höheren Frequenzen dreht die Phase ins Positive und erreicht ihr Maximum von ca. $25°$. Somit besitzen die Zellen einen leicht induktiven Charakter, der hier nicht weiter beachtet wird.

Aus den Ergebnissen ist ein Kurzschluss zwischen den Elektroden der Zellen zu schließen. Das kann aufgrund möglicher Verunreinigungen zustande kommen, die nicht mit dem me-

chanischen Reinigen entfernt werden können. Ein anderer Grund können metal fences sein, die ebenfalls nicht durch die Reinigung entfernt werden können. Letztlich kann auch das Oxid ein Problem darstellen, da es eventuell nicht isolierend genug ist. Diese Theorien werden im nachfolgenden Versuch überprüft.

3.2 Untersuchung des Einflusses des Oxidtyps auf das Schaltverhalten (V1520)

Um die in Unterabschnitt 3.1.5 genannten möglichen Problemquellen für die geringe und ohmsche Impedanz unabhängig voneinander zu untersuchen, muss der Schichtstapel in einer anderen Geometrie hergestellt werden. Diese sollte zunächst mögliche Partikel oder metal fences ausschließen. Im gleichen Zuge werden verschiedene Oxidkonfigurationen auf ihre Impedanz sowie ihr Schaltverhalten untersucht. Letztlich wird versucht, das Oxid mit der besten Impedanz in die Crossbargeometrie zu integrieren und zu charakterisieren.

3.2.1 Vereinfachte Herstellung von Proben (V1520 v1)

Um metal fences oder Partikel als mögliche Ursache für geringe Impedanzen und Kurzschlüsse zwischen den Top- und Bottomelektroden auszuschließen, werden vereinfachte Proben hergestellt, die ohne eine Strukturierung der Bottomelektroden auskommen. So kann der Einfluss des Oxids auf das Schaltverhalten isoliert betrachtet werden. Von den sechs Proben, die in diesem Versuch hergestellt und untersucht werden, werden zwei mit ALD-Oxid, zwei mit reaktiv gesputtertem Oxid, und zwei mit reaktiv gesputtertem Oxid und dann ALD-Oxid beschichtet.

Für die Herstellung der Proben werden ganzflächig $60\,\mathrm{nm}$ TiN abgeschieden. Danach werden vier der sechs Proben mit dem schon in Abschnitt 3.1 genutzten reaktiven Sputterprozess mit $50\,\mathrm{nm}$ HfO_2 beschichtet. Dabei wird ein kleiner Bereich der Bottomelektrode mit der nichtklebenden Seite von Kaptonband bedeckt, damit diese noch kontaktierbar ist. Zwei von diesen Proben sowie zwei unbeschichtete Proben werden dann mit $5\,\mathrm{nm}$ ALD-HfO_2 beschichtet. Da Kaptonband der Temperatur von $250\,°\mathrm{C}$ im Reaktor der ALD nicht standhält, werden hier kleine Bruchstücke von Proben genutzt, um die Bottomelektrode zu bedecken. Dadurch wird auch hier ein späteres Kontaktieren weiterhin ermöglicht.

Die Topelektrode aller sechs Proben wird durch Pads realisert, um eine definierte Geometrie für die Zellen zu erschaffen. Würde man die Topelektroden der Crossbars einsetzten, wäre diese Geometrie zwar auch bekannt, jedoch deutlich größer, was zu einer höheren Impedanz der fertigen Zellen führen würde. Die eingesetzte Maske ist in Abbildung B.4 zusehen. Die Kantenlänge der kleinsten Pads beträgt $50\,\mu\mathrm{m}$.

Impedanzmessungen vereinfacher Zellen mit unterschiedlichen Oxidvariationen

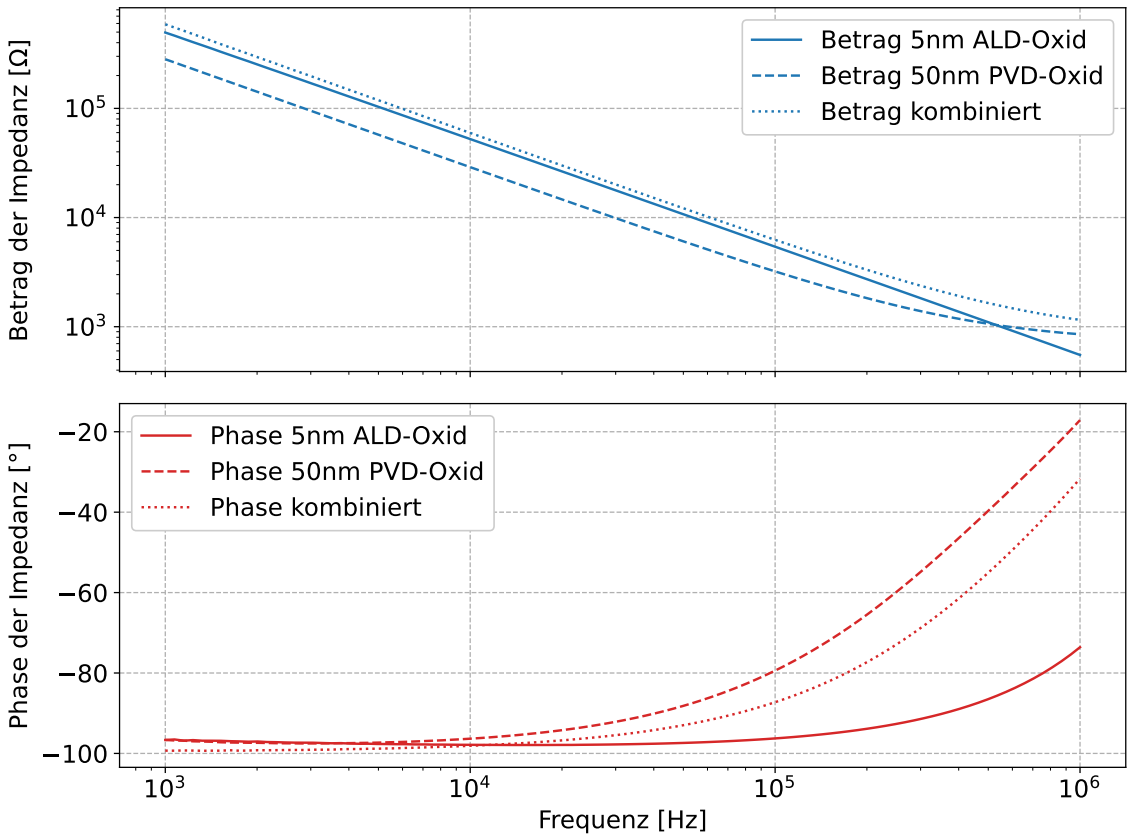


Abbildung 3.8: MFIA Impedanzmessungen der drei verschiedenen Oxidkonfigurationen. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. Die ausgewählten Proben für die Messungen sind repräsentativ für die jeweilige Konfiguration.

Für die Strukturierung wird hier ein Liftoff genutzt, da dieser zu keinen metal fences oder Partikeln führen kann, die das Verhalten der Zellen verändern. Eine weitere Änderung im Vergleich zum Herstellungsprozess in Abschnitt 3.1 ist die Schichtdicke der Hf-Topelektrode, die hier statt $30\,\mathrm{nm}$ $60\,\mathrm{nm}$ beträgt. Der vollständige Laufzettel ist in Abschnitt C.5 zu sehen.

Bei den fertigen Proben wird erneut die Impedanz mit einer Vierpunktmessung gemessen. Die Messung erfolgt analog zu den Impedanzmessungen aus Unterabschnitt 3.1.5. Repräsentative Ergebnisse dieser Messungen für jede Oxidkonfiguration sind in Abbildung 3.8 zu sehen. Der Betrag und die Phase der Impedanzen sind dabei separat dargestellt.

Es ist zu sehen, dass der Betrag der Impedanz bei $1\,\mathrm{kHz}$ bei allen Proben größer als der Betrag der Impedanz der Referenzproben aus Unterabschnitt 3.1.5 ist. Dabei ist der Betrag der Proben mit kombinierter Oxidkonfiguration mit ungefähr $600\,\mathrm{k\Omega}$ am größten, während die Proben mit

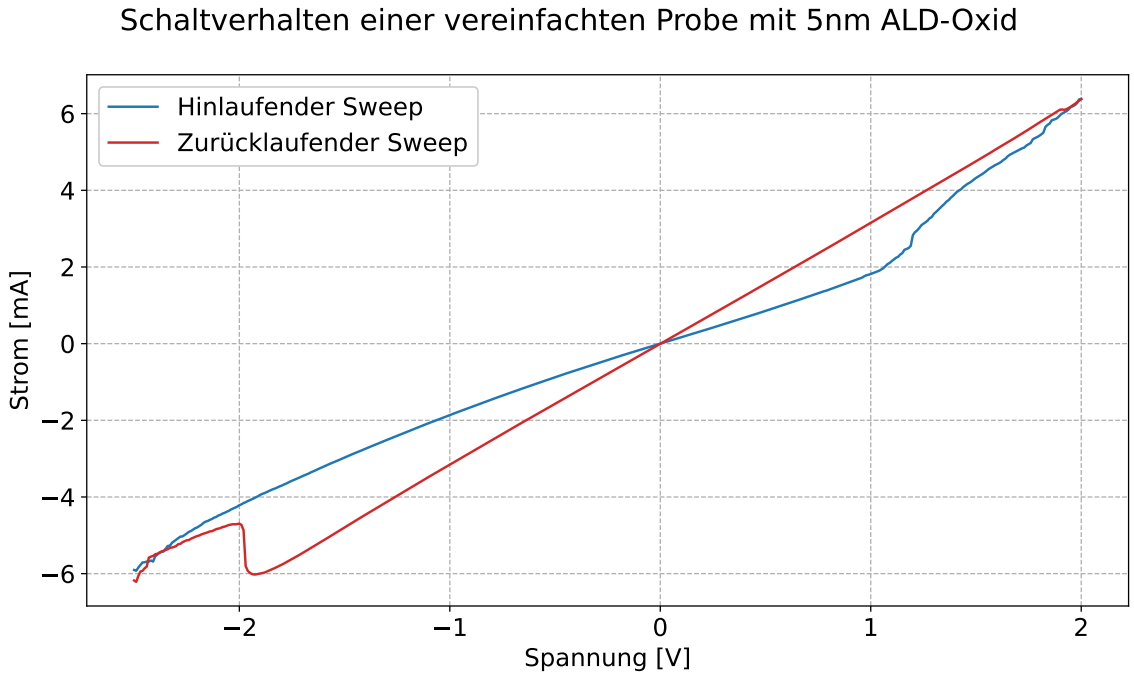


Abbildung 3.9: Schaltkurve eines ausgewählten Memristors mit vereinfachter Geometrie. Die Bottomelektrode ist dabei ganzflächig abgeschieden und die quadratische Topelektrode hat eine Kantenlänge von $50\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird Schrittweise von $-2{,}5\,\mathrm{V}$ bis $2\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-2{,}5\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $10\,\mathrm{mV}$ während die Integrationszeit auf „Medium“ gestellt ist.

gesputtertem Oxid mit ca. $300\,\mathrm{k\Omega}$ den kleinsten Betrag aufweisen. Die Proben mit ALD-HfO_2 besitzen mit etwa $500\,\mathrm{k\Omega}$ einen leicht niedrigeren Betrag als die kombinierten Proben.

Die Phase der Impedanz liegt bei allen drei Konfigurationen bei etwa $-95°$ bis $-100°$. Die erwartete Phasendrehung von $0°$ auf $-90°$ hat somit schon bei niedrigeren Frequenzen als $1\,\mathrm{kHz}$ stattgefunden. Während die Phase für das gesputterte sowie das kombinierte Oxid für größer werdene Frequenzen bis auf $-18°$ beziehungsweise $-35°$ bei $1\,\mathrm{MHz}$ ansteigt, erreicht die Phase für das ALD-Oxid nur etwa $-70°$. Dieses induktive Verhalten ist auch bei der Impedanzmessung in Abbildung 3.7 zu sehen. Eine mögliche Erklärung sind Leitungsbeläge der Messkabel, da dieses Verhalten über alle Proben hinweg bei ähnlich großen Frequenzen auftritt.

Gleichzeitig sinkt der Betrag der Impedanz bei allen drei Oxiden linear ab und erreicht Werte im Bereich von etwa $800\,\Omega$ bis $1000\,\Omega$. Während bei den Proben mit kombiniertem und gesputtertem HfO_2 ein Abflachen in der Reduktion des Betrags bei $1\,\mathrm{MHz}$ zu sehen ist, sinkt der Betrag der Impedanz für die Proben mit ALD-Oxid weiter ab. Das ist typisch für die Anordnung, da die Kapazität der Zellen bei steigenden Frequenzen eine fallende Impedanz aufweist.

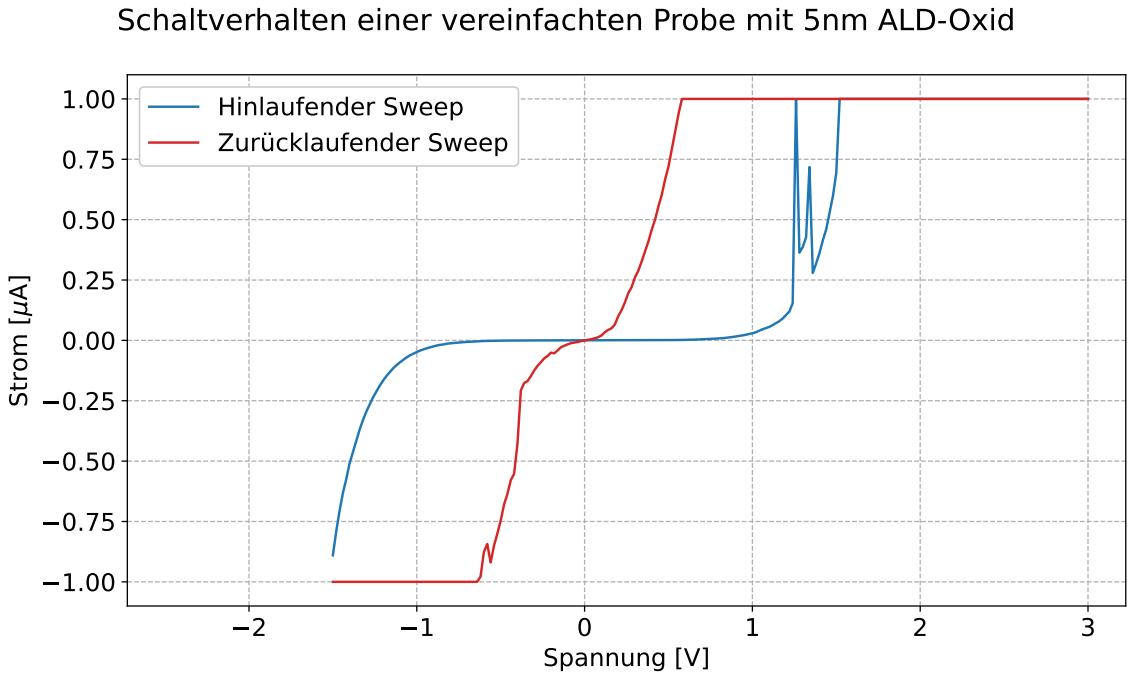


Abbildung 3.10: Schaltkurve eines ausgewählten Memristors mit vereinfachter Geometrie. Die Bottomelektrode ist dabei ganzflächig abgeschieden und die quadratische Topelektrode hat eine Kantenlänge von $50\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird Schrittweise von $-1{,}5\,\mathrm{V}$ bis $3\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-1{,}5\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $10\,\mathrm{mV}$ während die Integrationszeit auf „Medium“ gestellt ist. Es ist eine Strombegrenzung bei $1\,\mu\mathrm{A}$ eingestellt.

Desweiteren wird das Schaltverhalten der Proben untersucht. Die Messung erfolgt analog zu Unterabschnitt 3.1.3.

Eine aufgenommene Strom-Spannungskurve für eine Probe mit ALD-Oxid ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Im Vergleich zur Messung der Referenzproben in Abschnitt 3.1 werden hier deutlich geringere Spannungen von unter $3\,\mathrm{V}$ benötigt, um ein erfolgreiches Schalten zu verursachen. Auch der Unterschied in der Steigung im LRS im Vergleich zum HRS ist höher als zuvor, was auf ein größeres Widerstandsfenster hinweist. Der Strom ist gleichzeitig aber höher als zuvor, was einen geringeren Widerstand bedeutet.

Eine weitere Kurve ist in Abbildung 3.10 zu sehen. Hier wird eine Strombegrenzung bei $1\,\mu\mathrm{A}$ eingestellt, um eine schnellere Degradation des Oxids zu verhindern. Diese Maßnahme sorgt dafür, dass auch bei geringeren Stromstärken geschaltet werden kann. Dadurch wird auch eine höherere beobachtete Endurance erreicht, welche jedoch an dieser Stelle nicht separat bestimmt wird, da der Fokus auf der Größe des Widerstandsfensters liegen soll.

Die Proben mit gesputtertem Oxid sind schlechter schaltbar als die Proben mit ALD-Oxid. Zwar ist für einige Schaltkurven ein kleines Widerstandsfenster zu erkennen, dieses lässt sich al-

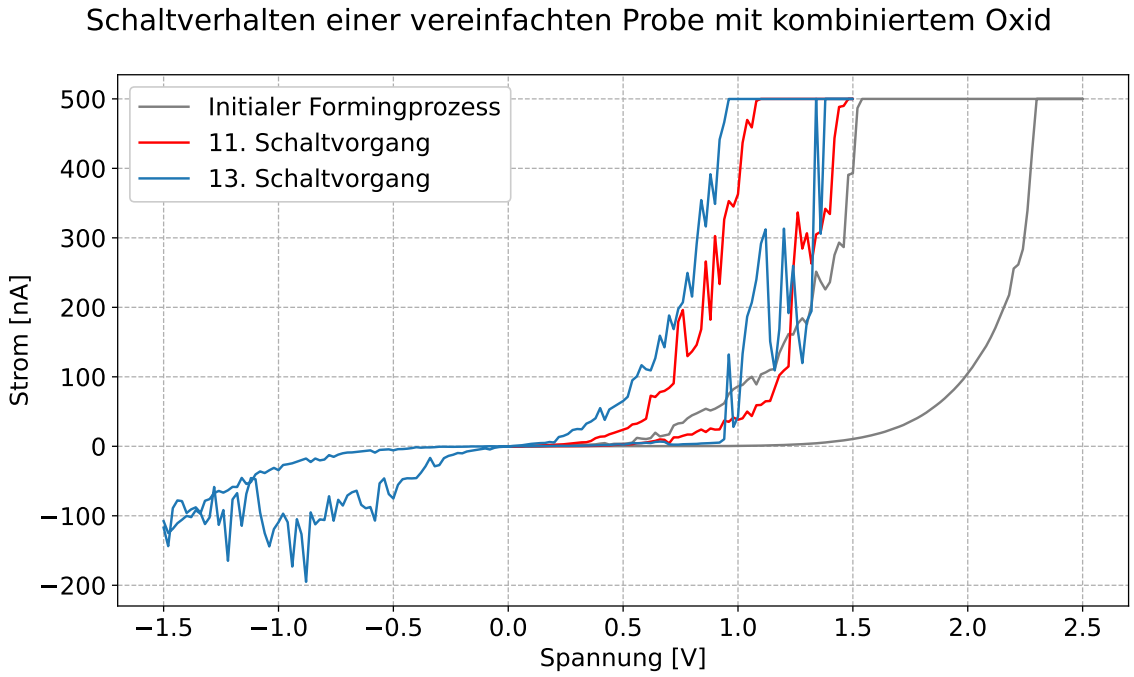


Abbildung 3.11: Aufgenommene Schaltkurven eines Memristors mit kombiniertem Oxid. Die erste Schaltkurve (grau) zeigt das Schaltverhalten der initialen Zelle. Die beiden anderen Schaltkurven (rot und blau) zeigen spätere Schaltzyklen. Es wurde eine Strombegrenzung bei $500\,\mathrm{nA}$ eingestellt. Es ist klar ein Formingprozess zu sehen.

lerdings nicht reproduzieren und daher nicht auf die Bildung eines Filaments zurückführen. Daher ist die Oxidvariante insgesamt in dieser Form nicht als aktive Schicht für die Memristoren geeignet. Weitere Anpassungen sind vorzunehmen, damit ein reproduzierbares Schalten möglich ist.

Die Proben mit kombiniertem Oxid hingegen weisen ein besseres Schaltverhalten auf. Genau wie die Proben mit ALD-Oxid, weisen auch diese geringere Ströme auf, als zuvor in Unterabschnitt 3.1.3. Diese liegen im Bereich von einigen Nanoampere.

Weiterhin kann bei manchen Zellen ein Formingprozess beobachtet werden. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.11 zu sehen. Das erste Schalten kann hier erst bei einer Spannung von ca. $2{,}2\,\mathrm{V}$ erreicht werden. Weitere Schaltkurven haben allerdings eine deutlich geringere Setspannung bei ungefähr $1{,}25\,\mathrm{V}$. Daher kann hier von einem erkennbaren Formingprozess gesprochen werden.

Obwohl in Abbildung 3.11 erkennbar ist, dass mit dem kombiniertem Oxid ein kleinerer Strom erzielt werden kann als bei Zellen mit ALD-Oxid, besitzen die meisten anderen Zellen Ströme im Bereich von $50\,\mu\mathrm{A}$. Zudem weisen die Zellen eine geringere Endurance auf, als jene mit ALD-Oxid.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Zellen mit ALD-Oxid das beste Schaltverhalten aller drei Oxidkombinationen aufzeigen. Es besitzt von allen die höchste Stabilität und auch die beste Impedanz. Auch aus Gründen der Einfachheit in der Herstellung wird daher mittels Atomlagendeposition hergestelltes Hafniumdioxid weiterverwendet.

3.2.2 Erneute Herstellung von Referenzproben (V1520 v2)

Die Zellen der Proben mit ganzflächiger Bottomelektrode weisen eine gute Impedanz auf. Auch die Schaltkurven zeigen eine deutliche Verbesserung gegenüber der mittels Liftoff strukturierten Bottomelektrode auf. Daher ist davon auszugehen, dass Metallzäune nach dem Strukturierschritt zurückbleiben (siehe Abbildung 2.6).

Um diese These abschließend zu belegen, werden erneut Proben mit dem Liftoffprozess hergestellt. Statt des reaktiv gesputterten Oxids wird hier jedoch ALD-Oxid eingesetzt, da es bessere Eigenschaften im Schaltverhalten sowie in der Impedanz der Zellen aufweist (siehe Unterabschnitt 3.2.1).

Die Zellen sollen im späteren Verlauf bei $20\,\mathrm{kV}$ mit Palladium implantiert werden. Es wird daher simuliert, wie tief die Dotieratome in das Hafniumdioxid eindringen. Die Ergebnisse dieser Simulation sind in Abbildung A.5 zu sehen. Die Eindringtiefe beträgt dabei $20\,\mathrm{nm}$ mit einem Maximum der Implantationsdosis bei $8\,\mathrm{nm}$, was ein Durchschießen des Palladiums durch die abgeschiedenen $5\,\mathrm{nm}$ HfO_2 bedeutet.

Daher wird simuliert, wie tief eine Implantation stattfindet, wenn die Hf-Pufferschicht als Entschleunigungsschicht eingesetzt wird. Dafür werden $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium und $5\,\mathrm{nm}$ HfO_2 mit $20\,\mathrm{kV}$ simuliert. Die Ergebnisse davon sind in Abbildung A.6 dargestellt. Durch die Pufferschicht wird eine flachere Dotierung im Hafniumdioxid erreicht. So liegt die Eindringtiefe im Oxid nur bei $3{,}6\,\mathrm{nm}$ statt der $8\,\mathrm{nm}$ zuvor. Dies ermöglicht eine erfolgreiche Dotierung der Schicht, weshalb der Schichtstapel aus $5\,\mathrm{nm}$ Hf und $5\,\mathrm{nm}$ HfO_2 weiter benutzt wird.

Um die eventuellen Einflüsse der dünneren Pufferschicht abschätzen zu können, werden zwei verschiedene Proben hergestellt, bei denen einmal $60\,\mathrm{nm}$ und einmal $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium abgeschieden werden. Der dazugehörige Laufzettel ist in Abschnitt C.6 zu sehen.

Die Impedanzmessungen zweier Zellen der Proben sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die Zellen wieder ein ohmsches Verhalten aufweisen, da die Impedanz für kleine Frequenzen eine Phase von $0°$ besitzt.

Auffällig ist der Betrag der Impedanz, der für die Zelle mit $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium fast doppelt so groß ist wie bei der Zelle mit $60\,\mathrm{nm}$. Das deckt sich mit der in Abschnitt 2.9 erklärten Bildung von Sauerstoffleerstellen bereits in der Herstellung.

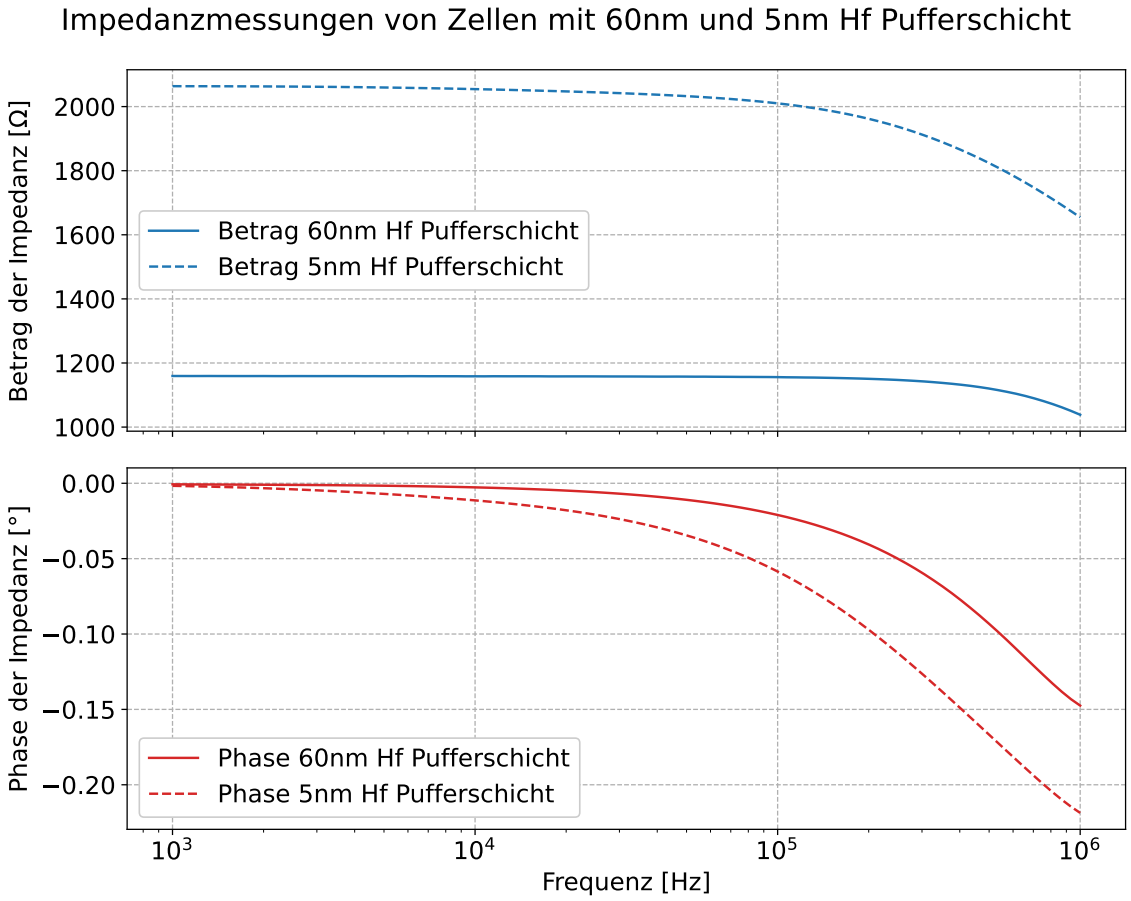


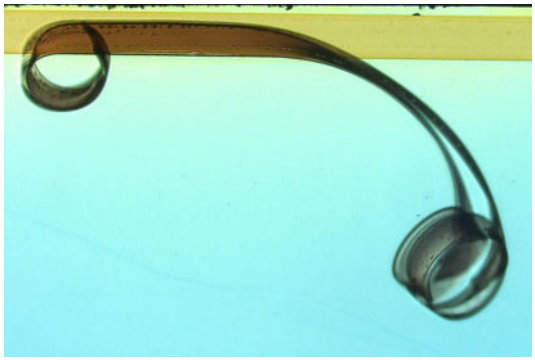
Abbildung 3.12: MFIA Impedanzmessungen zweier Proben mit $60\,\mathrm{nm}$ und $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium Topelektrode. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt.

Insgesamt lässt sich dadurch feststellen, dass erneut ein Kurzschluss der Top- und Bottomelektroden vorliegt. Dieser Effekt entsteht also nicht durch die Oxiddicke oder -qualität, sondern allein durch die beim Liftoff entstehenden Artefakte. Dadurch entsteht ein niederohmiger Pfad, der sowohl die Impedanz und dessen Frequenzgang als auch das Schaltverhalten dominiert. Somit sind Zellen, deren Bottomelektroden mit einem Liftoffschritt strukturiert werden, nicht zur Herstellung der memristiven Gassensoren geeignet.

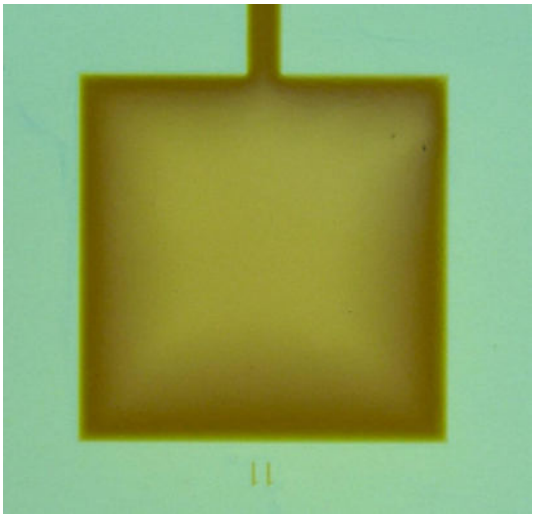
3.2.3 Einfahren eines nasschemischen Ätzschritts für Titannitrid (V1520 v3)

Für die Strukturierung der Bottomelektrode ist daher ein anderes Verfahren notwendig. Am besten geeignet wäre hier ein Ätzverfahren, insbesondere ein Trockenätzverfahren.

Aufgrund von Anlagenlimitierungen, die bis zur Durchführung dieses Versuchs andauern, steht allerdings höchstens ein nasschemisches Ätzverfahren zur Auswahl. Dieses soll hier in Kurzform getestet werden und die Eignung für den Strukturierschritt beurteilt werden.



(a) Mikroskopieaufnahme einer nasschemisch geätzen Probe, bei der sich sichtbar der Fotolack löst.



(b) Mikroskopieaufnahme vom Unterätzen der Bottomelektrode einer nasschemisch geätzen Probe.

Abbildung 3.13: Mikroskopieaufnahmen von nasschemisch geätzen Titannitrid Bottomelektroden.

Dafür wird zunächst ganzflächig Titannitrid abgeschieden. Statt einer Umkehrlithografie wird anschließend allerdings eine Positivlithografie eingesetzt, um die Stellen zu maskieren, an denen nach dem Ätzschritt die Bottomelektroden stehen bleiben sollen. Die genaue Durchführung ist dabei in Abschnitt C.7 zu sehen.

Nach der Entwicklung des Fotolacks muss dieser für den Ätzprozess resistent gemacht werden. Dafür ist ein Ausheizschritt notwendig. Dabei werden verschiedene Prozessparameter getestet und zwischen dem Ausheizen auf einer Heizplatte und im Ofen unterschieden. Auf der Heizplatte wird der Lack für $50\,\mathrm{s}$ und im Ofen für $30\,\mathrm{min}$ ausgeheizt. Beide Prozesse finden bei $110\,°\mathrm{C}$ statt.

Die Ätzlösung wird aus DI-Wasser, Wasserstoffperoxid und Ammoniakwasser zusammengemischt. Das Verhältnis[1] beträgt dabei 3:1:1. Die Chemikalien werden nacheinander langsam in ein Becherglas gegeben, wobei mit dem DI-Wasser gestartet wird. Währenddessen wird die Lösung unter ständigem Rühren langsam auf $60\,°\mathrm{C}$ erhitzt.

Auffällig beim Ätzen ist, dass die benötigte Ätzzeit variiert. Während die erste Probe schon nach wenigen Sekunden optisch durchgeätzt ist, dauert der Prozess bei der zweiten Probe länger. Daher wird keine feste Zeit geätzt, sondern das Ende des Schritts durch gezieltes Hinschauen beurteilt.

[1] Es sei angemerkt, dass es sich dabei um bereits verdünntes Wasserstoffperoxid und Ammoniakwasser handelt.

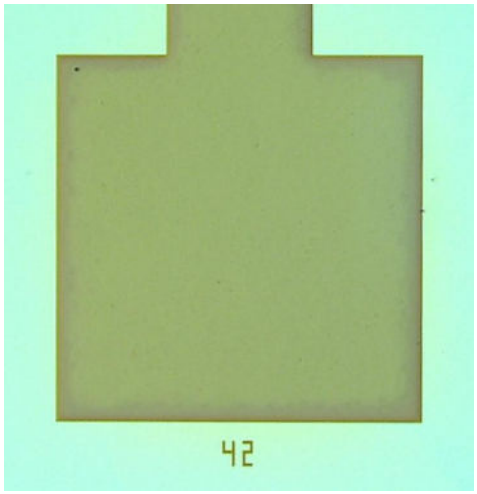


Abbildung 3.14: Mikroskopieaufnahme einer nasschemisch geätzen Titannitrid Bottomelektrode nach Entfernung des Lacks im Verascher. Es ist eine leichte Unterätzung im Randbereich der Elektrode zu erkennen.

Ein weiteres Problem mit der gewählten Ätzlösung ist, dass der gewählte Fotolack eine geringe Resistenz gegenüber der Lösung aufweist. Dieser löst sich in einigen Bereichen bereits nach wenigen Sekunden fast vollständig, wie in Abbildung 3.13a zu sehen. Dadurch kann es zu einem nicht strukturgetreuen Ätzen kommen.

Abschließend ist auch das typische Unterätzen anzumerken, welches auch bei diesem nasschemischen Prozess zu erkennen ist. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 3.13b zu sehen, wo ein Farbverlauf vom typischen gold-gelben Titannitrid hin zu braun nach dem Ätzen zurückbleibt. Die Randbereiche der Bottomelektrode werden sichtbar angegriffen, was die Elektrodengeometrie verändert. Dies ist jedoch nur bei der Probe erkennbar, bei der der Lack auf der Heizplatte ausgeheizt wurde und nicht bei der Probe, die sich im Ofen befand.

Bei dieser lässt sich der Lack allerdings nur schlecht in Aceton ablösen, was den Einsatz des Veraschers erforderlich macht. Nach diesem Schritt weisen die Bottomelektroden eine etwas dunklere Farbe auf, wie in Abbildung 3.14 zu sehen ist. Es wird angenommen, dass sich durch das Sauerstoffplasma die chemische Zusammensetzung der Titannitridschicht geändert hat. Ob das einen signifikanten Einfluss auf das Schaltverhalten der Zellen hat, kann nur nach der vollständigen Fertigung festgestellt werden. Daher durchlaufen die soeben nasschemisch geätzten Proben den restlichen Herstellungsprozess der Bauteile.

3.2.4 Herstellung der Referenzproben mit nasschemisch geätzter Bottomelektrode (V1520 v3)

Die in Unterabschnitt 3.2.3 hergestellten Bottomelektroden werden trotz Bedenken weiterbenutzt, da Alternativen zur Strukturierung fehlen. Dazu werden zunächst $5\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid

abgeschieden. Während des Prozesses kam es zu einer Unterbrechung durch ein Interlock. Mögliche Auswirkungen werden später in diesem Unterabschnitt beurteilt.

Die Topelektrode kann weiterhin mit einem Liftoff strukturiert werden. Hier werden zunächst $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium gesputtert und anschließend $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid. Damit sollen gleichzeitig zwei Änderungen untersucht werden. Es kann zum Einen gesehen werden, ob die nasschemisch strukturierte Bottomelektrode trotz Verfärbung funktioniert und ob der Schichtstapel mit $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium funktioniert bzw. wie sich diese Anpassung auf das Schaltverhalten auswirkt.

Nach der Fertigstellung der Proben wird erneut die Impedanz gemessen, um Kurzschlüsse auszuschließen. Bei $1\,\mathrm{kHz}$ weist diese eine Phase von ca. $-30°$ auf. Allerdings ist der Betrag der Impedanz sehr niedrig. Zudem kann auch teilweise eine Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Elektroden festgestellt werden. Es wird angenommen, dass diese Leitfähigkeit durch das Oxid entsteht, da es zu Komplikationen während der Herstellung kam. Daher wird der Herstellungsprozess wiederholt.

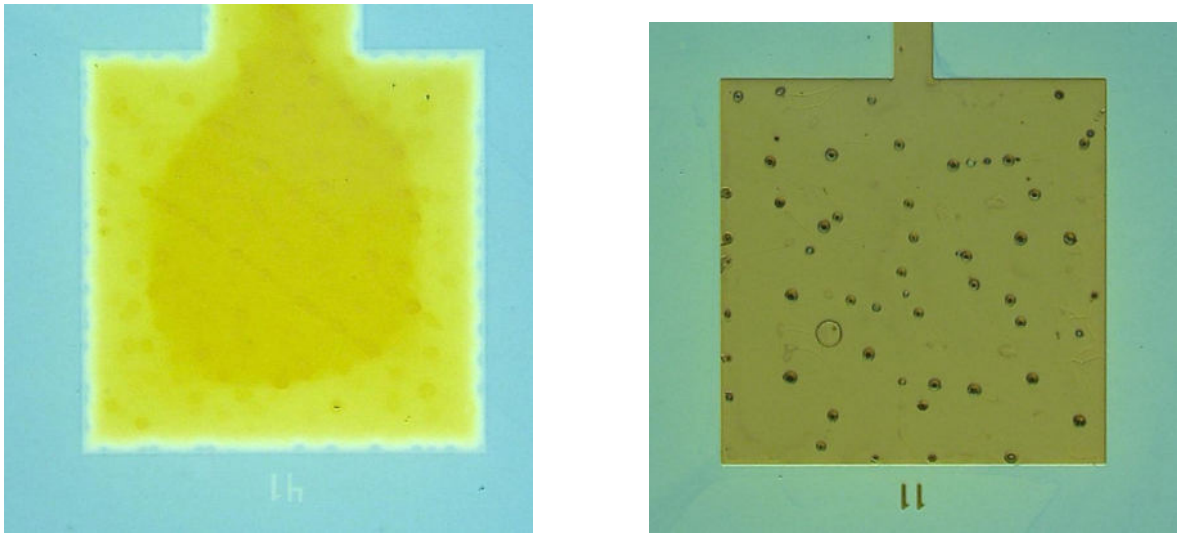
Die Bottomelektrode soll wieder nasschemisch geätzt werden. Dafür wird diesmal jedoch eine Lackmaske benutzt, die nur auf der Heizplatte ausgeheizt wird. Das soll den Einsatz des Veraschers vermeiden. Es werden zwei Proben mit Lackmasken hergestellt, wobei der Lack einmal bei $110\,°\mathrm{C}$ und einmal bei $130\,°\mathrm{C}$ für jeweils $50\,\mathrm{s}$ ausgeheizt wird.

Anschließend werden beide Proben wieder nasschemisch geätzt. Es fällt auf, dass diesmal Schlieren zurückbleiben, die selbst nach weiterem Ätzen nicht verschwinden. Eine Messung des Widerstands dieser Schicht liefert einen Squarewiderstand im Bereich von $1\,\mathrm{k\Omega}$, was eine hohe Leitfähigkeit bedeutet. Diese leitfähige Schicht nur aus Titannitrid bestehen, da das darunterliegende Siliziumdioxid isolierend ist.

Vermutlich handelt es sich um einen teiloxidierten Bereich, der nicht durch die nasschemische Ätzlösung entfernt werden kann. Daher wird mit einem kurzen RIE-Prozessschritt versucht, diese Schicht mit physikalischem Ätzen zu entfernen. Bei der dem Lehrstuhl bereitstehenden *Oxford DualRIE* werden die beiden Proben für $3\,\mathrm{min}$ einem Argonplasma ausgesetzt. Die Leistung beträgt dabei $240\,\mathrm{W}$, während der Argonfluss auf $50\,\%$ eingestellt wird.

Nach dem Ätzen sind Löcher in den Bottomelektroden zu beobachten. Mikroskopieaufnahmen davon sind in Abbildung 3.15 zu sehen. Die Löcher sind durch den physikalischen Abtrag erklärbar. Allerdings können die Schlieren durch das Trockenätzen nicht entfernt werden. Entweder ist Titannitrid zu hart, um es mit der genutzten Leistung zu ätzen, oder es findet eine Redeposition statt, die nur mit einem Reaktivgas wie Chlor verhindert werden kann.

Um das zu bestätigen, wird der Squarewiderstand erneut bestimmt. Dieser ist unverändert niedrig. Ein rein physikalisches Ätzen kann somit nicht eingesetzt werden, um diese Schicht



(a) Probe mit bei 110 °C ausgehärteter Lackmaske.

(b) Probe mit bei 130 °C ausgehärteter Lackmaske.

Abbildung 3.15: Mikroskopieaufnahmen von nasschemisch geätzen Titannitrid Bottomelektroden mit anschließendem Trockenätzen mit Argon.

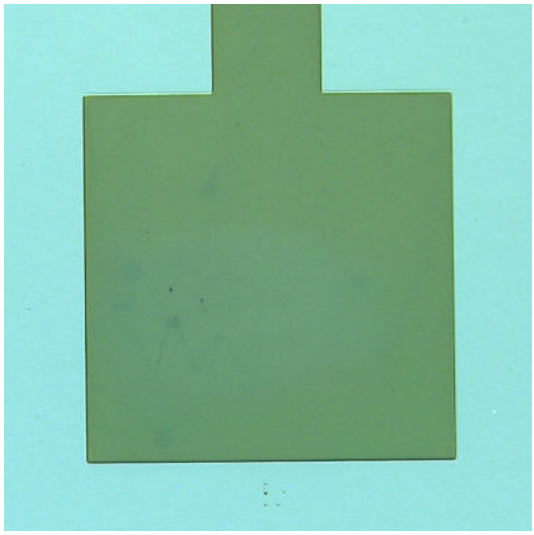
zu entfernen. Weiterhin steht zum Zeitpunkt der Durchführung keine andere Option zum Trockenätzen mit Chlorgas oder mit höherer Leistung zur Verfügung. Daher wird ein Strukturieren der Bottomelektrode durch nasschemisches Ätzen nicht weiter untersucht.

Die geringe Impedanz, die bei den Proben gemessen wird, kann durch die beobachten Rückstände erklärt werden. Besteht eine Leitfähigkeit zwischen den Bottomelektroden, kann der Strom zur Messung neben der eigentlichen Zelle, die gemessen werden soll, auch durch weitere fließen. Die effektive Elektrodenfläche der Zelle ist damit deutlich größer und die Impedanz deutlich geringer.

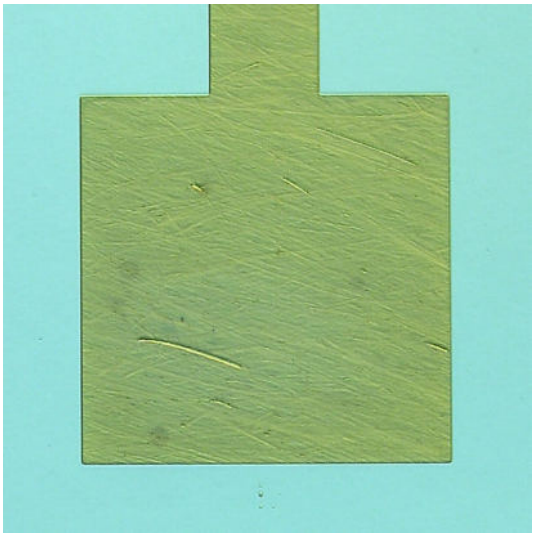
3.2.5 Herstellung der Referenzproben mit kombiniert strukturierter Bottomelektrode TE (V1520 v4)

Wie in Unterabschnitt 3.2.3 gezeigt, kann Titannitrid nasschemisch geätzt werden. Da Metallzäune eine sehr große Oberfläche besitzen, wird vermutet, dass diese durch ein Überätzen schneller entfernt werden, als die Bottomelektrode an sich, sodass keine Lackmaske notwendig ist. Daher wird untersucht, wie lange die mit Liftoff strukturierten Bottomelektroden in der Ätzlösung geätzt werden müssen, um einen Kurzschluss durch die Metallzäune zu verhindern.

Eine genaue Maskierung nach dem Liftoff ist nur schwer zu realisieren. Dadurch, dass die Zäune am Rand der Bottomelektroden enstehen, müsste eine weitere Maske zur Fotolithografie erstellt werden, die einen etwas kleineren Bereich als den der Bottomelektroden bedeckt. An-



(a) Bottomelektrode nach nasschemischen Ätzen. Das Titannitrid zeigt eine deutliche Verfärbung auf.



(b) Bottomelektrode nach mechanischer Reinigung mit Aceton und einem Wattestäbchen.

Abbildung 3.16: Verfärbung der Bottomelektroden der Proben nach dem nasschemischen Überätzen und Einfluss einer mechanischen Reinigung mit Aceton und einem Wattestäbchen.

ders ausgedrückt darf nur ein kleiner Streifen am Rand der Bottomelektroden nicht maskiert sein. Das Alignment gestaltet sich daher schwierig.

Es ist noch nicht klar, inwiefern wie sich das nasschemische Ätzen auf die Eigenschaften der Titannitridschicht auswirkt. Damit sich die chemische Zusammensetzung der Bottomelektrode nicht zu sehr durch das nasschemische Ätzen verändert, dürfen die Proben nur eine kurze Zeit in der Ätzlösung verharren. Es werden daher mehrere Proben hergestellt, die einmal $5\,\mathrm{s}$, $10\,\mathrm{s}$ und $15\,\mathrm{s}$ überätzt werden.

Schon nach diesen kurzen Ätzzeiten sind wieder Verfärbungen auf den Bottomelektroden zu erkennen. Ein Beispiel ist dabei in Abbildung 3.16a zu sehen. Eine mechanische Reinigung mit Aceton und einem Wattestäbchen reduziert diese Verfärbung jedoch, wie in Abbildung 3.16b zu sehen ist. Es ist anzunehmen, dass nur wenige Atomschichten vom Titannitrid durch die Ätzlösung angegriffen werden. Für die Vergleichbarkeit werden alle Proben auf diese Art gereinigt.

Es werden erneut $5\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid abgeschieden. Die Topelektrode besteht wieder aus $5\,\mathrm{nm}$ gesputtertem Hafnium und $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid. Zur Strukturierung wird der Liftoff eingesetzt. Der vollständige Laufzettel ist in Abschnitt C.8 zu sehen.

Die Impedanzmessungen der mit $10\,\mathrm{s}$ und $15\,\mathrm{s}$ Überätzen hergestellten Proben sind in Abbildung 3.17 zu sehen. Der Betrag der Phase liegt für beide Proben im Bereich von $10\,\mathrm{k\Omega}$ bei

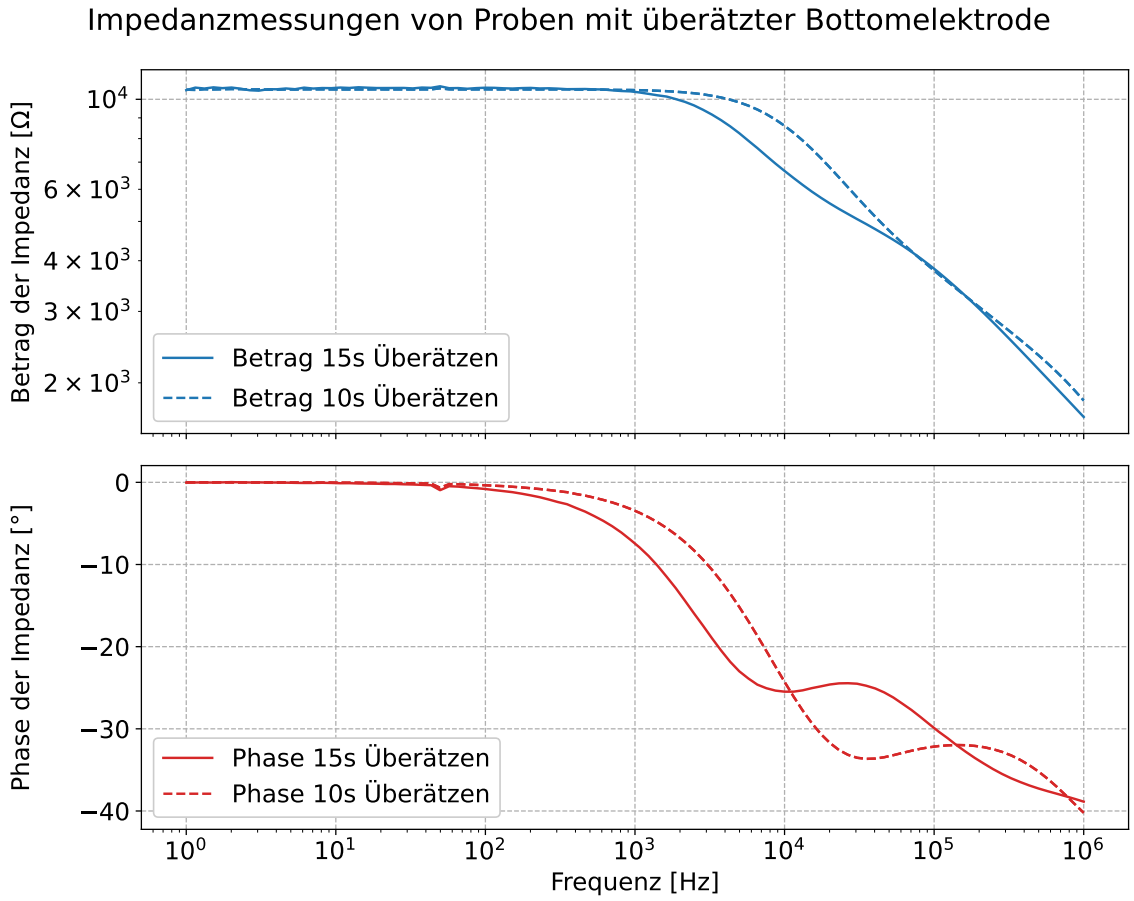
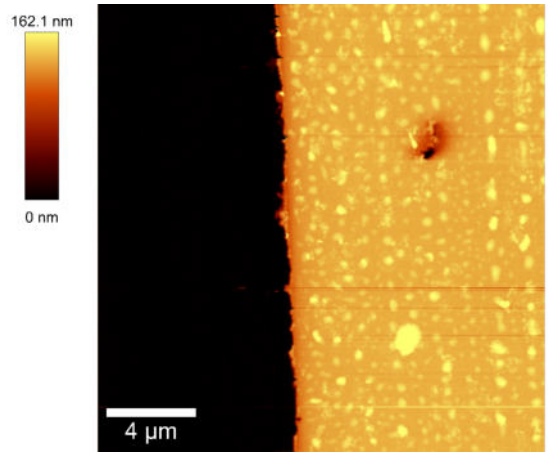


Abbildung 3.17: MFIA Impedanzmessungen zweier Proben, deren Bottomelektroden mit Liftoff strukturiert und $10\,\mathrm{s}$ bzw. $15\,\mathrm{s}$ nasschemisch überätzt sind. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. Es handelt sich jeweils um repräsentative Messergebnisse für die hergestellten Proben.

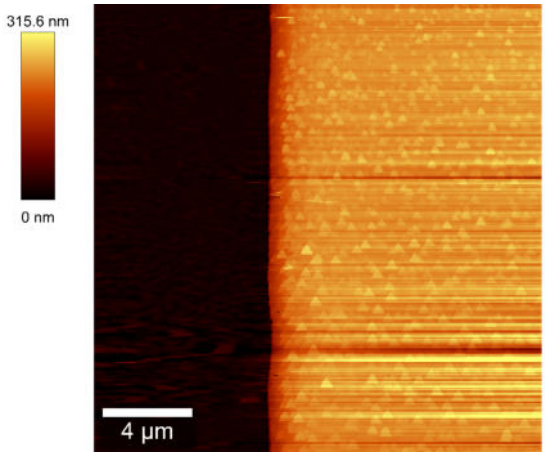
einer Frequenz von $1\,\mathrm{kHz}$. Die Phase startet für geringe Frequenzen bei $0°$ und beträgt bei $1\,\mathrm{kHz}$ $8°$ für $15\,\mathrm{s}$ und $4°$ für $10\,\mathrm{s}$ Überätzen.

Beide Verläufe zeigen ein typisches Verhalten für eine Parallelschaltung aus Widerstand und Kapazität. Während der Betrag der Impedanz mit $10\,\mathrm{k\Omega}$ knapp eine Größenordnung größer ist als in Unterabschnitt 3.2.2, liegt dieser selber noch deutlich unter dem der vereinfachten Proben in Unterabschnitt 3.2.1. Es kommt also weiterhin zu Kurzschlüssen durch den Liftoff.

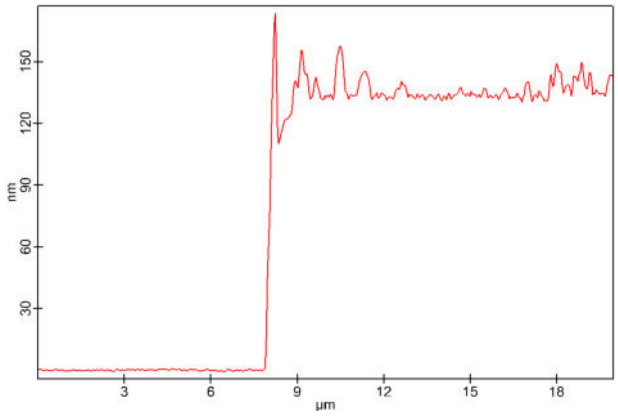
Die Reduktion in der Höhe der Metallzäune soll mit einer AFM-Messung nachgewiesen werden. Dafür wird ein $15\,\mu\mathrm{m}$ x $15\,\mu\mathrm{m}$ Bereich der Probe untersucht, bei dem die Bottomelektroden nur mit dem ALD-Oxid bedeckt ist. Die AFM-Messung findet im contact mode statt. Weitere Einstellungen sind in Tabelle A.3 in der zweiten Spalte zu finden.



(a) Topologiebild der AFM-Messung der Bottomelektrode einer ungeätzten Probe.



(b) Topologiebild der AFM-Messung der Bottomelektrode einer $10\,\mathrm{s}$ lang geätzten Probe.



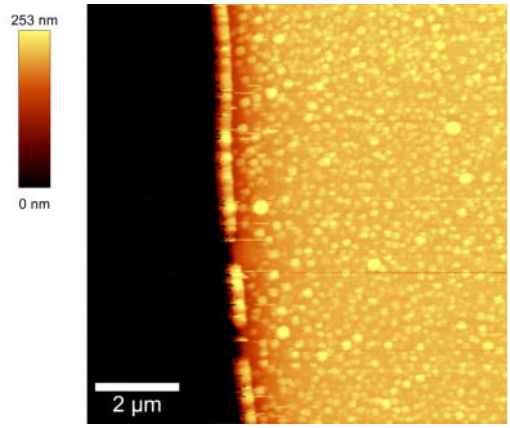
(c) Linienprofil der Topologie aus a).

Abbildung 3.18: Vergleich der AFM-Topologiebilder einer Probe mit a) ungeätzter sowie einer b) $10\,\mathrm{s}$ geätzter Bottomelektrode. In c) ist das Linienprofil einer horizontalen Bildzeile der Topologie aus a) zu sehen.

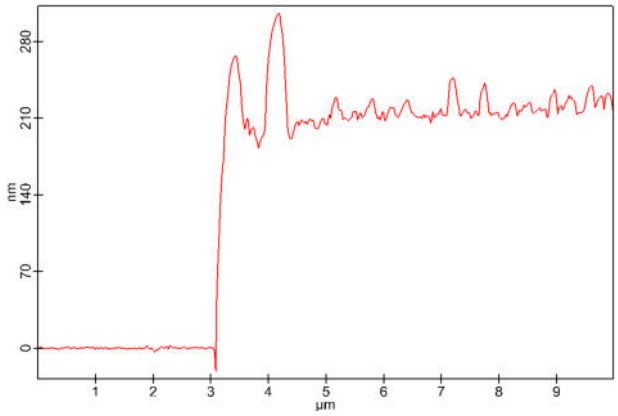
Als Vergleich werden die Proben mit $0\,\mathrm{s}$ und $10\,\mathrm{s}$ Ätzzeit betrachtet. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 3.18 zu sehen. Bei der Probe, die nach dem Liftoff nicht nasschemisch überätzt wurde, sind die Metallzäune an der Kante gut zu erkennen (Abbildung 3.18a). Das Linienprofil (Abbildung 3.18c) zeigt zudem, dass diese etwa $40\,\mathrm{nm}$ hoch sind.

Das Topologiebild der Probe mit $10\,\mathrm{s}$ lang überätzter Bottomelektrode zeigt eine deutliche Reduzierung der Zäune (Abbildung 3.18b). Wie erwartet ist eine Abrundung an der Kante der Elektrode zu erkennen, da die Oberfläche dort am größten ist.

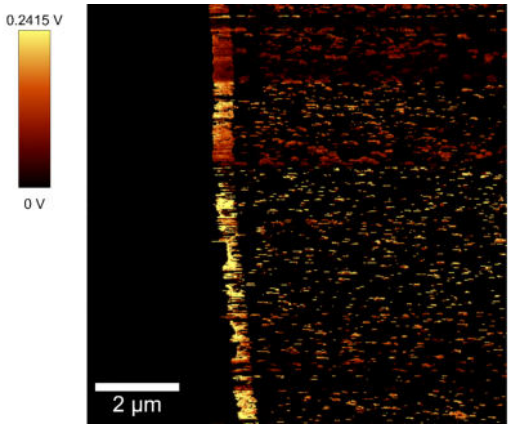
Desweiteren wird eine conductive AFM-Messung der metal fences aufgenommen. Dafür wird eine $400\,\mu\mathrm{m}$ Bottomelektrode mit einem Messkabel kontaktiert und eine Spannung von $300\,\mathrm{mV}$ an die Spitze angelegt. Mit der Messung können gleichzeitig die Höhe sowie die Bedeckung



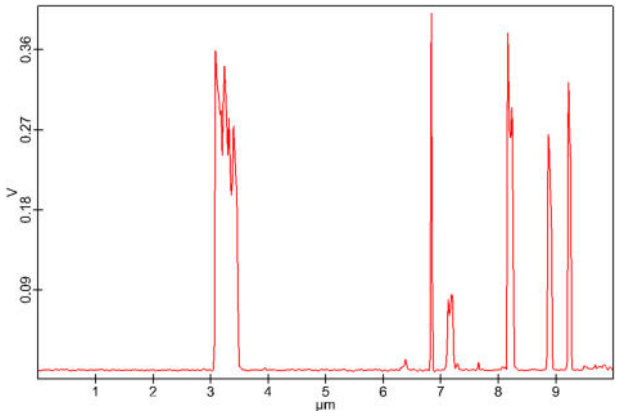
(a) Topologiebild der AFM-Messung.



(b) Linienprofil der Topologie in a).



(c) Leitfähigkeitsbild der AFM-Messung.



(d) Linienprofil der Leitfähigkeit für die selbe Linie wie bei b).

Abbildung 3.19: Conductive AFM-Messung einer $400\,\mu\mathrm{m}$ Bottomelektrode für eine $5\,\mathrm{s}$ überätzte Probe.

der metal fences mit ALD-Oxid der Probe gemessen bzw. beurteilt werden. Das Ergebnis der Messung einer Probe, die $5\,\mathrm{s}$ lang überätzt wurde, ist in Abbildung 3.19 zu sehen.

Nach einer Ätzdauer von $5\,\mathrm{s}$ sind noch große Teile der Kante mit Metallzäunen versehen. Es gibt nur vereinzelte Stellen, an denen die Kante glatt ist. Die durchgeführte mechanische Reinigung mit Aceton hat diese also nicht entfernt. Aus dem Linienprofil (Abbildung 3.19b) kann abgelesen werden, dass die Höhe der Zäune in etwa $50\,\mathrm{nm}$ bis $60\,\mathrm{nm}$ beträgt.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit bestätigt erneut, dass die niedrige Impedanz der mit Liftoff hergestellten Zellen (zum Beispiel in Unterabschnitt 3.1.5) hauptsächlich durch die Metallzäune verursacht wird. Aber auch auf der Bottomelektrode sind Stellen mit hoher Leitfähigkeit zu finden. Diese können durch Partikel oder durch eine erhöhte Rauheit der Elektrodenoberfläche zustande kommen.

Auffällig ist der große Unterschied in der gemessenen Schichtdicke der ungeätzten Probe im Vergleich zur $5\,\mathrm{s}$ geätzten Probe. Dieser entsteht möglicherweise durch die gewechselte Nadel zur Durchführung der conductive AFM-Messung.

3.3 Quantifizierung der Palladiumdosis in ALD-Hafniumdioxid (V1519)

Für die Untersuchung des Einflusses von implantiertem Palladium auf das Schaltverhalten, den Widerstand der Memristoren sowie auf die Reaktivität auf oxidierende beziehungsweise reduzierende Atmosphäre soll zunächst eine erfolgreiche Dotierung nachgewiesen werden. Weiteres Ziel ist die Bestimmung einiger geeigneter Dotierdosen, die im späteren Verlauf genutzt werden sollen.

3.3.1 Initiale Versuchsreihe (V1519 v1)

Da es sich um einen einfacheren Schichtstapel handelt, werden zunächst ganzflächig $30\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid auf einem Wafer abgeschieden. Dafür wird die *Picosun ALD* Prozessanlage genutzt. Es werden insgesamt $354\,\mathrm{Zyklen}$ bei $250\,^\circ\mathrm{C}$ durchgeführt. Die eingesetzten Precursor sind dabei TEMAHf und Wasser.

Der Wafer wird im Anschluss ellipsometrisch vermessen, um die Schichtdicke zu bestimmen. Die Ergebnisse des Fittings sind in Abbildung 3.20 zu sehen. Es ist eine leichte Schichtdickenvarianz von etwa $2\,\mathrm{nm}$ im unteren Bereich des vier Zoll Wafers zu erkennen. Auf der restlichen Fläche befindet sich die gemessene Schichtdicke innerhalb eines $0{,}8\,\mathrm{nm}$ großen Fensters um die erwarteten $30\,\mathrm{nm}$.

Der Wafer wird anschließend in $20\,\mathrm{mm} \times 20\,\mathrm{mm}$ große quadratische Bruchstücke zersägt und mit Reinigung C gereinigt, um durch das Zersägen entstandene Verunreinigungen zu entfernen. Danach werden jeweils zwei Bruchstücke mithilfe von Fotolack auf Trägerwafer geklebt. Um das Lösemittel des Lacks auszutreiben, werden die Trägerwafer dann für eine halbe Stunde bei $130\,^\circ\mathrm{C}$ im Ofen ausgeheizt. Die Haftung der Proben wird final nochmal mechanisch überprüft.

Zur Dotierung wird der am Lehrstuhl verfügbare Ionenimplanter genutzt. Bei der Implantation wird eine Beschleunigungsspannung von $20\,\mathrm{kV}$ genutzt, während der Druck $1{,}2 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{mbar}$ beträgt. Es werden insgesamt acht verschiedene Palladiumdosen implantiert, welche in Form von gemessener Abflussladung eingestellt werden. Der vollständige Laufzettel für diesen Versuch ist in Abschnitt C.3 zu sehen.

Die Implantationsdauer über die Abflussladung zu bestimmen kann zu Problemen führen, wenn die Proben sowie der Trägerwafer mit isolierenden oder schlecht leitenden Materiali-

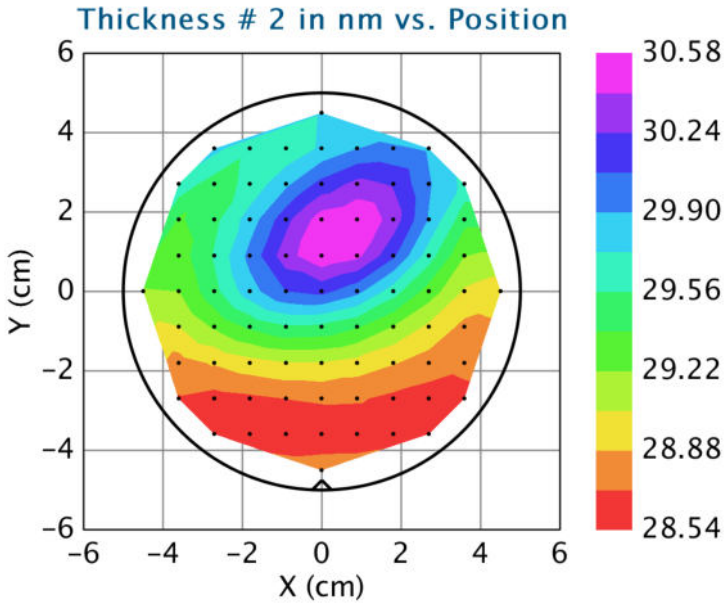


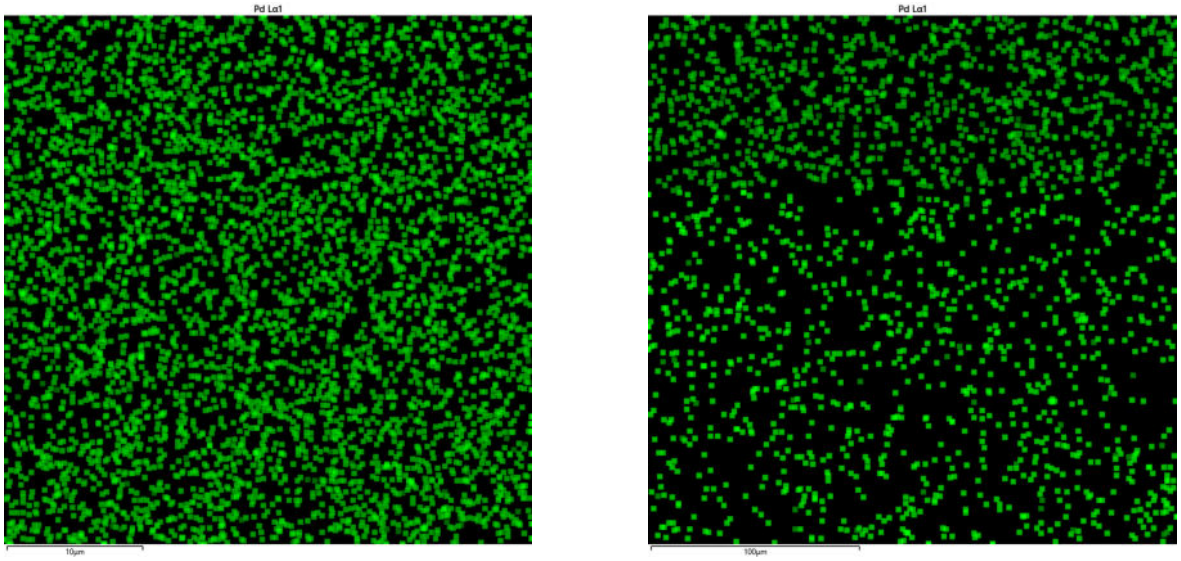
Abbildung 3.20: Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke eines mit ALD-Hafniumdioxid beschichteten Wafer.

en beschichtet sind. In diesem Fall kann können die Ladungsträger nicht abfließen. Da das in diesem Versuch beobachtet wird, wird bei diesem Versuch zunächst von der eingestellten Dotierdosis abgesehen und stattdessen eine feste Implantationsdauer genutzt. Bei einem weiteren Durchgang wird auf die Wahl der Trägerwafer geachtet und das Ende der Implantation mit der Abflussladung bestimmt. Die Dauer der Implantation sowie die erreichten Abflussladungen dieses Versuchs sind in Tabelle A.1 zu sehen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die gemessene Abflussladung hier nicht proportional mit der Implantationsdauer steigt. Insbesondere bei längeren Zeiten ($35\,\mathrm{min}$ und $40\,\mathrm{min}$) ist diese niedriger als bei denen davor. Das bestätigt, dass die ausgewählten Trägerwafer leitfähig sein müssen, um die entstehenden Ladungen zuverlässig messen zu können.

Für eine Bestätigung der implantierten Palladiumdosis werden die Proben in einem Ultraschallbad in Aceton von den Trägern gelöst, die restlichen Lackreste entfernt und anschließend im EDX untersucht. Dabei wird eine Beschleunigungsspannung von $6\,\mathrm{kV}$ genutzt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind ebenfalls in Tabelle A.1 zu sehen.

Ein Problem für die EDX-Untersuchung stellt die Überlappung der Peaks für Palladium und Kohlenstoff dar. So kann es sich bei den Stellen, an denen Palladium gemessen wurde, auch um Kohlenstoff handeln, dessen Spektrum fälschlicherweise Palladium zugeordnet wird. Daher wird die Emissionlinie Lα1 betrachtet, die keine Überlappung mit anderen Elementen aufweist, die bei der Probe bestimmt werden.



(a) Qualitative Palladiumverteilung einer Probe, die $10\,\mathrm{min}$ lang implantiert wurde.

(b) Qualitative Palladiumverteilung einer Probe, die $20\,\mathrm{min}$ lang implantiert wurde.

Abbildung 3.21: Aufgenommene qualitative Palladiumverteilung zweier Proben, die einmal a) $10\,\mathrm{min}$ und einmal b) $20\,\mathrm{min}$ lang implantiert wurden. Es handelt sich jeweils um die Lα1 Emissionslinie von Palladium. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von $6\,\mathrm{kV}$ genutzt. Die Skalen der aufgenommen Bilder sei zu beachten.

Schon bei der Untersuchung der Proben, die eine Abflussladung von $150{,}6\,\mu\mathrm{C}$ zeigen, ist zu sehen, dass die durchgeführte Implantation nicht quantitativ nachweisbar ist. Alle gemessenen Bereiche zeigen im EDX-Linienspektrum einen Palladiumanteil von $0\,\mathrm{at.\%}$. Zudem ist kein signifikanter Unterschied in der Höhe des Peaks im Spektrum zwischen den Proben zu sehen.

Allerdings ist eine qualitative Betrachtung möglich. In den EDX-Schichtbildern kann die räumliche Verteilung des detektierten Palladiums gesehen werden. Diese sind für zwei Proben mit $10\,\mathrm{min}$ und $20\,\mathrm{min}$ in Abbildung 3.21 zu sehen. Ein direkter Vergleich der beiden Bilder ist hier nicht möglich, da für diese eine andere Skala gewählt wurde. Es kann nur festgestellt werden, dass im gesamten Messbereich Palladium detektiert wird.

3.3.2 Erneute Implantierung mit höherer Dosis (V1519 v2)

Um die Quantifizierungsgrenze des EDX zu erreichen und eine qualitative Aussage über die Implantationsdosis treffen zu können, wird die Dosis erhöht. Dafür werden erneut Proben analog zu Unterabschnitt 3.3.1 hergestellt. Diesmal wird auf die Wahl geeigneter, leitfähiger Trägerwafer geachtet, sodass die Implantation mit Erreichen der eingestellten Implantationsdosis endet. Der vollständige Laufzettel ist in Abschnitt C.4 zu sehen.

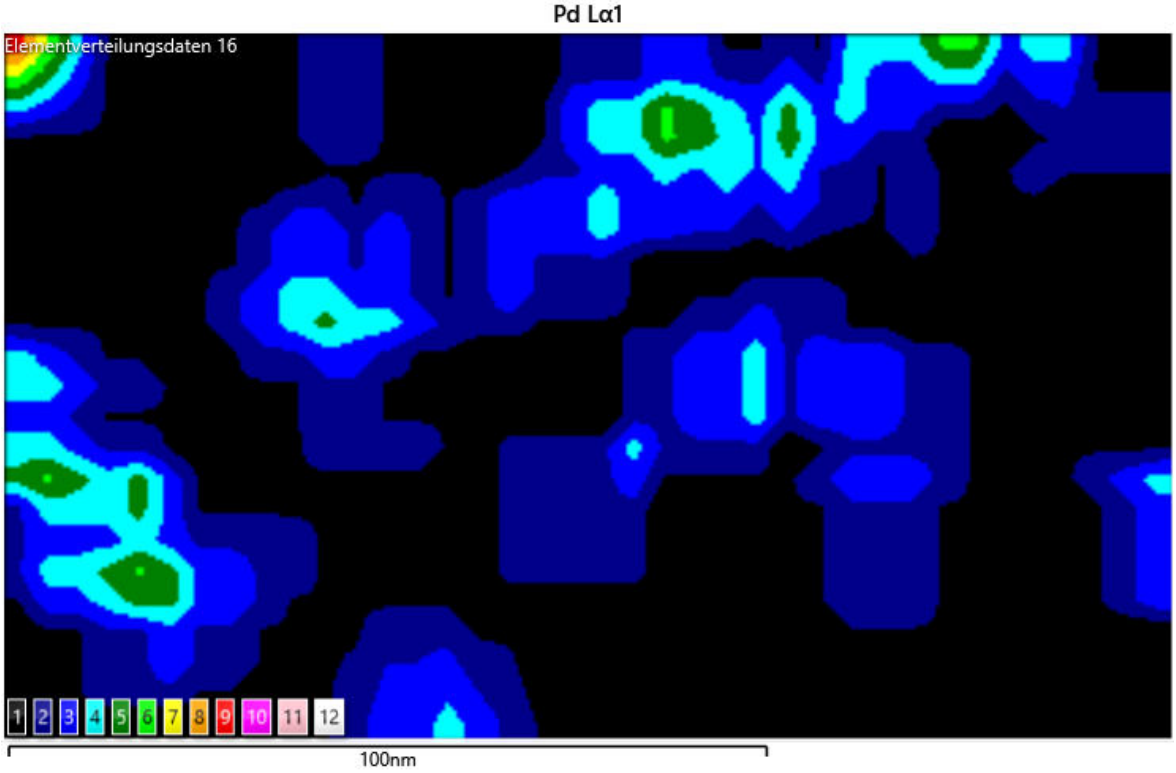


Abbildung 3.22: Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer mit $500\,\mu\mathrm{C}$ dotierten Probe. Der aufgenommene Bereich befindet sich an einer Stelle, die zuvor eine große Anzahl an Punkten gezeigt hat, an denen Palladium detektiert wurde. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von $5{,}5\,\mathrm{kV}$ genutzt.

Die ausgewählten Implantationsdosen liegen im Bereich von $150\,\mu\mathrm{C}$ bis $500\,\mu\mathrm{C}$. Es werden wieder zwei Proben mit gleicher Implantationsdosis hergestellt. Für jede Implantation wird die benötigte Zeit gestoppt. Nach der Implantation werden die Proben beginnend mit der höchsten Dosis im EDX untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2 zu finden.

Trotz höherer Dosis ist erneut keine quantitative Aussage möglich, da die Quantifizierungsgrenze selbst bei der höchsten Dosis nicht erreicht wird. Eine genauere Untersuchung der Verteilung zeigt, dass die Dotierung sehr lokalisiert ist. Dabei wird die Palladiumverteilung in unterschiedlichen Bereichen der Probe mit einer höherer Auflösung des Detektors und größerem Zoom bestimmt. Abbildung 3.22 zeigt einen Bereich, in dem zuvor mehrere Stellen mit Palladium detektiert wurden, während Abbildung 3.23 einen Bereich ohne solche darstellt.

Auf beiden Abbildungen sind ein oder mehrere Punkte zu finden, an denen ein höherer, meist doppelt so großer Palladiumanteil detektiert wird. Allerdings zeigen die dazugehörigen Linienspektren beider Bereiche, die in Abbildung A.3 und Abbildung A.4 zu finden sind, weiterhin einen Anteil von $0\,\mathrm{at.\%}$ auf.

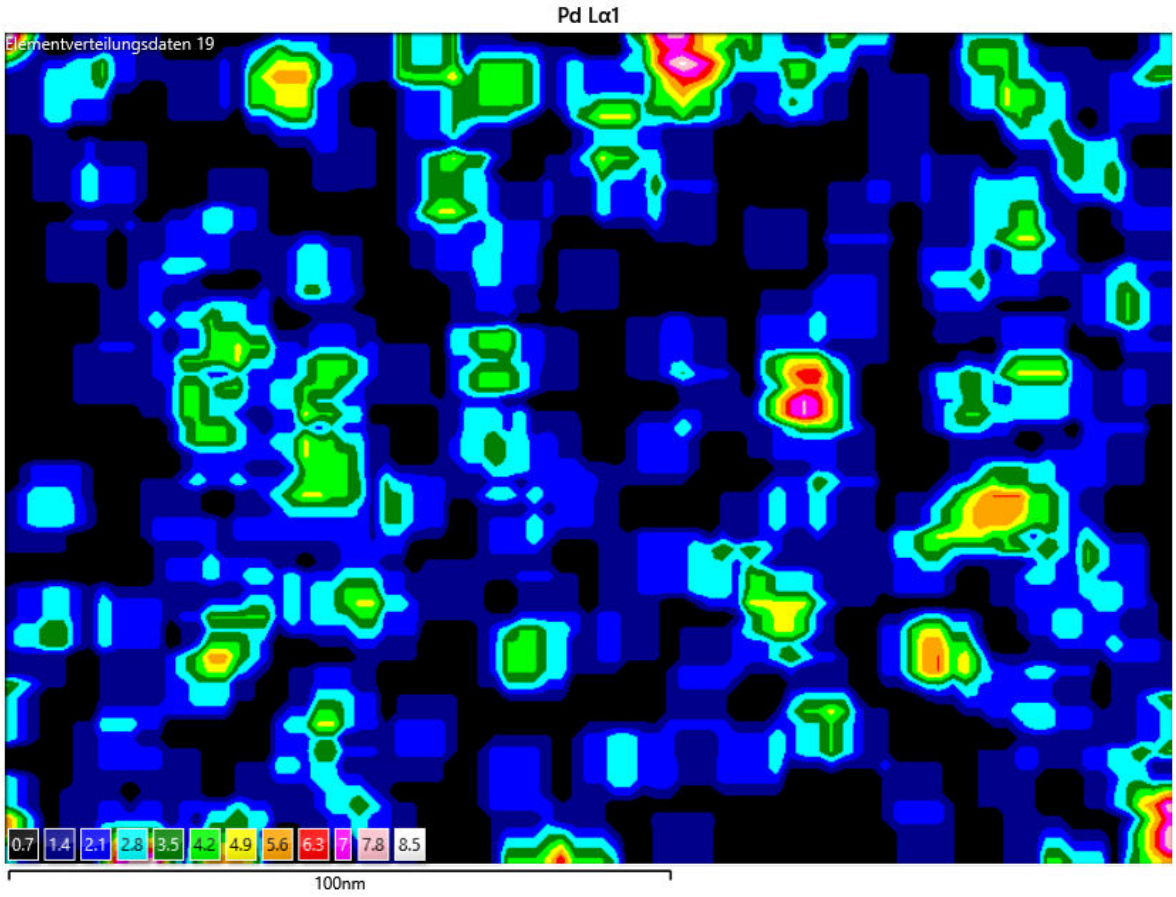


Abbildung 3.23: Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer mit $500\,\mu\mathrm{C}$ dotierten Probe. Der aufgenommene Bereich befindet sich an einer Stelle, an der zuvor kein Palladium detektiert wurde. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von $5{,}5\,\mathrm{kV}$ genutzt. Die anders definierte Farbskala im Vergleich zu Abbildung 3.22 sei zu beachten.

Auffällig ist, dass auch im Bereich, in dem vorher kein Palladium detektiert wurde, nun welches detektiert wird. Es wird vermutet, dass die Auflösung des EDX bzw. des anregenden Elektronenstrahls zu gering ist, um die kleinen Anteile des Palladiums im Vergleich zu den anderen gemessenen Elementen zu detektieren, wenn große Bereiche betrachtet werden. Das Palladiumsignal im Spektrum geht dann im Rauschen unter oder ist im Vergleich zum Messbereich vernachlässigbar klein, sodass keine quantitative Aussage getätigt werden kann.

Es wird dennoch vermutet, dass die Implantation erfolgreich war, da in kleineren Messbereichen Palladium qualitativ nachgewiesen werden kann. Eine Bestimmung der durch die Implantation erhaltenen Dosis ist jedoch nicht genau möglich. Zwar ist es denkbar, die Quantifizierungsgrenze zu überschreiten, wenn ein stark vergrößerter Bereich beobachtet wird, allerdings wäre eine solche Messung nicht sehr aussagekräftig, um die Flächendosis zu bestimmen, da eine Implantation ein stochastischer Prozess ist und somit auf dieser Größenskala Bereiche mit viel und Bereiche mit wenig Dotierstoffkonzentration existieren.

Zusammengefasst wird festgestellt, dass eine qualitative Bewertung, also der Erfolg der Implantation, möglich ist. Eine quantitative Aussage hingegen ist selbst bei höheren Implantationsdosen schwierig bis unmöglich.

3.4 Untersuchung des Einflusses von implantiertem Palladium (V1521)

Zum Zeitpunkt der Durchführung der vorhergehenden Versuche war die ICP-RIE-Anlage des Lehrstuhls nicht betriebsfähig. Das änderte sich in den letzten zwei Wochen der Forschungsphase dieser Arbeit.

Aufgrund der zahlreichen Nachteile des Einsatzes eines Liftoffprozesses zur Strukturierung der Bottomelektrode (siehe Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.2), wird daher in diesem Abschnitt ein rudimentärer Prozess eingefahren, welcher zur Herstellung von Referenzproben genutzt werden kann. Zudem soll der in Abschnitt 3.3 behandelte Prozess zur Implantation von Palladium eingesetzt werden, um den Einfluss der Fremdatome auf das Schaltverhalten zu untersuchen.

3.4.1 Einfahren eines Trockenätzprozesses für Titannitrid

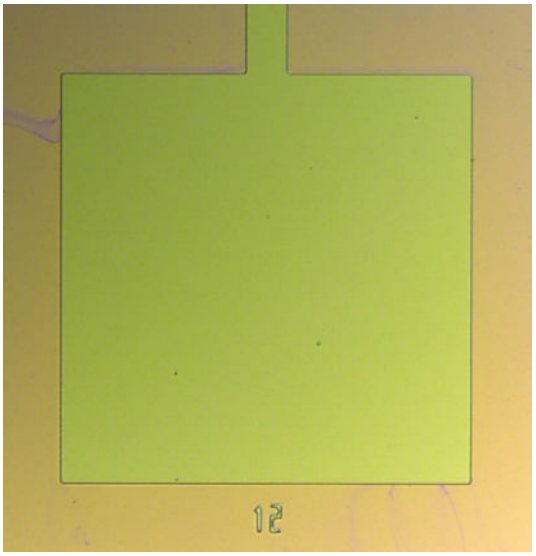
Dem Lehrstuhl ist ein Ätzprozess für Titannitrid bekannt, welcher auf Trichlorsilan ($SiCl_4$) basiert und für die bereits erwähnte *Oxford DualRIE* eingefahren wurde. Die benötigte Chlorseite dieser Anlage steht zum Zeitpunkt der Durchführung nicht zur Verfügung. Da sich die Prozesskammern der beiden Anlage deutlich unterschieden und auch die Erzeugung des Plasmas auf einem anderen Prinzip beruht, kann das Rezept nicht übernommen und angepasst werden. Jedoch ist die Benutzung desselben Prozessgases möglich, da es zu einem Abtrag führt und eine Redeposition verhindert.

Als Prozessparameter werden eine ICP-Leistung von P_{ICP} $300\,\mathrm{W}$, eine HF-Leistung von P_{HF} $150\,\mathrm{W}$ gewählt. Der Druck wird auf $30\,\mathrm{mTorr}$ geregelt, während der Gasfluss für $SiCl_4$ $20\,\mathrm{sccm}$ beträgt. Während mit einer größeren Leistung gearbeitet werden könnte, um schneller zu ätzen, ist eine hohe Ätzrate an dieser Stelle nebensächlich. Ziel ist ein höherer chemischer Abtrag, damit der als Maskierung eingesetzte Fotolack lange standhält. Die Ätztiefe soll rein über die Prozessdauer gesteuert werden.

Um diese Theorie zu testen, wird ein oxidiertes Bruchstück untersucht, auf dem sich $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid befinden. Dieses wird unmaskiert in die Ätzanlage gegeben und 3x$5\,\mathrm{min}$ mit den oben genannten Parametern geätzt. Zwischendurch wird die Probe aus der Anlage entnommen und die Leitfähigkeit der obersten Schicht an einem Vierspitzenmessplatz gemessen. Kann keine Leitfähigkeit gemessen werden, ist die Titannitridschicht vollständig geätzt, da das darunterliegende Siliziumdioxid nicht leitfähig ist.



(a) Aufnahme der Bottomelektrode einer $15\,\mathrm{min}$ am Stück geätzten Probe ohne Verfahren ins Loadlock.



(b) Aufnahme der Bottomelektrode einer 2x$5\,\mathrm{min}$, 1x$3\,\mathrm{min}$ und 1x$2\,\mathrm{min}$ geätzten Probe mit Verfahren ins Loadlock.

Abbildung 3.24: Mikroskopieaufnahmen der geätzten Bottomelektroden zweier Proben. Die Ätzdauer beträgt jeweils $15\,\mathrm{min}$, jedoch wird Probe a) einmal $15\,\mathrm{min}$ am Stück geätzt und Probe b) zweimal $5\,\mathrm{min}$, einmal $3\,\mathrm{min}$ und weitere $2\,\mathrm{min}$ geätzt, wobei die Probe zwischen den Ätzschritten ins Loadlock gefahren wird, um zu beurteilen, wann die Titannitridschicht zu Ende geätzt ist.

Nach den ersten und zweiten $5\,\mathrm{min}$ ist die oberste Schicht der Probe noch leitfähig. Erst nach den dritten $5\,\mathrm{min}$, also nach insgesamt $15\,\mathrm{min}$, ist das Titannitrid vollständig geätzt. Die genau benötigte Ätzdauer liegt also zwischen $10\,\mathrm{min}$ und $15\,\mathrm{min}$. Eine genauere Bestimmung der Ätzrate wird hier nicht benötigt. Sofern die Lackmaske einen $15\,\mathrm{min}$ Prozess aushält, kann dieser Prozess zur Strukturierung der Bottomelektroden verwendet werden.

Dafür werden weitere Proben mit $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid hergestellt. *AZ 5214E* wird aufgeschleudert, strukturiert und im Anschluss im Ofen bei $110\,°\mathrm{C}$ für $30\,\mathrm{min}$ ausgehärtet. Der vollständige Laufzettel ist in Abschnitt C.9 zu finden.

Die Proben werden wie zuvor $15\,\mathrm{min}$ geätzt, diesmal jedoch an einem Stück. Nach dem Ätzen werden die Bruchstücke mit Reinigung C gereinigt und unter dem Lichtmikroskop untersucht. Das Kontaktpad einer dieser Bruchstücke ist in Abbildung 3.24a zu sehen. Die Stellen, an denen sich die Bottomelektrode aus Titannitrid befinden sollten, weisen eine blaue Farbe auf. Zudem sind Schlieren zu sehen, die auf Lacküberreste schließen lassen.

Jedoch kann auch nach $20\,\mathrm{min}$ Veraschung bei $300\,\mathrm{W}$ im Sauerstoffplasma kein Unterschied in der Farbe festgestellt werden. Eine Untersuchung im EDX zeigt, dass an den Stellen, wo die Bottomelektrode erwartet wird, nur Siliziumdioxid detektiert wird, was die blaue Farbe erklärt. Der Ätzprozess entfernt nicht nur das Titannitrid vollständig, sondern ätzt auch einige Nano-

meter in das Oxid hinein. Die Lackmaske wird durch das Ätzen ebenfalls komplett entfernt, jedoch reduziert es den Abtrag, was an den Stellen zu erkennen ist, die nun blau erscheinen.

Da die Ätzrate deutlich höher ist als zuvor angenommen, wird der Prozess genauer untersucht. Eine weitere oxidierte Probe wird erneut mit $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid beschichtet und eine Lackmaske erzeugt. Das Bruchstück wird diesmal schon nach $5\,\mathrm{min}$ aus der Kammer in das Loadlock gefahren, um den Ätzfortschritt zu beurteilen. Dabei wird das Vakuum nicht unterbrochen.

Die Probe zeigt nur einen leichten Abtrag in den unmaskierten Bereichen. Auch der Lack scheint nicht stark angegriffen zu sein. Es werden nacheinander weitere $5\,\mathrm{min}$, $3\,\mathrm{min}$ und $2\,\mathrm{min}$ lang geätzt, wobei die Probe zwischen den Schritten im Loadlock angeschaut wird.

Erst nach insgesamt $15\,\mathrm{min}$ sind die Titannitridschicht und der Lack vollständig abgetragen. Eine Abbildung der Probe nach dem Ätzschritten ist in Abbildung 3.24b zu sehen. Die während des Prozesses unmaskierten Stellen weisen die zuvor beobachtete Oxidfarbe der Bruchstücke auf. Maskierte Bereich hingegen besitzen die für Titannitrid typische goldene Farbe. Das wird auch mit einer Untersuchung im EDX bestätigt.

Obwohl in beiden Prozessen insgesamt für $15\,\mathrm{min}$ geätzt wird, unterschiedet sich die Ätzrate deutlich. Grund dafür sind wahrscheinlich die Unterbrechungen zwischen den Einzelschritten beim zweiten Ätzprozess. Im folgenden Verlauf wird der Prozess daher in Einzelschritte von $5\,\mathrm{min}$ Dauer unterteilt. Um die Zeit zum Verfahren der Bruchstücke in das Loadlock bzw. wieder in die Prozesskammer einzusparen, wird die Prozesskammer zwischen den Einzelschritten bis zum Basisdruck evakuiert. Nach $10\,\mathrm{min}$ werden die Bruchstücke im Loadlock beurteilt, um ein zu langes Ätzen zu verhindern.

3.4.2 Herstellung Palladium-dotierter Proben mit trockengeätzter Bottomelektrode

Mit dem in Unterabschnitt 3.4.1 eingefahrenen Ätzprozess können nun Referenzproben hergestellt werden und einige von diesen mit Palladium dotiert werden.

Aufgrund der geringen verbliebenen Zeit kann nur ein Schichtstapel aus Unterabschnitt 3.2.2 ausprobiert werden. Da es sich bei dem Schichtstapel mit $30\,\mathrm{nm}$ Hafniumdioxid um den einfacheren der beiden handelt, wird dieser für die Herstellung ausgewählt.

Die oxidierten Bruchstücke werden erneut mit $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid beschichtet und eine Lackmaske aufgebracht. Prozessparameter sind aus dem Laufzettel in Abschnitt C.9 zu entnehmen. Die Proben werden wieder 2x$5\,\mathrm{min}$ geätzt und anschließend im Loadlock ohne Brechen des Vakuums im Loadlock angeschaut, um den Fortschritt des Ätzens zu beurteilen.

Dabei fällt auf, dass das Titannitrid schon vollständig strukturiert und auch der Fotolack abgetragen ist. Mikroskopieaufnahmen ausgewählter strukturierter Bottomelektroden sind in Abbildung A.7 und Abbildung A.8 zu sehen.

Es ist ein großer Unterschied in der Qualität der Strukturierung zu erkennen. Während die Elektroden der Proben in Abbildung A.7a und Abbildung A.7b strukturgetreu aus dem Lack in die Titannitridschicht übertragen werden, sind in Abbildung A.8a und Abbildung A.8b Titannitridüberreste neben den Elektroden zu sehen, die durch das Ätzen nicht entfernt werden. Zudem lassen sich auf manchen der Elektroden Schlieren entdecken (siehe Abbildung A.7b und Abbildung A.8b) und auf anderen nicht (siehe Abbildung A.7a und Abbildung A.8a). Der Ätzprozess scheint daher nicht reproduzierbar genug zu sein um die Titannitridschicht zuverlässig zu strukturieren.

Da die beobachten Rückstände aber keine Leitfähigkeit zwischen den einzelnen Bottomelektrode verursachen, die Elektroden selbst aber leitfähig sind, werden die Proben nach einer Reinigung C zur Herstellung der Referenzproben weiterverwendet.

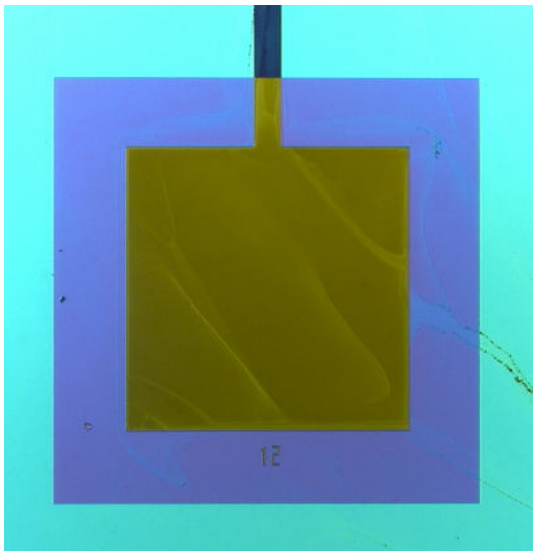
Es daher werden $30\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid unter Verwendung der gleichen Prozessparameter wie Abschnitt 3.3 abgeschieden. Abschließend werden vier Proben auf vier Zoll große Trägerwafer geklebt und einmal mit $1000\,\mu\mathrm{C}$, $2000\,\mu\mathrm{C}$, $3000\,\mu\mathrm{C}$ und $4000\,\mu\mathrm{C}$ implantiert. Die Implantationsdosen werden dabei bewusst deutlich höher als in Unterabschnitt 3.3.2 gewählt, damit ein möglicher Unterschied im detektierten Palladium möglichst groß ausfällt.

Um eine Kontaktierung der Bottomelektroden mit den Messkontakten des Aufbaus zur Gasmessung zu ermöglichen, müssen Kontaktfenster in das Oxid geätzt werden. Dafür wird erneut eine Lackmaske erzeugt und für $30\,\mathrm{min}$ bei $110\,^{\circ}\mathrm{C}$ ausgehärtet.

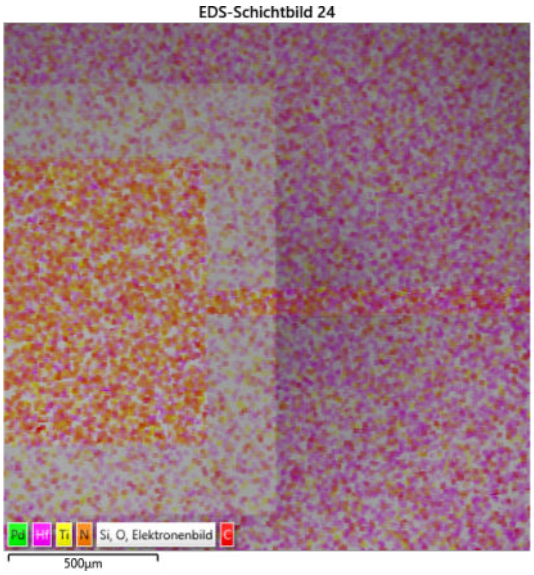
Für die Strukturierung ist bereits ein Ätzprozess bekannt, der aus einer vorausgehenden Abschlussarbeit mit dem Titel „*Strukturierung und Charakterisierung von HfO2-Schichten unter Verwendung von induktiv unterstütztem reaktivem Ionenätzen*“ [57] hervorgeht. Der erarbeitete Prozess basiert auf einem Gasgemisch aus CHF_3, O_2 und Ar. Mit der in der Arbeit bestimmten Ätzrate wird errechnet, dass das Oxid $30\,\mathrm{s}$ bis $35\,\mathrm{s}$ geätzt werden muss.

Aufgrund der oben genannten Schwankungen wird eine Prozessdauer von $30\,\mathrm{s}$ gewählt. Anschließend wird beurteilt, ob die Kontaktfenster vollständig strukturiert sind, und gegebenenfalls weitergeätzt. Die vollständigen Parameter sind im Laufzettel Abschnitt C.9 zu finden.

Eine Mikroskopieaufnahme eines Kontaktfensters sowie das EDX-Schichtbild sind in Abbildung 3.25 zu finden und zeigen, dass die gewählten $30\,\mathrm{s}$ zum Strukturieren der Kontaktfenster ausreichen. Es sei jedoch angemerkt, dass eine Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ genutzt wird. Elektronen mit einer so hohen Energie können durch sehr dünne Schichten an HfO_2



(a) Mikroskopieaufnahme eines freigeätzten Kontaktpads. Auf der Bottomelektrode ist eine Verfärbung zu sehen.



(b) EDX-Schichtbild eines freigätzten Kontaktpads.

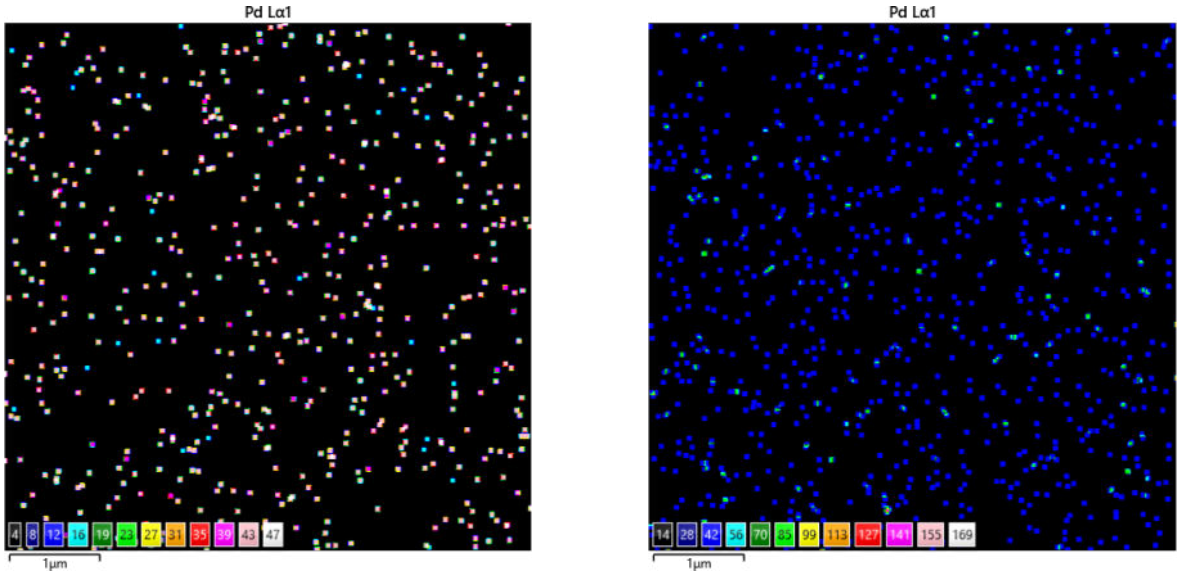
Abbildung 3.25: a) Mikroskopieaufnahme und b) EDX-Schichtbild eines freigätzten Kontaktpads. Die detektierten Elemente im Bereich des Kontaktfensters weisen auf ein erfolgreichen Ätzen hin. Es wird eine Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ eingesetzt.

durchschießen, sodass diese für den Detektor transparent erscheint. So könnte sich weiterhin eine dünne Schicht Oxid auf den Kontaktpads befinden, die nicht nachgewiesen werden kann.

Die Bruchstücke werden nach dem Ätzen wieder mit Reinigung C gereinigt. Anschließend wird die Topelektrode bestehend aus $60\,\mathrm{nm}$ Hafnium und $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid abgeschieden und mit einem Liftoffschritt strukturiert. Dabei wird beobachtet, dass sich die Topelektroden teilweise ablösen, sodass die Probe, die mit $3000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium dotiert wurde, keine Zellen der Größe $100\,\mu\mathrm{m}$x$100\,\mu\mathrm{m}$ besitzt. Die Haftungsprobleme werden hier aus Zeitknappheit nur als Randbemerkung angebracht und nicht weiter untersucht. Auch eine Wiederholung der Herstellung einer Probe mit $3000\,\mu\mathrm{C}$ findet aus den gleichen Gründen nicht statt.

3.4.3 Untersuchung der Implantationsdosen der hergestellten Proben

Um beurteilen zu können, ob die Implantation erfolgreich war, werden alle implantierten Proben im EDX untersucht. Dabei fällt auf, dass sowohl im Oxid als auch in den Bereichen der Kontaktfenster die gleiche Menge an Palladium detektiert wird. Das Palladium-Schichtbild einer Probe vor und nach der Implantation mit $4000\,\mu\mathrm{C}$ ist in Abbildung 3.26 zu sehen. Es handelt sich dabei um einen Bereich des nach der Implantation freigelegten Kontaktpads einer Bottomelektrode.



(a) Vor der Implantation von Palladium.

(b) Nach einer Implantation mit $4000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium.

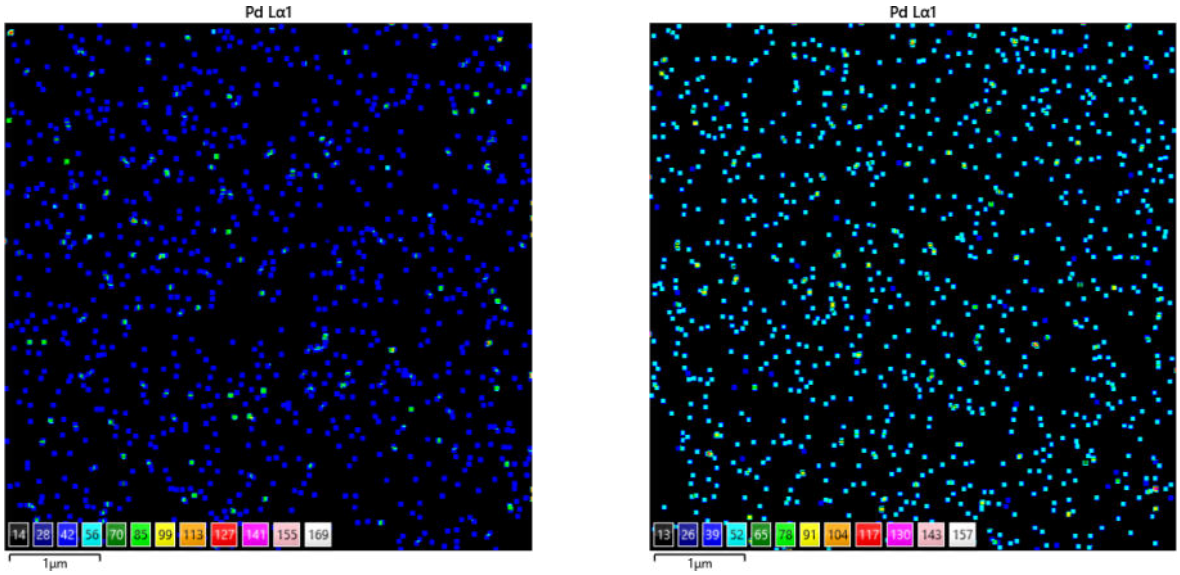
Abbildung 3.26: Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer Probe a) vor und b) nach einer Implantation mit $4000\,\mu\mathrm{C}$. Der untersuchte Bereich befindet sich im nach der Implantation freigeätzten Kontaktfensters. Dargestellt ist die L$\alpha 1$ Emissionslinie von Palladium. Es wird ein Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ eingesetzt. Die zwischen a) und b) unterschiedlich definierte Farbskala sei zu beachten.

Ein Vergleich der Farbskalen von Abbildung 3.26a und Abbildung 3.26b führt zum Entdecken von Stellen, in denen die detektierte Palladiumrate nach der Implantation mit $70\,\mathrm{cts/s}$ bis $169\,\mathrm{cts/s}$ deutlich über der höchsten detektierten Rate vor der Implantation liegt, die $47\,\mathrm{cts/s}$ beträgt. Diese Stellen sind in Abbildung 3.26b in grün bis weiß dargestellt.

Es wird angenommen, dass es sich bei diesen Stellen um implantiertes Palladium handelt. Bei den zuvor gemessenen Palladiumraten (siehe Abbildung 3.26a) handelt es sich wahrscheinlich um ein Grundrauschen des EDX-Detektors, das von der Auswertesoftware des EDX als Palladium interpretiert wird.

Auch für die Proben mit $2000\,\mu\mathrm{C}$ und $3000\,\mu\mathrm{C}$, deren Palladium-Schichtbilder in Abbildung 3.27 zu finden sind, sind Stellen mit implantiertem Palladium zu beobachten. Vergleicht man Abbildung 3.27b mit Abbildung 3.26b fällt auf, dass insgesamt mehr dieser Stellen vorhanden sind, was auf gleicher Fläche eine höhere Implantationsdosis bedeuten würde. Das Ergebnis kann jedoch mit der stochastischen Natur der Implantation erklärt werden. In anderen untersuchten Bereichen der Probe mit $2000\,\mu\mathrm{C}$ wird im Gegensatz dazu weniger Palladium detektiert.

Trotz der sehr hoch gewählten Implantationsdosen zeigt das Linienspektrum nach der Implantation keinen Unterschied und der bestimmte Palladiumanteil liegt unverändert mit $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$



(a) Nach einer Implantation mit $2000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium.

(b) Nach einer Implantation mit $3000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium.

Abbildung 3.27: Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer Probe nach einer Implantation mit a) $2000\,\mu\mathrm{C}$ und b) $3000\,\mu\mathrm{C}$. Der untersuchte Bereich befindet auf einer mit Hafniumdioxid bedeckten Bottomelektrode. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie von Palladium. Es wird ein Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ eingesetzt. Die zwischen a) und b) leicht unterschiedlich definierte Farbskala sei zu beachten.

unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Das kann daran liegen, dass im Vergleich zu Hafnium oder anderen Elementen deutlich weniger Palladium detektiert wird. Zudem wird weiterhin angenommen, dass die implantierten Palladiumatome in einer Tiefe liegen, die durch die gewählte Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ nicht aufgelöst werden kann. Die beschleunigten Elektronen schießen wie weiter oben bereits erwähnt durch die Bereiche mit hoher Palladiumdosis, sodass die detektierte Röntgenstrahlung nur aus Bereichen kommt, in denen weniger Palladium vorzufinden ist.

3.4.4 Untersuchung des Schaltverhalten der hergestellten Proben

Bevor der Einfluss von verschiedenen Gasatmosphären auf das Schaltverhalten untersucht wird, soll zuvor die Impedanz der Zellen gemessen werden, um zum einen sicherzustellen, dass diese keinen Kurzschluss aufweisen, und zum anderen, damit ein Vergleich zu den in anderen Versuchen hergestellten Zellen gezogen werden kann.

Die Ergebnisse der einzelnen Impedanzmessungen sind in Abbildung 3.28 zu sehen. Wie bereits in Unterabschnitt 3.4.2 angemerkt, kann die Probe mit $3000\,\mu\mathrm{C}$ nicht gemessen werden, da keine $100\,\mu\mathrm{m}$ breiten Topelektroden vorhanden sind.

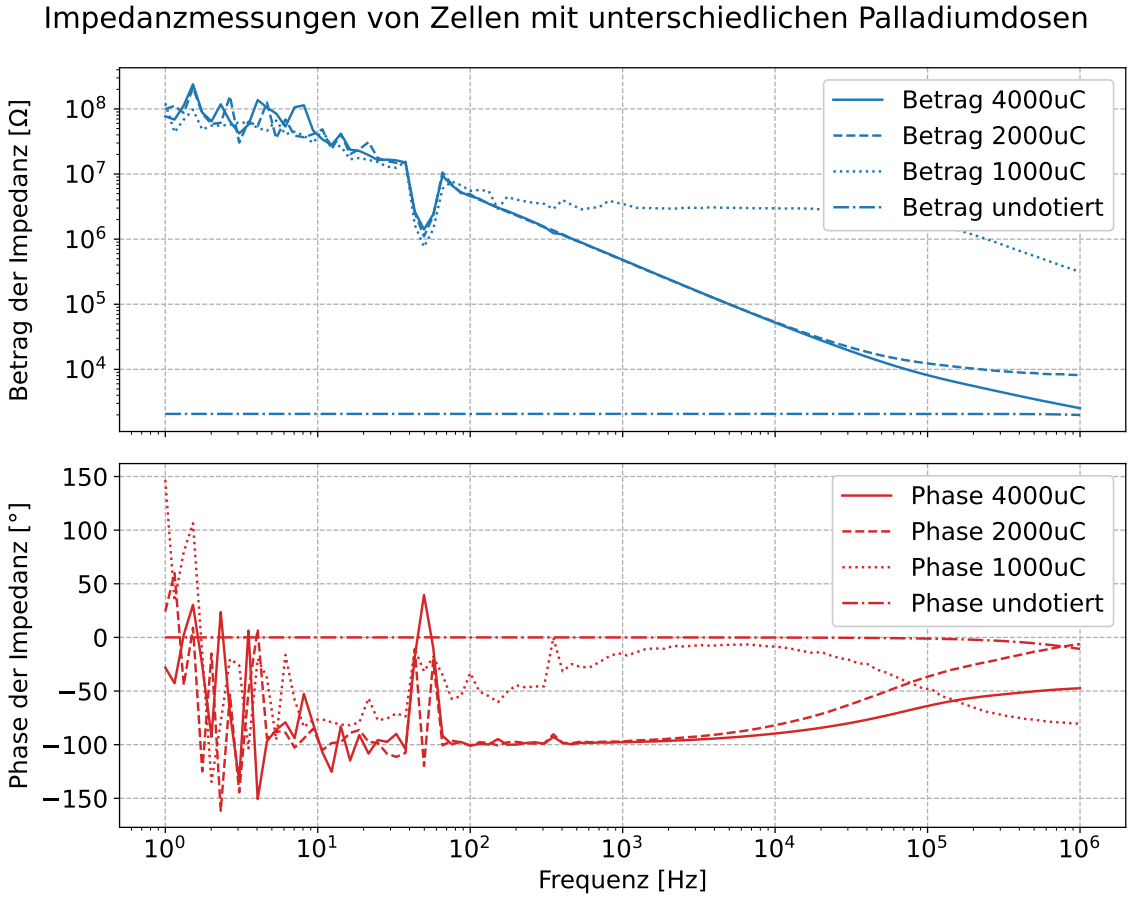


Abbildung 3.28: MFIA Impedanzmessungen von vier Zellen mit $100\,\mu\mathrm{m}$ Top- und Bottomelektrode. Es sind repräsentative Messergebnisse für Proben mit Implantationsdosen von $4000\,\mu\mathrm{C}$ (durchgezogene Linie), $2000\,\mu\mathrm{C}$ (gestrichelte Linie) und $1000\,\mu\mathrm{C}$ (gepunktete Linie) sowie eine Zelle einer undotierten Probe (gemischt gestrichelt und gepunktet) zu sehen. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. Das eingesetzte Testsignal beträgt $300\,\mathrm{mV}$.

Auffällig ist, dass die dotierten Proben deutlich höhere Impedanzen aufweisen als die undotierten. Es wird erwartet, dass durch die Dotierung mit Palladium eine niedrigere Impedanz erzielt wird, da durch die Fremdatome das chemische Gleichgewicht des Oxids hin zu mehr Sauerstoffleerstellen verschoben wird (vgl. Unterabschnitt 2.9.1). Zudem sollte die Implantation für Kristallschäden sorgen, die aufgrund des ausgebliebenen Ausheilschritt weiter vorhanden wären. Sowohl die Leerstellen als auch die Kristallschäden erlauben einen höheren Stromfluss und verursachen laut Theorie so eine geringere Impedanz.

Aus diesen Gründen wird angenommen, dass sich noch eine dünne Schicht Hafniumdioxid auf den Kontaktpads befindet. Das würde das Schwanken im Betrag und der Phase im Bereich von $0\,\mathrm{Hz}$ bis $100\,\mathrm{Hz}$ sowie den großen Peak bei $50\,\mathrm{Hz}$ erklären. Die eingesetzten Messnadeln fungieren dabei als Antennen, in die eingestreut wird, da keine Schirmung um den Messplatz

herum existiert. Diese Einstreuung ist im Vergleich zum Stromfluss durch die Zelle deutlich größer und bestimmt die errechnete Impedanz somit maßgeblich. Bei höheren Frequenzen fängt diese dünne Oxidschicht an, leitfähig zu werden, sodass eine stabile Phase gemessen wird.

Aus dier Literatur ist bekannt, dass Dünnschichten aus HfO_2 eine Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r \approx 10-12$ besitzen [58]. Aus dieser kann die Impdanz erreichnet werden, die die Kapazität der Zelle besitzt. Mit einer Dicke von $30\,\mathrm{nm}$ und einer Plattenfläche von $100\,\mu\mathrm{m}$ x $100\,\mu\mathrm{m}$ ergibt sich damit eine Impedanz von ungefähr $44{,}94\,\mathrm{M\Omega}$ bis $53{,}93\,\mathrm{M\Omega}$ bei $100\,\mathrm{Hz}$. Es wird angenommen, dass die gemessene Impedanz der Proben ab einer Frequenz von $100\,\mathrm{Hz}$ annähernd der tatsächlichen Impedanz der Zellen entspricht, da die Größenordnungen ungefähr gleich sind. Zudem entsprechen die gemessenen Werte für Betrag und Phase der Impedanz den zuvor ermittelten Werten der vereinfacht hergestellten Proben aus Unterabschnitt 3.2.1.

Die Impedanz der undotierten Proben ist hingegen deutlich niedriger als erwartet. An der Phase von $0°$ ist zu erkennen, dass es sich um einen Kurzschluss handelt. Ob dieser bei der Herstellung der Kontaktfenster oder schon bei der Abscheidung des Hafniumdioxids entstanden ist, ist unklar.

Als Abschluss soll der Einfluss einer Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre auf das Schaltverhalten der Zellen untersucht werden. Da es durch das Oxid auf den Kontaktpads der Bottomelektroden zu Kontaktschwierigkeiten kommt, wenn die vorgesehene Kammer zum gezielten Einlassen der Gase genutzt wird, kann diese nicht eingesetzt werden.

Eine quantitative Aussage über den Zusammenhang von Gasfluss und elektrischen Eigenschaften der Zellen wie zum Beispiel die Größe des Widerstandsfensters ist somit nicht möglich. Eine qualitative Bewertung kann allerdings durchgeführt werden. Dafür werden die Messgase über einen dünnen Schlauch auf die Proben geleitet.

Zunächst wird der Einfluss einer Sauerstoffatmosphäre auf das Schaltverhalten untersucht. Die Schaltvorgänge werden mit dem *Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer* durchgeführt und sind in Abbildung 3.29 zu sehen. Bei allen durchgeführten Sweeps wird die Integrationszeit auf „Long“ gesetzt.

Als erstes soll die Zelle durch einen Setvorgang unter normaler Atmosphäre in einen definierten Zustand gebracht werden. Dafür wird ein positiver Sweep durchgeführt, bei dem die Spannung bei $0\,\mathrm{V}$ startet und in $50\,\mathrm{mV}$-Schritten auf $12\,\mathrm{V}$ erhöht wird.

Danach wird die Zelle mit der oben genannten Methode einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Es wird versucht, die Zelle durch einen Sweep von $0\,\mathrm{V}$ bis $-10\,\mathrm{V}$ in den HRS zu schalten (blaue Kurve). Dabei kann beobachtet werden, dass die Stromkurve beim rücklaufenden

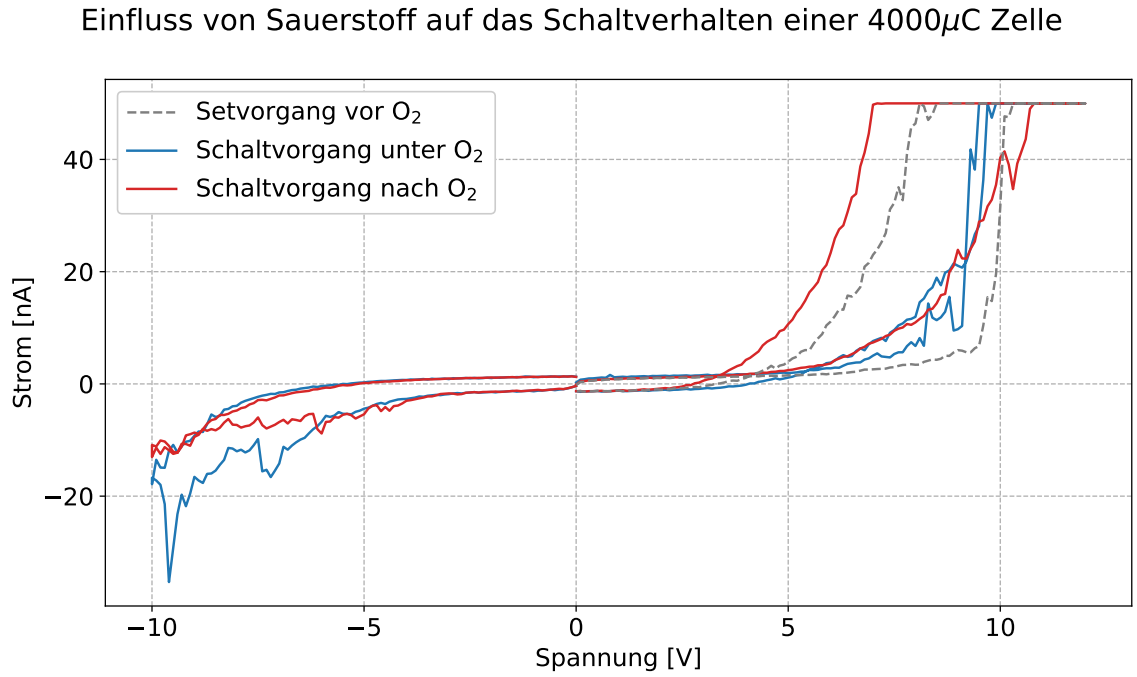


Abbildung 3.29: Schaltkurven einer mit $4000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium dotierten Zelle. Die Top- und Bottomelektrode der ausgewählten Zelle sind $100\,\mu\mathrm{m}$ breit. Dargestellt sind ein initialer Schaltvorgang vor der Untersuchung (graue Kurve) sowie ein Schaltvorgang während (blaue Kurve) und nachdem (rote Kurve) die Zelle einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Die jeweiligen Set- und Resetvorgänge werden mit einer „Long“ Integrationszeit durchgeführt. Es ist Strombegrenzung bei $50\,\mathrm{nA}$ eingestellt.

Sweep flacher ist, was für ein erfolgreiches Ausschalten der Zelle spricht. Die Durchführung eines Testsweeps bis $5\,\mathrm{V}$ bestätigt dies.

Anschließend soll die Zelle zurück in den LRS geschaltet werden. Dafür wird ein positiver Sweep von $0\,\mathrm{V}$ bis $12\,\mathrm{V}$ durchgeführt (blaue Kurve). Es kommt zwar ab einer Spannung von ca. $8\,\mathrm{V}$ zu einem starken Anstieg des Stroms, jedoch sinkt dieser beim rücklaufenden Teil des Sweep wieder ab und nimmt den gleichen Verlauf wie während des Anstiegs der Spannung. Es wird vermutet, dass die Zelle sich weiterhin im HRS befindet.

Das kann damit erklärt werden, dass die höhere Sauerstoffkonzentration zu einer Reduktion der Sauerstoffleerstellen führt. Dadurch wird das Filament beim Setvorgang nicht vollständig gebildet und die Zelle kann nicht geschaltet werden.

Der Sauerstoffgasfluss wird beendet und es wird $1\,\mathrm{min}$ gewartet, sodass wieder eine Normalatmosphäre angenommen werden kann. Die vorherige Vermutung, dass sich die Zelle weiterhin im HRS befindet, wird durch den darauffolgenden Resetsweep (rote Kurve) bestätigt, der wieder von $0\,\mathrm{V}$ bis $-10\,\mathrm{V}$ läuft.

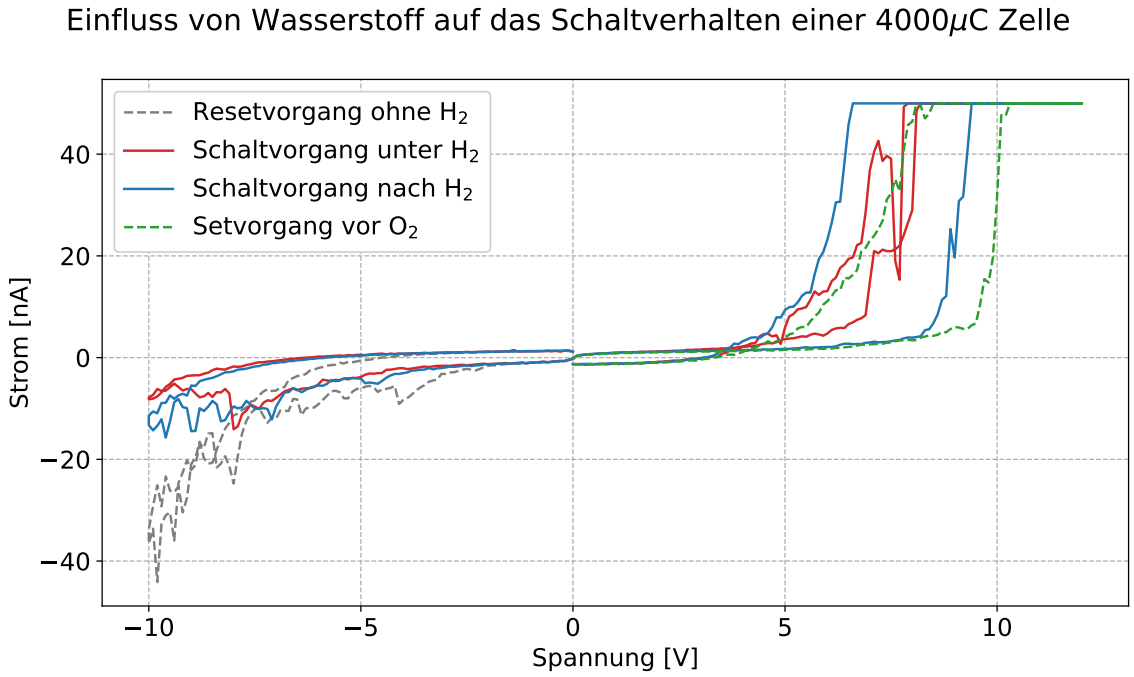


Abbildung 3.30: Schaltkurven einer mit $4000\,\mu C$ Palladium dotierten Zelle. Die Top- und Bottomelektrode der ausgewählten Zelle sind $100\,\mu m$ breit. Dargestellt sind ein initialer Schaltvorgang vor der Untersuchung (graue Kurve), sowie ein Schaltvorgang während (rote Kurve) und nachdem (blaue Kurve) die Zelle einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Zusätzlich ist der initiale Setvorgang aus Abbildung 3.29 abgebildet (grüne Kurve). Die jeweiligen Set- und Resetvorgänge werden mit einer „Long“ Integrationszeit durchgeführt. Es ist Strombegrenzung bei $50\,nA$ eingestellt.

Während der Erhöhung der Spannung weist die Zelle einen geringeren Strom auf als beim vorherigen Resetvorgang. Um ausschließen zu können, dass die Zelle durch die Set- und Resetvorgänge zerstört worden ist, und um die Schaltkurven zu vergleichen, wird ein weiterer Setvorgang durchgeführt, der wieder von $0\,V$ bis $12\,V$ läuft (rote Kurve). Dieser ist wieder erfolgreich und zeigt ein deutlich größeres Fenster als unter Sauerstoffatmosphäre. Jedoch ist ein leichter Versatz in der Setspannung zu sehen, was auf eine Alterung der Zelle zurückzuführen ist.

Als zweites wird der Einfluss einer Wasserstoffatmosphäre untersucht. Die Schaltvorgänge sind in Abbildung 3.30 zu finden. Dieselbe Zelle wird zunächst durch einen Resetvorgang unter Normalatmosphäre wie oben in einen definierten Zustand gebracht (graue Kurve) und befindet sich danach im HRS.

Im Anschluss wird die Zelle der Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Es wird ein Setvorgang durchgeführt (rote Kurve), welcher erfolgreich zu sein scheint. Das wird auch durch den darauffolgenden Resetsweep bestätigt (rote Kurve).

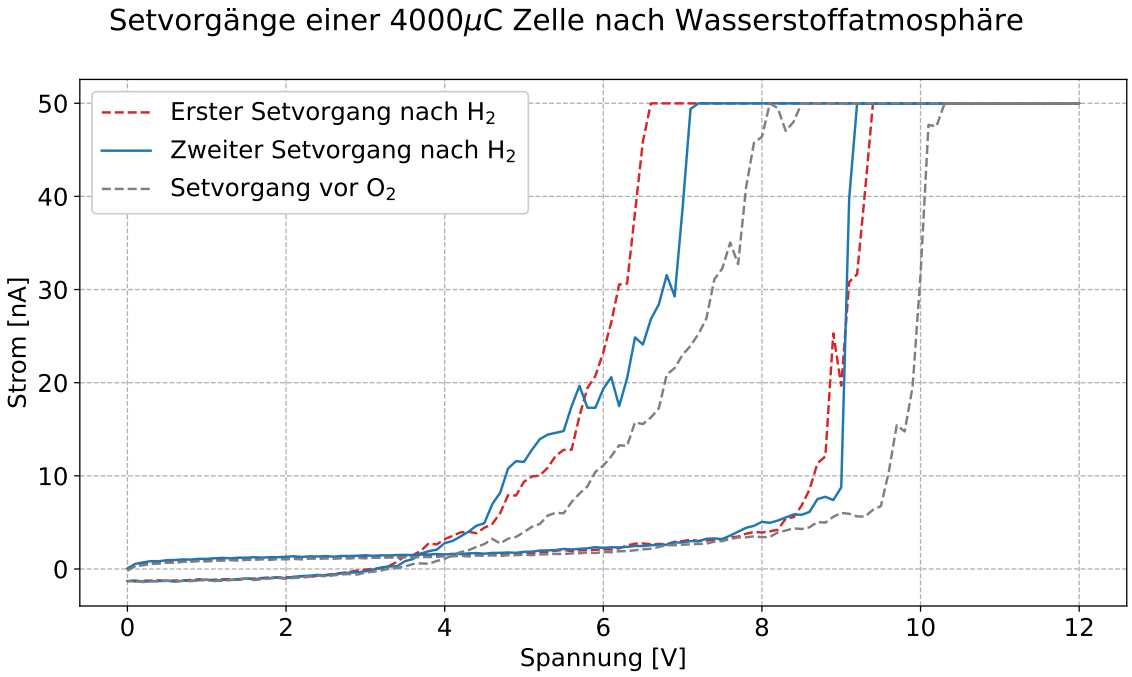


Abbildung 3.31: Zwei Setvorgänge der Zelle aus Abbildung 3.30 nach Wasserstoffatmosphäre. Das Widerstandsfenster sinkt mit zunehmender Zeit. Die Top- und Bottomelektrode der ausgewählten Zelle sind $100\,\mu\mathrm{m}$ breit. Zusätzlich ist der initiale Setvorgang aus Abbildung 3.29 abgebildet (graue Kurve). Die jeweiligen Set- und Resetvorgänge werden mit einer „Long“ Integrationszeit durchgeführt. Es ist Strombegrenzung bei $50\,\mathrm{nA}$ eingestellt.

Der Wasserstoffgasfluss wird beendet und es wird wieder $1\,\mathrm{min}$ gewartet, damit die Zelle wieder einer Normalatmosphäre ausgesetzt ist. Daraufhin wird ein weiterer Setvorgang durchgeführt (blaue Kurve). Diesmal ist die gemessene Keule größer als noch unter Wasserstoffatmosphäre und auch größer als unter Normalatmosphäre (grüne Kurve). Es wird vermutet, dass die Wasserstoffmoleküle zunächst in die Zelle diffundieren mussten und erst jetzt die Erzeugung von Leerstellen anregt.

Im Umkehrschluss sollte das Widerstandsfenster nach etwas Warten wieder sinken. Daher wird nach einigem Warten ein erneuter Setvorgang durchgeführt. Sowohl der erste (rote Kurve) als auch dieser neue Schaltvorgang (blaue Kurve) sind in Abbildung 3.31 zu finden. Zudem ist ein Setvorgang als Referenz (graue Kurve) abgebildet, der vor Untersuchung mit Gasatmosphären aufgenommen wurde. Das Fenster sinkt deutlich sichtbar zwischen dem ersten und dem zweiten Set ist wieder in etwa so groß wie das der Referenz.

Zusammengefasst führen sowohl eine Sauerstoffstoff- als auch eine Wasserstoffatmosphäre zu einer Veränderung des Schaltverhaltens. Dabei wird ein kleineres Widerstandsfenster unter Sauerstoff und ein größeres Fenster unter Wasserstoff beobachtet. Die Beobachtungen decken sich mit der in Unterabschnitt 2.9.1 erläuterten Theorie.

4 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein memristiver Gassensor gebaut und untersucht, welchen Einfluss verschiedene Gasatmosphären auf diesen haben. Dafür wurde zunächst ein reaktiver Sputterprozess zur Abscheidung von stöchiometrischem Titannitrid unter Verwendung einer PEM-Verhältnisregelung eingefahren. Die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten wurde mittels EDX bestimmt und betrug 1,25:1.

Mit dem eingefahrenen Prozess wurden Referenzproben aus einem Schichtstapel von $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid, $30\,\mathrm{nm}$ Hafniumdioxid, $30\,\mathrm{nm}$ Hafnium und $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid hergestellt. Alle Schichten wurden dabei gesputtert bzw. reaktiv gesputtert. Die gefertigten Zellen wurden auf ihr Schaltverhalten untersucht. Sie besaßen einen hohen Leckstrom, zeigten aber memristive Schaltcharakteristiken. Es wurde vermutet, dass das eingesetzte Oxid oder die durch den Liftoffschritt der Bottomelektrode zurückgelassenen metal fences den geringen Widerstand der Zellen verursachten.

Um den Grund der Kurzschlüsse zu finden, wurden daher vereinfachte Proben hergestellt. Dabei wurde eine ganzflächige Bottomelektrode aus Titannitrid erzeugt und die Topelektroden der Zellen mit Pads realisiert. Für die Oxidschicht der Proben wurden verschiedenen Oxidvarianten eingesetzt. Proben mit $50\,\mathrm{nm}$ reaktiv gesputtertem Hafniumdioxid, mit $5\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid und mit einer Kombination der ersten beiden wurden gefertigt und auf ihre Impedanz untersucht. Alle Zellen wiesen eine höhere Impedanz als diejenigen auf, deren Bottomelektroden mit einem Liftoffprozess strukturiert wurden. Das bestätigte, dass der Liftoffschritt die Ursache der Kurzschlüsse darstellte. Weiterhin konnte ein besseres Schaltverhalten mit einem größeren Widerstandsfenster bei geringeren Strömen nachgewiesen werden. Am besten schnitten dabei die Proben mit der $5\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid-Variante ab. Diese wurde daher weiterverwendet.

Da im weiteren Verlauf eine Dotierung mit Palladium erfolgen sollte, wurde mit der Simulationssoftware *SRIM* bestimmt, wie tief die Ionen in das Oxid implantiert werden würden. Dabei wurde festgestellt, dass die maximale Palladiumdosis bei der geringsten Spannung ($20\,\mathrm{kV}$), die für das Implantieren zur Verfügung stand, bei $8\,\mathrm{nm}$ liegt, also schon im Siliziumdioxid. Um eine gute Dotierstoffkonzentration in der aktiven Schicht der Memristoren zu erhalten, wurde herausgefunden, dass eine Implantation durch die eingesetzte Pufferschicht aus Hafnium die Eindringtiefe reduziert. Die Implantation durch $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium verschob das Maximum der Palladiumkonzentration dabei zu einer Tiefe von $3{,}6\,\mathrm{nm}$ im Hafniumdioxid.

Es wurde daher weiteruntersucht, welchen Einfluss die Variation der Pufferschicht auf die Impedanz der Zellen hat. Dafür wurden Proben mit $60\,\mathrm{nm}$ und $5\,\mathrm{nm}$ dickem Hafnium hergestellt und gemessen. Dabei fiel auf, dass die Impedanz von Zellen mit der dünneren Hafniumschicht fast doppelt so hoch ausfiel, als die der Zellen mit der dickeren, was sich mit der Erzeugung von Sauerstoffleerstellen erklären lässt. Das Hafnium reagiert dabei mit dem Hafniumdioxid und sorgt so für eine höhere Leitfähigkeit der Zellen. Je dicker dabei die Schicht ist, desto größer ist auch die Konzentration der Reaktionspartner zur Erzeugung dieser Leerstellen.

Allerdings zeigten auch diese Zellen einen geringeren Widerstand als die vereinfacht hergestellten Zellen, da die metal fences erneut Kurzschlüsse erzeugten. Es wurde daher versucht, eine Alternative zur Strukturierung mittels Liftoff zu finden. Anlagenbedingt kam dabei nur ein nasschemisches Ätzerfahren mit einer Lösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid und Ammoniakwasser in Frage. Die Herstellung mit diesem Prozess zeigte wenig Erfolg, da die Ätzrate nicht reproduzierbar war oder Rückstände auf der Probe verblieben, die Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Bottomelektroden verursachten.

Mehr Erfolg zeigten die Versuche, bei denen die mittels Liftoff strukturierten Bottomelektroden nasschemisch überätzt wurden. Schon nach $10\,\mathrm{s}$ Ätzdauer konnte eine Verbesserung der Impedanz um eine Größenordnung auf $10\,\mathrm{k\Omega}$ bei Zellen mit $100\,\mu\mathrm{m}$ x $100\,\mu\mathrm{m}$ Fläche festgestellt werden. Eine AFM-Untersuchung bestätigte die Reduktion der metal fences, wobei Bereiche zu sehen waren, die gar keine dieser Überreste mehr aufzeigten. Eine conductive AFM-Messung der mit Hafniumdioxid beschichteten Bottomelektroden einer nicht überätzten Probe bekräftigte zudem die Vermutung, dass die Kurzschlüsse von den metal fences stammten.

Im Anschluss wurde die Implantation von Palladium untersucht. Um eine erfolgreiche Dotierung nachzuweisen, wurden dabei verschiedene Palladiumdosen in $30\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid implantiert und mittels EDX gemessen. Eine genaue Bestimmung der Dosis der Proben war dabei nicht erfolgreich. Selbst bei höheren Dosen von bis zu $500\,\mu\mathrm{C}$ lag der Palladiumanteil in der gemessenen Elementeverteilung bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. Eine quantitative Aussage über die Implantation war daher nicht möglich. Allerdings konnten im Palladiumschichtbild Stellen mit erhöhter Intensität gefunden werden, die die Implantation bestätigten. Daher war der qualitative Nachweis der erfolgreichen Implantation von Palladium mittels EDX möglich. Eine genaue Untersuchung des Einflusses der Palladiumdosis auf das Schaltverhalten der Memristoren konnte damit jedoch nicht durchgeführt werden.

Im letzten Versuch dieser Arbeit wurde eine ICP-RIE-Anlage in Betrieb genommen, die sich zum Trockenätzen von Titannitrid eignet. Mit dieser wurde aufgrund der fehlender Zeit nur ein rudimentärer Ätzprozess auf Basis von Trichlorsilan eingefahren. Dieser wurde zur Strukturierung der Bottomelektroden eingesetzt.

Anschließend wurden die Proben mit $30\,\mathrm{nm}$ ALD-Hafniumdioxid beschichtet, wobei vier der Proben bei einer Beschleunigungsspannung von $20\,\mathrm{kV}$ mit $1000\,\mu\mathrm{C}$, $2000\,\mu\mathrm{C}$, $3000\,\mu\mathrm{C}$ und $4000\,\mu C$ Palladium dotiert wurden. Als Pufferschicht wurden danach $60\,\mathrm{nm}$ Hafnium abgeschieden und die Zellen abschließend mit einer Topelektrode aus $60\,\mathrm{nm}$ Titannitrid versehen.

Bei den dotierten Proben wurde eine hohe Impedanz gemessen. Allerdings gab es Kontaktschwierigkeiten mit den Pads der Bottomelektroden, weshalb vermutet wurde, dass diese mit einer isolierenden Schicht überzogen waren. Die undotierten Proben zeigten hingegen erneut Kurzschlüsse auf. Aus Zeitknappheit war weder eine genaue Untersuchung der Ursache der Kurzschlüsse noch eine erneute Herstellung der undotierten Proben möglich.

Aufgrund der Kontaktschwierigkeiten der dotierten Proben war eine Messung der Proben mit dem vorgesehenen Messaufbau nicht möglich. Daher konnte eine Untersuchung des Schaltverhaltens mit definierten Volumenströmen an Sauerstoff oder Wasserstoff nicht erfolgen. Eine quantitative Bewertung des Einflusses dieser beiden Atmosphären auf die Defektchemie von Hafniumdioxid blieb im Rahmen dieser Arbeit somit aus.

Die Messnadeln des für die Messung der Impedanz eingesetzten Spitzenmessplatz konnten jedoch einen Kontakt herstellen. Deshalb konnte eine quantitative Aussage über den Einfluss der jeweiligen Gase auf das Schaltverhalten getätigt werden. Dabei wurde ein kleineres Widerstandsfenster unter Sauerstoff und ein größeres Fenster unter Wasserstoff beobachtet. Außerdem war zu sehen, dass die Set- bzw. Resetvorgänge der Zellen durch die Gasatmosphären teilweise verhindert wurden. Die Beobachtungen decken sich mit der in Unterabschnitt 2.9.1 erläuterten Theorie.

In weitergehenden Arbeiten können zusätzliche Eigenschaften der Memristoren wie Reaktions- und Retentionszeit untersucht werden. Eine Verbesserung des Trockenätzprozesses für Titannitrid kann zudem den Einsatz des geplanten Messaufbaus ermöglichen, sodass definierte Sauerstoff- und Wasserstoffpartialdrücke eingestellt werden können. Dadurch kann eine quantitative Aussage über den Einfluss der Gase auf die Defektchemie getätigt werden.

Ein weiterer sinnvoller Schritt wäre die Untersuchung der dotierten Proben mit anderen Verfahren wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*Englisch*: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), um eine genaue Palladiumdosis zu bestimmen. Dann könnte auch der genaue Einfluss der Palladiumdosis auf das Schaltverhalten untersucht werden. Auch die Untersuchung eines Annealingschritts nach der Implantation wäre möglich.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Die Strukturformel von Hexamethyldisilazan (HMDS). 4

2.2 Eine schematische Darstellung der Wirkungsweise von HMDS. Das Molekül reagiert mit den sich auf der Oberfläche befindenden Hydroxid(OH)-Gruppen, wobei Ammoniak NH_3 entsteht. Die Probenoberfläche wird dadurch hydrophob, was eine bessere Lackhaftung erzeugt. (Frei nach [18]) 4

2.3 Übersicht der Prozessschritte verschiedener Lacke sowie die erhaltenen Lackkanten. (Frei nach [18], Lackkanten ergänzt.) 5

2.4 Schematische Darstellung einer DC-Sputteranlage. [16] 7

2.5 Schematische Darstellung des Reaktionsablauf eines ALD-Prozesses zur Abscheidung von HfO_2. (Frei nach [30]) 10

2.6 Schematische Darstellung des Ablaufs eines Lifotffprozesses. Der strukturierte Fotolack in a) weist eine negative Lackflanke auf. Durch die Deposition mit Titannitrid ist auf der Abbildung eine Bedeckung der Flanke zu erkennen. Nach dem Liftoff in b) bleiben dadurch Metallüberreste stehen. 11

2.7 Schematische Darstellung einer Unterätzung bei einem nasschemischen Ätzprozess. Die mit der Zeit zunehmende horizontale Materialabtrag unter der Maske ist in verschiedenen Grautönen dargestellt. 12

2.8 Vergleich der Anlagentechnologie von RIE- und ICP-RIE-Anlagen. 14

2.9 Schematischer Aufbau einer Ionenimplantationsanlage. [19] 15

2.10 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. [19] 16

2.11 Entstehung der Elektronenspezies beim Eindringen des Elektronenstrahls beim REM. (Frei nach [35]) 17

2.12 Schematischer Aufbau eines AFMs mit Regelkreis. (Übersetzt von [39]) 19

2.13 Qualitativer Verlauf der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kraft beim AFM in Abhängigkeit des Abstands. (Übersetzt von [39]) 20

2.14 Schematische Darstellung eines Memristors mit VCM-Schaltverhalten. (Frei nach [43]) 23

2.15 Schematische Darstellung der CV-Kurve eines bipolaren Memristors mit VCM-Schaltverhalten. 24

2.16 Schematische Darstellung des memristiven Gassensors mit Crossbargeometrie. Sowohl die Top- als auch die Bottomelektroden bestehen aus Titiannitrid und haben Breiten von $100\,\mu\mathrm{m}$, $200\,\mu\mathrm{m}$, $300\,\mu\mathrm{m}$ und $400\,\mu\mathrm{m}$. Dazwischen befindet sich eine Hafniumdioxidschicht, die teilweise mit Palladium dotiert wird. Nicht zu sehen ist die Pufferschicht an Hafnium unterhalb der Titannitrid Topelektrode. 25

3.1 Schaltkurve eines ausgewählten Memristors. Die Breite der Bottomelektrode beträgt $200\,\mu\mathrm{m}$, die der Topelektrode $300\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird von $-10\,\mathrm{V}$ auf $10\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-10\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $50\,\mathrm{mV}$ und die Integrationszeit ist auf „Medium“ gestellt. 33

3.2 Widerstandskurve eines ausgewählten Memristors. Die Breite der Bottomelektrode beträgt $200\,\mu\mathrm{m}$, die der Topelektrode $300\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird von $-10\,\mathrm{V}$ auf $10\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-10\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $50\,\mathrm{mV}$ und die Integrationszeit ist auf „Medium“ gestellt. 34

3.3 REM-Aufnahmen zweier bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellter Proben. Die genutzte Beschleunigungsspannung liegt bei $6\,\mathrm{kV}$. 36

3.4 Mittels Oberflächenprofilometer (Dektak) gemessener Höhenverlauf der mit Korrekturblende und Tellerrotation bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN-Probe. Die Schichtdicke beträgt ca. $100\,\mathrm{nm}$. 37

3.5 Einfluss der mechanischen Reinigung mit Aceton und einem Wattestäbchen auf die Probenoberfläche. 38

3.6 Ausgewählte Zellen der mit den in Unterabschnitt 3.1.4 genannten Verbesserungen des Herstellungsprozesses. 39

3.7 Impedanzmessung der hergestellten Proben mit Verbesserungen der Bottomelektrode und des Liftoffprozesses. 40

3.8 MFIA Impedanzmessungen der drei verschiedenen Oxidkonfigurationen. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. Die ausgewählten Proben für die Messungen sind repräsentativ für die jeweilige Konfiguration. 42

3.9 Schaltkurve eines ausgewählten Memristors mit vereinfachter Geometrie. Die Bottomelektrode ist dabei ganzflächig abgeschieden und die quadratische Topelektrode hat eine Kantenlänge von $50\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird Schrittweise von $-2{,}5\,\mathrm{V}$ bis $2\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-2{,}5\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $10\,\mathrm{mV}$ während die Integrationszeit auf „Medium“ gestellt ist. 43

3.10 Schaltkurve eines ausgewählten Memristors mit vereinfachter Geometrie. Die Bottomelektrode ist dabei ganzflächig abgeschieden und die quadratische Topelektrode hat eine Kantenlänge von $50\,\mu\mathrm{m}$. Die Spannung wird Schrittweise von $-1{,}5\,\mathrm{V}$ bis $3\,\mathrm{V}$ erhöht (blau) und dann wieder auf $-1{,}5\,\mathrm{V}$ gesenkt (rot). Die Schrittweite beträgt $10\,\mathrm{mV}$ während die Integrationszeit auf „Medium“ gestellt ist. Es ist eine Strombegrenzung bei $1\,\mu\mathrm{A}$ eingestellt. 44

3.11 Aufgenommene Schaltkurven eines Memristors mit kombiniertem Oxid. Die erste Schaltkurve (grau) zeigt das Schaltverhalten der initialen Zelle. Die beiden anderen Schaltkurven (rot und blau) zeigen spätere Schaltzyklen. Es wurde eine Strombegrenzung bei $500\,\mathrm{nA}$ eingestellt. Es ist klar ein Formingprozess zu sehen. 45

3.12 MFIA Impedanzmessungen zweier Proben mit $60\,\mathrm{nm}$ und $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium Topelektrode. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. 47

3.13 Mikroskopieaufnahmen von nasschemisch geätzen Titannitrid Bottomelektroden. 48

3.14 Mikroskopieaufnahme einer nasschemisch geätzen Titannitrid Bottomelektrode nach Entfernung des Lacks im Verascher. Es ist eine leichte Unterätzung im Randbereich der Elektrode zu erkennen. 49

3.15 Mikroskopieaufnahmen von nasschemisch geätzen Titannitrid Bottomelektroden mit anschließendem Trockenätzen mit Argon. 51

3.16 Verfärbung der Bottomelektroden der Proben nach dem nasschemischen Überätzen und Einfluss einer mechanischen Reinigung mit Aceton und einem Wattestäbchen. 52

3.17 MFIA Impedanzmessungen zweier Proben, deren Bottomelektroden mit Liftoff strukturiert und $10\,\mathrm{s}$ bzw. $15\,\mathrm{s}$ nasschemisch überätzt sind. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. Es handelt sich jeweils um repräsentative Messergebnisse für die hergestellten Proben. 53

3.18 Vergleich der AFM-Topologiebilder einer Probe mit a) ungeätzter sowie einer b) $10\,\mathrm{s}$ geätzter Bottomelektrode. In c) ist das Linienprofil einer horizontalen Bildzeile der Topologie aus a) zu sehen. 54

3.19 Conductive AFM-Messung einer $400\,\mu\mathrm{m}$ Bottomelektrode für eine $5\,\mathrm{s}$ überätzte Probe. 55

3.20 Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke eines mit ALD-Hafniumdioxid beschichteten Wafer. 57

3.21 Aufgenommene qualitative Palladiumverteilung zweier Proben, die einmal a) $10\,\mathrm{min}$ und einmal b) $20\,\mathrm{min}$ lang implantiert wurden. Es handelt sich jeweils um die Lα1 Emissionslinie von Palladium. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von $6\,\mathrm{kV}$ genutzt. Die Skalen der aufgenommen Bilder sei zu beachten. 58

3.22 Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer mit $500\,\mu\mathrm{C}$ dotierten Probe. Der aufgenommene Bereich befindet sich an einer Stelle, die zuvor eine große Anzahl an Punkten gezeigt hat, an denen Palladium detektiert wurde. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von $5{,}5\,\mathrm{kV}$ genutzt. 59

3.23 Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer mit $500\,\mu\mathrm{C}$ dotierten Probe. Der aufgenommene Bereich befindet sich an einer Stelle, an der zuvor kein Palladium detektiert wurde. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von $5{,}5\,\mathrm{kV}$ genutzt. Die anders definierte Farbskala im Vergleich zu Abbildung 3.22 sei zu beachten. 60

3.24 Mikroskopieaufnahmen der geätzten Bottomelektroden zweier Proben. Die Ätzdauer beträgt jeweils $15\,\mathrm{min}$, jedoch wird Probe a) einmal $15\,\mathrm{min}$ am Stück geätzt und Probe b) zweimal $5\,\mathrm{min}$, einmal $3\,\mathrm{min}$ und weitere $2\,\mathrm{min}$ geätzt, wobei die Probe zwischen den Ätzschritten ins Loadlock gefahren wird, um zu beurteilen, wann die Titannitridschicht zu Ende geätzt ist. 62

3.25 a) Mikroskopieaufnahme und b) EDX-Schichtbild eines freigätzten Kontaktpads. Die detektierten Elemente im Bereich des Kontaktfensters weisen auf ein erfolgreichen Ätzen hin. Es wird eine Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ eingesetzt. 65

3.26 Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer Probe a) vor und b) nach einer Implantation mit $4000\,\mu\mathrm{C}$. Der untersuchte Bereich befindet sich im nach der Implantation freigeätzten Kontaktfensters. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie von Palladium. Es wird ein Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ eingesetzt. Die zwischen a) und b) unterschiedlich definierte Farbskala sei zu beachten. 66

3.27 Aufgenommene quantitative Palladiumverteilung einer Probe nach einer Implantation mit a) $2000\,\mu\mathrm{C}$ und b) $3000\,\mu\mathrm{C}$. Der untersuchte Bereich befindet auf einer mit Hafniumdioxid bedeckten Bottomelektrode. Dargestellt ist die Lα1 Emissionslinie von Palladium. Es wird ein Beschleunigungsspannung von $7{,}5\,\mathrm{kV}$ eingesetzt. Die zwischen a) und b) leicht unterschiedlich definierte Farbskala sei zu beachten. 67

3.28 MFIA Impedanzmessungen von vier Zellen mit $100\,\mu\mathrm{m}$ Top- und Bottomelektrode. Es sind repräsentative Messergebnisse für Proben mit Implantationsdosen von $4000\,\mu\mathrm{C}$ (durchgezogene Linie), $2000\,\mu\mathrm{C}$ (gestrichelte Linie) und $1000\,\mu\mathrm{C}$ (gepunktete Linie) sowie eine Zelle einer undotierten Probe (gemischt gestrichelt und gepunktet) zu sehen. Die Beträge der Impedanzen sind in blau und die dazugehörigen Phasen in rot dargestellt. Das eingesetzte Testsignal beträgt $300\,\mathrm{mV}$. 68

3.29 Schaltkurven einer mit $4000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium dotierten Zelle. Die Top- und Bottomelektrode der ausgewählten Zelle sind $100\,\mu\mathrm{m}$ breit. Dargestellt sind ein initialer Schaltvorgang vor der Untersuchung (graue Kurve) sowie ein Schaltvorgang während (blaue Kurve) und nachdem (rote Kurve) die Zelle einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Die jeweiligen Set- und Resetvorgänge werden mit einer „Long“ Integrationszeit durchgeführt. Es ist Strombegrenzung bei $50\,\mathrm{nA}$ eingestellt. 70

3.30 Schaltkurven einer mit $4000\,\mu\mathrm{C}$ Palladium dotierten Zelle. Die Top- und Bottomelektrode der ausgewählten Zelle sind $100\,\mu\mathrm{m}$ breit. Dargestellt sind ein initialer Schaltvorgang vor der Untersuchung (graue Kurve), sowie ein Schaltvorgang während (rote Kurve) und nachdem (blaue Kurve) die Zelle einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt ist. Zusätzlich ist der initiale Setvorgang aus Abbildung 3.29 abgebildet (grüne Kurve). Die jeweiligen Set- und Resetvorgänge werden mit einer „Long“ Integrationszeit durchgeführt. Es ist Strombegrenzung bei $50\,\mathrm{nA}$ eingestellt. 71

3.31 Zwei Setvorgänge der Zelle aus Abbildung 3.30 nach Wasserstoffatmosphäre. Das Widerstandsfenster sinkt mit zunehmender Zeit. Die Top- und Bottomelektrode der ausgewählten Zelle sind $100\,\mu\mathrm{m}$ breit. Zusätzlich ist der initiale Setvorgang aus Abbildung 3.29 abgebildet (graue Kurve). Die jeweiligen Set- und Resetvorgänge werden mit einer „Long“ Integrationszeit durchgeführt. Es ist Strombegrenzung bei $50\,\mathrm{nA}$ eingestellt. 72

A.1 Vergleich der Farbe zweier TiN-Schichten. In b) wurde der obere Bereich der Probe durch einen Liftoffschritt von TiN befreit, sodass nur noch das thermische Oxid zu sehen ist. V

A.2 a) Farbe der Bruchstücke und b) REM-Bild der bei offener Blende und Tellerrotation bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN Proben. V

A.3 Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.22. Der Palladiumanteil liegt bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. VI

A.4 Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.23. Der Palladiumanteil liegt bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. VI

A.5 SRIM Simulation zur Abschätzung der Implantationstiefe (im Bild *Ion Range*) in $30\,\mathrm{nm}$ Hafniumdioxid (HfO_2) auf $100\,\mathrm{nm}$ Siliziumdioxid (SiO_2). Die Implantationsenergie beträgt dabei $20\,\mathrm{keV}$. Es wird eine Implantationstiefe von $20\,\mathrm{nm}$ erreicht, wobei das Maximum der Implantationsdosis bei $8\,\mathrm{nm}$ liegt. VIII

A.6 SRIM Simulation zur Abschätzung der Implantationstiefe (im Bild *Ion Range*) in $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium (Hf) und $5\,\mathrm{nm}$ Hafniumdioxid (HfO_2) auf $100\,\mathrm{nm}$ Siliziumdioxid (SiO_2). Die Implantationsenergie beträgt dabei $20\,\mathrm{keV}$. Es wird eine Implantationstiefe von $30\,\mathrm{nm}$ erreicht, wobei das Maximum der Implantationsdosis bei $8{,}6\,\mathrm{nm}$ liegt, bzw. $3{,}6\,\mathrm{nm}$ tief in der HfO_2 Schicht. Eine Implantation in das SiO_2 findet statt. IX

A.7 Mikroskopieaufnahmen von zwei Proben, deren Bottomelektroden 2x$5\,\mathrm{min}$ lang geätzten wurden. Der Lack ist bereits nach $10\,\mathrm{min}$ vollständig abgetragen. Es sind keine Überreste oder Schlieren zu sehen. X

A.8 Mikroskopieaufnahmen von zwei Proben, deren Bottomelektroden 2x$5\,\mathrm{min}$ lang geätzten wurden. Der Lack ist bereits nach $10\,\mathrm{min}$ vollständig abgetragen. Um die strukturierte Elektrode sind einzelne Überreste der Titannitridschicht zu erkennen. a) zeigt dabei eine Probe, bei der die Bottomelektrode nicht angegriffen wurde, während b) eine Nahaufnahme einer Bottomelektrode zeigt, die vom Ätzprozess angegriffen wurde. X

A.9 Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.26a. Der Palladiumanteil liegt bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. XI

A.10 Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.27a. Der Palladiumanteil liegt bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. XI

A.11 Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.27b. Der Palladiumanteil liegt bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. XII

A.12 Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.26b. Der Palladiumanteil liegt bei $0{,}0\,\mathrm{at.\%}$. XII

B.1 Crossbars Bottomelektroden XIII

B.2 Crossbars Kontaktfenster Bottomelektroden XIII

B.3 Crossbars Topelektroden XIV

B.4 Folienmaske Damla XIV

Tabellenverzeichnis

3.1 Ausgangsparameter des PEMs für den reaktiven Titannitrid Sputterprozess . . 28

3.2 Ausgangsparameter für den reaktiven Titannitrid Sputterprozess 28

3.3 Ergebnisse der Charakterisierung der mit $800\,\mathrm{cts}$, $900\,\mathrm{cts}$ und $1000\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN Proben. *Die Stöchiometrie kann nicht eindeutig bestimmt werden, da eine oder beide Elemente im EDX unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegen. Die Schichtdicken wurden ellipsometrisch bestimmt. 29

3.4 Ergebnisse der Charakterisierung der hergestellten TiN Proben bei $900\,\mathrm{cts}$. *Die Stöchiometrie kann nicht eindeutig bestimmt werden, da eine oder beide Elemente im EDX unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegen. Die Schichtdicken wurden ellipsometrisch bestimmt. Bei den Stöchiometriedaten handelt es sich um nachträglich bestimmte Daten. 29

3.5 Messeinstellungen für das *Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer* 32

3.6 Ergebnisse der Charakterisierung der mit $0{,}04\,\mathrm{cts}$, $0{,}05\,\mathrm{cts}$ und $0{,}06\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN Proben. *Bei den Stöchiometriedaten handelt es sich um einen Durchschnitt von mehreren Messungen an verschiedenen Stellen der Probe. Die Schichtdicken wurden ellipsometrisch bestimmt. 35

3.7 Ergebnisse der Charakterisierung der mit Korrekturblende und Tellerrotation hergestellten TiN-Proben bei Regelung auf $0{,}04\,\mathrm{cts}$. *Bei der angegebenen Schichtdicke vom Ellipsometer handelt es sich um einen Durchschnitt von mehreren Messungen über die hergestellten Proben. 36

3.8 Ergebnisse der Charakterisierung der mit offener Blende und Tellerrotation hergestellten TiN-Proben bei Regelung auf $0{,}04\,\mathrm{cts}$. *Bei den Stöchiometrie- und Ellipsometriedaten handelt es sich um einen Durchschnitt von mehreren Messungen an verschiedenen Stellen der Probe. 37

A.1 Implantationsdauer, erreichte Dotierdosis in Form von Abflussladung sowie mittels EDX gemessener Palladiumanteil der Probe nach Implantation in Atomprozent. Die EDX-Messung basiert jeweils auf der Lα1 Emissionslinie von Palladium. *Der Palladiumanteil kann im EDX-Spektrum nicht genau bestimmt werden, da er unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegt. †Die Probe hat sich vor bzw. während der Implantation gelöst. Es kann nicht sichergestellt werden, dass diese richtig implantiert wurde. VII

A.2 Dotierdosis gemessen in Form von Abflussladung, Implantationsdauer sowie mittels EDX gemessener Palladiumanteil der Probe nach Implantation. Die Beschleunigungsspannung bei der EDX-Messung beträgt $5{,}5\,\mathrm{kV}$. *Der Palladiumanteil kann im EDX-Spektrum nicht genau bestimmt werden, da er unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegt. VII

A.3 Für die AFM-Messungen benutzte Einstellungen beim Witec Raman Alpha 300R + AFM. VIII

Literaturverzeichnis

[1] R. Staiger und A. Tanțău, *Geschäftsmodellkonzepte mit grünem Wasserstoff: Wirtschaftliche und ökologische Auswirkungen für H2 als nachhaltiger Energieträger*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020, ISBN: 9783658305765. DOI: 10.1007/978-3-658-30576-5. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-30576-5.

[2] H. Li u. a., „Safety of hydrogen storage and transportation: An overview on mechanisms, techniques, and challenges," *Energy Reports*, Jg. 8, S. 6258–6269, Nov. 2022, ISSN: 2352-4847. DOI: 10.1016/j.egyr.2022.04.067. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/j.egyr.2022.04.067.

[3] F. Yang u. a., „Review on hydrogen safety issues: Incident statistics, hydrogen diffusion, and detonation process," *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 46, Nr. 61, S. 31 467–31 488, Sep. 2021, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.005. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.005.

[4] N. AbuHamra u. a., „rGO-Based Memristive Sensor for Rapid Hydrogen Detection at Room Temperature," *IEEE Sensors Journal*, Jg. 23, Nr. 24, S. 30 093–30 101, Dez. 2023, ISSN: 2379-9153. DOI: 10.1109/jsen.2023.3328869. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/JSEN.2023.3328869.

[5] J. J. Benitto, K. Akash, J. J. Vijaya, M. Humayun und M. Bououdina, „State-of-the-Art Hydrogen Gas Sensors: From Fundamentals to Applications," *Journal of Electronic Materials*, Jg. 54, Nr. 2, S. 879–909, Sep. 2024, ISSN: 1543-186X. DOI: 10.1007/s11664-024-11604-w. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/s11664-024-11604-w.

[6] A. A. Haidry, A. Ebach-Stahl und B. Saruhan, „Effect of Pt/TiO2 interface on room temperature hydrogen sensing performance of memristor type Pt/TiO2/Pt structure," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 253, S. 1043–1054, Dez. 2017, ISSN: 0925-4005. DOI: 10.1016/j.snb.2017.06.159. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.159.

[7] M. Vidiš u. a., „Gas-triggered resistive switching and chemiresistive gas sensor with intrinsic memristive memory," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Jg. 389, S. 133 878, Aug. 2023, ISSN: 0925-4005. DOI: 10.1016/j.snb.2023.133878. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2023.133878.

[8] M. Vidiš u. a., „Gasistor: A memristor based gas-triggered switch and gas sensor with memory," *Applied Physics Letters*, Jg. 115, Nr. 9, Aug. 2019, ISSN: 1077-3118. DOI: 10.1063/1.5099685. Adresse: http://dx.doi.org/10.1063/1.5099685.

[9] M. Hoffmann, M. Wienecke, M. Lengert, M. H. Weidner und J. Heeg, „Palladium Based Mems Hydrogen Sensors," in *2023 IEEE 36th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, IEEE, Jan. 2023, S. 822–825. DOI: 10.1109/mems49605.2023.10052177. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/MEMS49605.2023.10052177.

[10] J. Maier, „Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand–Teil I: Thermodynamik," *Angewandte Chemie*, Jg. 105, Nr. 3, S. 333–354, März 1993, ISSN: 1521-3757. DOI: 10.1002/ange.19931050304. Adresse: http://dx.doi.org/10.1002/ange.19931050304.

[11] S. G. Hu u. a., „Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and Its Applications," *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, Jg. 6, Nr. 9, 729 to 757, Sep. 2014, ISSN: 1941-4919. DOI: 10.1166/nnl.2014.1888. Adresse: http://dx.doi.org/10.1166/nnl.2014.1888.

[12] A. A. Leon Chua Georgios Ch. Sirakoulis, *Handbook of Memristor Networks*. Springer International Publishing, 2019, ISBN: 9783319763750. DOI: 10.1007/978-3-319-76375-0. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-76375-0.

[13] D. G. Pahinkar u. a., „Experimental and computational analysis of thermal environment in the operation of HfO2 memristors," *AIP Advances*, Jg. 10, Nr. 3, März 2020, ISSN: 2158-3226. DOI: 10.1063/1.5141347. Adresse: http://dx.doi.org/10.1063/1.5141347.

[14] S. Z. Rahaman u. a., „The Role of Ti Buffer Layer Thickness on the Resistive Switching Properties of Hafnium Oxide-Based Resistive Switching Memories," *Langmuir*, Jg. 33, Nr. 19, S. 4654–4665, Mai 2017, ISSN: 1520-5827. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00479. Adresse: http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00479.

[15] R. Waser und M. Aono, „Nanoionics-based resistive switching memories," *Nature Materials*, Jg. 6, Nr. 11, S. 833–840, Nov. 2007, ISSN: 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat2023. Adresse: http://dx.doi.org/10.1038/nmat2023.

[16] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019, S. 33–56, 59–79, 81–102, 105–122, ISBN: 9783658234447. DOI: 10.1007/978-3-658-23444-7. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-23444-7.

[17] H. J. Levinson, *Principles of Lithography*. SPIE, Feb. 2005, S. 1–2, 53–90, ISBN: 978-0-81-945660-1. DOI: 10.1117/3.601520. Adresse: http://dx.doi.org/10.1117/3.601520.

[18] D.-I. T. J. R. Dr.-Ing. Christian Koch, *Fotolithografie - Grundlagen der Mirkostrukturierung*. Siegl Druck & Medien GmbH & Co. KG, 2017, S. 51, 54, 110–113, 117–118, 322–326, ISBN: 978-3-9818782-0-2.

[19] S. Globisch, *Lehrbuch Mikrotechnologie: für Ausbildung, Studium und Weiterbildung*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Sep. 2011, S. 211–215, 218, 221–222, 261–268, 280–338, 342–367, 370–394, ISBN: 9783446429741. DOI: 10.3139/9783446429741. Adresse: http://dx.doi.org/10.3139/9783446429741.

[20] W. D. Sproul, M. E. Graham, M.-S. Wong und P. J. Rudnik, „Reactive d.c. magnetron sputtering of the oxides of Ti, Zr, and Hf," *Surface and Coatings Technology*, Jg. 89, Nr. 1–2, S. 10–15, Feb. 1997, ISSN: 0257-8972. DOI: 10.1016/s0257-8972(96)02913-1. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02913-1.

[21] V. Kirchhoff, *Advances in plasma emission monitoring for reactive DC magnetron sputtering*, 1995.

[22] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition*. Elsevier, 2012, S. 195–205, ISBN: 978-1-43-777873-1. DOI: 10.1016/c2009-0-64359-2. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/C2009-0-64359-2.

[23] H. Adachi, T. Hata und K. Wasa, „Reactive Sputtering," in *Handbook of Sputtering Technology*. Elsevier, 2012, S. 295–324, ISBN: 9781437734836. DOI: 10.1016/b978-1-4377-3483-6.00005-x. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4377-3483-6.00005-X.

[24] D. Depla, *Reactive Sputter Deposition*. Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 131–133, 301–336, ISBN: 9783540766643. DOI: 10.1007/978-3-540-76664-3. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3.

[25] M. A. Lieberman und A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, Jan. 2005, S. 274–275, 632, ISBN: 9780471724254. DOI: 10.1002/0471724254. Adresse: http://dx.doi.org/10.1002/0471724254.

[26] S. Wilbrandt, O. Stenzel und N. Kaiser, „All-optical in-situ analysis of PIAD deposition processes," in *Advances in Optical Thin Films III*, N. Kaiser, M. Lequime und H. A. Macleod, Hrsg., Bd. 7101, SPIE, Sep. 2008, S. 71010D. DOI: 10.1117/12.797454. Adresse: http://dx.doi.org/10.1117/12.797454.

[27] W. Chen, Q.-Q. Sun, M. Xu, S.-J. Ding, D. W. Zhang und L.-K. Wang, „Atomic Layer Deposition of Hafnium Oxide from Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and Water Precursors," *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 111, Nr. 17, S. 6495–6499, Apr. 2007, ISSN: 1932-7455. DOI: 10.1021/jp070362u. Adresse: http://dx.doi.org/10.1021/jp070362u.

[28] G. L. Doll, B. A. Mensah, H. Mohseni und T. W. Scharf, „Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition of Coatings for Mechanical Applications," *Journal of Thermal Spray Technology*, Jg. 19, Nr. 1–2, S. 510–516, Aug. 2009, ISSN: 1544-1016. DOI: 10.1007/s11666-009-9364-8. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/s11666-009-9364-8.

[29] S. M. George, „Atomic Layer Deposition: An Overview,“ *Chemical Reviews*, Jg. 110, Nr. 1, S. 111–131, Nov. 2009, ISSN: 1520-6890. DOI: 10.1021/cr900056b. Adresse: http://dx.doi.org/10.1021/cr900056b.

[30] S. Tomer, Vandana, J. Panigrahi, R. Srivastava und C. Rauthan, „Importance of precursor delivery mechanism for Tetra-kis-ethyl-methylaminohafnium / water atomic layer deposition process,“ *Thin Solid Films*, Jg. 692, S. 137 629, Dez. 2019, ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137629. Adresse: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137629.

[31] A. Yanguas-Gil, *Growth and Transport in Nanostructured Materials*. Springer International Publishing, 2017, S. 30–35, 90–98, ISBN: 9783319246727. DOI: 10.1007/978-3-319-24672-7. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-24672-7.

[32] D. Berkoh und S. Kulkarni, „Challenges in Lift-Off Process Using CAMP Negative Photoresist in III–V IC Fabrication,“ *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, Jg. 32, Nr. 4, S. 513–517, Nov. 2019, ISSN: 1558-2345. DOI: 10.1109/tsm.2019.2944133. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/TSM.2019.2944133.

[33] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*. Wiley, Sep. 2010, S. 112, 288–290, ISBN: 9781119990413. DOI: 10.1002/9781119990413. Adresse: http://dx.doi.org/10.1002/9781119990413.

[34] T. Giebel, *Grundlagen der CMOS-Technologie*. Vieweg+Teubner Verlag, 2002, S. 106–108, ISBN: 9783663079149. DOI: 10.1007/978-3-663-07914-9. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-663-07914-9.

[35] G. W. Ehrenstein, *Mikroskopie: Lichtmikroskopie, Polarisation, Rasterkraftmikroskopie, Flureszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Dez. 2019, S. 85–100, 113–126, ISBN: 978-3-44-646201-4. DOI: 10.3139/9783446462014. Adresse: http://dx.doi.org/10.3139/9783446462014.

[36] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer International Publishing, 2018, S. 1–14, 265–278, ISBN: 9783319984827. DOI: 10.1007/978-3-319-98482-7. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7.

[37] L.-S. Yeoh, K.-C. Chong, S. Li und A. Kaeppel, „Advanced EDX Analysis for Memory Devices,“ in *2020 IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)*, IEEE, Juli 2020, S. 1–5. DOI: 10.1109/ipfa49335.2020.9260662. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/IPFA49335.2020.9260662.

[38] W. C. Sanders, *Atomic Force Microscopy: Fundamental Concepts and Laboratory Investigations*. CRC Press, Okt. 2019, S. 1–7, 61–67, 87–94, ISBN: 9780429266553. DOI: 10.1201/9780429266553. Adresse: http://dx.doi.org/10.1201/9780429266553.

[39] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*. Springer International Publishing, 2019, ISBN: 9783030136543. DOI: 10.1007/978-3-030-13654-3. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-13654-3.

[40] T.-M. I. Băjenescu, „Memristor, der Speicherwiderstand," in *Zuverlässige Bauelemente für elektronische Systeme*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020, S. 165–195, ISBN: 9783658221782. DOI: 10.1007/978-3-658-22178-2_4. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-22178-2_4.

[41] L. Chua, „Memristor-The missing circuit element," *IEEE Transactions on Circuit Theory*, Jg. 18, Nr. 5, S. 507–519, 1971, ISSN: 0018-9324. DOI: 10.1109/tct.1971.1083337. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/TCT.1971.1083337.

[42] L. Chua, „Resistance switching memories are memristors," *Applied Physics A*, Jg. 102, Nr. 4, S. 765–783, Jan. 2011, ISSN: 1432-0630. DOI: 10.1007/s00339-011-6264-9. Adresse: http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6264-9.

[43] H. Abunahla, B. Mohammad, M. A. Jaoude und M. Al-Qutayri, „Novel hafnium oxide memristor device: Switching behaviour and size effect," in *2017 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, IEEE, Mai 2017, S. 1–4. DOI: 10.1109/iscas.2017.8050791. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/ISCAS.2017.8050791.

[44] K. Fröhlich u. a., „Hafnium oxide and tantalum oxide based resistive switching structures for realization of minimum and maximum functions," *Journal of Applied Physics*, Jg. 124, Nr. 15, Sep. 2018, ISSN: 1089-7550. DOI: 10.1063/1.5025802. Adresse: http://dx.doi.org/10.1063/1.5025802.

[45] J. Spring u. a., „Toward Controlling Filament Size and Location for Resistive Switches via Nanoparticle Exsolution at Oxide Interfaces," *Small*, Jg. 16, Nr. 41, Sep. 2020, ISSN: 1613-6829. DOI: 10.1002/smll.202003224. Adresse: http://dx.doi.org/10.1002/smll.202003224.

[46] A. Wedig u. a., „Nanoscale cation motion in TaOx, HfOx and TiOx memristive systems," *Nature Nanotechnology*, Jg. 11, Nr. 1, S. 67–74, Sep. 2015, ISSN: 1748-3395. DOI: 10.1038/nnano.2015.221. Adresse: http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2015.221.

[47] L. R. F. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Dez. 2000, ISBN: 978-0-471-04372-0.

[48] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart und J. L. Dempsey, „A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, Jg. 95, Nr. 2, S. 197–206, Nov. 2017, ISSN: 1938-1328. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361. Adresse: http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361.

[49] J. Heinze, „Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. New Analytical Methods (25),“ *Angewandte Chemie International Edition in English*, Jg. 23, Nr. 11, S. 831–847, Nov. 1984, ISSN: 0570-0833. DOI: 10.1002/anie.198408313. Adresse: http://dx.doi.org/10.1002/anie.198408313.

[50] R. S. Nicholson und I. Shain, „Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems.,“ *Analytical Chemistry*, Jg. 36, Nr. 4, S. 706–723, Apr. 1964, ISSN: 1520-6882. DOI: 10.1021/ac60210a007. Adresse: http://dx.doi.org/10.1021/ac60210a007.

[51] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, C. A. Dimitriadis und O. Valassiades, „Combined electrical and mechanical properties of titanium nitride thin films as metallization materials,“ *Journal of Applied Physics*, Jg. 86, Nr. 9, S. 5296–5298, Nov. 1999, ISSN: 1089-7550. DOI: 10.1063/1.371514. Adresse: http://dx.doi.org/10.1063/1.371514.

[52] T. Xie, *Reaktives Sputtern von Nitrid-Dünnschichten mittels in-situ Regelung über einen Plasma-Emissions-Monitor*, Martin-Schmeißer Weg 6, 44227 Dortmund, Aug. 2025.

[53] P. Dimitrakis, I. Valov und S. Tappertzhofen, Hrsg., *Metal oxides for non-volatile memory: materials, technology and applications*, Metal oxides, Amsterdam: Elsevier, 2022, 513 S., ISBN: 978-0-12-814629-3.

[54] J. Joshua Yang u. a., „The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,“ *Nanotechnology*, Jg. 20, Nr. 21, S. 215 201, Mai 2009, ISSN: 1361-6528. DOI: 10.1088/0957-4484/20/21/215201. Adresse: http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/21/215201.

[55] H. Y. Lee u. a., „Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO2 based RRAM,“ in *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, IEEE, Dez. 2008, S. 1–4. DOI: 10.1109/iedm.2008.4796677. Adresse: http://dx.doi.org/10.1109/IEDM.2008.4796677.

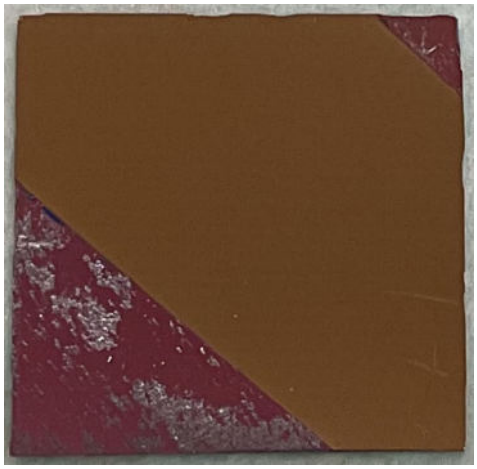
[56] P. Kolesnik, *Entwicklung und Charakterisierung eines reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von Nioboxid-Dünnschichten*, Martin-Schmeißer-Weg 6, 44227 Dortmund, Juli 2025.

[57] L. Panzner, *Strukturierung und Charakterisierung von HfO2-Schichten unter Verwendung von induktiv unterstütztem reaktivem Ionenätzen*, Martin-Schmeißer-Weg 6, 44227 Dortmund, März 2024.

[58] J. F. Conley, Y. Ono, R. Solanki, G. Stecker und W. Zhuang, „Electrical properties of HfO2 deposited via atomic layer deposition using Hf(NO3)4 and H2O,“ *Applied Physics Letters*, Jg. 82, Nr. 20, S. 3508–3510, Mai 2003, ISSN: 1077-3118. DOI: 10.1063/1.1575934. Adresse: http://dx.doi.org/10.1063/1.1575934.

Anhang

A.1 V1515

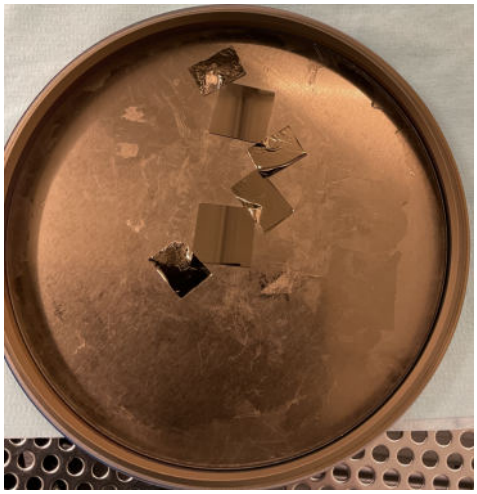


(a) TiN-Probe ohne Tellerrotation und offener Blende bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellt.

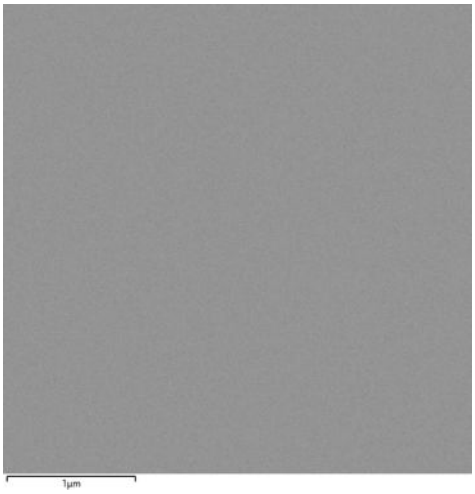


(b) TiN-Probe mit Tellerrotation und Korrekturblende bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellt.

Abbildung A.1: Vergleich der Farbe zweier TiN-Schichten. In b) wurde der obere Bereich der Probe durch einen Liftoffschritt von TiN befreit, sodass nur noch das thermische Oxid zu sehen ist.



(a) Probenhalter der *von Ardenne* mit aufgeklebten Bruchstücken.



(b) REM-Aufnahme der mittig liegenden Probe.

Abbildung A.2: a) Farbe der Bruchstücke und b) REM-Bild der bei offener Blende und Tellerrotation bei $0{,}04\,\mathrm{cts}$ hergestellten TiN Proben.

A.2 V1519

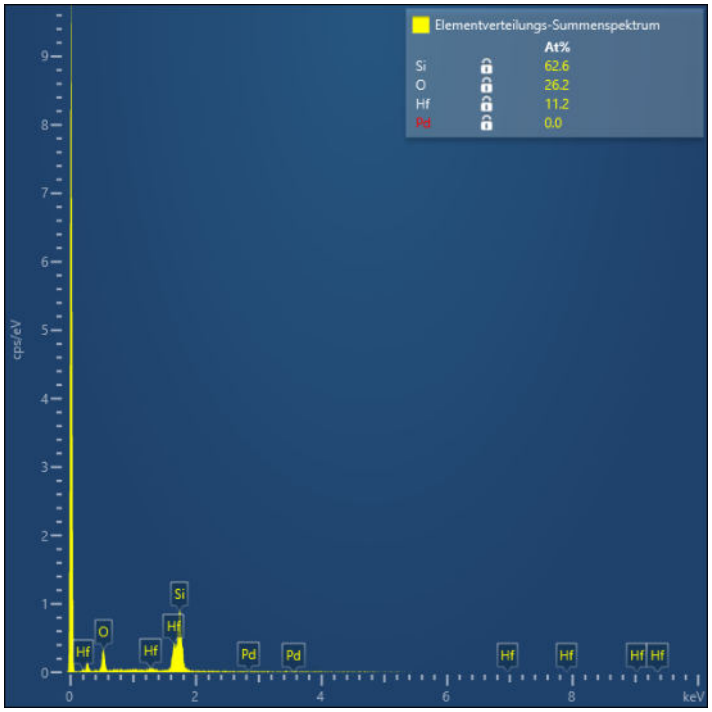


Abbildung A.3: Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.22. Der Palladiumanteil liegt bei 0,0 at.%.

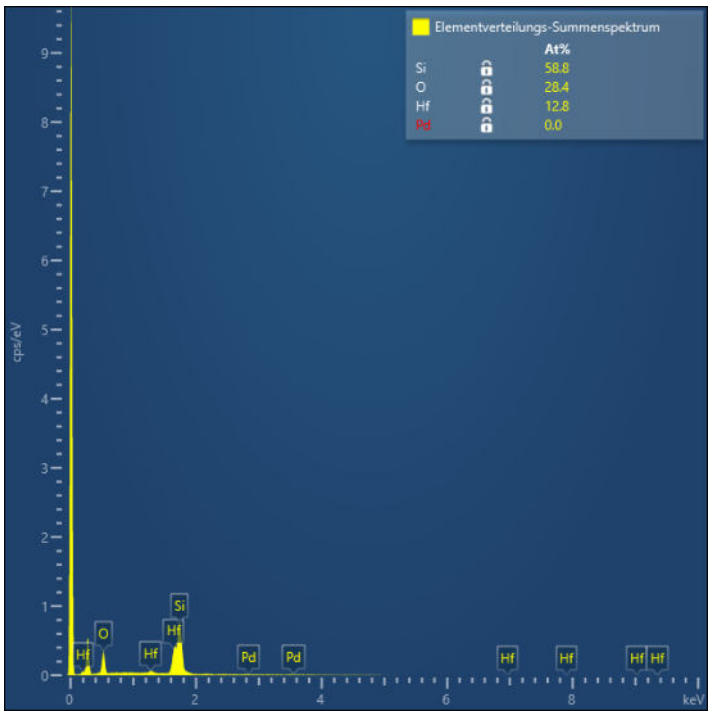


Abbildung A.4: Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.23. Der Palladiumanteil liegt bei 0,0 at.%.

Implantationsdauer	Dotierdosis	EDX-Untersuchung
5 min	*nicht bestimmt*	*nicht bestimmt*
10 min	98,0 μC	0,0 at.%*
15 min	121,1 μC	0,0 at.%*
20 min	150,6 μC	0,0 at.%*
25 min	216,6 μC	*nicht bestimmt*†
30 min	80,0 μC	*nicht bestimmt*
35 min	144,0 μC	*nicht bestimmt*
40 min	*nicht bestimmt*	*nicht bestimmt*

Tabelle A.1: Implantationsdauer, erreichte Dotierdosis in Form von Abflussladung sowie mittels EDX gemessener Palladiumanteil der Probe nach Implantation in Atomprozent. Die EDX-Messung basiert jeweils auf der Lα1 Emissionslinie von Palladium. *Der Palladiumanteil kann im EDX-Spektrum nicht genau bestimmt werden, da er unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegt. †Die Probe hat sich vor bzw. während der Implantation gelöst. Es kann nicht sichergestellt werden, dass diese richtig implantiert wurde.

Dotierdosis	Implantationsdauer	EDX-Untersuchung
150 μC	12 min	*nicht bestimmt*
200 μC	13,5 min	*nicht bestimmt*
250 μC	34 min	*nicht bestimmt*
300 μC	22 min	*nicht bestimmt*
350 μC	22 min	*nicht bestimmt*
400 μC	25 min	*nicht bestimmt*
450 μC	24,5 min	*nicht bestimmt*
500 μC	25 min	0,0 at.%*

Tabelle A.2: Dotierdosis gemessen in Form von Abflussladung, Implantationsdauer sowie mittels EDX gemessener Palladiumanteil der Probe nach Implantation. Die Beschleunigungsspannung bei der EDX-Messung beträgt 5,5 kV. *Der Palladiumanteil kann im EDX-Spektrum nicht genau bestimmt werden, da er unterhalb der Quantifizierungsgrenze liegt.

A.3 V1520

Parameter	AFM-Messung	Conductive AFM-Messung
Feedback Setpoint	0,3 V	0,3 V
P-Gain	8 %	8 %
I-Gain	6 %	6 %
PI Controlled Channel	Topelektrode	Topelektrode
Weite Messfenster	20 μm	10 μm
Länge Messfenster	20 μm	10 μm
Auflösung	1024 x 1024	512 x 512
Zeilenzeit	2 s	3 s
Spannung conductive AFM	-	300 mV

Tabelle A.3: Für die AFM-Messungen benutzte Einstellungen beim Witec Raman Alpha 300R + AFM.

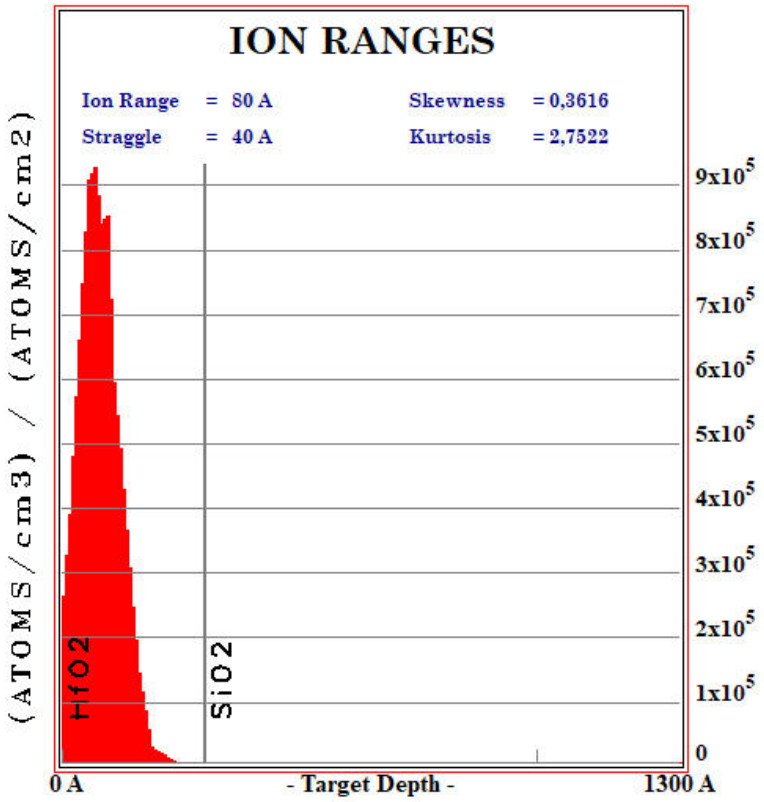


Abbildung A.5: SRIM Simulation zur Abschätzung der Implantationstiefe (im Bild *Ion Range*) in 30 nm Hafniumdioxid (HfO_2) auf 100 nm Siliziumdioxid (SiO_2). Die Implantationsenergie beträgt dabei 20 keV. Es wird eine Implantationstiefe von 20 nm erreicht, wobei das Maximum der Implantationsdosis bei 8 nm liegt.

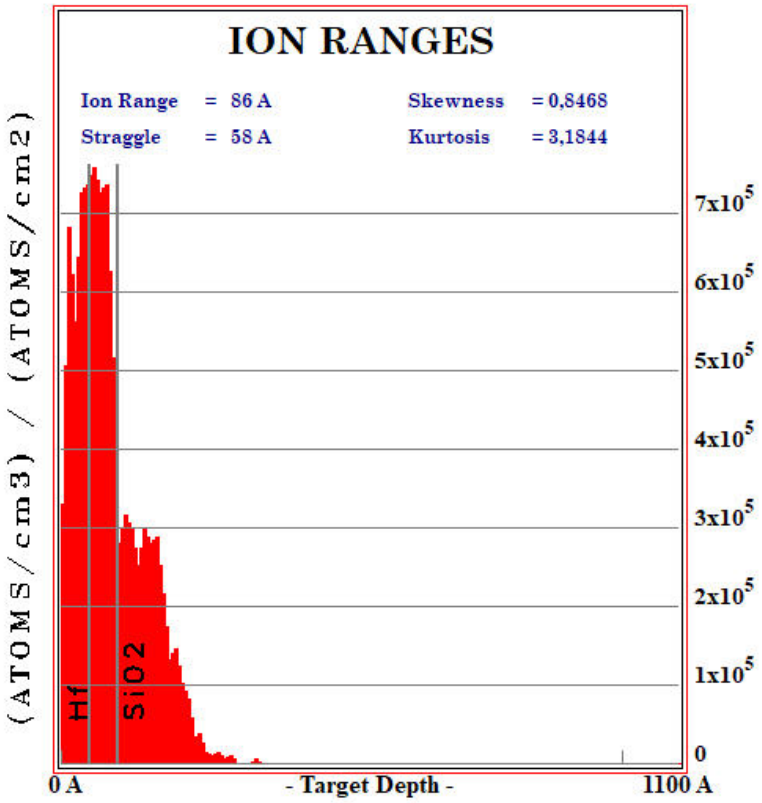
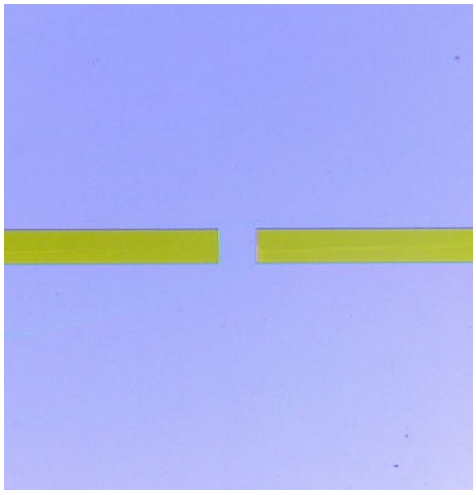
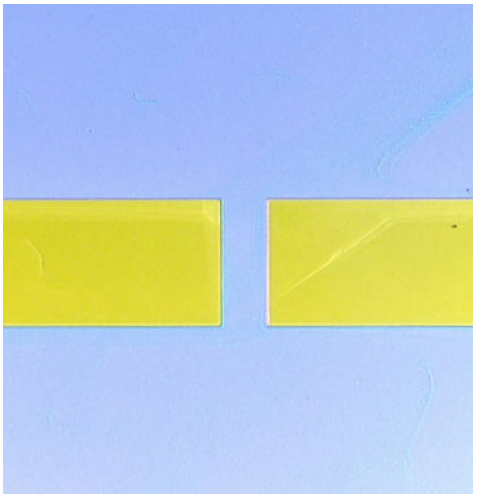


Abbildung A.6: SRIM Simulation zur Abschätzung der Implantationstiefe (im Bild *Ion Range*) in $5\,\mathrm{nm}$ Hafnium (Hf) und $5\,\mathrm{nm}$ Hafniumdioxid (HfO_2) auf $100\,\mathrm{nm}$ Siliziumdioxid (SiO_2). Die Implantationsenergie beträgt dabei $20\,\mathrm{keV}$. Es wird eine Implantationstiefe von $30\,\mathrm{nm}$ erreicht, wobei das Maximum der Implantationsdosis bei $8{,}6\,\mathrm{nm}$ liegt, bzw. $3{,}6\,\mathrm{nm}$ tief in der HfO_2 Schicht. Eine Implantation in das SiO_2 findet statt.

A.4 V1521

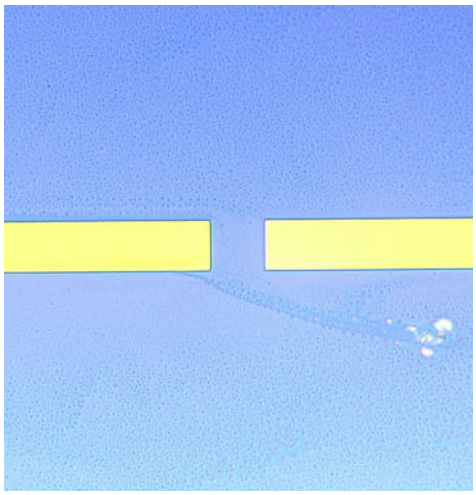


(a) Aufnahme der Bottomelektrode einer Probe, die nicht durch den Ätzprozess angegriffen wurde.

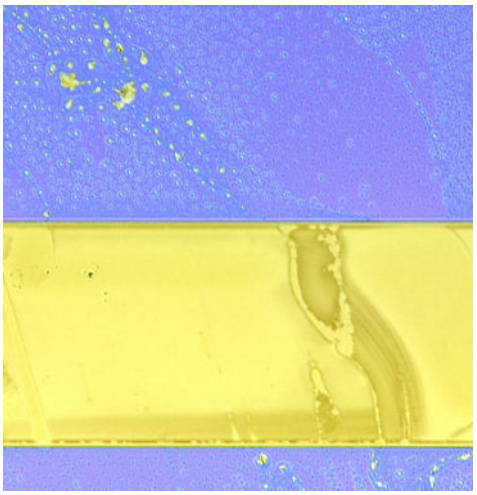


(b) Aufnahme der Bottomelektrode einer Probe, die einen leichten Angriff durch den Ätzprozess zeigt.

Abbildung A.7: Mikroskopieaufnahmen von zwei Proben, deren Bottomelektroden 2x5 min lang geätzten wurden. Der Lack ist bereits nach 10 min vollständig abgetragen. Es sind keine Überreste oder Schlieren zu sehen.



(a) Aufnahme der Bottomelektrode einer Probe, um die Titannitridüberreste zu sehen sind, die durch den Ätzprozess nicht entfernt werden konnten.



(b) Nahaufnahme der Bottomelektrode einer Probe. Neben den Titannitridüberresten sind auch Schlieren auf der Bottomelektrode zu sehen.

Abbildung A.8: Mikroskopieaufnahmen von zwei Proben, deren Bottomelektroden 2x5 min lang geätzten wurden. Der Lack ist bereits nach 10 min vollständig abgetragen. Um die strukturierte Elektrode sind einzelne Überreste der Titannitridschicht zu erkennen. a) zeigt dabei eine Probe, bei der die Bottomelektrode nicht angegriffen wurde, während b) eine Nahaufnahme einer Bottomelektrode zeigt, die vom Ätzprozess angegriffen wurde.

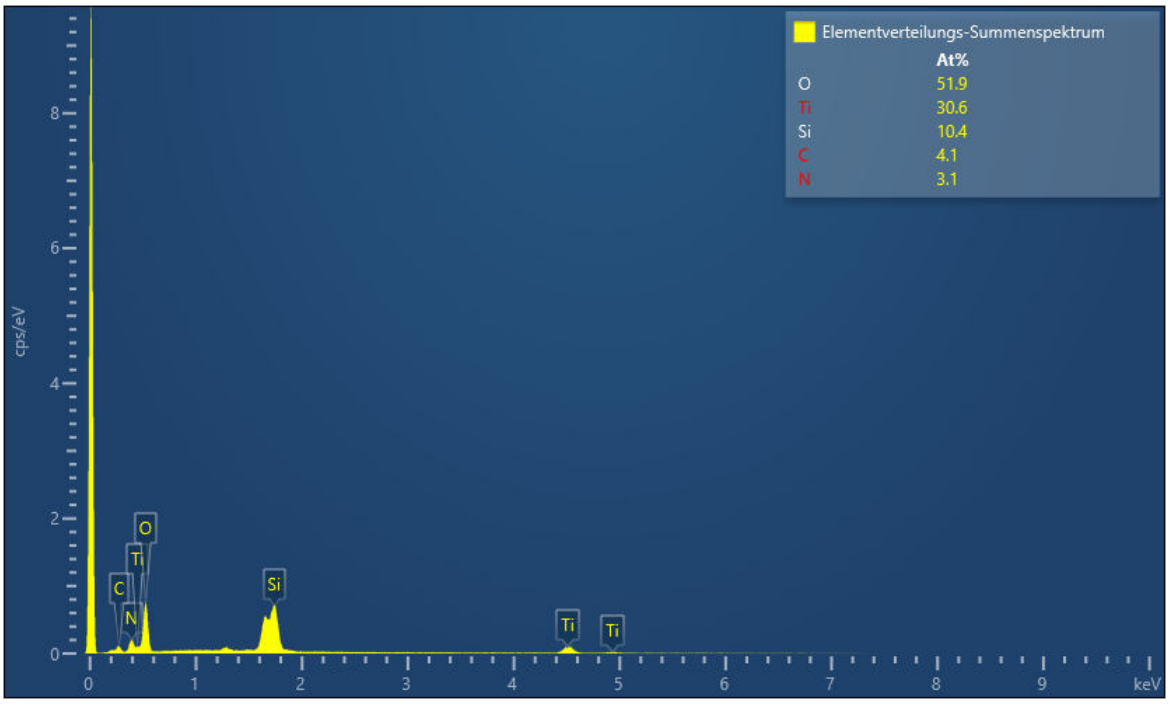


Abbildung A.9: Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.26a. Der Palladiumanteil liegt bei 0,0 at.%.

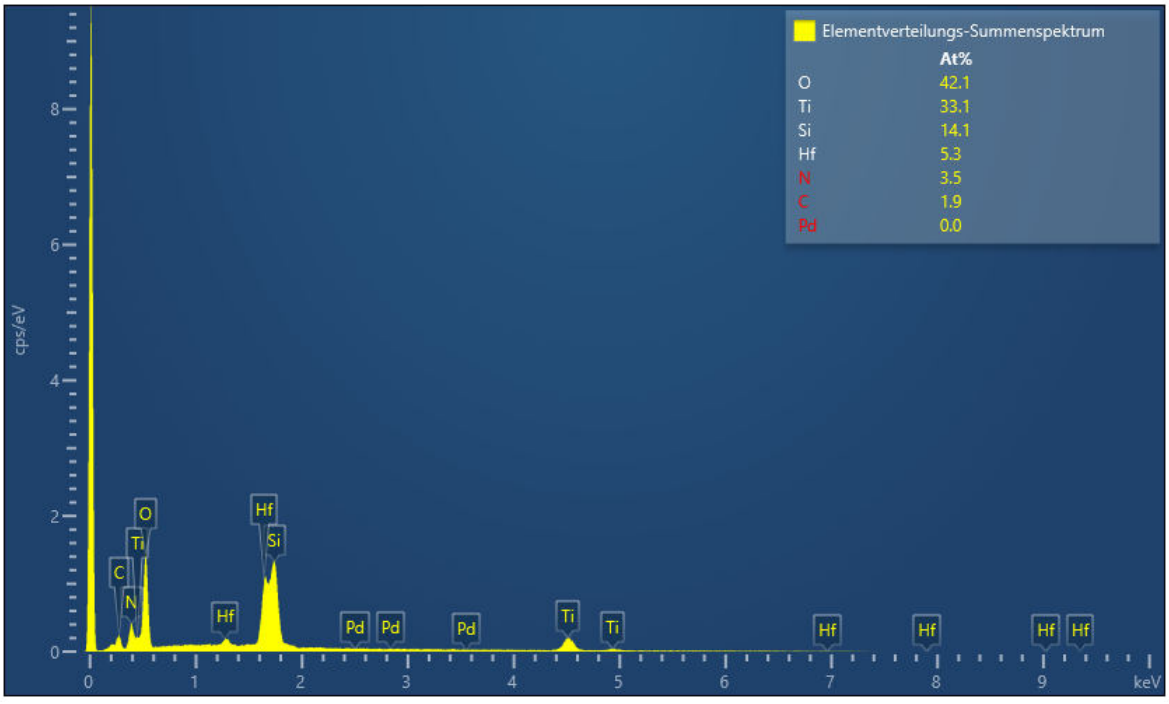


Abbildung A.10: Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.27a. Der Palladiumanteil liegt bei 0,0 at.%.

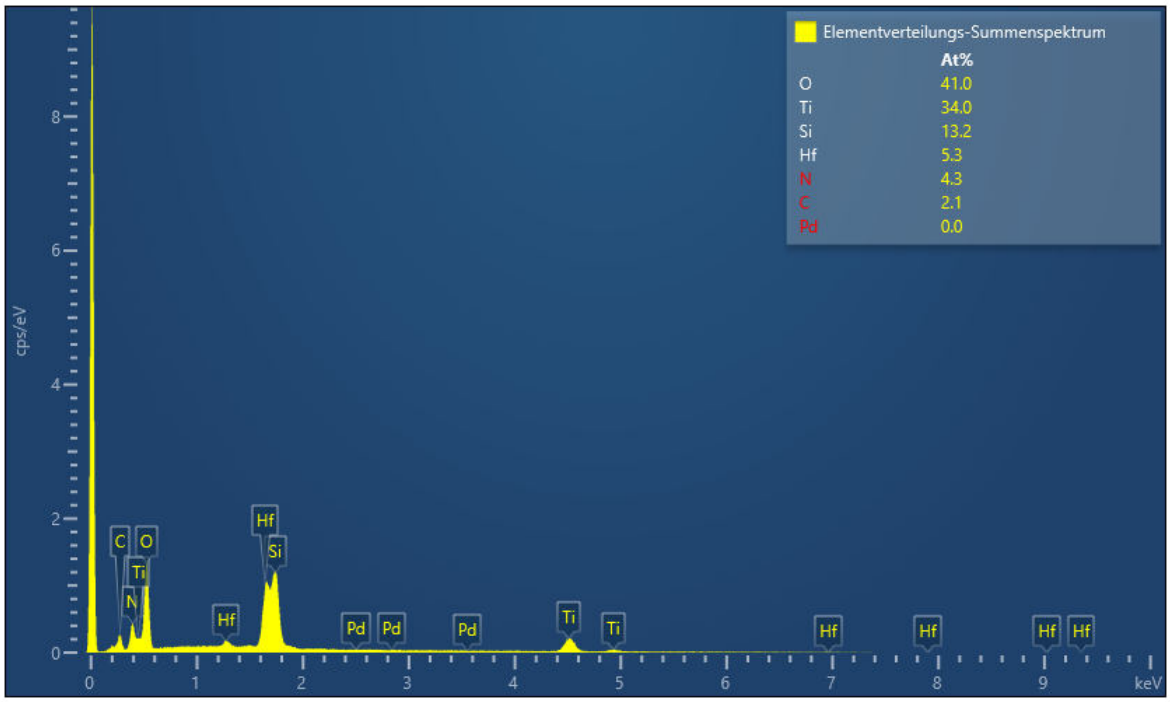


Abbildung A.11: Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.27b. Der Palladiumanteil liegt bei 0,0 at.%.

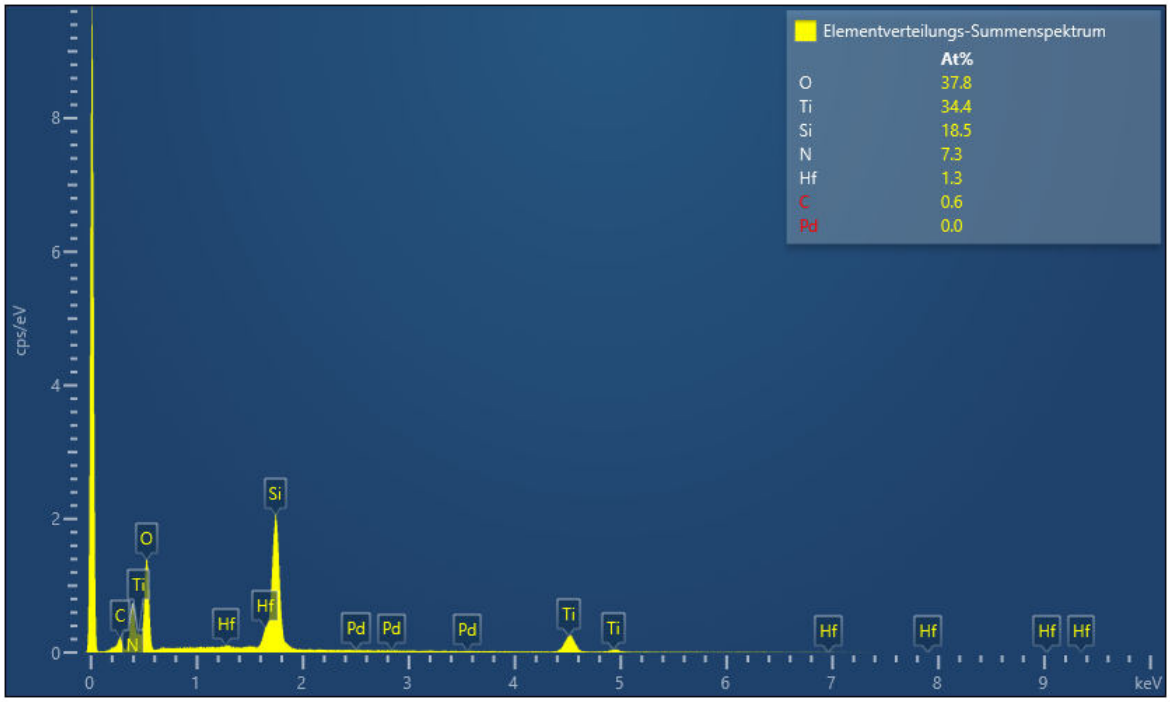


Abbildung A.12: Linienspektrum und Elementeverteilung des Aufgenommenen EDX-Schichtbilds in Abbildung 3.26b. Der Palladiumanteil liegt bei 0,0 at.%.

Masken

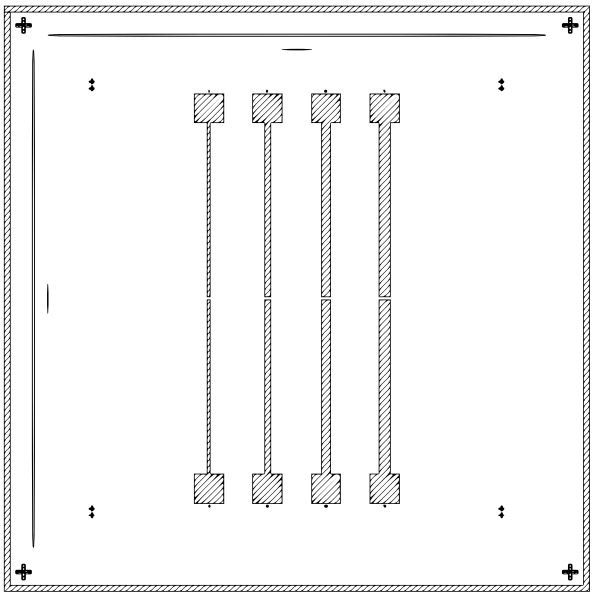


Abbildung B.1: Crossbars Bottomelektroden

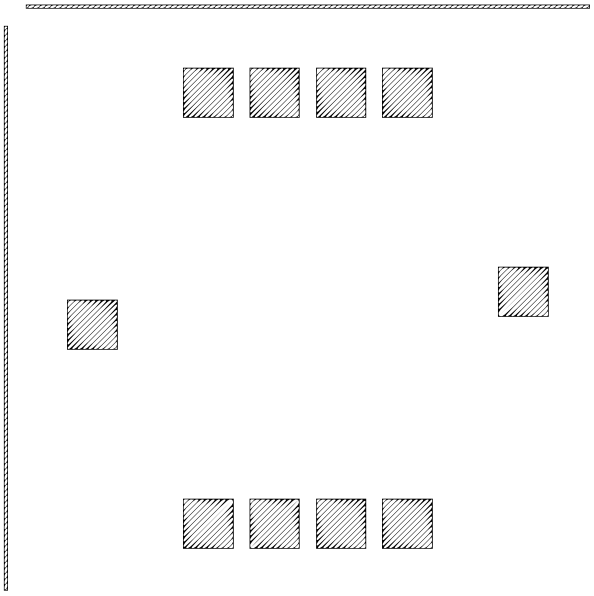


Abbildung B.2: Crossbars Kontaktfenster Bottomelektroden

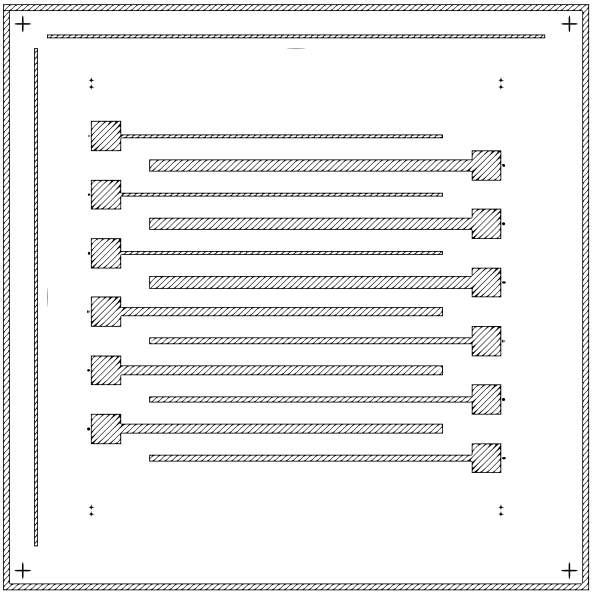


Abbildung B.3: Crossbars Topelektroden

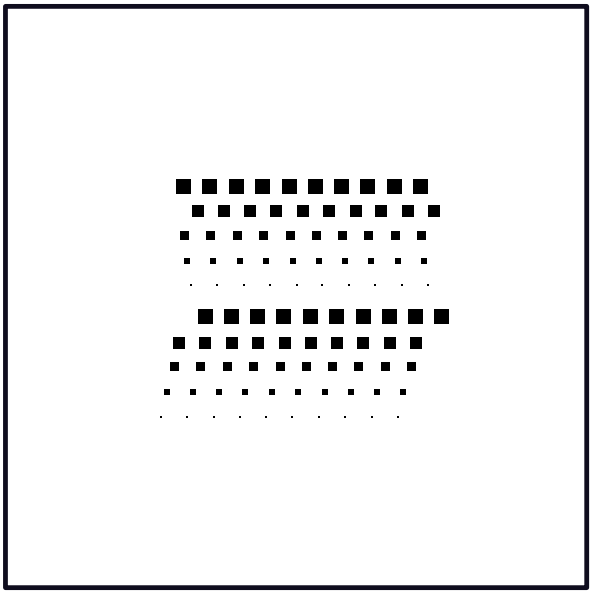


Abbildung B.4: Folienmaske Damla

Versuch: V1515 **Maskensatz: Crossbars Ahlmann** **Start: 27.06.2025**

Ziel: Herstellung von TiN/HfO_2/Hf Memristoren — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `SiO2_JAW.MAT`	3		
Fototechnik Lift-Off Bottom-Elektrode (V1512 NK)			
Maske für Bottom-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen im Ofen: mind. 45 min bei 150 °C	3		
Haftvermittler in der HMDS-Kammer: 10 min	3		
Belackung: AR-N 7520.11, (1,25 mL Spritze Dosis 3), 30 s, 6000 U/min/s	3		
Soft-Bake auf der Hotplate: 90 s bei 85 °C	3		
Hard-Kontaktbelichtung: 10 s bei 3 mW cm^{-2}	3		
Post-Exposure-Bake: 120 s bei 85 °C	3		
Entwicklung: in AR 300-26 (3:1) VE-Wasser: 90 s mit Entwicklungsstopp in VE-Wasser für mind. 30 s	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	3		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 60 min, 1000 cts, Rot 5, Korrekturblende, *Zieldicke:* 60 nm	3		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `BSpline`	3		
Lift-Off für TiN Bottom-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Eventuell mit QTip und Aceton säubern	3		
Fototechnik Kontaktfenster Bottom-Elektrode			
Maske für Kontaktfenster			
Ausheizen: Ofen, 150 °C, 45 min	3		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	3		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	3		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	3		
Belichten: MA4, Softcontact, 22 s	3		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition HfO_2 Zwischenschicht (BA Becker)			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	3		
HfO_2 Deposition: Ardenne, Ar (60 sccm), O_2 (5 sccm, 10 %), 300 W DC, 17 min, *Zieldicke:* 30 nm, Rot 5, Korrekturblende	3		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `HfO2.MAT`	3		

Lift-Off für Kontaktfenster			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	3		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	3		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	3		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	3		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	3		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	3		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	3		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition Hf Top-Elektrode			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	3		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 12 min, *Zieldicke: Hf:* 30 nm, Rot 5, Korrekturblende	3		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `Hf.MAT`	3		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 30 min	3		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 60 min, 1000 cts, Rot 5, Korrekturblende, *Zieldicke:* 60 nm	3		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `BSpline`	3		
Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall, je 10 min	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Eventuell mit QTip und Aceton säubern	3		

Versuch: V1515 v2 **Maskensatz: Crossbars Ahlmann** **Start: 27.06.2025**

Ziel: Herstellung von TiN/HfO_2/Hf Memristoren — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `SiO2_JAW.MAT`	3		
Fototechnik Lift-Off Bottom-Elektrode			
Maske für Bottom-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 150 °C, 45 min	3		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	3		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	3		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	3		
Belichten: MA4, Softcontact, 22 s	3		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	3		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	3		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, `BSpline`	3		
Lift-Off für TiN Bottom-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Eventuell mit QTip und Aceton säubern	3		
Fototechnik Kontaktfenster Bottom-Elektrode			
Maske für Kontaktfenster			
Ausheizen: Ofen, 150 °C, 30 min	3		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	3		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	3		
Belichten: MA4, Softcontact, 22 s	3		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition HfO_2 Zwischenschicht (BA Becker)			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	3		
HfO_2 Deposition: Ardenne, Ar (60 sccm), O_2 (5 sccm, 10 %), 300 W DC, 17 min, *Zieldicke:* 30 nm, Rot 5, Korrekturblende	3		

Lift-Off für Kontaktfenster			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 30 min	3		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	3		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	3		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	3		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	3		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	3		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition Hf Top-Elektrode			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	3		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 12 min, *Zieldicke:* 30 nm, Rot 5, Korrekturblende	3		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	3		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	3		
Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall, je 10 min	3		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Eventuell mit QTip und Aceton säubern	3		

Versuch: V1519 **Maskensatz: —** **Start: 22.07.2025**

Ziel: Untersuchung von dotiertem Hafniumoxid Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
Deposition Hafniumoxid			
HfO_2 Deposition: Picosun ALD, 250 °C, TEMAHf + H_2O, 354 Zyklen, *Zieldicke: 30nm*	1W		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *HfO2*	1W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung C	16		
Ionenimplantation			
Pd-Implantation, 20 kV, 5 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 10 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 15 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 20 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 25 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 30 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 35 min	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 40 min	2		
Analyse der Dosis			
EDX Untersuchung	16		

Versuch: V1519 v2 **Maskensatz: —** **Start: 22.07.2025**

Ziel: Untersuchung von dotiertem Hafniumoxid — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
Deposition Hafniumoxid			
HfO_2 Deposition: Picosun ALD, 250 °C, TEMAHf + H_2O, 354 Zyklen, *Zieldicke: 30nm*	1W		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *HfO2*	1W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung C	16		
Ionenimplantation			
Pd-Implantation, 20 kV, 150 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 200 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 250 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 300 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 350 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 400 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 450 μC	2		
Pd-Implantation, 20 kV, 500 μC	2		
Analyse der Dosis			
EDX Untersuchung	16		

Versuch: V1520 **Maskensatz: Folienmaske Damla** **Start: 29.09.2025**

Ziel: Herstellung vereinfachter Memristoren — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *therm. Oxid*	6		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	6		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	6		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, BSpline-Modell	6		
Deposition HfO_2 Zwischenschicht (BA Becker)			
Kontaktpads mit nichtklebender Seite vom Kaptonband bedecken	4		
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (60 sccm), 300 W DC, 30 min	4		
HfO_2 Deposition: Ardenne, Ar (60 sccm), O_2 (5 sccm, 10 %), 300 W DC, 30 min, *Zieldicke:* 50 nm, Rot 5, Korrekturblende	4		
Deposition ALD-HfO_2 Zwischenschicht			
Kontaktpads mit Bruchstücken bedecken	4		
HfO_2 Deposition: Picosun ALD, 250 °C, TEMAHf + H_2O, 59 Zyklen, *Zieldicke: 5nm*	4		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Folienmaske Damla			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	6		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	6		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	6		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	6		
Fototechnik: MA4, Folienmaske Damla, 22 s	6		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	4		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	6		
Spülen: VE-Wasser	6		
Trocknen: Stickstoff	6		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	6		
Deposition Hf Top-Elektrode			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	6		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 24 min, *Zieldicke: Hf:* 60 nm, Rot 5, Korrekturblende	6		
Deposition TiN Top-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	6		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	6		

Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall, je 10 min	6		
Spülen: VE-Wasser	6		
Trocknen: Stickstoff	6		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	6		

Versuch: V1520 v2 **Maskensatz: Crossbars Ahlmann** **Start: 29.09.2025**

Ziel: Untersuchung des Einflusses der Pufferschicht — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *therm. Oxid*	4		
Fototechnik Lift-Off Bottom-Elektrode			
Maske für Bottom-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	4		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	4		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	4		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	4		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	4		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	4		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	4		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	4		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, BSpline-Modell	4		
Lift-Off für TiN Bottom-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Eventuell mit QTip und Aceton säubern	4		
Deposition ALD-HfO_2 Zwischenschicht			
HfO_2 Deposition: Picosun ALD, 250 °C, TEMAHf + H_2O, 59 Zyklen, *Zieldicke: 5nm*	4		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	4		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	4		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	4		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	4		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	4		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	4		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		

Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Deposition Hf Top-Elektrode Variante 1			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	2		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 2 min, *Zieldicke: Hf:* 5 nm, Rot 5, Korrekturblende	2		
Deposition Hf Top-Elektrode Variante 2			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	2		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 24 min, *Zieldicke: Hf:* 60 nm, Rot 5, Korrekturblende	2		
Deposition TiN Top-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	4		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	4		
Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall, je 10 min	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		

Versuch: V1520 v3 **Maskensatz: Crossbars Ahlmann** **Start: 29.09.2025**

Ziel: Herstellung mit nasschemischem Ätzen — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *therm. Oxid*	4		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	4		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	4		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, BSpline-Modell	4		
Fototechnik nasschemisches Ätzen Bottom-Elektrode			
Maske für Bottom-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	4		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	4		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	4		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	4		
Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Lack aushärten: Ofen 130 °C, 30 min	1		
Lack aushärten: Hotplate 110 °C, 50 s	2		
Lack aushärten: Hotplate 130 °C, 50 s	1		
Nasschemisches Ätzen Bottomelektrode			
Nasschemisches Ätzen: VE-Wasser, H_2O_2, Ammoniakwasser (3:1:1), 60 °C, auf Sicht, Ätzstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Deposition ALD-HfO_2 Zwischenschicht			
HfO_2 Deposition: Picosun ALD, 250 °C, TEMAHf + H_2O, 59 Zyklen, *Zieldicke: 5nm*	4		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	4		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	4		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	4		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	4		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	4		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	4		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		

Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Deposition Hf Top-Elektrode			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	4		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 2 min, *Zieldicke: Hf:* 5 nm, Rot 5, Korrekturblende	4		
Deposition TiN Top-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	4		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	4		
Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall, je 10 min	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		

Versuch: V1520 v4 **Maskensatz: Crossbars Ahlmann** **Start: 29.09.2025**

Ziel: Vergleich von Oxidtypen für Memristoren — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *therm. Oxid*	4		
Fototechnik Lift-Off Bottom-Elektrode			
Maske für Bottom-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	4		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	4		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	4		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	4		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	4		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	4		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	4		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	4		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, BSpline-Modell	4		
Lift-Off für TiN Bottom-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Eventuell mit QTip und Aceton säubern	4		
Überätzen Bottomelektrode			
Nasschemisches Ätzen: VE-Wasser, H_2O_2, Ammoniakwasser (3:1:1), 60 °C, 5 s, Ätzstopp in VE-Wasser	1		
Nasschemisches Ätzen: VE-Wasser, H_2O_2, Ammoniakwasser (3:1:1), 60 °C, 10 s, Ätzstopp in VE-Wasser	1		
Nasschemisches Ätzen: VE-Wasser, H_2O_2, Ammoniakwasser (3:1:1), 60 °C, 15 s, Ätzstopp in VE-Wasser	1		
Spülen: VE-Wasser	3		
Trocknen: Stickstoff	3		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	3		
Deposition ALD-HfO_2 Zwischenschicht			
HfO_2 Deposition: Picosun ALD, 250 °C, TEMAHf + H_2O, 59 Zyklen, *Zieldicke: 5nm*	2		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	4		

Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	4		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	4		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	4		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	4		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	4		
Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		
Deposition Hf Top-Elektrode			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	2		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 2 min, *Zieldicke: Hf:* 5 nm, Rot 5, Korrekturblende	2		
Deposition TiN Top-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	4		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 45 min, 0,04 cts, Rot 5, offene Blende, *Zieldicke:* 60 nm	4		
Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall, je 10 min	4		
Spülen: VE-Wasser	4		
Trocknen: Stickstoff	4		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	4		

Versuch: V1520 v5 **Maskensatz: —** **Start: 22.07.2025**

Ziel: Herstellung von dotierten Memristoren — Anwender: Daniel Staudt

	Anzahl	Datum	Zeichen
Substrat: Si Wafer: [1 0 0]	1 W		
PECVD: SiO_2 200 nm	1 W		
Substratherstellung			
Wafer sägen 20 mm x 20 mm	1 W		
Bruchstücke beschriften, Reinigung A	18		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, Modell *therm. Oxid*	8		
Deposition TiN Bottom-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 20 min	8		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 60 min, 1000 cts, Rot 5, Korrekturblende, *Zieldicke:* 60 nm	8		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, BSpline-Modell	8		
Fototechnik für Strukturierung der TiN Bottom-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	8		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	8		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	8		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	8		
Belichten: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	8		
Entwicklung: AZ-Developer + H_2O (2:1), 45 s	8		
Spülen: VE-Wasser	8		
Trocknen: Stickstoff	8		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	8		
Lack aushärten: Ofen 110 °C, 30 min	8		
Strukturierung TiN Bottomelektrode			
ICP-RIE: $SiCl_4$ (20 sccm), P_{ICP} 300 W, P_{Hf} 150 W, 30 mTorr, 3x5 min	8		
Spülen: VE-Wasser, Reinigung C	8		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	8		
Deposition HfO_2 Zwischenschicht			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	8		
HfO_2 Deposition: Ardenne, Ar (60 sccm), O_2 (5 sccm), 300 W DC, 17 min, *Zieldicke:* 30 nm, Rot 5, Korrekturblende	8		
Bestimmung der Palladiumdosis im EDX	8		
Ionenimplantation			
Pd-Implantation, 20 kV, 1000 μC	1		
Pd-Implantation, 20 kV, 2000 μC	1		
Pd-Implantation, 20 kV, 3000 μC	1		
Pd-Implantation, 20 kV, 4000 μC	1		
Fototechnik Kontaktfenster Bottom-Elektrode			
Maske für Crossbar Kontaktfenster			
Ausheizen: Ofen, 150 °C, 45 min	8		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	8		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	8		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	8		
Umkehrfototechnik: MA4, Softcontact, 22 s	8		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	8		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	8		

Entwicklung: AZ-Developer (2:1) H_2O, 45 s, 30 s Entwicklungsstopp in VE-Wasser	8		
Spülen: VE-Wasser	8		
Trocknen: Stickstoff	8		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	8		
Lack aushärten: Ofen 110 °C, 30 min	8		
Strukturierung Kontaktfenster			
ICP-RIE: CHF_3/O_2/Ar (18 sccm, 14 sccm, 8 sccm), P_{ICP} 700 W, P_{Hf} 200 W, α 18°, $\sim$ 5 mTorr, 30 s	8		
Spülen: VE-Wasser, Reinigung C	8		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	8		
Bestimmung der Palladiumdosis im EDX	4		
Fototechnik für Lift-Off der Top-Elektrode			
Maske für Top-Elektroden 100–400 μm			
Ausheizen: Ofen, 140 °C, 45 min	8		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10 min	8		
Belackung: AZ 5214E, 300 μL, 4400 min^{-1}, 30 s	8		
Pre-Bake: Hotplate, 90 °C, 5 min	8		
Umkehr-Fototechnik: MA4, Top-Elektroden 100–400 μm, 22 s	8		
Reversal-Bake: Hotplate, 115 °C, 2 min	8		
Flutbelichtung: MA4, 60 s	8		
Entwicklung: AZ-Developer + H_2O (2:1), 45 s	8		
Spülen: VE-Wasser	8		
Trocknen: Stickstoff	8		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	8		
Deposition Hf Top-Elektrode			
Hf Target Clean: Ardenne, Ar (20 sccm), 200 W DC, 30 min	8		
Hf Deposition: Ardenne, Ar (25 sccm), 150 W DC, 12 min, *Zieldicke: Hf:* 30 nm, Rot 5, Korrekturblende	8		
Deposition TiN Top-Elektrode			
TiN Target Clean: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 30 min	8		
TiN Deposition: Ardenne, Ar (50 sccm), 180 W DC, 60 min, 1000 cts, Rot 5, Korrekturblende, *Zieldicke:* 60 nm	8		
Schichtdickenbestimmung: Ellipsometrie, BSpline-Modell	8		
Lift-Off für Top-Elektrode			
Lift-Off: Aceton, dann IPA, ggf. Ultraschall	8		
Spülen: VE-Wasser	8		
Trocknen: Stickstoff	8		
Optische Kontrolle mit Lichtmikroskop	8		

Eidesstattliche Versicherung

(Affidavit)

Staudt, Daniel

Name, Vorname
(surname, first name)

[redacted]

Matrikelnummer
(student ID number)

☐ Bachelorarbeit
(Bachelor's thesis)

☒ Masterarbeit
(Master's thesis)

Titel
(Title)

Untersuchung der Defektchemie dotierter HfO2 Dünnschichten

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem oben genannten Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

I declare in lieu of oath that I have completed the present thesis with the above-mentioned title independently and without any unauthorized assistance. I have not used any other sources or aids than the ones listed and have documented quotations and paraphrases as such. The thesis in its current or similar version has not been submitted to an auditing institution before.

Dortmund, 04. Dezember 2025

Ort, Datum
(place, date)

[redacted]

(signature)

Belehrung:
Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden. (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz - HG -).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z.B. die Software „turnitin") zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:
Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offense can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offenses of this type is the Chancellor of TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the examinee can also be unenrolled, Section 63 (5) North Rhine-Westphalia Higher Education Act (*Hochschulgesetz, HG*).

The submission of a false affidavit will be punished with a prison sentence of up to three years or a fine.

As may be necessary, TU Dortmund University will make use of electronic plagiarism-prevention tools (e.g. the "turnitin" service) in order to monitor violations during the examination procedures.

I have taken note of the above official notification:*

Dortmund, 04. Dezember 2025

Ort, Datum
(place, date)

[redacted]

(signature)

***Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the Bachelor's/ Master's thesis is the official and legally binding version.**