technische universität
dortmund

Lehrstuhl für
Mikro- und Nanoelektronik

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

Untersuchung des Einflusses von Annealing- Prozessen auf die Leitfähigkeit von niobhaltigen Materialien

Bachelorarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science

vorgelegt von
Timo Ratert

1. Prüfer:	Prof.Dr.-Ing Stefan Tappertzhpfen
2. Prüfer:	Apl. Prof. Dr.-Ing Dirk Schulz
Betreuer:	Niklas Kolks, M.Sc. und André Kosak, M.Sc.

vorgelegt am 13.07.2026

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis **V**

Tabellenverzeichnis **VI**

Abbildungsverzeichnis **VII**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **2**
2.1 Niob 2
2.2 Grundlagen der Prozessmethoden 2
2.2.1 Annealing 3
2.2.2 Sputterdeposition 3
2.2.3 Lithografie 5
2.3 Grundlagen der Analysemethoden 8
2.3.1 Rasterelektronenmikroskop 8
2.3.2 EDX 10
2.3.3 Vierpunktmessung 10

3 Versuchsreihen **12**
3.1 Herstellung der Proben 12
3.2 Vakuum Annealing 16
3.2.1 Prozess 16
3.2.2 Analyse 17
3.3 Wasserstoff Annealing 23
3.3.1 Prozess 23
3.3.2 Analyse 23
3.4 Wasserstoff Annealing und neues Substrat 27
3.4.1 Ergebnisse 27

4 Fazit und Ausblick **31**

Literatur **33**

A Laufzettel **35**

Abkürzungsverzeichnis

BSE Rückstreuelektronen (engl. backscattered electrons).

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-Ray-spectroscopy).

PVD physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition).

REM Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope).

SE Sekundärelektronen (engl. secondary electrons).

VE vollentsalztes- Wasser.

Tabellenverzeichnis

3.1 Prozessschritte der Lithografie 13
3.2 Verwendete Parameter für die Targetreinigung und den Sputterprozess 14
3.3 Ergebnisse der Schichtdickenmessung 16
3.4 Verwendete Parameter für Vakuumannealing 16
3.5 Einstellungen zur Aufnahme der REM-Aufnahmen 18
3.6 Verwendete Parameter für Wasserstoffannealing 23

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schematische Darstellung einer DC-Sputteranlage aus [8] 4
2.2 Schematische Darstellung der verwendeten Blende: (a) offene Blende, (b)(c) geschlossene Blende, (d) Korrekturblende zur Verbesserung der Homogenität aus [8] 5
2.3 Schematische Darstellung von Positiv- und Negativlacken aus [11] . . . 7
2.4 Schematische Darstellung eines Umkehrlackes als Positiv- und Negativlack aus [11] 7
2.5 Schematische Darstellung verschiedener UV-Lithografie Varianten: (a) Kontaktbelichtung, (b) Abstandsbelichtung und (c) Projektionsbelichtung [9] 8
2.6 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops aus [11] . . . 10
2.7 Schematischer Aufbau einer Vierpunktmessung aus [11] 11

3.1 Optische Mikroskopaufnahme einer Probe nach dem verwendeten Lithografieprozess mit einem Umkehrlack. Im Fotolack ist die verwendete Vierpunktstruktur als Aussparung im Fotolack zu erkennen 13
3.2 Optische Mikroskopaufnahme einer Probe nach dem Lift-Off Prozess. Die Vierpunktstruktur zeigt die erfolgreich abgeschiedene Bereiche, die nach dem Entfernen des Fotolacks erhalten geblieben sind. 15
3.3 Repräsentative optische Mikroskopaufnahme der Proben nach dem Lift-Off Prozess. (a) Nicht vollständig gelöste Niobschicht und (b) zerstörte Struktur 15
3.4 Ergebnisse der elektrischen Messungen in Abhängigkeit der Temperatur 17
3.5 Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope) (REM)-Aufnahmen nach dem Annealingschritt im Vakuum 19
3.6 Elementarzusammensetzung in Abhängigkeit der Annealingtemperatur 20
3.7 Elementarzusammensetzung unter Ausschluss von Kohlenstoff 21
3.8 Schmematische Darstellung der Oberflächenkomposition von Niob vor und nach einem Annealingschritt aus [2] 22
3.9 Ergebnisse der elektrischen Messungen in Abhängigkeit der Temperatur 24
3.10 REM-Aufnahmen nach dem Annealingschritt unter Wasserstoffatmosphäre 25

3.11 Ergebnisse der EDX-Analyse 26
3.12 Ergebnisse der EDX-Analyse 27
3.13 Messung des Flächenwiderstandes 28
3.14 REM-Aufnahmen nach dem Annealingschritt 29
3.15 Elementarzusammensetzung in Abhängigkeit der Annealingtemperatur 30

technische universität
dortmund

Lehrstuhl für
Mikro- und Nanoelektronik

Aufgabenstellung (Bachelorarbeit)

für Herrn Timo Ratert

Untersuchung des Einflusses von Annealing- Prozessen auf die Leitfähigkeit von niobhaltigen Materialien

Niob ist als Supraleiter zweiter Art mit der höchsten Sprungtemperatur aller chemischen Elemente ein technisch interessantes Material. Es wird unteranderen in Josephson-Kontakten und supraleitenden Hochfrequenzresonatoren verwendet, die Anwendungen in der Sensorik, im Quantencomputing und in Teilchenbeschleunigern finden.
Niob-Dünnschichten, die aus einem Sputterprozess stammen, erfüllen häufig nicht die hohen elektrischen Anforderungen, die diese Bauteile an das Material stellen.
Ziel dieser Arbeit ist es zu untersuchen, welche Auswirkungen ein Annealingschritt auf die Leitfähigkeit von niobhaltigen Materialien hat.
Folgende Teilbereiche sind dabei zu bearbeiten:

- Literaturrecherche zu den Thematiken des Annealings und den Prozessen der Halbleitertechnologie
- Herstellung und Strukturierung von Niobschichten
- Durchführen des Annealingschrittes unter verschiedenen Prozessparametern
- Analyse der Proben hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit und Stöchiometrie
- Messung der Leitfähigkeit
- Erstellen einer schriftlichen Ausarbeitung

1 Einleitung

Supraleitende Bauelemente gewinnen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung in Wissenschaft und Technik. So finden supraleitende Hochfrequenzresonatoren in der Beschleunigerphsik und Josephson-Kontakte in hochsensiblen Magnetfeldsensoren und im Quantencomputing Anwendung [1] [2].

Niob hat sich aufgrund seiner besonderen elektrischen und chemischen Eigenschaften als Supraleiter mit der höchsten Sprungtemperatur aller chemischen Elemente als wichtiges Material für diese Anwendungen etabliert. Für die Herstellung komplexer Strukturen werden Niob-Dünnschichten benötigt an die hohe Anforderungen hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften gestellt werden.

Die Eigenschaften der Niob-Dünnschichten werden dabei maßgeblich durch die Mikrostruktur sowie durch Verunreinigungen bestimmt. Bei der Herstellung von Dünnschichten in einem Sputter-Prozess kann es zu Defekten wie Versetzungen und Korngrenzen in der Mikrostruktur kommen. Außerdem können Restgase in der Sputterkammer zu Verunreinigungen mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff führen. Diese Defekte und Verunreinigungen können die Leitfähigkeit und Sprungtemperatur verändern [3] [4].

Um die Materialstruktur gezielt zu verbessern und Verunreinigungen zu entfernen wird häufig eine Wärmebehandlung, auch Annealing genannt, eingesetzt. Dabei wird ein Material in einer kontrollierten Umgebung auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und wieder abgekühlt. Durch Diffusionsprozesse kann eine Umverteilung oder Ausdiffusion von Verunreinigungen erreicht werden. Außerdem kann es bei hohen Temperaturen zu Rekristallisierungsprozessen und Kornwachstum kommen.

Um den Annealing-Prozess zu untersuchen werden verschiedene Messmethoden zur Charakterisierung der Materialeigenschaften benötigt. Dabei werden sowohl elektrische Messungen der Leitfähigkeit, als auch Verfahren zur Untersuchung der Oberflächenstruktur und Stöchiometrie verwendet.
Das Ziel dieser Arbeit ist dabei zu Untersuchen welche Auswirkungen ein Annealingprozess unter verschiedenen Prozessparametern auf die Niob-Dünnschichten hat.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen.

2.1 Niob

Niob ist ein Metall das kubisch raumzentriert kristallisiert und eine Dichte von 8,57 $\frac{g}{cm^3}$ aufweist. Es ist ein guter Wärmeleiter und besitzt eine hohe Schmelz- und Siedetemperatur mit jeweils 2477 °C und 4744 °C. Niob hat einen spezifischen Widerstand von 15,2 µΩ cm bei 275 K und ist ein Supraleiter zweiter Art unterhalb der Sprungtemperatur von 9,3 K. Dabei weist Niob die höchste Sprungtemperatur aller Elemente auf. Niob kann sehr stabile Karbide, Oxide und Nitride bilden und weist eine hohe Affinität zu Sauerstoff auf. Sauerstoff belegt dabei Zwischengitterplätze und hat einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials. Der spezifische Widerstand erhöht sich um 4,1 µΩ/at.% und die Sprungtemperatur sinkt um 0,93 K/at.% [5]. Stickstoff und Kohlenstoff zeigen dabei ein ähnliches Verhalten [3]. Niob bildet bei Kontakt mit Luft eine dünne Oxidschicht. Niob kann dabei verschiedene stabile Oxide bilden, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Niobmonoxid weist dabei ein metallisches Verhalten auf und besitzt eine Leitfähigkeit von 21 µΩ cm bei 25 °C und ist ein Supraleiter unterhalb von 1,38 K. Niobdioxid ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,5 eV bis 1,2 eV und einem spezifischen Widerstand in der Größenordnung von $10 \cdot 10^4$ Ω cm. Diniobpentoxid besitzt je nach Struktur verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften und weist eine Bandlücke zwischen 3,1 eV und 4,2 eV auf [5].

2.2 Grundlagen der Prozessmethoden

Der folgende Abschnitt behandelt die für diese Arbeit verwendeten Herstellungsprozesse. Dabei liegt besonderer Fokus auf der physikalischen Gasphasenabscheidung, die für die Herstellung der Niob-Dünnschichten eingesetzt wird.

2.2.1 Annealing

Die Leitfähigkeit von Metallen wird maßgeblich durch Fremdstoffe im Kristall und durch Kristallgitterfehler beeinflusst [6]. Daher sind Verfahren zum Entfernen von Verunreinigungen und zum Verändern der Kristallstruktur notwendig, um hochqualitative Metallschichten zu erhalten. Beim Annealing handelt es sich um ein thermisches Verfahren zur Behandlung eines Materials. Durch einen Annealingschritt können die Kristallstruktur verändert und Kornwachstum angeregt werden. Außerdem können sich Verunreinigungen durch Diffusionsprozesse umverteilen und in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen sowie den verwendeten Materialien ausdiffundieren [7].

2.2.2 Sputterdeposition

Beim Sputtern oder auch Kathodenzerstäubung handelt es sich um einen Prozess der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition)physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition) (PVD) der zur Abscheidung eines festen Targetmaterials auf ein Substrat genutzt wird. Der Prozess findet in einer Vakuumkammer statt in die ein Edelgas, in der Regel Argon, eingelassen wird. Beim DC-Sputtern wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen der Kathode (dem Target) und der Anode (dem Substrat) ein Plasma gezündet. Die positiv geladenen Argonionen beschleunigen und treffen auf das Target. Dort werden durch Stoßprozesse Atome und Moleküle aus dem Target gelöst, die sich auf dem Substrat und den Kammerwänden absetzen. Da die gelösten Teilchen Stoßprozessen mit den Restgasen in der Kammer unterliegen, treffen die Targetteilchen unter beliebigen Winkeln auf das Substrat, wodurch auch vertikale Kanten beschichtet werden. Um die Depositionsrate zu erhöhen, kann ein Magnet hinter dem Target eingebaut werden. Dieser lenkt Elektronen und Ionen auf Kreisbahnen, wodurch das Plasma dichter über dem Target gehalten wird. Die Depositionsrate lässt sich durch den eingestellten Druck und die eingestellte elektrische Leistung verändern. Ein erhöhter Druck sorgt dafür, dass die Targetteilchen öfter mit Gasatomen kollidieren, was zu einer reduzierten Depositionsrate und einer verbesserten Kantenabdeckung führt. Zu hohe Depositionsraten werden vermieden, da dabei die Qualität der Dünnschichten verringert wird. Beim DC-Sputtern können lediglich leitfähige Materialien abgeschieden werden. Zum Abscheiden nicht leitfähiger Materialien kann RF-Sputtern verwendet werden, bei dem das Target ausschließlich kapazitiv mit einem Hochfrequenzgenerator gekop-

pelt ist. Ein schematischer Aufbau einer Sputteranlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt [8] [9].

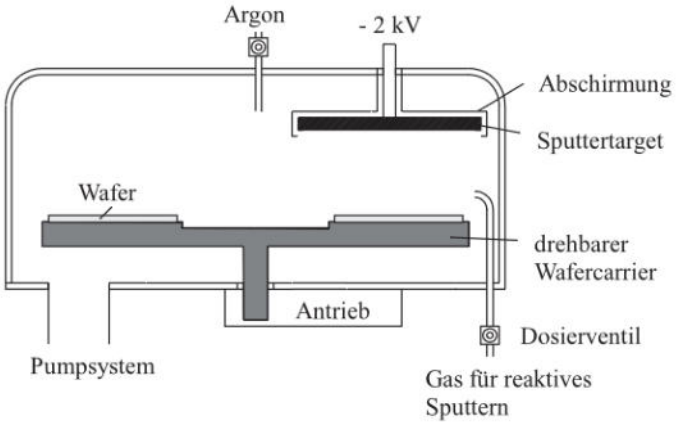


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer DC-Sputteranlage aus [8]

Beim passiven Sputtern muss das abzuscheidende Material auch als Targetmaterial vorliegen. Es wird zerstäubt und setzt sich auf dem Substrat ab. Durch passives Sputtern lassen sich hochreine Schichten abscheiden. Beim reaktiven Sputtern wird dem Edelgas ein reaktives Gas beigemischt. Dadurch findet eine chemische Reaktion mit dem abgestäubten Material statt. Hierdurch lassen sich mit metallischen Targets auch Oxide und Stickstoffverbindungen erzeugen. [8] Die in dieser Arbeit verwendete Sputteranlage verfügt über drei verschiedene Blendentypen, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind. Sie dienen dazu, den Prozess zu kontrollieren und eine konforme Abscheidung sicherzustellen. Die geschlossene Blende soll die Probe während der Targetreinigung schützen. Die offene Blende erlaubt eine ungehinderte Deposition auf das Substrat. Die Korrekturblende ist so geformt, dass der Partikelfluss so verändert wird, dass die Homogenität der Deposition verbessert wird.

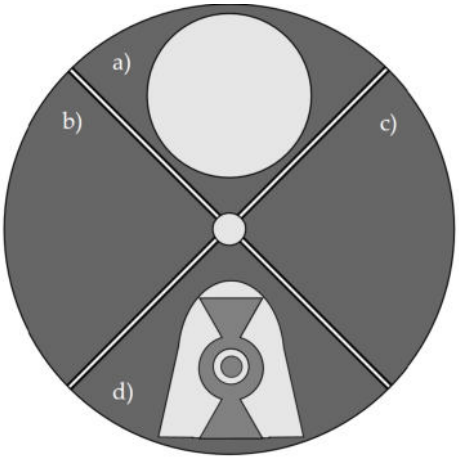


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der verwendeten Blende: (a) offene Blende, (b)(c) geschlossene Blende, (d) Korrekturblende zur Verbesserung der Homogenität aus [8]

2.2.3 Lithografie

Die Lithografie ist eine grundlegende Methode zur Strukturierung in der Mikro- und Nanotechnologie. Durch Sie lassen sich komplexe Strukturen auf Substrate übertragen. Dies ermöglicht das Erstellen funktionaler Gebiete in elektronischen Bauteilen. Die Grundlage der Lithografie bildet die selektive Belichtung eines fotosensitiven Lackes (Fotolack), mithilfe derer die Strukturen einer Fotomaske auf den Lack übertragen werden. Dies kann durch UV-Strahlen, Elektronen oder Röntgenstrahlen geschehen [8].

Prozessübersicht Im Folgenden werden die einzelnen Schritte eines typischen Lithografieprozesses weiter beschrieben.

1. **Vorbehandlung des Substrats:** Bevor mit der Lithografie begonnen werden kann, müssen die Proben präpariert werden. Dazu gehört das Ausheizen des Substrats, um dieses zu dehydrieren. Außerdem wird ein Haftvermittler aufgebracht, der die Haftung zwischen Substrat und Fotolack verbessert [8].

2. **Belackung:** Der verwendete Fotolack (Positiv-, Negativ- oder Umkehrlack) wird durch Spin-Coating aufgebracht. Durch Zentrifugalkräfte wird so eine homogene Schichtdicke des Lackes erreicht [8]. Darauf folgt ein sogenannter Softbake zur Reduzierung des Lösemittelsanteils [10].

3. **Belichtung:** Die Probe wird durch eine Fotomaske belichtet, wodurch Teile des Fotolackes in einem Entwickler löslich werden. Dabei existieren verschiedene Methoden (wie Kontakt-, Abstands- oder Projektionsbelichtung), die Einfluss auf die erreichte Auflösung haben. Je nach verwendetem Lack folgt auf die Belichtung ein Post-Exposure-Bake. Dieser Schritt wird für das Vollenden der chemischen Reaktionen im Lack nach der Belichtung vollzogen [10].

4. **Entwicklung:** Die durch die Belichtung löslich gewordenen Bereiche werden durch einen Entwickler gelöst. Bei Positivlacken wird der belichtete Bereich, bei Negativlacken der unbelichtete Bereich gelöst.

   Bei Umkehrlacken erfolgt nach der ersten Belichtung ein Umkehrbacken, gefolgt von einer Flutbelichtung. Anschließend folgt die Entwicklung [8].

5. **Hard-Bake:** Um den Lack gegenüber folgenden Prozessschritten zu härten, folgt eine weitere Temperaturbehandlung.

Fotolacke

Fotolacke sind Polymere, die sensitiv auf Strahlung wie z. B. UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Elektronenstrahlen reagieren. Sie sind typischerweise viskose Flüssigkeiten, die aus einem Lösemittel (70%), einem festen Matrixmaterial (20%) und lichtempfindlichen Bestandteilen (10%) bestehen. Das Matrixmaterial ist ein Phenolharz und bestimmt die thermischen Eigenschaften eines Lackes. Wichtig sind außerdem die mechanische und chemische Stabilität des Lackes bei folgenden Ätzprozessen. Die lichtempfindlichen Bestandteile bestimmen, wie sensitiv der Lack auf welche Wellenlänge reagiert. Mit Positivlacken lassen sich hohe Auflösungen realisieren, weisen dabei jedoch nur eine geringe Temperaturstabilität auf. Negativlacke weisen für gewöhnlich eine höhere chemische Stabilität und thermische Belastbarkeit auf [8]. In Abbildung 2.3 ist schematisch das Verhalten von Positiv- und Negativlacken dargestellt. Umkehrlacke eignen sich für Lift-Off-Prozesse, da dabei unterschnittene Lackkanten entstehen. Dies ist in Abbildung 2.4 dargestellt [9][10].

Belichtungsverfahren

Die Fototlithografie lässt sich in Kontakt-, Abstands- und Projektionsbelichtung unterteilen. Eine schematische Darstellung der Verfahren ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Bei der Kontaktbelichtung befindet sich die Fotomaske direkt auf dem Lackfilm. Dadurch werden die Strukturen der Maske im Maßstab 1:1 übertragen. Um die Auflösung zu verbessern, kann die Probe gegen die Maske gedrückt werden. Dieses Verfahren

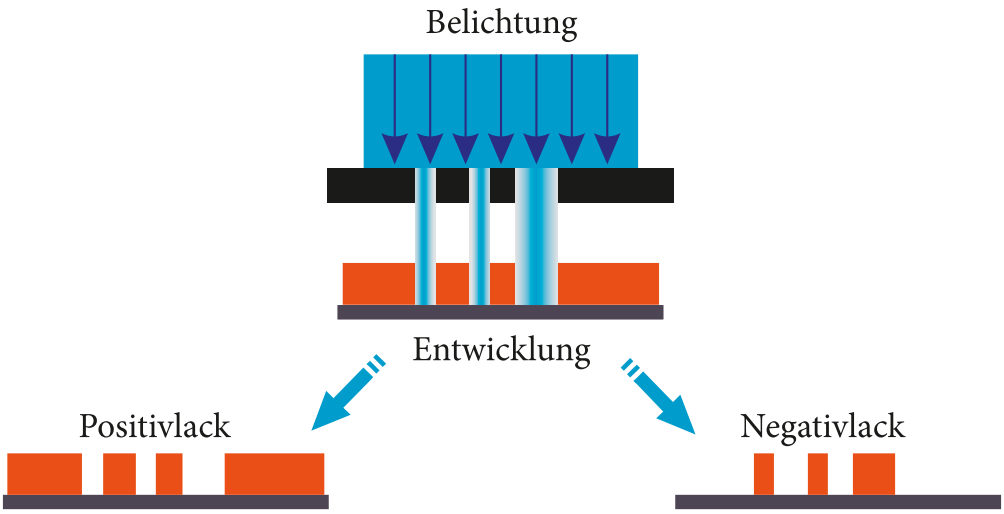


Abb. 2.3: Schematische Darstellung von Positiv- und Negativlacken aus [11]

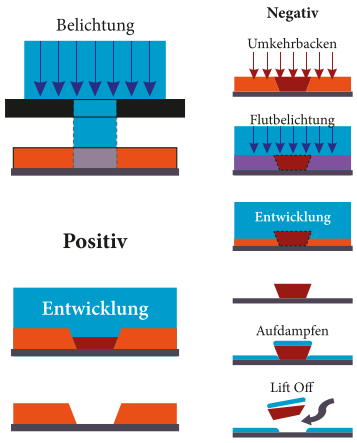


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines Umkehrlackes als Positiv- und Negativlack aus [11]

ermöglicht hohe Auflösungen, führt aber zu Verschmutzungen und Beschädigungen der Maske. Bei der Abstandsbelichtung besteht ein kleiner Abstand zwischen Substrat und Maske. Dadurch wird die Abnutzung der Maske reduziert. Der Nachteil liegt jedoch darin, dass die erreichte Auflösung aufgrund von Beugungseffekten sinkt.
Die Projektionsbelichtung nutzt Linsensysteme, um die Strukturen der Maske auf die belackte Probe zu übertragen. Typischerweise wird dabei ein Linsenverhältnis von 5:1 gewählt, sodass die Strukturen auf der Maske größer als auf der Probe sind [8].

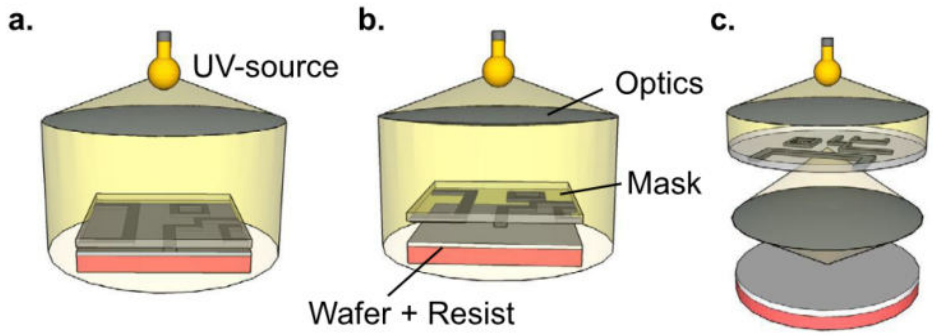


Abb. 2.5: Schematische Darstellung verschiedener UV-Lithografie Varianten: (a) Kontaktbelichtung, (b) Abstandsbelichtung und (c) Projektionsbelichtung [9]

2.3 Grundlagen der Analysemethoden

Um Aussagen über die Auswirkungen eines Annealingschrittes zu treffen, werden verschiedene Analysemethoden verwendet. So können mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) die Oberflächen der abgeschiedenen Niobschichten aufgenommen werden und durch die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-Ray-spectroscopy) (EDX)) kann zusätzlich die Elementzusammensetzung des Materials bestimmt werden. Durch verschiedene Vierpunktmessungen kann die Leitfähigkeit des Materials bestimmt werden.

2.3.1 Rasterelektronenmikroskop

Bei der Rasterelektronenmikroskopie handelt es sich um ein bildgebendes Analyseverfahren, mit dem sich hochauflösende Aufnahmen anfertigen lassen. Im Gegensatz

zum Lichtmikroskop arbeitet das REM mit einem gebündelten Elektronenstrahl. Dies ermöglicht deutlich höhere Auflösungen bis in den Nanometerbereich und eine größere Tiefenschärfe, da die Elektronen eine deutlich kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht aufweisen können und daher einer geringeren Beugung unterliegen [12]. Für Beschleunigungsspannungen $<$ 10 kV gibt die Formel 2.1 den Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung und Wellenlänge an.

$$\lambda = \frac{h}{p_e} = \frac{1{,}23\,\text{nm}}{\sqrt{V}} \tag{2.1}$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, p_e der Impuls der Elektronen und V die Beschleunigungsspannung [12]. Für eine Beschleunigungsspannung von 10 kV ergibt sich eine Wellenlänge von 12,205 pm. Für die Aufnahme eines Bildes wird ein fein gebündelter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Eine schematische Darstellung eines REM ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen und dem Probenmaterial kommt es zu verschiedenen Arten der Streuung, bei denen vor allem Sekundärelektronen (SE; engl. secondary electrons), Rückstreuelektronen (BSE; engl. back scattered electrons) sowie charakteristische Röntgenstrahlung entstehen [12]. SE entstehen durch inelastische Stöße mit den Primärelektronen des Elektronenstrahls und weisen geringe Energien (unter 50 eV) auf. BSE werden direkt von Material reflektiert und weisen Energien im Bereich der Beschleunigungsspannung auf [9]. In dieser Arbeit werden Beschleunigungsspannungen von 7,5 kV und 10 kV verwendet.

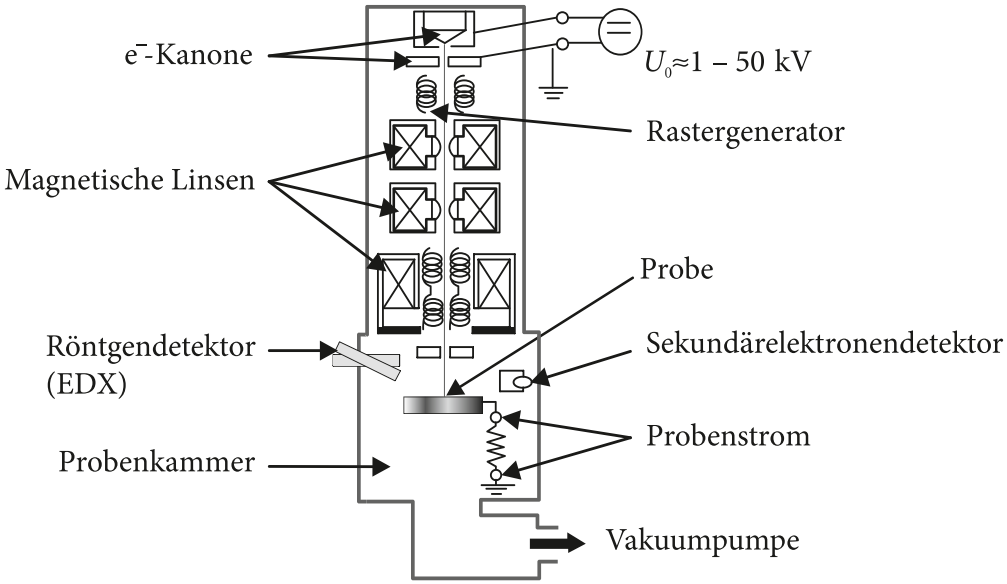


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops aus [11]

2.3.2 EDX

Der Elektronenstrahl, der für REM-Aufnahmen verwendet wird, erzeugt neben Sekundärelektronen auch Röntgenstrahlung. Diese entsteht dadurch, dass Elektronen aus tieferen Schalen durch den Elektronenstrahl entfernt werden und Elektronen aus höheren Schalen unter der Abgabe von Strahlung diese Plätze einnehmen. Die dabei entstehende Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element. Durch einen Röntgendetektor kann so die chemische Zusammensetzung der Proben bestimmt werden [11].

2.3.3 Vierpunktmessung

Um die Leitfähigkeit dünner Schichten zu bestimmen, kann eine Vierpunktmessung eingesetzt werden. In Abbildung 2.7 ist der schematische Aufbau einer Vierpunktmessung einer Dünnschicht aufgezeigt. Bei diesem Messverfahren werden vier Messspitzen auf die zu messende Schicht gedrückt. Die äußeren Spitzen prägen einen definierten Strom ein. Ein Stromfluss durch eine widerstandsbehaftete Schicht sorgt für einen Spannungsabfall zwischen den äußeren Spitzen. Dieser wird durch die inneren Spitzen gemessen. Durch dieses Verfahren können die Übergangswiderstände an den Spitzen vernachlässigt werden, da die Spannungsmessung nahezu stromlos erfolgt [11].

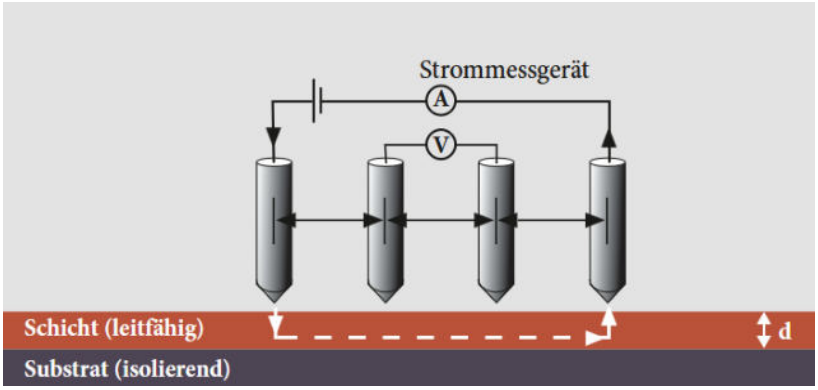


Abb. 2.7: Schematischer Aufbau einer Vierpunktmessung aus [11]

Damit dieses Messverfahren anwendbar ist, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein.

- Das Substrat unter der zu messenden Schicht muss ausreichend isolierend sein, sodass der Strom nur durch die Schicht fließt.
- Die Schichtdicke muss deutlich kleiner als der Abstand der Spitzen sein
- Die Ausdehnung der Schicht muss groß sein, verglichen mit der durch die Spitzen abgedeckten Fläche [11].

Für die Angabe des Widerstandes einer elektrisch leitfähigen Schicht bietet sich der Flächenwiderstand an. Dieser ergibt sich aus Ausdruck 2.2:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \tag{2.2}$$

Dabei ist ρ der spezifische Widerstand des Materials und d die Schichtdicke der Dünnschicht. Da die Stromverteilung nicht homogen über die Schicht verteilt ist, muss zur Ermittlung des Flächenwiderstandes aus Strom und Spannung ein Korrekturfaktor verwendet werden, der die Geometrie der Anordnung berücksichtigt. Für eine lineare Anordnung der Spitzen ergibt sich dieser Faktor zu 4,532 sodass für den Flächenwiderstand gilt:

$$R_{\square} = 4,532 \cdot \frac{U}{I} \tag{2.3}$$

Dabei ist U die gemessene Spannung und I der eingeprägte Strom [11].

3 Versuchsreihen

Dieses Kapitel behandelt die in dieser Arbeit durchgeführten Annealingschritte und die durchgeführte Analyse. Dabei werden die in Kapitel 2 eingeführten Prozess- und Analysemethoden verwendet. Ziel ist die Untersuchung der Auswirkungen von Annealingschritten auf die elektrischen Eigenschaften der Niob-Dünnschichten.

3.1 Herstellung der Proben

Um die Auswirkungen eines Annealingschrittes über einen möglichst großen Temperaturbereich zu untersuchen, werden zunächst 14 Proben pro Versuchsabschnitt verwendet und ein Temperaturbereich zwischen 400 °C und 1000 °C untersucht. Für jeden Temperaturschritt werden zwei Proben angefertigt. Als Ausgangssubstrat einer Probe wird ein Siliziumbruchstück mit einer Oxidschicht von 200 nm verwendet. Diese Probe durchläuft einen Lithografie-Prozess mit Umkehrlack. Dabei werden Vierpunktstrukturen erzeugt, die für die Schichtdickenmessung und elektrische Widerstandsmessungen verwendet werden. Durch das SiO_2-Substrat soll eine Einflussnahme des Substrates auf die Widerstandsmessung verringert werden, da weniger Strom durch das Substrat fließt. Als Ausgangssubstrat der anderen Probe dient ein Siliziumbruchstück die nicht strukturiert wird. Diese Probe wird für die Analyse mit REM und EDX zur Bestimmung der Oberflächenstruktur und Stöchiometrie, sowie zur Messung des Flächenwiderstands verwendet. Durch das Si-Substrat soll erreicht werden, dass die EDX-Messung der Niob-Dünnschicht nicht durch Oxide im Substrat beeinflusst wird. So soll eine genauere Messung der Verunreinigungen erreicht werden. Um die Proben vor Feuchtigkeit und Verschmutzungen zu schützen, werden die Proben in einem Exsikkator aufbewahrt. Dieser erzeugt ein Grobvakuum und verringert so die Luftfeuchtigkeit und ermöglicht eine Lagerung der Proben unter kontrollierten Bedingungen. Für die strukturierten Proben wird ein vollständiger Lithografieprozess mit Umkehrtechnik eingesetzt. Eine Darstellung des Ablaufes befindet sich in Tabelle 3.1.
Die Entwicklung des Lackes findet in einer verdünnten Entwicklerlösung statt. Um den Entwicklungsprozess zu stoppen, werden die Proben mit reinen, vollentsalzten Wasser (VE; engl. deionized water) gereinigt. Dieses Wasser wird deionisiert und gereinigt, sodass es sich für Reinigungsschritte eignet.

Tabelle 3.1: Prozessschritte der Lithografie

Prozessschritt	Bedingung
Ausheizen im Ofen	45 min bei 150 °C
Haftvermittler (HMDS)	10 min
Belackung	AZ5214E,250 µL , 4400 U/min, 45 s
Pre-Bake	300 s bei 90 °C
High-Precision-Kontaktbelichtung	13 s
Reversal-Bake	120 s bei 115 °C
Flutbelichtung	70 s
Entwickeln	AZ-Developer (2:1) VE-Wasser, 60 s mit Entwicklungsstopp in VE-Wasser

In Abbildung 3.1 ist ein Beispiel für das Ergebnis des Lithografieprozesses dargestellt, die unter einem Lichtmikroskop untersucht werden, um die Qualität der Lithografie zu bewerten. Die Qualität der Lithographie ist positiv zu bewerten. Die Maskenstrukturen

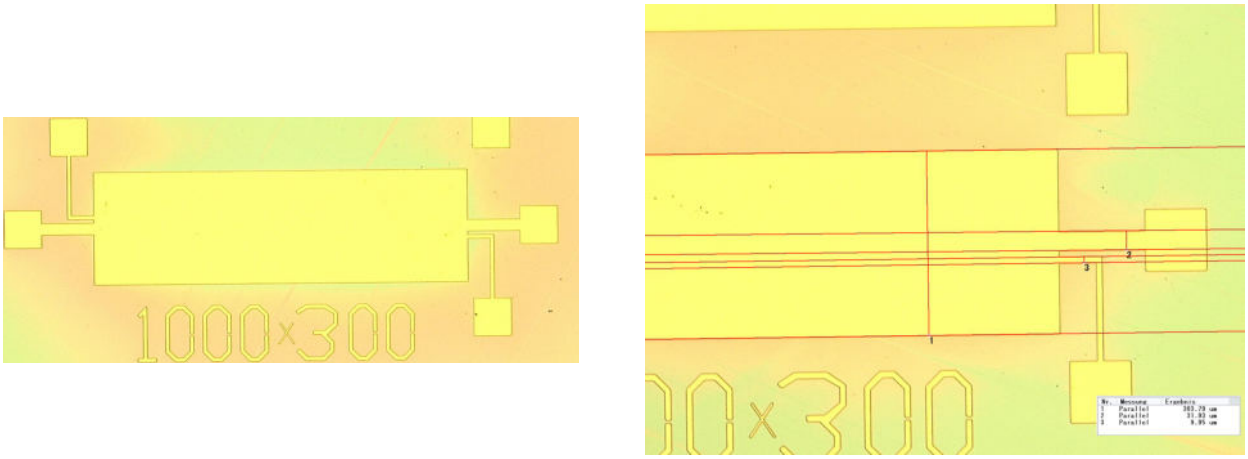


Abb. 3.1: Optische Mikroskopaufnahme einer Probe nach dem verwendeten Lithografieprozess mit einem Umkehrlack. Im Fotolack ist die verwendete Vierpunktstruktur als Aussparung im Fotolack zu erkennen

wird gut übertragen und selbst kleine Strukturen sind Defekt frei übertragen. Lediglich eine geringe Menge an Verschmutzung wird durch den Lithografie-Prozess hinzugefügt. Die in dieser Arbeit verwendeten Strukturen haben eine Länge von 1000 µm und eine Breite von 300 µm. Die Maske hat dabei noch weitere Strukturen mit unterschiedlichen Größen. Diese werden jedoch nicht weiter verwendet, da diese keinen weiteren Vorteil bieten.

Auf die Lithografie folgt ein Sputterprozess zur Abscheidung einer Niob-Dünnschicht. Diesen Prozessschritt durchlaufen alle Proben. Um möglichst homogene Schichten abzuscheiden, wird eine Korrekturblende mit Probenrotation eingesetzt. Dies verringert die Abscheiderate erheblich, ermöglicht jedoch qualitativ hochwertigere Schichten. Der Sputterprozess lässt sich in zwei Abschnitte einteilen. Einmal die Targetreinigung, bei der gegen eine geschlossene Blende gesputtert wird und die tatsächliche Abscheidung auf der Probe durch eine Korrekturblende. Die Targetreinigung sorgt dafür, dass oberflächige Verunreinigungen und Oxide des Targetmaterials entfernt werden.

Tabelle 3.2: Verwendete Parameter für die Targetreinigung und den Sputterprozess

Prozess	**Volumenstrom Ar [sccm]**	**DC-Leistung [W]**	**Startdruck [mbar]**	**Prozessdruck [mbar]**	**Dauer [min]**
Targetreinigung	50	50	$< 5{,}6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10
Targetreinigung	50	100	–	$5 \cdot 10^{-3}$	10
Targetreinigung	50	200	–	$5 \cdot 10^{-3}$	15
Targetreinigung	50	300	–	$5 \cdot 10^{-3}$	20
Sputterprozess	50	300	–	$5 \cdot 10^{-3}$	75

Um die Niob-Dünnschicht zu strukturieren wird ein Lift-Off-Prozess eingesetzt. Dabei werden die Proben aus dem Lithografie-Prozess in Aceton eingelegt, wodurch sich die Lackschicht entfernt und das darauf abgeschiedene Niob weggespült werden kann. Dadurch bleibt nur dort eine Niobschicht erhalten, wo durch den Lithografieprozess kein Lack erhalten blieb. Um die Proben von Aceton zu reinigen, werden diese in Isopropanol und anschließend in vollentsalztes- Wasser (VE)-Wasser gespült. Beim Lift-Off-Verfahren kann es dazu kommen, dass der Fotolack nicht überall erfolgreich entfernt werden kann. Außerdem kann es durch mechanische Einwirkungen dazu kommen, dass zusätzliches Material abgetragen wird. Diese Einwirkungen können notwendig sein, um auch Bereiche zu entfernen, die für das Aceton schwer zugänglich sind. Außerdem können Proben durch den Lift-Off Prozess verschmutzt werden. Bei-

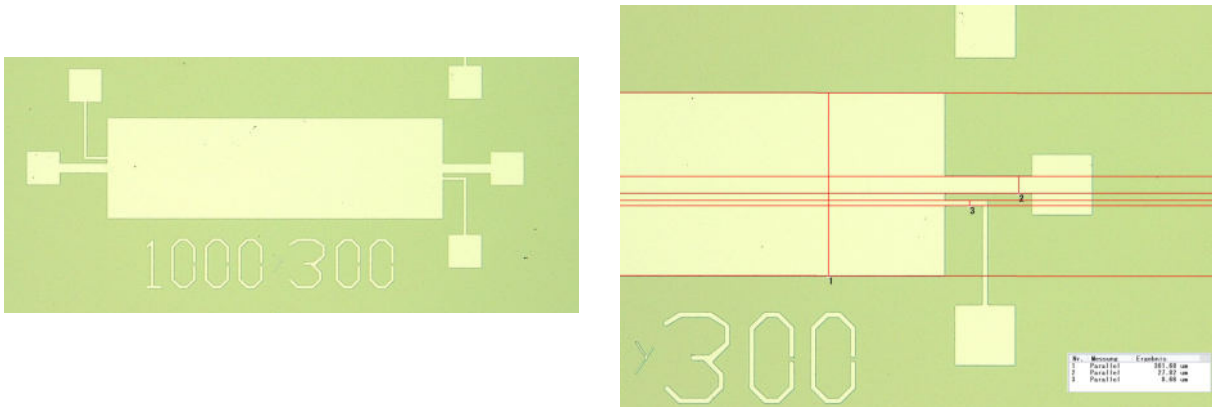
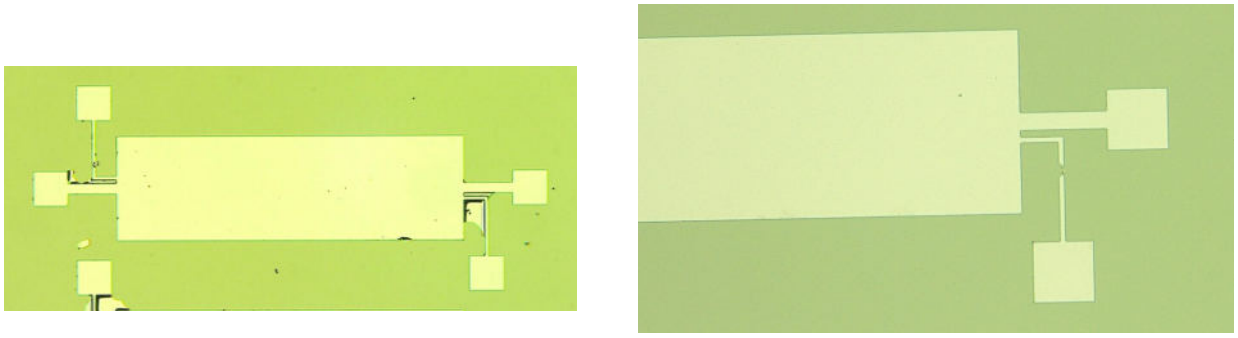


Abb. 3.2: Optische Mikroskopaufnahme einer Probe nach dem Lift-Off Prozess. Die Vierpunktstruktur zeigt die erfolgreich abgeschiedene Bereiche, die nach dem Entfernen des Fotolacks erhalten geblieben sind.

spiele für Strukturen mit diesen Defekten sind in Abbildung aufgeführt. Um eine Aus-



a) **b)**

Abb. 3.3: Repräsentative optische Mikroskopaufnahme der Proben nach dem Lift-Off Prozess. (a) Nicht vollständig gelöste Niobschicht und (b) zerstörte Struktur

sage über die Schichtdicke des abgeschiedenen Niob zu erhalten, werden die Proben mit einem Dektak-Profilometer vermessen. Dazu wird der Höhenunterschied zwischen Substrat und Struktur gemessen. Die Messung wird dabei bei jeder Probe dreimal an verschiedenen Stellen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Es ergibt sich eine durchschnittliche Schichtdicke von 276 nm.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Schichtdickenmessung

Probe	Messung 1 [nm]	Messung 2 [nm]	Messung 3 [nm]
1	279	279	285
2	280	275	280
3	260	269	270
4	279	275	280
5	281	279	278
6	276	279	275
7	269	273	274

3.2 Vakuum Annealing

Im folgenden Abschnitt werden die Durchführung und Ergebnisse des ersten Annealingversuches dargestellt.

3.2.1 Prozess

Für die folgenden Versuchsreihen wird ein Ofen aus Eigenentwicklung verwendet, der auf einem *Nabertherm RSH 80/500/13* Rohrofen mit 80 mm Quarzrohr basiert. Um die Auswirkungen eines Annealingschrittes über eine möglichst große Temperaturbandbreite zu erfassen, wird ein Temperaturbereich von 400 °C bis 1000 °C ausgewählt. Die Proben werden dabei auf einem Quarzträger senkrecht in der Mitte des Quarzrohres platziert. Die strukturierte Probe wird dabei immer auf den dritten, und die unstrukturierte immer auf die siebte Position platziert. Die verwendeten Prozessparameter sind in der Tabelle 3.4 dargestellt. Die Proben werden alle mit 10 $\frac{°C}{min}$ aufgeheizt und

Tabelle 3.4: Verwendete Parameter für Vakuumannealing

Temperatur [°C]	Dauer [h]	Steigung $\left[\frac{°C}{min}\right]$	Prozessdruck [mTorr]	Gas
400	1	10	247	-
500	1	10	247	-
600	1	10	247	-
700	1	10	247	-
800	1	10	247	-
900	1	10	247	-
1000	1	10	247	-

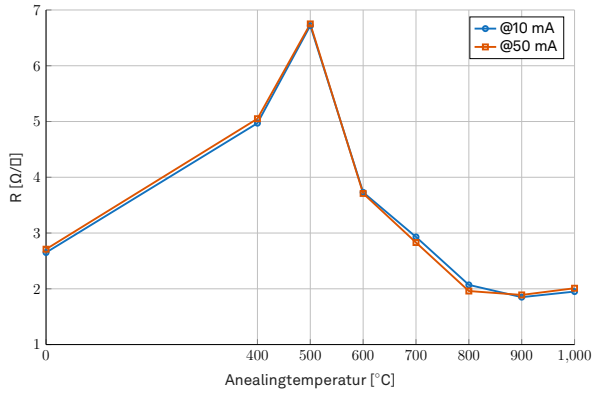
1 h bei der Zieltemperatur gehalten. Die Proben werden daraufhin passiv im Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.2 Analyse

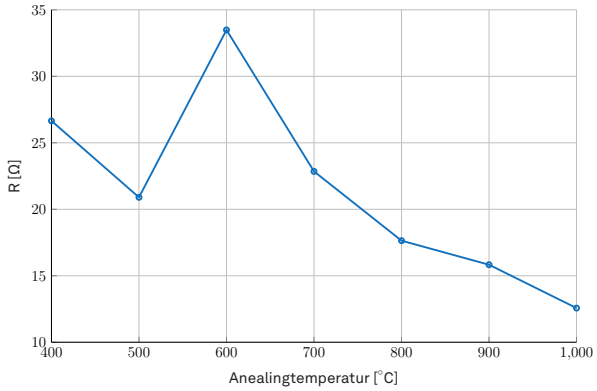
Nachdem die Proben den Prozessschritt durchlaufen haben, werden diese hinsichtlich ihrer Beschaffenheit und Stöchiometrie, sowie der Leitfähigkeit untersucht. Die Leitfähigkeit wird mithilfe des Vier-Spitzen-Messplatzes RM3000 von Jandel Engineering Ltd. untersucht. Dabei wird sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwertsrichtung gemessen. Eine Probe mit idealer Dünnschicht hätte einen Flächenwiderstand von

$$R_{\square} = \frac{0{,}152\,\mu\Omega\,\mathrm{m}}{275\,\mathrm{nm}} = 0{,}552\,\Omega \tag{3.1}$$

Außerdem wird eine Vier-Spitzen-Messung an den strukturierten Proben durchgeführt. In Abbildung 3.4 sind die Ergebnisse der elektrischen Messungen dargestellt. Da Vorwärts- und Rückwertsmessung ähnliche Ergebnisse liefern werden nur die Messungen in Vorwärtsrichtung präsentiert.



a) Gemessener Flächenwiderstand



b) Gemessener Widerstand der Vierpunktstrukturen

Abb. 3.4: Ergebnisse der elektrischen Messungen in Abhängigkeit der Temperatur

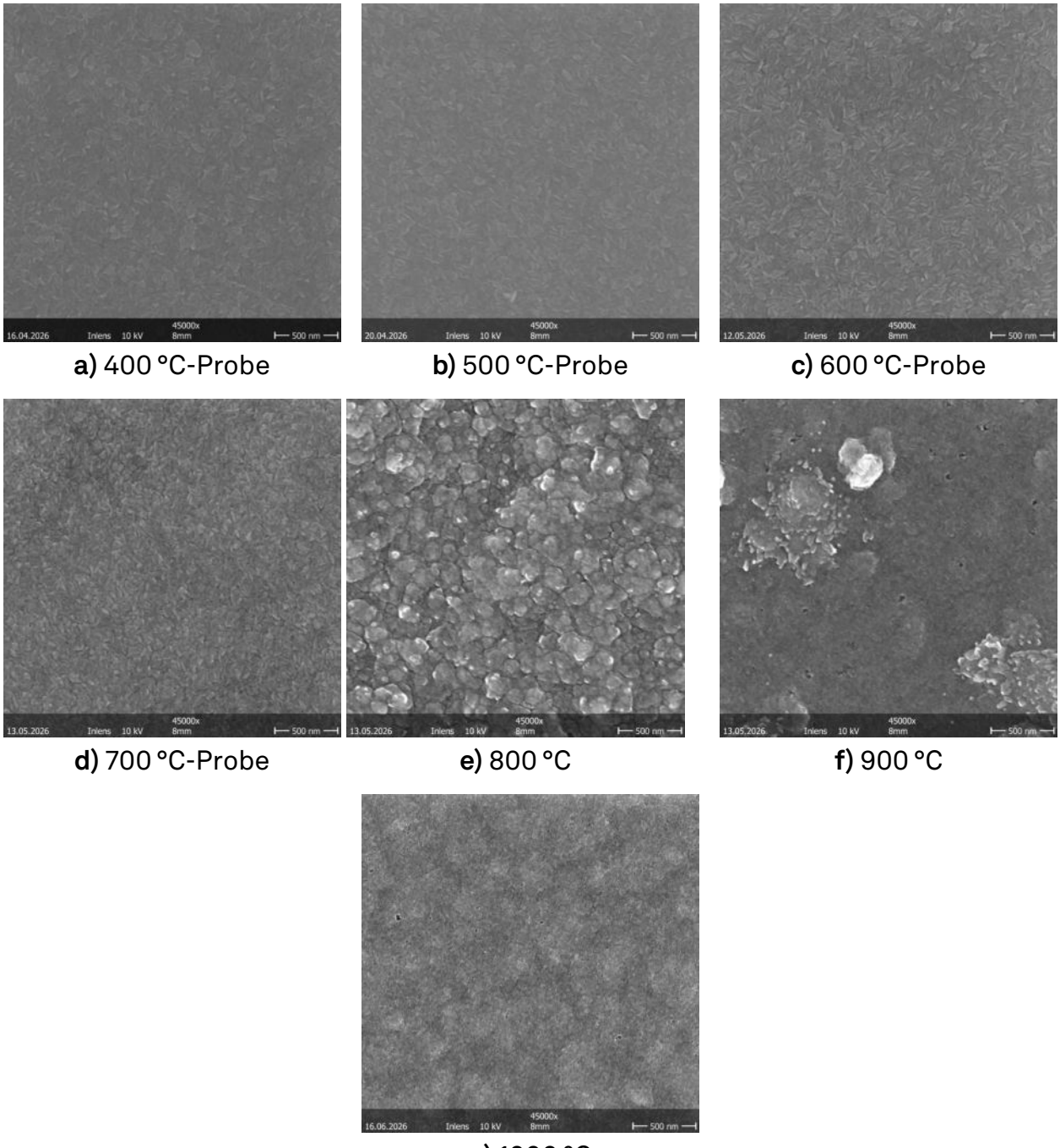
Bei der Messung des Flächenwiderstand kann man für die unbehandelte Probe erkennen, dass diese signifikante Abweichungen zu den Werten einer idealen Probe aufweist. Dies zeigt die Notwendigkeit eines Verfahrens zur Verbesserung der Leitfähigkeit auf. Es ist zu erkennen, dass der Flächenwiderstand durch den Annealingschritt

beeinflusst wird. Für geringe Annealingtemperaturen bis 500 °C ist der Flächenwiderstand verglichen mit der Referenzprobe gestiegen. Ab 600 °C beginnt dieser zu fallen und unterschreitet den Wert der Referenzprobe ab 800 °C. Für Annealingtemperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C bleibt der Flächenwiderstand relativ konstant. Bei der Vierpunktmessung der strukturierten Proben lässt sich ein ähnlicher Verlauf erkennen. Der Widerstand fällt leicht zwischen 400 °C und 500 °C. Bei 600 °C liegt ein ausgeprägtes Maximum vor. Oberhalb von 600 °C fällt der Widerstand kontinuierlich ab.
Für die Untersuchung der Oberflächenstruktur wird das Rasterelektronenmikroskop LEO 982 von Zeiss verwendet. Die EDX-Untersuchung wird mithilfe des EDX-System AZtecEnergy X-Max 150 von Oxford Instruments ausgeführt. Die REM-Aufnahmen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einer Vergrößerung von 45000x angefertigt. Diese Einstellungen ermöglichen eine genaue Darstellung der Oberfläche und der vorhandenen Strukturen.

Tabelle 3.5: Einstellungen zur Aufnahme der REM-Aufnahmen

Detektor	Beschleunigungs-spannung	Vergrößerung	Blende
Inlens	10 kV	45000	30 µm

Auf den REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.5 ist erkennbar, dass die Oberflächenstruktur bis zu Annealingtemperaturen von 600 °C relativ unverändert zu der Referenzoberfläche ist, die nicht den Annealingschritt durchlaufen hat. Dabei weisen diese eine Oberflächenmorphologie auf, die aus dicht zusammenliegenden, zufällig orientierten, plattenförmigen Strukturen besteht. Die 700 °C Probe weist eine ähnliche Struktur auf, wobei jedoch die plattenförmigen Strukturen rauer erscheinen.



a) 400 °C-Probe **b)** 500 °C-Probe **c)** 600 °C-Probe

d) 700 °C-Probe **e)** 800 °C **f)** 900 °C

g) 1000 °C

Abb. 3.5: REM-Aufnahmen nach dem Annealingschritt im Vakuum

Ab 800 °C weisen die Proben eine deutlich veränderte Oberflächenmorphologie auf. Die Oberflächenstruktur der 800 °C-Probe ist im Vergleich zu den vorherigen Proben gröber. Sie besteht dabei aus kugelförmigen, bis leicht unregelmäßigen Körnern, die in ihrer Größe gewachsen sind. Die 900 °C-Probe weist eine ebene Oberfläche auf, die durch einzelne unregelmäßig geformte Strukturen unterbrochen wird. Bei der 1000 °C-Probe lässt sich eine homogene, ebene Oberfläche erkennen. Die Korngrenzen wirken dabei ineinander verschmolzen und die Oberfläche wird durch einzelne Risse und Löcher unterbrochen.

Durch die EDX-Analyse wird die Proben hinsichtlich ihrer Stöchiometrie untersucht. In Abbildung 3.6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Dabei wird die Untersuchung sowohl mit 10 kV als auch mit 7,5 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt, um Aussagen sowohl über die Komposition des Bulks, als auch über die oberflächennahen Regionen zu treffen.

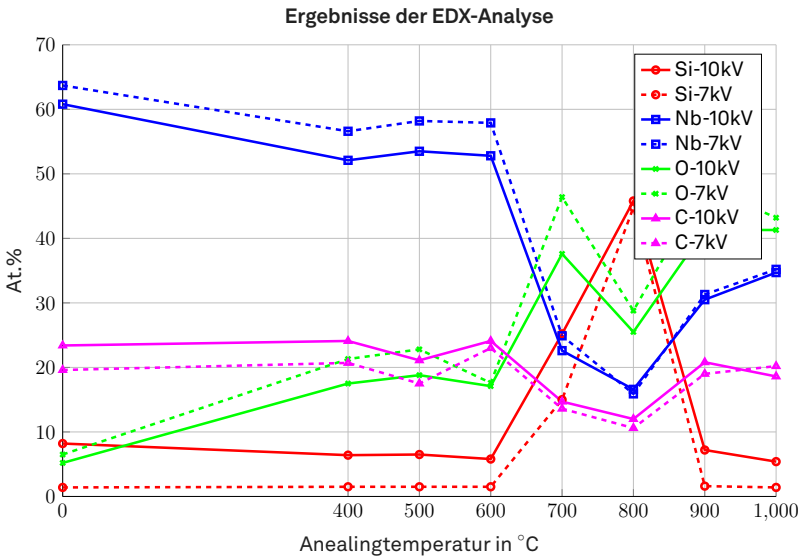


Abb. 3.6: Elementarzusammensetzung in Abhängigkeit der Annealingtemperatur

Die Proben weisen bereits nach dem Sputterprozess verschiedene Verunreinigungen auf. Den größten Anteil davon macht Kohlenstoff aus, gefolgt von Sauerstoff. Der Nachweis von Silizium lässt darauf schließen, dass auch Elemente unterhalb der Niobschicht detektiert werden. Durch den Annealingschritt steigt zunächst der Anteil von Sauerstoff leicht an während der Anteil an Niob leicht sinkt. Bei der 700 °C-Probe steigt der Sauerstoff- und Siliziumanteil weiter an. Der Niobanteil beginnt stark und

der Kohlenstoffanteil leicht abzufallen. Die Probe bei 800 °C weist ein Minimum des Niob- und Kohlenstoffanteils auf. Auch der Sauerstoffanteil fällt bei dieser Annealingtemperatur. Silizium steigt bei dieser Annealingtemperatur auf über 45%. Für 900 °C und 1000 °C sinkt der Siliziumanteil auf unter 10%. Die restlichen Elemente steigen an und bleiben für steigende Temperaturen stabil. Der Unterschied zwischen 7,5 kV und 10 kV liegt darin, dass der Anteil an Silizium sinkt, da der Elektronenstrahl weniger tief in das Substrat eindringt. Dadurch erhöhen sich die Anteile von Niob und Sauerstoff proportional.

Da die gemessenen Werte für Kohlenstoff sehr hoch erscheinen, soll die Möglichkeit betrachtet werden, dass es sich bei den aufgenommenen Kohlenstoffwerten um Messfehler handelt. Dies ist plausibel, da die Kennlinie für Kohlenstoff mit 0,277 kV niedrig ist und bereits kleine Verunreinigungen starke Signalpeaks liefern [13]. Diese These wird dadurch unterstützt, dass die verwendete Software nicht sicher Kohlenstoff nachweisen konnte. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass Kohlenstoff in der Probe vorhanden ist, da Kohlenstoff eine häufige Verunreinigung in Niob darstellt und wie Sauerstoff die Sprungtemperatur sowie den elektrischen Widerstand von Niob beeinflussen kann [14].

In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse unter Ausschluss von Kohlenstoff dargestellt. Der Verlauf ist ähnlich zu Abbildung 3.7. Der Unterschied liegt darin, dass der Anteil an Niob und Sauerstoff gestiegen ist.

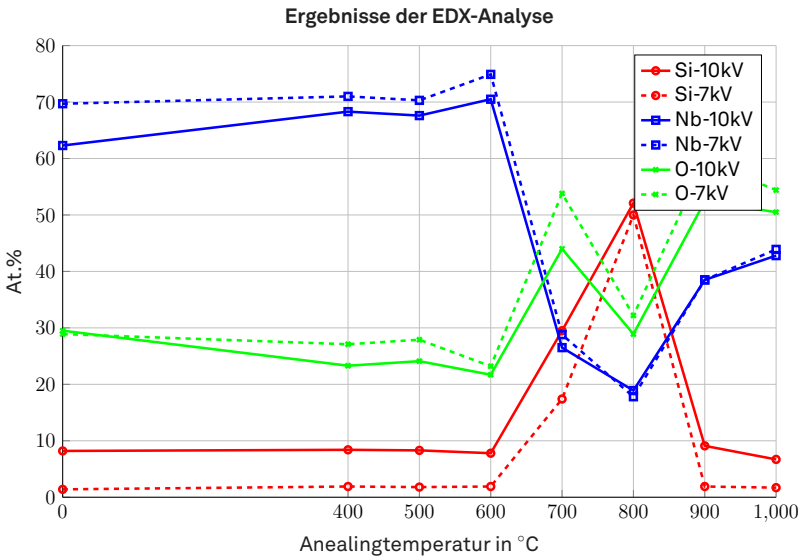


Abb. 3.7: Elementarzusammensetzung unter Ausschluss von Kohlenstoff

Eine Erklärung für die Ergebnisse der Widerstandsmessungen aus Abbildung 3.4 und der Stöchiometrie aus Abbildung 3.6 soll im Folgenden erläutert werden. Durch höhere Annealingtemperaturen verändert sich die Morphologie der Dünnschicht. Der Flächenwiderstand sinkt, da weniger Korngrenzen und Defekte auftreten. Durch die Temperaturbehandlung kommt es ebenfalls zu einer Änderung der Stöchiometrie. Der Anteil von Sauerstoff und Silizium steigt durch das Annealing bei höheren Temperaturen an, während Kohlenstoff relativ gleich vorhanden bleibt und der relative Anteil von Niob in der Dünnschicht sinkt. Der Anstieg des Siliziumanteils lässt eine Diffusion des Substrates in die Dünnschicht vermuten. Der Anstieg des Sauerstoffanteils könnte darauf hindeuten, dass durch den Annealingschritt die Komposition der Nioboxide an der Oberfläche geändert wird. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Der dadurch freigewordene Sauerstoff gelangt so auf Zwischengitterstellen im Niob. Der Sauerstoff kann bei den untersuchten Temperaturen noch nicht das Material verlassen, da dies erst bei 1600 °C in einem Ultrahochvakuum einsetzt [2]. Durch das Aussetzen mit der Atmosphäre bilden sich die Nioboxide an der Oberfläche erneut. Dies könnte den Anstieg des Sauerstoffes in den EDX-Messungen erklären.

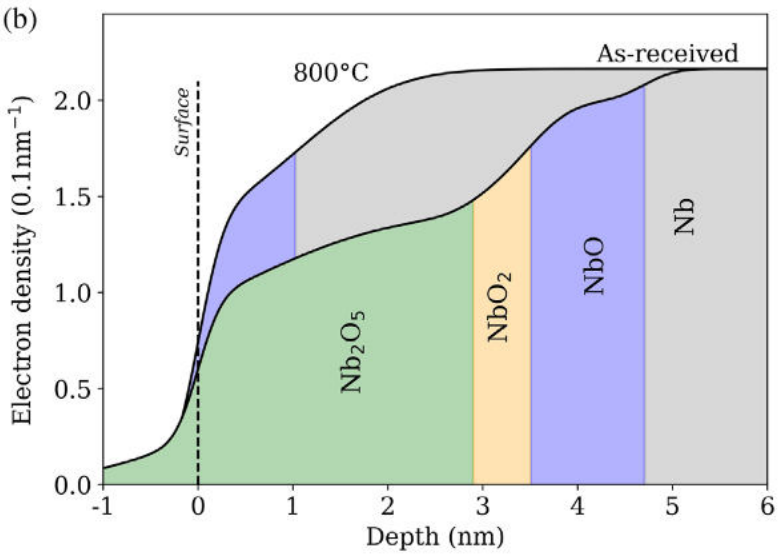


Abb. 3.8: Schmematische Darstellung der Oberflächenkomposition von Niob vor und nach einem Annealingschritt aus [2]

3.3 Wasserstoff Annealing

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen einer Wasserstoffatmosphäre während des Annealingschrittes untersucht.

3.3.1 Prozess

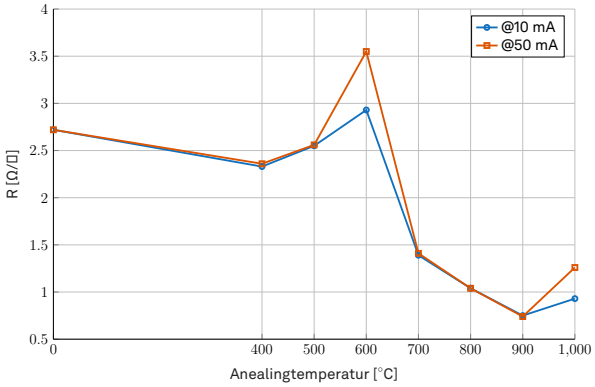
Für diese Versuchsreihe werden die Proben wie in 3.1 beschrieben angefertigt. Der Versuchsaufbau ist derselbe wie in 3.2.1. Der Unterschied liegt nun darin, dass während des Annealingschrittes ein Wasserstofffluss in den Ofen eingelassen wird. In Tabelle 3.6 sind die verwendeten Parameter dargestellt.

Tabelle 3.6: Verwendete Parameter für Wasserstoffannealing

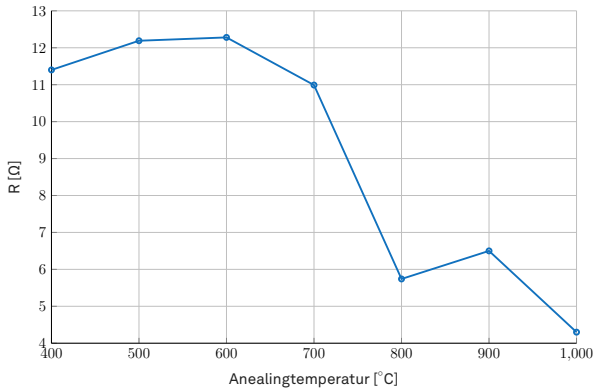
Temperatur [°C]	Dauer [h]	Steigung $\left[\frac{°C}{min}\right]$	Prozess-druck [mTorr]	Gas	Gasfluss [sccm]
400	1	10	247	H_2	40
500	1	10	247	H_2	40
600	1	10	247	H_2	40
700	1	10	247	H_2	40
800	1	10	247	H_2	40
900	1	10	247	H_2	40
1000	1	10	247	H_2	40

3.3.2 Analyse

Auch die Proben dieser Versuchsreihe werden mit denselben Methoden auf Leitfähigkeit, Morphologie und Stöchiometrie untersucht.
In Abbildung 3.9 sind die Messergebnisse der elektrischen Messungen dargestellt.
Es ist zu beobachten, dass durch ein Annealingschritt unter Wasserstoffatmosphäre die Leitfähigkeit erhöht werden kann. Für die Ergebnisse des Flächenwiderstandes lässt sich sagen, dass bei 400 °C der Flächenwiderstand niedriger ist als bei der Referenzprobe. Bis zu Annealingtemperaturen von 600 °C steigt der Flächenwiderstand an. Dabei tritt eine Diskrepanz zwischen der Messung bei 10 mA und 50 mA auf, die wahrscheinlich einen Messfehler darstellt. Ab Annealingtemperaturen von 700 °C



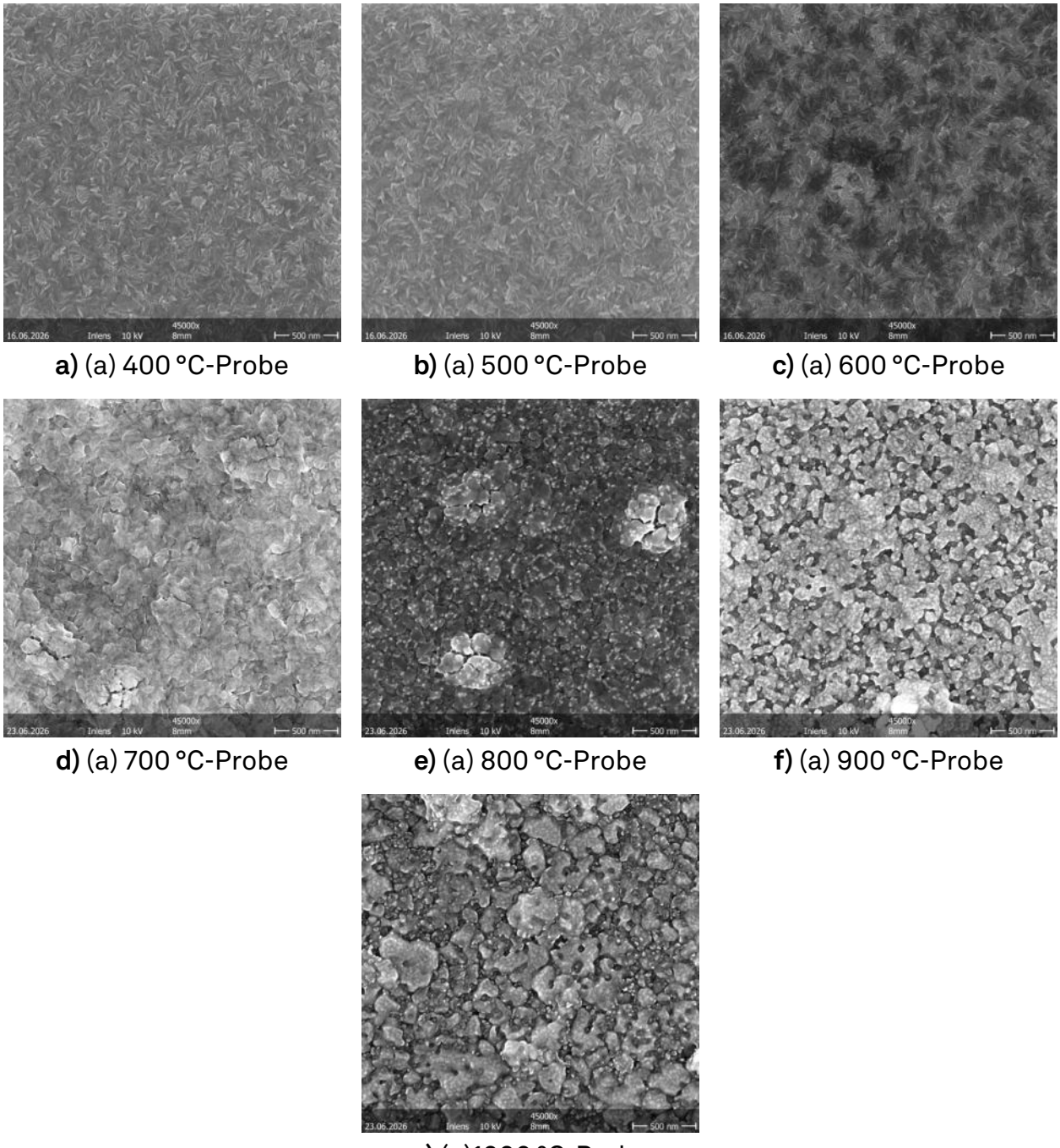
a) Gemessener Flächenwiderstand



b) Gemessener Widerstand der Vierpunktstrukturen

Abb. 3.9: Ergebnisse der elektrischen Messungen in Abhängigkeit der Temperatur

liegt der Flächenwiderstand signifikant unterhalb der Referenzprobe und sinkt weiter mit steigender Temperatur.
Die Messung der Vierpunktstruktur hat ähnliche Ergebnisse geliefert. Zwischen 400 °C und 700 °C bleibt der Widerstandswert relativ konstant mit einem leichten Anstieg zwischen diesen Werten. Für höher Temperaturen sinkt der Widerstand weiter. Es ist zu beobachten, dass die Proben beim Wasserstoffannealing deutlich geringere Widerstände aufweisen als die in Abbildung 3.4 dargestellten Proben beim Vakuumannealing.
In den REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.10 ist erkennbar, dass für den Temperaturbereich zwischen 400 °C und 600 °C kaum Unterschiede zu denen aus Abbildung 3.5 besteht. Die 700 °C-Probe unter Wasserstoffatmosphäre, weist Ähnlichkeiten mit der Probe auf, die den Annealingschritt bei 800 °C im Vakuum durchläuft. Die Proben ab 800 °C weisen eine andere Morphologie auf als die Proben unter Vakuumbehandlung. Die 800 °C-Probe weist eine plattenartige Oberflächenstruktur auf, die durch Risse unterbrochen wird. Außerdem sind Erhebungen der Platten auf der Oberfläche erkennbar. Die 900 °C- und 1000 °C-Proben weisen eine ähnliche Oberflächenstruktur auf. Die Oberfläche besteht aus größeren und kleineren, unregelmäßig geformten Strukturen, die eine dicht gepackte Schicht bilden.



a) (a) 400 °C-Probe **b)** (a) 500 °C-Probe **c)** (a) 600 °C-Probe

d) (a) 700 °C-Probe **e)** (a) 800 °C-Probe **f)** (a) 900 °C-Probe

g) (a)1000 °C-Probe

Abb. 3.10: REM-Aufnahmen nach dem Annealingschritt unter Wasserstoffatmosphäre

In den Abbildungen 3.11 und 3.12 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse zu sehen.

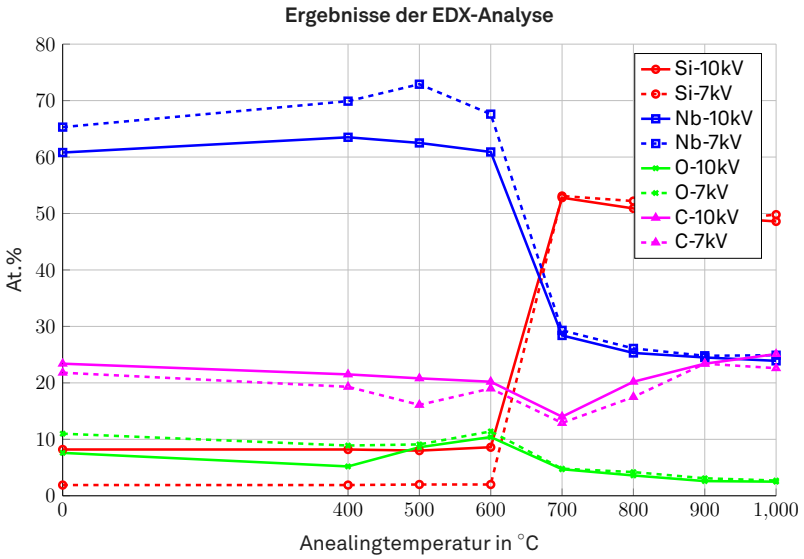


Abb. 3.11: Ergebnisse der EDX-Analyse

Zu erkennen ist, dass bis zu einer Temperatur von 600 °C kaum Veränderungen der Stöchiometrie durch den Annealingschritt vorliegen. Ab einer Temperatur von 700 °C erhöht sich der Anteil von Silizium in der Dünnschicht erheblich und der Anteil an Niob und Sauerstoff beginnt zu sinken. Bei einem Anstieg der Annealingtemperatur bleiben die Anteile relativ konstant. Auch die Ergebnisse unter Ausschluss von Kohlenstoff zeigen einen ähnlichen Verlauf. Wichtig bei der Interpretation der Messdaten ist, dass die EDX-Analyse nur Elemente ab Beryllium detektieren kann. Daher kann nicht festgestellt werden, ob Wasserstoff in der Niob-Dünnschicht verbleibt.

Eine Erklärung für die Verbesserung des Flächenwiderstands und der Veränderung der Stöchiometrie im Vergleich zu den Ergebnissen des Vakuumannealings soll im Folgenden dargestellt werden. Es ist anzunehmen, dass durch das Einlassen einer Wasserstoffatmosphäre die Temperaturschwelle für das Verlassen des Sauerstoffs aus dem Kristallgitter gesenkt wird. Dadurch sinkt der Anteil des Sauerstoffes auf Zwischengitterplätzen. Da Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes von Niob um $4.1 \frac{\mu\Omega}{at.\%}$ bewirkt, kann die Veränderung des Flächenwiderstands durch die Verringerung der Sauerstoffkonzentration und der veränderten Oberflächenstruktur erklärt werden. Außerdem ist zu erkennen, dass es ab einer Temperatur von 700 °C immer noch zu einer Diffusion des Substrates kommt.

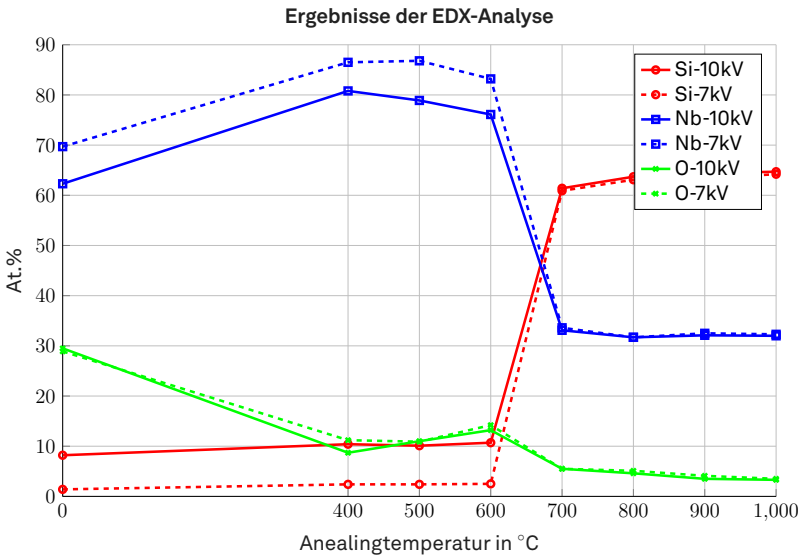


Abb. 3.12: Ergebnisse der EDX-Analyse

3.4 Wasserstoff Annealing und neues Substrat

Eine Erkenntnis aus den vorherigen Abschnitten ist, dass das Siliziumsubstrat bei hohen Temperaturen ab 600 °C beziehungsweise ab 700 °C in die Dünnschicht diffundiert. Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, ob durch die Wahl eines anderen Substrates eine Reduzierung der Diffusion erreicht werden kann. Als neues Substrat sollen Bruchstücke eines SiO_2-Wafers verwendet werden. Da das Substrat auch einen Einfluss auf die Ergebnisse des Flächenwiderstands und der EDX-Analyse hat, lassen sich die Messergebnisse nicht direkt mit den vorherigen vergleichen. Es lässt jedoch die Möglichkeit zu, den Verlauf der Kennlinien zu vergleichen. Da die strukturierten Proben bereits auf SiO_2-Substraten gefertigt sind, werden für diesen Abschnitt keine weiteren strukturierten Proben verwendet.

3.4.1 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Flächenwiderstandsmessung sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abbildung 3.4 und 3.9 ist der Flächenwiderstand der Referenzprobe signifikant höher. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Substrat besser elektrisch isoliert und so weniger Strom bei der Flächenwiderstandsmessung durch das Substrat fließen kann. Für Annealingtemperaturen von 500 °C steigt der Flächenwiderstand an. Bis 700 °C sinkt der Flächenwiderstand stark unterhalb

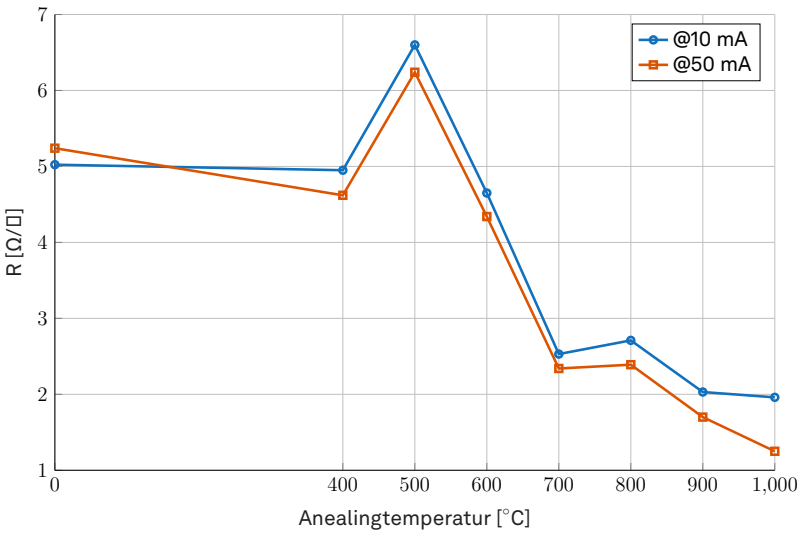
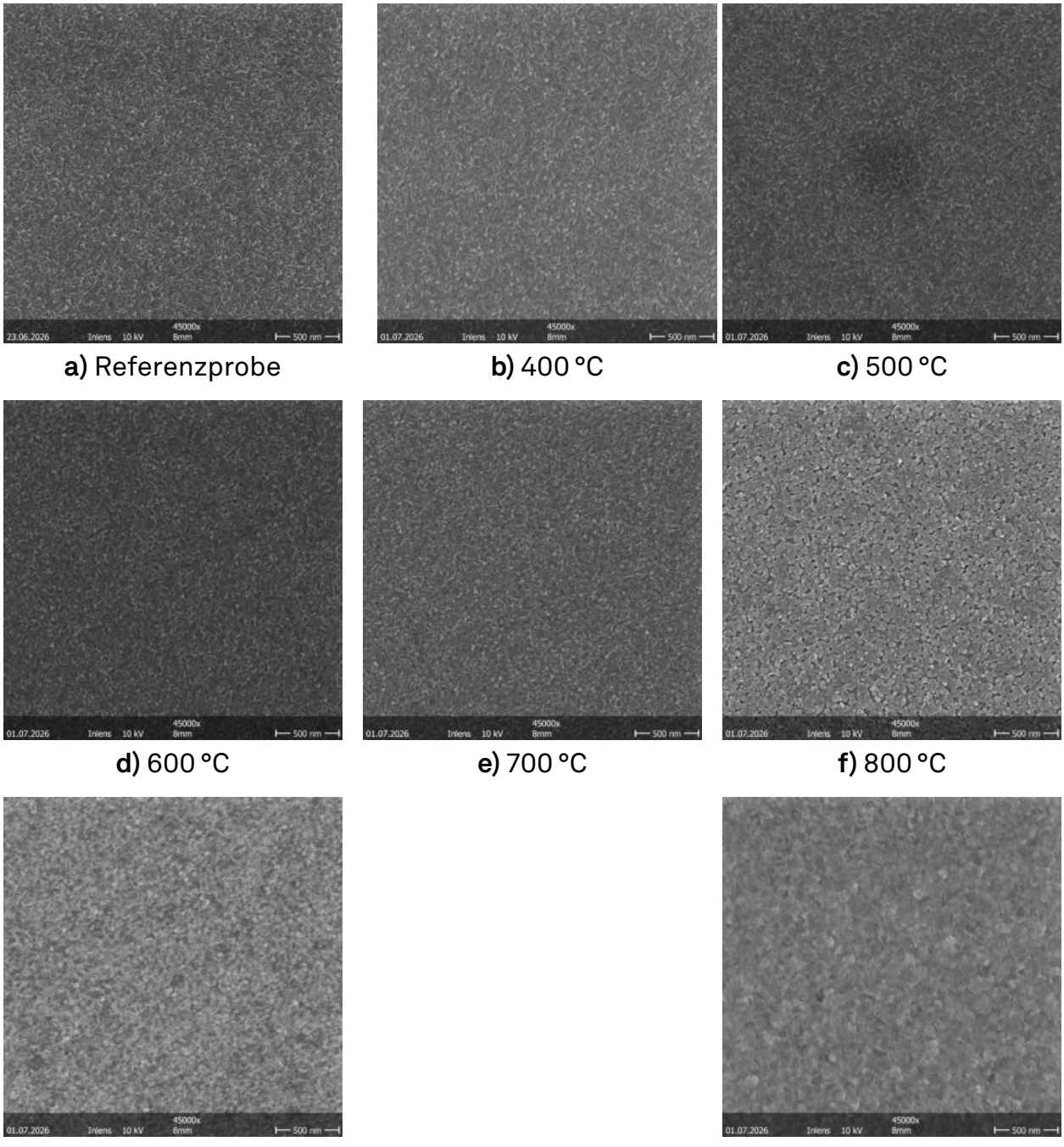


Abb. 3.13: Messung des Flächenwiderstandes

den Referenzwert. Bis 1000 °C sinkt der Flächenwiderstand weiter leicht. Die Messungen bei 50 mA bringen geringfügig geringere Messungen. Der Abstand der beiden Messungen steigt mit höheren Temperaturen.
In den REM-Aufnahmen aus Abbildung 3.14 ist erkennbar, dass bis zu Annealingtemperaturen von 700 °C die Oberflächenmorphologie kaum Veränderungen zur Referenzprobe aufweist. Bei Temperaturen von 800 °C ändert sich die Oberflächenstruktur. Die Oberfläche besteht aus runden, bis leicht unregelmäßig geformten Körnern, die eine ähnliche Größe besitzen. Die Probe, die bei 800 °C behandelt wird zeigt ein ähnliches Bild, wobei die Körner ineinander verschmolzen sind. Die 1000 °C-Probe weist größere Körner auf die ebenfalls ineinander verschmolzen sind.



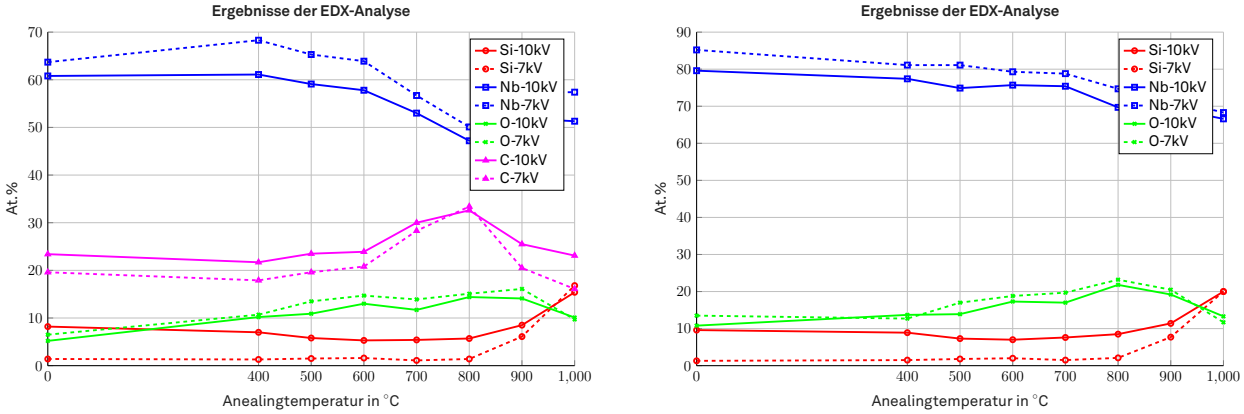
a) Referenzprobe **b)** 400 °C **c)** 500 °C

d) 600 °C **e)** 700 °C **f)** 800 °C

g) 900 °C **h)** 1000 °C

Abb. 3.14: REM-Aufnahmen nach dem Annealingschritt

Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind in Abbildung3.15 abgebildet. Für steigende Annealingtemperaturen sinkt der Anteil an Niob kontinuierlich ab. Bis zu Annealingtemperaturen von 800 °C steigt der Anteil an Sauerstoff auf über 20% an. Für höhere Temperaturen beginnt der Sauerstoffanteil zu sinken und der Anteil an Silizium steigt an. Anzumerken ist, dass bei hohen Temperaturen trotz des Substratwechsels eine Diffusion in die Dünnschicht zu vermuten ist. Außerdem ist der Anteil an Sauerstoff ebenfalls angestiegen. Dies deutet darauf hin, dass auch der Sauerstoff aus dem Substrat in die Dünnschicht diffundieren kann.
Diese Ergebnisse zeigen, dass der Wechsel des Substrats auf SiO_2 die Diffusion in die Dünnschicht zwar nicht verhindern, jedoch deutlich verringern kann



a) ohne Ausschluss von Kohlenstoff **b)** unter Ausschluss von Kohlenstof

Abb. 3.15: Elementarzusammensetzung in Abhängigkeit der Annealingtemperatur

4 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Auswirkungen eines Annealingschrittes auf die Leitfähigkeit von Niob-Dünnschichten untersucht. Dabei wurden die Annealingschritte bei verschiedenen Temperaturen unter einer Vakuumatmosphäre als auch unter einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Um die Proben zu untersuchen wurden die Proben mittels Vierpunktmessungen hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit untersucht. Außerdem wurde die Oberflächenstruktur mittels REM-Aufnahmen untersucht. Die Veränderungen der Stöchiometrie wurden durch eine EDX-Analyse erfasst.

Es konnte festgestellt werden, dass das Annealing unter Vakuum zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit führen kann. Diese Verbesserung tritt jedoch erst bei hohen Temperaturen auf. Die Stöchiometrie der Proben weist bei diesen Temperaturen einen gesteigerten Anteil an Fremdstoffen wie Sauerstoff und eventuell Kohlenstoff auf. Außerdem konnte beobachtet werden, dass das Substrat in die Dünnschicht diffundiert ist.
Bei dem Annealing in einer Wasserstoffatmosphäre konnte ebenfalls eine Verbesserung der Leitfähigkeit festgestellt werden. Im Vergleich zum Vakuumaannealing konnte der Flächenwiderstand signifikant verringert werden. Auch der Anteil an Fremstoffen, besonders Sauerstoff, konnte erheblich reduziert werden. Es kommt jedoch weiterhin zu einer Diffusion des Substrates in die Dünnschicht.
Da bei hohen Temperaturen eine Diffusion des Substrates in die Dünnschicht beobachtet werden kann, wurde der Prozess des Wasserstoffannealings mit einem neuen Substrat erneut durchgeführt. Dabei wird ein SiO_2-Bruchstück verwendet in der Erwartung, dass dieses robuster gegen hohe Temperaturen ist. Dabei kann beobachtet werden, dass das Substrat weiterhin in die Dünnschicht diffundiert. Jedoch verschiebt sich der Punkt an dem die Diffusion relevant wird erheblich zu höheren Temperaturen mit einem geringeren Anstieg. Dadurch ist der Anteil des Substrates bei SiO_2-Substraten geringer als bei Si-Substraten.
Eine weitere Beobachtung ist der hohe Anteil an Kohlenstoff. Da es sich um ungewöhnlich hohe Werte handelt, wurde die Möglichkeit betrachtet, dass es sich zumindest zum Teil um Messfehler handelt. Die in dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen zeigen, dass ein Annealingschritt unter den richtigen Prozessparametern die Qualität von Niob-Dünnschichten steigern kann. Dabei muss jedoch beachtet wer-

den, dass die hohen Temperaturen kompatibel mit den verwendeten Materialien sind. Die besten Ergebnisse konnten dabei beim Annealing mit Temperaturen >700 °C und Wasserstoffatmosphäre erreicht werden. In folgenden Untersuchungen kann untersucht werden ob die erreichten Veränderungen hinsichtlich der Morphologie und Stöchiometrie zu einer Reduzierung der Sprungtemperatur führen. Auch eine detaillierte Untersuchung der Proben hinsichtlich des Kohlenstoffsanteil und der Aufnahme von Wasserstoff wäre sinnvoll. Um die Auswirkungen des Substrates weiter zu minimieren wäre eine Untersuchung verschiedener Substrate und Diffusionsbarrieren hilfreich. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse bilden dabei eine Grundlage für die Nutzung von gesputterten Niob-Dünnschichten in Anwendungen mit hohen elektrschen Anforderungen.
Für Formatierung, Rechtschreibkorrektur und Grammatikkorrektur wurde ChatGPT, ein von OpenAI basierendes KI-Modell eingesetzt. Die Erstellung von Inhalten mithilfe des Modells fand nicht statt.

Literatur

[1] D. V. Averin. „Quantum computing and quantum measurement with mesoscopic Josephson junctions“. In: *Fortschritte der Physik* 48.9-11 (Sep. 2000). arXiv:quant-ph/0008114, S. 1055–1074. ISSN: 00158208, 15213978. DOI: 10.1002/1521-3978(200009)48:9/11<1055::AID-PROP1055>3.0.CO;2-1.

[2] G. D. L. Semione u. a. „Niobium near-surface composition during nitrogen infusion relevant for superconducting radio-frequency cavities“. In: *Physical Review Accelerators and Beams* 22.10 (Okt. 2019), S. 103102. DOI: 10.1103/PhysRevAccelBeams.22.103102.

[3] Lanruo Wang u. a. „Effect of residual gas on structural, electrical and mechanical properties of niobium films deposited by magnetron sputtering deposition“. en. In: *Materials Research Express* 5.4 (Apr. 2018), S. 046410. ISSN: 2053-1591. DOI: 10.1088/2053-1591/aab8c1.

[4] L. R. Nivedita u. a. „Correlation between Crystal Structure, Surface/Interface Microstructure, and Electrical Properties of Nanocrystalline Niobium Thin Films“. en. In: *Nanomaterials* 10.7 (Juli 2020), S. 1287. ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10071287.

[5] C. Nico, T. Monteiro und M. P. F. Graça. „Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects“. In: *Progress in Materials Science* 80 (Juli 2016), S. 1–37. ISSN: 0079-6425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.

[6] William D. Callister. *Materials Science and Engineering*. en. OCLC: 1083469263. New York: Wiley, 2019. ISBN: 978-1-119-40543-6.

[7] F. J. Humphreys und M. Hatherly. „Introduction“. In: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, Jan. 2004, S. 1–10. ISBN: 978-0-08-044164-1. DOI: 10.1016/B978-008044164-1/50005-0.

[8] Ulrich Hilleringmann. *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. de. Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2019. ISBN: 978-3-658-23443-0 978-3-658-23444-7. DOI: 10.1007/978-3-658-23444-7.

[9] Stefan Tappertzhofen und Jack Alexander-Webber. „Chapter 9 - Experimental methods“. In: *Quantum Technology*. Elsevier, Jan. 2026, S. 431–490. ISBN: 978-0-443-15707-3. DOI: 10.1016/B978-0-44-315707-3.00018-9.

[10] C. Koch und T.J. Rinke. *Fotolithografie: Grundlagen der Mikrostrukturierung*. MicroChemicals GmbH, 2017. ISBN: 978-3-9818782-0-2.

[11] Sabine Globisch. *Lehrbuch Mikrotechnologie*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Aug. 2011. ISBN: 978-3-446-42560-6. DOI: 10.3139/9783446429741.

[12] Anwar Ul-Hamid. „Introduction". en. In: *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Hrsg. von Anwar Ul-Hamid. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 1–14. ISBN: 978-3-319-98482-7. DOI: 10.1007/978-3-319-98482-7_1.

[13] Joseph I. Goldstein u. a. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. en. Google-Books-ID: D0I_DwAAQBAJ. Springer, Nov. 2017. ISBN: 978-1-4939-6676-9.

[14] Denise C. Ford, Peter Zapol und Lance D. Cooley. „First-Principles Study of Carbon and Vacancy Structures in Niobium". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119.26 (Juli 2015), S. 14728–14736. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00372.

A Laufzettel

Versuch: 1533-1 **Maskensatz: MemTransistor-Maske** **Start: 17.04.2026**

Ziel: Annealing von Niob-Dünnschichten Anwender: Timo Ratert

	Anzahl	Anmerkung	
Substrat: SiO_2-Wafer + Si-Wafer	2W		
Wäfer sägen in 20 mm x 20 mm:	2W		
Fototechnik	7		
Ausheizen im Ofen 45 min bei 150 °C			
Belackung AZ 5214E, 250 µL, 4400 U/min, 45 s			
Pre-Bake auf der Hotplate: 300 s bei 90 °C			
High-Precision-Kontaktbelichtung 13 s			
Reversal-Bake auf der Hotplate 120 s bei 115 °C			
Flutbelichtung 70 s			
Entwicklung: in AZ-Developer (2:1) VE-Wasser: 60 s mit Entwicklunsstop in VE-Wasser			
Lichtmikroskop Konturanalyse der Strukturen			
Deposition (Niob)	14		
Targetreinigung t = 55 min, Q_{AR} = 50 sccm, P_{DC} = 300 W		Konditionierung	
Sputtern t = 55 min, Q_{AR} = 50 sccm, P_{DC} = 300 W, Korrekturblende, Rotation 5			
Lift-Off (Vierpunktstrukturen)		7	
Lackentfernung Bad in Aceton			
Reinigung in IPA und DI-Wasser			
Lichtmikroskop konturanalyse der Vierpunktstrukturen			
DEKTAK Schichtdickenbestimmung **Annealing**	14		
Annealing (400 °C bis 1000 °C)			
Prozess 10 °C min^{-1}, Vakuum, 1h			
Analyse			
Jandel: Elektrische Messung der unstrukturierten Proben			
Vierspitzenmessung: Widerstandsmessung der strukturierten Proben			
REM/EDX Stöchiometrie und Morphologie der unstrukturierten Proben			

Versuch: 1533-2 **Maskensatz: MemTransistor-Maske** **Start: 17.04.2026**

Ziel: Annealing von Niob-Dünnschichten Anwender: Timo Ratert

	Anzahl	Anmerkung	
Substrat: SiO_2-Wafer + Si-Wafer	2W		
Wäfer sägen in 20 mm x 20 mm:	2W		
Fototechnik	7		
Ausheizen im Ofen 45 min bei 150 °C			
Belackung AZ 5214E, 250 µL, 4400 U/min, 45 s			
Pre-Bake auf der Hotplate: 300 s bei 90 °C			
High-Precision-Kontaktbelichtung 13 s			
Reversal-Bake auf der Hotplate 120 s bei 115 °C			
Flutbelichtung 70 s			
Entwicklung: in AZ-Developer (2:1) VE-Wasser: 60 s mit Entwicklunsstop in VE-Wasser			
Lichtmikroskop Konturanalyse der Strukturen			
Deposition (Niob)	14		
Targetreinigung t = 55 min, Q_{AR} = 50 sccm, P_{DC} = 300 W		Konditionierung	
Sputtern t = 55 min, Q_{AR} = 50 sccm, P_{DC} = 300 W, Korrekturblende, Rotation 5			
Lift-Off (Vierpunktstrukturen)		7	
Lackentfernung Bad in Aceton			
Reinigung in IPA und DI-Wasser			
Lichtmikroskop konturanalyse der Vierpunktstrukturen			
DEKTAK Schichtdickenbestimmung **Annealing**	14		
Annealing (400 °C bis 1000 °C)			
Prozess 10 °C min^{-1}, Wasserstoff, 40 sccm, 1h			
Analyse			
Jandel: Elektrische Messung der unstrukturierten Proben			
Vierspitzenmessung: Widerstandsmessung der strukturierten Proben			
REM/EDX Stöchiometrie und Morphologie der unstrukturierten Proben			

Versuch: 1533-3 **Maskensatz: —** **Start: 17.04.2026**

Ziel: Annealing von Niob-Dünnschichten Anwender: Timo Ratert

	Anzahl	Anmerkung	
Substrat: SiO_2-Wafer	2W		
Wäfer sägen in 20 mm x 20 mm:	2W		
Deposition (Niob)	14		
Targetreinigung t = 55 min, Q_{AR} = 50 sccm, P_{DC} = 300 W		Konditionierung	
Sputtern t = 55 min, Q_{AR} = 50 sccm, P_{DC} = 300 W, Korrekturblende, Rotation 5			
Annealing	14		
Annealing (400 °C bis 1000 °C)			
Prozess 10 °C min^{-1}, Wasserstoff, 40 sccm, 1h			
Analyse			
Jandel: Elektrische Messung der unstrukturierten Proben			
Vierspitzenmessung: Widerstandsmessung der strukturierten Proben			
REM/EDX Stöchiometrie und Morphologie der unstrukturierten Proben			

Eidesstattliche Versicherung

(Affidavit)

Ratert, Timo [redacted]

Name, Vorname (surname, first name) | Matrikelnummer (student ID number)

☒ Bachelorarbeit (Bachelor's thesis) ☐ Masterarbeit (Master's thesis)

Titel (Title)

Untersuchung des Einflusses von Annealing-Prozessen auf die Leitfähigkeit von niobhaltigen Materialien

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, 13.07.2026 [redacted]

Ort, Datum (place, date) | (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, 13.07.2026 [redacted]

Ort, Datum (place, date) | (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.**