

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme

***Entwicklung eines neuartigen
Strukturierungsverfahrens zur Herstellung
thermoelektrischer Wandler auf Basis von dünnen
Bismuttelluridschichten***

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science (M.Sc.)

vorgelegt von

Dominik Merten

1. Prüfer: Dr.-Ing. Klaus Kallis
2. Prüfer: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Horst Fiedler
Betreuer: Jakob Zimmermann, M. Sc.

Vorgelegt am: 28.09.2016

Aufgabenstellung (Masterarbeit)

für Herrn Dominik Merten (B. Sc.)

Entwicklung eines neuartigen Strukturierungsverfahrens zur Herstellung thermoelektrischer Wandler auf Basis von dünnen Bismutelluridschichten

Vor dem Hintergrund immer knapper werdender Ressourcen steigt das Interesse an innovativen Möglichkeiten zur effizienten Energierückgewinnung aus den unterschiedlichsten Abwärmequellen. Unter diesem Aspekt ist den seit über 150 Jahren bekannten thermoelektrischen Effekten eine besondere Bedeutung zuzuordnen. Diese definieren die Umwandlung von thermischer in elektrische Energie sowie vice versa und bilden damit die Grundlage für thermoelektrische Wandler Systeme. Gerade dem Thermogenerator wurde jedoch ungeachtet seiner immensen Vorteile hinsichtlich der Umweltfreundlichkeit und Wartungsarmut sowie der Kompaktheit und Stabilität bisher keine besondere Beachtung geschenkt. Dies ist vorwiegend durch den, im Verhältnis zu konventionellen Wärmekraftmaschinen, schlechterem Wirkungsgrad zu erklären. Die Forschungen der letzten Dekaden zeigen jedoch, dass die Skalierung von Thermogeneratoren deren Effizienz wesentlich beeinflusst. Die durch moderne Halbleitertechnologie möglichen Nanostrukturierungstechniken bilden dabei in Kombination mit der fortschrittlichen Materialforschung die Basis zur Entwicklung wirtschaftlicher, nanoskaliger Dünnschicht-Thermogeneratoren. Hierbei ist insbesondere das Material Bismutellurid auf Grund seiner ausgezeichneten thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ein vielversprechender Kandidat für den Einsatz in solchen Generatoren und folglich Gegenstand aktueller Forschungen.

Im Rahmen der Masterarbeit soll daher die Realisierung eines trocken-chemischen Strukturierungsprozesses unter Verwendung der Technik des reaktiven Ionenätzens untersucht werden. Dieses Verfahren soll die bisher eingesetzten Lift-Off-Prozesse ersetzen, die sich aufgrund der schwierigen Prozessführung und des sich ergebenden Ätzprofils nicht zur Herstellung von nanoskaligen Bismutelluridstrukturen eignen.

Folgende Teilaufgaben sind hierbei zu bearbeiten:

- Literaturrecherche zur Einarbeitung in die Thematik von thermoelektrischen Materialien, dem thermoelektrischen Generator sowie der benötigten Prozessschritte
- Deposition der zu strukturierenden Bismutelluridfilme durch geeignete Sputterprozesse
- Untersuchung des Einflusses von Standard-Strukturierungsprozessen auf unterschiedlich dotierte Bismutelluridschichten
- Entwicklung alternativer Ätzprozesse
- Analyse, Charakterisierung und Bewertung der Ergebnisse unter Verwendung geeigneter Verfahren (Rasterelektronenmikroskopie)
- Anfertigung der schriftlichen Ausarbeitung

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung (Masterarbeit).....	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Abkürzungsverzeichnis und Strukturformeln.....	IX
Liste verwendeter Formelzeichen.....	XI
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen der Thermoelektrik.....	3
2.1 Wärmeübertragung.....	3
2.2 Kontaktpotential.....	4
2.3 Seebeck-Effekt.....	5
2.4 Peltier-Effekt.....	7
2.5 Thomson-Effekt.....	8
2.6 Thermoelektrische Konverter.....	8
3 Grundlagen der Prozessierung.....	15
3.1 Lithographie.....	15
3.2 Depositionsverfahren.....	22
3.2.1 Thermische Oxidation.....	22
3.2.2 Kathodenzerstäubung.....	24
3.2.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasen-Abscheidung.....	27
3.3 Strukturierungsverfahren.....	29
3.3.1 Reaktives Ionenätzen.....	29
3.3.2 chemisches Plasmaätzen.....	32
4 Nanostrukturierung von Bismutellurid.....	34
4.1 Prozessreihe 1: Analyse der Standardprozesse zur Strukturierung von Bismutellurid.....	34
4.2 Prozessreihe 2: Weiterentwicklung der Ätzprozesse.....	51
4.3 Prozessreihe 3: Abschließende Untersuchung zur Strukturierung von Bismutellurid.....	58
4.4 Prozessreihe 4: Herstellung nanostrukturierter Bismutellurid-Spacer.....	66
4.5 Prozessreihe 5: modifizierte Prozessführung zur Spacer-Herstellung.....	73
4.6 Prozessreihe 6: Konduktivitätsanalyse der Spacer.....	79
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	84

Anhang.....	87
A verwendete Masken.....	87
B Laufzettel	89
Literaturverzeichnis.....	91
Eidesstattliche Versicherung.....	94

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kontaktspannung an zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit.....	4
Abbildung 2: Kontaktspannungen in einem geschlossenen Stromkreis a) mit und b) ohne beheizter Kontaktstelle	5
Abbildung 3: Thermoelement mit Maschenumlauf.....	6
Abbildung 4: Peltier-Effekt.....	7
Abbildung 5: a) Thermopaar b) thermoelektrischer Generator c) Peltier-Element	9
Abbildung 6: temperaturabhängige Gütezahl Z.....	12
Abbildung 7: Positiv- und Negativ-Fototechnik.....	16
Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskop und dessen Anwendung als Elektronenstrahlschreiber. 19	
Abbildung 9: Aufbau zur thermisch trockenen und nassen Oxidation.....	23
Abbildung 10: Aufbau einer Hochfrequenz-Sputteranlage.....	24
Abbildung 11: Aufbau der Magnetron-Sputteranlage.....	26
Abbildung 12: Aufbau der PECVD-Anlage.....	28
Abbildung 13: Aufbau der Anlage zum reaktiven Ionenätzen.....	30
Abbildung 14: Abhängigkeit der Ätzrate bezüglich des Drucks, der Hochfrequenzleistung und des Gasflusses.....	31
Abbildung 15: Aufbau des Barrel-Reaktors.....	32
Abbildung 16: Ablauf der ersten Prozessreihe.....	36
Abbildung 17: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 3, Ablösung der belackten Bismutellurid-schicht vom Siliziumdioxid.....	37
Abbildung 18: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 4, unzureichende Strukturübertragung der Lackkante.....	37
Abbildung 19: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 10, äußerer unmaskierter Bereich.....	38
Abbildung 20: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 10, innerer unmaskierter Bereich.....	38
Abbildung 21: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 8, Fotolackkante aus der Entfernung.....	39
Abbildung 22: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 8, Fotolackkante aus der Nähe.....	39
Abbildung 23: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 2, Fotolackkante mit Strukturierung.....	40
Abbildung 24: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 5, unzureichende Strukturübertragung der Lackkante und Blasenbildung.....	40
Abbildung 25: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 3, Übertragung der Fotolackkante.....	41
Abbildung 26: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 7, Übertragung der Fotolackkante.....	41
Abbildung 27: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 1, Anhebung der Lackkante.....	41
Abbildung 28: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 1, Bersten des Bismutellurides.....	41
Abbildung 29: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 4, poröse Schicht unter der Lackkante.....	42
Abbildung 30: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 12, poröse Schicht im unmaskierten Bereich.....	42
Abbildung 31: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 13, Verbiegung des Bismutellurides an der Lackkante.....	43
Abbildung 32: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 5, unzureichende Strukturübertragung der Lackkante.....	43
Abbildung 33: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 11, grobes Ablösen der Bismutelluridschicht.....	44
Abbildung 34: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 11, leichter Ätzabtrag des Bismutellurides.....	44
Abbildung 35: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 14, Strukturübertragung an der Lackkante.....	45
Abbildung 36: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 17, Strukturübertragung an der Lackkante.....	45

Abbildung 37: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 13, Strukturübertragung an der Lackkante.....	46
Abbildung 38: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 16, Verunreinigungen der Oberfläche.....	46
Abbildung 39: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 10, Verunreinigungen nach der Strukturierung.....	47
Abbildung 40: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 9, Verunreinigungen nach der Strukturierung.....	47
Abbildung 41: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 9, nach der Behandlung mit verdünntem Königswasser.....	48
Abbildung 42: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 10, nach der Behandlung im Barrel-Reaktor.....	48
Abbildung 43: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 15, Strukturübertragung an der Lackkante.....	49
Abbildung 44: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 12, Strukturübertragung an der Lackkante.....	49
Abbildung 45: Strukturen zur Haftungsanalyse.....	52
Abbildung 46: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 2, mit HMDS als Haftschrift, unzureichende Strukturübertragung.....	53
Abbildung 47: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 1, mit Aluminium als Haftschrift, Abriss des Aluminiums vom Oxid.....	53
Abbildung 48: abgelöstes Bismutellurid nach der Entwicklung.....	54
Abbildung 49: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 4, Partikelkonzentrations-Schwankungen.....	55
Abbildung 50: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 21, Strukturübertragung mit Seitenwandpassivierung.....	55
Abbildung 51: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 19, säulenförmige Verunreinigung.....	56
Abbildung 52: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 5, unterätztes Bismutellurid.....	56
Abbildung 53: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 9, Strukturübertragung mit starker Überätzung.....	56
Abbildung 54: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 22, Haftungsprobleme des Bismutellurides.....	56
Abbildung 55: Prozessierung der zweiten Versuchsreihe.....	58
Abbildung 56: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 1, unzureichende Strukturübertragung.....	59
Abbildung 57: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 4, Strukturübertragung mit chemischer Reaktion unterhalb des Fotolacks.....	59
Abbildung 58: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 2, Strukturübertragung mit nach innen gewölbter Lackkante....	60
Abbildung 59: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 3, Ausdehnung und Strukturänderung des Bismutellurides unter dem Resist.....	60
Abbildung 60: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 5, aussichtsreiche Strukturübertragung.....	61
Abbildung 61: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 6, aussichtsreiche Strukturübertragung.....	61
Abbildung 62: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 14, redepositioniertes Bismutellurid.....	62
Abbildung 63: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 16, akzeptable Strukturübertragung,	62
Abbildung 64: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 9, unzureichende Strukturübertragung.....	62
Abbildung 65: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 7, Anwachsen des Bismutellurides.....	62
Abbildung 66: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 10, Veränderung der Materialstruktur.....	63
Abbildung 67: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 8, Veränderung der Materialstruktur und Ablösen der Schicht...	63
Abbildung 68: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 13, Verunreinigte Oberfläche nach der Strukturierung.....	64
Abbildung 69: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 15, Säulenförmige Partikel nach der Strukturierung.....	64
Abbildung 70: Prozessschritte des Deposition und Rückätzverfahrens zur Nanostrukturierung von Bi ₂ Te ₃	66
Abbildung 71: Probennr. 17, ungenügende Strukturierung des Oxides.....	68
Abbildung 72: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 25: mit Bismutellurid beschichtete Oxid-Struktur, Problematik des unter der vertikalen Kante liegenden Oxides.....	69

Abbildung 73: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 25: mit Bismuttellurid beschichtete Oxid-Struktur, Problematik der nicht vertikalen Bi ₂ Te ₃ -Struktur.....	69
Abbildung 74: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 25, Oxidhilfsschicht mit Bi ₂ Te ₃ -Spacer an der vertikalen Kante.....	69
Abbildung 75: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 33, Oxidhilfsschicht mit Bi ₂ Te ₃ -Spacer an der vertikalen Kante.....	69
Abbildung 76: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 17, vorwiegend senkrecht stehende Spacer.....	71
Abbildung 77: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 25, vermehrt umgefallene Spacer-Strukturen.....	71
Abbildung 78: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 25, Bi ₂ Te ₃ -Spacer-Struktur.....	71
Abbildung 79: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 33, abgebrochene bzw. abgelöste Spacer-Strukturen.....	71
Abbildung 80: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 18, lädierte und umgekippte Spacer-Struktur.....	72
Abbildung 81: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 26, unterätzte und umgefallene Spacer-Struktur.....	72
Abbildung 82: Prozessschritte des Depositions- und Rückätzverfahrens mit Nitrid-Hartmaske.....	73
Abbildung 83: Probennr. 29, Strukturübertragung mit Hartmaske, links im Bild übergebliebene Oxidreste.....	76
Abbildung 84: Probennr. 35, unzureichende Strukturübertragung bei fehlendem Hardbake	76
Abbildung 85: Probennr. 22, Oxid-Strukturierung mit nahezu senkrechter Kante.....	76
Abbildung 86: n-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 3: Spacer-Struktur bei minimaler Ätzdauer des Bismuttellurides.....	78
Abbildung 87: p-Bi ₂ Te ₃ Probennr. 31: Spacer-Struktur bei deutlich überhöhter Ätzdauer des Bismuttellurides.....	78
Abbildung 88: Prozessabfolge der sechsten Versuchsreihe zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit der Spacer.....	79
Abbildung 89: U-I-Diagramm der p-dotierten Bismuttellurid-Spacer.....	81
Abbildung 90: U-I-Diagramm der n-dotierten Bismuttellurid-Spacer.....	82
Abbildung 91: Approximation der Grundfläche des Leiters	82
Abbildung 92: schematische Draufsicht der prozessierten Struktur der 6. Prozessreihe.....	82
Abbildung 93: Prozessabfolge eines thermoelektrischen Wandlers.....	86
Abbildung 94: Maske der zweiten und dritten Versuchsreihe aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme.....	87
Abbildung 95: Maskensatz CTC20 der vierten, fünften und sechsten Prozessreihe aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme: B12 ist braun und G ist blau....	88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prozessparameter der thermischen Oxidation.....	34
Tabelle 2: Prozessparameter der p-Bi ₂ Te ₃ bzw. n-Bi ₂ Te ₃ Abscheidung.....	35
Tabelle 3: Fototechnik zur halbseitigen Passivierung.....	36
Tabelle 4: Prozessparameter Standardprozess 1-1.....	37
Tabelle 5: Prozessparameter Standardprozess 1-3.....	37
Tabelle 6: Prozessparameter Standardprozess 3-1.....	38
Tabelle 7: Prozessparameter Standardprozess 3-2.....	39
Tabelle 8: Prozessparameter Standardprozess 3-3.....	39
Tabelle 9: Prozessparameter Standardprozess 4-1.....	40
Tabelle 10: Prozessparameter Standardprozess 4-2.....	41
Tabelle 11: Prozessparameter Standardprozess 6-1.....	42
Tabelle 12: Prozessparameter Standardprozess 7-1.....	43
Tabelle 13: Prozessparameter Standardprozess 7-2.....	44
Tabelle 14: Prozessparameter des Ar-Cl ₂ -CH ₄ - und des Ar-SF ₆ -CH ₄ - Prozesses.....	45
Tabelle 15: Prozessparameter Ar-Prozesses.....	49
Tabelle 16: Prozessparameter: Abscheidung Aluminium und Titannitrid zur Haftvermittlung.....	51
Tabelle 17: Fototechnik zur lokalen Passivierung.....	52
Tabelle 18: Prozessparameter der drei Varianten des Ar-SF ₆ -CH ₄ - Prozesses	54
Tabelle 19: Prozessparameter Ar-CH ₄ -SF ₆ -Prozess mit halbiertes Methan-Konzentration.....	58
Tabelle 20: Prozessparameter Ar-CH ₄ -SF ₆ -Prozess mit halbiertes Methan-Konzentration und erhöhter Leistung.....	59
Tabelle 21: Prozessparameter des Ar-Prozesses.....	61
Tabelle 22: Prozessparameter des Ar-SF ₆ -Prozesses	63
Tabelle 23: Prozessparameter zur Abscheidung von Siliziumdioxid mittels einer PECVD-Anlage.....	67
Tabelle 24: Prozessparameter Standardprozess 3-2.....	68
Tabelle 25: Prozesszeiten für die nasschemische Strukturierung der Hilfsschicht in fünfprozentiger Flußsäure.....	70
Tabelle 26: Prozessparameter zur Abscheidung von Siliziumnitrid.....	74
Tabelle 27: Fototechnik zur lokalen Passivierung des Oxides bzw. Nitrides.....	75
Tabelle 28: zweistufige Ermittlung der idealen Prozesszeit der Bismuttellurid-Strukturierung.....	77
Tabelle 29: Widerstand und Konduktivität der Bismuttellurid-Spacer.....	83

Abkürzungsverzeichnis und Strukturformeln

AC	alternating current
Ar	Argon
Bi_2Te_3	Bismuttellurid
CHF_3	Trifluormethan
CH_4	Methan
Cl_2	Chlor
COP	coefficient of performance
CVD	chemical vapour deposition
DC	direct current
FOM (auch Z)	figure of merit
HF-Säure	Fluorwasserstoff-Säure
HF	high frequency
HMDS	Hexamethyldisilazan
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2O_2	Wasserstoffperoxid
H_2SiF_6	Hexafluoridkieselsäure
LW	low frequency
NaOH	Natriumhydroxid
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	Tetramethylammoniumhydroxid
NH_3	Ammoniak
N_2	Stickstoff
N_2O	Distickstoffmonoxid
OH^-	Hydroxid
O_2	Sauerstoff
PECVD	plasma enhanced chemical vapour deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
SF_6	Schwefelhexafluorid
Si	Silizium
SiCl_4	Siliziumtetrachlorid
SiH_4	Silan
SiO_2	Siliziumdioxid
SiNH	symbolisch für ein Siliziumnitrid mit hohem Wasserstoffgehalt

Si₃N₄

TEG

UV

Siliziumnitrid

thermoelektrischer Generator

Ultraviolett

Liste verwendeter Formelzeichen

A	Querschnittsfläche der Schenkel	m^2
A_{ges}	gesamte Querschnittsfläche der Teststruktur	m^2
COP	Wirkungsgrad des Peltier-Elementes	/
COP_{max}	Maximaler Wirkungsgrad des Peltier-Elementes	/
$E_{\text{FA}}, E_{\text{FB}}, E_{\text{F}}$	Ferminiveaus	eV
I	elektrischer Strom	A
K	thermische Leitfähigkeit des Thermopaars	W/K
L	Schenkellänge	m
$L_1, L_2,$	Leiterlängen der Teststruktur	m
L_{Leiter}	Leiterlänge eines homogenen Leiters	m
P	Leistung	W
$\dot{Q}_{\text{Thomson}}, \dot{Q}_{\text{Peltier}}, \dot{Q}_k, \dot{Q}_h$	Wärmeleistungen	W
R	elektrischer Widerstand des Thermopaars	Ω
R_{Gen}	Generatorwiderstand	Ω
R_{L}	Lastwiderstand	Ω
R_{ges}	Gesamtwiderstand aus zwei parallelen Widerständen R_1 und R_2	Ω
R_{mess}	gemessener Widerstand	Ω
S, S_A, S_B, S_P, S_n	Seebeck-Koeffizienten	V/K
T_1, T_2, T_h, T_k	Temperaturen	K
$U_K, U_{K,\text{ges}}, U_{K,AB}, U_{K,BA}$	Kontaktspannungen	V
$U_{\text{TD},A}, U_{\text{TD},B}$	Thermodiffusionsspannungen	V
U_{Thermo}	Thermospannung	V
W_a, W_b	Austrittsarbeiten	eV
Z	figure of merit	1/K
ZT	dimensionsloser figure of merit	/
ΔT	Temperaturgradient	K
η_{Carnot}	Carnot-Wirkungsgrad	/
η_{max}	Maximaler Wirkungsgrad des TEG	/
η_{TEG}	Wirkungsgrad des TEG	
$\kappa, \kappa_p, \kappa_n$	thermische Leitfähigkeiten	W/mK
Π_A, Π_B	Peltier-Koeffizienten	J/C
ρ, ρ_p, ρ_n	spezifische Widerstände	$\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$

σ	Konduktivität	$\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$
τ	Thomson-Koeffizient	V/K
Φ_A, Φ_B, Φ_C	Potentiale	V

1 Einleitung

Unter dem Aspekt des dauerhaft ansteigenden Energieverbrauchs in Kombination mit dem fortlaufenden Verbrauch konventioneller Ressourcen wächst der Bedarf an alternativen Energierückgewinnungssystemen.¹ Bisweilen werden 90% des globalen Energiebedarfs durch thermische Prozesse mit einem Wirkungsgrad unterhalb 40% abgedeckt, wodurch ein immenser Anteil an zumeist ungenutzter Abwärme entsteht.² Unter dieser Prämisse gewinnen die thermoelektrischen Effekte, speziell der Peltier- und der Seebeck-Effekt, erneut an besondere Bedeutung. Diese bereits im 19. Jahrhundert entdeckten Zusammenhänge beschreiben die Wandlung von thermischer in elektrische Energie und umgekehrt und bilden somit das theoretische Fundament zur Herstellung thermoelektrischer Wandlerysteme.³

Bereits im Jahr 1821 gelang T. J. Seebeck die Entwicklung eines thermoelektrischen Generators mit einem Wirkungsgrad von ungefähr drei Prozent. In dieser Zeit wurde ebenfalls die Funktionalität des thermoelektrischen Kühlers - auch Peltier-Element genannt - bewiesen. Neben einem kurzen Aufschwung zur Mitte des 19. Jahrhunderts, im Zusammenhang mit der allgemeinen Erforschung der Energieumwandlung, verschwand die Thermoelektrizität in den wissenschaftlichen Hintergrund. Obwohl bereits zu Beginn des folgenden Jahrhunderts das ideale thermoelektrische Material als elektrisch gut leitend, thermisch isolierend sowie mit einem hohen Seebeck-Koeffizienten ausgestattet definiert wurde, erlangten die thermoelektrischen Wandler erst durch die Verbindung mit der modernen Halbleitertechnologie erneut an Bedeutung.^{4, 5} Der aus der modifizierten Materialwahl steigende Wirkungsgrad in Kombination mit den allgemeinen Vorzügen der thermoelektrischen Wandler hinsichtlich der Umweltfreundlichkeit und Langzeitstabilität sowie der Wartungsarmut und Kompaktheit überwiegt dabei die Nachteile der hohen Kosten und der im Vergleich zu konventionellen Wärmekraftmaschinen weiterhin geringeren Effizienz.^{3, 5, 6}

Dessen ungeachtet übersteigen thermoelektrische Wandler bisweilen nicht den Status eines vielseitigen Nischenproduktes. So werden Peltier-Elemente dank ihrer hohen Zuverlässigkeit, den geringeren Abmessungen und dem minimalen Gewicht zur Kühlung von Laserdioden verwendet.⁵

¹ Vgl. D. Gruden: *Umweltschutz in der Automobilindustrie - Motor, Kraftstoffe, Recycling*, Wiesbaden, Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, 2008, S. 2.

² Vgl. D. Gruden: *Umweltschutz in der Automobilindustrie - Motor, Kraftstoffe, Recycling*, Wiesbaden, Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, 2008, S. 27f.

³ Vgl. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983, S 1ff.

⁴ Vgl. H. Übensee, M. Reiche, E. Hiller: *Green Energy with Silicon Thermogenerators in VDE Verlag GmbH, Energieautarke Sensorik (Self-Powered Sensors)*, 2014 7th GMM-Workshop - Proceedings of , Magdeburg, 24.-25.02.2014, S.43-46.

⁵ Vgl. E. B. Ramayya and I. Knezevic: *Ultrascaled Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials in Computational Electronics*, 2009, IWCE '09. 13th International Workshop on, Beijing, China, 27.- 29.05.2009, S. 1-4.

⁶ Vgl. X.Wang and Z. M.Wang: *Nanoscale Thermoelectrics*, Switzerland, Springer International Publishing, 2014, S. v.

Auch im Bereich der Lebensmittelkühlung und Klimatechnik gewinnen die Wandler-Systeme an Relevanz.⁷ Die Anwendungsgebiete des thermoelektrischen Generators werden vorwiegend wegen der geringen Leistungsabgabe begrenzt, dennoch finden sich Aufgaben im Bereich der drahtlosen Übertragung und der Medizintechnik, aber auch Alltagsgegenstände, wie Armbanduhren, können thermoelektrisch betrieben werden. Des Weiteren wird der Einsatz von thermoelektrischen Generatoren in der Automobilindustrie geplant: Die Umwandlung der Abgaswärme soll dabei die Effizienz um bis zu 10% steigern.⁸

Der in dieser Arbeit verwendete V-VI Halbleiter Bismuttellurid zeichnet sich dabei im besonderen Maße durch seine hervorragenden thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur aus. Außerdem zeigen aktuelle Forschungen, dass die Skalierung der Wandler-Systeme einen signifikanten Anstieg des Wirkungsgrades zur Folge haben.⁹ Infolgedessen soll das bisher zur Strukturierung verwendete Lift-Off-Verfahren ersetzt werden. Dieses erfüllt wegen des unzureichenden Ätzprofils und der limitierten Reproduzierbarkeit nicht die Qualifikationen zur Nanostrukturierung von Bismuttellurid. In der vorliegenden Thesis wird deshalb die Möglichkeit zur trockenchemischen Nanostrukturierung des Materials analysiert.

Das zweite Kapitel der vorliegenden Arbeit dient neben der Beschreibung der Grundprinzipien der Wärmeübertragung ebenfalls zur Erklärung der drei thermoelektrischen Effekte. Darauf basierend wird der thermoelektrische Wandler mit seinen beiden Spezifikationen sowie den zugehörigen Wirkungsgraden charakterisiert. Das darauf folgende Kapitel behandelt die Grundlagen für die Prozessierung und die notwendigen Anlagen, wobei eine Unterteilung in die drei Disziplinen Lithographie, Strukturierungs- und Depositionsverfahren erfolgt. Das nachstehende vierte Kapitel beschreibt die Entwicklung des Strukturierungs-Verfahrens in sechs Versuchsreihen. An dieser Stelle wird in den ersten drei Prozessreihen ein trockenchemischer Ätzprozess definiert. Im zweiten Abschnitt wird dieser zur Herstellung der so genannten Spacer-Strukturen verwendet. Die Arbeit endet mit der Konduktivitäts-Messung der Spacer und einer abschließenden Zusammenfassung mit einem Ausblick.

⁷ Vgl. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983, S. 3.

⁸ Vgl. G. J. Sneyder: Small Thermoelectric Generators in *The Electrochemical Society Interface*, Volume 17, Issue 3, 2008, S. 54-56.

⁹ Vgl. D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 1-8 f.

2 Grundlagen der Thermoelektrik

In diesem Kapitel werden auf Basis von grundlegenden Erläuterungen zur Wärmeübertragung die drei thermoelektrischen Effekte definiert. Unter diesem Aspekt wird speziell die Unabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von den temperaturabhängigen Kontaktspannungen erläutert. Des Weiteren wird der thermoelektrische Konverter sowie die beiden Anwendungsfälle vorgestellt und die zugehörigen Funktionsprinzipien erklärt. Das Kapitel endet mit der Definition des Wirkungsgrades in Kombination mit dessen Materialabhängigkeit und dem Vorteil bei der Verwendung von nanostrukturierten Materialien bei der Herstellung thermoelektrischer Konverter.

2.1 Wärmeübertragung

Der meist sehr allgemein verwendete Begriff der Wärme findet in der Thermodynamik eine adäquate Definition: Als Wärme wird diejenige Energie deklariert, die eine Systemgrenze aufgrund eines Temperaturgradienten passiert. Gemäß des zweiten Thermodynamischen Hauptsatzes findet der Wärmetransport dabei in Richtung fallender Temperaturen statt. Im Gegensatz zur Thermodynamik definiert die Lehre der Wärmeübertragung, in welcher Form und mit welcher Geschwindigkeit und Intensität die Wärmeübertragung erfolgt. Im Allgemeinen ist zwischen Wärmeleitung sowie konvektiver Wärmeübergang und Wärmestrahlung zu unterscheiden.¹⁰

Die Wärmeleitung basiert auf der Interaktion zwischen ortsfesten Atomen und Molekülen unterschiedlicher Temperaturen. Die verschiedenen Energieniveaus in Form variierender Schwingungsstärken werden durch Stöße benachbarter Teilchen ausgeglichen und wird im Allgemeinen als Wärmeleitung bezeichnet. Zur Beschreibung von Gitterschwingungen wird der Begriff der Phononen eingeführt: Diese Teilchen sind als die Quanten der Gitterschwingungen innerhalb eines Kristalls definiert. In leitenden Materialien wird der Effekt der Wärmeleitung zusätzlich durch freie Elektronen unterstützt, welche ebenfalls als Stoßpartner fungieren und somit Wärme transportieren.^{11, 12}

Die Konvektion hingegen beschreibt die Wärmeübertragung, die mit einem direkten Stofftransport einhergeht und von besonderer Bedeutung bei der Erwärmung von Gasen und Flüssigkeiten ist. Wird beispielsweise ein fluides Medium lokal erwärmt, so verringert sich an dieser Stelle seine Dichte, was mit einem Aufsteigen des Gases bzw. der Flüssigkeit korreliert. Die Wärmestrahlung, als dritte Form der Wärmeübertragung, liegt der Tatsache zu Grunde, dass sämtliche Körper sowohl elektromagnetische Strahlung absorbieren als auch emittieren. Herrscht ein thermisches Gleichgewicht zwischen einem Objekt und seiner Umgebung, so findet die Emission und Absorption in identischer Intensität statt. Strahlt ein Körper hingegen Wärme in einem größeren Maße ab, als er durch die Absorption aufnehmen kann, so kommt es folglich zu einer Senkung seiner Temperatur.¹¹

¹⁰ Vgl. H. D. Baehr und K. Stephan: *Wärme- und Stoffübertragung*, 8. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013, S. 1.

¹¹ Vgl. P. A. Tipler und G. Mosca, J. Wagner (Hrsg.): *Dietrich: Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 7. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2015, S. 632-638.

¹² Vgl. R. Gross und A. Marx: *Festkörperphysik*, 2. Auflage, Berlin Boston, Walter de Gruyter GmbH, 2014, S. 201.

2.2 Kontaktpotential

Wird ein Kontakt zwischen zwei unterschiedlichen Materialien mit verschiedenen Austrittsarbeiten ($W_A > W_B$) und Fermi-niveaus ($E_{FA} < E_{FB}$) hergestellt (s. Abbildung 1), so entsteht ein Elektronenfluss vom Material mit der kleineren Austrittsarbeit zu dem Stoff mit der größeren Austrittsarbeit. Die daraus resultierende Raumladungszone, verbunden mit dem entstehenden gegenläufigen Driftstrom, führt zu einem Gleichgewichtszustand, in dem kein Elektronenfluss herrscht und sich die Fermi-niveaus angeglichen haben. Durch den Ausgleichsvorgang verschieben sich somit die Potentiale Φ_A und Φ_B der beiden Materialien A und B: Der Stoff mit dem ursprünglich höherem Fermi-niveau lädt sich positiv auf wohingegen sich das andere Material negativ auflädt. Das so generierte Potentialgefälle wird als Kontaktspannung U_K bezeichnet.^{13, 14}

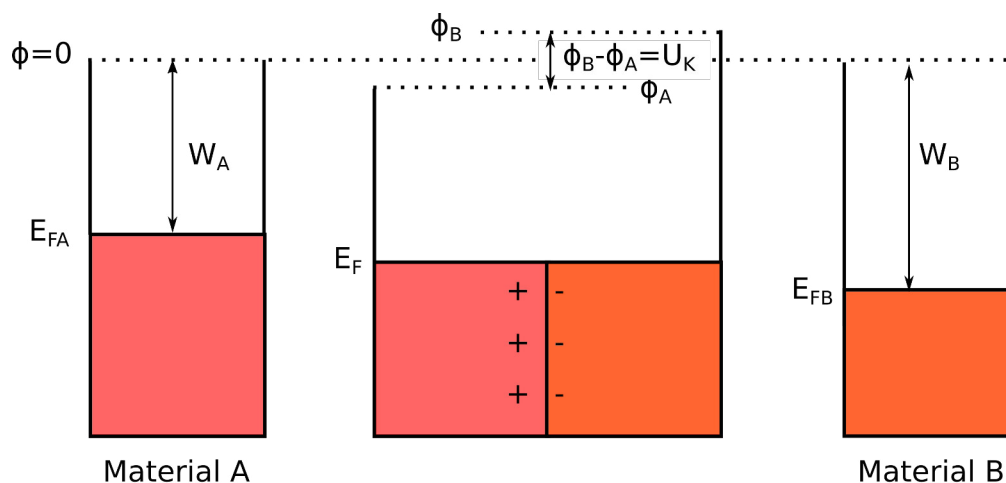


Abbildung 1: Kontaktspannung an zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit

Das Abgreifen der Kontaktspannung ist dabei in einem simplen Stromkreis (s. Abbildung 2 a) nicht realisierbar, da es infolge der Zuleitungen (Material C mit dem Potential Φ_C) zu weiteren Kontaktspannungen kommt, die sich, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$U_{K, ges} = [\Phi_C - \Phi_A] + [\Phi_A - \Phi_B] + [\Phi_B - \Phi_C] = 0 \quad , \quad (2-1)$$

im geschlossenen Stromkreis zu Null addieren.¹⁴

¹³ Vgl. P. A. Tipler und G. Mosca, J. Wagner (Hrsg.): *Dietrich: Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 7. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2015, S. 1294.

¹⁴ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 74 ff.

Wird zusätzlich der Berührungspunkt der beiden Materialien A und B erwärmt, so ist es notwendig die temperaturabhängigen Kontaktspannungen zu betrachten (s. Abbildung 2 b). Jedoch zeigt ein weiterer Maschenumlauf, dass sich auch in dieser Modifikation des Stromkreises die Kontaktspannungen aufheben:

$$U_{K,ges} = [\phi_C(T_1) - \phi_A(T_1)] + [\phi_A(T_1) - \phi_A(T_2)] + [\phi_A(T_2) - \phi_B(T_2)] + [\phi_B(T_2) - \phi_B(T_1)] + [\phi_B(T_1) - \phi_C(T_1)] = 0 \quad .^{15} \quad (2-2)$$

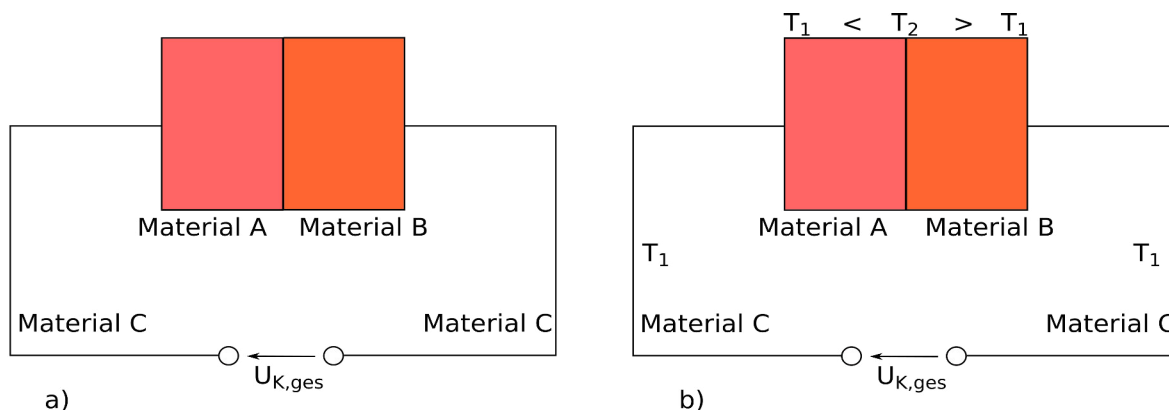


Abbildung 2: Kontaktspannungen in einem geschlossenen Stromkreis a) mit und b) ohne beheizter Kontaktstelle

2.3 Seebeck-Effekt

Der Seebeck-Effekt beschreibt die abgreifbare Spannung eines offenen Stromkreises aus unterschiedlich leitenden Materialien mit verschieden temperierten Kontaktstellen. Die sogenannte Thermospannung hat ihre Ursache, wie oben erläutert, keinesfalls in der Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannungen, sondern in den im Folgenden beschriebenen Thermodiffusionsströmen. Diese werden durch die Gegebenheit hervorgerufen, dass sich Ladungsträger auf der erwärmten Seite mit einer höheren mittleren Geschwindigkeit bewegen als auf der kalten Seite. Die daraus resultierende Vorzugsrichtung der Ladungsträgerbewegung verursacht eine Ladungstrennung, sodass an der kühleren Seite Elektronenüberschuss und an der wärmeren Elektronenmangel herrscht. Die folglich entstehende Spannung wird als Thermodiffusionsspannung U_{TD} bezeichnet und steigt bis zu einem Maß an, dass sie den Thermodiffusionsstrom ausgleicht und sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, bei dem die Ladungsträger keine Vorzugsbewegungsrichtung besitzen.^{15, 16}

¹⁵ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 74 ff.

¹⁶ Vgl. R. Pelster, R. Pieper, I. Hüttl: Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt! in *PhyDid*, Nummer 4, Band 1, 2005, S.10-22.

Ein Maschenumlauf der in Abbildung 4 gezeigten Schaltung verdeutlicht, dass sich die schließlich herrschende Thermospannung U_{Thermo} ausschließlich mithilfe der sogenannten Seebeck-Koeffizienten der Materialien S_A und S_B sowie dem anliegenden Temperaturgradienten wie folgt definieren lässt:

$$U_{TD,A} = -S_A(T_2 - T_1) + (\phi_A(T_2) - \phi_A(T_1)) \quad , \quad (2-3)$$

$$U_{K,AB} = -(\phi_B(T_1) - \phi_A(T_1)) \quad , \quad (2-4)$$

$$U_{TD,B} = +S_B(T_2 - T_1) - (\phi_B(T_2) - \phi_B(T_1)) \quad , \quad (2-5)$$

$$U_{K,BA} = -(\phi_A(T_2) - \phi_B(T_2)) \quad , \quad (2-6)$$

$$U_{\text{Thermo}} = (S_B - S_A)(T_2 - T_1) \quad (2-7)$$

. Der Seebeck-Koeffizient weist neben der Material- und Temperaturabhängigkeit bei Halbleitern eine Relation zur Dotierstoffkonzentration auf und besitzt die Einheit Volt pro Kelvin.^{17,18} Neben der oben beschriebenen diffusionsabhängigen Komponente des Seebeck-Koeffizienten existiert ein weiterer Anteil, der durch Interaktion der Elektronen mit den Phononen, der sogenannte *phonon drag*, innerhalb des Materials entsteht. Die sich entgegen des Temperaturgradienten bewegendes Phononen wechselwirken dabei mit den Ladungsträgern und verursachen ebenfalls eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration am kalten Ende des Materials.^{19,20}

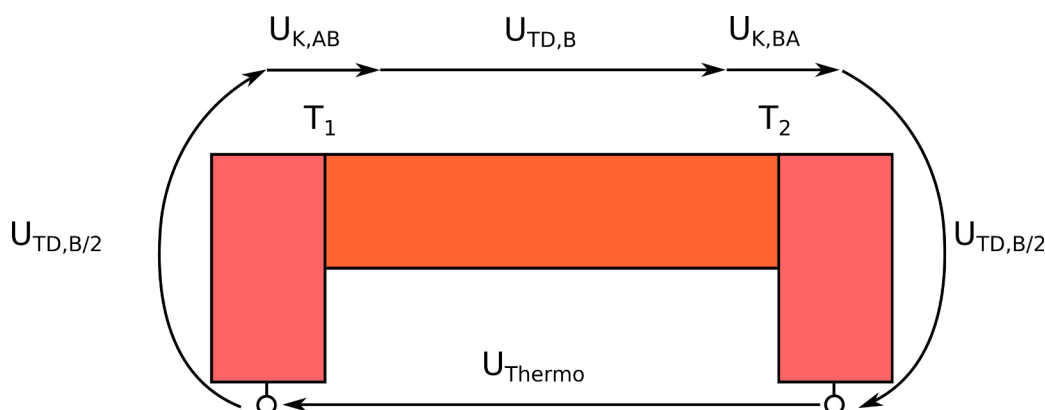


Abbildung 3: Thermoelement mit Maschenumlauf

¹⁷ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 75.

¹⁸ Vgl. R. Pelster, R. Pieper, I. Hüttl: Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt! in *PhyDid*, Nummer 4, Band 1, 2005, S.10-22.

¹⁹ Vgl. F. Salleh, T. Oda, Y. Suzuki, Y. Kamakura, and H. Ikeda: Phonon drag effect on Seebeck coefficient of ultrathin P-doped Si-on-insulator layers in *Applied Physics Letters*, Volume 105, 09.09.2014

²⁰ Vgl. H. Ebert: *Physikalisches Taschenbuch*, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1978, S. 557.

2.4 Peltier-Effekt

Wird ein Stromfluss unter Verwendung einer externen Stromquelle durch einen geschlossenen Stromkreis aus zwei verschiedenen Materialien geführt, so erwärmt sich eine Kontaktstelle während sich die andere abkühlt (s. Abbildung 9). Besitzt der eingeprägte Strom die selbe Richtung wie der Thermostrom beim Seebeck-Effekt, so erwärmt sich diejenige Kontaktstelle, welche beim Seebeck-Effekt die kältere ist. Folglich kommt es bei einer Kommutierung der Stromquelle zu einem Wechsel der Temperaturveränderungen an beiden Kontaktstellen. In anderen Worten wirkt der infolge des Peltier-Effektes entstehende Thermostrom dem eingepprägten Strom entgegen. Damit repräsentiert der Peltier-Effekt die Umkehrung des Seebeck-Effektes und beschreibt die an einer Kontaktstelle erzeugte Wärmeleistung gemäß

$$\dot{Q}_{\text{Peltier}} = (\Pi_A - \Pi_B) I \quad .^{21-23} \quad (2-8)$$

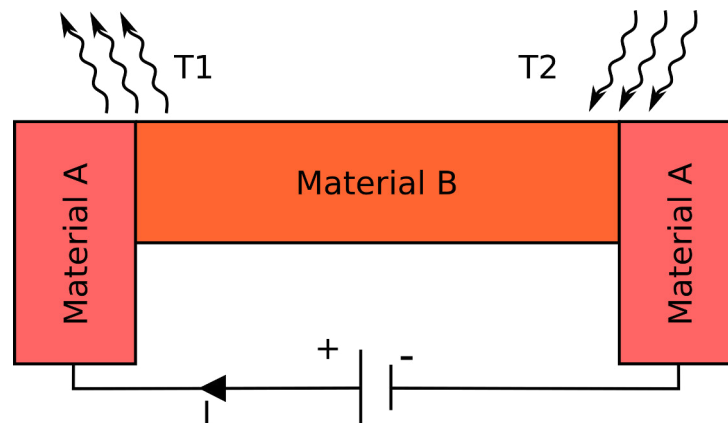


Abbildung 4: Peltier-Effekt

Neben einer direkten Proportionalität zum eingepprägten Strom I , hängt die Wärmeleistung \dot{Q}_{Peltier} ausschließlich von den materialabhängigen Peltier-Koeffizienten Π_A und Π_B ab. Peltier-Koeffizienten werden in der Regel in der Einheit Joule je Coulomb angegeben. Im speziellen gilt: Erwärmt sich der Kontaktpunkt bei dem der Strom von Material A in Material B übergeht, so ist Π_A größer als Π_B . Eine positive Wärmeleistung beschreibt dabei einen Temperaturanstieg, wohingegen eine negative Wärmeleistung das Abkühlen der Kontaktstelle schildert.²¹⁻²³

²¹ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 77.

²² Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 562.

²³ Vgl. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983, S. 163.

2.5 Thomson-Effekt

Der dritte und letzte thermoelektrische Effekt beschreibt die variierende Wärmeleitung eines Strom durchflossenen Materials bei einem simultan anliegenden Temperaturgradienten. Die sogenannte Thomson-Wärme ist dabei nicht mit der aufgrund der Leitungsresistivität entstehenden Verlustwärme (Joulesche Wärme) zu verwechseln, sondern findet seine Ursache ähnlich zum Peltier-Effekt in der Inhomogenität des Materials: Beim Peltier-Effekt liegt die Ursache, wie oben erläutert, in der chemischen Inhomogenität an den Kontaktstellen, wohingegen der Thomson-Effekt durch die thermische Inhomogenität innerhalb eines Leiters erklärt werden kann. Im Allgemeinen besitzt die Thomson-Wärme $\dot{Q}_{Thomson}$ eine lineare Proportionalität zum fließenden Strom I und zum anliegenden Temperaturgradienten ΔT . Die Materialabhängigkeit geht aus den sogenannten Thomson-Koeffizienten τ hervor. In Abhängigkeit vom Material entsteht bei einem von der warmen zur kalten Seite fließendem Strom eine Wärmeentwicklung ($\tau < 0$) oder Wärmeabsorption ($\tau > 0$). Dieser Dualismus führt zur Definition des positiven und negativen Thomson-Effektes. Formell wird die Thomson-Wärme wie folgt beschrieben:

$$\dot{Q}_{Thomson} = \tau_A I \Delta T \quad .^{24-26} \quad (2-9)$$

Des Weiteren besteht über die sogenannten Thomson- oder Kelvin-Relationen ein Zusammenhang zwischen den drei thermoelektrischen Effekten:

$$\Pi_A = S_A T \quad (2-10)$$

$$\tau_A = T dS_A / dT \quad . \quad (2-11)$$

Der Peltier-Koeffizient ist dabei proportional mit dem Seebeck-Koeffizienten über die Temperatur verbunden. Der Thomson-Koeffizient ergibt sich aus dem Produkt aus Temperatur und dem Differential des Seebeck-Koeffizienten nach der Temperatur.^{25, 26}

2.6 Thermoelektrische Konverter

Thermopaare stellen das Grundelement der thermoelektrischen Konverter dar und basieren üblicherweise auf Halbleitern. Mithilfe unterschiedlicher Dotierungen entstehen ein n- und p-dotierter Schenkel, welche über einen elektrischen Leiter miteinander verbunden werden. Bevor auf die Spezialfälle des thermoelektrischen Generators bzw. Kühlers eingegangen wird, soll an dieser Stelle das in Abbildung 5 a) gezeigte einfache Thermopaar charakterisiert werden.²⁷

²⁴ Vgl. H. Gobrecht: *Lehrbuch der Experimentalphysik – Band II Elektrizität und Magnetismus*, 6 Auflage, Berlin New York, Walter De Gruyter, 1971, S. 163.

²⁵ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 201, S. 78 f.

²⁶ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 562.

²⁷ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 104 ff.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und weiterhin ausreichenden Genauigkeit werden im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter sowie die elektrischen und thermischen Kontaktwiderstände vernachlässigt. Wird überdies angenommen, dass die beiden Schenkel auf dem selben Material basieren und den selben Dimensionierungen unterliegen, so lassen sich die zugehörigen Parameter des gesamten Thermopaars wie folgt zusammenfassen:

$$S = \bar{S}_p - \bar{S}_n \quad (2-12)$$

$$\rho = \bar{\rho}_p + \bar{\rho}_n \quad (2-13)$$

$$\kappa = \bar{\kappa}_p - \bar{\kappa}_n \quad (2-14)$$

Das Makron beschreibt sowohl bei den Seebeck-Koeffizienten S (S_p , S_n) als auch bei den spezifischen Widerständen ρ (ρ_p , ρ_n) und den thermischen Wärmeleitfähigkeiten κ (κ_p , κ_n), dass der Mittelwert der Größen zwischen der heißen und kalten Seite des Thermopaars verwendet wird.²⁸

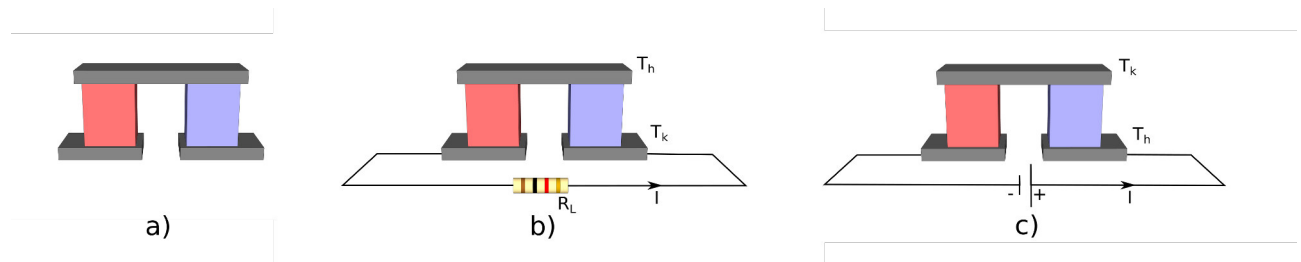


Abbildung 5: a) Thermopaar b) thermoelektrischer Generator c) Peltier-Element

Mithilfe dieser Vereinfachungen und den geometrischen Angaben in Form der Schenkellänge L und der zugehörigen Querschnittsfläche A lässt sich die thermische Leitfähigkeit K des gesamten Thermopaars sowie dessen elektrischer Widerstand R zu

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad \text{und} \quad (2-15)$$

$$K = \frac{\kappa A}{L} \quad (2-16)$$

bestimmen.²⁸

Im Folgenden wird der Fall des thermoelektrischen Generators, auch Thermogenerator (TEG) genannt, betrachtet, indem die Übergänge des Thermopaars unterschiedlich temperiert (heiße Seite T_h und kalte Seite T_k) und die Schenkel über einen Lastwiderstand R_L verbunden werden. In dem so entstehenden Stromkreis wird infolge des Seebeck-Effektes eine Spannung generiert, welche einen Stromfluss anregt (s. Abbildung 5 b).^{28, 29}

²⁸ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 104 ff.

²⁹ Vgl. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983, S. 9.

Formell lässt sich der fließende Strom mithilfe des Ohmschen Gesetzes in Kombination mit der Gleichung der Thermospannung und der Summe aus Last R_L - und Generatorwiderstand R_{Gen} zu

$$I = \frac{S(T_h - T_k)}{R_{Gen} + R_L} \quad (2-17)$$

berechnen.^{30, 31} Die an der Last nutzbare Leistung P wird für den Fall der Leistungsanpassung ($R_{Gen} = R_L$) maximal und wird wie folgt berechnet:

$$P = U_{Thermo} \cdot I = I^2 \cdot R_L = \frac{(S(T_h - T_k))^2}{2R_L} \quad (2-18)$$

Schließlich lässt sich die Effizienz η_{TEG} des Thermogenerators (TEG) als Quotient aus der Leistung an der Last und der an der heißen Seite des Thermogenerators aufgenommenen Wärmeleistung zu

$$\eta_{TEG} = \frac{I^2 \cdot R_L}{S I T_h - 0,5 I^2 R_{Gen} + K(T_h - T_k)} \quad (2-19)$$

definieren. Der Divisor setzt sich dabei aus der Summe der Wärmeleitung und der wegen des Seebeckeffektes entstehenden Wärme abzüglich der halben Jouleschen Wärme zusammen.^{30, 31}

Wird hingegen ein elektrischer Strom gemäß Abbildung 5 c) durch ein Thermopaar geführt, so entsteht ein thermoelektrischer Kühler. Dieser auch als Peltier-Element bezeichnete Konverter dient der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärmeenergie. Um die Funktionalität des thermoelektrischen Kühlers beschreiben zu können, ist es notwendig die an der kalten Seite absorbierte Wärmeleistung \dot{Q}_k zu definieren: Hierzu wird die Differenz der Peltier-Wärme und der Summe aus halber Joulescher Wärme und der Wärmeleitung gebildet:

$$\dot{Q}_k = S T_k I - (0,5 I^2 R + K(T_h - T_k)) \quad (2-20)$$

Analog hierzu lässt sich die an der heißen Seite abgestrahlte Wärmeleistung \dot{Q}_h zu

$$\dot{Q}_h = S T_h I + 0,5 I^2 R - K(T_h - T_k) \quad (2-21)$$

definieren. Unter Beachtung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, ergibt sich für die in das System einzubringende elektrische Leistung P der folgende Zusammenhang:

$$P = \dot{Q}_h - \dot{Q}_k = S I (T_h - T_k) + I^2 R \quad (2-22)$$

Der erste Summand entsteht durch die Thermospannung und der zweite beschreibt die ohmschen Verluste.^{32, 33}

³⁰ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 107-111.

³¹ Vgl. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983, S. 9 f.

³² Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 77 f.

³³ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 126 ff.

Ähnlich zum Thermogenerator lässt sich schließlich für das Peltier-Element eine Gütezahl COP (*coefficient of performance*) gemäß

$$COP = \frac{\dot{Q}_k}{P} = \frac{S T_k I - 0,5 I^2 R - K (T_h - T_k)}{S I (T_h - T_k) + I^2 R} \quad (2-23)$$

einführen.^{34, 35}

Für beide Arten des thermoelektrischen Konverters ist die Wahl des verwendeten Materials von immenser Relevanz und wird üblicherweise mit dem sogenannten *figure of merit* Z (auch FOM) bewertet. Diese Kenngröße besitzt die Einheit $1/K$ und wird mithilfe des Seebeck-Koeffizienten S sowie der thermischen Leitfähigkeit κ und Konduktivität σ wie folgt definiert:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad .^{36} \quad (2-24)$$

Dementsprechend verfügt das optimale thermoelektrische Material über einen hohen Seebeck-Koeffizienten zur Erzeugung einer hohen Thermospannung, einer großen Konduktivität zur Reduzierung der elektrischen Verlustleistung sowie einer geringen thermischen Leitfähigkeit zur Aufrechterhaltung des Temperaturgradienten.^{37, 38} Jeder der drei Parameter besitzt dabei eine Abhängigkeit zur Ladungsträgerkonzentration: Die elektrische Leitfähigkeit steigt genau wie die elektrische Komponente der thermischen Leitfähigkeit mit steigender Anzahl an freien Ladungsträgern, wohingegen der Seebeck-Koeffizient sowie die thermische Leitfähigkeit infolge von Gitterschwingungen mit einer sinkenden Ladungsträgerkonzentration wachsen. Der Dividend der Gleichung (2-24) - auch als Power-Faktor bezeichnet - nimmt dabei ein Maximum bei einer Ladungsträgerkonzentration von 10^{25} cm^{-3} an. Schließlich ist die Dominanz der Halbleiter in der Thermoelektrik damit zu begründen, dass dessen Ladungsträgerdichte im Bereich des Maximums für den gesamten *figure of merit* liegt. Da der *figure of merit* Z eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, wird er meist mit der Temperatur multipliziert, um so die dimensionslose Kenngröße ZT zu definieren.^{39, 40}

³⁴ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 77 f.

³⁵ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 126 ff.

³⁶ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 104.

³⁷ Vgl. H. Übensee, M. Reiche, E. Hiller: *Green Energy with Silicon Thermogenerators in VDE Verlag GmbH, Energieautarke Sensorik (Self-Powered Sensors)*, 2014 7th GMM-Workshop - Proceedings of, Magdeburg, 24.-25.02.2014, S.43-46.

³⁸ Vgl. E. B. Ramayya and I. Knezevic: *Ultrascaled Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials in Computational Electronics*, 2009, IWCE '09. 13th International Workshop on, Beijing, China, 27.-29.05.2009, S. 1-4.

³⁹ Vgl. D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 1-7 ff.

⁴⁰ Vgl. H. J. Goldsmid: *Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation in Materials*, Volume 7, Issue 4, Feb. 2014, S. 2577-2592.

Unter Verwendung dieser Kenngröße lässt sich der Begriff der thermoelektrischen Materialien definieren, sowie eine Einteilung in drei Bereiche vornehmen: Ein Material wird als thermoelektrisch bezeichnet, sobald der Parameter ZT den Wert 0,5 überschreitet. Des Weiteren wird anhand des Einsatzgebietes zwischen Niedrig-, Mittel- und Hochtemperaturmaterialien unterschieden, welche in dem jeweiligen Bereich einen besonders hohen FOM besitzen. Bei geringen Temperaturen bis ungefähr 177°C dominieren Verbindungen aus Bismut und Tellur, Antimon oder Selen. Im Temperaturbereich bis ungefähr 577°C werden vorwiegend Bleitelluride verwendet, wohingegen im Hochtemperaturbereich ab 577°C zumeist Silizium-Germaniumverbindungen eingesetzt werden. Abbildung 6 zeigt zusammenfassend die Abhängigkeit des *figure of merit* von der Temperatur. Hierbei ist besonders hervorzuheben, dass der FOM für beide Konvertertypen gilt. Dies wiederum bedeutet das optimale Material für einen Generator bei Raumtemperatur ist gleichzeitig der ideale Werkstoff für einen Kühler im selben Temperaturbereich. ^{41, 42}

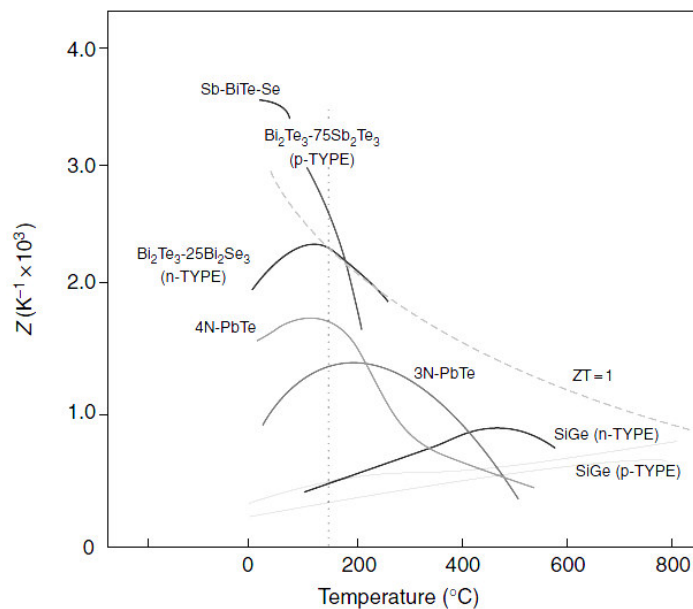


Abbildung 6: temperaturabhängige Gütezahl Z ⁴³

Eine weitere Steigerung des FOM wird durch die Nanostrukturierung der Materialien erreicht, die Ursache dafür ist in der Fachliteratur jedoch noch nicht vollständig geklärt. Nanostrukturierung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass ein oder zwei Dimensionen der Struktur deutlich kleiner sind als die freie Weglänge der Phononen, gleichzeitig aber größer als die der Elektronen und Löcher. ^{42, 44}

⁴¹ Vgl. D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 1-7 ff.

⁴² Vgl. H. J. Goldsmid: *Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation in Materials*, Volume 7, Issue 4, Feb. 2014, S. 2577-2592.

⁴³ Vgl. D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 1-9

⁴⁴ Vgl. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath: *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials in nature*, Volume 451, 10.01.2008, S. 168-171.

Eine mögliche Erklärung für die Erhöhung des FOM bei der Verwendung von Nanodrähten liefert die Zunahme der Phononen-Streueffekte und der damit verbundenen Minderung der thermischen Leitfähigkeit aufgrund von Gitterschwingungen in Kombination mit einer geringeren Minderung der Ladungsträgerbeweglichkeit und somit der gesamten elektrischen Leitfähigkeit (s. Gleichung 2-24).⁴⁵⁻⁴⁸ Ein ähnlicher Effekt ist bei der Verwendung von Mischkristallen zu beobachten, was ebenfalls eine Verwendung von V-VI-Halbleitern wie Bismuttellurid anstelle von Einkristallen wie Silizium begründet.⁴⁹ Eine alternative Erläuterung für die Erhöhung des FOM ist der Anstieg des Seebeck-Effektes durch ein vermehrtes Auftreten des *phonon drag* bei kleinsten Strukturen.⁴⁸

Des Weiteren lässt sich unter Verwendung des dimensionslosen *figure of merit* ZT der maximale Wirkungsgrad des Thermogenerators bezüglich der Energieumwandlung gemäß

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_k}{T_k} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}} \quad (2-25)$$

bestimmen, wobei \bar{T} als der arithmetische Mittelwert zwischen heißer T_h und kalter Temperatur T_k definiert ist. Überdies beschreibt der erste Faktor der Gleichung den maximal erreichbaren Carnot-Wirkungsgrad η_{Carnot} . Unter der Annahme, dass das perfekte thermoelektrische Material existiert ($Z \rightarrow \infty$), würde η_{max} den idealen Wert von η_{Carnot} annehmen.^{50, 51}

Gleichermaßen wird die maximale Gütezahl COP_{max} für das Peltier-Element unter Verwendung der Gleichung

$$COP_{max} = \frac{T_k}{T_h - T_k} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - \frac{T_h}{T_k}}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad (2-26)$$

bestimmt.⁵⁰

⁴⁵ Vgl. D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 1-9.

⁴⁶ Vgl. H. J. Goldsmid: *Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation in Materials*, Volume 7, Issue 4, Feb. 2014, S. 2577-2592.

⁴⁷ Vgl. E. B. Ramayya and I. Knezevic: *UltraScaled Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials in Computational Electronics*, 2009, IWCE '09. 13th International Workshop on, Beijing, China, 27.- 29.05.2009, S. 1-4.

⁴⁸ Vgl. A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath: *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials in nature*, Volume 451, 10.01.2008, S. 168-171.

⁴⁹ Vgl. H. Übensee, M. Reiche, E. Hiller: *Green Energy with Silicon Thermogenerators in VDE Verlag GmbH, Energieautarke Sensorik (Self-Powered Sensors)*, 2014 7th GMM-Workshop - Proceedings of, Magdeburg, 24.- 25.02.2014, S.43-46.

⁵⁰ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 110- 135.

⁵¹ Vgl. G. J. Sneyder: *Small Thermoelectric Generators in The Electrochemical Society Interface*, Volume 17, Issue 3, 2008, S. 54-56.

Abschließend ist hervorzuheben, dass die Wahl von Bismuttellurid zur Herstellung von thermoelektrischen Wandlern durch mehrere Gründe motiviert wird. Neben der Ursache das Bismut-Tellurverbindungen im Bereich der Raumtemperatur hervorragende *figure of merit* Werte ermöglichen, bietet es als nanostrukturierbarer V-VI-Halbleiter, wie im vorherigen Kapitel erläutert, alle Voraussetzungen für die Realisierung effizienter Thermogeneratoren und Peltier-Elemente.⁵²

⁵² Vgl. D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations* in *Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 1-8.

3 Grundlagen der Prozessierung

Bevor im nächsten Kapitel die Prozessierung der in dieser Arbeit durchgeführten Strukturen beschrieben wird, sollen im folgenden Abschnitt die grundlegende Funktionalität der verwendeten Prozesse sowie die benötigten Anlagen erläutert werden. Hierzu wird speziell zwischen den Bereichen der Lithographie, der Depositions- sowie der Strukturierungsverfahren unterschieden.

3.1 Lithographie

Die in der konventionellen Planartechnologie abgeschiedenen Schichten erfordern eine partielle Strukturierung. Dafür werden über einen Lithographieprozess zuerst Lackmaskierungen erzeugt, welche anschließend unter Verwendung spezieller Ätzprozesse in die darunterliegenden Ebenen übertragen werden. Der Ablauf der Fotolithographie lässt sich dabei in sieben Schritte unterteilen:

1. Ausheizen zur Dehydration,
2. Haftvermittlung durch aufbringen von HMDS (Hexamethyldisilazan),
3. Aufschleudern des Fotolacks,
4. Ausheizen des Resists zur Lösungsmittelaustreibung,
5. Belichtung des Fotolacks,
6. Entwicklung des Resists,
7. Ausheizen zur Aushärtung des Fotolacks.^{53, 54}

Zu Beginn der Fotolithographie wird eine ideale Lackhaftung angestrebt. Hierfür wird im ersten Schritt das zu belackende Substrat ausgeheizt, um so die haftungsmindernden Wasser- oder OH-Moleküle aus der Oberfläche abzdampfen. Dazu werden die Proben bei mindestens 120°C entweder auf einer Heizplatte oder in einem Ofen ausgeheizt. Zur weiteren Steigerung der Lackhaftung wird eine Oberflächenbenetzung mit einem Haftvermittler durchgeführt. In der Regel werden einige Atomlagen von HMDS aus der Gasphase auf die noch erwärmten Proben abgeschieden, alternativ ist eine Schleuderbeschichtung möglich.^{53, 54} Das Auftragen des lichtempfindlichen Resists erfolgt ebenfalls unter Verwendung einer Schleuder. Die Probe wird dabei zentrisch auf einem Drehteller platziert und mittels einer Vakuumsaugung an der Rückseite fixiert. Mithilfe einer Lackspritze wird eine definierte Dosis mittig auf die Probe appliziert. Durch die Rotation von einigen Tausend Umdrehungen pro Minute und der daraus resultierenden Zentrifugalkraft wird eine ebene homogene Lackschicht erzeugt. Die Lackschichtdicke ist dabei abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des Chucks sowie der lackabhängigen Viskosität.⁵³⁻⁵⁵

⁵³ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 33 ff.

⁵⁴ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 115-121.

⁵⁵ Vgl. R. A. Haefler: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie - Teil I Beschichtung von Oberflächen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987, S. 269.

Im Wesentlichen ist zwischen zwei Arten von Fotoresists zu unterscheiden. Bei Positiv-Fotolacken löst sich der belichtete Teil bei der Entwicklung, wobei bei negativen Fotolacken der unbelichtete Teil abgelöst wird (s. Abbildung 7). Trotz einer geringeren mechanischen und thermischen Belastbarkeit haben sich Positivlacke gegenüber den Negativlacken wegen eines besseren Kontrastes und einer geringeren Quellneigung in der Mikroelektronik durchgesetzt. Infolgedessen wird im Anschluss der Aufbau und die Funktionsweise von Positivlacken beschrieben. Der übliche in der Serienfertigung verwendete Positivresist besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: Neben 20% Matrixmaterial setzt sich der Fotolack zu 70% aus Lösungsmitteln und zu 10% aus einem photoaktiven Sensitizer zusammen. Das Matrixmaterial stammt meist aus der Gruppe der Phenolharze, präziser handelt es sich um einen hydrophilen Novolak-Harz, und ist sowohl für die Schichtbildung als auch für die thermischen Eigenschaften des Resists verantwortlich. Als Lösungsmittel kann u.a. Äthylenglykoläthylätheracetat dienen. Die Festlegung des empfindlichen Wellenlängenbereichs des Fotolacks wird durch den Sensitizer, meist aus hydrophoben Diazonaphthochinonen definiert.⁵⁶⁻⁵⁸

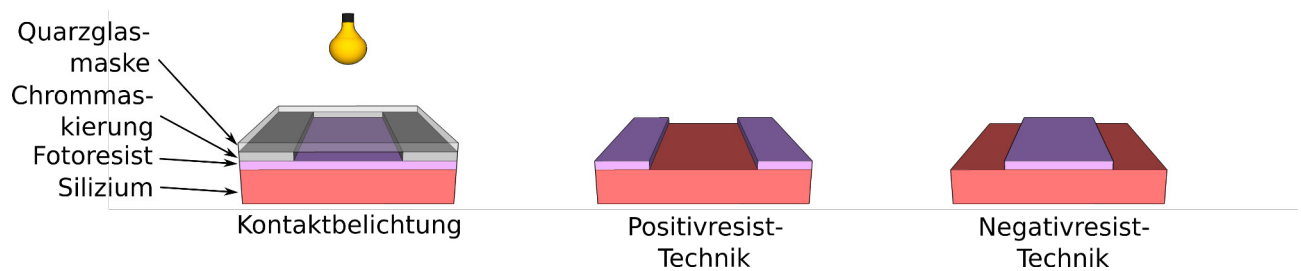


Abbildung 7: Positiv- und Negativ-Fototechnik

Obwohl sich ein Teil der Lösungsmittel durch die oben beschriebene Schleuderbeschichtung verflüchtigt, ist der Lack weiterhin sehr empfindlich und weich. Um eine gewisse Schichtstabilität zu gewährleisten folgt ein weiterer Ausheizprozessschritt, der sogenannte Prebake. Beim Prebake wird das restliche Lösungsmittel bei ca. 110°C für 15 bis 20 Minuten im Ofen oder für ca. 60 Sekunden auf einer Heizplatte ausgetrieben.^{56, 57}

Der bisher gegen den Entwickler unempfindliche Resist wird durch eine photochemische Reaktion bei der UV-Belichtung partiell löslich. Dies ist mithilfe der Umwandlung des Diazonaphthochinons zu Indencarbonsäure unter der Bildung von Stickstoff sowie Einlagerung von Wasser aus der Umgebungsluft zu erklären. Die Belichtung kann dabei neben der optischen Lithographie, mittels Kontakt-, Abstands- oder Projektionsbelichtung auch durch die Elektronenstrahlolithographie durchgeführt werden. Auf die Elektronenstrahlolithographie wird genauer am Ende dieses Kapitels eingegangen.^{56, 57}

⁵⁶ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 118 ff.

⁵⁷ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 33-39.

⁵⁸ Vgl. W. M. Moreau: *Semiconductor Lithography : Principles, Practices, and Materials*, New York, Plenum Press, 1988, S. 13.

Alle Verfahren der optischen Lithographie erfordern eine Strukturvorlage in Form einer Quarzplatte mit einer partiellen lichtabsorbierenden Unterseitenbeschichtung aus Chrom oder Eisenoxid. Unter Verwendung dieser Maske ist es durch die UV-Belichtung möglich, die gewünschte Struktur in den darunterliegenden Fotolack zu übertragen. Je nach Lithographieverfahren ist dabei eine reduzierende oder maßstabsgetreue Abbildung der Maske realisierbar.^{59, 60}

Die Kontaktbelichtung charakterisiert sich durch den direkten Kontakt zwischen Maske und Fotolack, was folglich zu einer maßstabsgetreuen Abbildung der Struktur führt. Dem positiven Aspekt einer hohen Auflösung, die nur durch Beugung an den Maskenkanten gemindert wird, stehen die Beschädigung des Resists sowie die Verschmutzung der Maske in Folge des direkten Kontakts gegenüber. Durch diese verfahrensspezifischen Nachteile findet die Kontaktbelichtung in der Serienfertigung nahezu keine Anwendung.^{59, 60}

Um den direkten Kontakt und die damit zusammenhängenden Defizite zu vermeiden wird bei der Abstandbelichtung eine Distanz von einigen zehn Mikrometern zwischen Maske und Resist nicht unterschritten. Die folglich entstehende Verstärkung der auflösungsvermindernden Beugungseffekte begrenzt die Verwendung der Abstandbelichtung auf größere Strukturabmessungen, wie sie in der Mikromechanik vorkommen. Da die direkte Projektion der Strukturvorlage in den Fotolack übertragen wird handelt es sich bei der Abstandbelichtung ebenfalls um ein maßstabsgetreues Verfahren.^{59, 60}

Bei der Projektionsbelichtung wird die Struktur der Maske über ein Linsensystem in den Fotolack übertragen. Der so gewährte Abstand zwischen Strukturvorlage und Resist verhindert die oben beschriebenen Beschädigungen, hat aber infolge der thermischen Entkopplung und den damit verbundenen variablen Ausdehnungen Abbildungsfehler zur Folge. Des Weiteren entsteht durch die Prozessierung der Proben ein zusätzlicher Scheibenverzug, sodass die Justiergenauigkeit zu den bereits vorhandenen Strukturen reduziert wird. Um diesem Prozess entgegenzuwirken, findet die Projektionsbelichtung üblicherweise in einer inkrementellen Positionierung und anschließender Abbildung, dem so genannten Step-Repeat-Verfahren statt. Die lokale Justierung gewährleistet somit einerseits eine Minimierung der Abbildungsfehler, andererseits steigt die Anzahl an Prozessschritten, womit der Durchsatz deutlich sinkt. Eine weitere Optimierung geschieht unter Verwendung von Reduktionsstappern. Diese bilden die Projektion beispielsweise mit einer um den Faktor fünf größeren Strukturvorlage verkleinert in den Fotolack ab. Der Vorteil dieser Technik ist, dass es ebenfalls zu einer Verkleinerung der Abbildungsfehler durch Toleranzen oder Verunreinigungen der Maske kommt. Die Projektionsbelichtung hat sich in der Serienfertigung der Mikroelektronik dank der oben beschriebenen Vorzüge durchgesetzt.^{59, 60}

⁵⁹ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 39 ff.

⁶⁰ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozestechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 76 ff.

Nach der Belichtung mithilfe einer der oben beschriebenen Verfahren erfolgt die Entwicklung mit einer zum verwendeten Resist passenden Entwicklerlösung. Für Positivlacke werden hierbei verdünnte Laugen wie Natriumhydroxid (NaOH) oder Tetramethylammoniumhydroxid ($(\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH})$) verwendet. Neben der Entwicklerkonzentration sind die Temperatur und die Prozesszeit die relevanten Parameter der Entwicklung. Es ist grundsätzlich zwischen zwei Verfahren zu unterscheiden: Bei der Tauchentwicklung werden parallel mehrere Wafer in einem Entwicklerbad bearbeitet. Den Vorteilen des hohen Durchsatzes und der homogenen Entwicklung steht dabei vor allem eine ungenügende Reproduzierbarkeit infolge einer Verunreinigung des Entwicklerbades bei mehrfacher Benutzung entgegen. Die Sprühentwicklung ist wiederum ein serielles Verfahren bei dem der Wafer rückseitig fixiert und bei einer Drehgeschwindigkeit von ungefähr 250 Umdrehungen pro Minute mit frischem Entwickler benetzt wird. Dieses Verfahren charakterisiert sich durch eine hohe Prozesskonstanz in Verbindung mit einem immensen Chemikalienverbrauch und Anlagenaufwand. Um die Entwicklerreste zu entfernen erfolgt nach beiden Verfahren ein Spülvorgang mit vollentsalztem Wasser. Der Lithographieprozess endet mit einer abschließenden Temperaturbehandlung im Ofen oder auf der Heizplatte. Dieser sogenannte Hardbake oder Post-Exposure-Bake hat dabei das Ziel, die Resistenz des Lackes gegenüber anschließenden Prozessschritten zu gewährleisten.^{61, 62}

Wie zu Beginn der Kapitels erwähnt, wird im folgenden auf die Elektronenstrahlolithographie eingegangen: Diese dient als maskenlose Alternative zur optischen Lithographie. Die Belichtung erfolgt direkt über einen Elektronenstrahl, welcher unter Verwendung von elektrischen und magnetischen Feldern sowohl fokussiert, als auch abgelenkt werden kann. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt neben der großen Tiefenschärfe in einer ausgezeichneten Auflösung.^{62- 64}

Das Auflösungsvermögen der Elektronenstrahlolithographie wird dabei vorwiegend durch zwei Streueffekte beim Auftreffen der Elektronen auf die Probe limitiert. Der erste Beitrag entsteht durch die sogenannte Kleinwinkel-Vorwärtstreuung beim Auftreffen der Elektronen auf das Resist und kann sowohl durch eine geringe Elektronenenergie ($< 10 \text{ keV}$) als auch durch eine Energie über 50 keV minimiert werden. Zur weiteren Reduzierung ist eine dünne Fotolackschicht zu verwenden. Die zweite auflösungsmindernde Ursache ist durch die aus dem Substrat in das Resist zurückgestreuten Elektronen zu erklären. Diese Elektronen sorgen dabei für eine großflächige ungewollte Belichtung des Lackes. Die durch den sogenannten Proximity-Effekt entstehende Elektronenkonzentration außerhalb der Strukturen beträgt nur ungefähr 1%, kann aber durch eine mehrfache Überlagerung zu einer verschlechterten Auflösung führen.^{62, 63}

⁶¹ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozßtechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 74 ff.

⁶² Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 44-51.

⁶³ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S.165-168.

⁶⁴ Vgl. J. W. Heckman, K. L. Klomparens und S. L. Flegler: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Heidelberg, Spektrum Akad. Verlag, 1995, S. 81.

Eine Reduzierung des Proximity-Effektes ist durch eine verringerte Beschleunigungsspannung oder durch spezielle gering elektronenstreuende Beschichtungen möglich. Der bedeutendste Nachteil der Elektronenstrahlolithographie liegt jedoch in der durch die punktuelle Belichtung bedingten langen Prozessierungszeit. Der damit verbundene geringe Durchsatz ist für die Serienfertigung in der Mikroelektronik untragbar und begrenzt die Anwendung der Elektronenstrahlolithographie auf die Entwicklung von Prototypen und Schaltungen mit geringer Stückzahl sowie die Maskenherstellung.^{65, 66}

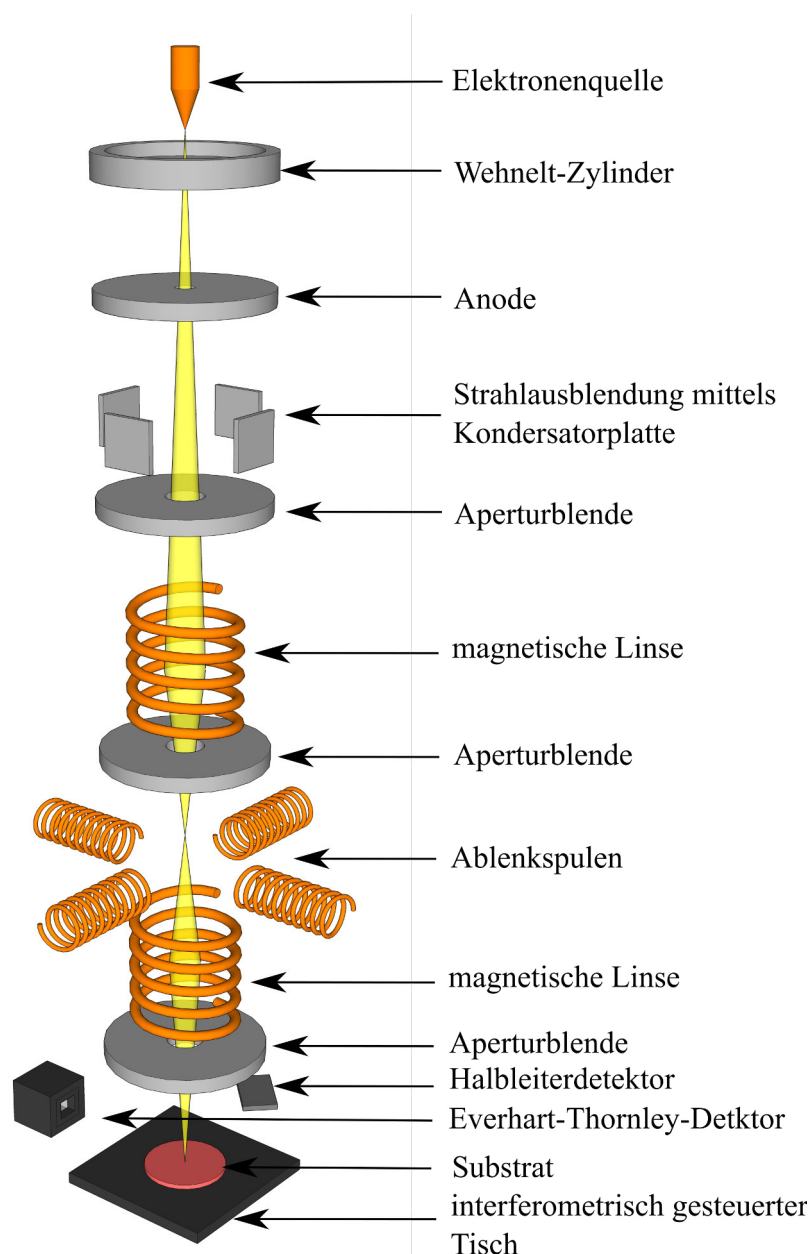


Abbildung 8: Rasterelektronenmikroskop und dessen Anwendung als Elektronenstrahlschreiber

⁶⁵ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 45.

⁶⁶ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 167 f.

Der Aufbau des Elektronenstrahlschreibers sowie dessen Anwendung als Rasterelektronenmikroskop (s. Abbildung 8) soll im Folgenden erläutert werden. Bei der Erzeugung des Elektronenstrahls wird zwischen drei verschiedenen Typen unterschieden: den Emittoren mit Wolfram-Haarnadelektrode, den Elektronenkanonen mit Lanthanhexaborid-Kristallelektrode und den Feldemittern.⁶⁷ Die Elektronenquelle befindet sich dabei auf einem negativen Potential von 10 bis 50 kV gegenüber der geerdeten Anode. Die sich im Hoch- bzw. Ultrahochvakuum befindlichen Elektronen werden, aufgrund dieser sogenannten Beschleunigungsspannung, in Richtung der Anode bewegt. Der dabei passierte Wehneltzylinder liegt auf einem negativen Potential von einigen hundert Volt und dient zur ersten elektrostatischen Fokussierung des Elektronenstrahls.^{67, 68} Nach dem Durchqueren der Anodenöffnung treffen die Elektronen auf die Strahlausblendeinheit aus zwei Kondensatorplatten. Durch Anlegen einer Spannung und dem daraus resultierenden elektrischem Feld ist es möglich, die Elektronen so stark senkrecht zur Strahlrichtung abzulenken, dass sie die nachfolgende Blende nicht passieren können.^{67, 68}

Zur zentrischen Konzentration des Elektronenstrahls werden mehrstufige magnetische Linsen aus Ringspulen und Aperturblenden verwendet. Um eine feine Rasterung der Proben zu ermöglichen werden ebenfalls magnetische Ablenspulen verwendet. Das Substrat mit dem zu belichtendem Fotoresist wird auf einem interferometrisch gesteuerten Tisch positioniert, so dass die zu bearbeitende Fläche nicht von der maximalen Strahlablenkung abhängt.⁶⁷⁻⁶⁹

In Anbetracht der Similarität des Rasterelektronenmikroskops (REM) und des Elektronenstrahlschreibers bezüglich des Aufbaus sowie der Strahlerzeugung und Fokussierung soll im Folgenden das Rasterelektronenmikroskop erläutert werden. Der markanteste Unterschied zum Elektronenstrahlschreiber ist das Fehlen der für das REM überflüssigen Strahlausblendeinheit.⁶⁹

Die Bilderzeugung des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der Analyse der entstehenden Wechselwirkungen beim Auftreffen der Elektronen auf das Substrat. Zu den genutzten Phänomenen zählen die generierten Elektronen unterschiedlicher Energieniveaus sowie die auftretenden Photonen und Röntgenstrahlen. Generell ist zwischen elastischen und unelastischen Wechselwirkungen zu unterscheiden. Erstere tragen sich zwischen den Primärelektronen des Elektronenstrahls und den Atomkernen des Substrates zu und sind durch einen großen Streuwinkel sowie einen kleinen Energieverlust der Strahlelektronen gekennzeichnet.⁷⁰

Die unelastischen Wechselwirkungen erfolgen zwischen den Primärelektronen und den Elektronen

⁶⁷ Vgl. J. W. Heckman, K. L. Klomparens und S. L. Flegler: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Heidelberg, Spektrum Akad. Verlag, 1995, S. 15-25.

⁶⁸ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 169 f.

⁶⁹ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 45 f.

⁷⁰ Vgl. J. W. Heckman, K. L. Klomparens und S. L. Flegler: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Heidelberg, Spektrum Akad. Verlag, 1995, S. 89 ff.

der Probenatome. Die involvierten Primärelektronen erfahren dabei einen kleinen Streuwinkel sowie einen hohen Energieverlust. Des Weiteren können durch die Elektronenkollision niederenergetische Sekundärelektronen aus dem Substrat gelöst werden, welche mithilfe eines Everhart-Thornley-Detektors zur Aufnahme der Topographie verwendet werden.⁷¹

Hierzu verwendet der Everhart-Thornley-Detektor sein metallisches Gehäuse als Farradayschen Käfig um die hohe interne Spannung abzuschirmen und somit eine Beeinflussung des Elektronenstrahls zu verhindern. Der Schirm selbst liegt dabei auf einem positiven Potential von ungefähr 300 V und hat die Aufgabe die niederenergetischen Sekundärelektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen. Nach dem Eintritt der Sekundärelektronen in den Farradayschen Käfig bewirkt das elektrische Feld des auf ca. 12000 V liegenden Szintillators eine Anziehung dieser Elektronen. Beim Auftreffen der stark beschleunigten Elektronen kommt es zur Kathodolumineszenz, die dadurch generierten Photonen werden unter Verwendung von Lichtwellenleitern zu einem Photomultiplier geführt. Der Photomultiplier und die anschließende Vervielfacherröhre dienen der Potenzierung der wegen des photoelektrischen Effekts entstandenen Photoelektronen. Die so erzeugte Ausgangsspannung wird in der Regel mithilfe einer weiteren Verstärkerschaltung erhöht und steht im direkten Zusammenhang mit der im Rasterelektronenmikroskop erzeugten Sekundärelektronenkonzentration. Für eine vollständige Aufnahme ist es daher notwendig den Elektronenstrahl auf jeden Punkt der Probe zu fokussieren. Die Höhe der aufgenommenen Ausgangsspannungen dient schließlich zur Ermittlung des Kontrastes der Abbildung.⁷¹

Die elastisch zurückgestreuten Primärelektronen können mithilfe eines Halbleiter- oder Robinsondetektors analysiert werden. Da dieser Detektor-Typ in der vorliegenden Arbeit keine Anwendung findet sei an dieser Stelle auf J. W. Heckman [u. a.] verwiesen.⁷¹

⁷¹ Vgl. J. W. Heckman, K. L. Klomparens und S. L. Flegler: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Heidelberg, Spektrum Akad. Verlag, 1995, S. 85-95.

3.2 Depositionsverfahren

Im folgenden Abschnitt werden die im späteren Verlauf der Arbeit verwendeten Depositionsverfahren vorgestellt. Im Allgemeinen ist das Ziel der Depositionsverfahren eine homogene sowie partikelfreie Abscheidung kristalliner, polykristalliner oder amorpher Schichten. Zu den weiteren Anforderungen an die Abscheidungen zählen unter anderem eine hohe elektrische Qualität sowie minimale Schichtenspannung bei einer geringen Prozesstemperatur.⁷²

3.2.1 Thermische Oxidation

In der Halbleitertechnologie ist die Verwendung von thermischem Siliziumdioxid von enormer Relevanz. Es dient unter anderem zur Isolation und als Hartmaske sowie als Dotierstoppschicht. Die thermische Oxidation wird in einem Quarzrohr durchgeführt. Hierbei werden die Siliziumsubstrate auf einer ebenfalls aus Quarzglas bestehenden Waferhalterung in den Ofen eingeführt. Die Starttemperatur von 400 bis 700°C wird anschließend sukzessiv auf die Prozesstemperatur erhöht. Ein großer Temperaturgradient ist wegen eines unerwünschten Scheibenverzuges zu vermeiden. Zur Einhaltung der gewünschten Temperaturabweichung von ungefähr einem Grad wird die Temperatur mithilfe einer Drei- bzw. Fünfzonenregelung eingestellt.^{73, 74}

Die thermische Oxidation basiert auf der chemischen Reaktion von Sauerstoff als Reaktionsgas mit den erhitzten Siliziumsubstraten zu Siliziumdioxid. Der chemische Vorgang kann in drei aufeinanderfolgende Schritte gegliedert werden: Zu Beginn des Prozesses diffundiert der Sauerstoff aus dem Gasraum an die bereits mit Oxid bedeckte Oberfläche. Anschließend folgt die Diffusion durch das bereits vorhandene Oxid bis zur Silizium-Grenzfläche. An dieser Stelle kommt es schließlich zur Reaktion des Sauerstoffes mit dem Silizium zum Siliziumdioxid. Dabei bestimmt der langsamste Schritt die Wachstumsrate des Oxids. Bei allen praktisch relevanten thermischen Oxidationsprozessen ist das Herandiffundieren des Sauerstoffes der schnellste Abschnitt. Bei dünnen Oxidschichten ist der Prozess reaktionsbestimmt, das heißt der wachstumsbegrenzende Faktor ist der Oxidationsvorgang an der Grenzfläche. Bis zu diesem Zeitpunkt kann eine lineare Zunahme der Oxidschicht angenommen werden. Bei weiterem Anstieg der Oxidschichtstärke wird der Diffusionsprozess des Sauerstoffes zur Grenzfläche geschwindigkeitsbestimmend. Das Oxidwachstum geht dabei von einem linearen zu einem parabolischen Verlauf über.^{73, 74}

Generell lässt sich die thermische Oxidation in die trockene und die feuchte Oxidation gliedern, wobei die feuchte Oxidation in die nasse und die H₂O₂-Verbrennung unterteilt werden kann. Abbildung 10 zeigt eine Anlage bei der unter Verwendung von Ventilen sowohl eine nasse als auch eine trockene thermische Oxidation durchgeführt werden kann. Da die H₂O₂-Verbrennung in dieser Arbeit keine Anwendung findet sei an dieser Stelle auf U. Hilleringmann verwiesen.⁷⁴

⁷² Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 99.

⁷³ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 39-43.

⁷⁴ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 21-25.

Die trockene Oxidation wird bei einer hohen Temperatur von 1000 bis 1200°C mit reinem Sauerstoff als Reaktionsgas gemäß der Reaktionsgleichung:



durchgeführt. Thermisch trocken aufgewachsene Oxide werden durch eine hohe Dichte und Durchbruchspannung sowie eine langsame Wachstumsrate charakterisiert. Bei der Nassen Oxidation wird der Sauerstoff vor dem Einlass in das Quarzrohr durch einen Behälter mit erwärmten Wasser, dem so genannten Bubbler-Gefäß, geleitet. Durch die so aufgenommenen Wassermoleküle kommt es bei einer Prozesstemperatur von 900 bis 1100°C zu folgender Reaktion:



Die nasse Oxidation führt im Vergleich zur trockenen zu einem schnelleren Schichtwachstum, wobei nicht die Qualität bezüglich der Dichte und Durchbruchspannung des trockenen Oxides erreicht wird.⁷⁵

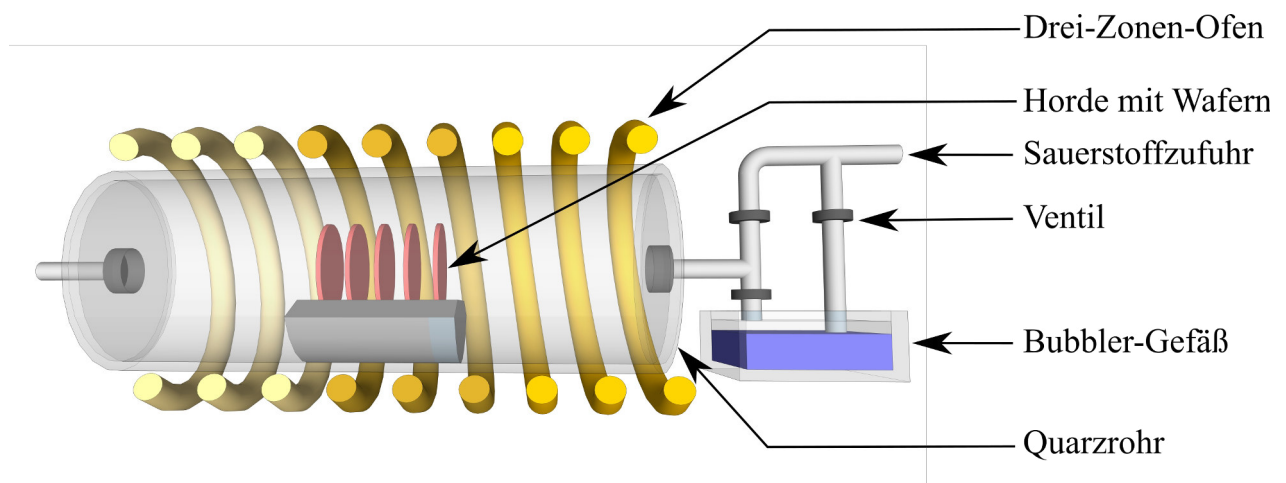


Abbildung 9: Aufbau zur thermisch trockenen und nassen Oxidation

⁷⁵ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 23- 24

3.2.2 Kathodenzerstäubung

Bei diesem Depositionsverfahren wird die zu beschichtende Probe anodenseitig in einem mit Edelgas (meist Argon) gefüllten Rezipienten zwischen zwei Elektroden positioniert. Die Verwendung von unreaktiven Edelgasen soll dabei ungewollte chemische Verbindungen mit dem Sputtermaterial vermeiden. Der Prozess findet in der Regel im Grob- bzw. Feinvakuum statt (10^{-3} bis 10^2 mbar). Das abzuschneidende Material befindet sich an der Kathode in Form eines Sputtertargets, wobei der Abstand der Elektroden in der Regel einige Zentimeter beträgt (s. Abbildung 10).⁷⁶⁻⁸⁰

Die Kathodenzerstäubung basiert auf dem Zünden eines Plasmas durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Elektroden. Die im Plasma enthaltenen positiv geladenen (Argon-)Ionen werden anschließend auf das Target beschleunigt und verursachen neben dem Abstäuben des Targetmaterials als einige weitere Phänomene wie Ionenreflexionen und -implantationen, Sekundärelektronenerzeugung, Strahlenschäden, Gitterdefekte sowie eine Veränderung der Stöchiometrie. Die Vorkommnisse an der Oberfläche des Targets sorgen unter anderem für eine starke Erwärmung und somit für einen Wirkungsgrad der im Bereich von 5 bis 25% liegt. Im Allgemeinen ist zwischen einer angelegten Gleich- und Wechselspannung zu unterscheiden.^{76, 78, 79}

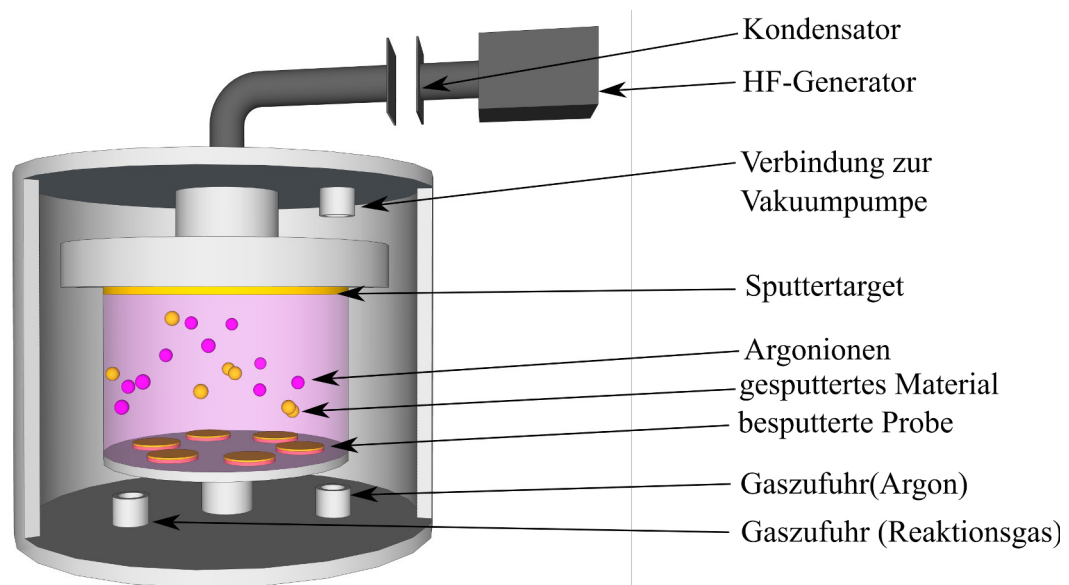


Abbildung 10: Aufbau einer Hochfrequenz-Sputteranlage

⁷⁶ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozess-technologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 245 ff.

⁷⁷ Vgl. W. Prost: *Technologie der III/V-Halbleiter - III/V-Heterostrukturen und elektronische Höchstfrequenz-Bauelemente*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1997, S. 95 f.

⁷⁸ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 122ff.

⁷⁹ Vgl. G. Franz: *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2004, S.264-274.

⁸⁰ Vgl. W. Prost: *Technologie der III/V-Halbleiter - III/V-Heterostrukturen und elektronische Höchstfrequenz-Bauelemente*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1997, S.148

Bei der Verwendung einer Gleichspannung (DC-Sputtern) wird das negative Potential kathodenseitig angelegt, damit die sich im Plasma befindlichen positiven Ionen in Richtung des Targets beschleunigt werden. Die so aufgenommene kinetische Energie der Gasionen genügt um beim Aufprall der Ionen auf das Target mechanisch Material freizusetzen. Das so gelöste Material diffundiert mit einer Energie von ein bis zehn Elektronenvolt und wird auf der Probe sowie den Wänden des Rezipienten abgeschieden. Um die elektrische Aufladung des Sputtertargets aufgrund der positiv geladenen Ionen zu verhindern, ist eine leitende Verbindung über das Target von Nöten, weshalb sich das DC-Sputtern ausschließlich für die Deposition von leitenden Schichten eignet.⁸¹⁻⁸³

Um isolierende Materialien abzuschleiden wird deshalb eine Wechselspannung genutzt. Diese Form der Kathodenzerstäubung nennt sich Hochfrequenzsputtern (HF-Sputtern). Beim HF-Sputtern wird das Plasma über ein Hochfrequenzfeld mit einer Frequenz von 13,56 MHz bzw. einem Vielfachen davon gezündet. Die Festlegung dieser Frequenzen folgt einer internationalen Vereinbarung und verhindert die Störung der Kommunikationsnetze. Der Depositionsprozess beruht auf der unterschiedlichen Beweglichkeit der Edelgasionen und der Elektronen: Aufgrund der größeren Beweglichkeit können die Elektronen dem Hochfrequenzfeld folgen und treffen während der positiven Halbwelle auf das Target. Infolge der zu überwindenden Austrittsarbeit können die Elektronen das Target im Verlauf der negativen Halbwelle aber nicht verlassen. Diese Aufladung und die gleichstrommäßige Isolierung der Kathode über einen Kondensator verursachen ein negatives Potential an der Kathode. Die Argonionen, welche infolge ihrer Trägheit dem hochfrequenten Wechselfeld nicht folgen können, werden durch das statische negative Feld in Richtung des Sputtertargets beschleunigt und lösen dort wiederum das gewünschte Material ab (s. Abbildung 10).⁸²⁻⁸⁵

Moderne Anlagen verfügen über einen Dauer- oder Elektromagneten (Magnetronsputtern) oberhalb der Kathode. Die so entstehende Kreuzung der elektrischen und magnetischen Feldlinien sorgt dabei für eine zyklische Bewegung der Elektronen mit einer deutlich verlängerten Flugbahn. Die daraus resultierende erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit hat eine um ein bis zwei Größenordnungen anwachsende Ionenkonzentration zur Folge, was wiederum zu einer vermehrten Abtragung des Materials und schließlich zu einer anwachsenden Abscheiderate führt. Zusätzlich kommt es zu einer weiteren Erhöhung der Ionisationsrate durch die modifizierte Flugbahn, welche die Rekombination der Elektronen sowie Argonionen an den Wänden des Rezipienten reduziert.^{82, 84, 85} Abbildung 11 zeigt eine übliche Magnetronsputter-Anlage, speziell ist der durch die modifizierte Elektronen-Flugbahn typische zyklische Targetabtrag hervorzuheben. Des Weiteren ist die für eine gleichmäßige Beschichtung notwendige Korrekturblende zu erkennen.

⁸¹ Vgl. W. Prost: *Technologie der III/V-Halbleiter - III/V-Heterostrukturen und elektronische Höchstfrequenz-Bauelemente*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1997, S. 148

⁸² Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 112 ff.

⁸³ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 47 ff.

⁸⁴ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozestechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 245 ff.

⁸⁵ Vgl. W. Prost: *Technologie der III/V-Halbleiter - III/V-Heterostrukturen und elektronische Höchstfrequenz-Bauelemente*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1997, S. 95 f.

Eine weitere Variante der Kathodenzerstäubung ist das Biassputtern. Beim Biassputtern wird mithilfe einer hochfrequenten Spannung das Substrat auf ein negatives Potential gelegt, so dass neben dem Materialabtrag des Sputtertargets auch ein probenseitiger Materialabtrag vollzogen wird (Rückspattern). Um eine Beschädigung der Probenoberfläche zu verhindern, ist es notwendig, dass die Sputterrate an der Target-Elektrode stets größer ist als die an der Substrat-Elektrode. Der Vorteil des Biassputtern liegt darin, dass die Rückspatterrate winkelabhängig ist, somit erfahren konkave Strukturen einen vermehrten Abtrag, was folglich zu einer Planarisierung der Probenoberfläche führt. Dieser Effekt ist mithilfe der Spannungserhöhung an nicht ebenen Oberflächen zu erklären. Des Weiteren ermöglicht das Biassputtern eine Reinigungsmöglichkeit bzw. die Entfernung von überflüssigen Oberflächenschichten vor der eigentlichen Deposition.⁸⁶⁻⁸⁹

Die Kathodenzerstäubung bietet zwei Möglichkeiten eine Abscheidung aus mehreren Bestandteilen zu realisieren. Die Erste basiert auf einem Target, welches bereits die gewünschten Komponenten beinhaltet, dabei kann zwischen Moosaik- oder Sintertargets unterschieden werden. Die zweite Variante, das sogenannte Co-Sputtern, verwendet mehrere Targets, welche ausschließlich aus einem Material bestehen und im Laufe der Abscheidung periodisch über das Substrat gefahren werden. Der Nachteil des Co-Sputterns liegt darin, dass trotz des zyklischen Wechsels der Targets die Bestandteile in separaten Lagen deponiert werden. Positiv ist hingegen das gut einstellbare stöchiometrische Verhältnis sowie die grundlegend höhere Reinheit der Einkomponenten-Targets.^{86, 88-90}

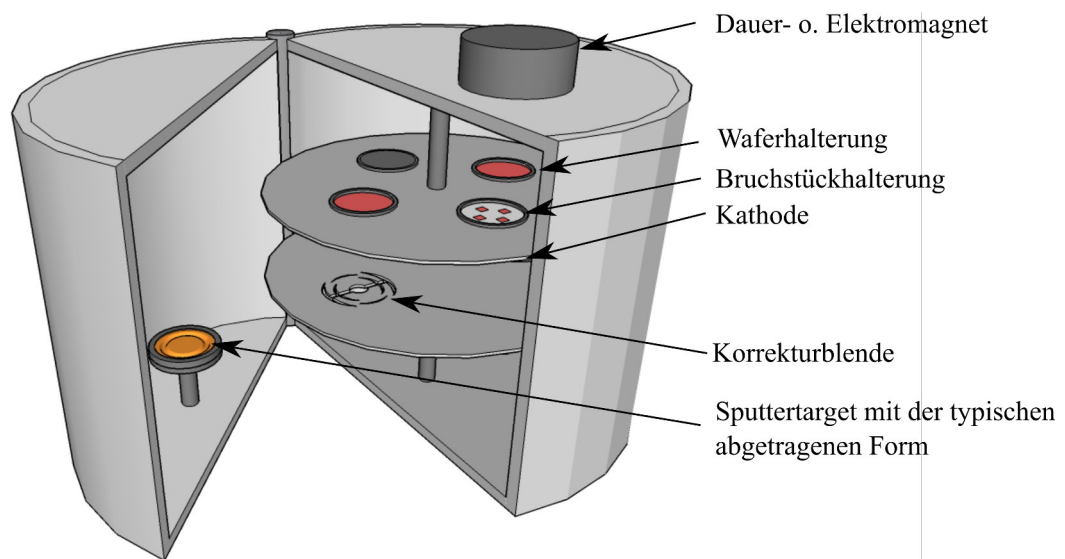


Abbildung 11: Aufbau der Magnetron-Sputteranlage

⁸⁶ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozess-Technologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S.245 ff.

⁸⁷ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 112 ff.

⁸⁸ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 47 ff.

⁸⁹ Vgl. G. Franz: *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2004, S. 282 f.

⁹⁰ Vgl. R. Shea, A. Gawarikar, and J. Talghader: *Process Integration of Co-Sputtered Bismuth Telluride/Antimony Telluride Thermoelectric Junctions in Journal of Microelectromechanical Systems*, Volume 23, Issue 3, June 2014, S. 681-688.

Die bisher vorgestellten Vorgehensweisen verwenden ausschließlich Edelgase wie Argon als Grundlage für die Deposition und werden als inertes oder passives Sputtern bezeichnet. Eine zusätzliche Anwendungsmöglichkeit bietet die Kathodenzerstäubung durch Hinzufügen eines Reaktionsgases. Beim sogenannten reaktiven Sputtern kommt es zu einer chemischen Reaktion des vom Target gelösten Materials und dem beigemischten Gas. So lassen sich beispielsweise unter Verwendung von Stickstoff Nitrierungen durchführen.⁹¹ Darüber hinaus ist es von enormer Bedeutung, dass vor der Deposition mittels Kathodenzerstäubung ein geringer Restgasdruck von typischerweise $5 \cdot 10^{-7}$ mbar im Rezipienten gewährleistet ist. Hierdurch wird eine Reaktion des gesputterten Materials mit den Restgasen vermieden. Da zusätzlich eine kurze Evakuierungszeit gefordert wird, werden die Proben in der Regel über eine Vakuumschleuse in den Rezipienten befördert. Der so entstehende Druckanstieg beim Einschleusen einer Probe beträgt nur ungefähr eine Größenordnung. Darüber hinaus wird die Adsorption von Feuchtigkeit an den Rezipientenwänden vermieden.^{92, 93}

3.2.3 Plasmaunterstützte chemische Gasphasen-Abscheidung

Die plasmaunterstützten chemischen Gasphasen-Abscheidungen - auch *chemical vapour deposition* (CVD)-Verfahren genannt - gehören in der Halbleitertechnologie zu den meist verwendeten Prinzipien der Schichtabscheidung. Prinzipiell werden in einen Rezipienten die benötigten Prozessgase über die beheizten zu beschichtenden Substrate geführt. Aufgrund der erhöhten Prozesstemperatur (400 bis 1250°C) kommt es zu einem Zerfall der Gase in ihre niedermolekularen Komponenten. Der anschließenden Adsorption der Bestandteile an der Substratoberfläche folgt eine chemische Reaktion aus der die gewünschte Schicht resultiert. Anders als bei der thermischen Oxidation beinhalten die Prozessgase alle erforderlichen Bestandteile zur Schichterzeugung, womit das Substrat ausschließlich als Trägermaterial dient. Die Komponenten der Prozessgase, die nicht der Schichterzeugung dienen, werden gasförmig gebunden und abgepumpt. Im Allgemeinen lässt sich zwischen reaktionsbestimmten und diffusionsbestimmten Prozessen unterscheiden. Bei einem reaktionsbestimmten Prozess resultiert aus einer erhöhten Gaskonzentration ein Überschuss an Reaktionskomponenten an der Substratoberfläche, folglich wird die Abscheiderate ausschließlich durch die Reaktionsrate der Oberfläche definiert. Im Gegensatz dazu entsteht bei den diffusionsbestimmten Verfahren einer hohen Reaktionsrate eine Verarmung der chemischen Bestandteile an der Oberfläche, womit der resultierende Diffusionsfluss die Abscheiderate bestimmt. Angesichts der geringeren Konformität der diffusionsbestimmten Verfahren werden in der Halbleitertechnologie reaktionsbestimmte Prozesse favorisiert.^{94, 95}

⁹¹ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 112 ff.

⁹² Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 47 ff.

⁹³ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozess-Technologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S.245 ff.

⁹⁴ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 47 ff.

⁹⁵ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 112 ff.

Das spezielle am *plasma enhanced chemical vapour deposition* (PECVD)-Verfahren ist, dass die Gasphasenreaktion neben der thermischen Energie ebenfalls durch eine Hochfrequenz-Gasentladung herbeigeführt wird. Die Generierung des benötigten Plasmas geschieht dabei analog zum AC-Sputtern in einem Parallelplattenreaktor, wobei das Elektrodenpaar durch die substrattragende Heizplatte und die gleichstrommäßig entkoppelte HF-Elektrode gebildet wird (s. Abbildung 12). Durch die zusätzliche Anregungsquelle kann die Temperatur auf unter 400°C reduziert werden, was das PECVD-Verfahren für Abscheidungen nach der Metallisierung prädestiniert.^{96, 97}

Das PECVD-Verfahren zeichnet sich neben der geringen Prozesstemperatur vor allem durch eine partikelarme Abscheidung mit hohen Wachstumsraten und Konformitäten zwischen 0,5 und 0,8 aus. Demgegenüber stehen immense Gerätekosten sowie ein hoher Gasdurchsatz.⁹⁷

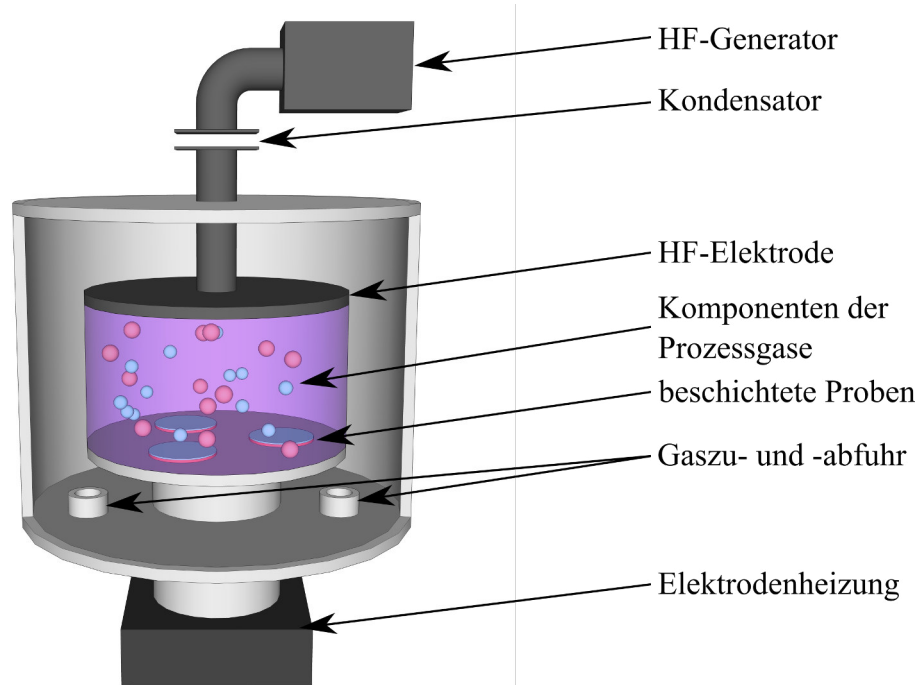


Abbildung 12: Aufbau der PECVD-Anlage

⁹⁶ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 37.

⁹⁷ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S.107

3.3 Strukturierungsverfahren

Strukturierungsverfahren dienen entweder der Übertragung mittels Lithographieverfahren generierter Maskierungen in darunterliegende Schichten oder aber der Entfernung kompletter Abscheidungen. Ein gutes Strukturierungsverfahren bezüglich der Herstellung von hochintegrierten Bauteilen charakterisiert sich dabei durch ein anisotropes Ätzverhalten in Kombination mit einer hohen Selektivität gegenüber der Maskierung und dem Substrat. Des Weiteren ist neben einer gleichmäßigen sowie hohen Ätzrate über die gesamte zu strukturierende Oberfläche eine geringe Beschädigung bzw. Kontamination des Wafers gefordert. Aufgrund der Wirtschaftlichkeit und der Umweltverträglichkeit ist eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit im Zusammenhang mit einem minimalen Chemikalienverbrauch zu gewährleisten.^{98, 99}

Im folgenden Abschnitt werden speziell die im späteren Verlauf der Arbeit verwendeten Strukturierungsverfahren hinsichtlich ihrer Funktionalität sowie dem zugehörigen Anlagenaufbau erläutert. Die chemischen Reaktionen werden wegen ihrer Abhängigkeit vom zu ätzenden Material sowie der Anzahl verwendbarer Chemikalien eine immense Vielfalt erreichen. Aufgrund der Übersichtlichkeit werden deshalb die zugehörigen Reaktionsgleichungen an geeigneter Stelle im letzten Kapitel erläutert.

3.3.1 Reaktives Ionenätzen

Das reaktive Ionenätzen gehört zu den chemisch-physikalischen-Trockenätzverfahren und stellt aufgrund der vielfältigen Einstellungsmöglichkeiten der Strukturierung bezüglich Homogenität, Ätzrate, Ätzprofil sowie Selektivität die gängigste Methode zur Übertragung feinsten Strukturen dar.^{100 - 102} Der Reaktor ist dem der Kathodenzerstäubung ähnlich und setzt sich aus der Vakuumkammer mit dem parallelen Elektrodenpaar sowie den Anschlüssen für die Ätzgase und die Vakuumpumpe zusammen. Die Probe wird dabei auf der kleineren gleichstrommäßig entkoppelten Elektrode platziert (s. Abbildung 13).¹⁰²

Das Ätzverfahren beginnt mit dem Einlassen der Ätzgase in den evakuierten Reaktor. Mittels einer Hochfrequenzspannung wird ein Niederdruck- und Niedertemperaturplasma gezündet, welches u.a. Ionen, Elektronen und chemisch aktive Neutralteilchen, die sogenannten Radikale, beinhaltet.¹⁰²

⁹⁸ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 189 f.

⁹⁹ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozestechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S.105 f.

¹⁰⁰ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 65 ff.

¹⁰¹ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozestechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 111 ff.

¹⁰² Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 195 ff.

Analog zum Prozess des Hochfrequenzputterns (s. Kapitel 3.2.2), entsteht infolge der größeren Beweglichkeit der Elektronen sowie der gleichstrommäßig entkoppelten Substrat-Elektrode eine elektrostatische Aufladung, welche die im Plasma befindlichen Ionen auf die Probe beschleunigt.¹⁰³ An der Substratoberfläche sind dabei zwei Effekte sowie deren Kombinationen zu beobachten: Erstens die physikalische, nicht selektive und anisotrope Strukturierung mittels Ionenbombardement und zweitens das chemische, isotrope und selektive Strukturieren durch Abpumpen flüchtiger Reaktionsprodukte der Ätzgase mit der Substratoberfläche. Zu den oben erwähnten Kombinationen zählen unter anderem der Anstieg des physikalischen Ätzprozesses durch eine chemische Verminderung der Oberflächenbindungen, eine Zunahme der chemischen Reaktionen an den vermehrt auftretenden Oberflächenschäden sowie die Verwendung der Aufprallenergie der Ionen für zusätzliche chemische Reaktionen. Des Weiteren kann abhängig von der Zusammensetzung der Ätzgase eine passivierende Polymerschicht entstehen, welche den chemischen Ätzabtrag verhindert. Diese Polymerschicht lässt sich ausschließlich mittels Ionenbeschuss strukturieren und verursacht einen anisotropen Faktor beim chemischen Ätzangriff.¹⁰⁴

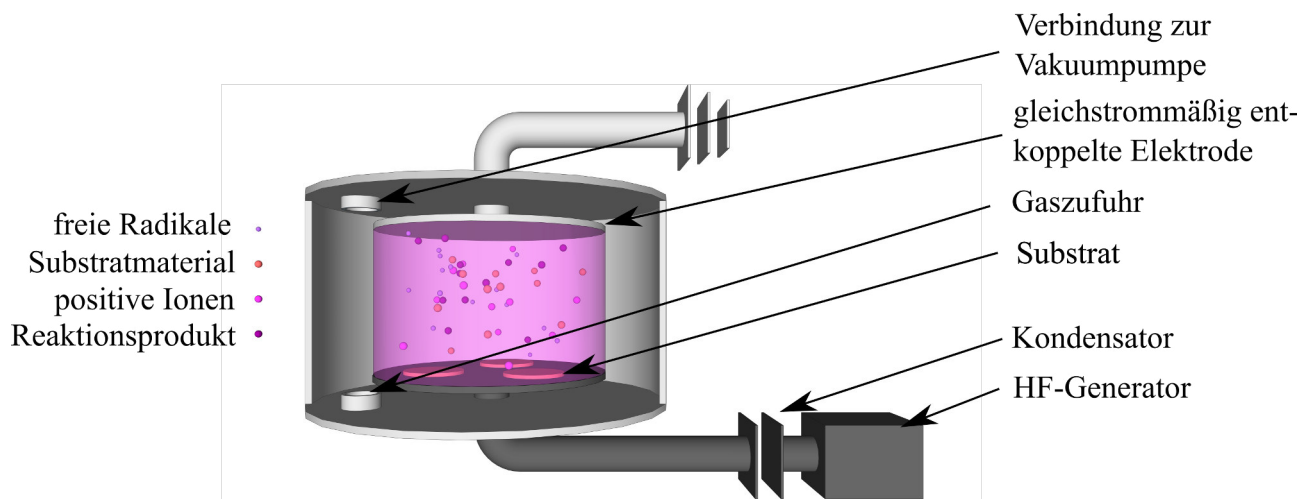


Abbildung 13: Aufbau der Anlage zum reaktiven Ionenätzen

Überdies hängt die Beschaffenheit des Ätzprofils von weiteren Prozessparametern ab, hierzu gehören der Druck im Rezipienten, der Gasdurchfluss, die anliegende Hochfrequenzleistung sowie Elektrodentabstand, -material und Substrattemperatur.¹⁰⁵

¹⁰³ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 195 ff.

¹⁰⁴ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozesttechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 111 f.

¹⁰⁵ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 65 ff.

Der Prozessdruck spielt eine wesentliche Rolle bei der Ätzrate, der Selektivität und der Anisotropie des reaktiven Ionenätzens: Mit steigendem Druck und somit wachsender Anzahl reaktiver Radikale und beschleunigter Ionen entsteht zunächst ein linearer Anstieg der Ätzrate. Die erhöhte Menge an Teilchen im Reaktor hat jedoch zur Folge, dass die mittlere freie Weglänge der Ionen durch vermehrte Stoßprozesse sinkt. Dies hat schließlich den Effekt, dass die Ionen mit einer geminderten Energie auf das Substrat treffen und somit vorwiegend die physikalische Ätzrate senken, wodurch die Selektivität und Isotropie steigt. Eine weitere Erhöhung der Isotropie entsteht durch die Änderung der Bewegungsrichtung der Ionen aufgrund der Stoßprozesse.

Die Steigerung des Gasflusses hat einen ähnlichen Effekt auf die Ätzrate wie die Erhöhung des Prozessdrucks, der anfängliche Anstieg der Ätzrate kann durch die Zunahme der Radikale und Ionen erklärt werden. Der anschließende Abfall ist neben den vermehrten Stoßprozessen durch die begrenzte Verweildauer der Gasmoleküle im Reaktor zu begründen.

Wird der Prozessparameter Hochfrequenzleistung erhöht, so kommt es zu einer Steigerung der Dissoziationsrate der Prozessgase. Die somit zusätzlich zu Verfügung stehenden Radikale und Ionen sorgen für einen Anstieg der Ätzrate. Die Zusammenhänge sind der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 14 grafisch dargestellt.¹⁰⁶

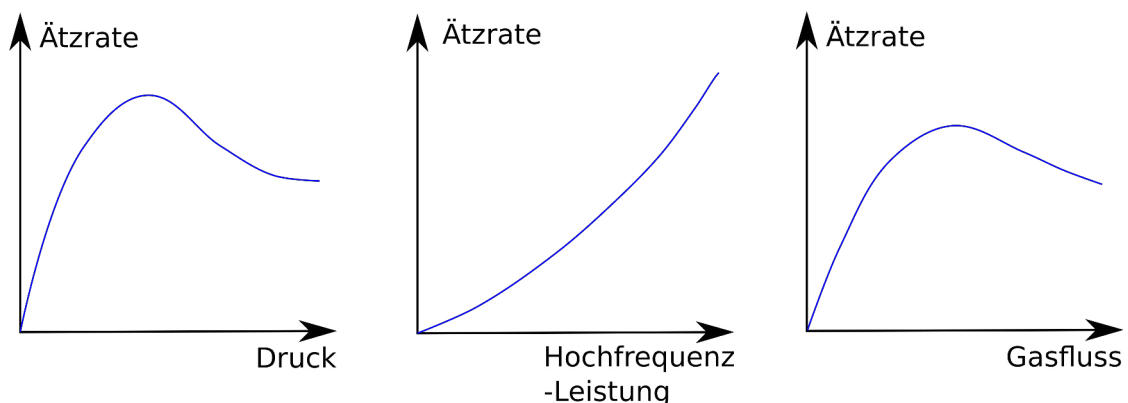


Abbildung 14: Abhängigkeit der Ätzrate bezüglich des Drucks, der Hochfrequenzleistung und des Gasflusses

Ferner haben Elektrodenmaterial und -abstand einen Einfluss auf die Homogenität und die Rate der Ätzung, ist der Abstand zu klein gewählt so kommt es zu einer heterogenen Verteilung des Plasmas und damit zu einem inhomogenen Ätzabtrag. Zu einer gleichartigen Inhomogenität führt die Wahl des falschen Elektrodenmaterials. Um das Plasma über die gesamte Reaktorgrundfläche gleichmäßig zu belasten werden für die Chlorchemie Graphitelektroden und für die Fluorchemie Quarzelektroden verwendet. Bei einem zu großen Elektrodenabstand kommt es infolge der verringerten Leistungsdichte zu einer Verminderung der Ätzrate.¹⁰⁶

¹⁰⁶ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 65 ff.

Ein weiterer wichtiger, jedoch wenig systematisch untersuchter, Prozessparameter ist die Substrattemperatur. Die Schwierigkeit bei der Analyse liegt darin, dass die Temperatur der dem Plasma zugewandten Substratoberfläche nicht rückwirkungsfrei gemessen werden kann. Das die Substrattemperatur jedoch einen Einfluss auf die Selektivität und die Anisotropie der Ätzung nimmt, ist allein damit zu begründen, dass eine Änderung der Temperatur den chemischen Ätzabtrag stärker beeinflussen wird als den physikalischen.¹⁰⁷

3.3.2 chemisches Plasmaätzen

Bei chemisch-plasmaunterstützten Trockenätzprozessen kommt es zur einer Strukturierung der Schicht durch eine Reaktion der im Plasma entstehenden Radikale und der abzutragenden Probenoberfläche. Der schematische Aufbau einer Plasmaätzanlage, speziell eines Barrel-Reaktors, auch Tunnelreaktor genannt, ist in Abbildung 16 zu sehen.^{108, 109}

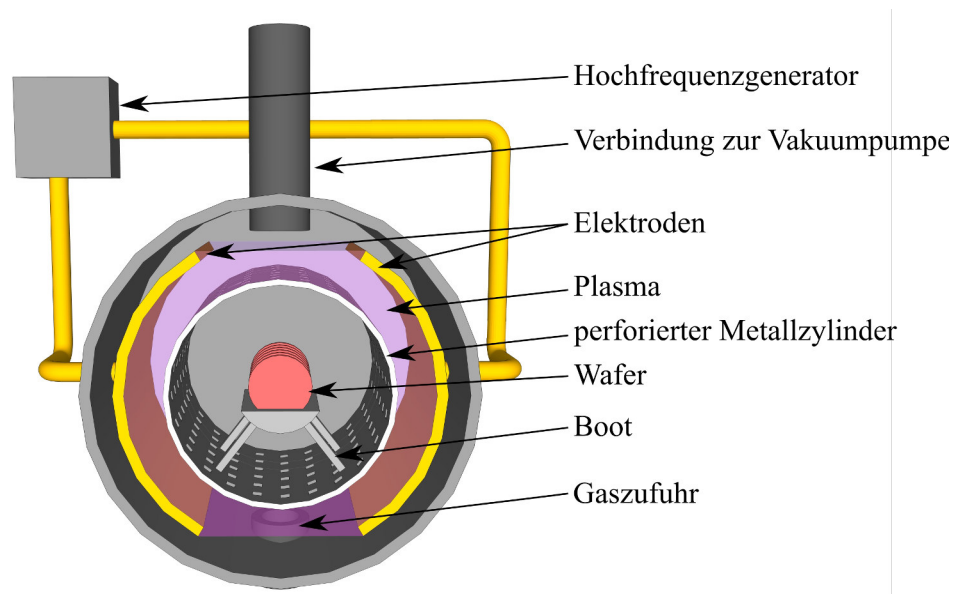


Abbildung 15: Aufbau des Barrel-Reaktors

Im Allgemeinen besteht der Barrel-Reaktor aus einer evakuierten Reaktionskammer, welche von zwei Elektroden umhüllt wird. An diese wird eine Hochfrequenzspannung angelegt um somit die eingelassenen Gase zu einem Plasma zu zünden. Charakteristisch für den Tunnelreaktor ist das zylindrische Metallgitter in dessen Mitte sich die Probe auf einem Träger, dem sogenannten Boot, befindet. Der perforierte Metallzylinder fungiert einerseits mit seiner elektromagnetischen Schirmwirkung als faradayscher Käfig, so dass in Probennähe kein Plasma gezündet wird. Andererseits werden die hochenergetisch geladenen Teilchen aus dem äußeren Bereich abgefangen. Somit gelangen ausschließlich die niederenergetischen Radikale in das innere der Vakuumkammer, wo sie ohne besondere Vorzugsrichtung auf die Probenoberfläche treffen und evakuierbare Reaktionsprodukte bilden. Die entstehende Ätzung weist dabei eine starke Isotropie und Selektivität auf, weshalb sich Barrel-Reaktoren vorwiegend dafür eignen ganze Schichten, speziell Fotoresist, zu entfernen.^{110, 111}

¹¹⁰ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 194 f.

¹¹¹ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 63 f.

4 Nanostrukturierung von Bismutellurid

In diesem Abschnitt werden unter Verwendung der in den vorherigen Kapiteln erläuterten Grundlagen die Experimente zur Nanostrukturierung von Bi_2Te_3 beschrieben. Mithilfe der folgenden sechs Versuchsreihen wird dabei das Ziel verfolgt einen trockenchemischen Strukturierungsprozess zur Herstellung der im späteren Verlauf beschriebenen Spacer-Strukturen zu finden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass bei jeder Prozessreihe eine Serie an Proben mit einer bei eins beginnenden Nummerierung verwendet wird. Da jedoch nicht alle Proben zu Ergebnissen führen besteht in den Versuchsreihen keine fortlaufende Nummerierung.

4.1 Prozessreihe 1: Analyse der Standardprozesse zur Strukturierung von Bismutellurid

Die erste Prozessreihe dient der Untersuchung der Strukturierbarkeit von Bi_2Te_3 unter Verwendung der Standardprozesse der *Oxford PlasmaLab Dual80* zum reaktiven Ionenätzen. Neben der Auswirkungen auf das Bismutellurid kann somit simultan die Selektivität der in der Halbleitertechnik üblichen Materialien während der Standardprozesse bestimmt werden.

Die Prozessierung beginnt mit einer Verknüpfung aus thermisch nasser und trockener Oxidation zweier vier Zoll Wafer (s. Tabelle 1). Die thermisch nasse Oxidation für ein schnelles Schichtwachstum wird mit einer thermisch trockenen Oxidation für eine geringere Oberflächenverschmutzung abgeschlossen.¹¹² Der typischerweise als dry-wet-dry-Oxidation durchgeführte Prozess wird an dieser Stelle aus Gründen der Zeitersparnis sowie der untergeordneten Relevanz der Kontaktschicht zwischen Oxid und Substrat um den anfänglichen trockenen Oxidationsschritt gekürzt. Die so aufgewachsene 100 nm starke blaue Oxidschicht wird dabei als Ätzstoppschicht mit hohem optischem Kontrast zu dem im folgenden aufgetragenen silbrigen Bi_2Te_3 verwendet (s. Abbildung 16).

Tabelle 1: Prozessparameter der thermischen Oxidation

Prozesstemperatur	1024 °C
Wassertemperatur im Bubbler-Gefäß	90 °C
Prozesszeit nasse Oxidation	7,5 min
Prozesszeit trockene Oxidation	5 min

Hinsichtlich einer kürzeren Prozesszeit sowie einer homogenen Deposition des Bi_2Te_3 erfolgt die Abscheidung des n-dotierten Materials ebenfalls auf Waferebene. Hierzu wird die Sputteranlage *Ardenne LS500* mit den in der Tabelle 2 angegebenen Parametern betrieben. Mit einer Abscheiderate von 6,6 nm/min ergibt sich somit eine Schichtstärke von 550 nm.

¹¹² Vgl. B. El-Kareh: *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*, New York, Springer Science + Business Media, 1995, S. 56.

Tabelle 2: Prozessparameter der $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ bzw. $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Abscheidung

Gasfluss	40 sscm Argon
Prozesstemperatur	110 °C
Prozessleistung	60 W
Prozessdruck bei Gaseinlass	$3 \cdot 10^{-6}$ mbar
Prozessdruck während der Abscheidung	$1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar
Prozessdauer	83,3 min
Erzielte Schichtstärke	550 nm

Aufgrund des geringen Flächenbedarfs und für eine Minimierung der Materialkosten finden die Untersuchungen auf quadratischen Teilstücken des Wafers mit einer Kantenlänge von zwei Zentimeter statt. Hierzu wird der vier Zoll Wafer mithilfe der Wafersäge *ESEC 8003* in 16 Bruchstücke zerteilt. Zum Schutz der Oberfläche wird zusätzlich eine Passivierungsschicht aus *AZ 5214-Fotolack* der Firma *MicroChemicals GmbH* aufgetragen. Ein Problem stellt die anschließende Entfernung der zur Fixierung und zum Oberflächenschutz auf den Wafer aufgetragenen Folie dar. Infolge der schlechten Haftung des Bismuttellurides zum darunterliegenden thermischen Oxid kommt es zu einer annähernd vollständigen Ablösung der Schicht. Nach einer Reinigung der Bruchstücke mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad und einem anschließendem Spülvorgang in vollentsalztem Wasser (Reinigung C), wird die Abscheidung mit den in Tabelle 2 gegebenen Parametern wiederholt. Um einen möglichst großen Durchsatz, trotz nur einer vorhandenen Halterung für vier Teilstücke, sicherzustellen, werden die restlichen zwölf Bruchstücke dabei unter Verwendung des Fotolacks *AZ 5214* auf Hilfs-Wafer geklebt, für die eine Halterung vorhanden ist. Da es beim Ablösen der Teilstücke in Aceton teilweise zu einer Ablösung des Bismuttellurid kommt, wird in den folgenden Prozessschritten die Behandlungszeit der Proben mit Aceton minimiert. Infolge der vorherigen Ergebnisse wird der zweite Wafer zuerst in quadratisch Teilstücke mit einer Kantenlänge von zwei Zentimeter zersägt, welche zur Vermeidung eines Aceton-Reinigungsschrittes mit Polyimid an den Hilfs-Wafern fixiert werden. Der Sputterprozess erfolgt nach dem Targetwechsel vom n - auf p -dotiertes Material gemäß der Parameter in Tabelle 2.

Um die Strukturierbarkeit des Bismuttellurids überprüfen zu können, müssen die Bruchstücke halbseitig passiviert werden, hierzu wird die in Tabelle 3 beschriebene Fototechnik (gemäß Kapitel 3.1) durchgeführt.

Tabelle 3: Fototechnik zur halbseitigen Passivierung

Prozessschritt	Durchführung
1. Dehydratation der Probe durch Ausheizschritt	30 Minuten im Ofen bei 150°C
2. Haftvermittlung durch Aufdampfen von HMDS	10 Minuten bei einer Probentemperatur von min. 110°C
3. Auftragen des Fotolacks	Aufschleudern des als Positiv-Fotolack verwendeten <i>AZ 5214</i> für 60 Sekunden bei 4000 U/min in dem Belackungssystem <i>SPS Polos Spincoater</i>
4. Austreibung des Lösungsmittels aus dem Lack durch Pre-Bake-Phase	60 Sekunden bei 110°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotolacks	Kontaktbelichtung für 25 Sekunden im Platinenbelichter, wobei gebrochene Wafer als Masken fungieren
6. Entwicklung des Fotolacks	Die Entwicklerlösung besteht aus zwei Teilen <i>AZ-Developer</i> und aus einem Teil destilliertem Wasser. Die Entwicklung wird auf Sicht durchgeführt (ca. 60 Sekunden) und anschließend unter Verwendung von destilliertem Wasser gestoppt.

Die in Abbildung 16 gezeigte Passivierung dient zum partiellen Schutz der Oberfläche und ermöglicht den direkten Vergleich zwischen dem unbehandelten Bismutellurid und dem Material, welches dem Standardprozess des reaktiven Ionenätzens ausgesetzt ist.

Anschließend werden die Auswirkungen der verschiedenen Standardprozesse auf das p- und n-dotierte Bismutellurid analysiert. Hierzu werden die Proben senkrecht zur Fotolackkante gebrochen und im REM untersucht.

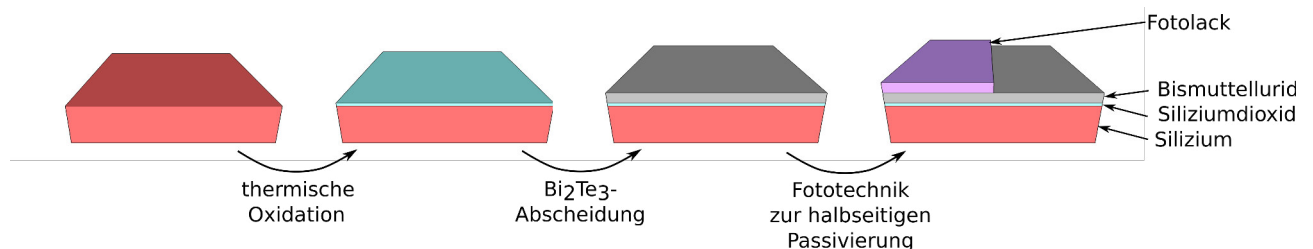


Abbildung 16: Ablauf der ersten Prozessreihe

Im Folgenden wird die Eignung der diversen Ätzprozesse zur Strukturierung von Bismutellurid untersucht. Vor der eigentlichen Analyse wird dabei das übliche Einsatzgebiet sowie die Funktionsweise des Prozesses erläutert.

Der in Tabelle 4 beschriebene Prozess 1-1 wird üblicherweise zur Strukturierung von Polysilizium verwendet. Dabei bildet das Siliziumtetrachlorid (SiCl₄) mit dem Silizium die notwendigen flüchtigen Reaktionsprodukte. Der Einsatz von Stickstoff (N₂) erhöht unter anderem die Selektivität zum Siliziumdioxid.¹¹³

¹¹³ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 68

Tabelle 4: Prozessparameter Standardprozess 1-1

Prozessgase		Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer	
N ₂ : 20 sscm	SiCl ₄ : 32,2 sscm	60 mTorr	5 min	300 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 3	p-Bi ₂ Te ₃ : 4

Sowohl das n- als auch das p-dotierte Bismutellurid wird unter Verwendung des Prozesses 1-1 abgelöst. Die Strukturierung geschieht dabei jedoch nicht kontrolliert. Die Aufnahmen 17 und 18 zeigen, dass das Bismutellurid von dem darunterliegenden Siliziumdioxid abplatzt und somit keine ausreichende Übertragung der Lackstruktur gewährleistet ist. Es ist ebenfalls ein Ablösen der mit Fotolack maskierten Bismutelluridschicht zu erkennen. Die dabei auftretende Reduktion der Siliziumdioxidstärke um 30 bis 40 nm weist auf ein rasches Ablösen des Bismutellurids hin. Dieses ist neben der oben beschriebenen schlechten Haftung des Materials auf die hohe Prozessleistung zurückzuführen.

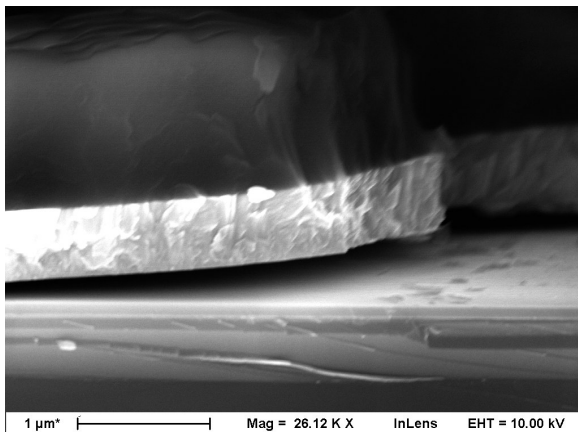


Abbildung 17: n-Bi₂Te₃ Probennr. 3, Ablösung der belackten Bismutelluridschicht vom Siliziumdioxid

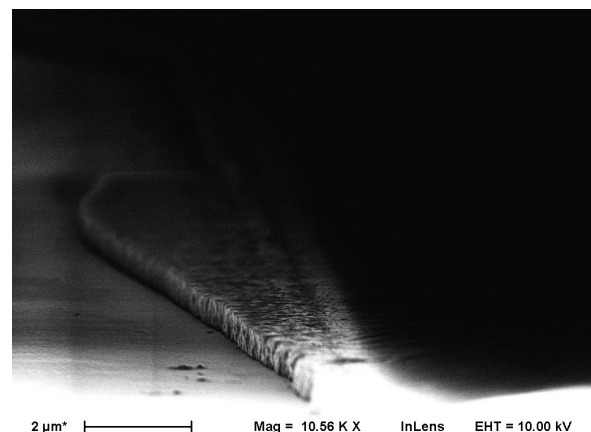


Abbildung 18: p-Bi₂Te₃ Probennr. 4, unzureichende Strukturübertragung der Lackkante

Der Prozess 1-3 wird am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme zur Strukturierung von Titanitrid verwendet. Der hohe Chloranteil der Prozessgase wird dabei vermeintlich eine Verbindung mit dem abzutragenden Titan eingehen.¹¹⁴ Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Prozessparameter Standardprozess 1-3

Prozessgase		Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer	
Cl ₂ : 19,47 sscm	SiCl ₄ : 32,2 sscm	80 mTorr	5 min	165 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 10	p-Bi ₂ Te ₃ : 6

¹¹⁴ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988

Bei dieser Strukturierung kommt es bei der Probe mit n-dotiertem Bismutellurid zum Abplatzen der Schicht, ähnlich zu den beschriebenen Phänomenen in Prozess 1-1. Die REM-Aufnahmen der p-dotierten Probe bilden eine Redeposition des Bismutellurids ab. Dabei wird das Material aus dem äußeren in den inneren unmaskierten Bereich transportiert. In Abbildung 19 ist das Randgebiet der zu strukturierenden Fläche zu sehen. Das dort befindliche Siliziumdioxid wird nur von geringen Resten der ursprünglich 500 nm Bismutellurid bedeckt, wohingegen in der Mitte des unmaskierten Bereichs eine Schichtstärke von lokal bis zu 1,5 μm gemessen wird (s. Abbildung 20).

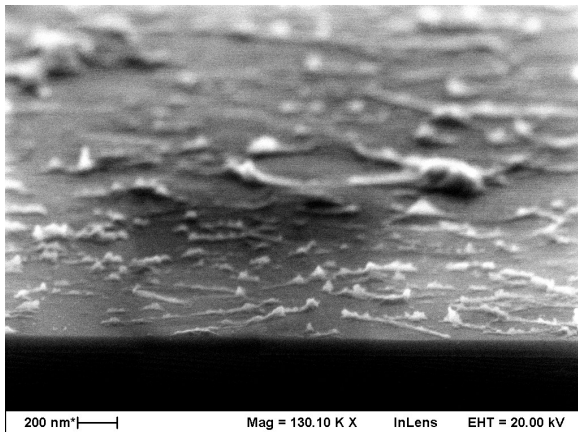


Abbildung 19: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 10, äußerer unmaskierter Bereich

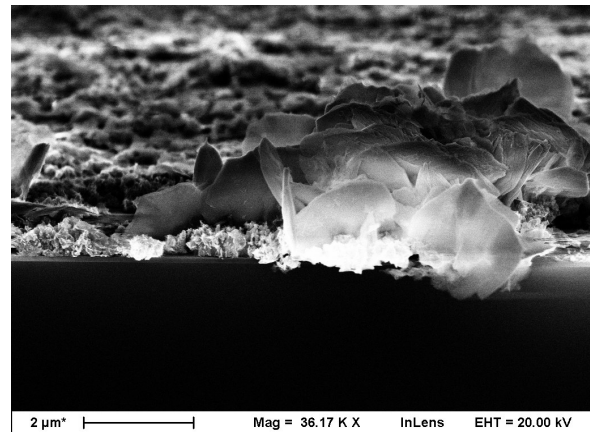


Abbildung 20: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 10, innerer unmaskierter Bereich

Zur Strukturierung von Siliziumnitrid kann der in Tabelle 6 charakterisierte Prozess 3-1 verwendet werden. Die entstehenden Silizium-Fluor-Verbindungen sind dabei genau so abpumpbar wie der gebildete molekulare Stickstoff (N_2).¹¹⁵

Tabelle 6: Prozessparameter Standardprozess 3-1

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
O_2 : 2,964 sscm CHF_3 : 26,45sscm	30 mTorr	5 min	225 W	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 14 $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 8

Der Siliziumnitrid-Ätzprozess zeigt nicht das ungewollte Abplatzen des Bismutellurids vom Siliziumdioxid. Sowohl die n-dotierte als auch die p-dotierte Probe zeigen einen Ätzabtrag von ungefähr 100 nm innerhalb der fünfminütigen Prozessdauer. Durch den Sauerstoff wird der Fotolack langsam abgetragen, wodurch eine abgeflachte Kante entsteht. Abbildung 21 zeigt die unzureichende Strukturübertragung des p-dotierten Materials aus der Ferne und Abbildung 22 aus der Nähe.

¹¹⁵ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 202.

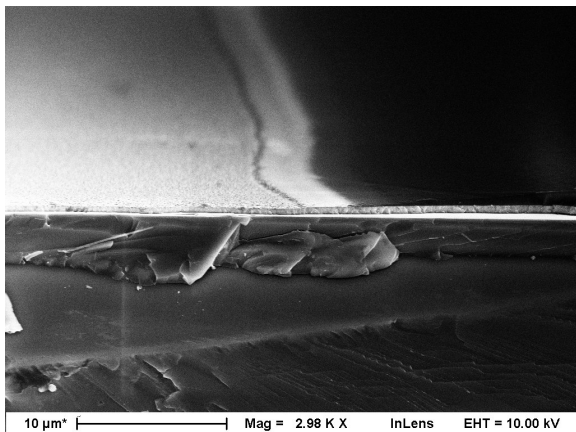


Abbildung 21: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 8, Fotolackkante aus der Entfernung

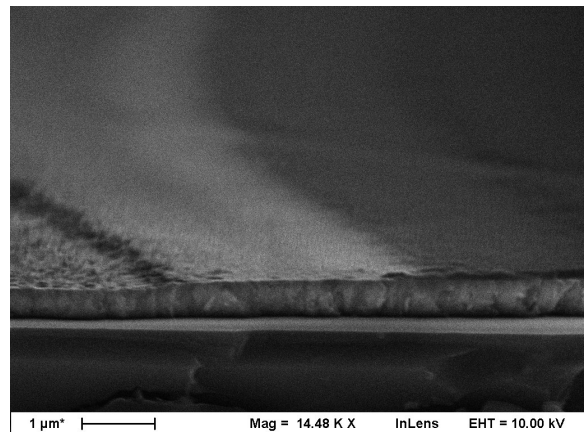


Abbildung 22: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 8, Fotolackkante aus der Nähe

Um Siliziumdioxid mit möglichst senkrechten Kanten zu strukturieren wird der in Tabelle 7 beschriebene Prozess 3-2 verwendet. Das Trifluormethan ist als Fluor-Kohlenstoffverbindung prädestiniert zur Strukturierung des Oxides, neigt jedoch aufgrund des Kohlenstoffanteils zur Polymerbildung auf der Oberfläche der Probe. Da der physikalische Ätzabtrag des Argons vorwiegend die Polymere der waagerechten Gebiete abträgt, wodurch die senkrechten Kanten passiviert bleiben, entstehen die oben erwähnten steilen Kanten.¹¹⁶

Tabelle 7: Prozessparameter Standardprozess 3-2

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 23,99 sscm CHF ₃ : 26,45 sscm	30 mTorr	5 min	225 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 2 p-Bi ₂ Te ₃ : 16

Der Standardprozess 3-2 führte sowohl bei der n-dotierten als auch bei der p-dotierten Probe zu keinem Ätzvorgang, wenngleich es auch zu keinem unkontrollierten Ablösen der Bismutelluridschicht kommt.

Der in Tabelle 8 geschilderte Standardprozess 3-3 mit Schwefelhexafluorid (SF₆) wird in der Halbleitertechnologie zur Strukturierung von Polysilizium verwendet, verliert aber trotz einer hohen Ätzrate wegen der geringen Homogenität und Anisotropie in der Nanostrukturierung an Bedeutung.¹¹⁶

Tabelle 8: Prozessparameter Standardprozess 3-3

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
SF ₆ : 24,3 sscm	15 mTorr	5 min	300 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 5 p-Bi ₂ Te ₃ : 2

¹¹⁶ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 68 f.

Unter Verwendung des oben beschriebenen Prozesses zeigen sich bei der p-dotierten Probe erneut die unerwünschten Haftungsprobleme. Beim Reinigen der Schicht mit vollentsalztem Wasser lösen sich Teile der durch das reaktive Ionenätzen angegriffenen Bismutelluridschicht. Zusätzlich ist an den nicht entfernten Bereichen des Bismutellurides ein Ätzabtrag von ungefähr 170 nm (s. Abbildung 23) bei der p-dotierten und 120 nm bei der n-dotierten Probe zu erkennen. In Abbildung 24 zeigt neben dem erneuten Ablösen größerer Segmente des Bismutellurides von der Probenoberfläche eine Blasenbildung.

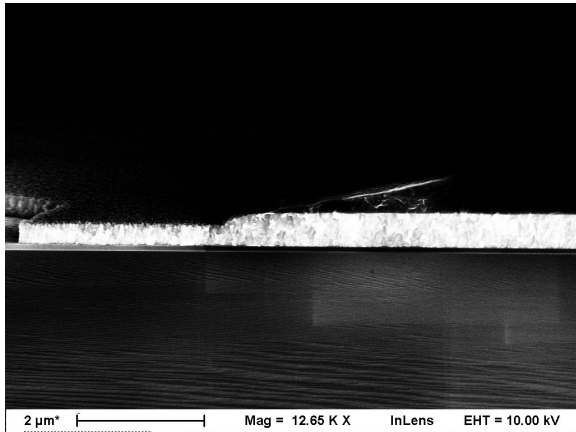


Abbildung 23: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 2, Fotolackkante mit Strukturierung

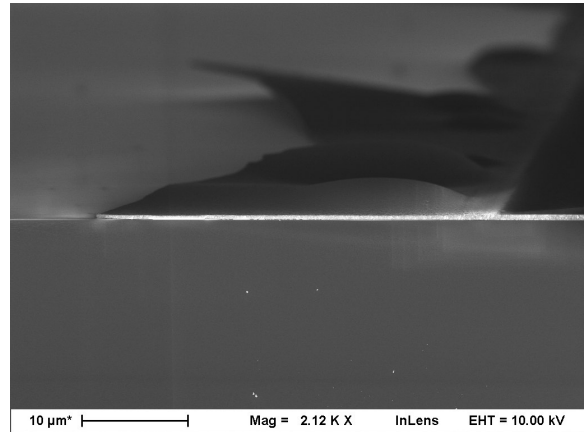


Abbildung 24: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 5, unzureichende Strukturübertragung der Lackkante und Blasenbildung

Um das an der Oberfläche von Aluminium durch natürliche Oxidation entstehende harte Korund zu entfernen wird in der Mikroelektronik der in Tabelle 9 dokumentierte Ätzprozess mit Siliziumtetrachlorid verwendet. Dieser zeichnet sich vorwiegend durch einen hohen physikalischen Ätzabtrag aus.¹¹⁷

Tabelle 9: Prozessparameter Standardprozess 4-1

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
SiCl ₄ : 32,2 sscm	10 mTorr	5 min	300 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 7 p-Bi ₂ Te ₃ : 3

Der oben genannte Standardprozess 4-1 führt sowohl bei der n-dotierten als auch bei der p-dotierten Probe zu einer akzeptablen Übertragung der Lackkante in das darunterliegende Bismutellurid (s. Abbildung 26 und 25). Obwohl es zu keiner Ablösung der Bismutelluridschicht unterhalb der Maskierung kommt ist es fraglich, ob die Struktur durch einen kontrollierten Ätzvorgang oder durch zufälliges Abplatzen größerer Bereiche des Materials entsteht. Für letzteres spricht die Verminderung der Oxidstärke auf 40 bis 50 nm sowie die Tatsache, dass es sich um einen vorwiegend physikalischen Ätzprozess handelt. Des Weiteren ist speziell bei der n-dotierten Probe eine raue senkrechte Kante sichtbar, welche ebenfalls auf ein Abreißen der Schicht an dieser Stelle hinweist.

¹¹⁷ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 70.

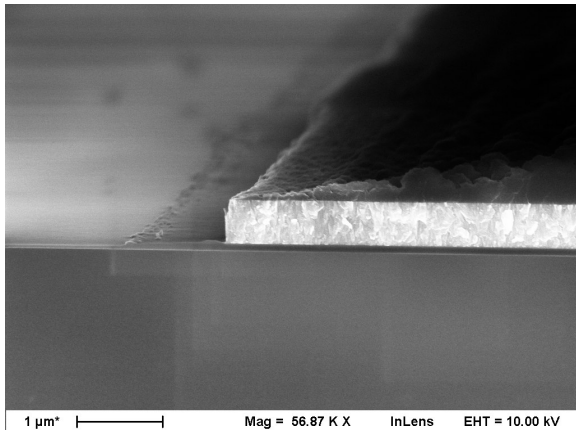


Abbildung 26: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 3, Übertragung der Fotolackkante

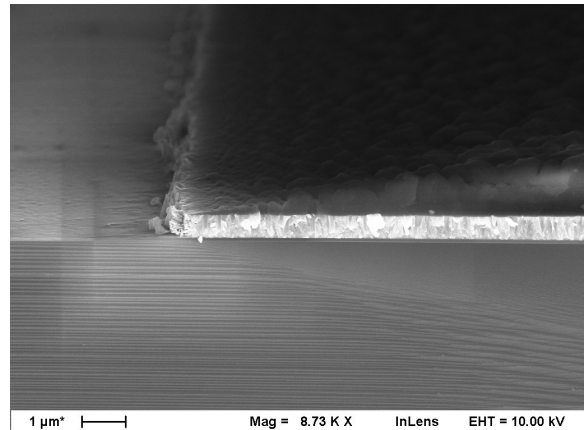


Abbildung 25: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 7, Übertragung der Fotolackkante

Nach der Entfernung der Korundschiicht (Standardprozess 4-1), folgt im Aluminiumätzprozess ein anisotroper Strukturierungsvorgang mit erhöhter Ätzrate. Das verwendete molekulare Chlor (Cl_2) bildet dabei mit dem Aluminium die notwendige flüchtige Verbindung, verursacht jedoch eine vorwiegend isotrope Ätzung. Für eine größere Anisotropie werden Chlorverbindungen (hier SiCl_4) zur Seitenwandpassivierung beigemischt. Dieser Effekt wird mit der Verwendung von Methan (CH_4) weiter verstärkt (s. Tabelle 10).¹¹⁸ Bei der Strukturierung mit dem Aluminium-Ätzprozess kommt es bei beiden Proben erneut zu einem unkontrollierten Ablösen der Bismutelluridschicht bis weit unter die Lackkante (s. Abbildung 27). Dies hat neben dem Anheben der Maskierung, auch ein Bersten des Bismutellurids zur Folge (s. Abbildung 28).

Tabelle 10: Prozessparameter Standardprozess 4-2

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Cl_2 : 19,79 sscm SiCl_4 : 24,15 sscm CH_4 : 0,73 sscm	80 mTorr	5 min	300 W	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 1 $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 9

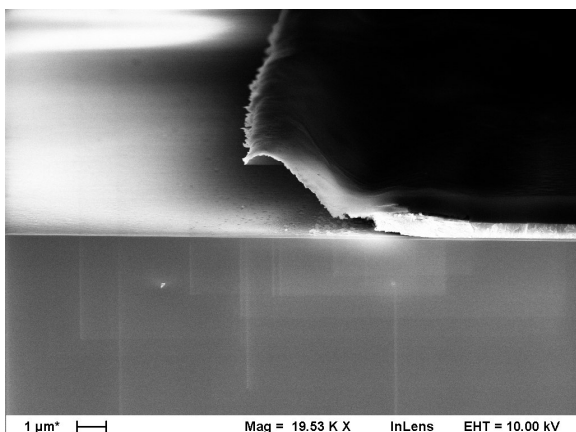


Abbildung 27: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 1, Anhebung der Lackkante

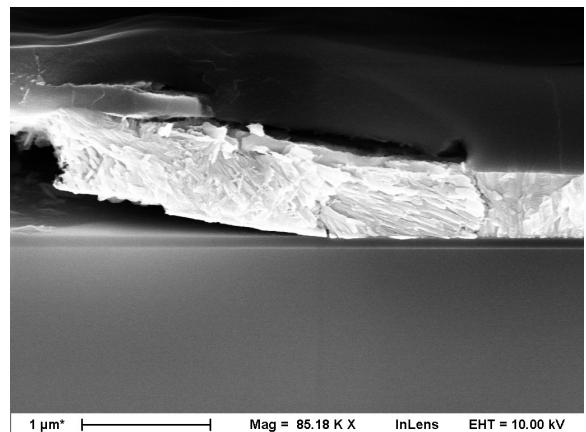


Abbildung 28: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 1, Bersten des Bismutellurides

¹¹⁸ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 70.

Der in Tabelle 11 beschriebene Ätzzvorgang verwendet eine Kombination der Reaktionsgase aus dem Standardprozess 3-1 sowie 3-3 und wird am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme zum Reinigen der Substratrückseiten genutzt. Hierzu müssen unter anderem die während der Prozessierung ungewollt abgeschiedenen Rückstände von Polysilizium (Prozess 3-3), Siliziumdioxid und Siliziumnitrid (3-1) entfernt werden. Das Ablösen des Oxides und Nitrides geschieht dabei unter Verwendung des Gasmischs aus Sauerstoff und Trifluormethan, Polysilizium wird vorwiegend durch Schwefelhexafluorid entfernt. ¹¹⁹

Tabelle 11: Prozessparameter Standardprozess 6-1

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
O ₂ : 4,94 sscm CHF ₃ : 25,45 sscm SF ₆ : 16,2 sscm	30 mTorr	5 min	300 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 4 p-Bi ₂ Te ₃ : 12

Unter Verwendung des oben beschriebenen Prozesses 6-1 verändert sich bei beiden Proben die Beschaffenheit des Bismutellurids von dicht zu porös (s. Abbildung 29 und 30). Da die Strukturänderung auch unterhalb der Maskierung auftritt, ist von einer chemischen Strukturierung auszugehen. Demgegenüber steht die Tatsache, dass beim n-dotierten Bismutellurid erneut ein unkontrolliertes Abplatzen der Schicht zu beobachten ist, was insbesondere für eine physikalische Komponente des Ätzprozesses spricht. Bei der Probe zwölf befindet sich das poröse Bismutellurid ebenfalls auf der unmaskierten Oberfläche und wird allenfalls geringfügig abgetragen, wodurch auf eine fehlende flüchtige Verbindung des Bismutellurids mit den Reaktionsgasen zu schließen ist.

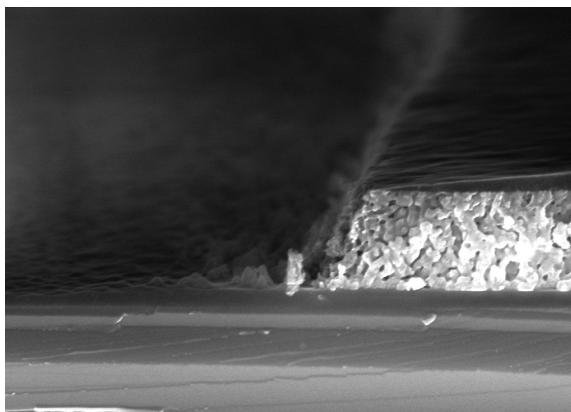


Abbildung 29: n-Bi₂Te₃ Probennr. 4, poröse Schicht unter der Lackkante

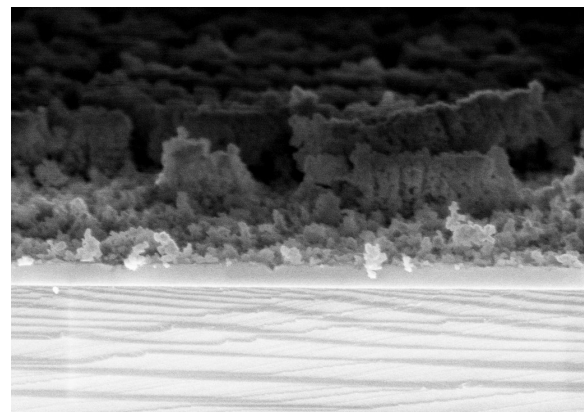


Abbildung 30: p-Bi₂Te₃ Probennr. 12, poröse Schicht im unmaskierten Bereich

¹¹⁹ Vgl. U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014, S. 68

Um organische Fotolacke zu entfernen wird in der Halbleitertechnologie ein Barrelreaktor verwendet in dem ein Sauerstoffplasma gezündet wird. Das sogenannte Strippen des Resists kann aber auch mithilfe des reaktiven Ionenätzens unter der Verwendung eines Sauerstoffplasmas vollzogen werden. Tabelle 12 zeigt die Prozessparameter des Standardprozesses 7-1.¹²⁰

Tabelle 12: Prozessparameter Standardprozess 7-1

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
O ₂ : 9,88 sscm	80 mTorr	5 min	90 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 13 p-Bi ₂ Te ₃ : 5

Der Prozess mit reinem Sauerstoffplasma bewirkt bei beiden Proben ebenfalls das ungewollte grobe Ablösen des Bismutellurides vom Oxid. Beim anschließenden Reinigen mit vollentsalztem Wasser kommt es wie bei Prozess 3-3 zu einem Abtrag der angegriffenen Oberfläche. Während bei der p-dotierten Probe das häufig gesehene grobe Abplatzen in Verbindung mit einem Haftungsverlust bis deutlich unter die Maskierung zu beobachten ist (s. Abbildung 32), kommt es bei der n-Probe 13 zu einer nach oben gekrümmten Bismutelluridschicht (s. Abbildung 31). Dies ist entweder mit intrinsischen Schichtenspannungen im Bismutellurid oder durch den Reinigungsprozess zu erklären.

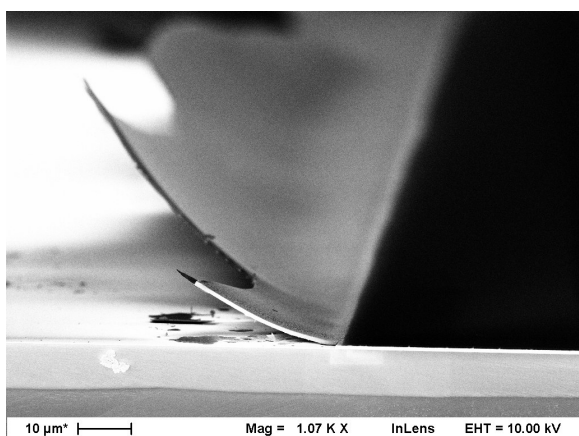


Abbildung 31: n-Bi₂Te₃ Probennr. 13, Verbiegung des Bismutellurides an der Lackkante

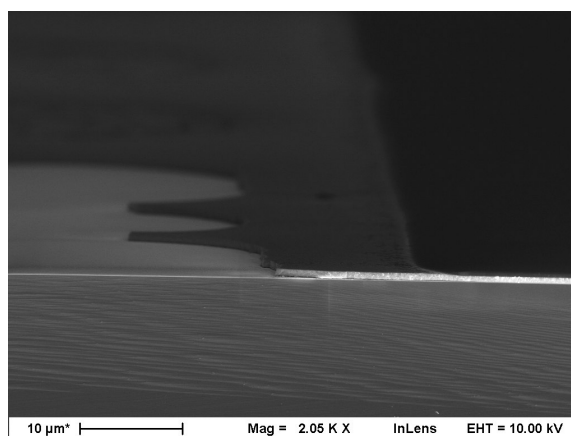


Abbildung 32: p-Bi₂Te₃ Probennr. 5, unzureichende Strukturübertragung der Lackkante

Eine Modifikation des Standardprozesses 7-1 wird in Tabelle 13 aufgezeigt. Die Erweiterung um das Reaktionsgas Trifluormethan dient der Vermeidung von alkalischen Ätzrückständen, wohingegen die Zugabe von Argon vorwiegend zur Verbesserung der Plasmastabilität verwendet wird.¹²⁰

¹²⁰ Vgl. D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988, S. 220.

Tabelle 13: Prozessparameter Standardprozess 7-2

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
O ₂ : 4,94 sscm CHF ₃ :13,23 sscm Ar: 21,62 sscm	30 mTorr	5 min	240 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 6 p-Bi ₂ Te ₃ : 11

Die Strukturierung mit dem Standardprozess 7-2 bewirkt einen Haftungsverlust des Bismuttellurides bei beiden Proben. Dies äußert sich unter anderem durch das Abspülen der angegriffenen Oberfläche bei dem anschließenden Reinigungsschritt mit vollentsalztem Wasser. Des Weiteren ist primär bei der p-Probe 11 das erneute großflächige Ablösen der Bismuttellurides vom Siliziumdioxid zu beobachten (s. Abbildung 33). Ergänzend ist anzuführen, dass es bei dem haftenden Bismuttellurid zu einem geringen Ätzabtrag von unter 100 nm kommt (s. Abbildung 34). Dieser Effekt tritt bei der n-dotierten Probe in einer abgeschwächten Form auf.

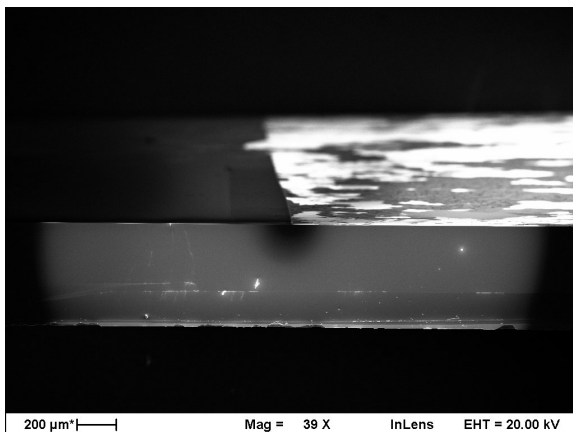


Abbildung 33: *p*-Bi₂Te₃ Probennr. 11, grobes Ablösen der Bismuttelluridschicht

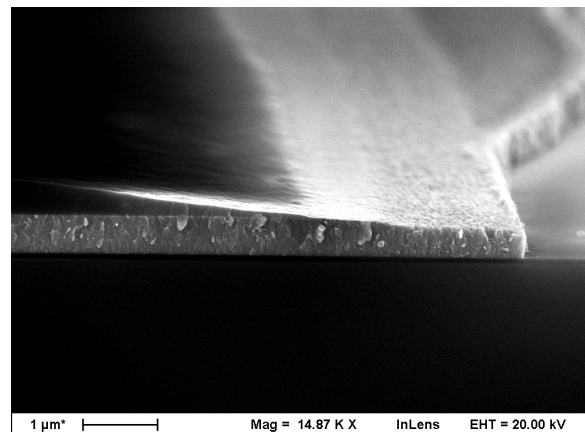


Abbildung 34: *p*-Bi₂Te₃ Probennr. 11, leichter Ätzabtrag des Bismuttellurides

B. Morgan und P. Taylor dokumentieren die erfolgreiche Strukturierung des Bismuttellurides mit einer induktiv gekoppelten reaktiven Plasmaätzenanlage. Als Prozessgas dient neben Argon, für den physikalischen Ätzabtrag, auch Methan und molekularer Wasserstoff für die chemische Komponente sowie den Abtransport der Reaktionsprodukte. Unter anderem wird bei einer Spulenleistung von 600 W sowie bei einer Elektrodenleistung von 100 W bei einem Prozessdruck von 20 mbar und jeweils 10 sscm der oben genannten Reaktionsgase eine Ätzrate von 0,47 $\mu\text{m}/\text{min}$ erreicht.¹²¹

Um die Ergebnisse von Morgan und Taylor zu verifizieren, wird die am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme befindliche reaktive Ionenätzenanlage *Oxford PlasmaLab Dual80* dahingehend modifiziert, dass eine Nutzung von Argon in Kombination mit Methan als Prozessgase ermöglicht wird.

¹²¹ Vgl. B. Morgan and P. Taylor: Patterning of Bi₂Te₃ Polycrystalline Thin-Films on Silicon, Army Research Laboratory, Jan. 2008, S. 1-12.

Da davon auszugehen ist, dass der molekulare Wasserstoff vorwiegend zum Binden und Abtransport der Reaktionsprodukte dient und eine Erweiterung der Anlage um eine Wasserstoffzuleitung nur unter immensem Aufwand zu realisieren ist, wird zu diesem Zeitpunkt auf eine weitere Modifikation verzichtet. Anstelle des reaktiven molekularen Wasserstoffes wird im Folgenden sowohl Schwefelhexafluorid als auch Chlor (s. Tabelle 14) verwendet. Da der Massendurchflussregler des Methans nur eine maximale Durchflussrate von 8,08 sscm erlaubt, wird hinsichtlich eines identischen Mischungsverhältnisses die Durchflussrate der anderen Prozessgase auf den selben Wert begrenzt. Um das wiederholt auftretende Abplatzen der Bismutelluridschicht vom Oxid zu verhindern wird zusätzlich sowohl die Prozessleistung als auch die Prozesszeit reduziert.

Tabelle 14: Prozessparameter des Ar-Cl₂-CH₄- und des Ar-SF₆-CH₄-Prozesses

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 8,08 sscm Cl ₂ : 8,08 sscm CH ₄ : 8,08 sscm	20 mTorr	2 min	150 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 17 p-Bi ₂ Te ₃ : 14
Ar: 8,08 sscm SF ₆ : 8,08 sscm CH ₄ : 8,08 sscm	20 mTorr (40 mTorr erreicht)	2 min	150 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 16 p-Bi ₂ Te ₃ : 13

Die Strukturierung mit dem Ar-Cl₂-CH₄-Prozess zeigt bei Probe p-14 eine deutliche Veränderung der Struktur des Bismutellurides als auch des Fotolackes. Dies ist durch die hohe physikalische Belastung der Proben durch das Bombardement mit Argonionen in Kombination mit dem chemisch reaktiven Chlor zu erklären. Des Weiteren kommt es zu einem Haftungsverlust des Bismutellurides vom darunter liegenden Oxid, jedoch nicht zum Abplatzen der gesamten Schicht (s. Abbildung 35). Ferner entsteht eine Abtragung der Schicht von ungefähr 100 nm, die aber aufgrund der Rauigkeit als nicht homogen über die gesamte Probenoberfläche zu betrachten ist. Das n-dotierte Bismutellurid zeigt eine resistenterere Eigenschaft hinsichtlich der Strukturveränderung. Ähnlich zu der p-dotierten Probe ist ein Ätzabtrag zu beobachten, wohingegen die Oberflächenrauigkeit gröber als bei der p-dotierten Probe ist. Darüber hinaus ist kein Haftungsverlust des Bismutellurids vom Oxid zu erkennen (s. Abbildung 36).

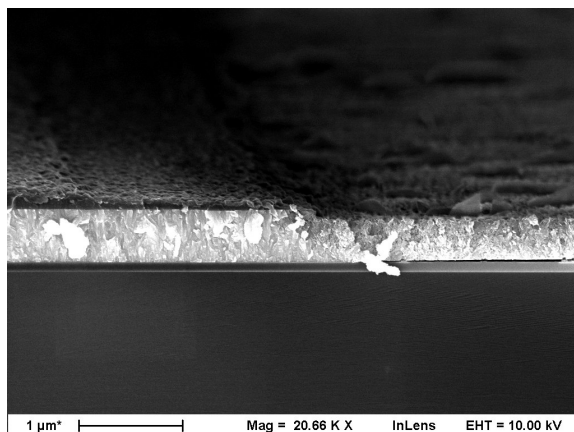


Abbildung 35: p-Bi₂Te₃ Probennr. 14, Strukturübertragung an der Lackkante

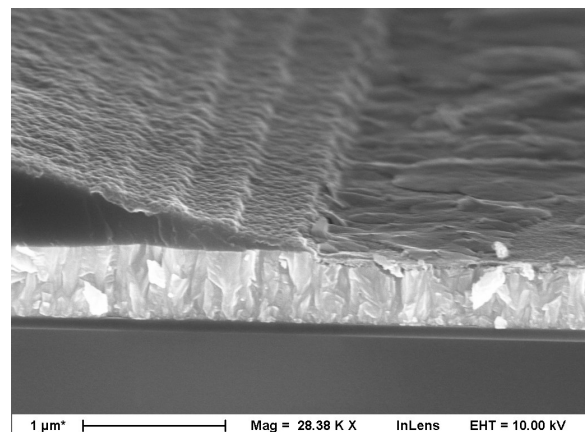


Abbildung 36: n-Bi₂Te₃ Probennr. 17, Strukturübertragung an der Lackkante

Die Verwendung von Schwefelhexafluorid neben Argon und Methan gemäß Tabelle 14 führt zu den folgenden Ergebnissen: Beide Proben zeigen eine gute Übertragung der Lackstruktur in das darunterliegende Bismutellurid. Wie bei dem Chlor-Prozess scheint die n-dotierte Probe gegenüber der reaktiven Ionenätzung widerstandsfähiger zu sein. Dies äußert sich durch eine Ätzrate von 33 nm/min bei der n-dotierten Probe im Vergleich zu 76 nm/min bei der p-dotierten (s. Abbildung 37). Des Weiteren sind bei der Probe n-16 einige Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zu erkennen (s. Abbildung 38). Hierbei ist zu erwähnen, dass der gewünschte Prozessdruck von 20mTorr aufgrund eines zu hohen Gasflusses beziehungsweise einer zu geringen Pumpenleistung nicht erreicht wird.

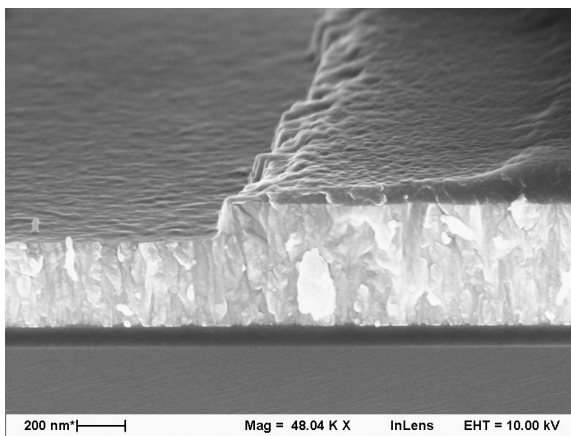


Abbildung 37: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 13, Strukturübertragung an der Lackkante

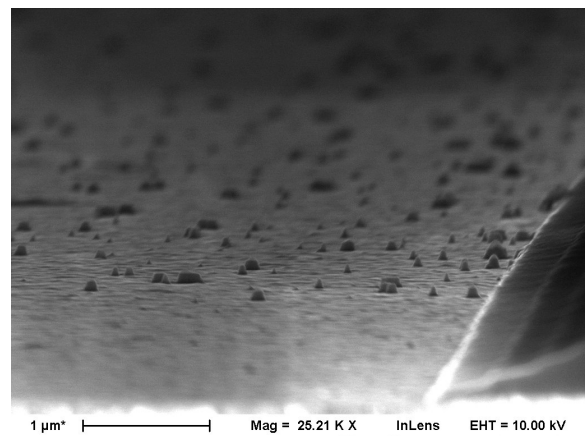


Abbildung 38: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 16, Verunreinigungen der Oberfläche

Aufgrund der vielversprechenden Resultate des $\text{Ar-SF}_6\text{-CH}_4$ -Prozesses wird unter Verwendung der p-dotierten Probe 10 und der n-dotierten Probe 9 untersucht, ob sich die gesamte Bismutelluridschicht unter den in Tabelle 14 genannten Prozessparametern entfernen lässt. Diesbezüglich wird die Prozesszeit solange erhöht bis das unter dem Bismutellurid liegende blaue Oxid zu erkennen ist. Bei der p-dotierten Probe ergibt sich eine Ätzzeit von acht Minuten und bei der n-dotierten Probe von 18 Minuten. Auf diese Weise lassen sich die oben erwähnten Ätzraten verifizieren, da sich bei einer Bismutellurid-Schichtstärke von 550 nm die Prozesszeiten zu näherungsweise sieben bzw. 17 Minuten ergeben. Besonders bei der langen Prozesszeit der Probe n-9 kommt es dabei zu einer Abtragung der äußeren Fotolackkante, womit in diesem Bereich ebenfalls ein ungewollter Angriff des Bismutellurids stattfindet. Des Weiteren bleiben bei beiden Proben lokale Verunreinigungen auf der Oxidschicht bestehen. Bei der p-dotierten Probe haben diese Kontaminationen eine säulenförmige Ausprägung und sind homogen über die gesamte Fläche verteilt. (s. Abbildung 39) Wohingegen die Oberfläche der n-dotierten Probe im Bereich der Maskierung stärker verunreinigt ist als in der Mitte des strukturierten Gebietes. Die Form der Verschmutzung ist dabei flacher und breiter als bei der p-dotierten Probe (s. Abbildung 40).

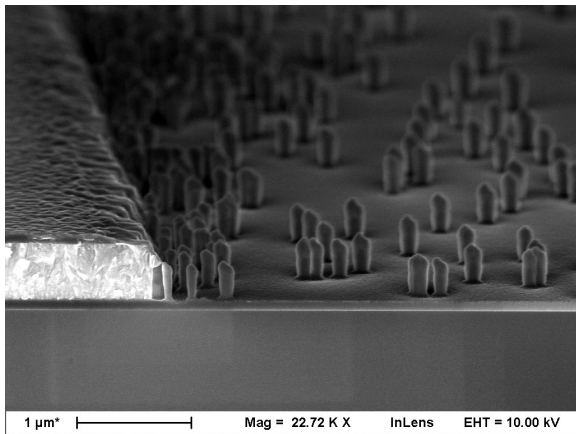


Abbildung 39: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 10, Verunreinigungen nach der Strukturierung

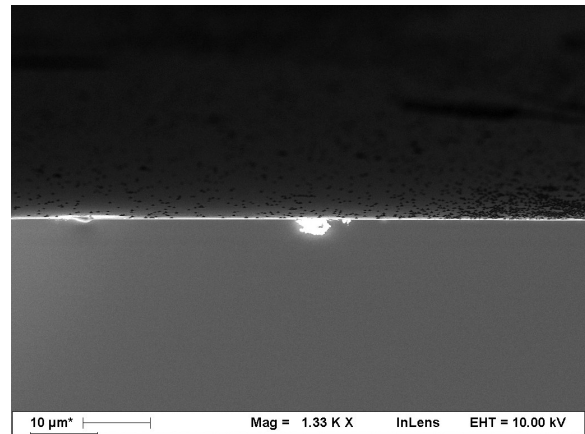


Abbildung 40: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 9, Verunreinigungen nach der Strukturierung

Für den Effekt der lokalen Verunreinigungen sind mehrere Ursachen denkbar. Unter anderem kann eine ungewollte Mikromaskierung der Probenoberfläche durch Aluminiumoxid oder -fluorid sowie durch Redeposition des Fotoresists stattfinden. So berichten M. S. Feng und J. D. Guo [u.a.] dass bei einer reaktiven Ionenätzung mit Bortrichlorid und Schwefelhexafluorid ebenfalls säulenförmige Partikel auftreten. Eine energiedispersive Röntgenspektroskopie zeigt, dass sich auf den Proben Aluminiumoxid oder Aluminiumfluorid abgelagert hat. Dieses vermutlich von der Aluminiumelektrode gelöste Material reagiert mit den Prozessgasen und dient als Mikromaskierung für die säulenförmigen Verunreinigungen.¹²² Y. Ozaki and K. Hirata beobachten im Verlauf des reaktiven Sputterätzprozesses von Siliziumdioxid und Phosphorsilikatglas mit Methan und molekularem Wasserstoff ebenfalls das Auftreten der Verunreinigungen. Da sich bei der angewandten Strukturierung weder Aluminium auf der Probe befindet noch eine Aluminiumelektrode verwendet wird ist die oben genannte Erklärung auszuschließen. Als Ursache für die Verunreinigungen werden Resistpartikel detektiert, die sowohl als Mikromaskierung als auch als Katalysator für eine Polymerisation der säulenförmigen Strukturen dienen.¹²³ H. M. Anderson und S. Radovanov dokumentieren 200 nm hohe und 50 nm breite zylindrische Strukturen nach einem Ätzprozess von Siliziumdioxid mit Tetra- und Trifluormethan. Sowohl die energiedispersive Röntgenspektroskopie als auch die Röntgenfluoreszenzanalyse ergeben bei der Untersuchung der Verunreinigungen keinerlei Spuren von Aluminiumoxid oder -fluorid. Stattdessen zeigt die Analyse die Präsenz von Kohlenstoff, Wasserstoff, Silizium und Fluor. Eine Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie ergibt, dass neben Kohlenstoff-Fluor- auch Silizium-Kohlenstoff-Verbindungen auftreten.¹²⁴

¹²² Vgl. M. S. Feng, J. D. Guo, Y. M. Lu and E. Y. Chang: *Reactive ion etching of GaN with BCl_3/SF_6 plasmas in Materials Chemistry and Physics*, Volume 45, Issue 1, July 1996, S. 80- 83.

¹²³ Vgl. Y. Ozaki and K. Hirata: *Columnar etching residue generation in reactive sputter etching of SiO_2 and PSG in Journal of Vacuum Science & Technology*; Volume 21, Issue 1, May/ June 1982, S. 61-65.

¹²⁴ Vgl. H. M. Anderson, S. Radovanov, J. L. Mock and P. J. Resnick: *Particulates in $\text{C}_2\text{F}_6\text{-CHF}_3$ and $\text{CF}_4\text{-CHF}_3$ etching plasmas in Plasma Sources Science and Technology*, Volume 3, Issue 3, Feb. 1994, S. 302-309.

Andererseits wird ein fast linearer Zusammenhang zwischen der Partikelkonzentration in der Abluft der Anlage sowie der Menge an säulenförmigen Verunreinigungen dokumentiert, was wiederum für eine Mikromaskierung der Probenoberfläche spricht. Zusätzlich kommt es vermehrt am primären Flat des untersuchten Wafers zum Auftreten der Verunreinigungen, also an der Stelle wo potentiell verstärkt Elektrodenmaterial gelöst wird und als Maskierung dienen kann.¹²⁵

Da es sich bei den lokalen Verunreinigungen gemäß der oben genannten Erläuterungen entweder um Kohlenstoffverbindungen oder um mikromaskiertes Bismuttellurid handelt, werden die halbierten Proben separat untersucht. Zum Entfernen möglicher Kohlenstoffverbindungen wird jeweils die eine Hälfte der Proben n-10 und p-9 für 60 Minuten den reaktionsfreudigen Radikalen des Sauerstoff-Plasmas im Barrel-Reaktor ausgesetzt. Um zu analysieren ob es sich um eine Mikromaskierung des Bismuttellurids handelt, wird die andere Hälfte der Bruchstücke mittels einer nasschemischen Ätzlösung aus zehn Teilen Wasser, drei Teilen 37%-iger Salzsäure und einem Teil Salpetersäure für 60 Sekunden behandelt.

Die anschließende Analyse im Rasterelektronenmikroskop zeigt, dass weder die Behandlung im Barrel-Reaktor noch die nasschemische Ätzung mit verdünntem Königswasser eine Abtragung der Verunreinigungen der n-dotierten Probe herbeiführen (s. Abbildung 41). Bei den säulenförmigen Verunreinigungen der p-dotierten Probe ist ebenfalls keine Veränderung durch die Behandlung mit der Ätzlösung zu beobachten, jedoch kommt es zu einer Verformung der Partikel beim chemisch-plasmaunterstützten Ätzen (s. Abbildung 42).

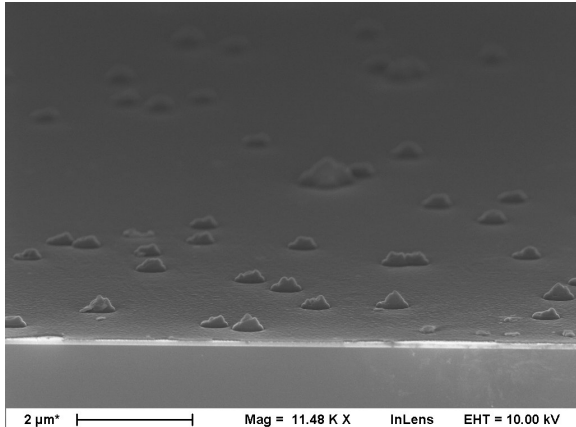


Abbildung 41: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 9, nach der Behandlung mit verdünntem Königswasser

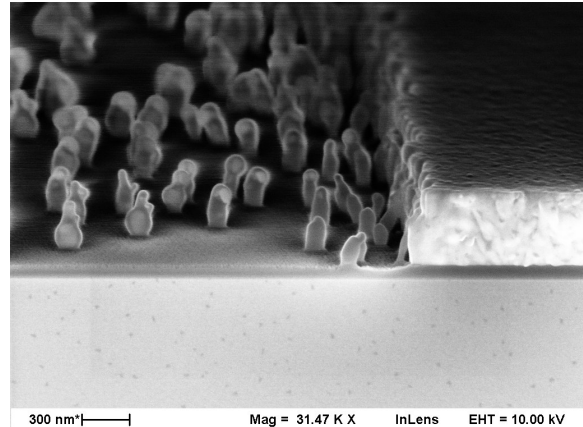


Abbildung 42: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 10, nach der Behandlung im Barrel-Reaktor

Da die Verunreinigungen keine Reaktion auf das verdünnte Königswasser zeigen ist die Annahme zu treffen, dass es sich nicht um einfach mikromaskiertes Bismuttellurid handelt. Hierdurch ist insbesondere nicht auszuschließen, dass sich um die durch die Mikromaskierung generierte Bismuttelluridsäule eine Polymerschicht gebildet hat.

¹²⁵ Vgl. H. M. Anderson, S. Radovanov, J. L. Mock and P. J. Resnick: *Particulates in $\text{C}_2\text{F}_6\text{-CHF}_3$ and $\text{CF}_4\text{-CHF}_3$ etching plasmas in Plasma Sources Science and Technology*, Volume 3, Issue 3, Feb. 1994, S. 302-309.

Die Vermutung, dass es sich bei den Verunreinigungen um Kohlenstoffverbindungen handelt, ist vor allem durch die Veränderung der Partikel auf der p-dotierten Probe im Barrel-Reaktor zu begründen, da sowohl die Beeinflussung durch die Sauerstoff-Radikale, als auch die Verformung wegen der erhöhten Temperatur von bis zu 200°C auf Polymere schließen lässt. Um den Einfluss einer vorwiegend physikalischen Ätzung zu analysieren, wird eine Strukturierung gemäß Tabelle 15 durchgeführt. Da ausschließlich Argon als nicht reaktives Prozessgas verwendet wird, ist die chemische Komponente der reaktiven Ionenätzung gering.

Tabelle 15: Prozessparameter Ar-Prozesses

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 15,00 sscm	20 mTorr (erreicht 53 mTorr)	2 min	300 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 12 p-Bi ₂ Te ₃ : 15

Die überwiegend physikalische Ätzung mit Argon als Prozessgas erlaubt sowohl bei der n- als auch bei der p-dotierten Probe eine Abtragung des Bismutellurides. Problematisch ist das Ionenbombardement infolge der hohen Prozessleistung in Kombination mit der durch die Lithographie nach Tabelle 3 entstehenden flachen Lackkanten. Durch den Aufprall der hoch energetischen Ionen kommt es zum Abtrag der äußeren feinen Resistschicht, womit eine korrekte Strukturübertragung nicht gewährleistet ist. Dessen ungeachtet ist bei der n- und p-dotierten Probe eine Ätzrate von 115 nm/min bzw. 82 nm/min zu beobachten (s. Abbildung 43 und 44). Im Gegensatz zu den bisherigen Strukturierungen scheint das p-dotierte Bismutellurid gegenüber dem rein physikalischen Ätzen in der reaktiven Ionenätzanlage resistenter zu sein. Des Weiteren ist bei beiden Proben trotz der hohen Prozessleistung kein Abplatzen des Bismutellurides von dem darunter liegenden Oxid zu erkennen. Hierbei ist zu erwähnen, dass der eingestellte Prozessdruck aus den oben genannten Gründen nicht erreicht wird.

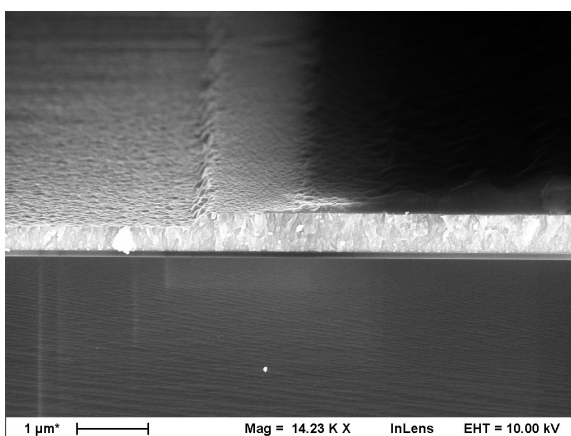


Abbildung 43: p-Bi₂Te₃ Probennr. 15, Strukturübertragung an der Lackkante

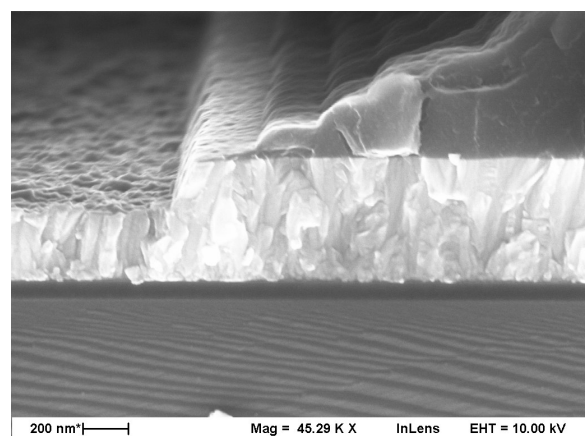


Abbildung 44: n-Bi₂Te₃ Probennr. 12, Strukturübertragung an der Lackkante

Zwischenfazit

Die Analyse der ersten Prozessreihe verdeutlicht, dass die reaktive Ätzanlage die Strukturierung von Bismuttellurid ermöglicht. Als vielversprechendster Prozess erwies sich neben dem Prozess 3-3 mit Schwefelhexafluorid und der vorwiegend physikalischen Strukturierung mit Argon vor allem der Ar-CH₄-SF₆-Prozess. Bei der Strukturierung konnten generell deutliche Unterschiede zwischen dem n- und p-dotierten Bismuttellurid festgestellt werden. Unter anderem zeigte sich nahezu bei allen beobachtbaren Abtragungen, dass das n-dotierte Bismuttellurid mit einer geringeren Ätzrate entfernt wird als das p-dotierte Material. Eine Besonderheit stellte dabei die hauptsächlich physikalische Strukturierung mit Argon dar, bei der die Strukturierung des n-Bismuttellurides mit einer größeren Ätzrate stattfindet. Allgemein lassen sich bei den Standardprozessen sowie den neu eingefahrenen Prozessen mit Argon, Methan sowie Chlor beziehungsweise Schwefelhexafluorid vorwiegend zwei Herausforderungen diagnostizieren.

Erstens kam es speziell bei hohen Prozessleistungen zu einem unkontrolliertem Abreißen der Bismuttelluridschicht vom darunterliegenden Oxid. Dass die Haftung der beiden Materialien nicht akzeptabel ist zeigte sich bereits beim Sägeschnitt: Die zur Fixierung und zum Oberflächenschutz auf den Wafer aufgetragenen Folie löste beim Entfernen den Großteil der Bismuttelluridschicht ab. Um eine hinreichende Analyse der Proben zu gewährleisten muss jedoch die Haftung des Bismuttellurides sichergestellt werden. Hierzu werden in der nächsten Prozessreihe zwei Ansätze verfolgt. Zum einen werden andere Schichtenfolgen hinsichtlich einer Verbesserung der Haftung untersucht. Zum anderen wird überprüft ob das Absenken der Prozessleistung, wie bei den Ar-CH₄-SF₆ bzw. -Cl-Prozessen, ausreicht, um die Haftung auf Oxid zu garantieren.

Das zweite zu untersuchende Problem entstand bei dem Ar-SF₆-CH₄-Prozess. Beim Entfernen der gesamten Bismuttelluridschicht blieben auf dem Oxid teilweise säulenförmige Verunreinigungen zurück. Diesbezüglich soll in der folgenden Prozessreihe sowohl die Reproduzierbarkeit als auch die Vermeidung beziehungsweise Reduktion mittels variierender Prozessparameter untersucht werden.

Eine weitere Modifikation wird bezüglich der Lithographie vorgenommen: Um die Ätzung hinsichtlich des Ätzabtrages sowie der Selektivität zum Resist und der Isotropie ausreichend bewerten zu können, ist eine senkrechte Lackkante notwendig. Da diese durch das bisherige Verfahren mit dem Platinenbelichter und der lokalen Maskierung mittels weiterer Bruchstücke nicht reproduzierbar zu gewährleisten ist, wird auf eine Kontaktbelichtung mit der *Suess Microtec MA4* zurückgegriffen.

4.2 Prozessreihe 2: Weiterentwicklung der Ätzprozesse

Wie oben erwähnt dient die zweite Prozessreihe zur Modifikation und zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus der ersten Prozessreihe. Dabei wird insbesondere die Haftung des Bismutellurids auf verschiedenen Materialien untersucht und der Ar-SF₆-CH₄-Prozess modifiziert.

Simultan zur ersten Versuchsreihe beginnt die Prozessierung mit einer Kombination aus thermisch trockener und nasser Oxidation auf Waferebene gemäß Tabelle 1. Anschließend wird der vier Zoll Wafer in quadratische Bruchstücke mit einer Kantenlänge von zwei Zentimeter gesägt und eine Reinigung C durchgeführt.

Der erste Teil der Prozessreihe dient der Analyse der Haftfähigkeit von Bismutellurid auf verschiedenen Materialien. Neben Aluminium wird HMDS und Titanitrid hinsichtlich der Eignung als Untergrund für Bismutellurid untersucht. Das mit der *Oxford PlasmaLab System 400* gesputterte Aluminium bietet sich als Haftvermittler im besonderen Maße dank seiner rauen Oberfläche sowie seiner Stabilität gegenüber vielen Standardprozessen des reaktiven Ionenätzens an. Der Vorteil des Titanitrid liegt neben einer ebenfalls guten Resistenz gegenüber den klassischen Ätzgasen im optisch deutlichen Kontrast zum Bismutellurid, sodass eine vollständige Strukturierung problemlos detektiert werden kann. Die verwendeten Prozessparameter befinden sich in Tabelle 16. Da sich HMDS als Haftvermittler zwischen diversen Untergründen und aufzutragenden Lacken etabliert hat, soll ebenfalls die Qualität als Haftschiicht zwischen Bismutellurid und Oxid untersucht werden. Hierzu wird die Probe 3 bei 150°C für eine halbe Stunde dehydriert um anschließend für zehn Minuten den Haftvermittler aufzubringen.

Tabelle 16: Prozessparameter: Abscheidung Aluminium und Titanitrid zur Haftvermittlung

	Aluminium	Titanitrid
Probennr.	1	2
Prozesstemperatur/ Tellertemperatur	20 °C	20 °C
Prozessleistung	2500 W	2000 W
Rücksputterdauer	30 s	60 s
Abscheidedauer	8 min 42 s	16 min 40 s
Prozessgase	20 sscm Ar	43 sscm Ar 7 sscm N ₂
Erzielte Schichtstärke	200 nm	200 nm

Anschließend erfolgt die Abscheidung der Bismutelluridschicht. Da die Proben mit der Nummer eins bis drei ausschließlich zur Untersuchung der Haftfähigkeit dienen und das n- und p-dotierte Material in Prozessreihe 1 diesbezüglich die selben Charakteristika zeigen, wird an dieser Stelle einzig die Haftung von p-dotiertem Bismutellurid untersucht. Der Abscheidung einer 550 nm starken Bismutelluridschicht gemäß der Parameter aus Tabelle 2 folgt die im Vergleich zur ersten Prozessreihe leicht modifizierte Kontaktlithographie (s. Tabelle 17).

Tabelle 17: Fototechnik zur lokalen Passivierung

Prozessschritt	Durchführung
1. Dehydratation der Probe durch Ausheizschritt	30 Minuten im Ofen bei 150°C
2. Haftvermittlung durch Aufdampfen von HMDS	10 Minuten bei einer Proben temperatur von min. 110°C
3. Auftragen des Fotolacks	Aufschleudern des als Positiv-Fotolack verwendeten AZ 5214 für 30 Sekunden bei 4400 U/min in dem Belackungssystem SPS Polos Spincoater
4. Austreibung des Lösungsmittels aus dem Lack durch Pre-Bake-Phase	60 Sekunden bei 100°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotolacks	Vakuum-Kontaktbelichtung für 13 Sekunden im Belichtungssystem Suess Microtec MA4 ,
6. Entwicklung des Fotolacks	Die Entwicklerlösung besteht aus zwei Teilen AZ-Developer und aus einem Teil destilliertem Wasser. Die Entwicklung wird auf Sicht durchgeführt (ca. 60 Sekunden) und anschließend unter Verwendung von destilliertem Wasser gestoppt.
7. Post-Exposure-Bake	45 Minuten im Ofen bei 125°C

Nach den sieben Prozessschritten der Kontaktlithographie entstehen die in Abbildung 45 dargestellten Strukturen zur Überprüfung der Haftfähigkeit. Die gewählte Quarzglas-Maske ist bereits am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme vorhanden und wird aufgrund der besonders großen Strukturen gewählt (s. Anhang A, Abbildung 94).

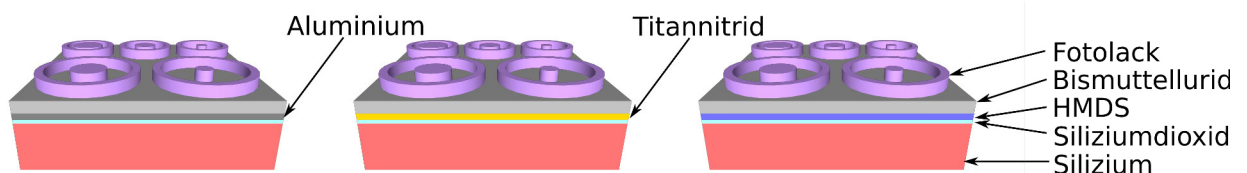


Abbildung 45: Strukturen zur Haftungsanalyse

Um die Haftung des Bismuttellurides auf den drei Materialien zu überprüfen, werden sie für eine Minute dem Standardprozess 4-2 (s. Tabelle 10) der reaktiven Ionenätzanlage ausgesetzt. Dieser Strukturierungsprozess bietet sich vor allem dadurch an, dass er, neben einer chemischen Komponente mittels Chlor, ebenfalls einen hohen physikalischen Ätzabtrag durch die große Prozessleistung in Kombination mit den schweren Silizium-Chlor-Verbindungen bereitstellt.

Die untersuchten Proben zeigen dabei alle das ungewollte Abplatzen der Bismuttelluridschicht vom jeweiligen Untergrund, sodass keine Haftungsverbesserung zu detektieren ist. Exemplarisch ist in Abbildung 46 die unzureichende Strukturübertragung mit HMDS als Untergrund dargestellt. Bei der Probe eins löst sich neben dem Bismuttellurid stellenweise das Aluminium von dem Oxid ab (s. Abbildung 47).

Da die Strukturierung bei den Ar-Cl₂-CH₄- und Ar-SF₆-CH₄-Prozessen mit einer Prozessleistung von 150 W komplikationsfrei funktioniert wird im Folgenden, wenn möglich bei allen Strukturierungen, auf eine hohe Prozessleistung zu Gunsten einer ausreichenden Haftung verzichtet.

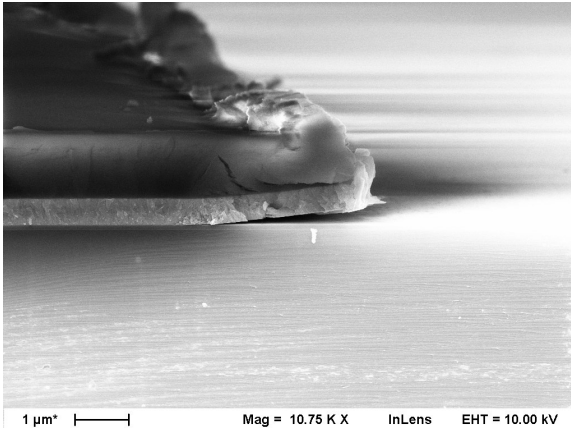


Abbildung 46: *p-Bi₂Te₃ Probenr. 2, mit HMDS als Haftschicht, unzureichende Strukturübertragung*

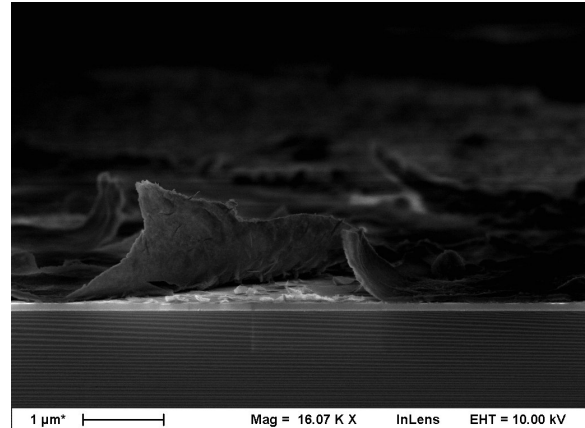


Abbildung 47: *p-Bi₂Te₃ Probenr. 1, mit Aluminium als Haftschicht, Abriss des Aluminiums vom Oxid*

Neben der Überprüfung der Haftfähigkeit ist das primäre Ziel der zweiten Prozessreihe die Modifikation des erfolgversprechendsten Strukturierungsprozesses mit den Reaktionsgasen Argon sowie Methan und Schwefelhexafluorid.

Nach der oben beschriebenen Oxidation und dem Zersägen des Wafers in zwölf quadratische Bruchstücke mit einer Kantenlänge von zwei Zentimeter, folgt die Abscheidung einer 550 nm starken Bismutelluridschicht. Dabei werden jeweils 6 Proben mit n-dotierten beziehungsweise p-dotiertem Bismutellurid gemäß der Prozessparameter in Tabelle 2 beschichtet. Die anschließende Kontaktlithographie wird entsprechend der in Tabelle 17 angegebenen Parameter durchgeführt, wobei sich beim sechsten Lithographieschritt, also bei der Entwicklung, von zweidrittel der Proben das Bismutellurid lokal oder ganzflächig vom Oxid ablöst. Da sich die abgelöste Schicht, wie in Abbildung 48 zu sehen, zusammenzieht, ist an dieser Stelle auf thermische Schichtenspannungen zu schließen, weshalb in den folgenden Prozessreihen das Dehydrieren der Proben mit einer verringerten Temperatur von 125°C durchgeführt wird. Zusätzlich wird die Entwicklung verstärkt auf Sicht durchgeführt, sodass eine vermeidbare Belastung des Bismutellurides durch die Entwicklerlösung minimiert wird. Gemäß dieser Modifikationen werden sechs Proben mit n-dotierten Bismutellurid nachprozessiert, wobei es erneut bei drei der Proben zum Ablösen des Bismutellurides vom Oxid kommt, womit die zu hohe Prozesstemperatur während der Dehydration als Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann.

Aufgrund des Mangels an analysierbaren Proben (p-4, -5, -9, -10 und n-19, -21, -22) sind lediglich drei Modifikationen des Ar-CH₄-SF₆-Prozesses zu untersuchen. Da B. Morgan und P. Taylor von einer Steigerung der Ätzrate bei einer Erhöhung des Prozessdrucks berichten, werden die Proben p-4 und n-21 bei einem gesteigerten Prozessdruck von 80 mTorr strukturiert. Des Weiteren dokumentieren B. Morgan und P. Taylor eine Steigerung der Selektivität in Kombination mit einer geringfügigen Reduktion der Ätzrate bei einer Verringerung der Prozessleistung.¹²⁶ Zusätzlich stellen H. M. Anderson und S. Radovanov [u.a] einen Zusammenhang zwischen Prozessleistung und Partikelkonzentration fest, wonach die Verunreinigungen bei sinkender Prozessleistung ebenfalls abnehmen.¹²⁷



Abbildung 48: abgelöstes Bismuttellurid nach der Entwicklung

Um diese Thesen zu verifizieren werden zwei weitere Proben bei einer verringerten Prozessleistung von 75 W geätzt. Die letzte Variation des Ar-CH₄-SF₆-Prozesses betrifft das Verhältnis der Ätzgase. Um eine mögliche Verunreinigung durch Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen zu reduzieren, wird die Methan-Konzentration halbiert. Die vollständigen Prozessparameter der drei ausgewählten Varianten sind in Tabelle 18 dokumentiert.

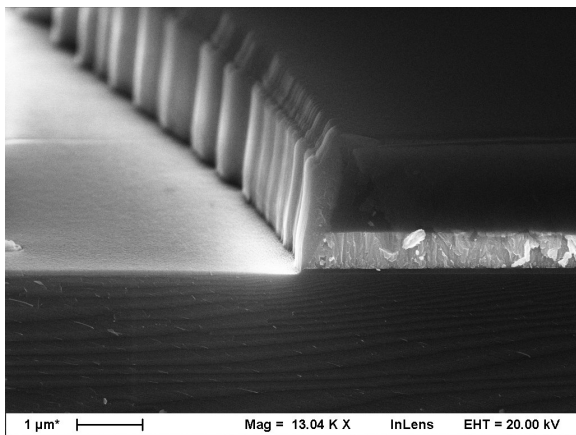
Tabelle 18: Prozessparameter der drei Varianten des Ar-SF₆-CH₄-Prozesses

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 8,08 sscm SF ₆ : 8,08 sscm CH ₄ : 8,08 sscm	80 mTorr	24 min	150 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 21 p-Bi ₂ Te ₃ : 4
Ar: 8,08 sscm SF ₆ : 8,08 sscm CH ₄ : 8,08 sscm	20 mTorr (40 mTorr erreicht)	27 min	75 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 19 p-Bi ₂ Te ₃ : 5
Ar: 8,08 sscm SF ₆ : 8,08 sscm CH ₄ : 4,04 sscm	20 mTorr (40 mTorr erreicht)	24 min	150 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 22 p-Bi ₂ Te ₃ : 9

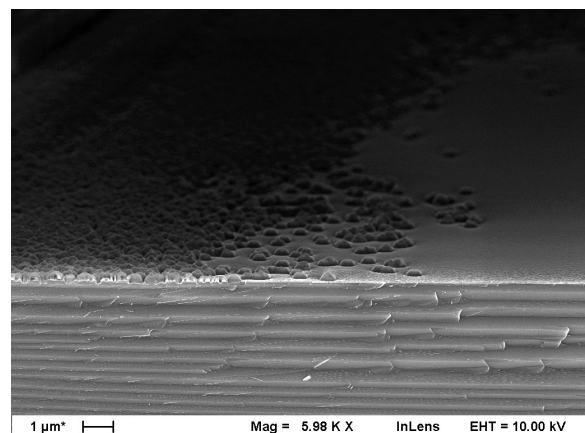
¹²⁶ Vgl. B. Morgan and P. Taylor: Patterning of Bi₂Te₃ Polycrystalline Thin-Films on Silicon, Army Research Laboratory, Jan. 2008, S. 1-12.

¹²⁷ Vgl. H. M. Anderson, S. Radovanov, J. L. Mock and P. J. Resnick: *Particulates in C₂F₆-CHF₃ and CF₄-CHF₃ etching plasmas in Plasma Sources Science and Technology*, Volume 3, Issue 3, Feb. 1994, S. 302-309.

Die anschließenden Untersuchungen der Bruchkanten im Rasterelektronenmikroskop führen zu folgenden dokumentierten Ergebnissen: Der Anstieg des Prozessdruckes verringert bei der p-dotierten Probe die Ätzrate deutlich. So befinden sich nach einer Prozessdauer von 24 Minuten weiterhin stellenweise dünne Bismutelluridschichten auf der Probe, außerdem ist eine Zunahme der Partikelkonzentration erkennbar. Hierbei wird deutlich, dass die Verunreinigungsichte lokal schwankt, womit die Annahme getroffen werden kann, dass die Partikel bevorzugt in der Region bereits vorhandener Partikel entstehen. Auf diese Weise bilden sich zusammenhängende poröse Gebilde, bei denen kein Bismutellurid zu detektieren ist. Außerdem findet eine Ätzung zwischen den Partikeln bis in das Substrat statt (s. Abbildung 50). Das n-dotierte Bismutellurid wird durch den Ar-CH₄-S-F₆-Prozess mit erhöhtem Prozessdruck hingegen vollständig abgetragen. Zusätzlich wird infolge der langen Prozesszeit die gesamte Oxidschicht entfernt und das Siliziumsubstrat angegriffen. Darüber hinaus ist eine Seitenwandpassivierung des Bismutellurids an der Lackkante zu erkennen (s. Abbildung 49). Diese wird vorwiegend aus redepositioniertem Bismutellurid bestehen und kann speziell nach dem Entfernen des Resists als Fehlerquelle fungieren, da sowohl die benötigte Planarität der Halbleitertechnik verloren geht, als auch die Gefahr besteht, dass sich die Passivierung ablöst und beim erneuten Ablegen unerwünschte elektrische Verbindungen herstellt. Des Weiteren kommt es bei diesem Strukturierungsprozess ebenfalls vereinzelt zur Partikelbildung.



*Abbildung 49: n-Bi₂Te₃ Probennr. 21,
Strukturübertragung mit
Seitenwandpassivierung*



*Abbildung 50: p-Bi₂Te₃ Probennr. 4,
Partikelkonzentrations-Schwankungen*

Die Reduktion der Leistung bewirkt bei der n-dotierten Probe erwartungsgemäß eine Verminderung des Abtrags. So ist am Ende des 27 minütigen Strukturierungsprozesses weiterhin eine bis zu 70 nm starke Bismutelluridschicht vorhanden. Weiterhin zeigen sich die in Prozessreihe 1 beschriebenen säulenförmigen Verunreinigungen (s. Abbildung 51) sowie die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Seitenwandpassivierungen.

Der Ar-CH₄-SF₆-Prozess mit verringerter Prozessleistung bewirkt beim p-dotierten Bismuttellurid hingegen eine Art Unterätzung. Dies ist vermeintlich damit zu erklären, dass eine entstehende Passivierungsschicht aufgrund der geringen Prozessleistung nicht entfernt, sondern ausschließlich chemisch unterätzt werden kann. Das so entstehende Gebilde aus einer geschlossenen Oberflächenschicht auf dünnen Stützstrukturen löst sich teilweise beim Reinigen der Probe mit vollentsalztem Wasser ab. Dabei kommt es partiell zur Redeposition einzelner Elemente (s. Abbildung 52).

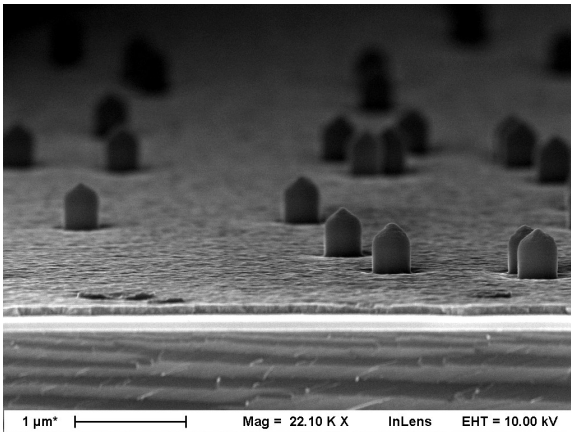


Abbildung 51: *n*-Bi₂Te₃ Probennr. 19, säulenförmige Verunreinigung

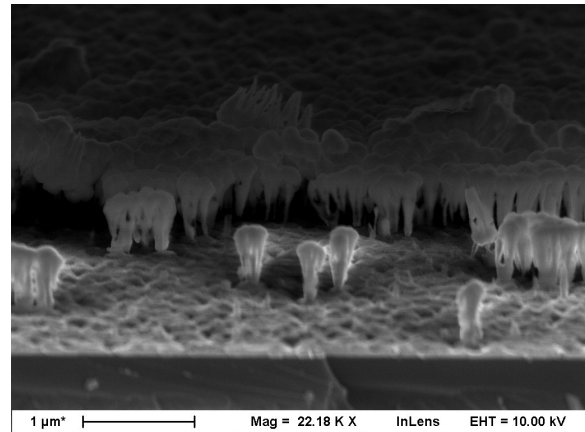


Abbildung 52: *p*-Bi₂Te₃ Probennr. 5, unterätztes Bismuttellurid

Die Halbierung der Methan-Konzentration erfüllt schließlich den gewünschten Effekt der Reduktion der Verunreinigungen. So wird das p-dotierte Bismuttellurid während des 24 minütigen Strukturierungsprozess rückstandslos entfernt. Darüber hinaus wird die darunterliegende Oxidschicht stark angegriffen. Die Abtragung des Oxides erfolgt dabei ungleichmäßig, sodass eine raue Oberfläche entsteht (s. Abbildung 53). Beim n-dotiertem Material kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Ätzrate, welche sich durch eine in etwa 276 nm starke Restschicht des Bismuttellurides bemerkbar macht. Ferner ist lokal sowohl ein Ablösen des Bismuttellurides vom Oxid als auch ein Abplatzen des Oxides vom Substrat zu erkennen. Wie Abbildung 54 darlegt befinden sich auf dieser Probe ebenfalls keine Verunreinigungen.

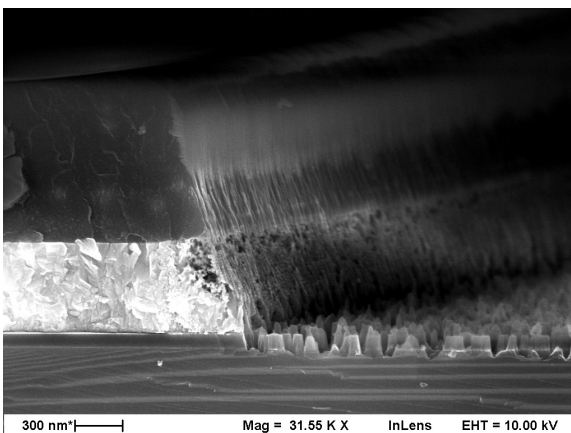


Abbildung 53: *p*-Bi₂Te₃ Probennr. 9, Strukturübertragung mit starker Überätzung

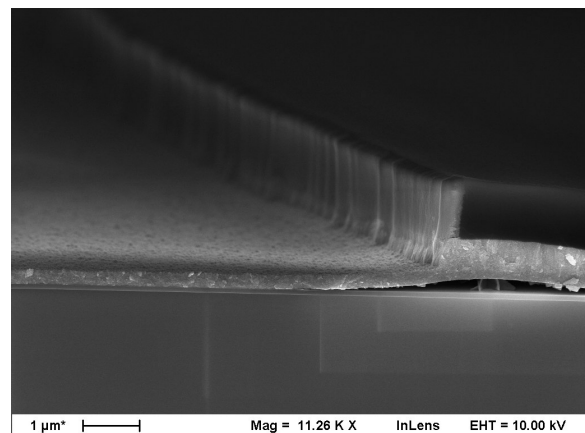


Abbildung 54: *n*-Bi₂Te₃ Probennr. 22, Haftungsprobleme des Bismuttellurides

Zwischenfazit

Die Untersuchungen der zweiten Prozessreihe verdeutlichen nachdrücklich das Haftungsproblem des Bismuttellurides. Die Verwendung von Titanitrid, Aluminium oder HMDS als vielversprechende Haftschichten zeigten dabei keinen Erfolg. So kam es bei der Strukturierung unter Verwendung des Standardprozesses 4-2 (s. Tabelle 10) zum erneuten unerwünschten Abplatzen der Schicht. Darüber hinaus löste sich bei einem Großteil der Proben ohne zusätzliche Haftschicht das Bismuttellurid während der Entwicklung des Fotolacks ab. Infolgedessen wird eine Titanitridschicht als Haftvermittler verwendet, um so einen reproduzierbare Lithographie zu gewährleisten.

Des Weiteren war während dieser Prozessreihe zu erkennen, dass das Endvakuum der *Ardenne LS500* keinesfalls oder nicht in akzeptabler Zeit zu erreichen ist. Um eine komplikationslose Abscheidung sicher zu stellen und auszuschließen, dass die Haftungsprobleme wegen einer Verunreinigung infolge eines undichten Rezipienten entstehen, wurde eine Dichtheitsprüfung durchgeführt, welche die Vermutung eines Vakuumslecks bestätigte. Nach der Beseitigung des Fehlers ist in den folgenden Prozessreihen ein Haftungsverlust bedingt durch Fremdgas-Verunreinigungen auszuschließen.

Beim Versuch die Partikelkonzentration auf den Proben zu reduzieren erwies sich die Änderung der Prozessgasverhältnisse als erfolgreich. Die Halbierung der Methan-Konzentration verhinderte bei beiden untersuchten Proben die Partikelgeneration.

In der folgenden Prozessreihe 3 soll sowohl die Reproduzierbarkeit als auch weitere Varianten des Ar-CH₄-SF₆-Prozesses untersucht werden. Als Ziel dieser Modifikationen wird sowohl eine Steigerung der Ätzrate als auch eine Verhinderung des Ablösens der Schichten wie bei der Probe n-22 definiert. Des Weiteren wird bei der Strukturierung einer unmaskierten Probe mit dem ursprünglichen Ar-CH₄-SF₆-Prozess explizit der Einfluss des Fotoresists auf die Partikelgeneration untersucht.

Aufgrund des Mangels an analysierbaren Proben wurde in dieser Prozessreihe ausschließlich der Ar-CH₄-SF₆-Prozess weiterentwickelt. Da aber sowohl die Strukturierung mit reinem Schwefelhexafluorid als auch mit Argon in Prozessreihe 1 erfolgversprechende Ergebnisse zeigten sollen diese Prozesse weiter analysiert werden.

4.3 Prozessreihe 3: Abschließende Untersuchung zur Strukturierung von Bismuttellurid

Die dritte Prozessreihe dient weiterhin der Findung eines trockenchemischen Ätzprozesses. Auf Basis der bisherigen Ergebnisse werden dabei speziell Strukturierungsverfahren mit den Ätzgasen Argon sowie Schwefelhexafluorid und Methan analysiert. Wie in den vorherigen Versuchsreihen beginnt die Prozessierung mit einer Kombination aus thermisch nasser und trockener Oxidation gemäß Tabelle 1 mit einer folgenden Zerkleinerung der vier Zoll Wafer in quadratische Bruchstücke mit einer Kantenlänge von zwei Zentimeter. Des Weiteren wird ein Reinigungsprozess mit Isopropanol und Aceton (Reinigung C) durchgeführt. Die anschließende Abscheidung einer 200 nm starken Titannitridschicht (s. Tabelle 16) fungiert wie oben erwähnt als verbesserte Haftschiicht und gewährleistet primär die komplikationslose Durchführung der Lithographieschritte nach Tabelle 17. Die vollständige Prozessierung ist in Abbildung 55 skizziert.

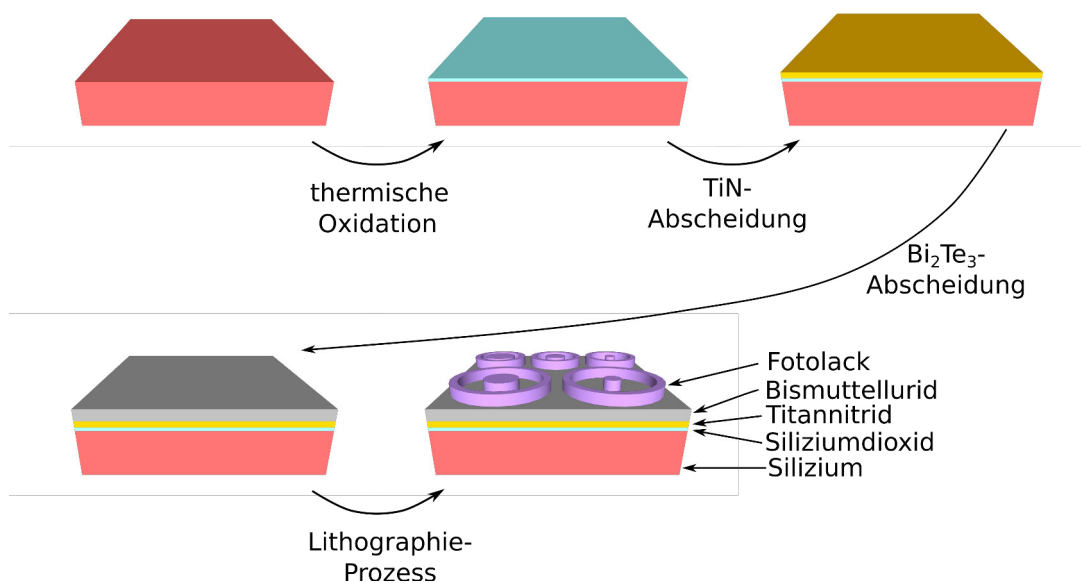


Abbildung 55: Prozessierung der zweiten Versuchsreihe

Um das in Prozessreihe 2 ermittelte Ergebnis - Halbierung der Methan-Konzentration korreliert mit dem Entfallen der Partikelgeneration - zu überprüfen, erfolgt eine Strukturierung gemäß der Prozessparameter in Tabelle 19.

Tabelle 19: Prozessparameter $\text{Ar-CH}_4\text{-SF}_6$ -Prozess mit halbiertem Methan-Konzentration

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 8,08 sscm SF_6 : 8,08 sscm CH ₄ : 4,04 sscm	20 mTorr (40 mTorr erreicht)	40 min 10 min	150 W	n- Bi_2Te_3 : 1 p- Bi_2Te_3 : 4

Die folgende Analyse im REM zeigt dabei die erhoffte Reproduzierbarkeit hinsichtlich der nicht vorhandenen Partikelgeneration. Dennoch entstehen einige unvorhergesehene Effekte: Zum einen wird das p-dotierte Material in unzureichender Form abgetragen, sodass nach dem zehnminütigen Strukturierungsprozess einzig ein Ätzabtrag von 130 nm zu beobachten ist. Des Weiteren entsteht bei der oberen Hälfte des übrigen p-Bismutellurides durch die chemische Komponente des Ätzprozesses eine stark amorphe Struktur (s. Abbildung 56). Die Strukturierung des n-dotierten Materials zeigt eine reproduzierbare Ätzrate von 11 nm/ min, sodass nach dem 40 minütigen Prozess ausschließlich eine ungefähr 100 nm starke, jedoch immens raue, Schicht besteht. Auffällig ist dabei eine Ausdehnung des Bismutellurides unterhalb des Fotoresists von 550 nm auf bis zu 700 nm in Kombination mit einer ebenfalls poröseren Struktur (s. Abbildung 57). Dieser, durch die Ätzgase ausgelöste, chemische Effekt tritt in der gesamten Prozessierung erstmalig auf und lässt auf Schwankungen innerhalb des Herstellungsverfahrens schließen. Zusätzlich ist erneut die oben beschriebene Seitenwandpassivierung durch redepositioniertes Bismutellurid zu erkennen.

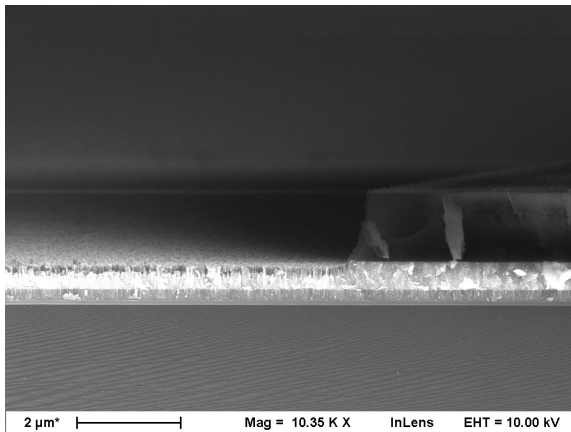


Abbildung 56: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 1, unzureichende Strukturübertragung

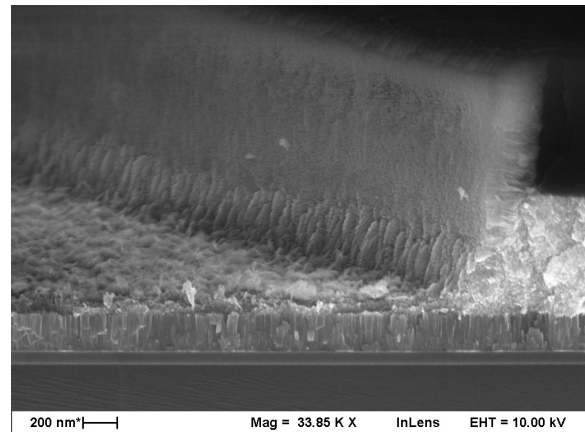


Abbildung 57: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 4, Strukturübertragung mit chemischer Reaktion unterhalb des Fotolacks

Zur Steigerung der Ätzrate folgt ein Anstieg der Prozessleistung von 150 W auf 225 W. Die modifizierten Versuchsparameter sind dabei in Tabelle 20 dokumentiert. Die so generierte Biasspannung ist mit 400 V um 100 V höher als im vorherigen Prozess.

Tabelle 20: Prozessparameter $\text{Ar-CH}_4\text{-SF}_6$ -Prozess mit halbiertem Methan-Konzentration und erhöhter Leistung

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 8,08 sscm SF ₆ : 8,08 sscm CH ₄ : 4,04 sscm	20 mTorr (40 mTorr erreicht)	24 min 10 min	225 W	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 2 $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 3

Die variierten Prozessparameter verursachen beim p-dotierten Material eine Steigerung der Ätzrate, sodass nach Beendigung des Prozesses die bestehende Bismuttelluridschicht eine Stärke von 130 nm aufweist. Das auf dem Titannitrid befindliche Material zeigt dabei wie im vorherigen Prozess eine poröse Struktur. Die mehrfach genannte Veränderung der Lackkante durch redepositiertes Material tritt bei diesem Prozess in Kombination mit einer nach innen gewölbten Resiststruktur auf (s. Abbildung 58). Ob die Lackform dabei während des Prozesses entsteht oder durch einen ungenügenden Lithographieprozess hervorgerufen wird, ist an dieser Stelle infolge der mangelnden Reproduzierbarkeit des Prozesses von untergeordneter Bedeutung. Das n-dotierte Material wird hingegen durch den Prozess vollständig abgetragen, wodurch es zu einem Ätzangriff des unterliegenden Titannitrides kommt. Des Weiteren tritt die oben beschriebene Ausdehnung des Materials unter der Lackkante sowie die strukturelle Veränderung erneut auf, wobei dieser Effekt bis weit über einem Mikrometer unter dem Resist zu beobachten ist (s. Abbildung 59).

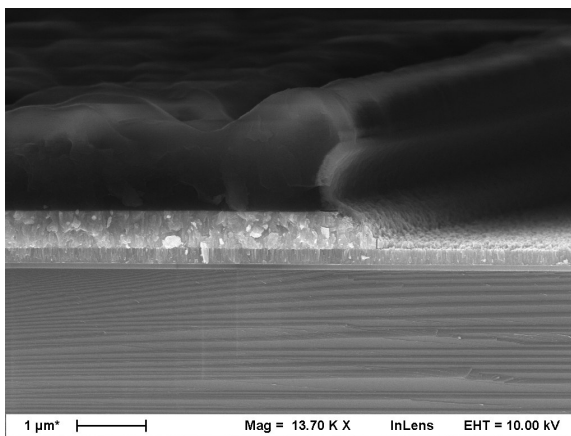


Abbildung 58: n-Bi₂Te₃ Probennr. 2, Strukturübertragung mit nach innen gewölbter Lackkante

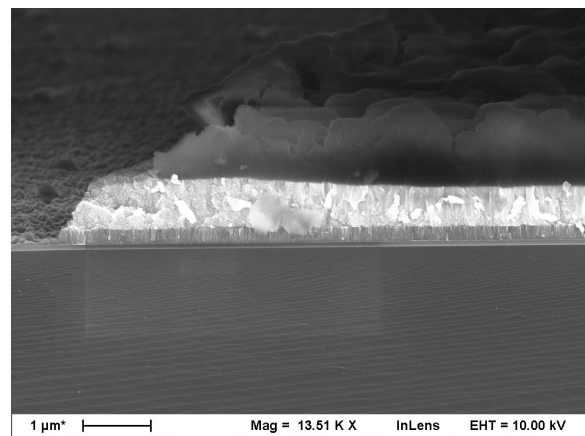


Abbildung 59: p-Bi₂Te₃ Probennr. 3, Ausdehnung und Strukturänderung des Bismuttellurides unter dem Resist

Die vorwiegend physikalische Strukturierung mit Argon als Ätzgas wird, wegen der aussichtsreichen Ergebnisse aus der ersten Prozessreihe, auf Reproduzierbarkeit untersucht. Dabei erfolgt sowohl für das n-dotierte als auch für das p-dotierte Material eine acht minütige Strukturierung gemäß Tabelle 15, wobei sich eine Biasspannung von bis zu 450 V einstellt. Die anschließende Analyse der Bruchkanten im REM ergibt die folgenden Resultate: Sowohl das n-dotierte als auch das p-dotierte Material lassen sich in der verhältnismäßig kurzen Prozesszeit nahezu vollständig abtragen. Neben kleineren Verunreinigungen auf dem durch den Ätzprozess kaum beschädigten Titannitrid ist ebenfalls die Redeposition des Bismuttellurides an der Lackkante zu erkennen. Dabei ist bei beiden Dopingstypen keine Veränderung unterhalb des Resists beobachtbar (s. Abbildung 60 und 61).

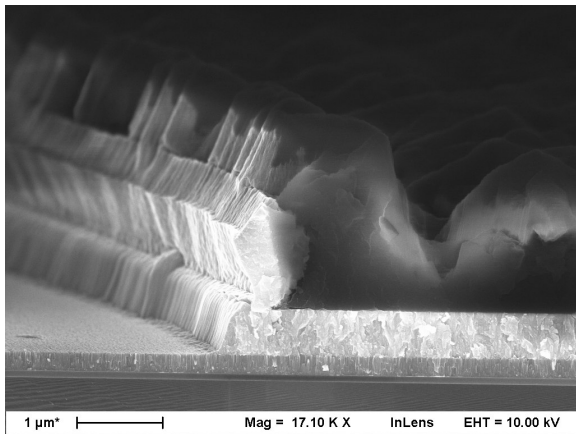


Abbildung 60: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 5, aussichtsreiche Strukturübertragung

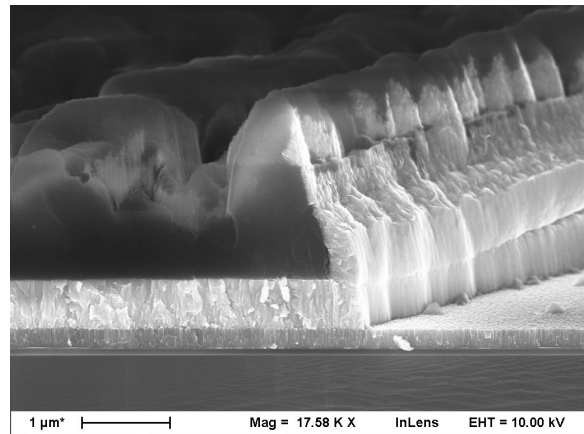


Abbildung 61: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 6, aussichtsreiche Strukturübertragung

Hinsichtlich der erfolgsversprechenden vorwiegend physikalischen Strukturierung mit einem Argon-Plasma wird der Prozess bezüglich zweier Parametervariationen untersucht. Zum einen wird ein verdoppelter Gasfluss geprüft und zum andern ein erhöhter Druck analysiert. Hierbei ist zu erwähnen, dass bei der ersten Variation der gewünschte Prozessdruck von 20 mTorr wegen des hohen Gasflusses und einer zu geringen Pumpleistung nicht gewährleistet werden konnte (s. Tabelle 21). Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben können beide Kenngrößen sowohl einen steigernden als auch senkenden Einfluss auf die Ätzrate nehmen, wobei eine gesteigerte Ätzrate hinsichtlich einer kürzeren Prozesszeit erwünscht ist.

Tabelle 21: Prozessparameter des Ar-Prozesses

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 30,00 sscm	20 mTorr (80 mTorr erreicht)	9 min	300 W	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 11 $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 14
Ar: 15,00 sscm	80 mTorr	9 min	300 W	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 12 $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$: 16

Bei beiden Modifikationen kommt es zu ähnlich hinreichenden Strukturübertragungen wie im Vorversuch. Die Abbildungen 62 und 63 zeigen die nahezu rückstandslose Strukturierung des Bismuttellurides bei einem gleichzeitig kaum beschädigten Titannitrid. Jedoch kommt es bei allen vier Proben zu der unerwünschten Redeposition des Bismuttellurides an der Lackkante. Zusätzlich erhöht sich die Prozesszeit bei beiden Variationen. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass sowohl die Steigerung des Gasflusses als auch des Prozessdrucks für eine erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit der Ionen im Reaktor und somit zu einer verringerten Auftreffenergie der Teilchen und einen sinkenden Ätzabtrag sorgen.

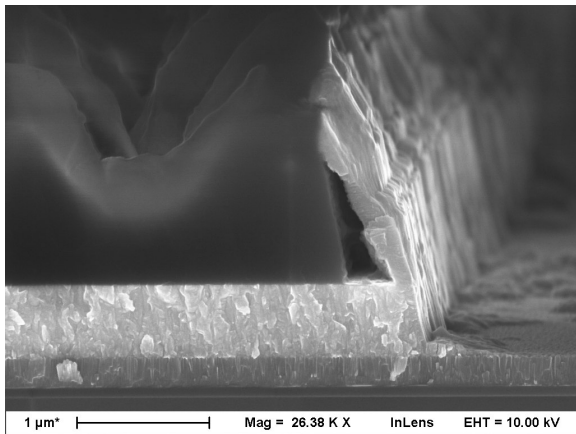


Abbildung 62: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 14, redepositioniertes Bismutellurid

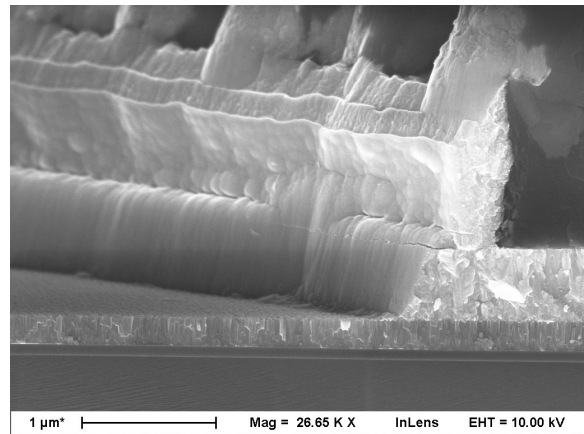


Abbildung 63: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 16, akzeptable Strukturübertragung,

Gleichermaßen wird der Standardprozess 3-2 mit den Parametern gemäß Tabelle 8 aufgrund der vielversprechenden Resultate erneut analysiert. Die Proben werden dabei für jeweils sechs Minuten mit einem reinen Schwefelhexafluorid-Plasma strukturiert. Während der Ätzung des p-dotierten Materials bildet sich auf dem ebenfalls angegriffenen Titannitrid eine poröse Schicht. Da die in Abbildung 64 gezeigte Ablagerung eine zum Bismutellurid abweichende Struktur aufweist und sowohl in Höhe des Titannitrides als auch des Bismutellurides vorkommt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei nicht um Überreste des Bismutellurides handelt. Ferner ist zu vermuten, dass eine chemische Reaktion mit einer resultierenden Deposition aus Fluor- oder Schwefelverbindungen stattfindet. Auffallend ist, dass die mit redepositioniertem Bismutellurid beschichtete Lackkante fortbesteht, obwohl die eigentliche Resistschicht durch den Strukturierungsprozess zurückgeätzt wird. Das n-dotierte Bismutellurid wird durch den Standardprozess 3-2 nur unwesentlich abgetragen. Die oberste Schicht des Bismutellurides zeigt dabei eine stark poröse Charakteristik, wobei es im gesamten zu strukturierendem Bismutellurid sowie dem Material unterhalb der Lackkante erneut zu der oben beschriebenen Strukturveränderung kommt. Die korrelierte Ausdehnung tritt dabei bis weit über fünf Mikrometer unter die Lackkante auf (s. Abbildung 65).

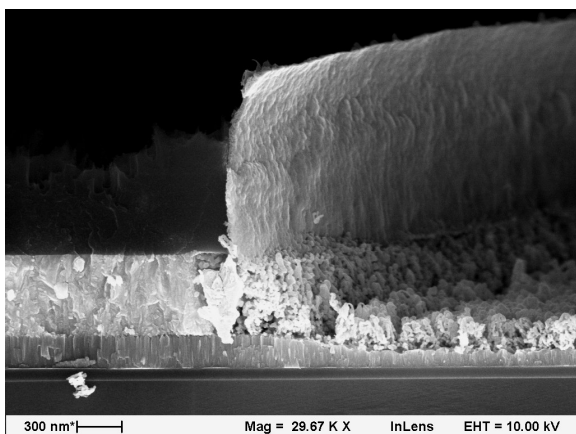


Abbildung 64: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 9, unzureichende Strukturübertragung

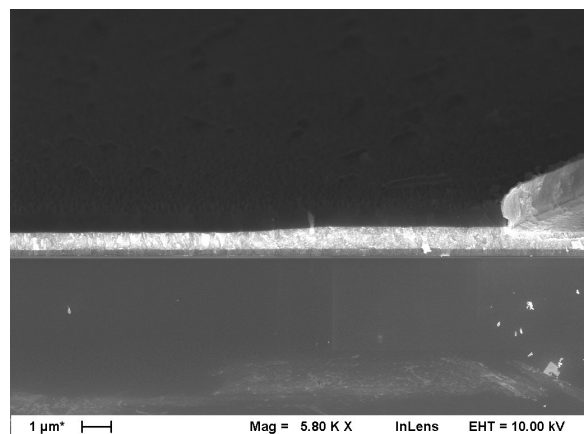


Abbildung 65: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 7, Anwachsen des Bismutellurides

Da durch die Halbierung der Methan-Konzentration beim Ar-CH₄-SF₆-Prozess die Entstehung der säulenförmigen Partikel vermieden wird, folgt eine Analyse des Strukturierungsprozesses bei vollständigem Verzicht von Methan, gemäß Tabelle 22.

Tabelle 22: Prozessparameter des Ar-SF₆-Prozesses

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 15,00 sscm SF ₆ : 15,00 sscm	20 mTorr (60 mTorr erreicht)	3 min 3 min	300 W	n-Bi ₂ Te ₃ : 8 p-Bi ₂ Te ₃ : 10

Die drei-minütige Strukturierung verursacht beim p-dotierten Material einen Ätzabtrag von 100 nm, wobei die Struktur des Bismuttellurides durch die chemische Komponente der reaktiven Ionenätzung über die gesamte Schichtstärke enorme Veränderung aufweist (s. Abbildung 66). Des Weiteren kommt es bei der anschließenden Reinigung zur stellenweisen Entfernung des Materials, was sich durch eine optische Veränderung der Schicht äußert. Das n-dotierte Material zeigt hingegen, neben der in dieser Prozessreihe üblichen Ausweitung unterhalb des Resists, lokale Haftungsprobleme des Bismuttellurides am darunterliegenden Titanitrid. Abbildung 67 zeigt, dass kein signifikanter Ätzabtrag entsteht und das Ablösen der Schicht speziell dort auftritt, wo sich die Materialstruktur stark verändert.

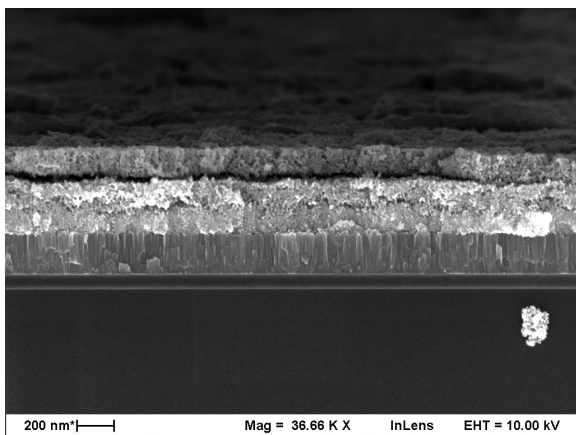


Abbildung 66: p-Bi₂Te₃ Probennr. 10, Veränderung der Materialstruktur

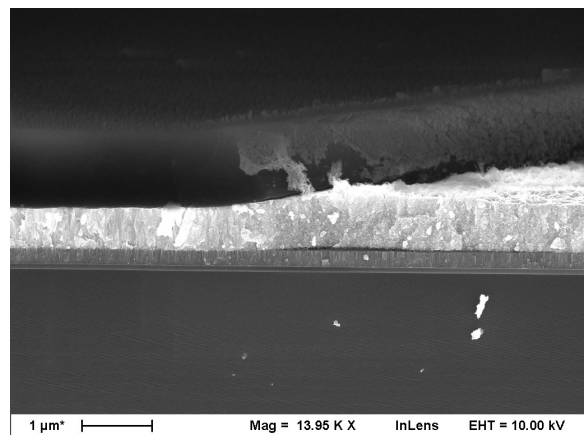


Abbildung 67: n-Bi₂Te₃ Probennr. 8, Veränderung der Materialstruktur und Ablösen der Schicht

Obwohl diese Prozessreihe reproduzierbar zeigt, dass die Entstehung von säulenförmigen Verunreinigungen durch die Reduzierung der Methankonzentration verhindert werden kann, soll abschließend der Einfluss des Fotoresists für diese Partikelgeneration analysiert werden. Hierzu werden die Proben wie in Abbildung 55 präpariert, wobei auf die Lithographie am Prozessende verzichtet wird. Entstehen trotz des fehlenden Resists die typischen Verunreinigungen, so ist der Fotolack als Ursache auszuschließen.

Der Ar-CH₄-SF₆-Prozess wird gemäß der in Tabelle 14 angegebenen Parameter durchgeführt. Um das Bismuttellurid restlos zu entfernen wird entsprechend der bisherigen Ätzraten für das n- und p-dotierte Material eine Prozesszeit von 19 Minuten beziehungsweise 8,5 Minuten gewählt. Die anschließende Analyse der Proben im Rasterelektronenmikroskop zeigt beim n-dotierten Material eine vollständige Ätzung des Bismuttellurides, wobei sich lokal eine dünne Verunreinigungsschicht auf den Proben beobachten lässt (s. Abbildung 68). Die typischen säulenförmigen Verunreinigungen wie bei den bisherigen Strukturierungen mit diesen Prozessgasen sind dabei nicht zu detektieren. Das p-dotierte Material zeigt wiederum die übliche Partikelgeneration, wobei die Konzentration der Verunreinigungen ein geringeres Ausmaß aufweist (s. Abbildung 69). Abschließend ist eine Korrelation zwischen der Existenz von Resist auf der Probe und der Partikelkonzentration zu erkennen. Da es teilweise dennoch zur Entstehung der säulenförmigen Verunreinigungen kommt ist der Fotolack als alleinige Ursache auszuschließen. Somit ist weiterhin zu vermuten, dass vergleichbar zu den Resultaten von Y. Ozaki und K. Hirata der Fotor resist als Katalysator für eine Polymerisation dient, wobei der Effekt durch eine erhöhte Methan-Konzentration verstärkt wird.¹²⁸

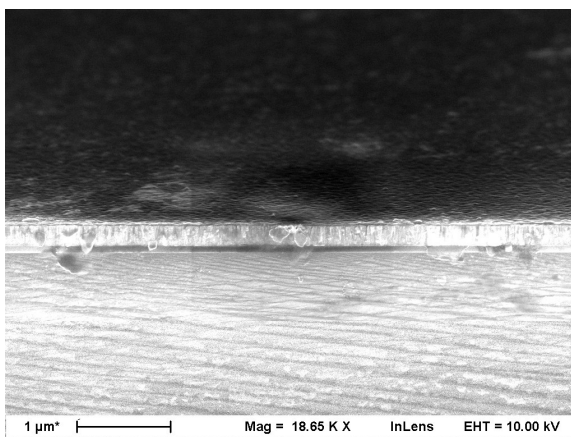


Abbildung 68: *n*-Bi₂Te₃ Probennr. 13, Verunreinigte Oberfläche nach der Strukturierung

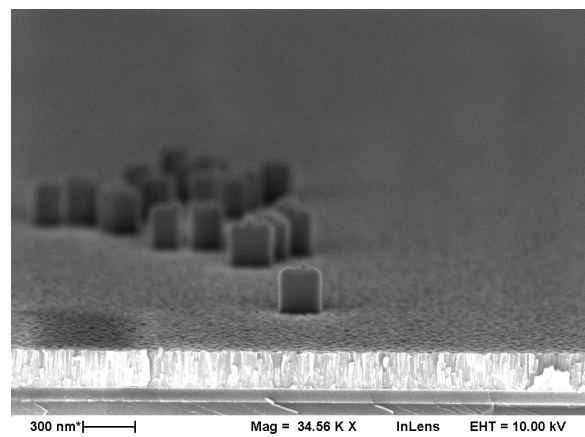


Abbildung 69: *p*-Bi₂Te₃ Probennr. 15, Säulenförmige Partikel nach der Strukturierung

¹²⁸ Vgl. Y. Ozaki and K. Hirata: *Columnar etching residue generation in reactive sputter etching of SiO₂ and PSG in Journal of Vacuum Science & Technology; Volume 21, Issue 1, May/ June 1982, S. 61-65.*

Zwischenfazit

Die dritte Prozessreihe verdeutlicht die Problematik der Reproduzierbarkeit bezüglich der Strukturierung des Bismutellurides. Hierbei kam es speziell bei dem Ar-CH₄-SF₆- und dem SF₆-Prozess, demzufolge besonders den Strukturierungen mit einer signifikanten chemischen Komponente, zu Schwankungen in den Resultaten. Im Vergleich zu den vorherigen Prozessreihen sind neben veränderten Ätzraten auch unerwartete chemische Reaktionen zu beobachten. Hervorzuheben ist dabei das n-dotierte Material, welches nach der Ätzung eine immens poröse Struktur bis weit unter die Lackkante aufweist. Diese Variationen der Ätzergebnisse lässt sich unter anderem durch ungewollte Abweichungen bei der Schichtabscheidung unter Verwendung der Sputteranlage *Ardenne LS500* sowie bei der Strukturierung mittels reaktiven Ionenätzens in der *Oxford PlasmaLab Dual80* erläutern. Des Weiteren ist die Qualität des verwendeten Bismutellurid-Targets fraglich, womit selbst bei stabilen Prozessparametern variierende Resultate zu erklären sind. Angesichts dieser Schwierigkeiten wird in der folgenden Prozessreihe bevorzugt die stabilere physikalische Komponente des reaktiven Ionenätzens favorisiert.

Beispielsweise zeigt die vorwiegend physikalische Strukturierung mit einem reinen Argon-Plasma eine ausreichende Reproduzierbarkeit. Die rückstandslose Strukturierung zeichnet sich dabei durch eine stabile Ätzrate sowie hinreichende Anisotropie und keinerlei ungewollte chemische Reaktionen aus. Vor diesem Hintergrund wird in der nachfolgenden Versuchsreihe unter Verwendung des Argon-Prozesses gemäß Tabelle 15 ein Depositions- und Rückätzverfahren zur Nanostrukturierung des Bismutellurides untersucht.

Dessen ungeachtet wurde in dieser Versuchsreihe die in den vorherigen Prozessreihen auftretende Partikelgeneration analysiert. Hierbei konnte die Vermeidung der säulenförmigen Verunreinigungen durch eine Reduktion der Methan-Konzentration bestätigt werden. Zusätzlich ist ein Zusammenhang zwischen der Existenz von Resist auf der Probe und der Konzentration der Partikel festgestellt worden, wobei sich auch ohne Fotolack vereinzelt Verunreinigungen auf der Probe gebildet haben.

4.4 Prozessreihe 4: Herstellung nanostrukturierter Bismutellurid-Spacer

Die vierte Prozessreihe dient der Analyse eines Depositions- und Rückätzverfahrens zur Bismutellurid-Strukturierung mithilfe des Argon-Prozesses der reaktiven Ionenätzenanlage. Vor der Beschreibung des eigentlichen Herstellungsprozesses wird im Folgenden das lithographieunabhängige Prinzip zur Nanostrukturierung vorgestellt. Dieser am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme entwickelte Prozess beginnt mit dem Aufbringen einer Hilfsschicht gefolgt von einer Fototechnik (s. Abbildung 70 a - c). Anschließend folgt die trockenchemische Übertragung der Maskierung in die Hilfsschicht (s. Abbildung 70 d), wobei die Lackkante die Bereiche festlegt in denen sich nach der Prozessierung das nanostrukturierte Bismutellurid befindet. Für optimale Ergebnisse ist daher eine ausreichend anisotrope Ätzung der Hilfsschicht erforderlich. Nach der Entfernung des Resists (s. Abbildung 70 e) erfolgt die Deposition des Bismutellurides in der Sputteranlage (s. Abbildung 70 f). Die Konformität der Abscheidung reicht dabei aus, um die Seitenwände der Hilfsschicht ebenfalls zu bedecken. Im weiteren Verlauf wird das Bismutellurid in der reaktiven Ionenätzenanlage anisotrop strukturiert (s. Abbildung 70 g). Die Prozesszeit wird dabei so gewählt, dass alle horizontalen Flächen wieder vollständig vom Bismutellurid befreit werden, wobei sich an den vertikalen Kanten der Hilfsschicht weiterhin Bismutellurid befindet.¹²⁹

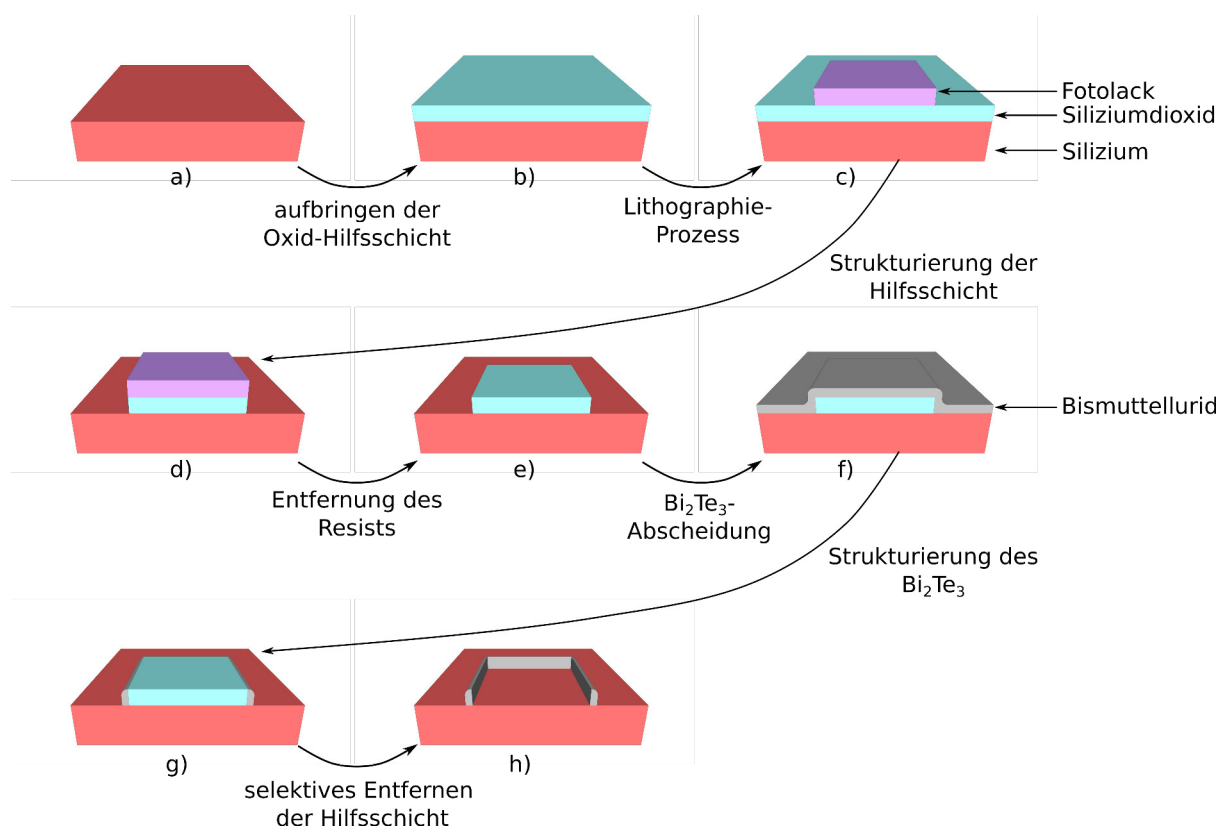


Abbildung 70: Prozessschritte des Deposition und Rückätzverfahrens zur Nanostrukturierung von Bi_2Te_3

¹²⁹ Vgl. K. Kallis: *Lithographieunabhängige nanoskalige MOS-Technologie auf Bulk-Silizium*, Münster, Theophano-Verlag, 2009, S. 49 f.

Die abschließende Entfernung der Hilfsschicht benötigt eine hohe Selektivität zum Bismuttellurid (s. Abbildung 70 h), weshalb sich Siliziumdioxid als Hilfsschicht in Kombination mit Flusssäure zur Strukturierung anbietet. Überdies ermöglicht die in den vorangegangenen Versuchsreihen ermittelte schlechte Haftung des Bismuttellurides am Siliziumdioxid eine komplikationslose isotrope Ätzung. Die Breite der entstehenden Struktur, dem sogenannten Spacer, ist somit ausschließlich von der Stärke der Abscheidung und dessen Konformität abhängig.¹³⁰

Die eigentliche Prozessierung der sechs Proben dieser Versuchsreihe beginnt mit einem Reinigungsschritt unter Verwendung von Aceton und Isopropanol (Reinigung C), gefolgt von einer Verknüpfung aus thermisch nasser und trockener Oxidation. Die Kennwerte der thermischen Oxidation sind dabei Tabelle 1 zu entnehmen, wobei durch eine verkürzte Prozesszeit die Schichtstärke von 100 nm auf 86 nm reduziert wird. Um die Schichtstärke auf ungefähr 300 nm zu erhöhen wird anschließend eine Oxidabscheidung unter Verwendung der PECVD-Anlage gemäß der in Tabelle 23 angegebenen Parameter durchgeführt. Die Kombination der beiden Oxid-Typen ist durch die ungleichen Ätzraten zu begründen. Die niedrigere Ätzrate des thermischen Oxides in Flusssäure vereinfacht es im späteren Verlauf vorwiegend das PECVD-Oxid zu entfernen, sodass das thermische Oxid den Bismuttellurid-Spacern zusätzliche Stabilität verleihen kann.

Tabelle 23: Prozessparameter zur Abscheidung von Siliziumdioxid mittels einer PECVD-Anlage

Prozessdauer	4 min
Prozessdruck	1000 mTorr
Prozesstemperatur	350°C
Gasfluss	400 sscm 2% SiH ₄ in Ar 710 sscm N ₂ O
Prozessleistung	HF / LF = 150 W / 0 W
Schichtstärke	306 nm
Reaktionsgleichung	$SiH_4 + 2 N_2O \rightarrow SiO_2 + 2 H_2 + 2 N_2$ ¹³¹

Der anschließende Lithographieschritt wird, wie in den vorherigen Versuchsreihen, gemäß Tabelle 17 durchgeführt, wobei der Post-Exposure-Bake für 35 Sekunden auf der Heizplatte durchgeführt wird. Die Übertragung der Resist-Struktur in die Hilfsschicht geschieht unter Verwendung der reaktiven Ionenätzanlage mit dem Standardprozess 3-2 zur Oxid-Strukturierung, wobei sich die zugehörigen Prozessparameter in Tabelle 24 befinden. Die Prozesszeit wird mithilfe der Ätzraten von 46 nm/min für PECVD-Oxid und 25 nm/min für thermisches Oxid zu 10,09 Minuten ermittelt. Um jedoch eine vollständige Entfernung des Oxides sicherzustellen erfolgt die Strukturierung für elf Minuten.

¹³⁰ Vgl. K. Kallis: *Lithographieunabhängige nanoskalige MOS-Technologie auf Bulk-Silizium*, Münster, Theophano-Verlag, 2009, S. 49 f.

¹³¹ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozeßtechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 230.

Tabelle 24: Prozessparameter Standardprozess 3-2

Prozessgase	Prozessdruck	Prozessdauer	Prozessleistung	Probennummer
Ar: 23,99 sscm CHF ₃ : 26,45 sscm	30 mTorr	11 min	225 W	17, 18, 24, 25, 26, 33

Zur Überprüfung der Anisotropie des Strukturierungsprozesses wird die Bruchkante einer Probe im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Neben dem vollständigen Abtrag des Oxides ist die unzureichend senkrechte Kante in Abbildung 71 zu erkennen. Eine mögliche Ursache ist neben einer zu geringen Prozesszeit ein zu niedriger anisotroper Anteil der Strukturierung in Kombination mit der großen Lackstärke und den daraus resultierenden Abschattungseffekten.

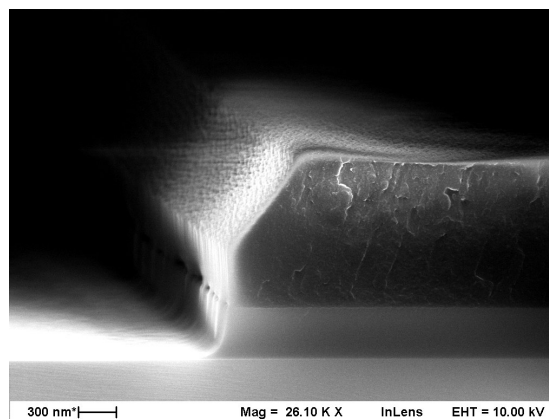


Abbildung 71: Probennr. 17, ungenügende Strukturierung des Oxides

Um die Resist-Maskierung im Folgenden abzulösen, werden die Proben im Ultraschallbad bei einer Frequenz von 80 kHz und einer Leistung von 174 W nacheinander für fünf Minuten in Aceton und Isopropanol behandelt. Die Lackentfernung endet mit einem Spülvorgang in vollentsalztem Wasser.

Um zu untersuchen, ob das native Oxid einen Einfluss auf die Haftung der Spacer-Strukturen besitzt, wird ausschließlich vor der Abscheidung des p-dotierten Materials ein kurzzeitiger nasschemischer Ätzschritt in einprozentiger Flusssäure durchgeführt, wohingegen vor dem Sputterprozess des n-dotierten Materials bewusst darauf verzichtet wird. Die beiden 33 minütigen Abscheidungen werden gemäß der Parameter in Tabelle 2 realisiert und bewirken eine Schichtstärke von durchschnittlich 220 nm auf den horizontalen und 110 nm auf den vertikalen Oberflächen (n-Bi₂Te₃: Probennr. 17, 18, 33; p-Bi₂Te₃: Probennr. 24, 25, 26), wobei diese Werte, je nach Kante, starken Schwankungen unterliegen wie Abbildung 72 und 73 verdeutlichen. Außerdem sind in den Abbildungen die Auswirkungen der abgerundeten Oxid-Hilfsschicht in Form einer nicht ideal senkrechten Bismutellurid-Struktur zu beobachten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich das vertikal abgeschiedene Bismutellurid auf der abgerundeten Kante des Siliziumdioxides befindet. Dies könnte bei der abschließenden nasschemischen Strukturierung der Hilfsschicht bei einer zu langen Prozessdauer zu einer Unterätzung und letztendlich zum ungewünschten Lift-Off der Spacer-Strukturen führen.

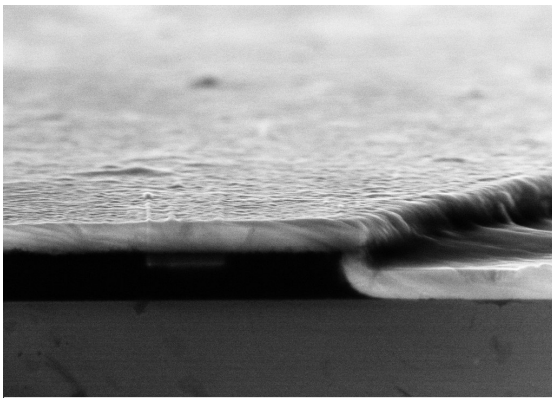


Abbildung 72: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 25: mit Bismutellurid beschichtete Oxid-Struktur, Problematik des unter der vertikalen Kante liegenden Oxides

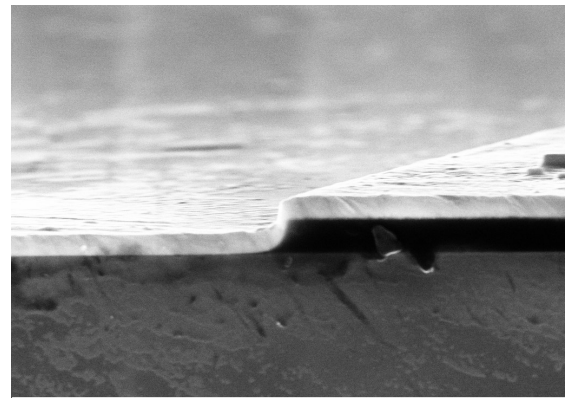


Abbildung 73: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 25: mit Bismutellurid beschichtete Oxid-Struktur, Problematik der nicht vertikalen Bi_2Te_3 -Struktur

Die darauffolgende anisotrope Strukturierung in der reaktiven Ionenätzenanlage wird gemäß der Kennwerte für den Ar-Prozess in Tabelle 15 durchgeführt. Aufgrund eines instabilen Plasmas und einer Abnahme der Bias-Spannung von 450 V auf 410 V im Vergleich zu den vorherigen Prozessreihen, wird die Strukturierungsdauer von zwei Minuten auf viereinhalb Minuten für das n-dotierte Material beziehungsweise von drei auf vier Minuten für das p-dotierte Material erhöht. Die anschließende Analyse der Bruchkanten zeigt, dass trotz der oben genannten Komplikationen die Prozesszeit zu umfangreich gewählt ist. Die Abbildungen 74 und 75 zeigen sowohl beim n-dotierten als auch beim p-dotierten Material die stark abgetragenen Bismutellurid-Spacer an den Kanten der Oxid-Hilfsschicht.

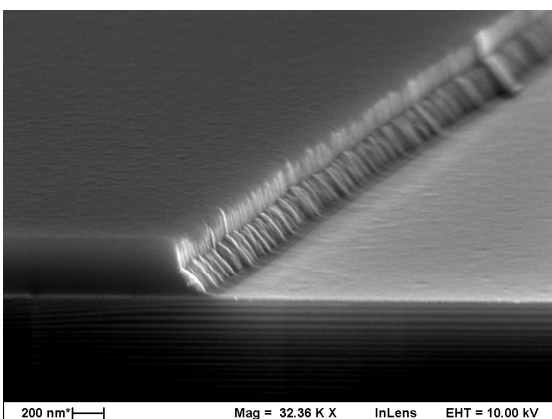


Abbildung 74: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 25, Oxidhilfsschicht mit Bi_2Te_3 -Spacer an der vertikalen Kante

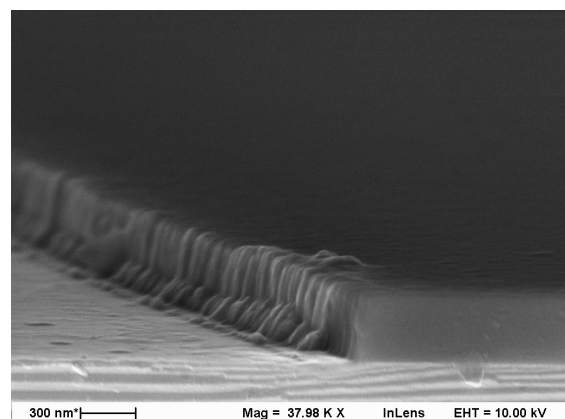


Abbildung 75: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 33, Oxidhilfsschicht mit Bi_2Te_3 -Spacer an der vertikalen Kante

Das Depositions- und Rückätzverfahren wird schließlich durch die nasschemische isotrope Strukturierung der Hilfsschicht abgeschlossen. Die zugehörige chemische Reaktionsgleichung lautet dabei



Um die Ätzraten der beiden Oxid-Typen dafür zu ermitteln werden zwei Proben analysiert, wobei sich auf der einen Probe ausschließlich 302 nm PECVD-Oxid und auf der anderen nur 86 nm des thermischen Oxides befinden. Über die Prozesszeit zur vollständigen Entfernung der Schichten kann die Ätzrate in fünfprozentiger Flusssäure zu 50 nm/min für thermisches und 120 nm/min für PECVD-Oxid bestimmt werden. Um den Einfluss der Ätzdauer und die damit verbundene oben erwähnte mögliche Unterätzung der Spacer-Strukturen zu analysieren, wird die Prozesszeit der Proben gemäß Tabelle 25 variiert.

Tabelle 25: Prozesszeiten für die nasschemische Strukturierung der Hilfsschicht in fünfprozentiger Flusssäure

Prozesszeit	Probennummer	
2,5 min	n-Bi ₂ Te ₃ : 17	p-Bi ₂ Te ₃ : 25
4 min	n-Bi ₂ Te ₃ : 33	p-Bi ₂ Te ₃ : 24
5,5 min	n-Bi ₂ Te ₃ : 26	p-Bi ₂ Te ₃ : 18

Die zweieinhalb minütige Ätzung bewirkt vorwiegend eine Entfernung des PECVD-Oxides und minimiert somit die Wahrscheinlichkeit, dass es durch eine Unterätzung zur Entfernung des Spacer kommt. Das weiterhin auf der Probe befindliche thermische Oxid dient zusätzlich zur Stabilisierung der durch den reaktiven Ionenätzprozess stark angegriffenen Bismutellurid-Spacer. In Abbildung 76 ist neben der gekrümmten Spacer-Form infolge der nicht vertikalen Kante der Hilfsstruktur, ebenfalls die grob abgetragene Oberfläche des Bismutellurides aufgrund der zu langen Prozesszeit des Ar-Strukturierungsprozesses zu beobachten. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass es trotz der als Fundament dienenden thermischen Oxidschicht lokal zum Umkippen der circa 250 nm hohen und 70 nm breiten Strukturen kommt. Wie in Abbildung 77 zu erkennen ist kommt es bei der Probe p-25 zu einem vermehrten Kippen der Spacer-Strukturen.

¹³² Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozeßtechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 126

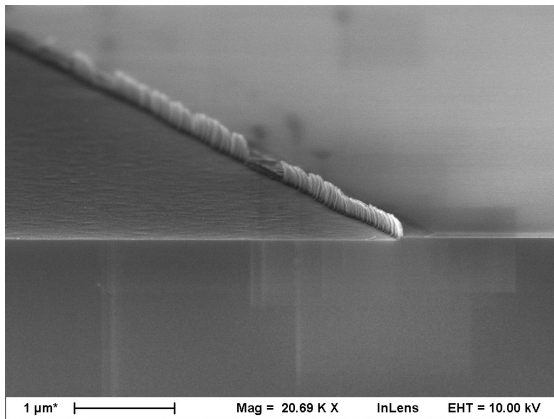


Abbildung 76: *n-Bi₂Te₃ Probennr. 17, vorwiegend senkrecht stehende Spacer*

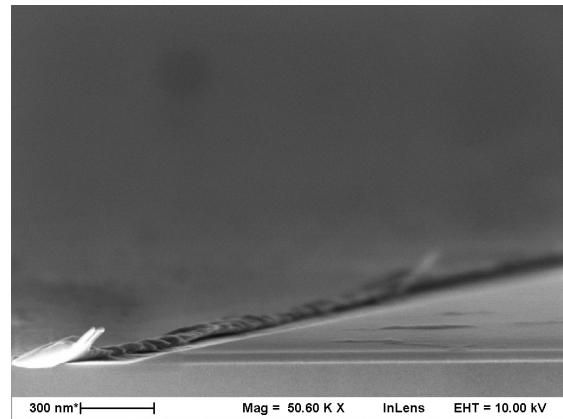


Abbildung 77: *p-Bi₂Te₃ Probennr. 25, vermehrt umgefällende Spacer-Strukturen*

Dass weder die Dotierung des Materials, noch die ausschließlich beim p-dotierten Material zur Entfernung des nativen Oxides durchgeführte nasschemische Ätzung in Flusssäure eine dominante Auswirkung auf die Stabilität der Spacer-Strukturen besitzen, verdeutlichen die Proben n-33 und p-24. Nach der vier minütigen Tauchätzung sind auf beiden Proben aufrechte Spacer-Strukturen zu erkennen, womit ein vollständiges Unterätzen und der damit korrelierte unerwünschte Lift-Off des Materials ausgeschlossen werden kann (s. Abbildung 78). Die Prozesszeit reicht dabei aus, um das offenliegende Oxid auf den waagerechten Oberflächen nahezu vollständig zu entfernen. Das in Abbildung 79 dennoch abgebrochene sowie abgelöste Strukturen zu erkennen sind verdeutlicht an dieser Stelle ausschließlich die örtliche Abhängigkeit des Prozesses. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass die Lädierungen der Spacer-Strukturen vorwiegend auf mechanische Belastungen in Form von Erschütterungen durch das Brechen der Proben oder den Transport zurückzuführen sind.

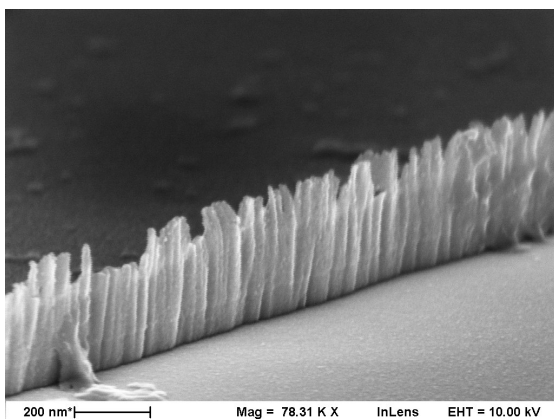


Abbildung 78: *p-Bi₂Te₃ Probennr. 24, Bi₂Te₃-Spacer-Struktur*

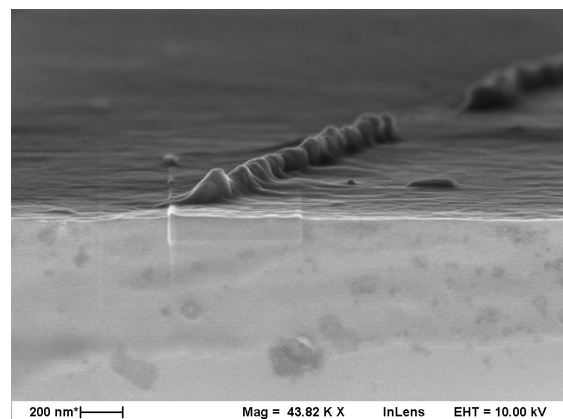


Abbildung 79: *n-Bi₂Te₃ Probennr. 33, abgebrochene bzw. abgelöste Spacer-Strukturen*

Die fünfeinhalb minütige Strukturierung mit fünfprozentiger Flusssäure bewirkt bei beiden untersuchten Proben eine vollständige Entfernung des Oxides. Die lange Prozessdauer verursacht zusätzlich eine starke Unterätzung der Spacer, welche zu einem Verlust der Haftung und schlussendlich zu einem Umkippen und stellenweise zu einer Redeposition beziehungsweise einer kompletten Ablösung der Strukturen führt (s. Abbildung 80 und 81).

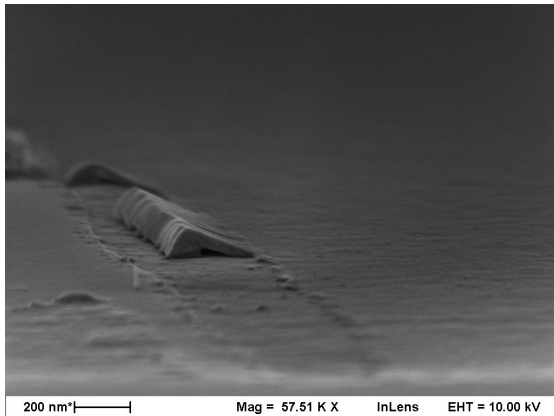


Abbildung 80: n-Bi₂Te₃ Probennr. 18, lädierte und umgekippte Spacer-Struktur

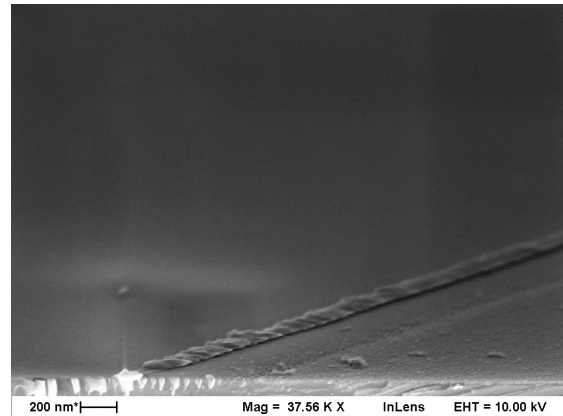


Abbildung 81: p-Bi₂Te₃ Probennr. 26, unterätzte und umgefallene Spacer-Struktur

Zwischenfazit

Die Resultate der vierten Prozessreihe beweisen die grundsätzliche Möglichkeit der lithographieunabhängigen Nanostrukturierung von Bismuttellurid unter Verwendung des am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosystem entwickelten Depositions- und Rückätzverfahrens. Die Verwendung eines Oxides als Hilfsschicht in Kombination mit Flusssäure zur Strukturierung stellte sich dabei als geeignet heraus. Neben der Stabilität des Bismuttellurides bei der Tauchätzung ermöglichte die geringe Haftung des Bismuttellurides am Oxid eine komplikationslose Entfernung der Hilfsschicht. Keinerlei Vorzüge zeigte dabei die Verwendung einer Kombination aus thermischen und PECVD-Oxid: Die Resultate der zweieinhalb minütigen Ätzung in Flusssäure und dem somit als Fundament dienenden thermischen Oxid wichen nicht erkennbar von den Ergebnissen der vier minütigen Ätzung mit einer nahezu vollständigen Entfernung des Oxides ab. In den folgenden Prozessreihen wird deshalb ein reines PECVD-Oxid verwendet. Dieses wird wegen der höheren Ätzrate und der somit geringeren Belastung für die Spacer-Strukturen gegenüber einem rein thermischen Oxid bevorzugt.

Nichtsdestotrotz zeigten die während und nach der Prozessierung im Rasterelektronenmikroskop analysierten Bruchkanten speziell zwei Schwierigkeiten auf: Zum einem die nicht ausreichend steile Flanke der Oxid-Hilfsschicht, die sowohl zu einer Krümmung der Strukturen als auch zu einer möglichen Unterätzung der Spacer führt. Ursachen für diesen Effekt können wie oben erwähnt neben einer zu geringen Strukturierungsdauer, die durch einen zu hohen Lack auftretenden Abschattungseffekte sein. Diesbezüglich wird in der nächsten Prozessreihe sowohl ein Resist mit einer geringeren Stärke, als auch eine Maskierung mit einer Siliziumnitrid-Hartmaske analysiert. Des Weiteren wird eine Erhöhung der Prozesszeit untersucht.

Zum anderen wurde der Bismutellurid-Spacer aufgrund einer zu langen Behandlung mit dem Ar-Prozess stark lädiert, weshalb in der nächsten Prozessreihe eine Modifikation der Strukturierungszeit vorgenommen wird.

4.5 Prozessreihe 5: modifizierte Prozessführung zur Spacer-Herstellung

Die fünfte Prozessreihe dient der Modifikation des Depositions- und Rückätzverfahrens zur Nanostrukturierung von Bismutellurid. Hierbei sollen im speziellen die oben beschriebenen unzureichend senkrechten Oxidkanten sowie die lädierten Bismutellurid Spacer vermieden werden.

Die Versuchsreihe beginnt nach einem Reinigungsprozess C mit der Abscheidung des Siliziumdioxides in der PECVD-Anlage gemäß der Prozessparameter in Tabelle 23. Aus der gesteigerten Prozesszeit von fünf Minuten und dreizehn Sekunden resultiert hierbei eine 410 nm starke Oxidschicht auf allen untersuchten quadratischen Bruchstücken mit einer Kantenlänge von zwei Zentimetern.

Um die Güte einer Nitrid-Hartmaske zur Oxid-Strukturierung zu analysieren wird die Prozessführung aus Abbildung 70 bei einem Teil der Proben leicht variiert: Nach der Oxid-Abscheidung folgt die Depositionierung eines PECVD-Nitrides (s. Abbildung 82 a und b), dieses wird anschließend mit Fotolack maskiert und mittels reaktiven Ionenätzen strukturiert (s. Abbildung 82 c und d). Nach der Entfernung des Resists dient die Nitridstruktur als Hartmaske (s. Abbildung 82 e).

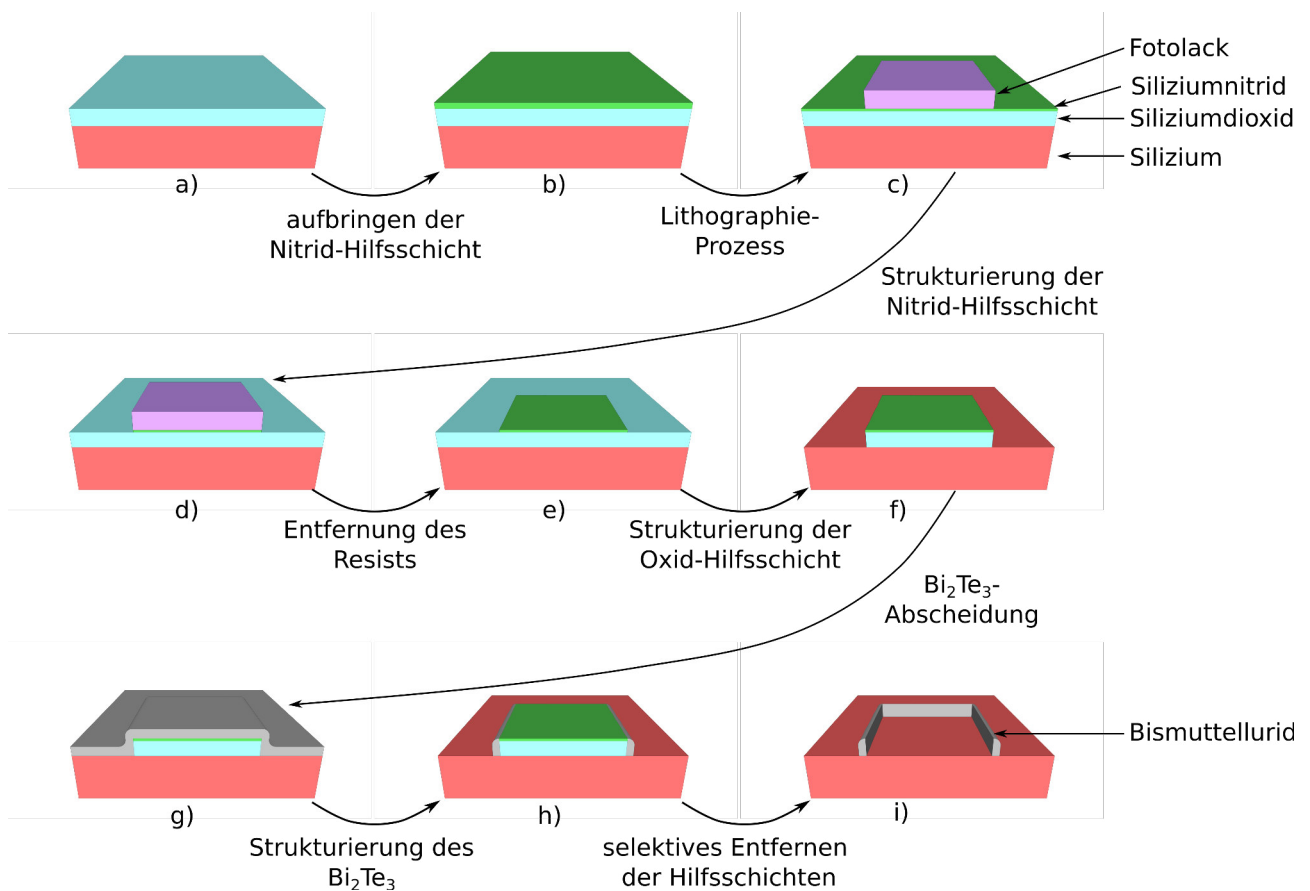


Abbildung 82: Prozessschritte des Depositions- und Rückätzverfahrens mit Nitrid-Hartmaske

Die weiteren Prozessschritte sind identisch zu denen in der vierten Prozessreihe, wobei die Resist-Maskierung durch die Hartmaske ersetzt wird und bei der selektiven Strukturierung mit Flusssäure neben dem Oxid ebenfalls das Nitrid entfernt wird (s. Abbildung 82 f - i). Die erhofften Vorteile dieser Modifikation liegen in der geringen Stärke und den damit verbundenen senkrechten Kanten der Hartmaske. Dies wiederum soll zu einer Minimierung der oben genannte Abschattungseffekte und schließlich zu einer ausreichend senkrechten Strukturübertragung der Maskierung ins Siliziumdioxid führen.

Für die Realisierung des in Abbildung 82 modifizierten Depositions- und Rückätzverfahrens wird auf den Proben 25 und 29 nach der Oxid-Abscheidung ein PECVD-Siliziumnitrid mit den in Tabelle 26 dokumentierten Kenngrößen deponiert. Die Summenformel SiNH ist symbolisch zu verstehen und weist ausschließlich auf einen hohen Wasserstoffgehalt im Siliziumnitrid hin. Zum Zwecke der Konditionierung des Rezipienten sowie der Bindung verbleibender Reaktionspartner wird vor und nach der eigentlichen Abscheidung für jeweils eine Minute ein Stickstoffplasma gezündet.¹³³

Tabelle 26: Prozessparameter zur Abscheidung von Siliziumnitrid

Prozessdauer	3 min
Prozessdruck	1000 mTorr
Prozesstemperatur	300°C
Gasfluss	400 sscm 2% SiH ₄ in Ar 20 sscm NH ₃ 600 sscm N ₂
Prozessleistung	HF / LF = 40 W / 50 W
Schichtstärke	60 nm
Reaktionsgleichungen	$2 SiH_4 + N_2 \rightarrow SiNH + 3 H_2$ $SiH_4 + NH_3 \rightarrow SiNH + 3 H_2$ ¹³⁴

Anschließend erfolgt bei allen Proben eine Fototechnik. Diese dient zur Maskierung der unterliegenden Schicht, also beim konventionellen Verfahren für das Oxid und beim modifizierten für das Nitrid. Im Vergleich zur Lithographie der vierten Prozessreihe wird Fotolack AZ MiR 701 der Firma MicroChemicals GmbH verwendet. Dieser besitzt eine geringere Stärke von 700 bis 800 nm und soll, wie oben erläutert, ebenfalls zur Verbesserung der Strukturübertragung beitragen. Die sieben Schritte der Lithographie werden dabei gemäß Tabelle 27 durchgeführt.

¹³³ Vgl. R. Poloczek: *Nanostrukturierter CMOS-kompatibler Drucksensor*, Münster, Theophano-Verlag, 2014, S. 92.

¹³⁴ Vgl. G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozeßtechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, S. 237.

Tabelle 27: Fototechnik zur lokalen Passivierung des Oxides bzw. Nitrides

Prozessschritt	Durchführung
1. Dehydratation der Probe durch Ausheizschritt	30 Minuten im Ofen bei 120°C
2. Haftvermittlung durch Aufdampfen von HMDS	10 Minuten bei einer Proben temperatur von min. 110°C
3. Auftragen des Fotolacks	Aufschleudern des als Positiv-Fotolack <i>AZ MiR 701</i> für 30 Sekunden bei 3500U/min in dem <i>Belackungssystem SPS Polos Spincoater</i>
4. Austreibung des Lösungsmittels aus dem Lack durch Pre-Bake-Phase	50 Sekunden bei 100°C auf der Heizplatte
5. Belichtung des Fotolacks	Vakuumkontaktbelichtung für 25 Sekunden mit der <i>MA4</i>
6. Entwicklung des Fotolacks	Die Entwicklerlösung besteht aus zwei Teilen <i>AZ-Developer</i> und aus einem Teil destilliertem Wasser. Die Entwicklung wird auf Sicht durchgeführt (ca. 50 Sekunden) und anschließend unter Verwendung von destilliertem Wasser gestoppt.
7. Post-Exposure-Bake	60 Minuten im Ofen bei 120°C

Für die Proben 25 und 29 des modifizierten Depositions- und Rückätzverfahrens folgt der in Abbildung 81 d.) abgebildete Schritt der trockenchemischen Strukturierung des Nitrides. Hierzu wird der in Tabelle 6 dokumentierte Standardprozess 3-1 für zwei Minuten angewendet. Zur Resistentfernung werden die beiden Bruchstücke für jeweils fünf Minuten Aceton und Isopropanol behandelt. Der anschließende Spülvorgang in vollentsalztem Wasser dient der Entfernung des Isopropanols.

Darauffolgend wird die Oxid-Strukturierung unter Verwendung des Standardprozesses 3-2 gemäß Tabelle 7 für jeweils 10 Minuten und 45 Sekunden durchgeführt. Die für das modifizierte Depositions- und Rückätzverfahren verwendete Hartmaske wird dabei durch den hohen physikalischen Ätzabtrag, der sich unter anderem in einer Biasspannung von 410 V äußert, vollständig entfernt. Dass die Maskierung mit Siliziumnitrid für diesen Strukturierungsprozess ungeeignet ist verdeutlicht eine anschließende Untersuchung der Bruchkante im Rasterelektronenmikroskop: Auf der rechten Seite der Abbildung 83 ist zu erkennen, dass nach dem trockenchemischen Ätzschritt nahezu die gesamte Oxid-Hilfsschicht abgetragen ist, was wiederum auf eine schnelle Entfernung der Hartmaske zum Anfang des Prozesses hinweist. Neben den konventionellen sieben Lithographieschritten zur Generierung der Resist-Maske auf den Proben 1 bis 4, 6, 8 bis 10, 21 bis 23, 27, 28, 31 wird bei den Proben 24 und 35 der Post-Exposure-Bake ausgelassen. Hierdurch soll eine übermäßige Lackverformung und eine damit verbundene nicht ideale Strukturübertragung infolge einer Austreibung der Lösungsmittel vermieden werden. Bei der nachfolgenden Analyse im Rasterelektronenmikroskop zeigt sich jedoch das Defizit bei dem Verzicht des Hardbakes: Der nicht stabilisierte und vernetzte Fotoresist hält der Belastung des Standardprozesses 3-2 nur kurzzeitig stand und verformt sich anschließend stark, wodurch eine senkrechte Strukturübertragung unmöglich ist.

Abbildung 84 zeigt die anfänglich senkrechte Oxid-Struktur, welche nach der Verformung der Maskierung abflacht. Da sowohl die Hartmaske, als auch die nicht ausgeheizte Resist-Maskierung keine befriedigende Strukturierung der Oxidschicht ermöglichen, wird die Prozessierung der betroffenen Proben an dieser Stelle beendet.

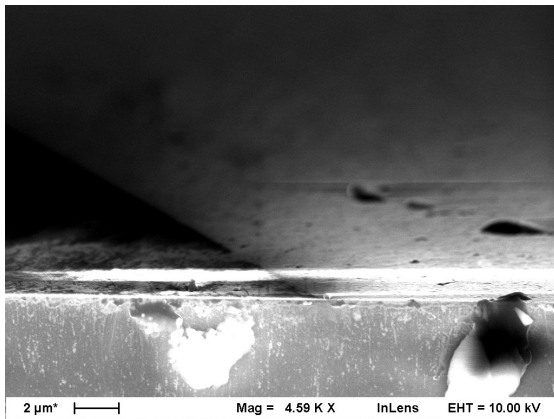


Abbildung 83: Probennr. 29, Strukturübertragung mit Hartmaske, links im Bild übergebliebene Oxidreste

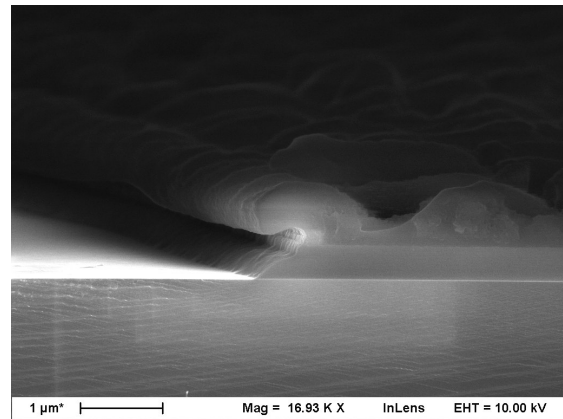


Abbildung 84: Probennr. 35, unzureichende Strukturübertragung bei fehlendem Hardbake

Die Proben bei denen die Resist-Maskierungen mittels eines Ausheizschrittes bei 120°C für 60 Minuten im Ofen stabilisiert werden, erzielen während der Strukturierung die erwünschten Resultate: Abbildung 85 dokumentiert neben einer nahezu senkrechten Oxidkante, dass der Fotoresist während des trockenchemischen Ätzschrittes kaum abgetragen wird.

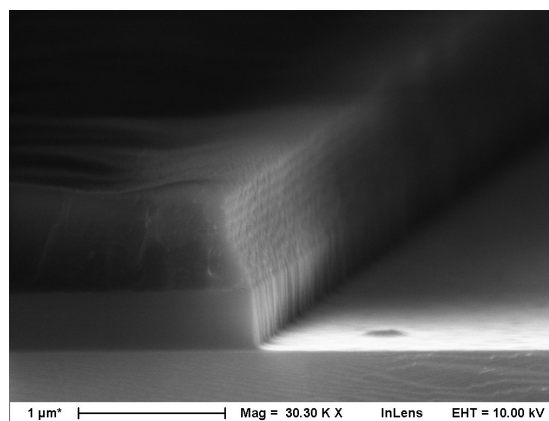


Abbildung 85: Probennr. 22, Oxid-Strukturierung mit nahezu senkrechter Kante

Anschließend erfolgen die beiden 33 minütigen Depositionen des p-dotierten Materials auf den Proben 6, 8 bis 10, 22, 28, 31 sowie des n-Bismuttellurides auf den Bruchstücken 1 bis 4, 21, 23, 27 gemäß Tabelle 2.

Da es in der vorherigen Versuchsreihe zu einer deutlichen Überätzung der Bismuttellurid-Spacer kam, soll an dieser Stelle die ideale Ätzdauer zur Strukturierung der 220 nm starken Schicht mit dem Ar-Prozess (s. Tabelle 15) ermittelt werden. Hierzu wird mithilfe der in Prozessreihe 1 ermittelten Ätzrate von 115 nm/min für das n- und 82 nm/min für das p-dotierte Material eine Basis-Ätzzeit von 1,91 Minuten beziehungsweise 2,68 Minuten berechnet. Hierauf aufbauend wird in zwei Durchläufen zuerst die Ätzzeit in größeren und anschließend in kleineren Intervallen variiert, um somit die ideale Prozesszeit zu detektieren. Tabelle 28 dokumentiert dabei die Entwicklung der zweistufigen Versuchsreihe.

Tabelle 28: zweistufige Ermittlung der idealen Prozesszeit der Bismuttellurid-Strukturierung

Erster Durchlauf		Zweiter Durchlauf	
Prozesszeit	Probennr.	Prozesszeit	Probennr.
2 min	n-Bi ₂ Te ₃ : 21	1 min 50 s	n-Bi ₂ Te ₃ : 2
2 min 30 s	n-Bi ₂ Te ₃ : 23 p-Bi ₂ Te ₃ : 22	1 min 55 s	n-Bi ₂ Te ₃ : 1
3 min	n-Bi ₂ Te ₃ : 27 p-Bi ₂ Te ₃ : 28	2 min	n-Bi ₂ Te ₃ : 3
3 min 30 s	p-Bi ₂ Te ₃ : 31	2 min 10 s	n-Bi ₂ Te ₃ : 4 p-Bi ₂ Te ₃ : 8
		2 min 20 s	p-Bi ₂ Te ₃ : 9
		2 min 25 s	p-Bi ₂ Te ₃ : 6
		2 min 30 s	p-Bi ₂ Te ₃ : 10

Die schließlich resultierenden minimalen Prozesszeiten für die Bismuttellurid-Strukturierung mit dem Ar-Prozess betragen zwei Minuten für das n-dotierte und zwei Minuten 25 Sekunden für das p-dotierte Bismuttellurid, wobei die Zeiten deutlich abweichen können wenn die Bias-Spannung von 450 Volt nicht erreicht wird. Die folgende nasschemische Strukturierung der Oxidschicht kann dabei nicht bei den Proben durchgeführt werden bei denen die Ätzdauer unterhalb der ermittelten minimalen Prozesszeit liegt, da die Reste des unstrukturierten Bismuttellurides die Hilfsschicht maskieren. Bei allen anderen Proben wird die circa 410 nm PECVD-Oxidschicht mithilfe einer dreieinhalb minütigen Tauchätzung in fünfprozentiger Flusssäure nahezu vollständig entfernt. Die fünfte Prozessreihe wird mit der anschließenden Analyse der Spacer im Rasterelektronenmikroskop beendet. Dabei kann bei allen untersuchten Bruchkanten aufrecht stehende Spacer-Strukturen detektiert werden, wobei es aufgrund der mechanischen Belastung beim Brechen der Proben in unmittelbarer Kantennähe zu einem vereinzelt Umfallen oder Ablösen der Spacer kommt.

Abbildung 86 und 87 zeigen jeweils eine Spacer-Struktur bei einer minimalen Strukturierungsdauer beziehungsweise bei einer deutlichen Überätzung des Bismutellurides. Zur Orientierung ist zu erwähnen, dass sich bei beiden Spacern die Oxid-Hilfsschicht auf der linken Seite befand. Die Überätzung charakterisiert sich vorwiegend durch ein zunehmendes Abschrägen der Seite, die dem Oxid angewandt ist, wobei die Spacer-Spitze durch den Abschattungseffekt der Hilfsschicht nur unwesentlich abgetragen wird. Erst bei einer deutlicheren Überätzung, wie in der vierten Prozessreihe, unter anderem in Abbildung 78 zu sehen, kommt es durch ein verstärktes Ausdünnen der Struktur zum Abbrechen der Spacer-Spitze beziehungsweise zu einem zunehmenden Haftungsverlust und Ablösen der gesamten Strukturen.

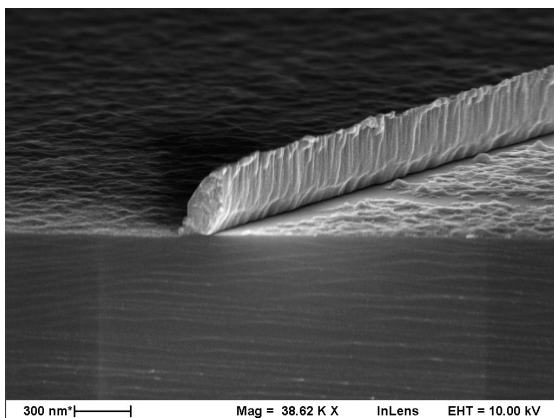


Abbildung 86: $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 3:
Spacer-Struktur bei minimaler Ätzdauer
des Bismutellurides

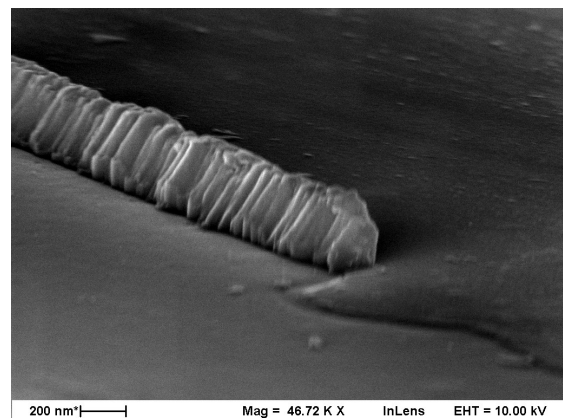


Abbildung 87: $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Probennr. 31:
Spacer-Struktur bei deutlich überhöhter
Ätzdauer des Bismutellurides

Zwischenfazit

Die fünfte Prozessreihe beweist die reproduzierbare Herstellung von nanostrukturierten Bismutellurid-Spacern unter Verwendung des lithographieunabhängigen Depositions- und Rückätzverfahrens. Des Weiteren wurden die Alternativen einer Siliziumnitrid-Hartmaske sowie eines dünneren Fotorésists *AZ MiR 701* zur Oxidmaskierung analysiert. Hierbei zeigte sich, dass die Hartmaske einen zu starken Abtrag durch den Standardprozess 3-2 erfährt und somit gänzlich ungeeignet zur Maskierung des Oxides ist. Demgegenüber zeichnete sich der Fotolack *AZ MiR 701* durch eine Stärke von 700 bis 800 nm sowie senkrechte Kanten aus. Die Stabilität des Résists, in Kombination mit der Minimierung der Abschattungseffekte durch die geringe Maskenhöhe, garantierte eine optimale Strukturübertragung in die Oxid-Hilfsschicht.

Ferner wurde die zweite Problematik der vierten Prozessreihe in Form der zu langen Prozesszeit und den daraus resultierenden stark überätzten Bismutellurid-Spacern untersucht. Über eine zweistufige Versuchsreihe konnten hierbei die minimalen Prozesszeiten für die Strukturierung des 220 nm dicken Bismutellurides unter Verwendung des trockenchemischen Ar-Prozesses gefunden werden. Die ermittelten optimalen Ätzzeiten belaufen sich beim n-dotierten Material auf zwei Minuten und beim p-dotierten auf zwei Minuten und 25 Sekunden.

Durch die optimierten Prozessparameter zeigen die Bismutellurid-Spacer eine im Vergleich zur vierten Prozessreihe verbesserte Struktur in Kombination mit einer gesteigerten Haftung. Um schließlich die elektrische Leitfähigkeit des nanostrukturierten Bismutellurides zu überprüfen ist die Erweiterung um Kontaktierungsstellen erforderlich. Hierzu kann aufbauend auf der fünften Versuchsreihe in Verbindung mit dem am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme vorhandenen Maszensatz CTC 20 und einer leichten Modifikation der Prozessschritte ein Konzept für die folgende Prozessreihe entwickelt werden.

4.6 Prozessreihe 6: Konduktivitätsanalyse der Spacer

Ziel der sechsten Prozessreihe ist wie oben erwähnt die Untersuchung des nanostrukturierten Bismutellurides bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit. Hierzu wird auf Basis der vorherigen Versuchsreihen eine modifizierte Prozessabfolge entwickelt, die es am Ende der Herstellung ermöglicht die Bismutellurid-Spacer unter Verwendung eines Spitzenmessplatzes zu analysieren. Im Vergleich zur fünften Prozessreihe ist es notwendig eine elektrische Isolierung zum Silizium-Trägermaterial zu gewährleisten sowie die für die Untersuchung im Spitzenmessplatz notwendigen Kontaktpads zu integrieren. Abbildung 88 zeigt die weiterentwickelten Prozessschritte im Detail.

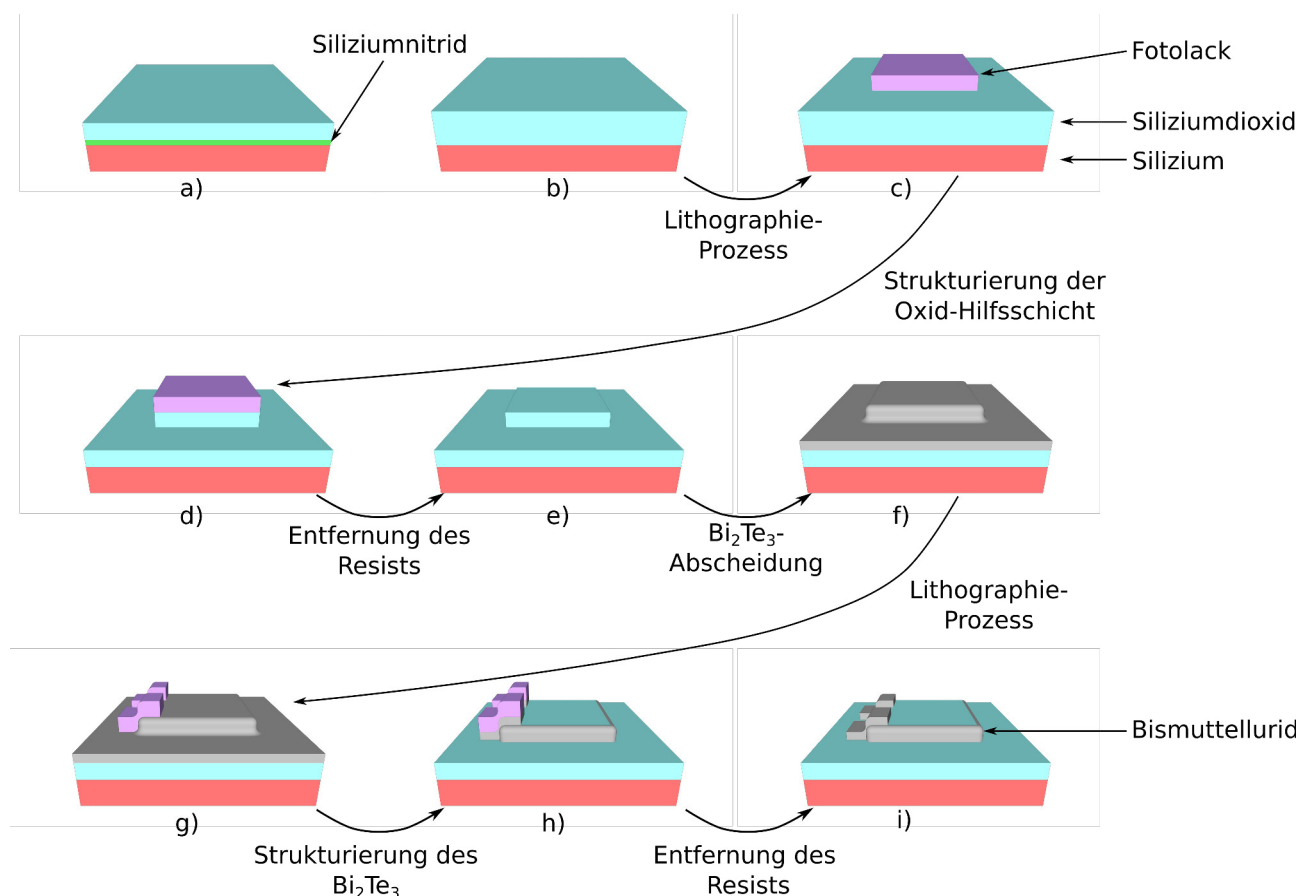


Abbildung 88: Prozessabfolge der sechsten Versuchsreihe zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit der Spacer

Da neben der elektrischen Isolierung des Bismutellurides vom leitfähigen Silizium auch eine Haftung des Bismutellurides auf der Isolierung gewährleistet werden muss, wird in der sechsten Prozessreihe, sowohl ein PECVD-Oxid, als auch ein PECVD-Nitrid hinsichtlich der Eignung untersucht.

Die sechste Prozessreihe beginnt mit einer Reinigung C aller Bruchstücke. Anschließend folgt bei einem Teil der Proben (Nr. 9 und 12) eine zehnminütige Siliziumnitrid-Abscheidung in der PECVD-Anlage mit den Parametern aus Tabelle 26. Auf die resultierende 160 nm starke Nitridschicht wird in fünf Minuten und 13 Sekunden die 400 nm dicke Hilfsschicht aus Siliziumdioxid abgeschieden (s. Abbildung 88 a). Der andere Teil der Proben (Nr. 11, 13 bis 15) wird in einem zehn Minuten und 26 Sekunden andauernden Abscheidungsprozess mit einer 800 nm-PECVD-Siliziumdioxidschicht bedeckt, wobei die Proben Nr. 11 und Nr. 14 bereits vor der Abscheidung einen Toplayer aus 125 beziehungsweise 100 nm Siliziumdioxid besitzen (s. Abbildung 88 b). Die im Vergleich zu den vorherigen Versuchsreihen dicken Schichten sollen eine Isolation zum Silizium-Substrat gewährleisten. Die anschließenden Prozessschritte verlaufen für beide Varianten der Prozessreihe nahezu simultan, weshalb der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 88 nur die Prozessabfolge für die Proben mit reiner Siliziumdioxid-Hilfsschicht skizziert sind. Die nachfolgende erste Fototechnik (Parameter s. Tabelle 27) dient der Erzeugung der Hilfsstruktur und wird mithilfe der Maske B12 des Satzes CTC20 durchgeführt (s. Anhang A, Abbildung 95). Auf dieser befinden sich unter anderem die in Abbildung 88 c) zu erkennenden rechteckigen Strukturen mit einer Breite von 1290 μm und einer Länge von 1640 μm . Diese wird anschließend mit dem Standardprozess 3-2 der reaktiven Ionenätzanlage (s. Tabelle 7) in das unterliegende Oxid übertragen. Die Prozesszeit wurde wegen leichter Parameterschwankungen angepasst, sodass sich die folgenden Ätzdauern ergeben: 11 Minuten für Probennr. 11 und 14, 10 Minuten 45 Sekunden für Probennr. 13 und 15, 10 Minuten für Probennr. 9 und 12. Die Ätzdauer wird dabei so gewählt, dass eine ausreichend starke Isolierung des nachfolgend abgeschiedenen Bismutellurides zum unterliegenden Silizium bestehen bleibt (s. Abbildung 88 d). Speziell bei den Probennr. 9 und 12, mit der 160 nm starken Silizium-Nitridschicht zur Isolierung ist eine Überätzung zu vermeiden, weshalb die Prozesszeit geringer gewählt wird. Als Vorbereitung für die Bismutellurid-Abscheidung muss der Resist vollständig entfernt werden. Hierzu werden die Proben in einem Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol behandelt. Der Reinigungsprozess wird Spülprozess in vollentsalztem Wasser beendet (s. Abbildung 88 e) Die folgende 33-minütige Deposition des p-dotierten (Nr. 12, 14, 15) und n-dotierten (Nr. 9, 11, 13) Bismutellurides wird gemäß Tabelle 2 durchgeführt (s. Abbildung 88 f). Die resultierende 220 nm starke Schicht wird anschließend mit der zweiten Fototechnik, welche der Erzeugung der Kontaktpads dient, maskiert (s. Abbildung 88 g). Die zugehörigen Parameter sind Tabelle 17 zu entnehmen, wobei die Maske G des Satzes CTC20 verwendet wird (s. Anhang A, Abbildung 95.). Um die in Abbildung 91 gezeigte Struktur zu erhalten ist es notwendig die Maske, nach der Justierung anhand der Marker, um 100 μm entlang der Querachse zu verschieben. Des Weiteren wird der Kantensteilheit bei der Strukturierung der Kontaktpads eine untergeordnete Bedeutung zugewiesen, weshalb aus Kostengründen anstelle des Resists *AZ MiR 701* ebenfalls der Fotolack *AZ 5214* verwendet werden kann.

Die darauffolgende Strukturierung mithilfe des Ar-Prozesses (s. Tabelle 15) erzeugt die Spacer sowie die zugehörigen Kontaktpads (s. Abbildung 88 h). Hierzu werden die in der fünften Versuchsreihe ermittelten Prozesszeiten verwendet. Die Prozessierung der sechsten Prozessreihe wird mit dem Entfernen des Fotolacks beendet (s. Abbildung 88 i). Die abschließende Entfernung der Hilfsschicht entfällt zu Gunsten der Stabilität der Spacer. Der vollständige Laufzettel der sechsten Versuchsreihe ist im Anhang B dokumentiert. Die Leitfähigkeit der Bismuttellurid-Spacer wird anschließend im Spitzenmessplatz *Karl Suess SOM 4* mithilfe des Parameter Analyser *Agilent 4156C* bestimmt. Hierzu wird über die Kontaktpads eine variierende Spannung von minus bis plus zehn Volt eingepreßt während simultan der fließende Strom aufgenommen wird.

U-I-Diagramm p-Bismuttellurid

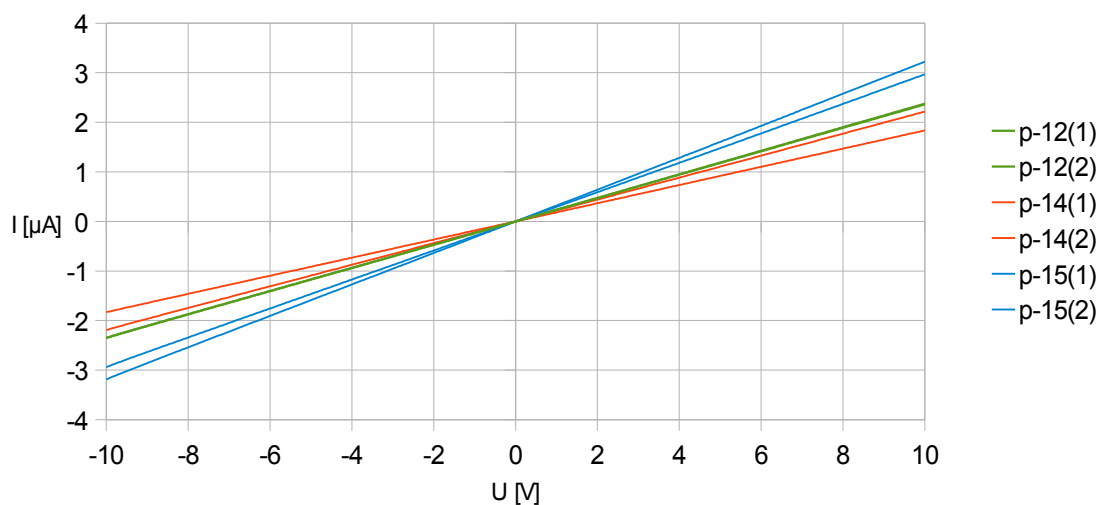


Abbildung 89: U-I-Diagramm der p-dotierten Bismuttellurid-Spacer

Insgesamt werden auf jeder der sechs Proben zwei der in Abbildung 91 zu sehenden Strukturen vermessen. Der Vergleich der beiden Dotierungstypen zeigt bei identischen Abmessungen sowie den selben Rahmenbedingungen einen deutlichen Unterschied bei der aufgenommenen Stromstärke. So weicht der Stromfluss beim n-dotierten Material mit bis zu $84 \mu\text{A}$ unverkennbar von den $3,2 \mu\text{A}$ beim p-dotierten Materials ab. Dies ist vorwiegend durch die verschiedenen Targets und der damit verbundenen Struktur des Bismuttellurides zu erklären. Diese scheinen sich bei einer Temperatur von bis zu 250°C jedoch anzunähern, da sich bei vorhergehenden Analysen des Materials am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme die Leitfähigkeiten der beiden Dotierungstypen angleichen. Dies kann an einer temperaturabhängigen strukturellen Veränderung des Bismuttellurides liegen, wie sie bei variierenden Temperaturen während der Abscheidung zu beobachten sind.¹³⁵

¹³⁵ Vgl. D. Kim, E. Byon, G. Lee and S. Cho: *Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering in Thin Solid Films*, Volume 510, Issue 1-2, July 2006, S. 148-153.

U-I-Diagramm n-Bismuttellurid

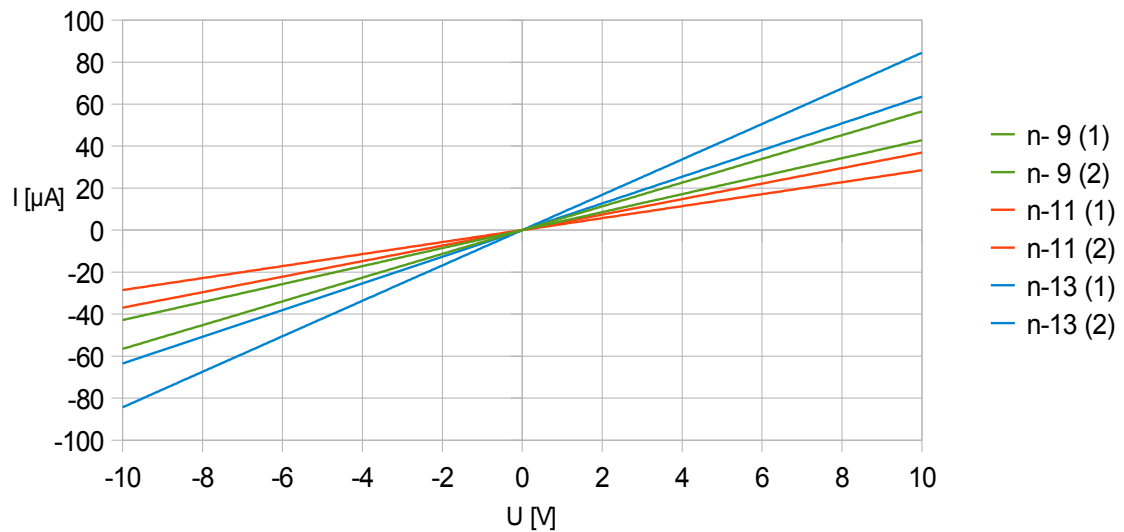


Abbildung 90: U-I-Diagramm der n-dotierten Bismuttellurid-Spacer

Schließlich dienen die aufgenommenen U-I-Diagramme (s. Abbildung 89 und 90), unter Verwendung des ohmschen Gesetzes, zur Ermittlung des elektrischen Widerstandes der Struktur in Abbildung 91. Dieser wird angenommen als Parallelschaltung zweier Leiterbahnen mit den Längen $L_1 = 1240 \mu\text{m}$ und $L_2 = 4020 \mu\text{m}$. Die Querschnittsfläche der Leitung wird wie in Abbildung Fehler: Referenz nicht gefunden mithilfe eines Rechtecks und eines Dreiecks approximiert. Die benötigten Maße werden dabei am Rasterelektronenmikroskop ermittelt, sodass sich als Mittelwert über die vermessenen Strukturen die Fläche zu $A_{\text{ges}} = 62313,5 \text{ nm}^2$ ergibt.

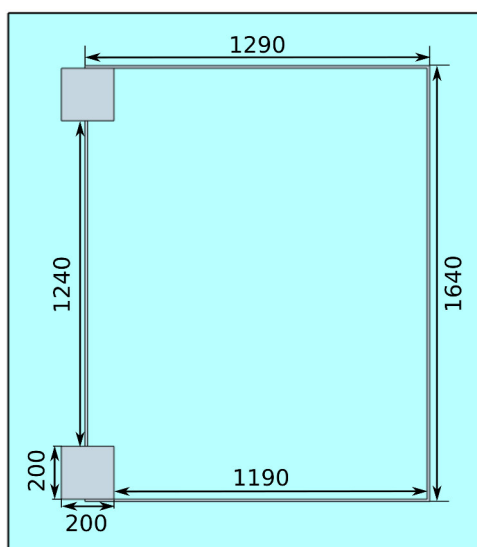


Abbildung 91: schematische Draufsicht der prozessierten Struktur der 6. Prozessreihe

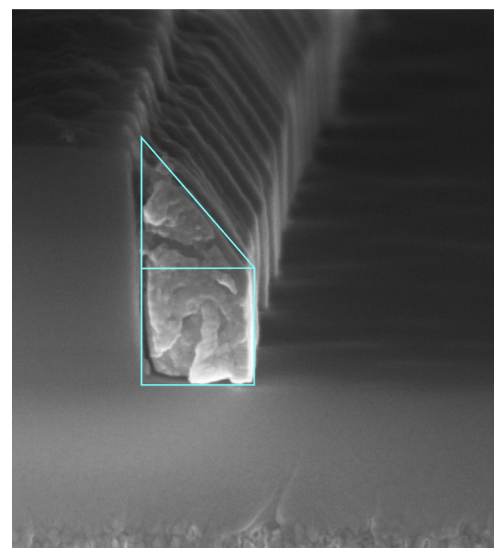


Abbildung 92: Approximation der Grundfläche des Leiters

Mithilfe der Formeln für den resultierenden Widerstand R_{ges} zweier paralleler Widerstände R_1 u. R_2 ,

$$\frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad 136 \quad (4-2)$$

und die für einen homogenen Leiter R_{Leiter}

$$R_{Leiter} = \frac{L_{Leiter}}{A * \sigma} \quad 137 \quad (4-3)$$

lässt sich aus dem gemessenen Widerstand R_{mess} die Leitfähigkeit zu

$$\sigma = \frac{1}{R_{mess} \left(\frac{A_{ges}}{L_1} + \frac{A_{ges}}{L_2} \right)} \quad (4-4)$$

bestimmen. Die so ermittelten Werte befinden sich in Tabelle 29.

Tabelle 29: Widerstand und Konduktivität der Bismutellurid-Spacer

n-dotiertes Bismutellurid							
	n-9 (1)	n-9 (2)	n-11 (1)	n-11 (2)	n-13(1)	n-13(2)	Mittelwert
R_{mess} in $k\Omega$	176,991	233,645	270,966	350,754	157,493	118,504	218,059
σ in $k\Omega^{-1}m^{-1}$	85,927	65,091	56,126	43,359	96,565	128,335	79,234
p-dotiertes Bismutellurid							
	p-12 (1)	p-12 (2)	p-14 (1)	p-14 (2)	p-15(1)	p-15(2)	
R in $k\Omega$	4246,285	4231,013	4538,235	5452,563	3119,638	3386,387	4162,353
σ in $k\Omega^{-1}m^{-1}$	3,583	3,597	3,350	2,793	4,872	4,488	3,780

Die gemittelte Konduktivität des n-dotierten Bismutellurides liegt mit $79,233 k\Omega^{-1}m^{-1}$ in der Größenordnung der Literaturangaben von $165,5 k\Omega^{-1}m^{-1}$ ¹³⁸ oder $42,016 k\Omega^{-1}m^{-1}$ ¹³⁹ bzw. des am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme ermittelten Wertes von $109,997 k\Omega^{-1}m^{-1}$ für nicht nanostrukturiertes Bismutellurid. Wohingegen das p-dotierte Material mit einer Konduktivität von $3,780 k\Omega^{-1}m^{-1}$ deutlich von den Literaturwerten $140 k\Omega^{-1}m^{-1}$ ¹³⁸ oder $107,875 k\Omega^{-1}m^{-1}$ ¹³⁹ abweicht. Hierbei stimmt die Konduktivität des nicht nanostrukturierten Bismutellurides mit $3,720 k\Omega^{-1}m^{-1}$ nahezu mit der der Spacer-Strukturen überein. Dies lässt darauf schließen, dass durch eine Nanostrukturierung des Bismutellurides mit diesen Abmessungen kein relevanter Einfluss auf dessen Leitfähigkeit genommen wird. Eine Steigerung der Leitfähigkeit des p-dotierten Materials ist, wie oben erwähnt, vermutlich durch eine Temperung zu gewährleisten.

¹³⁶ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 56.

¹³⁷ Vgl. W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013, S. 48.

¹³⁸ Vgl. H. J. Goldsmid: *Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation* in *Materials*, Volume 7, Issue 4, Feb. 2014, S. 2577-2592.

¹³⁹ Vgl. G. J. Snyder: *Chapter 9 Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006, S. 9-14 ff.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Vor dem Hintergrund limitierter Ressourcen in Kombination mit einem fortlaufenden Anstieg des Energiebedarfs entsteht vermehrt der Wunsch nach alternativen Möglichkeiten zur Energiegewinnung. In diesem Zusammenhang entwickelt sich, aufgrund verschiedener Forschungen innerhalb der letzten Dekaden, ein explizites Interesse an thermoelektrischen Wandlern, speziell an nanostrukturierten thermoelektrischen Generatoren.^{140, 141} Hinsichtlich dieses Aspektes wurde in der vorgelegten Arbeit die Möglichkeit zur trockenchemischen Strukturierung von Bismutellurid in sechs Versuchsreihen analysiert. Darauf aufbauend wurde abschließend ein Prozess zur Generierung von Bismutellurid-Spacer-Strukturen entwickelt.

Die ersten drei Prozessreihen dienten dabei vorwiegend der Entwicklung eines Strukturierungsprozesses für Bismutellurid. Die infolgedessen durchgeführte Analyse der Standardprozesse sowie die Untersuchung der aus der Literaturrecherche hervorgehenden trockenchemischen Ätzungen zeigen dabei die Haftungsproblematik des Bismutellurides auf diversen Materialien und die Generation von Partikeln bei dem zu Beginn favorisierten Ar-CH₄-SF₆-Prozess. Um die Schwierigkeiten bezüglich der Haftung zu minimieren, wurde anfänglich das thermische Oxid durch Titanitrid ersetzt. In den folgenden Prozessreihen zeigten sowohl Silizium, als auch PECVD-Oxid und -Nitrid die benötigten Anforderungen für eine reproduzierbare Lithographie und Strukturierung. Auftretende Verunreinigungen während der Strukturierung mittels des Ar-CH₄-SF₆-Prozesses wurden durch eine Reduzierung der Methan-Konzentration minimiert. Damit liegt Nahe, dass es sich bei den Partikeln um Kohlenstoffverbindungen handelt. Dessen ungeachtet konnte ein Zusammenhang zur Resist-Maskierung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Aufgrund einer mangelnden Reproduzierbarkeit infolge von Schwankungen innerhalb des Prozessablaufs wurde der anfälligere chemisch-physikalische Ar-CH₄-SF₆-Prozess durch den vorwiegend physikalischen Ar-Prozess ersetzt. Die Strukturierung mit Argon erlaubt bei einer nahezu partikelfreien Strukturierung eine erhöhte Prozessleistung von 300 W ohne einen Verlust der Haftung.

Auf Basis dieses Strukturierungsverfahrens wurde das am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme entwickelte lithographieunabhängige Depositions- und Rückätzverfahren zur Herstellung von nanoskaligen Bismutellurid-Spacer-Strukturen modifiziert. Hierzu wurden innerhalb der letzten drei Prozessreihen unter anderem verschiedene Fotolacke sowie eine Nitrid-Hartmaske zur Erzeugung der Hilfsstruktur analysiert, wobei sich der Resists *AZ MiR 701* als am geeignetsten herausstellte. Des Weiteren wurde abhängig von der Dotierungsart empirisch die ideale Prozessdauer für die Strukturierung des Bismutellurides ermittelt.

Da die Leitfähigkeit in Kombination mit der thermischen Leitfähigkeit sowie dem Seebeck-Koeffi-

¹⁴⁰ Vgl. D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983, S. 1 ff.

¹⁴¹ Vgl. H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010, S. 2.

zienten den *figure of merit* definieren und folglich den Wirkungsgrad von thermoelektrischen Wandlern beeinflussen, wurde das Depositions- und Rückätzverfahren um Kontaktpads erweitert. Diese ermöglichen es die elektrische Leitfähigkeit mithilfe des Spitzenmessplatz zu ermitteln. Hierzu wurde bei einer eingepprägter Spannung die Stromstärke gemessen. Das so generierte U-I-Diagramm ermöglicht die Bestimmung der Konduktivität unter Verwendung des ermittelten Widerstandes und der im Rasterelektronenmikroskop detektierten Spacer-Abmessungen. Die ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten weichen dabei nur unwesentlich von den in vorherigen Analysen am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme ab und liegen speziell beim n-dotierten Material in der Nähe der Literaturangaben. Somit ist davon auszugehen, dass die Nanostrukturierung des Bismuttellurides bei Abmessungen von ca. 400 nm x 200 nm keinen relevanten Einfluss auf die Konduktivität hat.

Die vorgestellte Prozessabfolge hat sich bezüglich der Reproduzierbarkeit und Funktionalität bewährt, bedarf jedoch zur Optimierung weitere Variationen. So ist zu untersuchen, ob eine Temperaturbehandlung der Bismutellurid-Spacer eine Steigerung der Leitfähigkeit zur Folge hat bzw. ob ein Entfernen der Hilfsschicht und somit ein mögliches Ablösen der Strukturen die Konduktivität mindert. Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine konstante Höhe der Hilfsschicht sowie Stärke der Bismutellurid-Deposition verwendet. Dies hat eine nahezu gleichbleibende Spacer-Höhe und -Breite zur Folge. Eine Änderung dieser Parameter ermöglicht eine Variation der Abmessungen, wobei speziell die Maße relevant sind, bei denen die elektrische Leitfähigkeit deutlich zu sinken beginnt. Des Weiteren ist zu untersuchen bis zu welchem Verhältnis aus Breite zu Höhe die Spacer-Strukturen eine genügende mechanische Stabilität aufweisen.

In der vorgelegten Arbeit wurden die Spacer der beiden Dotierungstypen auf unterschiedlichen Proben prozessiert. Zur Herstellung eines thermoelektrischen Wandlers ist es nötig, sowohl den n- als auch den p-dotierten Spacer sowie eine hinreichende elektrische Verbindung der beiden in einer Prozessabfolge zu integrieren. In der abschließenden Abbildung 93 ist hierfür eine mögliche Prozessabfolge skizziert. Basierend auf einem Silizium-Substrat mit einer elektrischen Isolierung aus thermischen oder PECVD-Oxid wird eine Lage Titanitrid depositioniert (s. Abbildung 93 a). Titanitrid wird an dieser Stelle bewusst ausgewählt, weil es in Prozessreihe 3 eine gute Resistenz gegenüber dem Ar-Prozess zeigte. Die anschließende Fotolithographie dient der trockenchemischen Strukturierung dieses Titanitrids, was folglich als untere elektrische Verbindung zwischen den Thermosäulen fungiert (s. Abbildung 93 b- d). Darauf folgend wird ein Schichtenstapel aus PECVD-Oxid und Titanitrid abgeschieden, wobei das Oxid als Hilfsschicht sowie zur Isolierung verwendet wird und das Titanitrid die obere elektrische Verbindung der Thermopaare bildet (s. Abbildung e - f). Die Maskierung wird dabei sowohl in das unterliegende Titanitrid als auch in das Oxid übertragen. (s. Abbildung 93 g - j) Da es sich bei der ersten Maskierung um eine inverse der zweiten handelt, bietet es sich an, die erste als Negativ-Fototechnik durchzuführen. Die zweite Lithographie sollte hinsichtlich der geforderten Flankensteilheit als Positiv-Fototechnik durchgeführt werden.

Des Weiteren hat die frühzeitige Generierung der oberen Verbindung den Vorteil, dass die später strukturierten Spacer keine besondere Justierung benötigen und somit eine elektrische Verbindung durch den gesamten thermoelektrischen Wandler gewährleistet ist. Die Abbildungen k bis n) zeigen die zur Erzeugung der p-Spacer benötigten Prozessschritte. Nach einer weiteren Lithographie und der Deposition des Bismuttellurides sowie der Strukturierung mit dem in dieser Arbeit entwickelten Ar-Prozess, folgt das Ablösen des Resists. Die Spacer-Strukturen, die sich wegen der Lackkanten auf den Titanitrid-Verbindungen bilden (s. Abbildung 93 m), haben keinen Einfluss auf die Funktionalität des Wandlers, sollten jedoch aufgrund einer besseren Planarität für die anschließenden Schritte entfernt werden. Hierfür bietet es sich an die Entfernung des Fotolacks unter Verwendung von Aceton in einem Ultraschallbad durchzuführen. Bei einer ausreichenden Leistung sollte die Anregung genügen die freistehenden Spacer abzulösen und simultan die durch die Hilfsschicht gestützten Strukturen nicht zu beschädigen. Analog hierzu erfolgt die Abscheidung der n-dotierten Spacer-Strukturen (s. Abbildung 93 o - r). Abschließend ist zu erwähnen, dass je nach realisierter Struktur eine weitere Fototechnik und Strukturierung notwendig ist, diese muss eventuelle Bismuttellurid-Spacer an den Stirnflächen des Oxides entfernen, um eine ungewollte elektrische Verbindung zu verhindern.

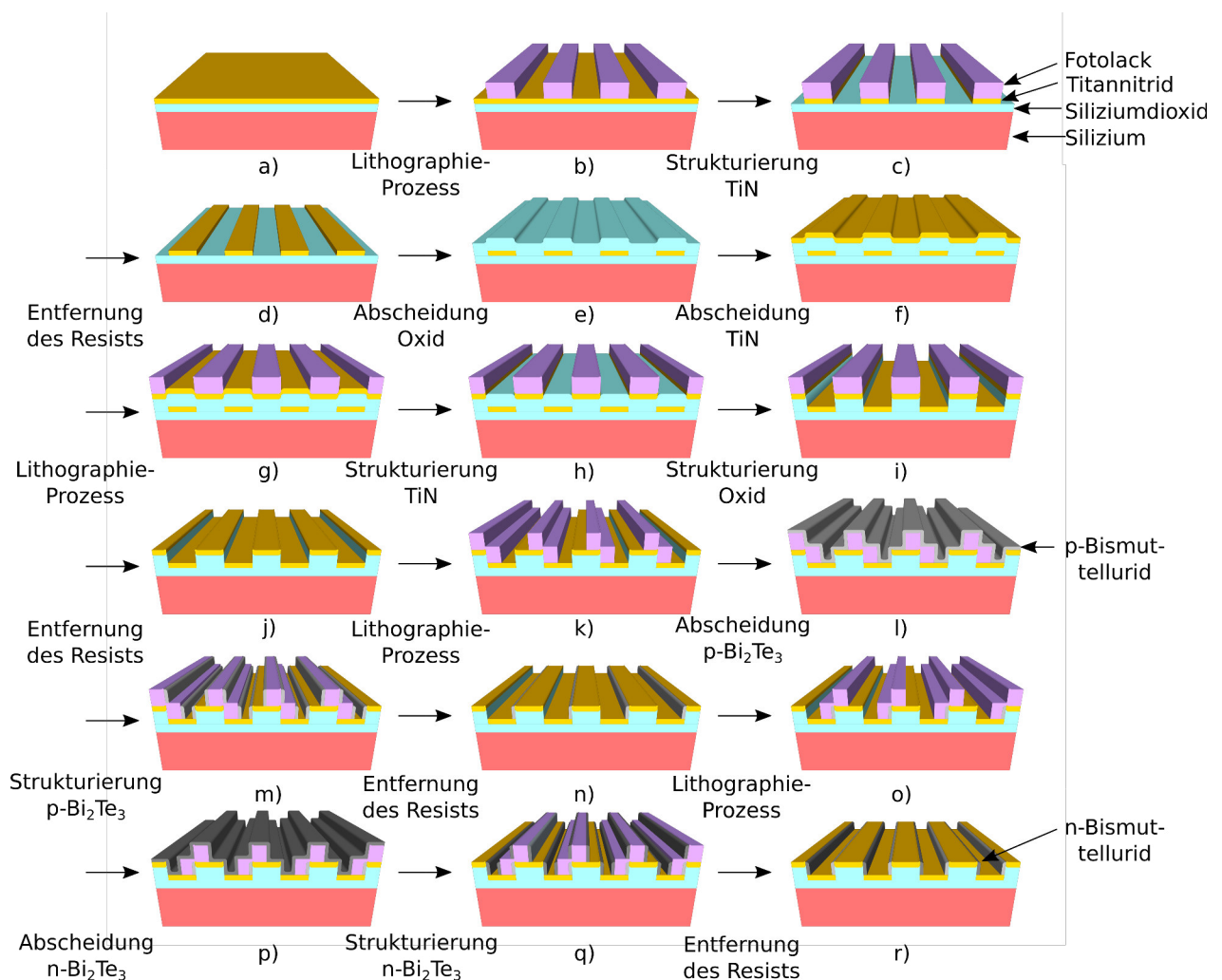
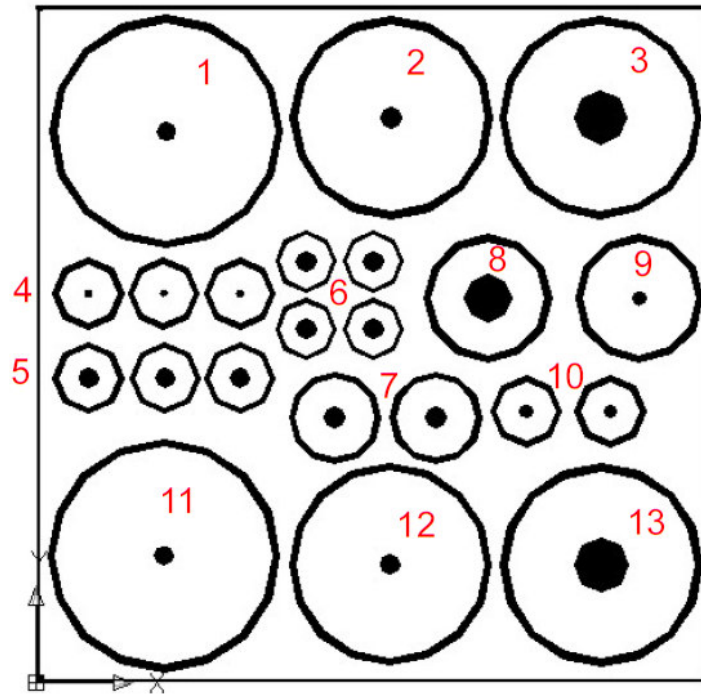


Abbildung 93: Prozessabfolge eines thermoelektrischen Wandlers

Anhang

A verwendete Masken



- 1: $R=3350\mu\text{m}$, $r=300\mu\text{m}$
- 2: $R=2900\mu\text{m}$, $r=300\mu\text{m}$
- 3: $R=2900\mu\text{m}$, $r=790\mu\text{m}$
- 4: $R=975\mu\text{m}$, $r=100\mu\text{m}$
- 5: $R=975\mu\text{m}$, $r=287\mu\text{m}$
- 6: $R=850\mu\text{m}$, $r=300\mu\text{m}$
- 7: $R=1280\mu\text{m}$, $r=300\mu\text{m}$
- 8: $R=1800\mu\text{m}$, $r=790\mu\text{m}$
- 9: $R=1800\mu\text{m}$, $r=200\mu\text{m}$
- 10: $R=975\mu\text{m}$, $r=195\mu\text{m}$
- 11: $R=3350\mu\text{m}$, $r=270\mu\text{m}$
- 12: $R=2900\mu\text{m}$, $r=300\mu\text{m}$
- 13: $R=2900\mu\text{m}$, $r=790\mu\text{m}$

Abbildung 94: Maske der zweiten und dritten Versuchsreihe aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme

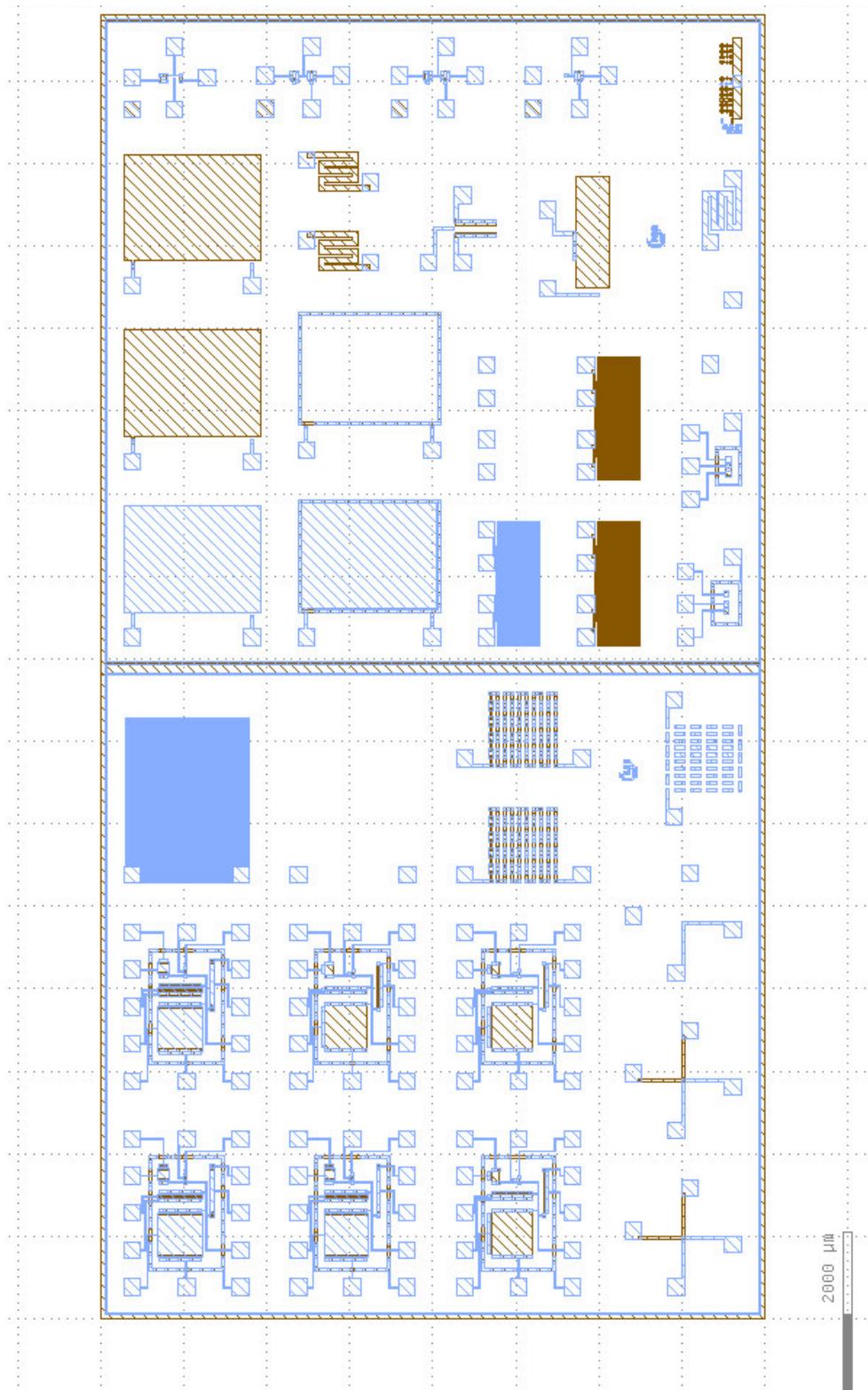


Abbildung 95: Maskensatz CTC20 der vierten, fünften und sechsten Prozessreihe aus dem Bestand des Lehrstuhls für Intelligente Mikrosysteme: B12 ist braun und G ist blau

B Laufzettel

Versuch V1373

Maskensatz CTC20

Ziel: Herstellung und Analyse von Bismutellurid-Spacer-Strukturen		Anwender: Merten / Zimmermann
Prozessreihe 6: Herstellung und Analyse von Bi₂Te₃-Spacer Probennr.: 9, 11-15		
Substratherstellung		
Probennr.	Prozess	
9, 11 - 15	Si-Wafer in 2 cm x 2 cm Bruchstücke sägen	
9, 11 - 15	Reinigung C	
Abscheidung der Hilfsschicht		
9, 12	PECVD-Si ₃ N ₄ : Ziel: 160 nm 400 sscm 2% SiH ₄ in Ar, 20 sscm NH ₃ , 600 sscm N ₂ , Prozessdruck: 1000 mTorr, Prozessleistung HF / LF: 40 W / 50 W, Temp.: 300°C, Prozesszeit: 10'	
9, 12	PECVD-SiO ₂ : Ziel: 410 nm 400 sscm 2% SiH ₄ in Ar, 710 sscm N ₂ O, Prozessdruck: 1000 mTorr, Prozessleistung HF / LF = 150 W / 0 W, Temp.: 350°C, Prozesszeit: 5' 13"	
14	PECVD-SiO ₂ : Ziel: 100 nm 400 sscm 2% SiH ₄ in Ar, 710 sscm N ₂ O, Prozessdruck: 1000 mTorr, Prozessleistung HF / LF = 150 W / 0 W, Temp.: 350°C, Prozesszeit: 1' 18"	
11	PECVD-SiO ₂ : Ziel: 100 nm 400 sscm 2% SiH ₄ in Ar, 710 sscm N ₂ O, Prozessdruck: 1000 mTorr, Prozessleistung HF / LF = 150 W / 0 W, Temp.: 350°C, Prozesszeit: 1' 38"	
11 - 15	PECVD-SiO ₂ : Ziel: 800 nm 400 sscm 2% SiH ₄ in Ar, 710 sscm N ₂ O, Prozessdruck: 1000 mTorr, Prozessleistung HF / LF = 150 W / 0 W, Temp.: 350°C, Prozesszeit: 10' 26"	
Erste Fototechnik zur Maskierung der Hilfsschicht		
9, 11 - 15	Ausheizen im Ofen, Temp.: 120°C, Prozesszeit: 30'	
9, 11 - 15	Auftragen von HMDS, Prozesszeit: 10'	
9, 11 - 15	Belackung: 300 µl AZ Mir 701 bei 3500 U/min, Prozesszeit: 30"	
9, 11 - 15	Prebake auf der Heizplatte, Temp.: 100°C, Prozesszeit: 50"	
9, 11 - 15	Belichtung: Softkontakt, Maske B12 von Satz CTC20, Prozesszeit: 25"	
9, 11 - 15	Entwicklung: AZ-Developer 2:1, Prozesszeit: 50", (Stop mit vollentsalztem Wasser)	
9, 11 - 15	Post exposure bake im Ofen, Temp.: 120°C, Prozesszeit: 60'	
Strukturierung der Hilfsschicht		
11, 14	Prozess 3-2 23,99 sscm Ar, 26,54 sscm CHF ₃ , Prozessdruck: 30 mTorr, Prozessleistung: 225 W, Biasspannung: 390 – 410 V, Prozesszeit: 11'	
13, 15	Prozess 3-2 23,99 sscm Ar, 26,54 sscm CHF ₃ , Prozessdruck: 30 mTorr, Prozessleistung: 225 W, Biasspannung: 410 V, Prozesszeit: 10' 45"	

9, 12	Prozess 3-2 23,99 sscm Ar, 26,54 sscm CHF ₃ , Prozessdruck: 30 mTorr, Prozessleistung: 225 W, Biasspannung: 390 – 410 V, Prozesszeit: 10'
9, 11 - 15	Reinigung C zur Entfernung des Resists
Deposition des Bismutellurides	
9, 11, 13	n-Bi ₂ Te ₃ : Ziel: 220 nm 40 sscm Ar, Temp.: 110°C, Prozessleistung: 60 W, Prozessdruck bei Gaseinlass: 2,4* 10 ⁻⁶ mbar, Prozessdruck während der Deposition: 2,5*10 ⁻³ mbar, Prozesszeit: 33'
12, 14, 15	p-Bi ₂ Te ₃ : Ziel: 220 nm 40 sscm Ar, Temp.: 110°C, Prozessleistung: 60 W, Prozessdruck bei Gaseinlass: 2,1* 10 ⁻⁶ mbar, Prozessdruck während der Deposition: 2,4*10 ⁻³ mbar, Prozesszeit: 33'
Zweite Fototechnik zur Maskierung der Kontaktpads	
9, 11 - 15	Ausheizen im Ofen, Temp.: 120°C, Prozesszeit: 30'
9, 11 - 15	Auftragen von HMDS, Prozesszeit: 10'
9, 11 - 15	Belackung: 300 µl AZ 5214 bei 4400 U/min, Prozesszeit: 30"
9, 11 - 15	Prebake auf der Heizplatte, Temp.: 100°C, Prozesszeit: 60"
9, 11 - 15	Belichtung: Softkontakt, Maske G von Satz CTC20 um 100 µm versetzt, Prozesszeit: 13"
9, 11 - 15	Entwicklung: AZ-Developer 2:1, Prozesszeit: 60", (Stopp mit vollentsalztem Wasser)
9, 11 - 15	Post exposure bake im Ofen, Temp.: 120°C, Prozesszeit: 60'
Strukturierung der Spacer und Kontaktpads	
9, 11, 13	Reaktives Ionenätzen 15 sscm Ar, Prozessdruck: 53 mTorr Prozessleistung: 300 W, Biasspannung: 450 V, Prozesszeit: 2'
12, 14, 15	Reaktives Ionenätzen 15 sscm Ar, Prozessdruck: 53 mTorr Prozessleistung: 300 W, Biasspannung: 450 V, Prozesszeit: 2' 25"
9, 11 - 15	Reinigung C
Analyse der Proben	
9, 11 - 15	Aufnahme des U-I-Diagramms am Spitzenmessplatz
9, 11 - 14	Analyse im REM

Literaturverzeichnis

- H. M. Anderson, S. Radovanov, J. L. Mock and P. J. Resnick: *Particulates in C₂F₆-CHF₃ and CF₄-CHF₃ etching plasmas* in *Plasma Sources Science and Technology*, Volume 3, Issue 3, Feb. 1994, S. 302-309.
- H. D. Baehr und K. Stephan: *Wärme- und Stoffübertragung*, 8. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J. Yu, W. A. Goddard III and J. R. Heath: *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials* in nature, Volume 451, 10.01.2008, S. 168-171.
- W. Demtröder: *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*, 6. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2013.
- H. Ebert: *Physikalisches Taschenbuch*, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1978.
- B. El-Kareh: *Fundamentals of Semiconductor Processing Technology*, New York, Springer Science + Business Media, 1995.
- M. S. Feng, J. D. Guo, Y. M. Lu and E. Y. Chang: *Reactive ion etching of GaN with BCl₃/SF₆ plasmas* in *Materials Chemistry and Physics*, Volume 45, Issue 1, July 1996, S. 80-83.
- G. Franz: *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2004.
- H. Gobrecht: *Lehrbuch der Experimentalphysik – Band II Elektrizität und Magnetismus*, 6 Auflage, Berlin New York, Walter De Gruyter, 1971.
- H. J. Goldsmid: *Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation* in *Materials*, Volume 7, Issue 4, Feb. 2014, S. 2577-2592.
- R. Gross und A. Marx: *Festkörperphysik*, 2. Auflage, Berlin Boston, Walter de Gruyter GmbH, 2014.
- D. Gruden: *Umweltschutz in der Automobilindustrie - Motor, Kraftstoffe, Recycling*, Wiesbaden, Vieweg+Teubner GWV Fachverlage GmbH, 2008.
- R. A. Haefler: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie -Teil I Beschichtung von Oberflächen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1987.

- J. W. Heckman, K. L. Klomparens und S. L. Flegler: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Heidelberg, Spektrum Akad. Verlag, 1995.
- U. Hilleringmann: *Silizium-Halbleitertechnologie - Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 6. Auflage, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2014.
- K. Kallis: *Lithographieunabhängige nanoskalige MOS-Technologie auf Bulk-Silizium*, Münster, Theophano-Verlag, 2009..
- D. Kim, E. Byon, G. Lee and S. Cho: *Effect of deposition temperature on the structural and thermoelectric properties of bismuth telluride thin films grown by co-sputtering in Thin Solid Films*, Volume 510, Issue 1-2, July 2006, S. 148-153.
- H. S. Lee: *Thermal Design - Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers, and Solar Cells*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- W. M. Moreau: *Semiconductor Lithography : Principles, Practices, and Materials*, New York, Plenum Press, 1988.
- B. Morgan and P. Taylor: Patterning of Bi₂Te₃ Polycrystalline Thin-Films on Silicon, Army Research Laboratory , Jan. 2008, S. 1-12.
- Y. Ozaki and K. Hirata: *Columnar etching residue generation in reactive sputter etching of SiO₂ and PSG in Journal of Vacuum Science & Technology; Volume 21, Issue 1, May/June 1982,S. 61-65.*
- R. Pelster, R. Pieper, I. Hüttl: *Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt! in PhyDid, Nummer 4, Band 1, 2005, S.10-22.*
- R. Poloczek: *Nanostrukturierter CMOS-kompatibler Drucksensor*, Münster, Theophano-Verlag, 2014.
- W. Prost: *Technologie der III/V-Halbleiter - III/V-Heterostrukturen und elektronische Höchsthfrequenz-Bauelemente*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1997.
- E. B. Ramayya and I. Knezevic: *Ultrascaled Silicon Nanowires as Efficient Thermoelectric Materials in Computational Electronics*, 2009, IWCE '09. 13th International Workshop on, Beijing, China, 27.- 29.05.2009, S. 1-4.
- D. M. Rowe: *Chapter 1 General Principles and Basic Considerations in Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006.
- D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Virginia, Reston Publishing Company, Inc., 1983.

-
- F. Salleh, T. Oda, Y. Suzuki, Y. Kamakura, and H. Ikeda: Phonon drag effect on Seebeck coefficient of ultrathin P-doped Si-on-insulator layers in Applied Physics Letters, Volume 105, 09.09.2014.
 - G. Schumicki und P. Seegebrecht: *Prozeßtechnologie - Fertigungsverfahren für integrierte MOS-Schaltungen*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1991.
 - R. Shea, A. Gawarikar, and J. Talghader: *Process Integration of Co-Sputtered Bismuth Telluride/Antimony Telluride Thermoelectric Junctions* in *Journal of Microelectromechanical Systems*, Volume 23, Issue 3, June 2014, S. 681-688.
 - G. J. Snyder: *Chapter 9 Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility* in *Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano*, Boca Raton, Taylor & Francis Group, LLC, CRC Press, 2006.
 - G. J. Snyder: Small Thermoelectric Generators in *The Electrochemical Society Interface*, Volume 17, Issue 3, 2008, S. 54-56.
 - P. A. Tipler und G. Mosca, J. Wagner (Hrsg.): *Dietrich: Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 7. Auflage, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 2015.
 - H. Übensee, M. Reiche, E. Hiller: *Green Energy with Silicon Thermogenerators* in VDE Verlag GmbH, *Energieautarke Sensorik (Self-Powered Sensors)*, 2014 7th GMM-Workshop - Proceedings of , Magdeburg, 24.-25.02.2014, S.43-46.
 - X.Wang and Z. M.Wang: *Nanoscale Thermoelectrics*, Switzerland, Springer International Publishing, 2014.
 - D. Widmann, H. Mader und H. Friedrich: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1988.

Eidesstattliche Versicherung

Name, Vorname

Matr.-Nr.

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit/Masterarbeit* mit dem 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.

Ort, Datum

Unterschrift

*Nichtzutreffendes bitte streichen

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 gfls. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z.B. die Software „turnitin“) zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Ort, Datum

Unterschrift