

Brandenburgische Technische Universität
Cottbus-Senftenberg

Thema :

Nasschemisches Ätzen von gesputterten W- und Mo-Dünnschichten für SAW-Anwendungen

Name des Verfassers: Steven Herold

geboren am: 26.08.1987 in: Berlin

Bachelor Thesis zur Erlangung des Hochschulgrades „Bachelor of Science“ (B.Sc.)
im Bachelorstudiengang Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften

1. Gutachter: Prof. Dr. Jörg Acker

2. Gutachter: Dr. -Ing. Mario Spindler

Name der Firma: Leibnitz Institut für Festkörper und Werkstofftechnik Dresden

Tag der Einreichung: 27.02.2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	6
1 Einleitung	7
2 Theoretische Grundlagen.....	8
2.1 SAW - Bauelement Aufbau und Funktionsweise	8
2.2 Erzeugung von Teststrukturen für die Metallisierung.....	9
2.3 Nassätzen	11
2.3.1 Bedingungen	11
2.3.2 Ätzen von Molybdän und Wolfram	12
3 Experimentelles	16
3.1 Probenvorbereitung.....	16
3.2 Ätzlösungen	17
3.3 Auswertung.....	17
4 Resultate	20
4.1 Ätzen von Wolfram-Beschichteten Proben	20
4.1.1 Identifizierung der Chemie des Ätzens von Wolfram.....	20
4.1.2 Abhängigkeit des Ätzens zur Wasserstoffperoxid-Konzentration.....	23
4.1.3 Ätzung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur	28
4.1.4 Abhängigkeit des Ätzens zur Ammoniak-Konzentration	30
4.2 Ätzen von Molybdän- und Wolfram-Beschichteten Proben	34
4.2.1 Untersuchung der Chemie des Ätzvorganges auf Molybdänschichten.....	34
4.2.2 Abhängigkeit des Ätzens zur Wasserstoffperoxid-Konzentration.....	38
4.2.3 Abhängigkeit des Ätzens zur Ammoniak-Konzentration	41
4.3 Ätzen von beschichteten Strukturen.....	43
5 Zusammenfassung und Ausblick	46
6 Danksagung	48
Literaturverzeichnis.....	49
Erklärung.....	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 : Prinzip eines Interdigitalwandlers und Bildung einer Oberflächenwelle (OFW) durch das Anlegen von Wechselspannung [5].	8
Abbildung 2 : Darstellung der Fehler die beim fotolithographischen Ätzprozess auftreten können.	10
Abbildung 3 : Darstellung der fotolithographischen Methoden zur Herstellung von Fingerelektroden durch links Fotolackmaske als Sputter-Schutz, rechts Fotolackmaske als Ätz-Schutz.	10
Abbildung 4 : Allgemeine Reaktionsgleichung der Lösung von Novolak in Base.	11
Abbildung 5 : Pourbaix-Diagramm von Wolfram bei 25°C nach [9]. Das Elektrodenpotenzial von a) Wasserstoff und b) Wasser wird in den gestrichelten Linien dargestellt.	12
Abbildung 6 : Pourbaix-Diagramm von Molybdän bei 25°C nach [9].	13
Abbildung 7 : Reaktionen zur Bildung von Wolframaten bzw. Molybdaten nach [13].	14
Abbildung 8 : Schematischer Aufbau der verwendeten Proben bestehend aus einem Silizium-Wafer mit Metallbeschichtung und Fotolackstreifen.	16
Abbildung 9 : Schematische Darstellung der Profilometer Messung einer geätzten Probe.	18
Abbildung 10 : Ausschnitt eines XPS-Spektrum einer Wolfram-beschichteten Probe nach Entfernung der obersten Schicht durch 2 Minuten Sputtern mit Argon. Auf die Probe wurde kein Fotolack aufgebracht und sie wurde weder getempert noch geätzt.	20
Abbildung 11 : Charakteristisches Spektrum einer mit Wolfram besputterten Probe geätzt mit W21A0 für 90 Sekunden.	21
Abbildung 12 : möglicher Mechanismus zum Ätzen von Wolfram mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak.	22
Abbildung 13 : Vergleich von XPS Daten des Wolfram Signals bei Wolfram-beschichteten Proben geätzt mit W21A0 (Gelb) bzw. W21A7 (Rot) bei unterschiedlichen Ätzzeiten. Zusätzlich werden die XPS-Daten einer unbehandelten Probe als Referenz dargestellt (Pink). Die Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.	22
Abbildung 14 : Diagramm der Ätztiefe zur Ätzzeit bei verschiedenen H ₂ O ₂ Konzentrationen während des Ätzens von 350 nm dicken Wolframdünnschichten auf Si-Substraten.	24
Abbildung 15 : REM-Aufnahme einer mit Wolfram-beschichteten Probe nach einem FIB-Schnitt.	25
Abbildung 16 : REM-Aufnahme von Probenoberflächen nach einem Dickenabtrag von ca. 100 nm durch a) W30 und b) W21A0.	25
Abbildung 17 : REM-Aufnahmen des Übergangsbereiches (dunkler Bereich) auf Wolfram-beschichteten Proben nach dem Ätzen mit W21A0 nach a) 45, b) 90, c) 120 und d) 200 Sekunden.	26
Abbildung 18 : REM-Aufnahme eines 200 Sekunden mit W30 geätzten Wolfram-beschichteten Probe vor dem Lift-Off.	27
Abbildung 19 : Abhängigkeit der Ätztiefe zur Temperatur auf Wolfram-beschichteten Proben nach 2 Minuten ätzen mit W30.	28
Abbildung 20 : Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ätzprozesses durch W30.	29
Abbildung 21 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Wolfram-beschichteten Proben mit Fotolack nach 2 Minuten Ätzzeit bei a) 32 °C und b) 50 °C.	29

Abbildung 22 : Diagramm der Ätztiefe zur Ätzzeit bei verschiedenen Ammoniak Konzentrationen während des Ätzens von 350 nm dicken Wolframdünnschichten auf Si-Substraten.	30
Abbildung 23 : REM-Aufnahmen der unterschiedlich lang geätzten Wolframschichten. Geätzt mit 7% Ammoniakzusatz (e-h) und ohne Ammoniakzusatz (a-d).	33
Abbildung 24 : XPS Messung einer mit Mo/W-besputterten Probe geätzt mit W30 für 200 Sekunden (Rot). Eine nicht geätzte Probe wurde als Referenz hinzugefügt (Gelb). Die Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.	35
Abbildung 25 : XPS Messung einer Mo/W-besputterten Probe geätzt mit W30 für 200 Sekunden. Dargestellt werden die Daten vor (Rot) und nach (Gelb) 2 Minuten XPS-Sputtern. Eine unbehandelte Probe dient zur Referenz der Signale (Pink). Die Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.	36
Abbildung 26 : XPS Messungen von Mo/W-gesputterten Proben geätzt mit W21A7 nach 45 (Rot), 90 (Gelb) und 120 (Pink) Sekunden. Zur Referenz der Signalposition wurden die XPS Daten einer nicht geätzten Probe mit dargestellt (Türkis). Alle Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.	37
Abbildung 27 : möglicher Mechanismus zum Ätzen von Molybdän mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak.	37
Abbildung 28 Diagramm der Ätztiefe zur Ätzzeit bei verschiedenen Wasserstoffperoxid Konzentrationen während des Ätzens von 350 nm dicken Molybdän- und Wolframdünnschichten auf Si-Substraten.	38
Abbildung 29 : REM-Aufnahme einer Mo/W-beschichteten unbehandelten Probe im Profil.	39
Abbildung 30 : REM-Aufnahmen von Mo/W-beschichteten Proben geätzt mit W21A0 bei verschiedenen Ätzzeiten. Darstellung der Strukturierung des geätzten Bereiches.	40
Abbildung 31 : Darstellung der Ätztiefen gegen die Ätzzeit von Mo/ W-beschichteten Proben geätzt mit W21A0, W21A1 und W21A7.	41
Abbildung 32 : REM-Aufnahme des Übergangsbereiches zwischen der geätzten und der nicht geätzten Seite einer Mo/W-beschichteten Probe geätzt mit W21A1 für 90 Sekunden.	42
Abbildung 33 : REM-Aufnahmen des Profils einer unbehandelten strukturierten Probe besputtert mit 350 nm a) Wolfram b) Molybdän nach einem FIB-Schnitt an einer Elektrode.	43
Abbildung 34 : REM-Aufnahmen von Elektroden Querschnitten auf a) Wolfram b) Molybdän beschichteten Proben nach dem Ätzen mit W10. Die Querschnitte wurden durch einen FIB-Schnitt erzeugt.	44
Abbildung 35 : REM-Aufnahme einer Wolfram-Elektrode nach dem Lift-Off.	44
Abbildung 36 : REM-Aufnahme einer Wolfram-Elektrode nach kurzer Ätzzeit. Der Lift-Off wurde nicht durchgeführt.	45

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über einzelne Ätzmittel und ihrer Zusammensetzung.	17
Tabelle 2: Totzeiten beim Ätzen von Wolframdünnschichten mit verschiedenen Wasserstoffperoxid Konzentrationen.....	23
Tabelle 3: Ätzzraten und Totzeit von 21,3 % (w/w) Wasserstoffperoxid-Lösung mit unterschiedlichem Gehalt von Ammoniak auf Wolfram-beschichteten Proben.	31
Tabelle 4: Totzeiten und Ätzzraten beim Ätzen von Molybdän-/ Wolframdünnschichten mit verschiedenen Wasserstoffperoxid Konzentrationen. Die Ätzzraten auf Wolfram-besputterte Proben werden zum Vergleich mit aufgeführt.....	38

Abkürzungsverzeichnis

SAW = Oberflächenwelle

FIB = Fokussierter Ionenstrahl

IDT = Interdigital Wandler

T_{Schmelz} = Schmelztemperatur

T = Temperatur

OFW = Oberflächenwelle

w = Apertur

v = Ausbreitungsgeschwindigkeit

ρ = Fingerperiode

f = Frequenz

λ = Wellenlänge

XPS = Röntgenphotoelektronenspektroskopie

REM = Rasterelektronenmikroskopie

$R_{\dot{A}}$ = Ätzrate

E_A = Aktivierungsenergie

R = Universelle Gaskonstante

AFM = Rasterkraftmikroskopie

1 Einleitung

Oberflächenwellenbauelemente, kurz SAW-Bauelemente (engl. SAW = Surface Acoustic Wave), haben in der drahtlosen Informationsübertragung und der Mikrofluidik eine große Bedeutung. Sie werden in der Mobilfunkindustrie in Massenproduktion als Frequenzfilter eingesetzt. Ebenso können sie unter anderem auch als Gas- Druck- und Gyrosensoren verwendet werden [1, 2]. Seit einigen Jahren wird auch in der Anwendung von SAW-Bauelementen in der Mikrofluidik geforscht [3]. Hier können sie für Mischungs- und Transportsystemen für kleinste Volumina verwendet werden.

Speziell in der Mobilfunkindustrie nehmen die Anforderungen an den SAW-Bauelementen permanent zu. So werden die Strukturen immer kleiner, zum anderen müssen die Bauelemente mehr Leistung bei gleicher oder verbesserter Lebensdauer aushalten. Der wichtigste Bestandteil des SAW-Bauelementes sind die Interdigitalwandler (IDT, engl.: Interdigital Transducer), welcher aus einer Anzahl an kammförmig angeordneten Elektroden (sog. Fingerelektroden) besteht. Bei Belastung durch permanentes Erzeugen von Oberflächenwellen bzw. beim Einsatz unter Betriebstemperatur kommt es zu einer langfristigen Schädigung des IDT durch den Materialtransport in den Fingerelektroden [4]. Diese Schädigung hat Auswirkungen auf die Frequenzcharakteristik des gesamten Bauelementes und kann zu einem elektrischen Kurzschluss führen.

Speziell für die Anwendung in höheren Temperaturbereichen kommt es bei herkömmlichen SAW-Bauelementen häufig zum Totalausfall. Die Schmelztemperatur von einem konventionellen Elektrodenmaterial wie z.B. Aluminium liegt bei ca. 660°C. Die Volumenselbstdiffusion setzt jedoch bereits bei geringen Temperaturen ein ($T < T_{\text{Schmelz}}$). Für Hochtemperaturanwendungen (600°C < $T < 1000^\circ\text{C}$) eignen sich daher Metallelektroden aus z.B. Wolfram oder Molybdän, wobei die Herstellungstechnologie sehr aufwändig und bislang noch nicht optimiert ist. Hierbei müssen z.B. auch temperaturabhängige Materialverspannungen mit dem Substrat berücksichtigt werden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Einfluss des Nasschemischen Ätzens auf die Kantenqualität und die Oberflächentopographie von gesputterten Wolfram- bzw. Molybdän Fingerelektroden vorzustellen. Dabei werden der Mechanismus des Ätzvorganges, sowie das Ätzverhalten von Wasserstoffperoxid, mit und ohne Ammoniakzusatz, auf die Fingerelektrodenoberfläche diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 SAW - Bauelement Aufbau und Funktionsweise

SAW-Bauelemente bestehen aus kammartigen, ineinandergreifende Fingerelektroden (IDT), welche auf einem piezoelektrischen Substrat aufgebracht sind. Die Fingerelektroden besitzen eine rechteckige Form mit einer Höhe von einigen 100 Nanometern.

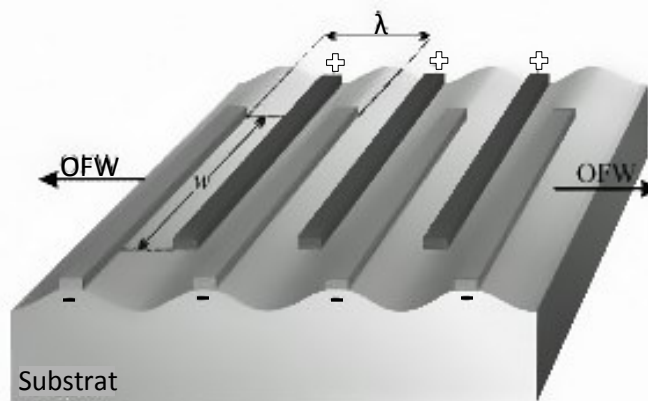


Abbildung 1: Prinzip eines Interdigitalwandlers und Bildung einer Oberflächenwelle (OFW) durch das Anlegen von Wechsellspannung [5].

Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an dem IDT bildet sich ein elektrisches Feld zwischen je zwei benachbarten Elektroden aus. Infolge des inversen piezoelektrischen Effektes kommt es in Abhängigkeit von der elektrischen Polarität zur Deformation der Substratoberfläche. Die Deformation, z.B. Dehnung, wird durch die Verschiebung von Gitterionen im anisotropen Kristallgitter verursacht. Durch die Umpolung kommt es anschließend zu einer Stauchung der Substratoberfläche. Demzufolge führt das Anlegen einer hochfrequenten Wechsellspannung (typ. Frequenzen 100 bis 2000 MHz) zu einer periodischen, elastischen Verformung der Oberfläche und damit zu einer Oberflächenwelle (siehe Abbildung 1). Die Ausrichtung und Breite der Welle wird dabei vom Überlappungsbereich der Fingerelektroden (Apertur w) bestimmt. Weiterhin ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle abhängig von dem Substratmaterial und dessen Kristallschnitt.

In Ausbreitungsrichtung der Welle kann an einer anderen Position ein zweiter IDT aufgebracht werden. Dieser wandelt die Deformation der Oberfläche mittels des piezoelektrischen Effektes wieder in ein elektrisches Signal um. Der Einsatz als Frequenzfilter beruht darauf, dass nur Oberflächenwellen in der Nähe der Eigenfrequenzen angeregt werden (Resonanzprinzip). Die Frequenz der Oberflächenwelle ist dabei von der Ausbreitungsgeschwindigkeit v und der Wellenlänge λ abhängig (Gleichung 1).

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit liegt dabei für Langasit ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, kurz LGS) bei 2742 ms^{-1} [6] und kann bei verschiedenen Materialien bis zu 10000 ms^{-1} betragen.

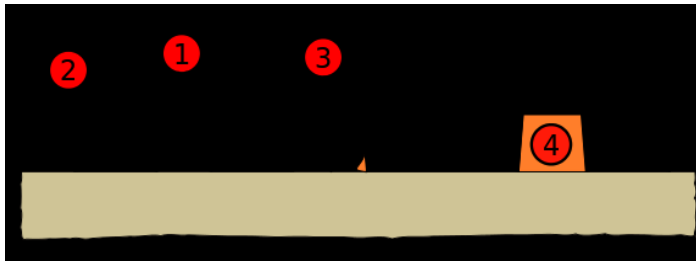
$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{v}{2p} \quad (1)$$

Die Wellenlänge wird von dem Design der Fingerelektroden und deren Geometrie bestimmt. So lässt sich die Fingerperiode p aus der Breite der Fingerelektrode, sowie den Abstand zwischen den einzelnen Elektroden berechnen. Ist der Abstand zwischen den Elektroden genauso groß wie die Elektroden breit sind, berechnet sich die Wellenlänge aus dem vierfachen der Elektrodenbreite. Typische Wellenlängen liegen dabei im Bereich von einigen μm .

2.2 Erzeugung von Teststrukturen für die Metallisierung

Zur Erzeugung der Fingerelektroden kann entweder ein Trockenätzprozess oder ein nass-chemischer Ätzprozess verwendet werden. Bei dem Trockenätzprozess wird das piezoelektrische Substrat zuerst mit einem Metall und danach mit Fotolack beschichtet. Nach Belichtung des Fotolackes erfolgt die Herausätzung der Struktur der Fingerelektroden mittels eines fokussierten Laserstrahls. Der Laserstrahl vaporisiert das Metall an der angestrahlten Stelle. Der Fotolack stellt dabei eine Schutzschicht für die umliegende Metalllegierung dar. Da der Laserstrahl im rechten Winkel zum Substrat auftrifft, kommt es dabei zu klar definierten Kanten an der Fingerelektrode. Diese gut strukturierten Kanten sind für eine optimale Leistungserzeugung des Interdigitalwandlers notwendig. Die Trockenätzung mit Hilfe des Laserstrahls kann jedoch nur für Metalle verwendet werden, die einen niedrigen Schmelz- und Siedepunkt aufweisen z.B. Aluminium oder Silizium. Metalle die höhere Temperaturen aushalten können z.B. Wolfram oder Molybdän können nur unter extremer Energiezufuhr vaporisiert werden. Für solche Metalle werden nass-chemische Ätzprozesse, wie die Fotolithographie verwendet.

Bei der Fotolithographie wird eine Fotolackmaske als Schutzschicht verwendet. Dabei wird die Fotolackmaske direkt auf das piezoelektrische Substrat aufgetragen und anschließend mit einem Metall beschichtet. Diese Beschichtung erfolgt über einen Sputter-Prozess. Aufgrund dieses Prozesses, bei dem die Metallatome in unterschiedlichen Winkeln zur Oberfläche auftreffen, wird auch ein Teil der Seitenwände des Fotolackes mit dem Metall beschichtet. Um die Struktur der Fingerelektroden zu erzeugen, wird mit Hilfe einer Ätzlösung der Fotolack entfernt und demzufolge auch die Metallabscheidungen auf den Fotolackschichten. Nach einem anschließenden Reinigungsschritt verbleiben nur noch die Metalllegierungsfragmente über, welche die Fingerelektroden bilden (siehe Abbildung 3 a). Die dabei entstehenden Fingerelektroden können jedoch Fehler aufweisen. Wird der Fotolack komplett vom Metall umschlossen, kommt es nicht zur Ätzung des Fotolacks und es bildet sich ein Übergang zwischen zwei Fingerelektroden aus. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass ein Teil der Beschichtung an den Seitenwänden des Fotolacks stehen bleibt und dadurch die Eigenschaften der Fingerelektrode beeinflusst. Ein weiterer möglicher Fehler ist das Verkanten von Metallabscheidungsresten am Fotolack in den entstehenden Lücken zwischen den Fingerelektroden (siehe Abbildung 2). Die Gefahr des letztgenannten Fehlers kann durch gründliches Reinigen mit Aceton und Wasser verringert werden. Für die ersten beiden Fehler wird ein zusätzlicher Ätzschritt empfohlen. Dieser dient speziell zur Entfernung der Metalllegierung auf den Seitenwänden des Fotolacks.



Fehlerbilder:

1. Grate
(Reste der Seitenwandschicht)
2. Wiederabscheidung
3. Einseitig verbundener Bereich
4. Versiegelter Opferschichtbereich

Abbildung 2: Darstellung der Fehler die beim fotolithographischen Ätzprozess auftreten können.

Bei einem alternativen fotolithographischen Verfahren wird die Fotolackmaske auf der Metallbeschichtung aufgetragen. Anschließend wird die Metallbeschichtung ganzflächig bis auf das Substrat herunter geätzt. Dabei dient die Fotolackmaske als Schutzschicht vor dem Ätzangriff. Nach dem Lift-Off Prozess bleiben die geschützten Bereiche mit Metallbeschichtung stehen und bilden die Fingerelektroden (siehe Abbildung 3b).

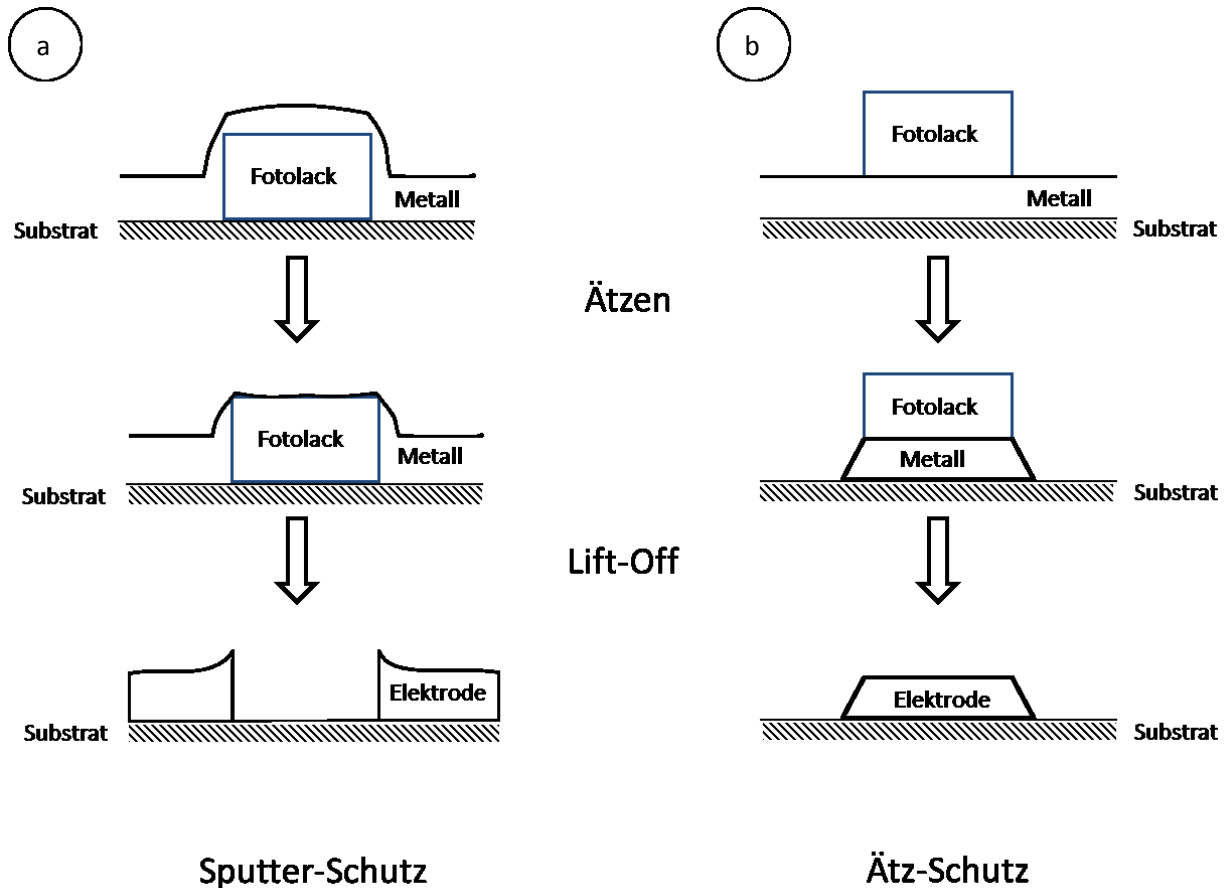


Abbildung 3: Darstellung der fotolithographischen Methoden zur Herstellung von Fingerelektroden durch links Fotolackmaske als Sputter-Schutz, rechts Fotolackmaske als Ätz-Schutz.

2.3 Nassätzen

2.3.1 Bedingungen

Der Ätzschritt muss besondere Bedingungen erfüllen und ist somit spezifisch für jedes piezoelektrische Material und jede Metalllegierung. Die Ätzmischung sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- hohe Selektivität zwischen Metallschicht und Fotolack bzw. Substrat
- konstante Ätzrate über die Zeit
- hohe chemische Stabilität
- leichte Handhabbarkeit
- gute Umweltverträglichkeit

So darf die Ätzmischung nur die Metalllegierung angreifen und nicht das Substrat, oder den Fotolack (Selektivität). Es ist bekannt, dass starke Basen Fotolacke auf der Basis von Novolak (einem Phenol-Formaldehyd-Harz) hydrolysieren (siehe Abbildung 4) [7]. Das dabei entstehende Novolak-Ion ist gut in Wasser löslich und führt zu einer Auflösung des Fotolacks.

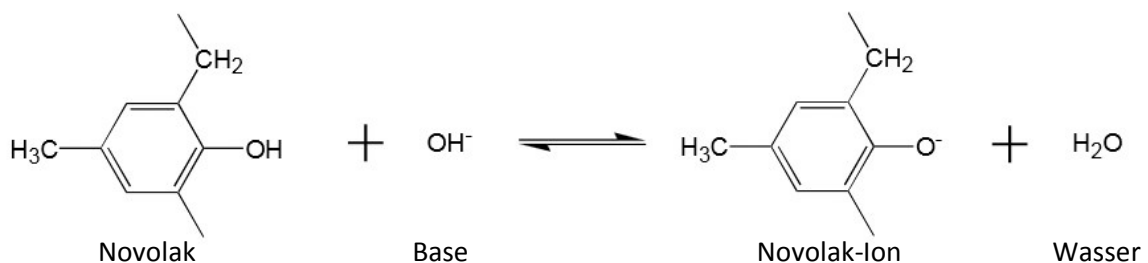


Abbildung 4: Allgemeine Reaktionsgleichung der Lösung von Novolak in Base.

Ebenfalls sollte die Ätzmischung eine konstante Ätzrate für das Metall über einen längeren Zeitraum besitzen. Für die Anwendung des Lift-Off Verfahrens nach Abbildung 3 sollten Ätzzeiten von 3 bis 5 Minuten angestrebt werden. Innerhalb dieser Zeitspanne sollten Nebenprodukte in gelöster Form entstehen und keine Passivierungsschicht auf dem Substrat bilden. Der Ätzmechanismus sollte ebenfalls unabhängig der Konzentration von gebildeten Produkten und der Edukte sein. Idealerweise sollte die Ätzmischung chemisch stabil sein und auch nach längerem Lagern gleiche Ergebnisse erzielen. Von daher muss die Abnahme der Konzentration der Ätzmischung über die Zeit durch einen eventuellen Zerfall der Reaktanten vermieden werden. Ebenfalls ist es optimal, wenn die Ätzmischung im Rahmen der Anwendbarkeit leicht handhabbar ist und eine hohe Umweltverträglichkeit aufweist.

2.3.2 Ätzen von Molybdän und Wolfram

Werden alle im vorherigen Abschnitt (2.3.1) genannten Bedingungen erfüllt, können entweder Säuren oder schwache Basen verwendet werden. Ebenso besteht die Möglichkeit zur Nutzung eines Puffersystems. Zur weiteren Spezifizierung der Ätzmischung müssen die Eigenschaften der zu ätzenden Metalle berücksichtigt werden. Im hier untersuchten Fall werden Wolfram- und Molybdänschichten geätzt, welche für die Bildung einer natürlichen Passivierungsschicht bekannt sind. Aufgrund der sich bildenden nicht wasserlöslichen Metalloxidschicht sind sie resistent gegen viele Säuren. Dies kann ebenfalls durch ihre Normalpotenziale erklärt werden. Das Normalpotenzial von Wasserstoff liegt bei 0 V. Aus den Pourbaix-Diagrammen für Wolfram [8, 9](siehe Abbildung 5) und Molybdän [9](siehe Abbildung 6) ist zu erkennen, wie sich im sauren Medium hauptsächlich WO_3 bzw. MoO_3 bildet. Diese weisen ein positives Normalpotenzial auf und werden von der Säure reduziert, während die Protonen der Säure oxidiert werden. Da sich die Oxide bzw. Molybdate nur auf der obersten Schicht bilden, kommt es dadurch zu einer Passivierung der Oberfläche. Entsprechend ist die Verwendung von Säuren als Ätzmittel ungeeignet.

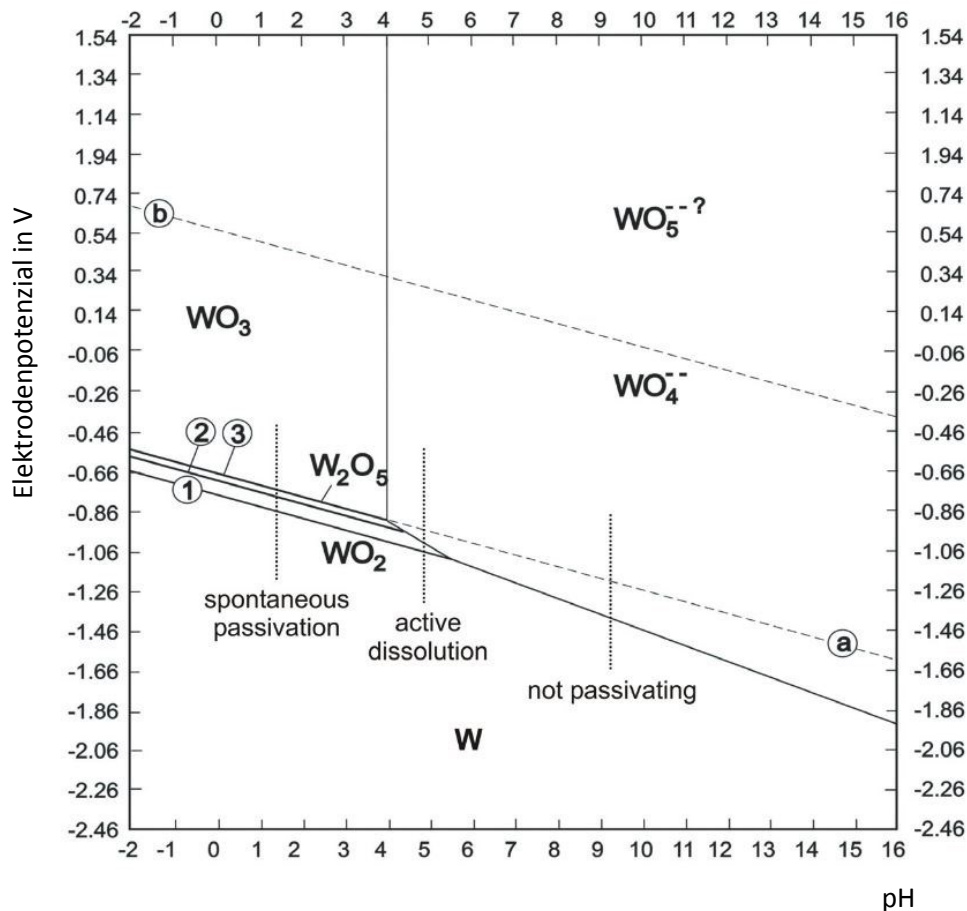


Abbildung 5: Pourbaix-Diagramm von Wolfram bei 25°C nach [9]. Das Elektrodenpotenzial von a) Wasserstoff und b) Wasser wird in den gestrichelten Linien dargestellt.

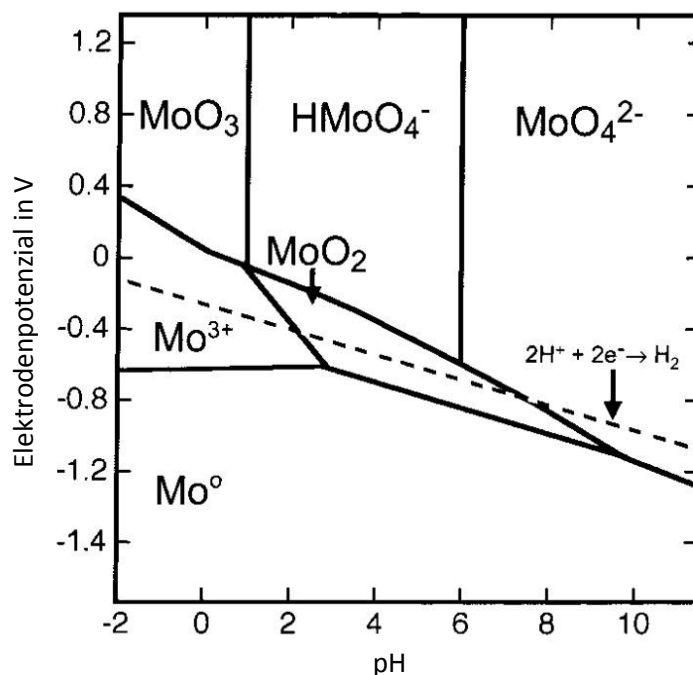
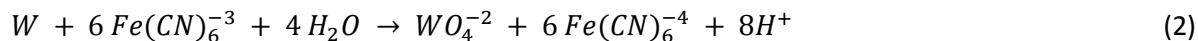


Abbildung 6: Pourbaix-Diagramm von Molybdän bei 25°C nach [9].

Untersuchungen zum Ätzverhalten von Wolfram und Molybdän unter den genannten Bedingungen gibt es derzeit kaum. Shankoff und Chandross untersuchten das Ätzen von Wolfram mit Hexacyanoferrat-(III) in einem mild-basischen Puffersystem [7](Gleichung 2). Bei Verwendung von verdünnter Kalilauge als Puffer kommt es zu einem stark anisotropen Ätzvorgang, der bevorzugt an den Rändern des Fotolacks angreift. Das basische Puffersystem wird zur Reduktion von gasförmigen Nebenprodukten, speziell Wasserstoff, verwendet. Es gilt die folgende Reaktionsgleichung:



Acker und Voss ätzten Wolframschichten mit einer Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Mischung [10]. Ebenfalls konnte Muerau Wolfram mit Wasserstoffperoxid ätzen [11]. Es wird davon ausgegangen, dass das Wolfram erst zu Wolfram(IV)-oxid oxidiert wird und sich anschließend als Wolframat auf der Waferoberfläche abscheidet. Die sich bildenden Wolframoxid- und Wolframat-schichten sind gering bis gar nicht wasserlöslich und passivieren somit die Oberfläche. Da die entstehenden Wolframate sich jedoch langsam in die wässrige Umgebung lösen, wird der Ätzangriff nicht vollständig gestoppt sondern nur gehemmt. Bekannte Reaktionen sind in (Gleichung 3-7) aufgeführt [12]. In den Gleichungen werden empirische Summenformeln angegeben und geben keine Aussage über die Struktur der Wolframate aus. Aufgrund von ähnlichen Reaktionen von Metallen mit Wasserstoffperoxid ist die Ausbildung von Peroxowolframat sehr wahrscheinlich (siehe Abbildung 7).

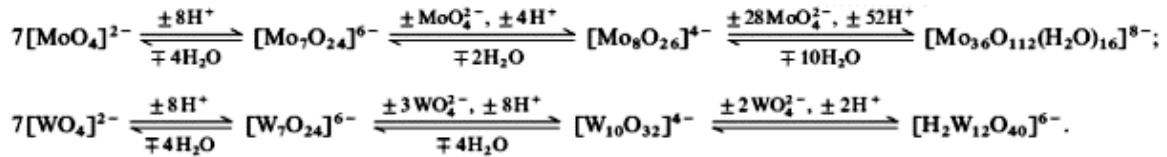
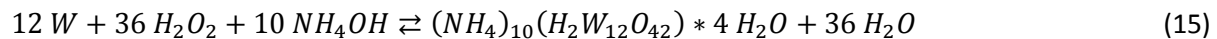


Abbildung 7: Reaktionen zur Bildung von Wolframaten bzw. Molybdaten nach [13].

Untersuchungen zum Ätzverhalten von Molybdänschichten wurden ebenfalls mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak durchgeführt. Zambova *et al.* beschrieb das Ätzen des Molybdäns analog dem vom Wolfram über die Bildung von Molybdaten (Gleichung 8-11) [14]. Die Reaktionen entsprechend der Gleichung 10 und 11 werden durch einen parallel eintretenden Mechanismus erklärt. Weitere eventuell entstehende Peroxomolybdate sind in Abbildung 7 dargestellt. Die bei den Reaktionen gemäß der Gleichung 10 und 11 entstehenden Molybdate sind besonders für ihre gelbliche bzw. rötliche Färbung bekannt [15]. Darüber hinaus sind diese Molybdate nur schwach wasserlöslich und scheiden sich auf der Oberfläche ab.



Wird Ammoniak als Zusatzstoff hinzugefügt bildet es mit dem Molybdat ammoniakalische Salze, welche stark wasserlöslich sind (Gleichung 12-14). Dadurch wird die passivierte Oberfläche wieder freigegeben und der Ätzangriff deutlich begünstigt. Eine analoge Reaktion ist bei Wolframat vorstellbar, jedoch nicht in der Literatur untersucht worden. Eine mögliche Reaktionsgleichung ist in Gleichung 15 angegeben. Aufgrund der komplexen Bildung des Ammoniumparawolframat kann kein detaillierter Reaktionsmechanismus angegeben werden. Jedoch ist das Ammoniumparawolframat ein bekanntes Endprodukt [16].



Die Stabilität der Ätzmischung konnte durch Zambova *et al.* nachgewiesen werden [14]. So bezieht er in kinetischen Untersuchungen mit ein, dass das Ammoniak leicht flüchtig ist und in die Umgebung verdampft (Gleichung 16). In seinen Untersuchungen hat er auch den Zerfall des Wasserstoffperoxids mit einbezogen (Gleichung 17).

Seine Messungen zeigten jedoch einen vernachlässigbaren Verlust an Ammoniak und Wasserstoffperoxid Konzentration bei 50°C. Zambova *et al.* verwendete dabei stark verdünnte Lösungen von Ammoniak und Wasserstoffperoxid.



Im Rahmen dieser Arbeit werden Ätzlösungen auf Wasserstoffperoxid-Basis verwendet. Diese wurden in der Literatur bereits untersucht und werden aufgrund ihrer hohen Selektivität, ihrer Handhabbarkeit und aufgrund des niedrigen Preises als bestes nass-chemisches Ätzmittel empfohlen. Ätzlösungen basierend auf Hexacyanoferrat-(III) werden nicht untersucht. Diese weisen ein stark verändertes Ätzverhalten in der Umgebung von Fotolacken auf, wodurch es zum ätzen unterhalb der Elektrodenstruktur kommt. Durch das Unterätzen können keine definierten Elektrodenstrukturen erzeugt werden [7]. Außerdem kann es zur Kontamination der Elektroden mit Eisen kommen, welches die Eigenschaften der Elektroden bei hohen Temperaturen beeinflussen kann.

3 Experimentelles

3.1 Probenvorbereitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ätzraten verschiedener Ätzlösungen auf mit Wolfram und Molybdän beschichteten Siliziumwafern bestimmt, sowie die Veränderung der Oberflächenstruktur analysiert. Für die Bestimmung der Ätzraten an den Metallen wurden Testwafer aus Silizium mit einer 1000 μm dicken natürlichen Oxidschicht der Firma „Silicon Materials“ mit 350 nm Wolfram bzw. erst mit 50 nm Wolfram und anschließend mit 300 nm Molybdän beschichtet. Zur Vermeidung potenzieller chemischer Reaktionen von Wolfram und Molybdän mit Silizium wurden Siliziumwafer mit natürlicher Oxidschicht verwendet. Die Herstellung erfolgte an einer Anlage zum Sputtern und Elektronenstrahlverdampfen von dünnen Schichten am IFW Dresden („clustertool for advanced research on thin film materials for electroacoustic nonconventional devices“) (CARMEN). Zum Beschichten der Wafer wurde ein Startdruck von $3,3 - 3,8 \cdot 10^{-6}$ mbar, eine Argon-Gaszufuhr von 30 scm^3 und ein Prozessdruck von $1,7 \cdot \text{cm}^{-3}$ mbar genutzt.

Im Anschluss wurden die Wafer vorderseitig 100 nm tief mit einer Wafer Säge (Typ: Disco Automatic Dicing Saw 3220) eingesägt. Dadurch entstanden quadratische Flächen mit einer Kantenlänge von jeweils 10 mm, sowie vereinzelt Randstücke unterschiedlicher Größen. Die gesägten Wafer wurden anschließend mit dem „Nordson EFD Dispenser“ mit „AZ nLOF 2000“ Fotolack von Microchemicals beschichtet. Die Beschichtung erfolgte dabei in einem Linienmuster, so dass jedes quadratische Feld eine Fotolacklinie enthält. Die so erzeugten Fotolackstreifen weisen den Querschnitt eines kalottenförmigen Profils mit einer Breite von ca. $380 \mu\text{m}$ und einer Höhe von ca. $23 \mu\text{m}$ auf. Die Randstücke des Wafers konnten nicht mit Fotolack versehen werden. Zur Verbesserung der Qualität der Linien wurde der Fotolack vor dem Auftragen 20 bis 30 min evakuiert. Die Fotolackmaske wurde für 1 Stunde unter Normaldruck bei 80°C temperiert und ausgehärtet. Im letzten Schritt der Probenvorbereitung wurde der komplette Wafer mittels zweier Pinzetten mechanisch in das vorgeprägte Muster gebrochen. Abbildung 8 zeigt das dabei entstehende Schichtsystem.

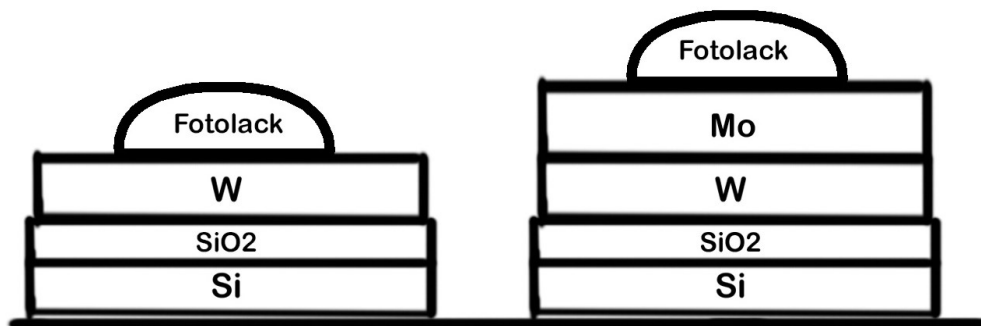


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der verwendeten Proben bestehend aus einem Silizium-Wafer mit Metallbeschichtung und Fotolackstreifen.

Für Versuche an strukturierten Proben wurden LiNbO_3 Substrate mit 350 nm Wolfram bzw. Molybdän besputtert. Auf den LiNbO_3 Substrate befand sich vor dem Sputtern eine Fotolackmaske in Form einer IDT-Struktur.

3.2 Ätzlösungen

Es wurden 5 verschiedene Ätzmischungen verwendet. Ätzlösungen W30, W21A0 und W10 besteht aus verdünnten 30% (w/w) H₂O₂-Lösung von Merck KGaA. Ätzlösung W21A1 und W21A7 besteht aus einer Mischung aus 30% H₂O₂-Lösung mit 25% (w/w) NH₃-Lösung (Merck KGaA) in unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die Konzentration des Wasserstoffperoxids in den zuletzt genannten Lösungen wurde immer konstant bei 21,3% (w/w) belassen. Eine Auflistung der einzelnen Ätzmischungen ist aus Tabelle 1 zu entnehmen. Für das Ätzen der Strukturen mit Ätzlösung W10 wurde keine Stammlösung hergestellt, sondern 20 ml der Ätzmischung W30 mit destilliertem Wasser verdünnt.

Tabelle 1: Übersicht über einzelne Ätzmittel und ihrer Zusammensetzung.

Bezeichnung	%(w/w) Wasserstoffperoxid	%(w/w) Ammoniak
W30	30	0
W21A0	21,3	0
W21A1	21,3	1
W21A7	21,3	7,3
W10	10	0

Pro untersuchter Ätzzeit wurden je drei Proben unter Verwendung derselben Ätzlösung geätzt. Für die Ätzung bei einer neuen Ätzzeit wurde eine neue Ätzmischung verwendet. Für jeden Beschichtungstyp und Ätzmischung wurde ein vergleichender Versuch durchgeführt, bei dem die Ätzmischung bereits mindestens 10 Minuten lang verwendet wurde. Diese Versuche dienen zur Überprüfung der Haltbarkeit der Ätzmischung.

3.3 Auswertung

Nach dem Ätzprozess wurde der Fotolack entfernt in dem die geätzte Probe in ein Becherglas mit Aceton gelegt und dieses für ca. 1 min in ein Ultraschallbad gestellt wurde. Im Anschluss wurde die Probe mit Ethanol und destilliertem Wasser gereinigt und mit Hilfe eines Stickstoffgebläses bei Raumtemperatur getrocknet. Die Versuche mit Ätzlösung W30 wurden mit einem Papiertuch getrocknet. Dieses Vorgehen zerkratzte jedoch die Oberfläche der Proben sehr stark. Aus diesem Grunde wurde bei allen weiteren Versuchen die Trocknung mittels eines Stickstoffgebläses durchgeführt.

Die Ätztiefen der Proben wurden mit dem Profilometer „Alpha Step 500“ aufgenommen. Dabei wurde von der nicht geätzten Fläche unter dem Fotolack zur geätzten Fläche gemessen. Insgesamt wurden an drei verschiedenen Stellen der Probenoberfläche Bereiche von 500 µm gemessen. Die Messgeschwindigkeit betrug dabei 20 µm/s. Nach dem der nicht geätzte Bereich als parallel zur Grundfläche definiert wurde, wurde die Ätztiefe direkt an der Kante zum nicht geätzten Bereich bestimmt.

Zur Verbesserung der Genauigkeit der Messung wurde mit einer Aufnahme­rate von 200 Hz gemessen (siehe Abbildung 9). Aufgrund der Messparameter und der Größe des Profilometer-Messkopfes können feine Unebenheiten (< 100nm) auf der Oberfläche nicht erfasst werden. Entsprechend sind die hier angegebenen Werte Mittlungen der Ätztiefen auf großflächigen Strukturen und geben keine Aussage über die Ätztiefe in detaillierten Strukturen wieder.

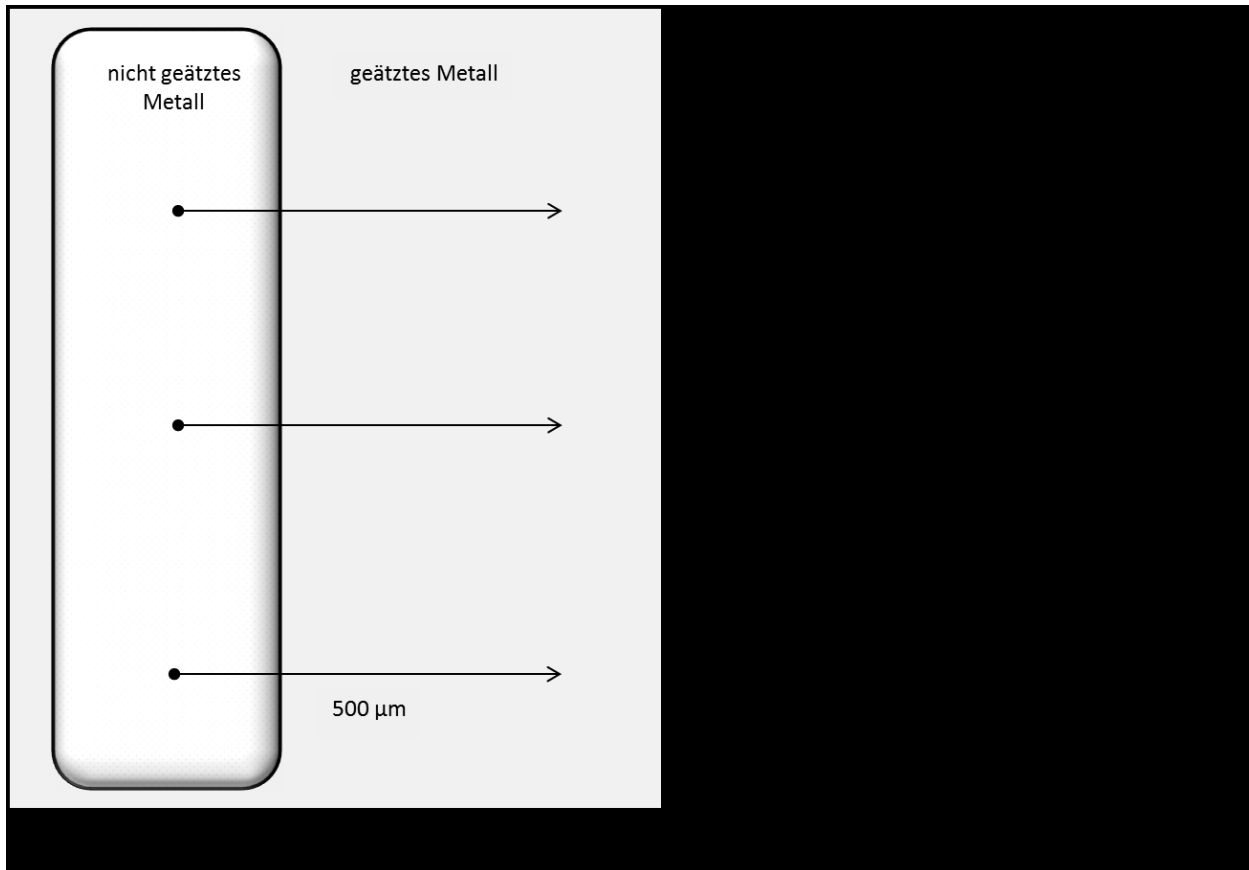


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Profilometer Messung einer geätzten Probe.

Für genauere Untersuchung der Ätztiefen werden Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen des Probenprofils nach der Brechung der Probe in zwei Hälften bzw. Einschneidung mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB, engl. focused ion beam) empfohlen. Der FIB beschleunigt Gallium-Ionen in Richtung der Probenoberfläche und führt damit zu einer physikalischen Entfernung des Metalls.

Zur Bestimmung der Beständigkeit des Fotolacks vor dem Entfernen mit Aceton wurden an charakteristischen Proben lichtmikroskopische Aufnahmen mit dem Axio­tech der Firma „Zeiss“ gemacht. Die Bilder wurden bei einer Beleuchtungsstärke von 5, einer automatischen Kontrastverstärkung und einem Weißabgleich gegen ein Stück handelsüblichen weißen Papiers aufgenommen. Für Analysen der Probenoberfläche und des Ätzverhaltens wurden ebenfalls von ausgewählten Probenoberflächen REM Aufnahmen mit dem Smart SEM der Firma „Zeiss“ gemacht. Dabei wurden die in den Bildern angegebenen Parameter verwendet. Die REM-Bilder wurden nachträglich einer Kontrast- und Schärfenverbesserung mittels Adobe Photoshop unterzogen.

Zur Analyse der in der Probenoberfläche enthaltenen chemischen Elemente und deren Oxidationsstufen wurde die Photoelektronenspektroskopie (XPS, engl.: X-Ray photoelectron spectroscopy) eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem Gerät des Typs „SPECS Phoibos 100“ durchgeführt. Die Anregungsquelle hatte eine Leistung von 300 Watt und eine Anregespannung von 12,5 kV. Dadurch wurden Mg k- α Röntgenphotonen mit einer charakteristischen Energie von 1253,6 eV auf die Probenoberfläche eingestrahlt. Die Passenergie betrug dabei 15 eV bei einem Basis Druck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die XPS Messung bezieht sich dabei lediglich auf die Oberfläche der Probe (Eindringtiefe wenige nm) und beinhaltet dadurch einen sehr hohen Anteil an Kohlenstoff, welcher von Fotolackresten bzw. Staub kommt. Durch XPS-Sputtern mit Argon-Ionen kann man die oberste Probenschicht entfernen und tiefer liegende Stellen der Probe vermessen. Die schwereren Elementen W und Mo weisen zudem zwei benachbarte Emissionlinien auf. Aufgrund der hohen Energiedifferenz der angeregten Elektronen bei verschiedenen Spin-Zuständen, kommt es bei gleichem Oxidationszustand zur Messung unterschiedlicher Bindungsenergien.

4 Resultate

4.1 Ätzen von Wolfram-Beschichteten Proben

4.1.1 Identifizierung der Chemie des Ätzens von Wolfram

Werden wolframbeschichtete Proben mit Wasserstoffperoxid Lösungen unterschiedlicher Gehälter geätzt, so tritt unabhängig von der Zeit keine Verfärbung der Ätzmischung oder der Probe auf. Diese Beobachtung steht nicht im Einklang mit Literaturdaten. In der Literatur wird die gelbliche Verfärbung der Probe auf die Bildung von Wolframat zurückgeführt [7, 11]. XPS Messungen wurden durchgeführt, um eine Veränderung des metallischen Wolframs auf der Probenoberfläche zu identifizieren. Abbildung 10 zeigt das charakteristische Spektrum einer mit Wolfram beschichteten Probe nach Entfernung der obersten Schicht durch das Sputtern mit Argon. Dabei sind Signale für das metallische Wolfram W^0 und für Wolfram mit der Oxidationsstufe +4 zuerkennen. Das Auftreten des W^{+4} ist durch das Sputterverfahren zu erklären, bei dem sich Reste von Sauerstoff in der Beschichtungskammer befanden und Teile der Wolframschicht oxidierten. Das zusätzliche Signal bei 38 eV wird nicht dem Wolfram zugeordnet und nicht weiter betrachtet.

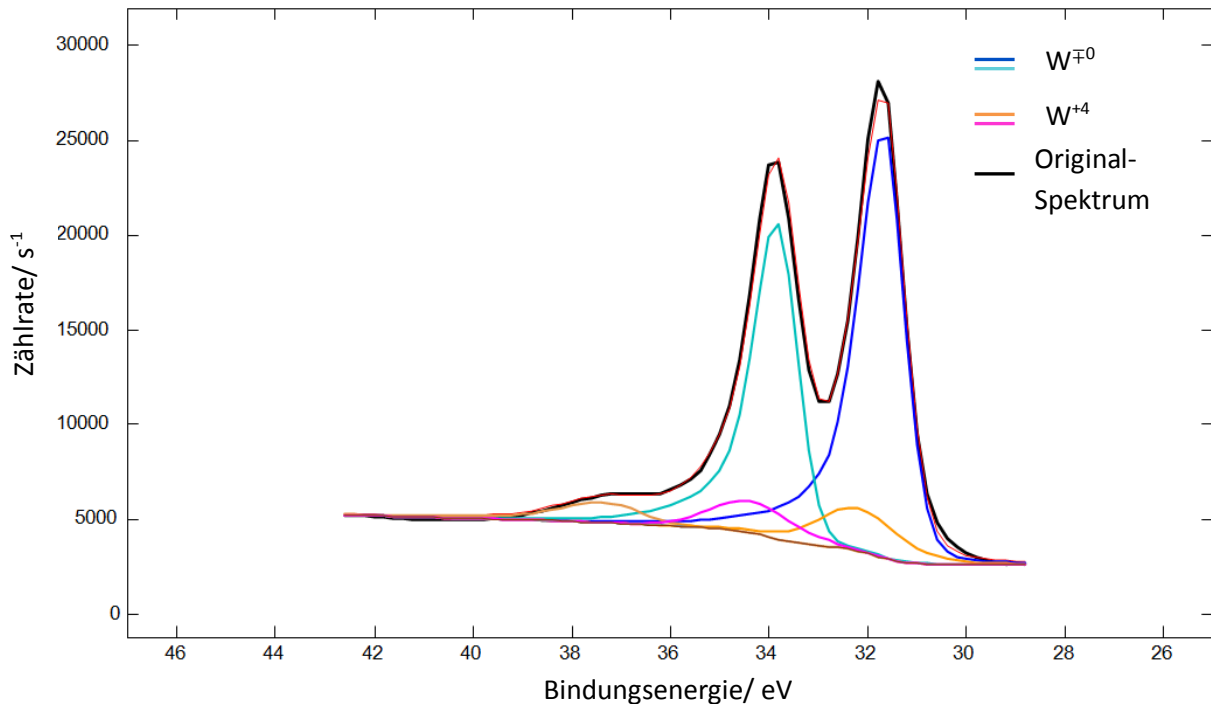


Abbildung 10: Ausschnitt eines XPS-Spektrum einer Wolfram-beschichteten Probe nach Entfernung der obersten Schicht durch 2 Minuten Sputtern mit Argon. Auf die Probe wurde kein Fotolack aufgebracht und sie wurde weder getempert noch geätzt.

Auf geätzten Proben wurde die deutliche Bildung von W^{+4} und W^{+6} nachgewiesen (siehe Abbildung 11). Die Identifizierung von W^{+4} und W^{+6} ist unabhängig von der Ätzeit immer möglich. Dies lässt darauf schließen, dass das metallische Wolfram oxidiert wird. Analog zur Theorie in der Literatur wird davon ausgegangen, dass sich bei der Oxidation Wolframat bildet und auf der Probenoberfläche absetzt [7, 11]. Nach dem Ätzprozess konnte dabei vor allem Wolfram mit der Oxidationsstufe +6 identifiziert werden, was ein Durchoxidieren des Wolframs zur höchsten Oxidationsstufe nahe legt.

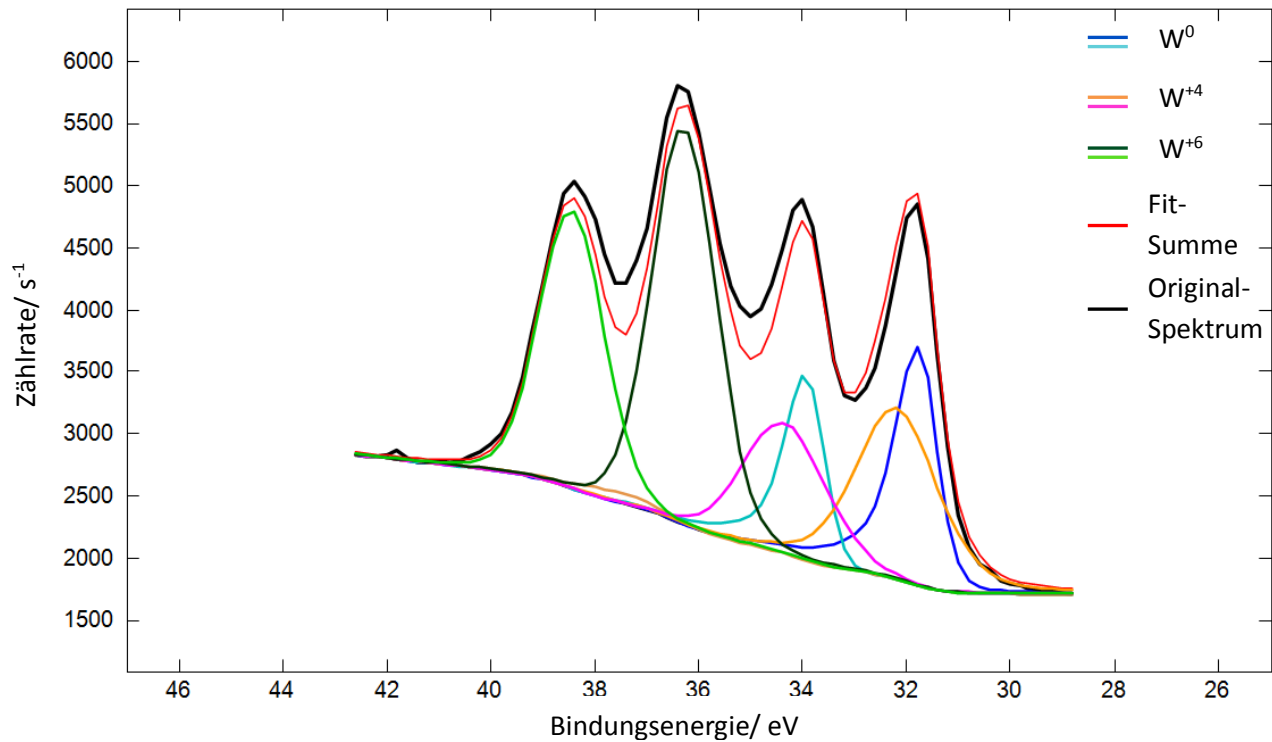


Abbildung 11: Charakteristisches Spektrum einer mit Wolfram besputterten Probe geätzt mit W21A0 für 90 Sekunden.

Weiterhin ist in Abbildung 13 zu erkennen, dass sich auf Proben geätzt mit W21A7 trotz kürzerer Ätzzeit die gleiche Menge an W^{+6} gebildet hat, als auf einer doppelt so lang geätzten Probe behandelt mit W21A0. Es wird vermutet, dass die gebildeten Wolfram-Ionen (WO_3^{-2}) durch die Wechselwirkung mit Ammoniak zu ammoniakalischen Wolfram-Salzen z.B. Ammoniakparawolframat $((NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O)$ polymerisieren. Das Ammoniakparawolframat löst sich anschließend in der wässrigen Umgebung und ermöglicht einen erneuten Angriff des Wasserstoffperoxids auf die metallische Wolframoberfläche. Der Mechanismus kann wie folgt dargestellt werden:

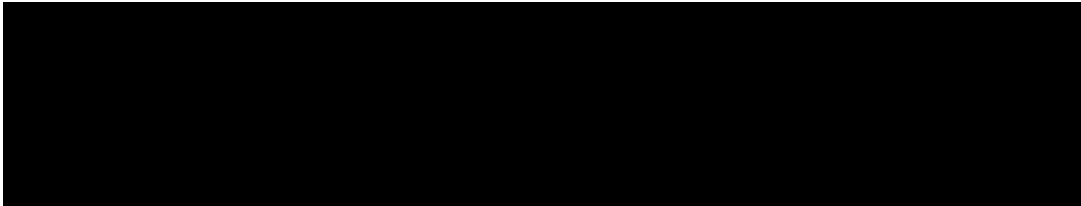


Abbildung 12: möglicher Mechanismus zum Ätzen von Wolfram mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak.

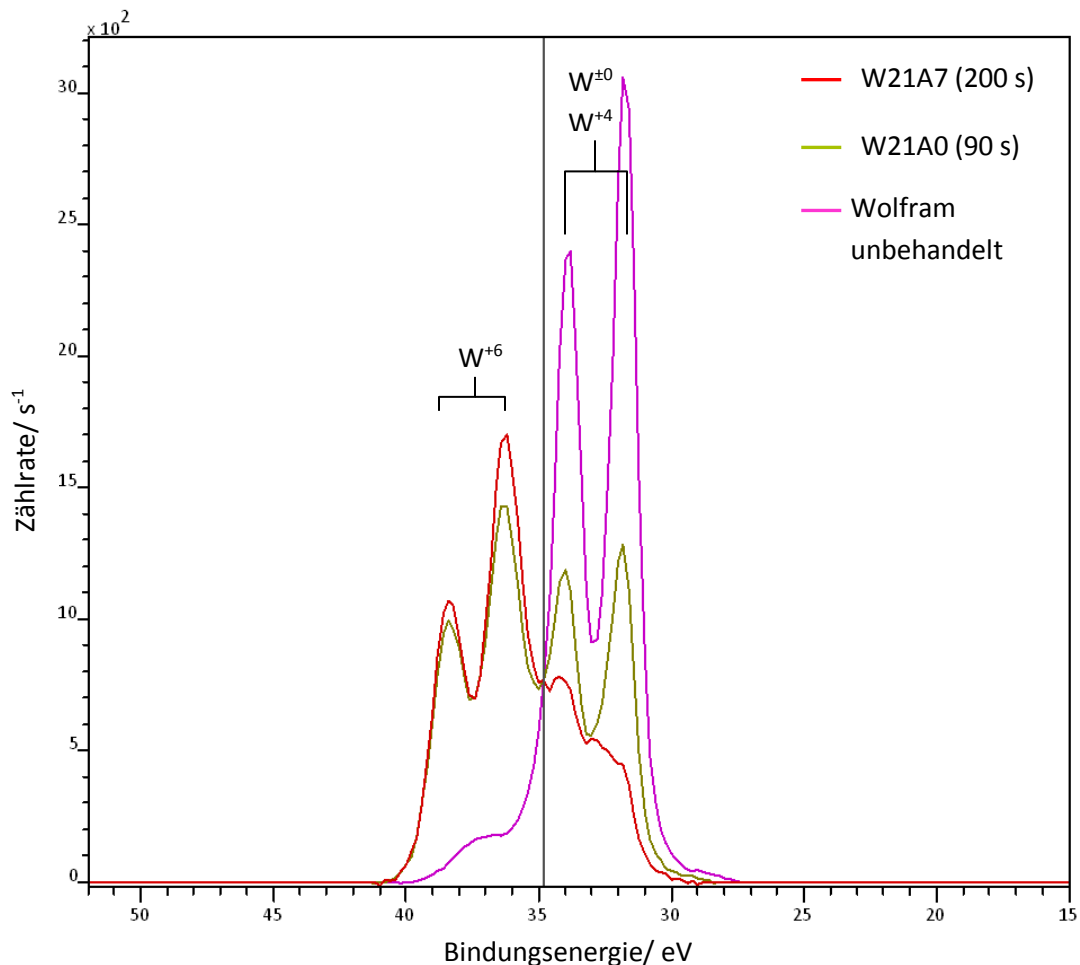


Abbildung 13: Vergleich von XPS Daten des Wolfram Signals bei Wolfram-beschichteten Proben geätzt mit W21A0 (Gelb) bzw. W21A7 (Rot) bei unterschiedlichen Ätzzeiten. Zusätzlich werden die XPS-Daten einer unbehandelten Probe als Referenz dargestellt (Pink). Die Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.¹

¹ Es erfolgte eine Skalierung, so dass alle Spektren die gleiche Zählrate an der markierten Stelle besitzen.

4.1.2 Abhängigkeit des Ätzens zur Wasserstoffperoxid-Konzentration

Werden die mit dem Profilometer gemessenen Höhenunterschiede zwischen der geätzten und nicht geätzten Fläche gegen die jeweilige Zeit des Ätzens aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Trend über die Zeit. Als mittlere Ätzrate wird der Anstieg der linearen Trendlinie durch die Messpunkte definiert. Die lineare Trendlinie verläuft dabei nicht durch den Achsenursprung. Diese Verzögerung des eigentlichen Ätzprozesses wird mit der Totzeit erklärt. Diese entsteht durch verschiedene physikalische und chemische Prozesse, welche vor dem eigentlichen Ätzen stattfinden. Zum Beispiel muss die natürlich gebildete Metalloxid-Schicht auf der Oberfläche der Probe zuerst entfernt werden. In der Literatur ist bekannt, dass diese Schicht nur wenige Angström dick ist [17]. Außerdem ist bekannt, dass die Bildung von Wolframat-Ionen eine Folgereaktion der Wolframoxid Bildung ist [7, 11]. Entsprechend kann erst nach der Bildung des Wolframates ein Dickenabtrag festgestellt werden. Die Zeit bis zur Bildung des Wolframates ist ebenfalls ein Teil der Totzeit. Ein weiterer Aspekt ist die Diffusion der Wasserstoffperoxid-Moleküle zur Probenoberfläche. Die Geschwindigkeit des Ätzangriffes ist von der Konzentration des Wasserstoffperoxids abhängig. Diese Vermutung wird durch die Messergebnisse unterstützt, da sich die Totzeiten mit steigender Wasserstoffperoxid-Konzentration verkürzen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Totzeiten beim Ätzen von Wolframdünnschichten mit verschiedenen Wasserstoffperoxid Konzentrationen.

Wasserstoffperoxid-Gehalt in % (w/w)	Ätzrate in nm/min	Totzeit in min
10	17,3 ± 0,6	0,80
21,3	24,9 ± 0,6	0,77
30	25,3 ± 0,3	0,47

Aus Abbildung 14 ist zu erkennen, dass sich die mittlere Ätzrate bei Konzentrationen über 20 % (w/w) nicht verändert. Bei einer Reduzierung des Wasserstoffperoxid Gehaltes auf 10 % (w/w) kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Ätzrate. In der Literatur wird beschrieben, dass die Wasserstoffperoxid Konzentration direkt proportional zur Ätzrate ist [7, 11]. Jedoch wird in der Literatur auch mit einem Konzentrationsbereich von unter 10 % (w/w) und anderen Versuchsparametern gearbeitet [7]. Entsprechend ist ein direkter Vergleich zwischen den gemessenen Ätzraten und den Literaturwerten nicht möglich. Es ist jedoch davon auszugehen, dass ab einer bestimmten Wasserstoffperoxid-Konzentration ein Überschuss an Wasserstoffperoxid-Molekülen vorliegt und dieser Überschuss die Reaktion auf der Oberfläche nicht beeinflusst. Sind entsprechend viele Moleküle von Wasserstoffperoxid in der Lösung erfolgt eine sehr schnelle Sättigung der Oberfläche mit Reaktanten und die Diffusion des Wasserstoffperoxids zur Oberfläche ist in der kinetischen Betrachtung zu vernachlässigen. Ist die Konzentration des Wasserstoffperoxids gering muss die Diffusion der Wasserstoffperoxid Moleküle mit in die kinetische Betrachtung eingebracht werden. Entsprechend ist zu erwarten, dass bei einer weiteren Reduzierung des Wasserstoffperoxid Gehaltes eine Verringerung der mittleren Ätzrate eintritt.

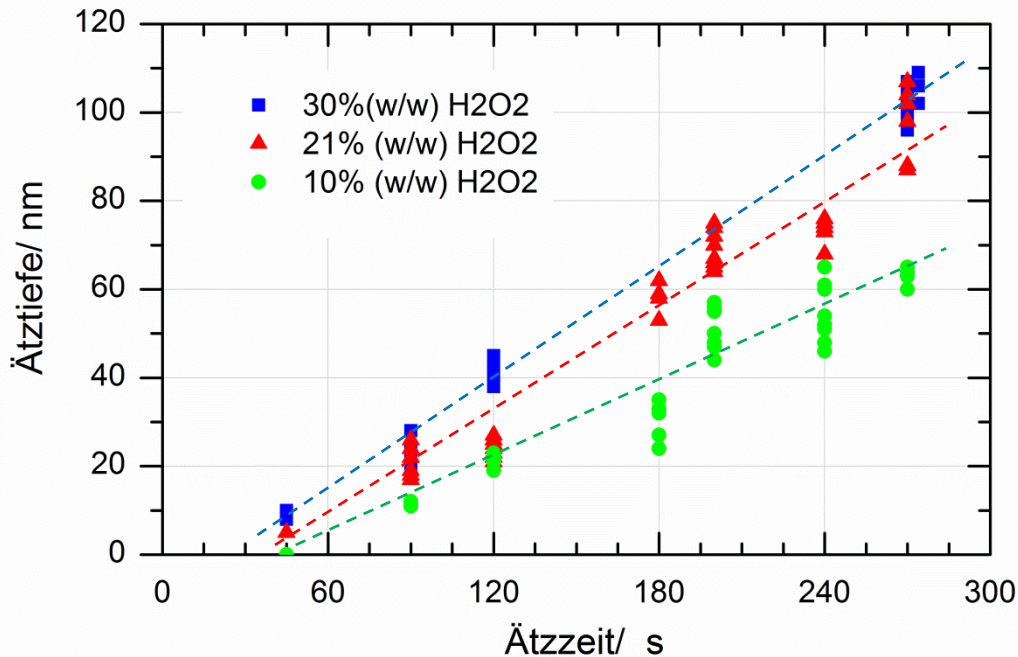


Abbildung 14: Diagramm der Äztiefe zur Ätzzeit bei verschiedenen H_2O_2 Konzentrationen während des Ätzens von 350 nm dicken Wolframdünnschichten auf Si-Substraten.

In Abbildung 14 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Streuung der Messpunkte bei längerer Ätzzeit deutlich zunimmt. Zum einen ist dies durch das experimentelle Vorgehen zu erklären. Da für jede Ätzzeit drei Messpunkte pro Probe genommen wurden, kommt es zur Verdreifachung der Streuung pro Ätzzeit durch die unterschiedliche Probenhandhabung jeder einzelnen Probe. Die Abweichung der Probenhandhabung kommt aufgrund des Messfehlers bei der Zeit des Ätzens, sowie der Dauer des Lift-Off Prozesses. Der Fehler der Ätzzeit wurde auf ± 1 Sekunde reduziert, jedoch wurde die Dauer des Lift-Off Prozesses nicht überprüft und kann daher um ca. 1 Minute variieren. Eine weitere Ursache für die Streuung der Messpunkte liegt auch am Messsystem. Abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der geätzten Proben kann das Profilometer nur eine gemittelte Höhendifferenz angeben. Proben mit einer Ätzzeit von über 2 Minuten weisen im Regelfall eine sehr viel unebenere Oberfläche auf. Diese Unebenheit wird vom Profilometer gemittelt und kann somit zu einer Abweichung vom realen Wert führen. Alternative Messverfahren könnten die Aufnahme der Oberflächentopografie mittels Konfokalmikroskopie oder die rasterelektronenoptische Untersuchung eines Metallierungsquerschnitts sein.

Rasterelektronenoptische Untersuchungen ermöglichen eine Aussage über die Oberflächenstruktur der Probe. So kann zum Beispiel mit Hilfe eines FIB-Schnittes an einer Wolfram-beschichteten Probe eine kolumnare Kornstruktur identifiziert werden (siehe Abbildung 15). Diese konnten ebenfalls in [18] nachgewiesen werden.

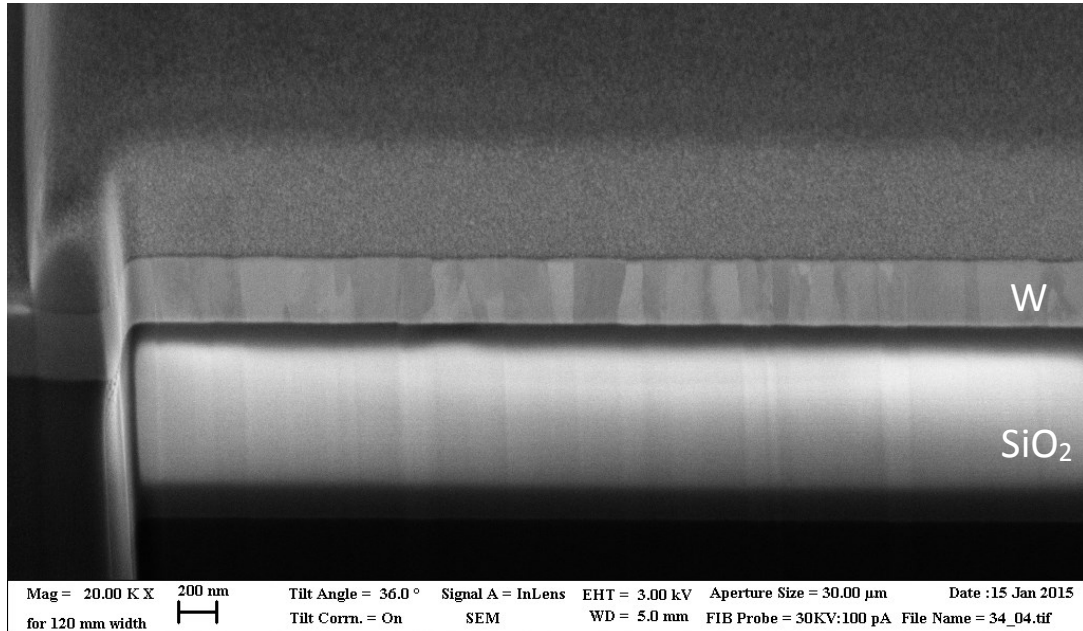


Abbildung 15: REM-Aufnahme einer mit Wolfram-beschichteten Probe nach einem FIB-Schnitt.

Abbildung 16 zeigt, dass das Ätzen mit unterschiedlicher Wasserstoffperoxid-Konzentration an Wolfram-Oberflächen zu einer ähnlichen Veränderung der Topografie führt.

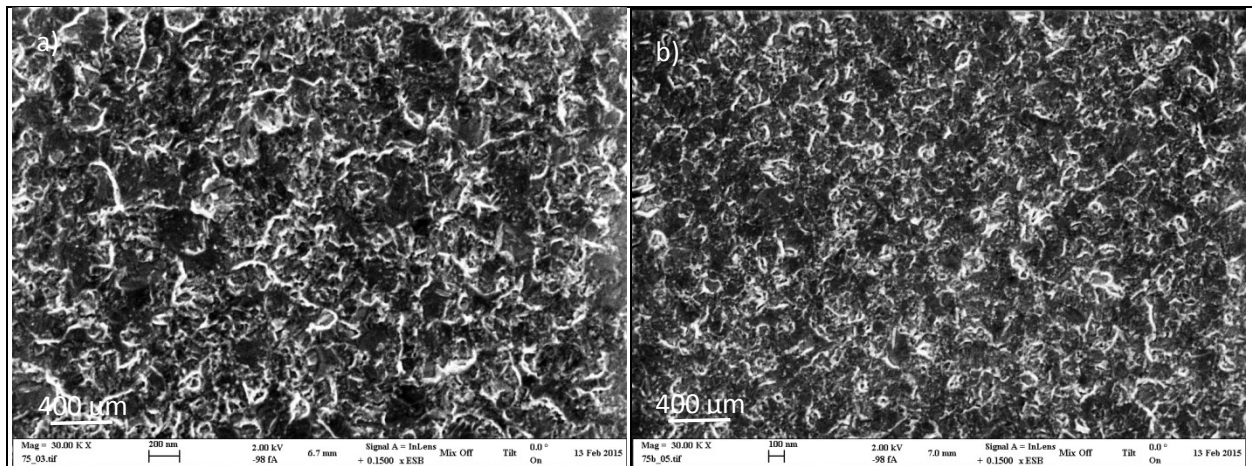


Abbildung 16: REM-Aufnahme von Probenoberflächen nach einem Dickenabtrag von ca. 100 nm durch a) W30 und b) W21A0.

Auf allen Proben ist ein Übergangsbereich zwischen dem geätzten und dem nicht geätzten Bereich zu identifizieren. Die Breite dieses Übergangsbereiches nimmt mit steigender Ätzzeit zu und ist unabhängig von der Konzentration des Wasserstoffperoxids immer vorhanden (siehe Abbildung 17).

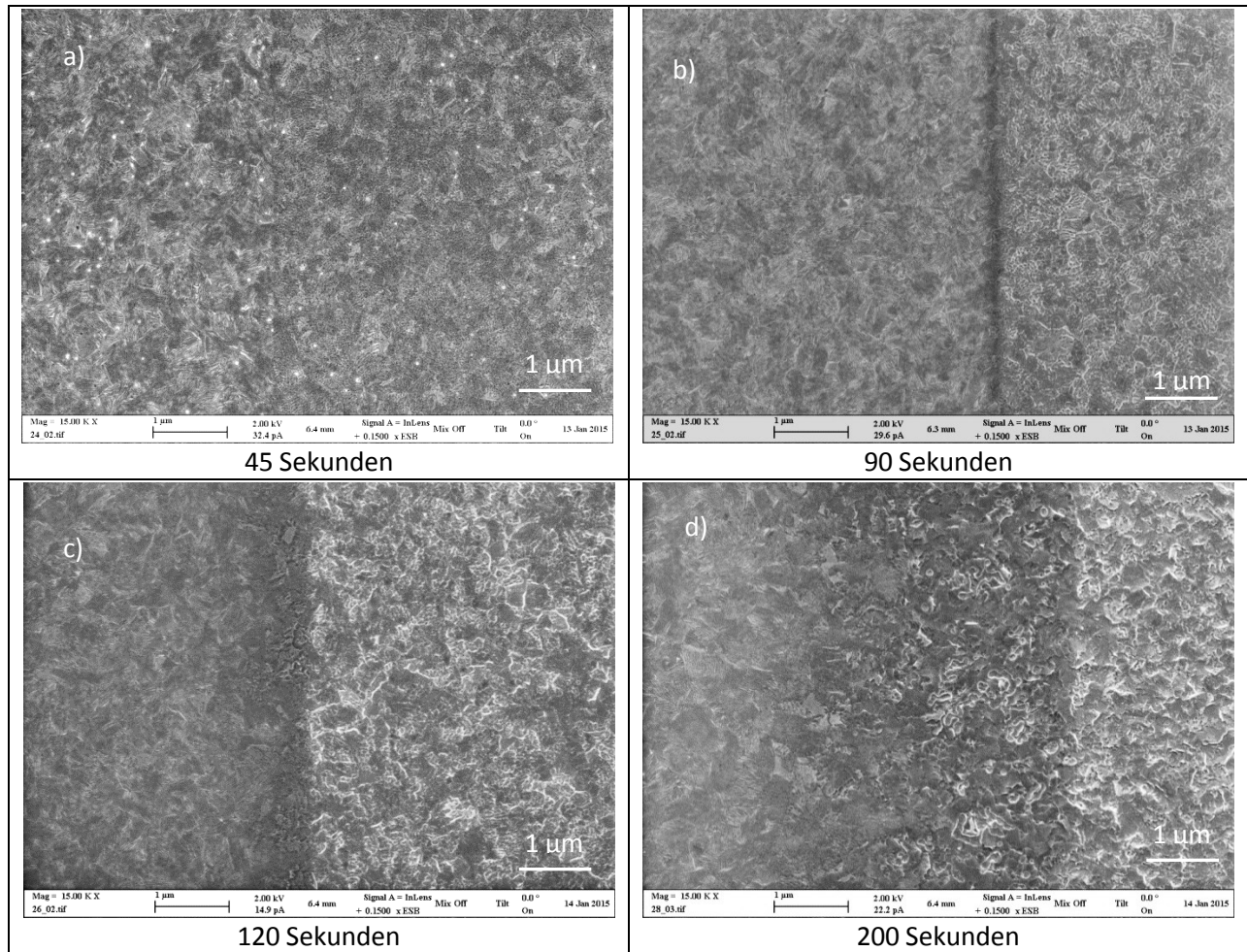


Abbildung 17: REM-Aufnahmen des Übergangsbereiches (dunkler Bereich) auf Wolfram-beschichteten Proben nach dem Ätzen mit W21A0 nach a) 45, b) 90, c) 120 und d) 200 Sekunden.

Es wird vermutet, dass dieser Effekt durch das Ätzen des Fotolacks entsteht. Aufgrund des kalottenförmigen Fotolacks kommt es zu einer zeitabhängigen Freisetzung des Randes der geschützten Fläche. Durch diese Freisetzung wird nach einer bestimmten Zeit auch der Rand des geschützten Bereiches geätzt und es kommt somit zu einem Übergang zwischen dem geätzten und dem nicht geätzten Bereich (siehe Abbildung 18). Diese Annahme wird durch die Dickenänderung des Fotolacks vor und nach dem Ätzen bestätigt. Weiterhin ist in Abbildung 17 zu erkennen, dass die Kante des Übergangs auf der Seite der geätzten Schicht sehr gerade ist und auf der nicht geätzten Seite unscharf. Die Kante zum geätzten Bereich ist deshalb so gerade, weil dort die Kante des eigentlichen Fotolacks war. Wird der Fotolack weggeätzt kommt es zu einer ungleichmäßigen Ätzung der Fotolack Seitenwand, welches in eine diffuse Kante resultiert. Der kontrastreiche Bereich entsteht durch eventuell zurückgebliebene Kohlenstoff Verbindungen, welche eine geringe Leitfähigkeit aufweisen und somit dunkler erscheinen. Die Breite des Übergangsbereiches ist abhängig von der Ätzrate der Ätzlösung auf den Fotolack. Eine genaue Untersuchung dieser Ätzrate konnte jedoch nicht durchgeführt werden, weil bisher keine geeignete Methode zur Bestimmung dieser bekannt ist.

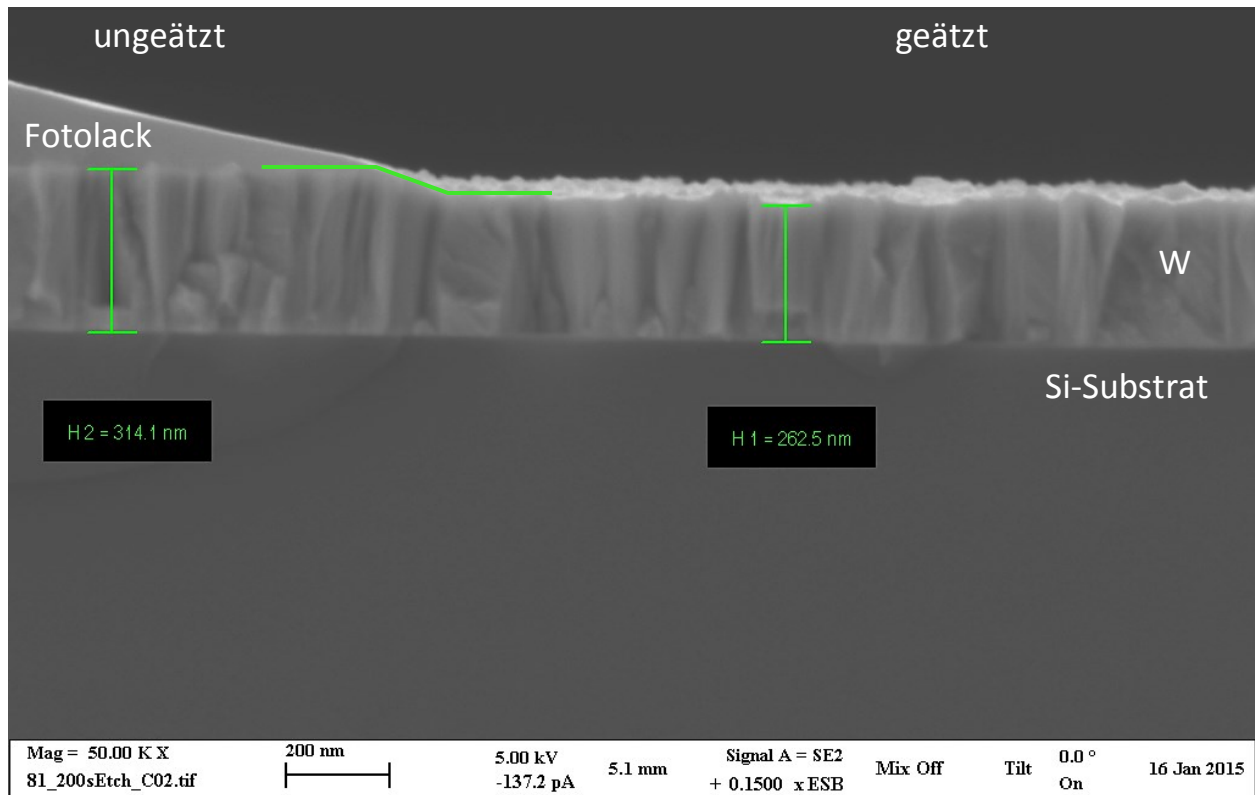


Abbildung 18: REM-Aufnahme eines 200 Sekunden mit W30 geätzten Wolfram-beschichteten Probe vor dem Lift-Off.

Neben der Oberflächenstrukturierung wurde ebenfalls die Haltbarkeit der Ätzlösung untersucht. Dafür wurden Proben in einer mind. 10 Minuten lang verwendeten Ätzlösung für eine spezifische Zeit gelegt und mit Proben gleicher Ätzzeit verglichen. Es konnte keine Abweichung zwischen den Äztiefen bei einer gebrauchten bzw. neuen Ätzlösung festgestellt werden. Auch hatte die Konzentration des Wasserstoffperoxids keinen Einfluss auf dieses Ergebnis. Es wird jedoch vermutet, dass bei sehr geringen Konzentrationen der Kontaminationsgrad, sowie der Zerfallsgrad des Wasserstoffperoxids nach einer längeren Verwendung einen Einfluss auf das Ätzverhalten haben.

4.1.3 Ätzung in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur

Gilt der Ansatz von Arrhenius muss die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zunehmen. Wird die Ätztiefe in Abhängigkeit der mittleren Temperatur des Ätzmittels dargestellt, ist ein solcher Trend zu erkennen (siehe Abbildung 19). So wird nach 2 minütigem Ätzens mit W30 die erreichte Ätztiefe verdoppelt wenn sich die Temperatur um 10 K erhöht. In [19] wurde eine Ätzrate von 150 nm /min für Wasserstoffperoxid bei 50°C auf Wolframschichten gemessen. Dies ist mit den hier gemessenen Werten bei rund 50 °C von 167 nm/min zu vergleichen.

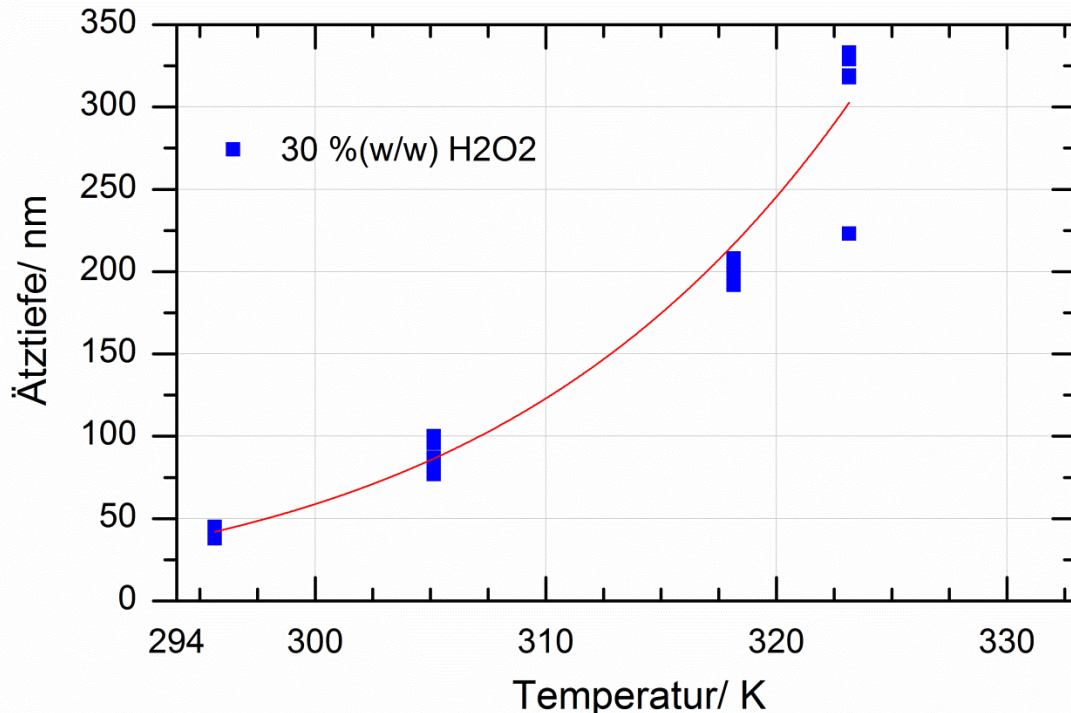


Abbildung 19: Abhängigkeit der Ätztiefe zur Temperatur auf Wolfram-beschichteten Proben nach 2 Minuten ätzen mit W30.

Aus der logarithmischen Darstellung der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 18) kann durch die Bestimmung der Ätzrate $R_{\bar{A}}$ bei verschiedenen Temperaturen T die Aktivierungsenergie E_A des Ätzprozesses ermittelt werden. Die universelle Gaskonstante R und die Konstante A werden zusätzlich zur Bestimmung der Aktivierungsenergie benötigt. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 57 kJ/Mol. Dies entspricht in etwa einem Drittel der Aktivierungsenergie die für die Reduktion von Wolframoxid-Pulver benötigt wird [20].

$$R_{\bar{A}} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (18)$$

$$\ln\left(\frac{R_{\bar{A}}}{nm \cdot s^{-1}}\right) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{A}{nm \cdot s^{-1}}\right) \quad (19)$$

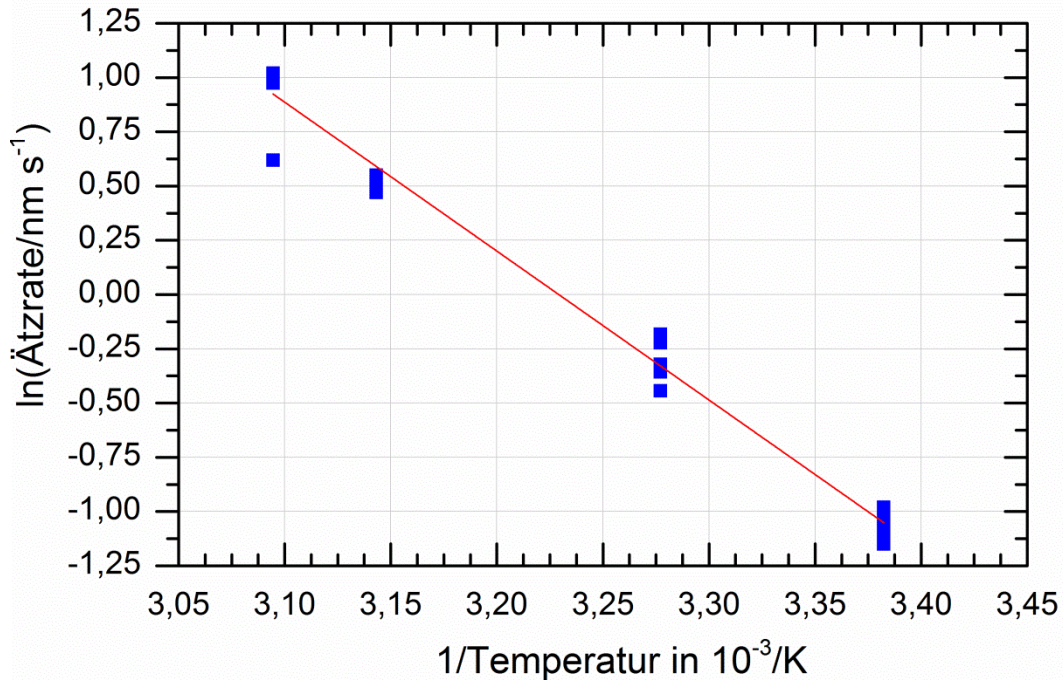


Abbildung 20: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Ätzprozesses durch W30.

Da es nicht geklärt ist ob der Ätzvorgang endotherm oder exotherm stattfindet, muss auch die Temperaturabhängigkeit des Ätzmittels in Betracht gezogen werden. Es ist bekannt, dass Wasserstoffperoxid bei höheren Temperaturen schneller zerfällt [21]. Dadurch sinkt die Konzentration des Wasserstoffperoxids und es kommt zu einer Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit. Es konnte ermittelt werden, dass ab einer Temperatur von 50°C ebenfalls der Fotolack deutlich angegriffen wird (siehe Abbildung 21). Die Temperaturabhängigkeit der Ätzmittel wurde im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht.

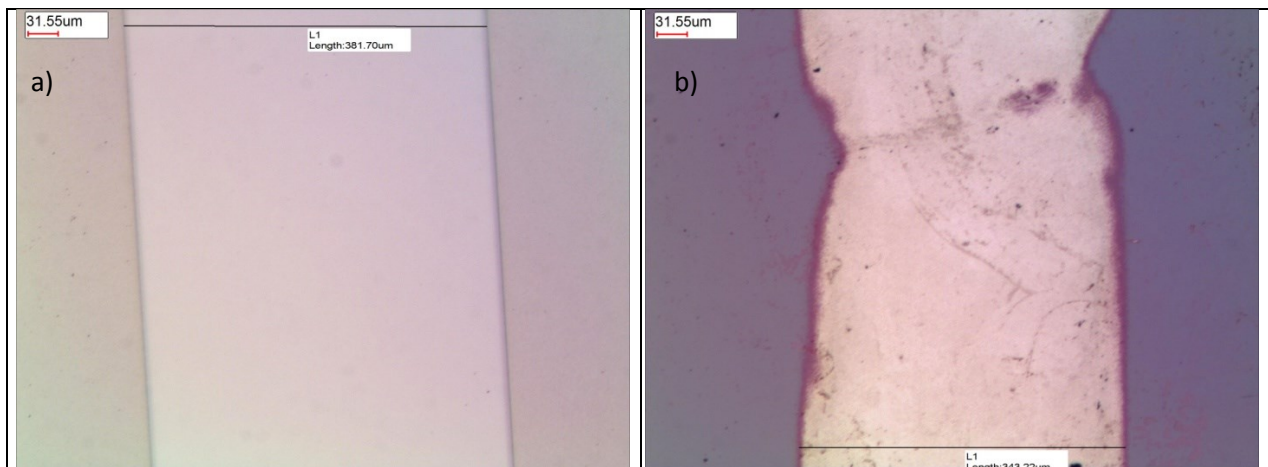


Abbildung 21 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Wolfram-beschichteten Proben mit Fotolack nach 2 Minuten Ätzzeit bei a) 32 °C und b) 50 °C.

4.1.4 Abhängigkeit des Ätzens zur Ammoniak-Konzentration

Werden bei gleicher Konzentration von Wasserstoffperoxid unterschiedliche Konzentrationen von Ammoniak hinzugegeben, kommt es zu einer Veränderung des Ätzverhaltens. Dies ist auf eine Veränderung des Reaktionsmechanismus zurück zu führen (siehe Kapitel 4.1.1).

So konnte während des Ätzprozesses eine Verfärbung der Ätzlösung in den gelblichen Farbbereich beobachtet werden, was auf die Lösung des gelben Ammoniakparawolframats in Wasser zurück zu führen ist.

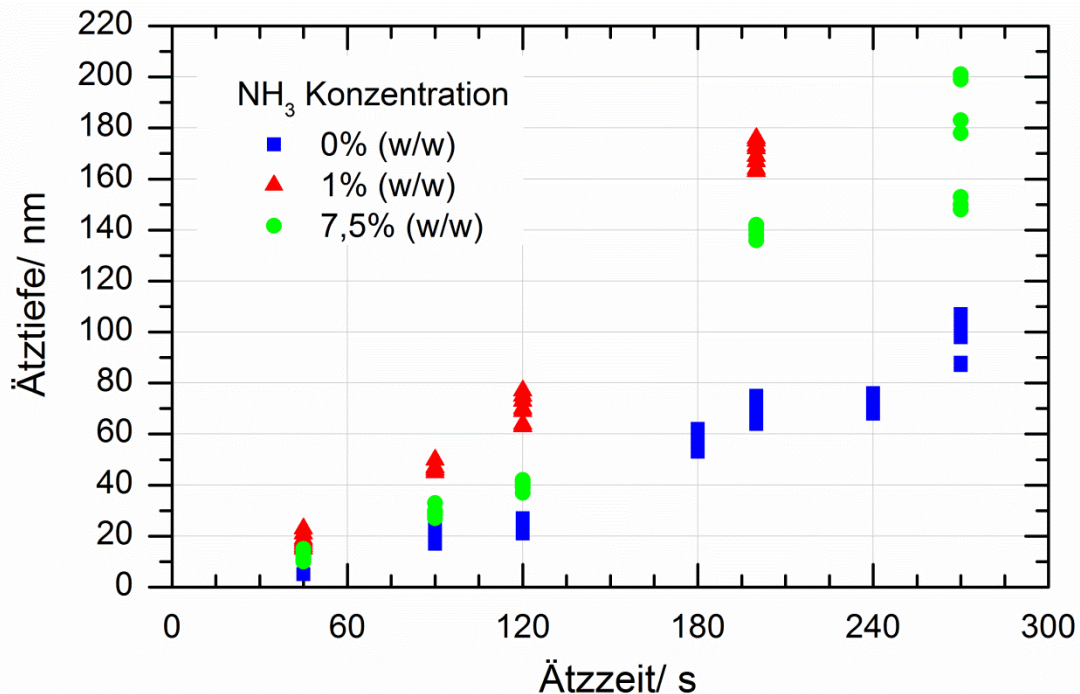


Abbildung 22: Diagramm der Ätztiefe zur Ätzzeit bei verschiedenen Ammoniak Konzentrationen während des Ätzens von 350 nm dicken Wolframdünnschichten auf Si-Substraten.

In Abbildung 22 sind die Ätztiefen in Abhängigkeit der Ätzzeit für Ätzmittel mit jeweils unterschiedlichem Ammoniakgehalt dargestellt. Es ist ein linearer Anstieg über der gesamten Ätz-Dauer zu erkennen. Wird Ammoniak auf eine Konzentration von 1 % (w/w) zum Wasserstoffperoxid hinzugefügt, so verdoppelt sich die Ätzrate. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration des Ammoniaks auf 7 % (w/w) nimmt die Ätzrate wieder ab, ist aber noch höher als bei einer Wasserstoffperoxid-Lösung ohne Ammoniakzusatz. Aus den ermittelten Totzeiten der jeweiligen Ätzmittel geht hervor, dass der 1 % (w/w) Ammoniakzusatz die Totzeit deutlich verringert. Bei einer Erhöhung des Ammoniakgehaltes auf 7 % (w/w) die Totzeit jedoch näherungsweise dem der Wasserstoffperoxid-Lösung ohne Ammoniakzusatz entspricht (siehe Tabelle 3). In [22] wird für eine 0,1 M Wasserstoffperoxid-Lösung mit $3,2 \cdot 10^{-3}$ M Ammoniak-Zusatz eine Ätzrate von 35 ± 3 nm/min angegeben. Aufgrund der starken Verdünnung des Wasserstoffperoxids und der trotzdem sehr hohen Ätzrate, zeigen die Daten, dass der Zusatz von geringen Mengen an Ammoniak die Ätzrate drastisch erhöht. Je größer die Menge an Ammoniak wird, umso stärker nimmt die Ätzrate anschließend wieder ab.

Tabelle 3: Ätzzraten und Totzeit von 21,3 % (w/w) Wasserstoffperoxid-Lösung mit unterschiedlichem Gehalt von Ammoniak auf Wolfram-beschichteten Proben.

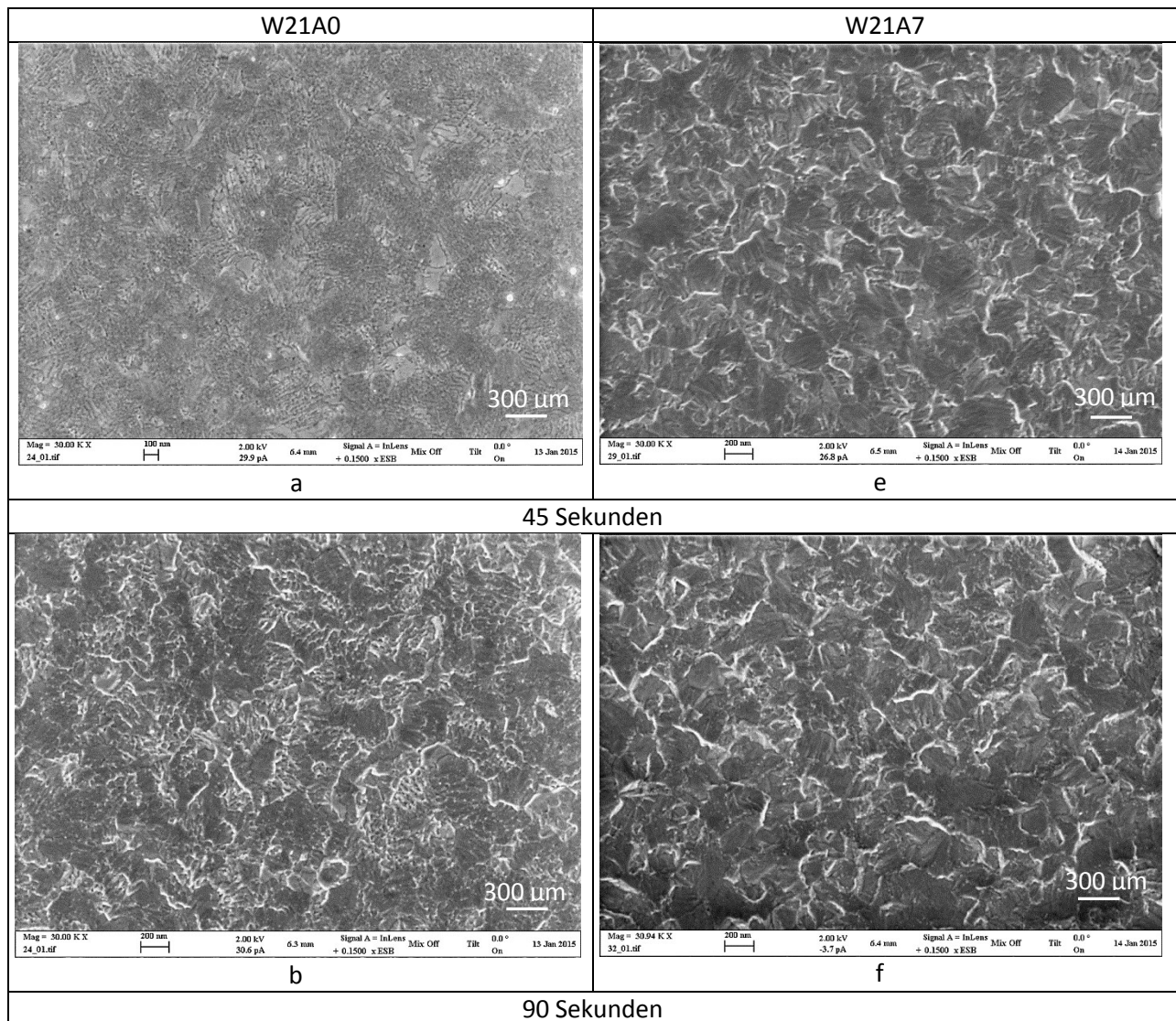
Ammoniakgehalt in % (w/w)	Ätzrate in nm/min	Totzeit in min
0	24,9 ± 0,6	0,78
1	60,0 ± 1,9	0,63
7	48,1 ± 1,8	0,77

Durch den Ammoniakzusatz kommt es zur Bildung des Ammoniumparawolframat. Darüber hinaus ist Ammoniumparawolframat besser in Wasser löslich als Wolframat [16]. Dadurch kann die passivierende Wolframinschicht schneller von der Oberfläche entfernt werden und es kommt zu einem beschleunigten Ätzprozess durch das Wasserstoffperoxid. Die Verringerung der Totzeit kann mit den durchgeführten Experimenten jedoch noch nicht vollständig geklärt werden. Bei einer zu hohen Ammoniakkonzentration kommt es zu einem zu stark beschleunigten Zerfall des Wasserstoffperoxids, welches unter normalen Bedingungen sehr langsam zu Wasser und Sauerstoff zerfällt (Gleichung 18). Bei diesem Zerfall kommt es zur Bildung von Hydroxylradikalen (Gleichung 19- 21).



Die Zugabe von Alkalien, wie Ammoniak begünstigen die Zerfallsreaktion in dem sie die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzen [21]. Zambova *et al.* vermutete ebenfalls diesen Mechanismus, konnte aber, aufgrund der geringen Konzentration von Ammoniak, den beschleunigten Zerfall des Wasserstoffperoxids nicht nachweisen [14]. Der beschleunigte Zerfall des Wasserstoffperoxids kann durch die Beobachtung der verstärkten Bildung von Gasblasen in der Stammlösung des Ätzmittels bestätigt werden. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dem frei werdenden Gas um Sauerstoff handelt. Eine genaue chemische Analyse kann nicht durchgeführt werden, da das Gasvolumen zu gering ist.

Die Oberflächenmorphologie von Wolfram-beschichteten Proben verändert sich ebenfalls durch das Wegfallen der Wolframat-Schicht nach dem Ätzprozess mit Ammoniakzusatz. In Abbildung 23 ist zu erkennen, wie durch das Ammoniak eine Korngrenzen-Ätzung auftritt. Im direkten Vergleich zu den Probenoberflächen ohne Ammoniakzusatz sind deutlich größere Strukturen zu erkennen. Das Ätzmittel greift bevorzugt Oberflächen mit vielen Defekten, wie z.B. Korngrenzen an und bildet dort die passivierende Wolframat-Schicht. Dadurch kommt es ohne Ammoniakzusatz zu einer gleichmäßigen Ätzung. Durch das Ammoniak wird die passivierende Wolframat-Schicht in Lösung gebracht womit die Korngrenzen erneut freigelegt werden und es erneut zu einer bevorzugten Ätzung an den Korngrenzen kommt. Bei längeren Ätzzeiten kommt es eher zum Herauslösen einzelner Körner als bei Proben, die mit Wasserstoffperoxid ohne Ammoniakzusatz geätzt sind. Aufgrund der Korngrenzen-Ätzung tritt eine Lockerung einzelner Körner ein, welche durch den anschließenden Lift-Off Prozess im Ultraschallbad schneller von der Probe gelöst werden.



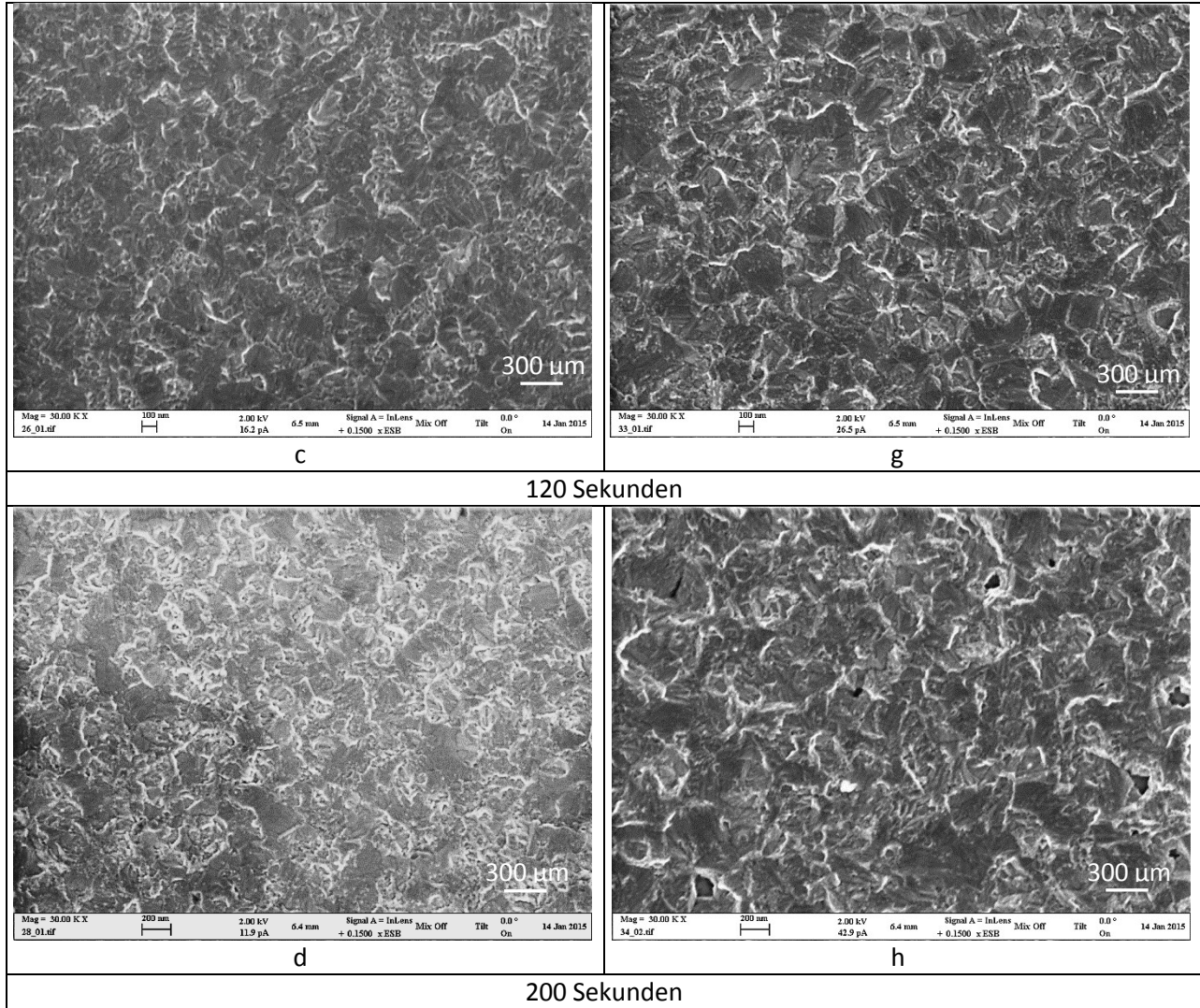


Abbildung 23: REM-Aufnahmen der unterschiedlich lang geätzten Wolframschichten. Geätzt mit 7% Ammoniakzusatz (e-h) und ohne Ammoniakzusatz (a-d).

4.2 Ätzen von Molybdän- und Wolfram-Beschichteten Proben

4.2.1 Untersuchung der Chemie des Ätzzvorganges auf Molybdänschichten

Analog der Chemie des Ätzzvorganges auf Wolframschichten kommt es zu einer Oxidierung des Molybdäns zu Molybdat. Dieses ist ebenfalls analog dem Wolframat schwer wasserlöslich und bildet eine Passivierungsschicht. In der Literatur konnte noch nicht nachgewiesen werden, ob die Molybdatbildung über Molybdänoxid erfolgt oder es zu einer direkten Molybdatbildung kommt. Allerdings konnte gezeigt werden, dass sich in Lösungen mit pH-Werten > 6 sechswertiges Molybdän in Form von MoO_4^{2-} -Ionen bilden [14]. Dies wird ebenfalls durch aufgenommene XPS-Daten bestätigt. In Abbildung 24 ist zu erkennen, wie sich durch den Ätzzprozess mit Wasserstoffperoxid ohne Ammoniakzusatz sechswertiges Molybdän bildet. Laut Zambova *et al.* polymerisiert das gelbe MoO_4^{2-} zu verschiedenen gelben bis roten polymeren Molybdaten, bestehend aus MoO_6^{2-} -Ionen [14]. In diesen liegt das Molybdän im vierwertigen Zustand vor. Das vierwertige Molybdän ist ebenfalls in den XPS-Spektren zu identifizieren. Eine Besonderheit ist, dass kein metallisches Molybdän auf den geätzten Proben identifiziert werden konnte. Es ist davon auszugehen, dass sich eine mehrere nm dicke Molybdat-Schicht bildet. Werden die geätzten Proben mit Argon gesputtert erkennt man nur die Erhöhung des Mo^{+4} Anteils (siehe Abbildung 25). Entsprechend oxidieren mehrere nm des Molybdäns zu Verbindungen mit vierwertigem und sechswertigem Molybdän. Durch das Wasserstoffperoxid kommt es in den tieferen Schichten zur Polymerisation der gebildeten MoO_4^{2-} -Ionen zu MoO_6^{2-} -Ionen. Diese Ergebnisse wurden durch die Beobachtungen während des Ätzens bestätigt. So haben sich während des Ätzzvorganges mit Wasserstoffperoxid ohne Ammoniak die Proben zuerst gelblich verfärbt und nach längeren Ätzzzeiten rötlich. Die Ätzzlösung hingegen blieb farblos. Die entstehenden farbigen Molybdate scheiden sich auf der Probenoberfläche ab und gehen nicht in Lösung. So bildet sich analog dem Wolfram eine Passivierungsschicht.

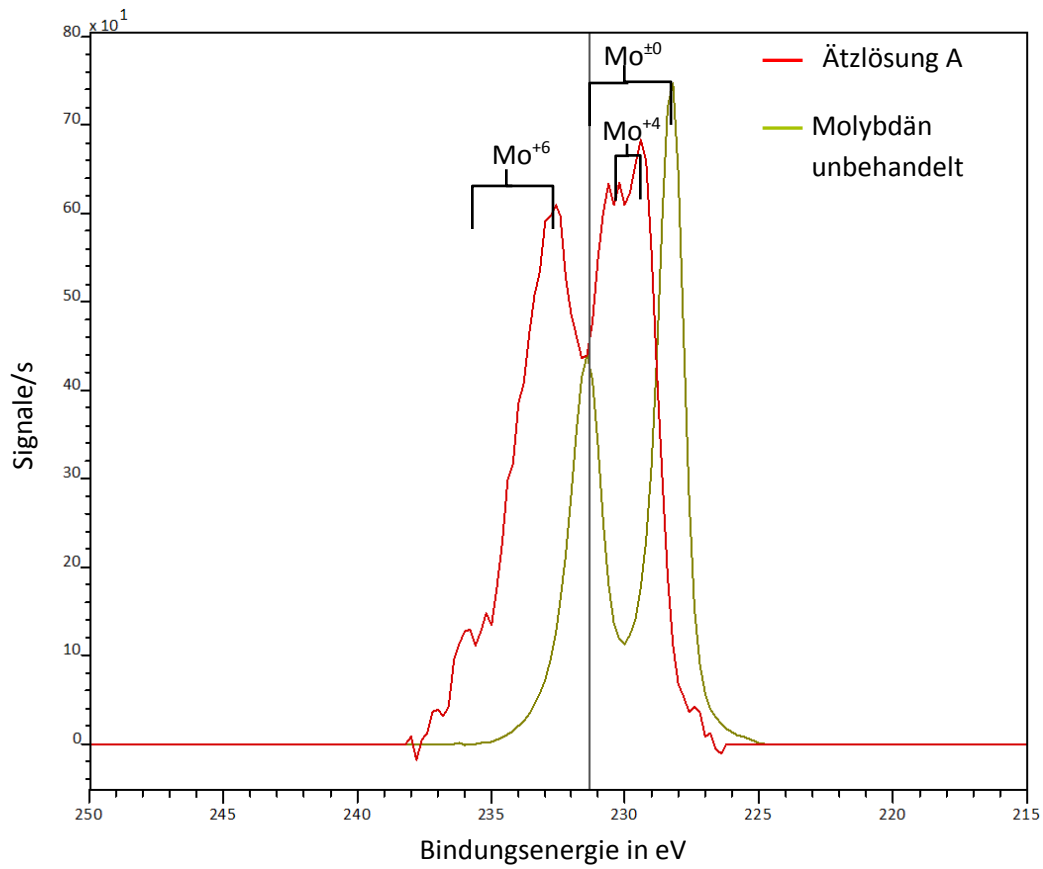


Abbildung 24: XPS Messung einer mit Mo/W-besputterten Probe geätzt mit W30 für 200 Sekunden (Rot). Eine nicht geätzte Probe wurde als Referenz hinzugefügt (Gelb). Die Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.

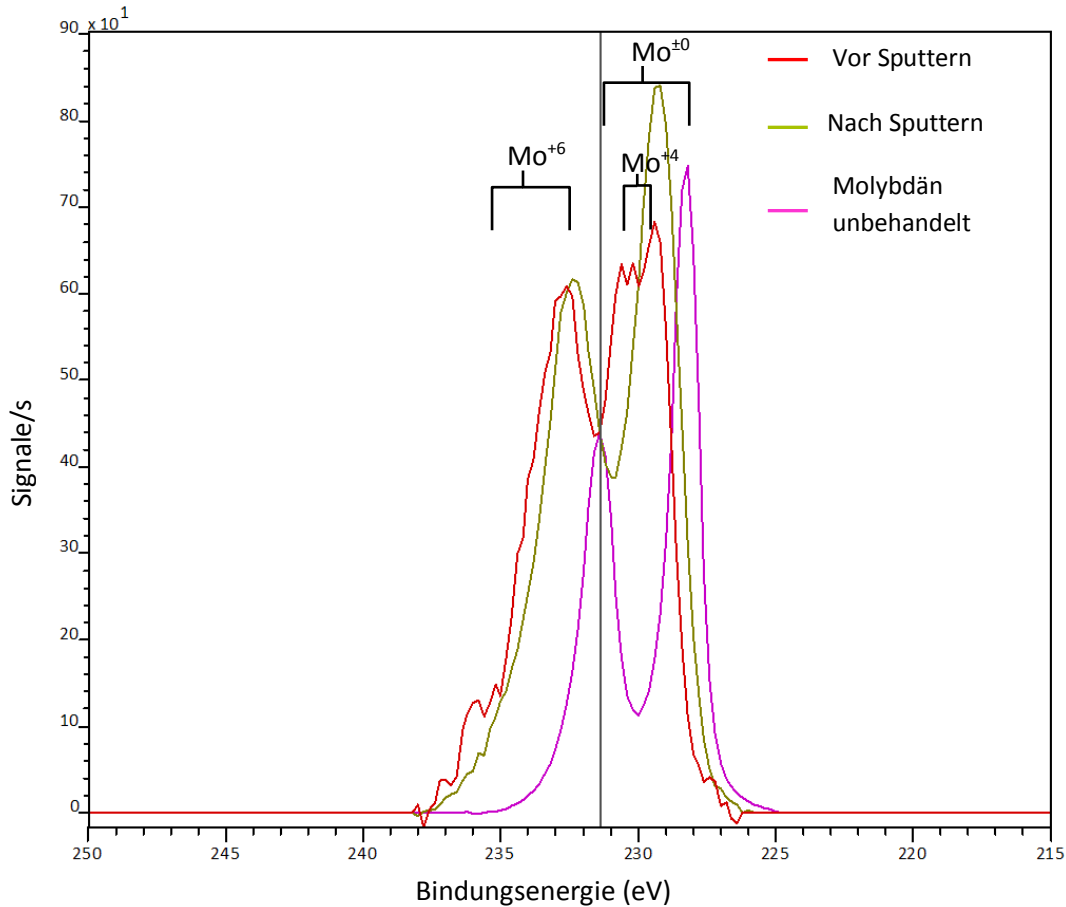


Abbildung 25: XPS Messung einer Mo/W-besputterten Probe geätzt mit W30 für 200 Sekunden. Dargestellt werden die Daten vor (Rot) und nach (Gelb) 2 Minuten XPS-Sputtern. Eine unbehandelte Probe dient zur Referenz der Signale (Pink). Die Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.

Wird Ammoniak als Zusatzstoff in das Ätzmittel gegeben, bilden sich laut Literatur bevorzugt gut wasserlösliche Ammoniakkomplexe, wie $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ [14]. In diesen liegt das Molybdän in der Oxidationsstufe +6 vor. XPS Messungen auf Proben, welche mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak geätzt wurden, zeigten einen Anstieg des Molybdängehaltes in der Oxidationsstufe +6 und eine Verringerung des Molybdängehaltes in der Oxidationsstufe +4 über die Ätzzeit (siehe Abbildung 26).

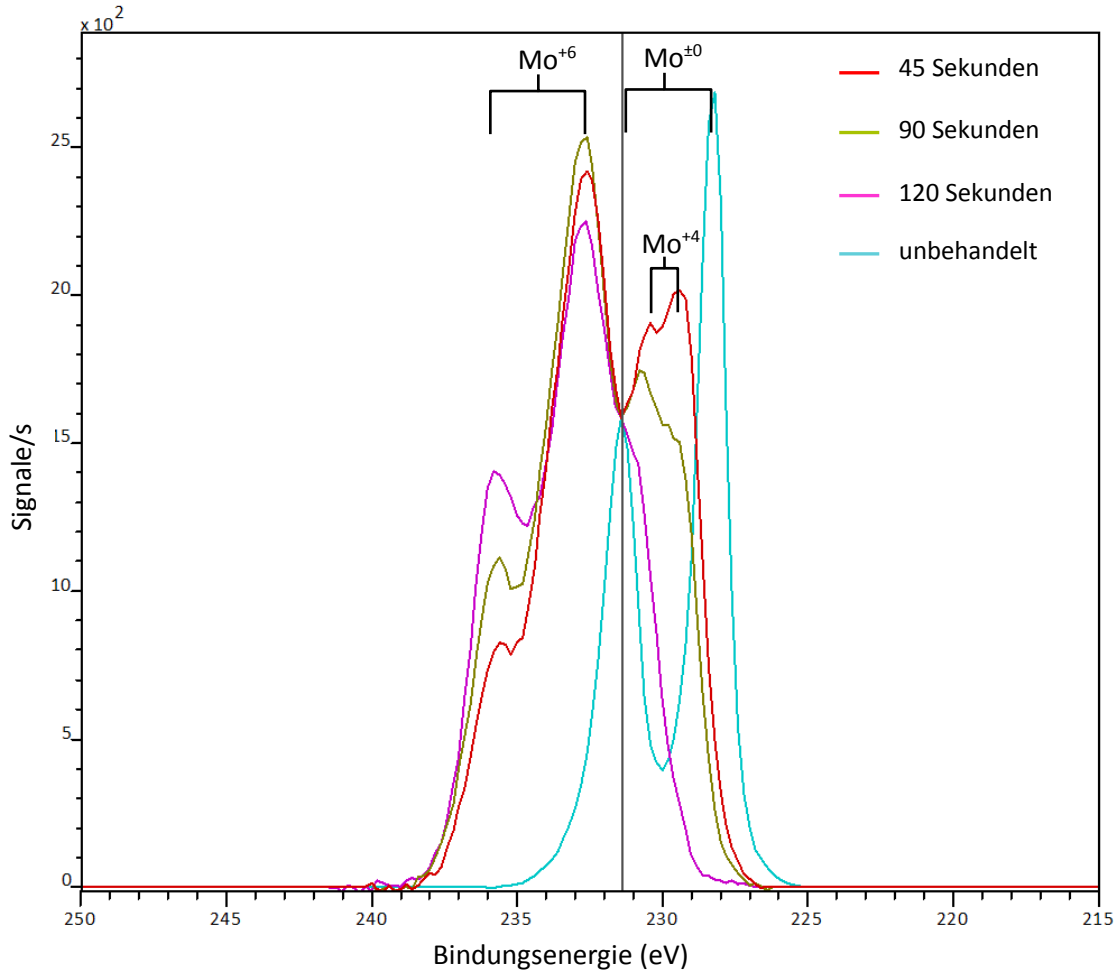


Abbildung 26: XPS Messungen von Mo/W-gesputterten Proben geätzt mit W21A7 nach 45 (Rot), 90 (Gelb) und 120 (Pink) Sekunden. Zur Referenz der Signalposition wurden die XPS Daten einer nicht geätzten Probe mit dargestellt (Türkis). Alle Daten wurden auf die schwarz markierte Position normiert.

Die an den Proben durchgeführten XPS Messungen lassen auf eine Bildung von ammoniakalischen Molybdänsalzen nach dem Ätzen rückschließen. Die gut wasserlöslichen ammoniakalischen Molybdänsalze lösen sich in der wässrigen Ätzlösung und verfärben diese gelb. Analog dem Wolfram wird durch die Ammoniakzugabe die passivierende Schicht entfernt und der Ätzprozess beschleunigt. Aufgrund der Verfärbung der Ätzlösung kann nicht erkannt werden, wie sich die Probenoberfläche mit der Zeit verfärbt. Ein möglicher Mechanismus des Ätzens von Molybdän mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak könnte wie folgt aussehen:

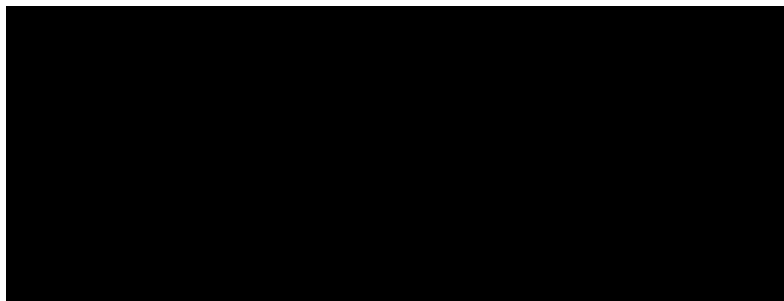


Abbildung 27: möglicher Mechanismus zum Ätzen von Molybdän mit Wasserstoffperoxid und Ammoniak

4.2.2 Abhängigkeit des Ätzens zur Wasserstoffperoxid-Konzentration

Bei Mo/W-beschichteten Proben sind die Ätzraten bei unterschiedlichen Konzentrationen des Wasserstoffperoxid-Ätzmittels konstant (siehe Abbildung 28). Die sich aus dem Anstieg ergebenden mittleren Ätzraten sind höher als auf Wolfram-beschichteten Proben, geätzt mit den gleichen Ätzmittel.

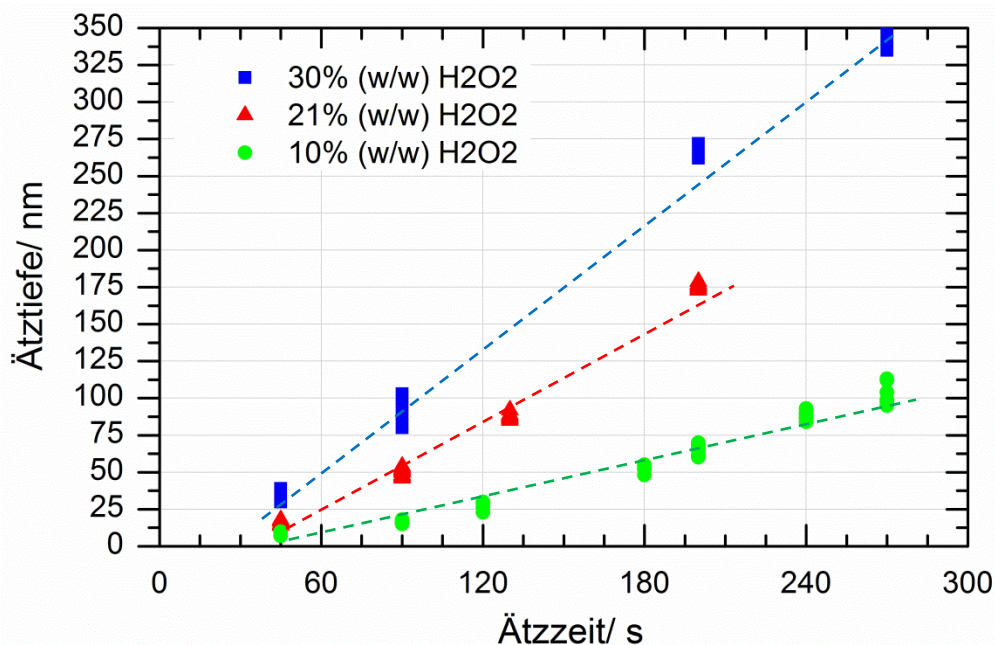


Abbildung 28 Diagramm der Äztiefe zur Ätzzeit bei verschiedenen Wasserstoffperoxid Konzentrationen während des Ätzens von 350 nm dicken Molybdän- und Wolframdünnschichten auf Si-Substraten.

Analog dem Verhalten von Wolfram-beschichteten Proben nimmt die Ätzrate mit steigender Wasserstoffperoxid Konzentration zu und die Totzeit ab (siehe Tabelle 4). Anders als bei den reinen Wolframschichten kann der Einfluss eines Überangebotes von Wasserstoffperoxid nicht festgestellt werden.

Tabelle 4: Totzeiten und Ätzraten beim Ätzen von Molybdän-/ Wolframdünnschichten mit verschiedenen Wasserstoffperoxid Konzentrationen. Die Ätzraten auf Wolfram-besputterte Proben werden zum Vergleich mit aufgeführt.

Wasserstoffperoxid-Gehalt in % (w/w)	Totzeit in min	Ätzrate auf Molybdän in nm/min	Ätzrate auf Wolfram in nm/min
10	0,72	25,7 ± 0,7	17,3 ± 0,6
21,3	0,62	62,2 ± 1,4	24,9 ± 0,6
30	0,37	84,8 ± 1,2	25,3 ± 0,3

Wie durch XPS-Messungen festgestellt werden konnte, werden auch tiefere Schichten der Molybdänschicht oxidiert und damit größere Mengen an Wasserstoffperoxid als auf Wolframschichten benötigt. Es wird vermutet, dass auf Wolfram gesputterte Molybdänschichten poröser sind als reine Wolframschichten und das Ätzmittel in die Metallschicht eindringen lassen kann.

Dies erklärt ebenfalls die erhöhten Ätzraten. Eine mögliche Erklärung der hohen Porosität der Molybdänschicht ist das nicht kolumnare Wachstum der Körner. In Abbildung 29 ist eine unbehandelte Molybdän-Wolfram-beschichtete Probe im Profil in einer REM-Aufnahme dargestellt. Es ist zu erkennen, wie die Molybdän-Schicht die Korngrenzen der Wolfram-Schicht übernimmt, diese jedoch gewinkelt fortsetzt. Entsprechend liegen mehrere Körner teilweise über einander und erlauben dem Ätzmittel das bessere Eindringen in tiefere Schichten.

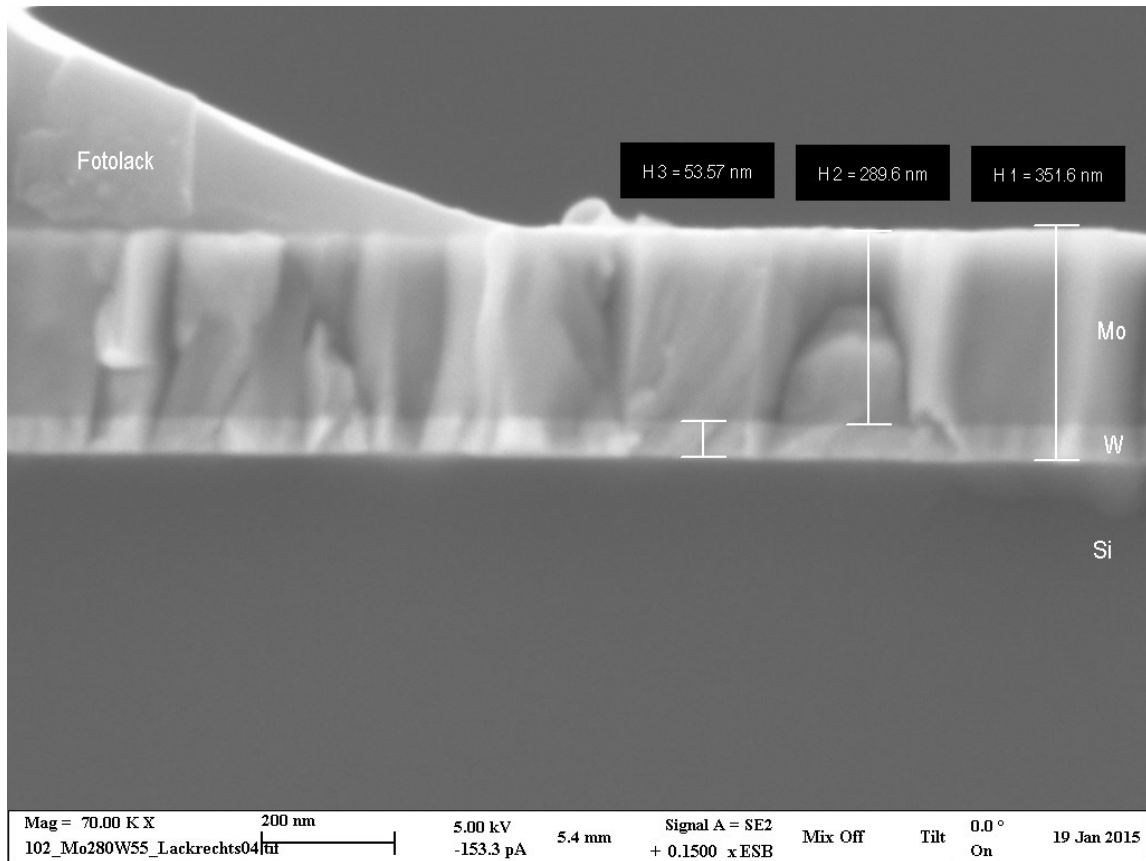


Abbildung 29: REM-Aufnahme einer Mo/W-beschichteten unbehandelten Probe im Profil.

Da Molybdän die gleiche Kristallgitterstruktur wie Wolfram aufweist, übernimmt Molybdän die Oberflächenmorphologie des Wolframs (siehe Abbildung 30 a). Wird die Probe geätzt, so kommt es zuerst zu einer großflächigen Ätzung der gesamten Oberfläche. Bereits nach 45 Sekunden sind die Lamellenstrukturen verschwunden (siehe Abbildung 30 b). Durch den weiteren Ätzangriff kommt es zum verstärkten Ätzen an den Korngrenzen. Dies ist durch das ausgeprägte Auftreten von einzelnen Körnern in den REM-Aufnahmen zu erkennen (siehe Abbildung 30 d).

Durch das Ätzen des Fololacks tritt ein Übergangsbereich zwischen dem geätzten und dem nicht geätzten Bereichen auf. Dieser Effekt kommt unabhängig von der Metallschicht zustande und kann durch die Verwendung von Fotolithografie, bzw. eines Ätzresistenteren Fololacks vermieden werden.

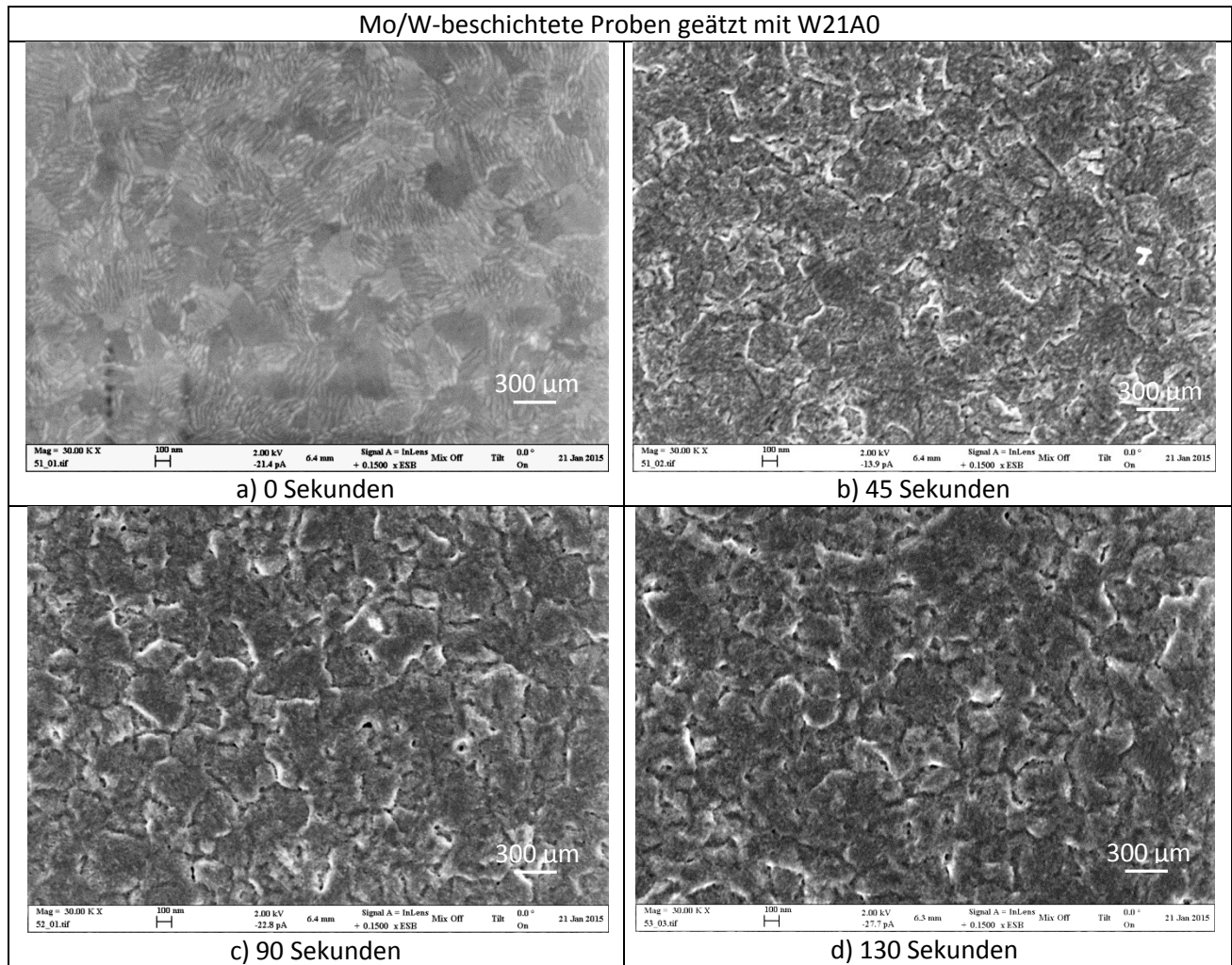


Abbildung 30: REM-Aufnahmen von Mo/W-beschichteten Proben geätzt mit W21A0 bei verschiedenen Ätzzeiten. Darstellung der Strukturierung des geätzten Bereiches.

Aufgrund der großflächigeren Bereiche der Oberfläche nach dem Ätzprozess kann die Höhe des geätzten Bereiches besser gemittelt werden und es kommt zu geringeren Streuungen der Äztiefen bei der Profilometer-Messung.

Bei Untersuchungen zur Langlebigkeit der Ätzlösung wurde festgestellt, dass es zu keiner nennenswerten Ätzratenänderung kommt, wenn die Ätzlösung ohne Ammoniakzusatz über einen Zeitraum von 30 Minuten verwendet wird.

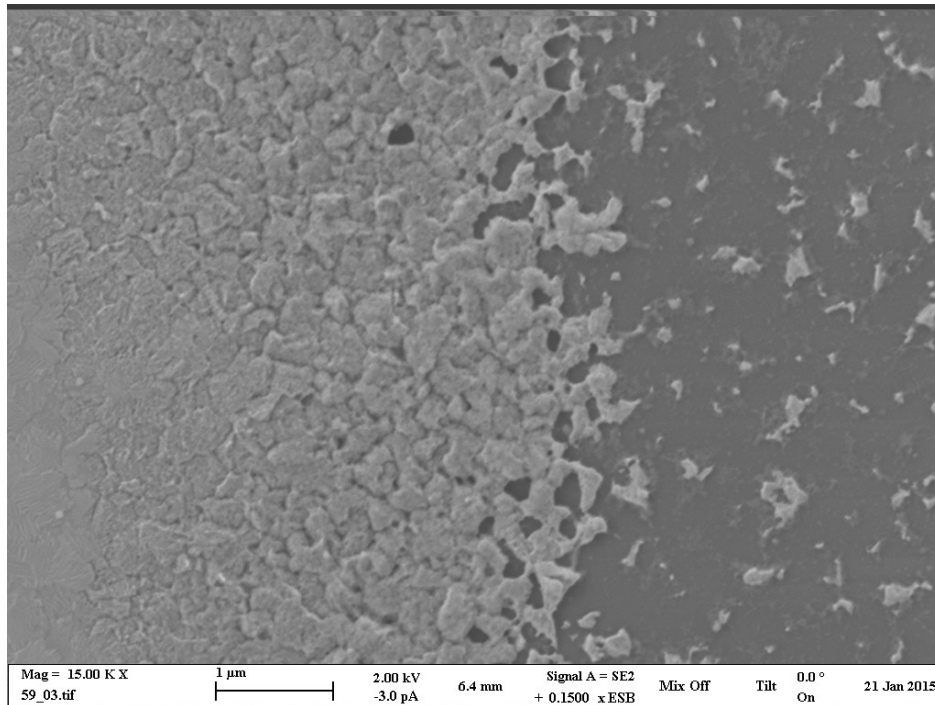


Abbildung 32: REM-Aufnahme des Übergangsbereiches zwischen der geätzten und der nicht geätzten Seite einer Mo/W-beschichteten Probe geätzt mit W21A1 für 90 Sekunden.

Durch das häufigere Verwenden der Ätzlösung W21A1 und W21A7 konnte eine Veränderung der Ätzrate bei Wiederholungsversuchen festgestellt werden. Die Ätzlösungen wiesen nach ca. 20 Minuten Verwendungszeit eine verringerte Ätzrate auf. Es ist davon auszugehen, dass nach dieser Zeit die Ätzmischung mit ammoniakalischen Molybdänsalzen gesättigt ist und sich keine weiteren Salze von der Oberfläche lösen kann. Dadurch kommt es zu einer erneuten Passivierung der Oberfläche und somit zu einem verminderten Ätzangriff.

4.3 Ätzen von beschichteten Strukturen

In Abbildung 33 ist die Schichtdicke der Seitenwand für Molybdän und Wolfram besputterten Proben (Höhe: 350 nm) nach einem FIB-Schnitt dargestellt. Bei 350 nm hohen Wolfram-Schichten kommt es zur Ausbildung einer Seitenwand am Fotolack mit einer Dicke von ca. 170 nm und bei einer 350 nm hohen Molybdän-Schicht von ca. 150 nm. Die Verringerung der Fotolack Dicke am Übergang zum Substrat ist durch nicht optimierte Parameter beim Sputtern der Proben zu erklären.

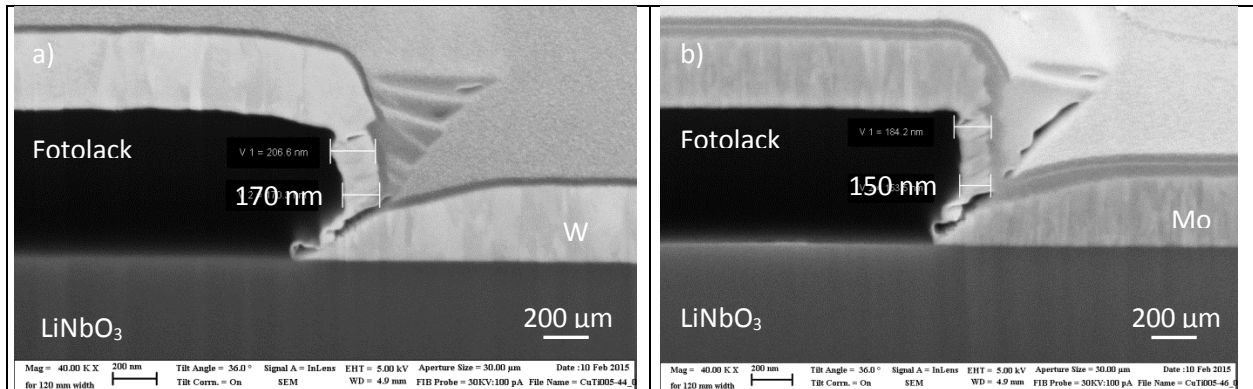


Abbildung 33: REM-Aufnahmen des Profils einer unbehandelten strukturierten Probe besputtert mit 350 nm a) Wolfram b) Molybdän nach einem FIB-Schnitt an einer Elektrode.

Die Proben wurden mit dem Ätzmittel W10 für 643 s (W) bzw. 400 s (Mo) geätzt um an der dünnsten Stelle der Seitenwand einen Angriff des Lösemittels (Aceton) auf den Fotolack zu ermöglichen. Aufgrund der Messunsicherheit des verwendeten Messzylinders (20 ml ± 1ml) und des verwendeten Volumens (20 ml) konnte die Wasserstoffperoxid-Konzentration nicht auf genau 10% (w/w) verdünnt werden, wodurch es zu einem Überätz-Effekt kam. In Abbildung 34 sind die Querschnitte der geätzten Proben nach einem FIB-Schnitt zu erkennen. Anstatt der benötigten 170 bzw. 150 nm wurde das Wolfram 200 nm und das Molybdän 255 nm tief geätzt. Es ist auch eine Abnahme der Elektrodenbreite zu erkennen, welche durch den längeren Ätzangriff zu erklären ist.

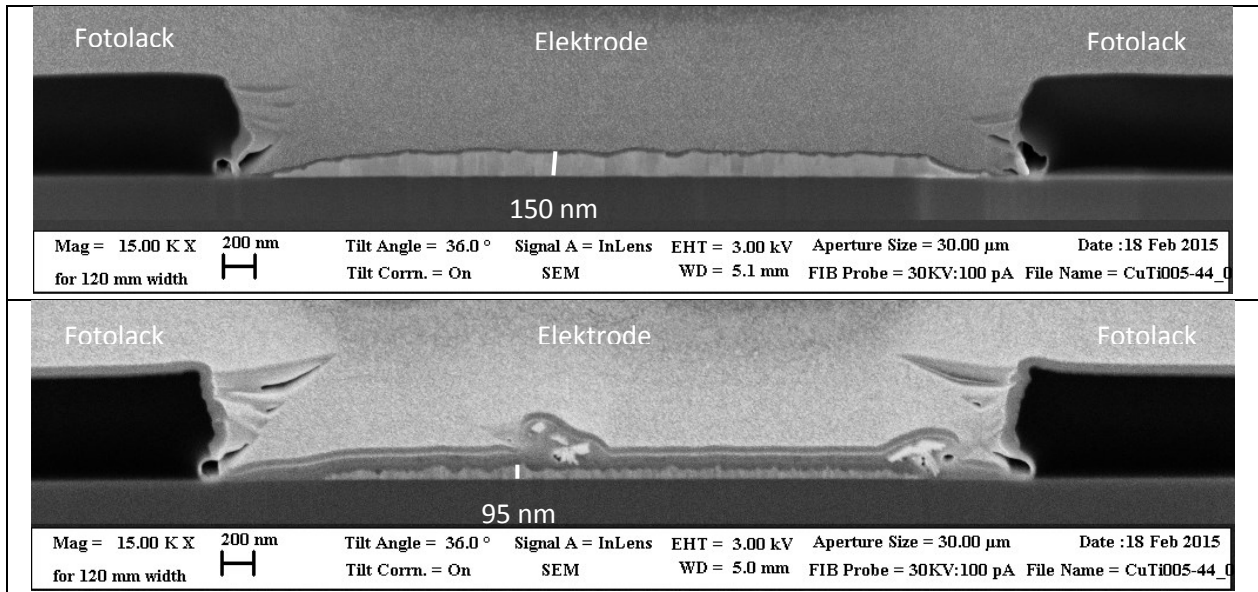


Abbildung 34: REM-Aufnahmen von Elektroden Querschnitten auf a) Wolfram b) Molybdän beschichteten Proben nach dem Ätzen mit W10. Die Querschnitte wurden durch einen FIB-Schnitt erzeugt.

Nach der Entfernung des Fotolacks kommt es zur Bildung von Kanteneffekten aufgrund des Überätzens (siehe Abbildung 35). Dabei lösen sich vereinzelt Wolframpartikel von der Elektrode ab und lagern sich auf dem Substrat ab. Ebenfalls ist die Ausgangsbreite der Elektrode durch Artefakte zu erkennen.

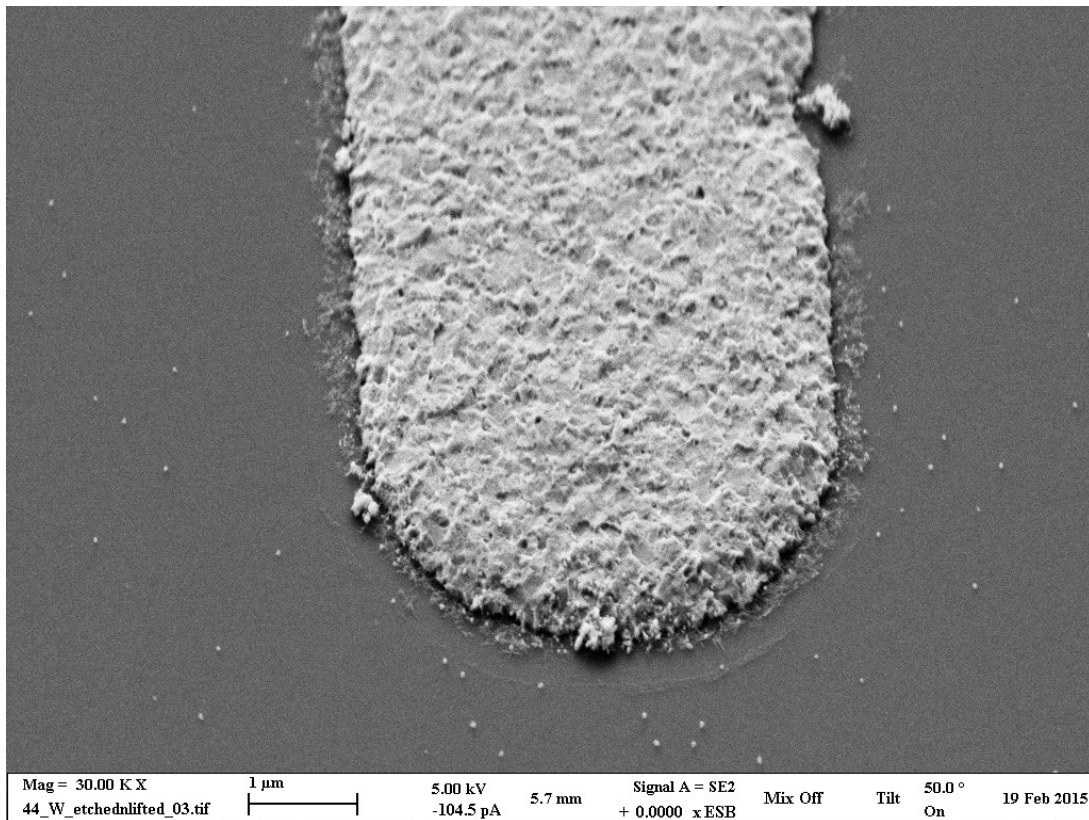


Abbildung 35: REM-Aufnahme einer Wolfram-Elektrode nach dem Lift-Off.

Werden Proben mit W10 für 160 s (W) bzw. 220 s (Mo) geätzt um ca. 50 nm des jeweiligen Metalls zu entfernen, kommt es zu einer deutlich glatteren Kantenstruktur (siehe Abbildung 36). Entsprechend ist für die Erzeugung von Kanten mit geringer Fehlerbelastung der Einsatz einer hochverdünnten Ätzmischung für kurze Ätzzeiten geeignet.

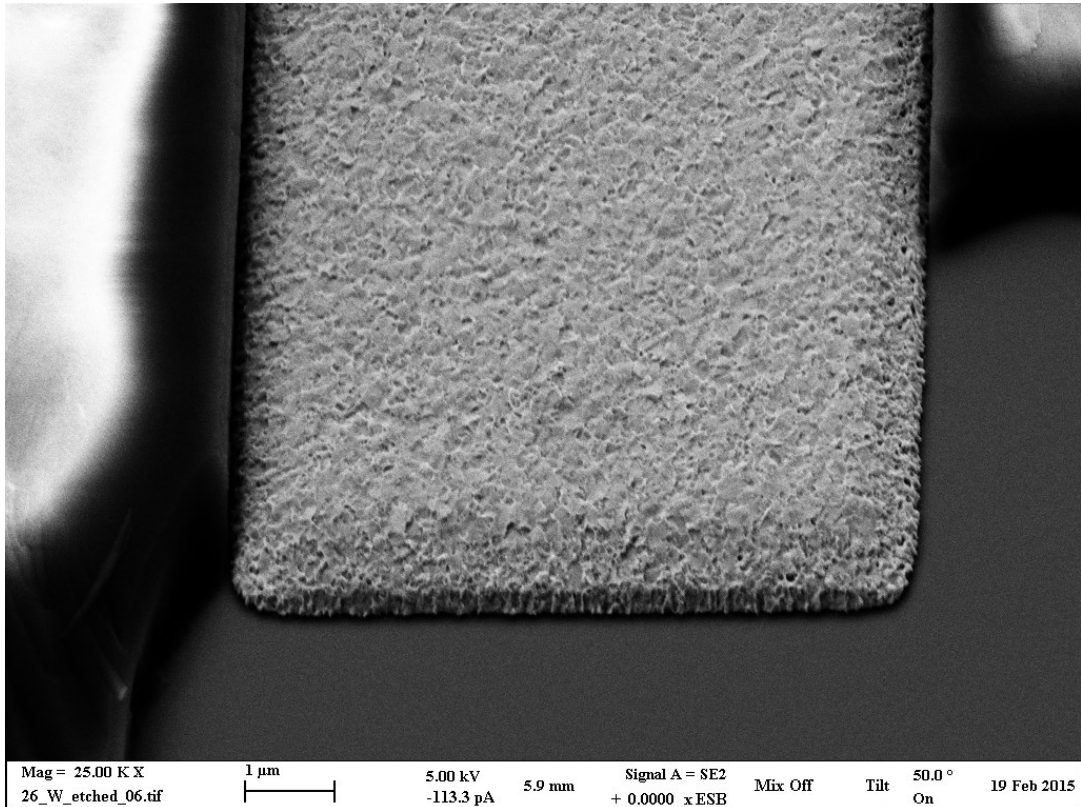


Abbildung 36: REM-Aufnahme einer Wolfram-Elektrode nach kurzer Ätzzeit. Der Lift-Off wurde nicht durchgeführt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ätzmittel auf Wasserstoffperoxid- und Ammoniakbasis in verschiedenen Konzentrationen zum Ätzen von Metallschichten, bestehend aus W und/oder Mo, eingesetzt. Hierbei konnten aus der Literatur bekannte Theorie zum Ätzmechanismus an diesen Schichten bestätigt, sowie weitere Daten generiert werden, die auf zusätzliche chemische Reaktionen während des Ätzens schließen lassen.

So wurde gezeigt, dass durch das Ätzen mit Wasserstoffperoxid nachweislich Spezies an der Probenoberfläche gebildet werden, welche dort eine Passivierungsschicht bilden und erst durch die Zugabe von Ammoniak in einen löslichen Zustand übergehen. Durch die Bildung der Passivierungsschicht kommt es zu einer einheitlichen Ätzung der Oberfläche, während die Zugabe von Ammoniak ein Ätzen an den Korngrenzen begünstigt. Eine Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Konzentration führt dabei zu einer Beschleunigung der Reaktion. Ebenfalls konnte der Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius bewiesen werden und die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden. Auch wurde gezeigt, dass die Zugabe von Ammoniak in geringen Konzentrationen die Reaktion stärker beschleunigt als die Zugabe von hohen Konzentrationen an Ammoniak. Im direkten Vergleich zwischen Molybdän- und Wolframschichten wurde festgestellt, dass Molybdän schneller geätzt wird als Wolfram.

Anhand dieser Zusammenhänge ist für die Problemstellung des Lift-Off Prozesses folgendes zu empfehlen: Um 20 – 50 nm einer Metallschicht auf Fotolack zu ätzen ohne dabei die Rauheit der restlichen Metallschicht zu erhöhen, wird die Verwendung einer 10% (w/w) Wasserstoffperoxid-Lösung empfohlen. Diese besitzt geringe Ätzraten um den Reaktionsmechanismus besser kontrollieren zu können und somit gezielt dünne Schichten zu ätzen. Zusätzlich ist diese auch nach mehrmaligem Ätzen wiederverwendbar ohne einen Einfluss auf die Ätzrate zu haben.

Um eine 350 nm Metallschicht mit Ausnahme von geschützten Bereichen zu ätzen, wird eine 21,3% (w/w) Wasserstoffperoxid-Lösung mit einem Ammoniakzusatz unter 1% (w/w) empfohlen. Aufgrund des geringen Ammoniakzusatzes kommt es zu einem stark beschleunigten Ätzprozess. Diese Ätzlösung kann jedoch nur für Wolframschichten empfohlen werden, da sich die Ätzrate nach mehrmaligem Ätzen von Molybdänschichten verringert.

Unabhängig von der Anwendung wäre ein Mehrschichtsystem aus Wolfram und Molybdän eher ungeeignet für die hier untersuchten Ätzmittel, weil die Ätzraten auf den jeweiligen Schichten zu unterschiedlich sind.

Für weitere Untersuchungen sollten weitere anwendungsbezogene Parameter untersucht werden, sowohl zur Optimierung des Ätzprozesses für die hier dargestellte Anwendung als auch für das bessere Verständnis des Reaktionsmechanismus. So ist z.B. die Abhängigkeit des Ätzverhaltens von der Art und Geschwindigkeit des Rührens während des Ätzprozesses zu untersuchen. Ein Vorschlag hierfür wäre der Vergleich zwischen Proben die von Hand in der Ätzlösung gerührt und Proben, die mit einem Magnetrührer gerührt wurden im Verhältnis zu Wafern über dem die Ätzlösung gerinnt wurde. Weiterhin sollte der hier verwendete Lift-Off Prozess zum Entfernen des Fotolackes verbessert werden.

Es ist zu überprüfen ob das verwendete Ultraschallbad die Oberfläche der Probe beschädigt und dabei einzelne Körner herauslöst. Ebenfalls sollte die Ätzrate der Ätzlösung auf den Fotolack bestimmt werden und das Ätzverhalten von alternativen Fotolacken für dieses Ätzmittel untersucht werden. Mit Hilfe der Optimierung von verschiedenen Ätzparametern ist es möglich eine Ätzlösung zu finden, welche ähnliche Ätzraten für Molybdän und Wolfram aufweist. Daraus folgend können Mehrschichtsysteme untersucht werden. Eine Möglichkeit besteht darin Wasserstoffperoxid mit alternativen Zusatzstoffen wie Kaliumhydroxid, Natronlauge und anderen Basen zu untersuchen. Neben der Untersuchung von Ätzmitteln auf Wasserstoffperoxid-Basis sind auch alternative Ätzmittel wie z.B. Hexacyanoferrat-(III) zu untersuchen.

Zusätzlich sollten Untersuchungen der Rauheit der geätzten Elektroden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: atomic force microscopy) durchgeführt werden. Als letztes müssen geeignete IDT-Strukturen zur Erzeugung von Oberflächenwellen mit Frequenzen von einigen μm und die Lebensdauer dieser IDT bei hohen Temperaturen ($600^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$) überprüft werden.

6 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. Acker für die interessante und anspruchsvolle Themenstellung, die stetige Unterstützung bei theoretischen Problemen und für die vielen anregenden Diskussionen und Gespräche und das dabei vermittelte Wissen.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. M. Spindler und die gesamte Abteilung 31 des IFW Dresden für die hervorragende Betreuung und Unterstützung bei Problemen im praktischen und theoretischen Bereich bedanken. Sowie der Bereitschaft mir bei diversen Fragestellungen zu helfen.

Literaturverzeichnis

- [1] L.M. Reindl: Unwired SAW sensor systems. In: Proceedings of Laser and Fiber Optical Networks Modeling 2005, Bd. 2005, 189-198
- [2] G. Scholl/ C. Korden/ E. Riha/ C. Ruppel/ U. Wolff/ L. Reindl/ R. Weigel: SAW-Based radio sensor systems for short-range applications. In: Microwave Magazine 2003, Nr. 4, 68-76
- [3] C. Strobl: Mikro- und Nanofluidik auf piezoelektrischen Substraten. Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München 2005
- [4] J. Rössler/ H. Harders/ M. Bäker : Mechanisches Verhalten der Werkstoffen 2006, Teubner Verlag, 383-407
- [5] Universität Heidelberg/ A. Hunklinger: "Interdigitalwandler", unter: http://www.kip.uni-heidelberg.de/AG_Hunklinger/Forschung/Sensorik/pictures/interdigital.png (abgerufen am 26.11.2104)
- [6] I. Shrena/ D. Eisele/ E. Mayer/ L. Reindl/ J. Bardong/ M. Schmit: SAWProperties of Langasite at high temperatures: Measurement and Analysis. In: 3rd International Conference on Signals, Circuits and Systems (SCS 2009) 2009, 532-35
- [7] T.A. Shankoff/ E.A. Chandross: High-Resolution Tungsten Patterning Using Buffered, Mildly Basic Etching Solutions. in: Journal of the Electrochemical Society 1975, Vol. 122, 294-298
- [8] M.R. Oliver: Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials, Springer Verlag, 420-423
- [9] M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. In: National Association of Corrosion Engineers 1974
- [10] S. Zimmermann/ R. Ecke/ M. Rennau/ S.E. Schulz/ M. Hecker/ A. Voss/ H.-J. Engelmann/ J. Acker/ N. Mattern/ E. Zschech/ T. Gessner: Characterisation of a PECVD WN_x barrier layer against copper diffusion
- [11] P.C. Muerau: Dissolution of Tungsten by Hydrogen Peroxide. in: Analytical Chemistry 1961, Vol. 33, 1125-1126
- [12] E. Lassner/ W.-D. Schubert: Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds. 1999, 54-55
- [13] Reinhard...
- [14] A. Zambova/ L. Zambov/ K. Stantchev: Mechanism and Kinetics of Molybdenum Films Etching in Peroxide-Ammonia Solution. In: Journal of the Electrochemical Society 1992, Vol. 139, No. 9, 2470-2477
- [15] H. Remy: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Band II, 1961, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig
- [16] H. Kempel/ M. Saradshow: Löslichkeit und stabile Kristallhydrate im System Ammoniumparawolframat-Wasser. In: Kristall und Technik, Vol. 2, Band 3, 437-445
- [17] A. Warren/ A. Nylund/ I. Olefjord: Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres. In: International journal of refractory metals & hard materials 1996, Vol. 14, 345-353
- [18] T. Karabacak/ P. Wang/ G.-C. Wang/ T.-M. Lu: Growth of single crystal tungsten Nanorods by oblique angle sputter deposition. In: MRS Proceedings 2003, Vol. 788
- [19] K.R. Williams/ K. Gupta/ M. Wasilik: Etch rates for micromachining processing-Part II. In: Journal of Microelectromechanical systems 2003, Vol. 12, Issue 6, 761-778

- [20] M. Ardestani/ H. Arabi/ H. Razavizadeh/ H.R. Rezaie/ B. Jankovic/ S. Mentus: An Investigation about the activation energies of the reduction transitions of fine dispersed $\text{CuWO}_4\text{-x}/\text{WO}_3\text{-x}$ oxide powders. In: Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 2010, Vol. 28, 383-387
- [21] A.F. Holleman: Lehrbuch der anorganischen Chemie. In: Walter de Gruyter Verlag 1995, 102. Auflage, 534-537
- [22] S.S. Perry/ H. C. Galloway/ P. Cao/ E.J.R. Mitchell/ D.C. Koeck/ C.L. Smith/ M.S. Lim: The influence of chemical treatments on tungsten films found in integrated circuits. In: Applied surface science 2001, Vol. 7068, 1-8
- [23] G. Gottstein: Physikalische Grundlagen der Materialkunde. In: Springer Verlag 1998

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Unterschrift