

Neuartige poröse Strukturen für MEMS: Erzeugung per Pulveragglomeration mittels ALD

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

an der
Technischen Fakultät
der
Christian-Albrechts-Universität Kiel

vorgelegt von
Tim Hinrich Reimer

Kiel, 2018



Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Wagner
Zweitgutachter: Prof. Dr. Rainer Adelong

Datum der Disputation: Mittwoch, 02.05.2018

Abstract

In this work, different novel 3D microstructures were created, evaluated and characterized for applications in MEMS. Special focus was given to three-dimensional porous bodies, created from powders which were filled into cavities in Si-substrates, and subsequently agglomerated into rigid structures by coverage with an ALD layer. The ALD method is capable of depositing highly conformal layers with precise thickness control and excellent step coverage. Its ability to cover extreme aspect ratios allows the ALD to penetrate the porous packings of loose particles, engulfing them within a mechanically and chemically stable anorganic thin film and bonding them into a rigid structure. All these processes can be performed using substrates of 200 mm diameter. Basic aspects of this method were investigated using Al_2O_3 particles, and compatibility with standard processes of microsystem manufacture was evaluated. SiO_2 -particles for commercial high performance liquid chromatography applications were employed to create a functional demonstrator for a lab-on-a-chip microchromatography tool, operating with a porous column of bonded particles, and problems that need to be resolved in future iterations could be identified. NdFeB-particles were bonded by ALD to form hard magnetic structures of high energy density ($B_R = 660 \text{ mT}$, $\mu_0 H_C = 890 \text{ mT}$), which, unlike previously reported similar polymer-bonded structures, are resistant to high temperature as well as solvents, and which are compatible with follow-up processes of microfabrication. These integrated permanent magnets are, for example, useful for energy harvesters or MEMS actuators. In a similar fashion, soft magnetic materials were used to create soft magnetic structures, and ALD- Fe_2O_3 was employed in an attempt to increase the inductivity of these structures further. ALD was also used to create Al-substituted ZnO-layers, which were to be deposited in structures of high aspect ratio as a conductive plating base for electrochemical deposition of through-silicon via contacts. Ultimately, a single-step gas-phase synthesis of ZnO was also evaluated, independent of ALD powder agglomeration, in an attempt to create porous structures without intermediate steps. The obtained structures showed high crystalline and optical quality, exhibited whispering gallery modes as well as strong photocatalytic activity, and are therefore highly interesting from a scientific point of view.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene neuartige Strukturen für Anwendungen in MEMS erzeugt und charakterisiert, insbesondere poröse Strukturen aus Pulvern, die in Kavitäten in Silizium-Substraten eingefüllt und nachträglich verfestigt wurden. Die Methode der Wahl zur Verfestigung dieser Strukturen ist die Atomlagenabscheidung (ALD), die durch ihre Fähigkeit zur konformalen Beschichtung von Strukturen mit extremen Aspektverhältnissen in der Lage ist, die porösen Packungen aus losen Partikeln zu durchdringen und die Partikel mit einem mechanisch und chemisch stabilen Dünnschicht zu umschließen und somit zu einem festen Block zusammenzufügen. Diese Prozesse sind grundsätzlich alle auf 200-mm-Wafern durchführbar. Es wurden grundsätzliche Aspekte dieses Verfahrens anhand von Aluminiumoxid-Partikeln untersucht und die Integrierbarkeit und Kompatibilität mit Standardprozessen der Mikrosystemtechnik evaluiert. Mit Silica-Partikeln für die Hochleistungs-Chromatographie wurde eine Chromatographiesäule aus ALD-verfestigtem Pulver erzeugt und ein Demonstrator für ein miniaturisiertes Lab-on-a-Chip-Chromatographiesystem hergestellt, anhand dessen die grundlegende Machbarkeit eines solchen Gerätes gezeigt und eine Reihe von Problemfeldern für die zukünftige Entwicklung und Anwendungsreife aufgedeckt werden konnten. Mit NdFeB-Partikeln konnten hartmagnetische Strukturen mit hohem Energieprodukt ($B_R = 660 \text{ mT}$ sowie $\mu_0 H_C = 890 \text{ mT}$) erzeugt werden, die temperatur- und lösungsmittelbeständig und somit mit nachfolgenden Standardprozessen der MEMS-Herstellung kompatibel sind. Diese integrierten Permanentmagneten eignen sich z.B. für Energy-Harvester oder als Bestandteil von MEMS-Aktuatoren. Mit verschiedenen weichmagnetischen Partikeln auf Eisen-Basis konnten weichmagnetische Strukturen erzeugt werden, die neben ALD- Al_2O_3 auch mit ALD- Fe_2O_3 verfestigt wurden; es wurden hier Charakterisierungen vorgenommen und Ideen für weitere Untersuchungen erarbeitet, um eine Anwendungsreife herbeizuführen. Zudem wurde die ALD genutzt, um eine auf Al-substituierten ZnO-Schichten basierende, leitfähige Startschicht für elektrochemische Abscheidungen in Strukturen mit hohem Aspektverhältnis zu entwickeln, die charakterisiert und deren Eignung für Anwendungen bewertet werden konnte. Außerdem wurde auch eine Gasphasen-Synthese von Zinkoxid zur direkten Erzeugung von porösen Strukturen ohne Zwischenschritte evaluiert; die damit gewonnenen Strukturen bestehen durch eine hohe kristalline und optische Qualität, durch das Vorhandensein von Whispering-Gallery-Modes in den hexagonalen Kristallen sowie durch hohe photokatalytische Aktivität, und sind dadurch wissenschaftlich äußerst interessant.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Bernhard Wagner, Prof. Dr. Wolfgang Bencke und Prof. Dr. Rainer Adeling für die interessante Themenstellung, Förderung und Gelegenheit zur Durchführung dieser Arbeit, sowie die Unterstützung bei der Durchführung, sowie Dr. Thomas Lisec für den beständigen Einsatz für das Thema, das ohne seine Vorarbeit und sein Engagement nicht entstanden wäre.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Steffen Chemnitz. Sein direkter alltäglicher Rat am Standort Kiel hat mir unschätzbare Hilfe geleistet. Unvergesslich bleiben auch die gemeinsamen Segeltörns mit der Iuventa.

Dr. habil. Yogendra Kumar Mishra, Dr. Fabian Lofink und Dr. habil. Oleg Lupan danke ich für ihre Mithilfe und Rat bei den Veröffentlichungen, die ohne ihre Erfahrung sicher weit schwieriger und langwieriger gewesen wären, sowie Dr. Gundula Piechotta und Lars Blohm für die Kooperation im MiChroChip-Projekt und Dr. Claas Thede für Unterstützung am VSM.

Den Arbeitsgruppenmitgliedern Thomas von Wantoch, Simon Fichtner und Dr. Nando Budhiman möchte ich für ihre Kollegialität, Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre danken. Auch meinem Bachelor-Studenten Helge Anderson und unserem IT-Fachmann Peter Sommer danke ich für ihre Mithilfe, sowohl in fachlichen Belangen als auch beim Verzehr von Kuchenstücken. Weiterhin danke ich auch sämtlichen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus anderen Arbeitsgruppen der Technischen Fakultät für Hilfsbereitschaft, Austausch und Unterstützung, insbesondere Ingo Paulowicz, Mathias Hoppe, Sandra Hansen, Dr. Iris Hölken, Dr. André Piorra, Daria Smazna, Till Jurgeleit, Volker Röbisch, Patrick Hayes, Jorit Gröttrup, Dr. Victor Kaidas, Fabian Schütt, Dr. Dawit Gedamu, Dr. Arnim Schuchardt, Dr. Xin Jin, Dr. Viktor Hrkac, Dr. Sören Kaps, Jörg Bahr, Christoph Ochmann, Leonard Siebert, Thomas Metzing und Stefan Freitag.

Margit Marter, Melanie Bork, Daniel Johannsen und Beate Minten möchte ich für ihre verlässliche Mithilfe bei sämtlichen verwalterischen und bürokratischen Tätigkeiten danken. Den Mitarbeitern der Werkstatt der TF möchte ich für ihre stets präzise Arbeit und ihre Mithilfe bei der Realisierung neuer Versuchsaufbauten danken, die ohne ein so kompetentes Team vor Ort sehr schwer gewesen wäre.

Dr. Antonio Malavé und Nicole Schneidewind danke ich für die zuverlässige Pflege der technischen Infrastruktur des Reinraumes.

Zudem danke ich natürlich meiner Freundin Alexandra Wallner, meinen Freunden und meiner Familie, die mich auf meinem Lebensweg bis hierher begleitet und unterstützt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit *Neuartige poröse Strukturen für MEMS: Erzeugung per Pulveragglomeration mittels ALD* selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe und dass alle Stellen und Materialien, die identisch oder sinngemäß aus vorangegangenen Veröffentlichungen entnommen wurden, als solche gekennzeichnet sind. Die Arbeit lag bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vor und entstand unter Berücksichtigung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Tim Reimer

Eigene Publikationen und Patentanmeldungen

Im Laufe dieser Arbeit entstanden die im Folgenden aufgelisteten Veröffentlichungen bzw. Patente:

Tim Reimer, Ingo Paulowicz, Robert Röder, Sören Kaps, Oleg Lupan, Steffen Chemnitz, Wolfgang Benecke, Carsten Ronning, Rainer Adelung, and Yogendra K. Mishra:

Single Step Integration of ZnO Nano- and Microneedles in Si Trenches by Novel Flame Transport Approach: Whispering Gallery Modes and Photocatalytic Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2014**, 6(10), pp. 7806 - 7815

O. Lupan, L. Ghimpu, **T. Reimer**, M. Hoppe, I. Paulowicz, D. Gedamu, Y. K. Mishra, D. Hammerich, S. Chemnitz, V. Cretu, I. Tiginyanu, and R. Adelung:

Magnetron Sputtering and Characterization of Doped Zinc Oxide Nanofibrous Films and Their Applications. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **2014**, 9, pp. 257 - 264

Yogendra Kumar Mishra, Gaurav Modi, Vasiliu Cretu, Vasile Postica, Oleg Lupan, **Tim Reimer**, Ingo Paulowicz, Viktor Hrkac, Wolfgang Benecke, Lorenz Kienle and Rainer Adelung:

Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2015**, 7(26), pp. 14303 - 14316

Simon Fichtner, **Tim Reimer**, Steffen Chemnitz, Fabian Lofink, and Bernhard Wagner:

Stress controlled pulsed direct current co-sputtered $Al_{1-x}Sc_xN$ as piezoelectric phase for micro-mechanical sensor applications. *APL Materials* **3**, 116102 (**2015**); <https://doi.org/10.1063/1.4934756>

V. Postica, **T. Reimer**, E. Lazari, N. Ababii, S. Shishiyanu, S. Railean, V. Kaidas, S. Kaps, O. Lupan, W. Benecke, R. Adelung:

Sensing Properties of Ultra-Thin TiO_2 Nanostructured Films Based Sensors. *3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. **2016**, IFMBE Proceedings, Vol. 55, pp. 149 - 152 Springer, Singapore

L. Ghimpu, **T. Reimer**, D. Smazna, M. Hoppe, W. Benecke, A. Cojocaru, O. Lupan, R. Adelung, I. Tiginyanu:

Photocatalytic Applications of Doped Zinc Oxide Nanofibrous Films Grown by Magnetron Sputtering. *3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. **2016**, IFMBE Proceedings, Vol. 55, pp. 353 - 356 Springer, Singapore

Tim Reimer, Fabian Lofink, Thomas Lisec, Claas Thede, Steffen Chemnitz and Bernhard Wagner:

Temperature-stable NdFeB micromagnets with high-energy density compatible with CMOS back end of line technology. *MRS Advances*, **2016**, 1(3), pp. 209 - 213

Thomas Lisec, **Tim Reimer**, Mato Knez, Steffen Chemnitz, Arne Veit Schulz-Walsemann and Amit Kulkarni:

A Novel Fabrication Technique for MEMS Based on Agglomeration of Powder by ALD. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **2017**, DOI: 10.1109/JMEMS.2017.2708814

Fabian Lofink, Victor Tolstrup, Thomas Lisec, **Tim Reimer**, André Piorra, Dirk Meyners, Eckhard Quandt and Bernhard Wagner:

Magnetically Driven Energy-Harvester With Monolithically Integrated High-Energy-Density Magnets. *Transducers 2017*, Kaohsiung, TAIWAN, June 18-22, **2017**

Steffen Chemnitz, **Tim Reimer** und Thomas Lisec: Herstellung neuartiger Mikrostrukturen für MEMS-Anwendungen durch Pulververfestigung mittels ALD. *MikroSystemTechnik Kongress 2017*, 23. - 25. Oktober 2017, München.

Roana de Oliveira Hansen, Mária Mátéfi-Tempfli, Romans Safonovs, Jost Adam, Steffen Chemnitz, **Tim Reimer**, Bernhard Wagner, Wolfgang Benecke, Stefan Mátéfi-Tempfli:

Magnetic films for electromagnetic actuation in MEMS switches. Published online; *Microsyst Technol*, (**2017**); <https://doi.org/10.1007/s00542-017-3595-2>

Thomas Lisec, **Tim Reimer** und Hans-Joachim Quenzer:

Verfahren zum Herstellen einer Vorrichtung mit einer dreidimensionalen magnetischen Struktur. Patent, DE102014226138 A1, **2016**

Abkürzungen

| | |
|--------|---|
| ALD | Atomic Layer Deposition |
| AZO | Aluminium-Zink-Oxid |
| CVD | Chemical Vapor Deposition |
| DEZ | Diethylzink |
| DRAM | Dynamic Random Access Memory |
| DRIE | Deep reactive Ion etching |
| EDX | Energiedispersive Röntgenanalyse |
| FTS | Flammentransportsynthese |
| HPLC | High-performance Liquid Chromatography |
| IC | Integrated Circuit, integrierter Schaltkreis |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MEMS | Mechanisch-elektrisches Mikrosystem |
| MOSFET | Metal Oxide Silicon Field Effect Transistor |
| PE-ALD | Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition |
| PVB | Polyvinylbutyral |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| SIBDEA | Bis-(diethylamino-)silan |
| TMA | Trimethylaluminium |
| VSM | Vibrating sample Magnetometer |
| WGM | Whispering Gallery Modes |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Stand der Technik | 2 |
| 1.2 | Zielsetzung | 6 |
| 2 | Standardmethoden | 9 |
| 2.1 | Charakterisierungsmethoden | 9 |
| 2.1.1 | SEM/EDX | 9 |
| 2.1.2 | Ellipsometrie | 10 |
| 2.1.3 | Vibrating Sample Magnetometer | 11 |
| 2.1.4 | Chromatographie | 13 |
| 2.1.5 | Vierpunktmessung | 14 |
| 2.1.6 | Profilometrie | 14 |
| 2.2 | Syntheseverfahren | 15 |
| 2.2.1 | Atomic Layer Deposition | 15 |
| | Plasma-Enhanced ALD | 17 |
| | Aufbau und Beschreibung des Reaktors | 19 |
| 2.2.2 | Flammentransportsynthese | 21 |
| 2.2.3 | Galvanische Beschichtung | 21 |
| 3 | Experimentelle Methoden | 23 |
| 3.1 | Übliche präparative und analytische Methoden | 23 |
| 3.2 | Aluminiumoxid-ALD | 25 |
| 3.2.1 | Diffusionsoptimierter Prozess | 25 |
| 3.3 | Eisenoxid-ALD | 26 |
| 3.3.1 | Diffusionsoptimierter Prozess | 26 |
| 3.4 | Zinkoxid-ALD | 27 |
| 3.4.1 | Diffusionsoptimierter Prozess | 28 |
| 3.4.2 | Aluminium-dotiertes Zinkoxid | 28 |
| 3.5 | Siliziumdioxid-ALD | 28 |
| 3.5.1 | Diffusionsoptimierter Prozess | 29 |
| 3.6 | Flammentransportsynthese von ZnO | 29 |
| 4 | Ergebnisse | 31 |
| 4.1 | Charakterisierung der ALD-Prozesse | 31 |
| 4.1.1 | Aluminiumoxid | 31 |
| | Diffusionsoptimierter Prozess und Pulveragglomeration | 33 |
| 4.1.2 | Siliziumdioxid | 35 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.1.3 | Eisenoxid | 36 |
| 4.1.4 | Zinkoxid | 38 |
| 4.1.5 | Zusammenfassung und Diskussion | 40 |
| 4.2 | ZnO-Strukturen per Flammentransportsynthese | 42 |
| 4.2.1 | Einleitung | 42 |
| 4.2.2 | Experimentelle Methoden | 43 |
| 4.2.3 | Morphologie und Wachstum | 44 |
| 4.2.4 | Optische und strukturelle Eigenschaften | 45 |
| 4.2.5 | Photokatalytische Eigenschaften | 48 |
| 4.2.6 | Zusammenfassung und Diskussion | 50 |
| 4.3 | ALD-Pulveragglomeration | 51 |
| 4.3.1 | Einleitung | 51 |
| 4.3.2 | Erzeugung poröser Strukturen | 52 |
| | Mäander für Flüssigchromatographie-Anwendungen | 53 |
| | Quadratische Kavitäten für Magnetanwendungen | 53 |
| | Ringstrukturen für weichmagnetische Materialien | 54 |
| | Gräben als einfache Modellstrukturen | 54 |
| 4.3.3 | Ergebnisse | 55 |
| | Erscheinung der porösen dreidimensionalen Strukturen | 55 |
| | Reproduzierbarkeit | 56 |
| | Integrationsaspekte | 57 |
| 4.3.4 | Diskussion | 59 |
| 4.4 | Mikro-HPLC-Säule | 62 |
| 4.4.1 | Einleitung | 62 |
| 4.4.2 | Fluidische Charakterisierung | 65 |
| 4.4.3 | Test der Säulen mit Modellanalyten | 66 |
| 4.4.4 | Diskussion | 69 |
| 4.5 | ALD-gebundene Hartmagnete für MEMS | 70 |
| 4.5.1 | Experimentalteil | 70 |
| 4.5.2 | Ergebnisse | 71 |
| 4.5.3 | Anwendung in einem Energy-Harvester mit hoher Energiedichte | 76 |
| 4.5.4 | Aufbau des Harvesters | 76 |
| 4.5.5 | Charakterisierung und Diskussion | 77 |
| 4.5.6 | Zusammenfassung und Diskussion | 79 |
| 4.6 | Neuartige Fe ₂ O ₃ -gebundene Weichmagnete als Induktivitäten | 80 |
| 4.6.1 | Experimentalteil | 80 |
| 4.6.2 | Ergebnisse | 81 |
| 4.6.3 | Diskussion | 82 |
| 4.7 | Leitfähige AZO-Schichten | 84 |
| 4.7.1 | Experimentalteil | 85 |
| 4.7.2 | Ergebnisse | 86 |
| 4.7.3 | Diskussion | 92 |
| 5 | Zusammenfassung und Diskussion der Arbeit | 93 |

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der Informationstechnologie hat die Welt in den letzten Jahrzehnten einem grundlegenden Wandel unterworfen, in einem Maße, das die Bezeichnung unserer Ära als “digitales Zeitalter“ oder “Informationszeitalter“ nach sich zog. Die Verbreitung der Informationstechnologie wurde erst durch die Entwicklung und folgende Massenproduktion miniaturisierter elektronischer Komponenten ermöglicht, deren Entwicklung mit der Erfindung des Transistors begann, deren Fortentwicklung seitdem ungebrochen im Fokus der Forschung steht und zu deren Fertigung die Entwicklung zahlreicher innovativer Herstellungsverfahren auf Mikro- und später Nanometerebene notwendig war und ist. Dazu gehören u.a. das Czochralski-Verfahren zum Ziehen der Silizium-Einkristalle als Ausgangsmaterial, das chemisch-mechanische Polieren zur Vorbereitung der Silizium-Substrate für Folgeprozesse, sowie zahlreiche Techniken der Dünnschichtabscheidung und Strukturierung, wie Sputtern, physische und chemische Gasphasenabscheidung, elektrochemische Abscheidungen, Ätzverfahren für viele gängigen Materialien, sowie verschiedene Lithographiemethoden zur Erzeugung der gewünschten Strukturen.

Basismaterial nahezu sämtlicher kommerzieller Mikroelektronik ist dotiertes Silizium, für das umfassende Bearbeitungstechniken entwickelt wurden. Einhergehend mit der Verfügbarkeit dieser Fertigungstechniken wurden nach und nach weitere Mikrosysteme auf Siliziumbasis entwickelt, deren Zweck nicht die digitale Informationsverarbeitung ist, sondern z.B. das Sammeln von Informationen (Sensoren), Ausführung mechanischer Bewegungen oder anderer Aktivitäten (Aktuatoren) und weitere Aufgaben, z.B. im Bereich mikrofluidischer Systeme. Diese Mikro-elektromechanischen Systeme (MEMS) und ihre Fertigung stehen ebenfalls seit Jahren im Fokus der Forschung, da sie die Kapazitäten der Mikrotechnologie sinnvoll ergänzen; so werden z.B. Accelerometer und Drucksensoren heute in einer breiten Produktpalette verwendet, Tintenstrahldrucker mit ihren MEMS-Druckköpfen sind weit verbreitet, und Mikrospiegel-Arrays werden in zahlreichen Multimedia-Geräten eingesetzt. Auch auf dem Feld der Mikrofluidik und Bio-MEMS werden stetig Fortschritte erzielt. Inzwischen finden sich sowohl Prozessoren als auch Sensoren auf Si-Basis in jedem Mobiltelefon und haben somit ihren Weg bis in die Hosentaschen der breiten Bevölkerung gefunden. Mitentscheidend für den wirtschaftlichen Siegeszug dieser Technologien waren die Fertigungstechniken, die über Batch-Herstellung zahlreicher Geräte auf nur einem Wafer eine Parallelisierung der Serienfertigung ermöglichten und somit erhebliche Kostenvorteile hervorbrachten.

In den Anfangsjahren beruhte die Fertigung von MEMS weitgehend auf adaptierten Methoden aus der IC-Fertigung, z.B. UV-Lithographie in Verbindung mit Ätzverfahren auf einkris-

tallinem Si. Mit einer Expansion der Anwendungen in den 1990ern ging auch eine Expansion der Fertigungsmethoden einher, die heute auch Methoden wie u.a. Mikroformung, Laser-, Ionen- und Elektronenstrahlbearbeitung beinhaltet und der MEMS-Forschung half, sich stärker als selbstständiges Feld zu etablieren. Auch viele neuartige Materialien mussten passend zu den Methoden der Mikrosystemfertigung adaptiert werden, um diese neuen Anwendungen zu ermöglichen. So wurden z.B. im Bereich der Bio-MEMS Materialien erschlossen, die im Kontext der Halbleiterfertigung geradezu exotisch anmuten, wie z.B. lebende Zellen. Es entstand in den letzten Jahren desweiteren eine zunehmende Nachfrage nach porösen Materialien in MEMS, die zahlreiche Anwendungen ermöglichen könnten. Nachdem offene Kavitäten über den Bosch-Prozess recht problemlos in beliebiger Form erzeugt werden können, liegt eine Füllung derartiger Kavitäten mit losen Pulvern nahe, die dann über ein geeignetes Verfahren verfestigt werden könnten und so eine poröse Struktur bilden. Eine Methode zur Erzeugung von porösen Strukturen aus beliebigen pulverförmigen Ausgangsmaterialien könnte außerdem geeignet sein, um die Volumeneigenschaften dieser Materialien zur Anwendung zu bringen, die je nach Material in dieser Form in der Mikrosystemfertigung bisher entweder gar nicht oder nur als Dünnschicht zugänglich sind.

1.1 Stand der Technik

Poröses Silizium wurde bereits 1957 in den Bell-Laboratorien bei Untersuchungen zu Bearbeitungsprozessen für Silizium entdeckt, jedoch nicht unmittelbar als solches identifiziert, und erfuhr zunächst wenig Beachtung^[1,2]. Erst später begannen sich Anwendungen für dieses Material abzuzeichnen, was zur Entwicklung gezielter Synthesemethoden führte. Inzwischen sind auch für andere Halbleitermaterialien wie Ge^[3-5], GaP, GaAs und InP,^[6] SiC^[7,8] und ZnSe^[9] geeignete Prozesse zur Erzeugung von Poren gefunden worden. Generell kann poröses Silizium durch Anodisierung in einem geeigneten Elektrolyten erzeugt werden^[1]. Die Reaktion wird durch eine Vielzahl von Parametern, u.a. Elektrolyt-Zusammensetzung, Stromdichte, Temperatur, Durchmischung, Dotierung und Oberflächenbeschaffenheit des Substrats beeinflusst. Während der Reaktion laufen die direkte Ätzung des Substrats und die Oxidation und nachfolgende Ätzung des Oxides gleichzeitig ab; der Elektrolyt muss also grundsätzlich in der Lage sein, auch das Oxid zu lösen. Eine Voraussetzung für das Porenätzen ist das Vorhandensein von Elektronenlöchern, an denen die Reaktionskette beginnt. Daher sind *n*-dotierte Materialien prinzipiell besser geeignet, wenngleich inzwischen auch in einigen *p*-dotierten Materialien Poren erzeugt werden konnten^[1]. Für weitere Details zur Porenätzung in Silizium und anderen Halbleitern sei hier auf die Literatur verwiesen, u.a.^[1]. Als weitere Methode zur nasschemischen Erzeugung von Poren dient MACE, das Metal Assisted Chemical Etching. Bei diesem Verfahren werden Metallfilme (u.a. Au, Ag, Pt, W) oder isolierte Partikel auf eine Siliziumoberfläche abgeschieden, z.B. elektrochemisch oder per Sputtering, und das Silizium danach isotropen, oxidativen (z.B. HF, H₂O₂) Ätzverfahren ausgesetzt. Mit dieser Methode ist ebenfalls eine Vielzahl von Morphologien zugänglich, wobei Variationen von Nanodrähten häufig sind.

Die mit diesen Methoden realisierbaren Poren können den Bereich der Makro-, Meso-, und Mikroporen abdecken, also Dimensionen nach IUPAC-Definition von >50 nm, 2 – 50 nm, und <2 nm, und beachtliche Tiefen von über 100 µm erreichen^[1]. Die Aspektverhältnisse solcher Poren können äußerst hohe Werte annehmen^[6]. Die Eigenschaften solcher porösen Halbleiterstrukturen können sich erheblich von den Eigenschaften des unporösen Materials unterscheiden.

den, insbesondere beim Vorliegen von Nanoporen. Sogar Kerneigenschaften der Halbleiter wie Leitfähigkeit und Bandlücke können sich im porösen Material vom unporösen Material unterscheiden, und insbesondere die hohe innere Oberfläche spielt bei möglichen Anwendungen eine große Rolle^[1,10]. Mögliche diskutierte oder realisierte praktische Anwendungen umfassen z.B. neuartige optische Elemente wie doppelbrechende oder nichtlineare optische Materialien^[11,12], photonische Kristalle^[13], optische Kurzpassfilter^[14,15], Bragg-Spiegel^[16], integrierte Lichtwellenleiter^[17], neuartige anisotrope Materialien^[18] und Anwendungen in Gasflusssensoren^[19,20]. Integrierte Lichtwellenleiter sind z.B. für optische Gassensoren interessant, da diese von einer Begrenzung und Fokussierung des Lichtes auf kleine Querschnitte profitieren. Klassische Lichtwellenleiter sind jedoch unporös, und die zu analysierenden Gase können nicht eindringen. Dieses Problem wird von porösen Lichtwellenleitern geschickt umgangen^[1]. Weiterhin gibt es mögliche Anwendungen im Bereich der MEMS. Poröse Schichten können hier im einfachsten Fall als Opferschichten oder Templat für Nano-Stäbchen dienen, aber auch als Dielektrika, Pufferschichten für Epitaxie-Prozesse oder als thermische Isolation eingesetzt werden^[1]. Insbesondere an der Anwendung als Isolator besteht ein erhebliches Interesse. Außerdem sind die großen inneren Oberflächen, mit einer entsprechenden chemischen Reaktivität, u.a. für miniaturisierte Brennstoffzellen interessant^[21,22]. In einer großskaligen Anwendung werden poröse Schichten als Haftvermittler bei der Produktion von Silizium-auf-Isolator-Wafern genutzt^[23]. Beeindruckend ist auch die Möglichkeit, durch die hohe Oberfläche mikroporösen Siliziums in Verbindung mit kräftigen Oxidationsmitteln einen sehr energiereichen Sprengstoff herzustellen, der die Sprengkraft der Standard-Referenzsubstanz TNT deutlich übersteigt^[10]. In Form z.B. einer Zündkapsel für Airbags könnte eine friedliche Anwendung produktnäher sein, als man es so einer destruktiven Eigenschaft zunächst zutrauen würde^[1]. Im Bereich der chemischen Sensoren kann man sich die Eigenschaft zunutze machen, dass funktionalisierte Porenoberflächen nur auf spezifische Substanzen reagieren und durch die Bindung des Analyten direkt (z.B. optisch) messbare Eigenschaften des Materials verändert werden^[24]. Direkt ersichtlich sind auch Verwendungen der porösen Substrate in der Biotechnologie, wo sie z.B. als gröbenselektive Filter für Proteine oder andere Partikel infrage kommen^[1]. In Biochips gibt es bereits Anwendungen^[14], und Bio-MEMS, in denen die porösen Strukturen als Template für lebende Zellen dienen, wurden ebenfalls untersucht^[25]. Wie oben zum Thema Mikro-Brennstoffzelle bereits angesprochen, ist die hohe innere Oberfläche der porösen Substrate auch für Mikro-Reaktoren von Interesse, jedoch noch nicht anwendungsreif; es wurden jedoch schon Arbeiten in diese Richtung unternommen^[26].

Trotz der vielfältigen möglichen Anwendungen ist diese Methode zur Porenerzeugung auch mit einigen Nachteilen und Limitationen behaftet. So stehen als Substratmaterialien nur Silizium und einige andere Halbleiter zur Verfügung; die Poren müssen unabhängig von den Anforderungen der Anwendung grundsätzlich aus diesen Materialien hergestellt sein. Der Fertigungsprozess wird von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst und reagiert empfindlich auf kleinste Veränderungen. Zudem sind die Schichten nach ihrer Synthese recht empfindlich und können sowohl durch mechanische Belastungen als auch durch andere nachfolgende Prozessschritte zerstört werden. Insbesondere Ätzschritte können hier problematisch sein, da poröse Schicht und Substrat grundsätzlich aus dem gleichen Material bestehen. Dies muss unter anderem bei der Herstellung von porösen Membranen umgangen werden^[1]. Selbst das Trocknen der Strukturen kann ab einer gewissen Schichtdicke zu mechanischen Belastungen und Rissen führen, die durch die Kapillarkräfte der verdampfenden Flüssigkeit verursacht werden, so dass hier teure und zeitaufwendige Trockenverfahren eingesetzt werden müssen. Wird die Schicht in

nachfolgenden Prozessschritten erneut von Arbeitsfluiden durchdrungen, muss der schonende Trocknungsprozess ggf. jedes mal wiederholt werden. In Summe führt dies zu Schwierigkeiten bei der Integration und Prozessführung.

Weitere Arbeiten befassen sich mit der Möglichkeit, Kavitäten in Silizium zu ätzen und dann mit Pulvern zu befüllen. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit der unabhängigen Materialauswahl; nahezu jedes pulverförmige Material ist prinzipiell nutzbar, solange es bei Standardbedingungen ausreichend stabil ist. Somit könnten abseits reiner Porosität auch die Volumeneigenschaften von nicht-Halbleitern genutzt werden, beispielsweise können die Kavitäten mit hartmagnetischen Materialien gefüllt werden, um so Mikromagneten zu erzeugen. Dieser Ansatz wurde bereits in mehreren Arbeiten verfolgt^[27–30]. Allerdings müssen die lose eingefüllten Pulver in der Kavität fixiert werden; im Falle der zitierten Arbeiten geschah dies durch Vermischung mit gemahlenem Wachs und nachfolgendem Aufschmelzen desselben, sobald die Kavität gefüllt war; durch Versiegelung der Kavitäten mit dem Kunststoff Parylene, oder durch den Einsatz anderer Polymere. Den Ansätzen ist weitgehend gemein, dass danach sämtliche Poren durch das Bindemittel ausgefüllt und/oder verschlossen sind. In Bezug auf weitere Prozessierung und das Eindringen von Prozessflüssigkeiten, die in den Poren unerwünscht sind, kann dies auch einen Vorteil darstellen, jedoch unterbindet dieses Vorgehen all jene Anwendungen, in denen die Porosität der Struktur einen wesentlichen Faktor darstellt und damit von der Anwenderseite erwünscht ist. Darüber hinaus sind Bindemittel auf Polymerbasis, verglichen mit anorganischen Materialien, relativ temperaturempfindlich oder unbeständig gegen Lösemittel oder Säuren, die in nachfolgenden Prozessschritten zum Einsatz kommen könnten. Gegebenenfalls stellen also die Bindemittel, und nicht die verwendeten Partikel, den limitierenden Faktor für Anwendungsbereiche und Weiterverarbeitung dar. Wünschenswert wäre also ein widerstandsfähiges Bindeverfahren.

Eine Kombination frei wählbarer Pulvermaterialien unter Erhaltung der Porosität und Prozesskompatibilität könnte z.B. die Verwendung der Atomlagenabscheidung (ALD) zur Bindung der Partikel untereinander ermöglichen. Die Atomlagenabscheidung ist eine Variante der chemischen Gasphasenabscheidung, die auf selbstlimitierenden, zyklischen Reaktionen an Gasphasen-Feststoff-Grenzflächen beruht und sich, ausgehend von einer Nischenstellung in der Vergangenheit, zu einer Standardmethode der Halbleitertechnik entwickelt hat. Entwickelt wurde die Methode, zunächst unter der Bezeichnung Atomlagenepitaxie, in den 1970er Jahren von Tuomo Suntola in Finnland, sowie etwa zeitgleich unter der Bezeichnung „molecular layering“ in Russland. Suntola et al. führten die ALD jedoch erstmals erfolgreich zur kommerziellen Anwendung, er gilt daher heute weitläufig als Erfinder der ALD. Erste Anwendung und Entwicklungsziel von Suntolas Gruppe war die Herstellung von elektronischen Displays; die ersten mittels ALD produzierten Displays wurden 1983 am Flughafen Helsinki installiert. Die mittels ALD zugängliche Materialbibliothek wurde im Laufe der Jahre beständig erweitert, die Anwendungen sind jedoch bislang überwiegend auf Oxide und Nitride (Isolatoren) beschränkt. Eine Ausweitung auf die Abscheidung von Metallen im gediegenen Zustand wird angestrebt, jedoch sind für Metalle oft noch immer das Sputtern und elektrochemische Abscheidungen das Mittel der Wahl.

Die Besonderheit der ALD liegt in der Fähigkeit, mit dieser Methode eine äußerst präzise Schichtdickenkontrolle bis in den Nanometer-Bereich erreichen zu können, sowie hochgradig konformale, hochqualitative Schichten auf nahezu jeder denkbaren Substratstruktur abschei-

den zu können. Diese Besonderheiten eröffnen der Methode zahlreiche Anwendungen. So werden inzwischen die high- k -Gate-Oxide von Transistoren in der Regel mittels ALD erzeugt, da die klassischen Methoden weder die besten Materialien noch die gewünschten extrem dünnen Schichten liefern können. Weiterhin eignen sich ALD-Schichten u.a. für elektrolumineszierende Displays (die erste Anwendung der Methode in einem kommerziellen Produkt) oder als Katalysatoren für chemische Prozesse. Eine wichtige treibende Kraft in der Weiterentwicklung der Methode war jedoch ihr Potenzial für die weitere Verkleinerung mikroelektronischer Komponenten, z.B. bei den oben erwähnten Gate-Oxiden in MOSFETs, für Kupfer-Diffusionsbarrieren und für hochqualitative Dielektrika in Graben-Kondensatoren für DRAM^[31]. Durch die hohe Konformität der ALD-Schichten, die auch bei Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen meist problemlos erreicht werden kann, wird die ALD neben der Mikroelektronik auch für MEMS interessant. MEMS weisen zwar in der Regel deutlich größere Dimensionen auf als mikroelektronische Baugruppen und sind daher tendenziell weniger als integrierte Schaltkreise auf die präzise Schichtdickenkontrolle angewiesen, jedoch besteht auch hier ggf. die Anforderung, komplexe Strukturen konformal zu bedecken.

Die Möglichkeit der Abscheidung in Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen umfasst auch poröse Strukturen. Sofern nicht die Porenstruktur und -Abmessungen exakt bekannt sind, kann das Aspektverhältnis dieser Strukturen nicht präzise angegeben werden; dies betrifft insbesondere die in dieser Arbeit verwendeten Packungen aus gepressten Partikeln. Die ALD kann jedoch Aspektverhältnisse bis über 1:1000 bewältigen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass auch poröse Strukturen aus komprimierten Partikeln mindestens bis zu einer erheblichen Tiefe durchdrungen werden können. Die Grenzen des maximal möglichen Aspektverhältnisses und der Eindringtiefe in poröse Materialien werden durch die Porengröße, die Reaktortemperatur und die (frei einstellbare) Diffusionszeit t_{Diff} der ALD-Edukte während der Abscheidung bestimmt. Die Edukt-Moleküle bewegen sich im Vakuum der Reaktorkammer mit einer temperaturabhängigen Diffusionskonstante D und einer freien Weglänge, deren Länge ausschlaggebend durch Stöße mit den Wänden des Substrates in den engen Strukturen bestimmt wird. Stöße mit anderen Gasmolekülen im freien Reaktorvolumen über dem Substrat können in erster Näherung vernachlässigt werden, da die wesentlichen Reaktionen hier nicht stattfinden. Die Edukt-Moleküle interagieren mit den Substratoberflächen und können beim Aufprall an einem Ort gebunden werden (sticking), und dort dann entweder wie gewollt im nächsten Reaktionsschritt abreagieren, oder an den Wänden abprallen und ihren Zufallspfad fortsetzen, wenn am Kontaktpunkt keine freie reaktive Position auf der Oberfläche vorhanden ist. Ungewollte Reaktionen der Moleküle an den Substratoberflächen treten in der thermischen ALD in aller Regel (prinzipbedingt und so beabsichtigt) nicht auf, in der ebenfalls gängigen Plasma-unterstützten ALD sind diese jedoch durchaus möglich. So können die in der PE-ALD auftretenden Radikale rekombinieren und somit der Reaktion unerwünscht verloren gehen. Da ein tieferes Eindringen in Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen notwendigerweise eine höhere Zahl an Stößen mit der Wand nach sich zieht, die jeweils mit einer gewissen Rekombinationswahrscheinlichkeit verbunden sind, reduziert sich daher die Zahl der zur Verfügung stehenden Radikale mit steigender Tiefe der Strukturen, bis die Schichtabscheidung durch Eduktmangel im Endeffekt zum Erliegen kommt. In der rein thermischen ALD werden die Moleküle ihren Zufallspfad jedoch fortsetzen, bis sie auf eine freie reaktive Position treffen und dort gebunden werden. Somit könnten prinzipiell Poren nahezu beliebiger Tiefe durchdrungen und beschichtet werden, sofern den Molekülen genügend Zeit zur Diffusion eingeräumt wird. Die mittlere Diffusionslänge ergibt sich aus dem Produkt von Diffusionszeit t_{Diff} und temperaturabhängiger Diffusionskonstante D .

In der Praxis wurden bereits Aspektverhältnisse von ca. 1:1000 demonstriert^[32], die sich stark erhöhende Prozesszeit setzt dem möglichen erreichbaren Aspektverhältnis jedoch Grenzen.

Durch diese Fähigkeit eignet sich die ALD, um Packungen von Partikeln in Kavitäten mit einer schlüssigen anorganischen Dünnschicht zu überziehen, die, analog zu den oben beschriebenen organischen Polymeren, als Bindemittel zwischen den Partikeln dient. Die Partikel werden von der ALD-Schicht zu einem starren, formstabilen Verband vereinigt. Die Kavitäten sind dabei vergleichsweise groß und stellen in Bezug auf ihr Aspektverhältnis nicht den limitierenden Faktor dar. Das ausschlaggebende, effektive Aspektverhältnis der Poren zwischen den Partikeln ist schwer zu bestimmen, da es sowohl von Partikelgröße und -form, der Größenverteilung als auch von der Packungsdichte der Partikel abhängt und sich somit je nach verwendetem Material und Verarbeitungsprozess unterscheiden kann. Bei nicht ausreichender Diffusionszeit des ALD-Prozesses wird eventuell nur eine Teilverfestigung der Partikel erreicht; Bereiche fern der Kavitätenöffnung sind dann unverfestigt, jedoch zunächst unterhalb der darüberliegenden verfestigten Partikel gefangen. Im Gegensatz zu porösem Silizium hat dieser Ansatz den Vorteil, beliebige (pulverförmige) Materialien zur Erzeugung der porösen Matrix nutzen zu können, sowie gleichzeitig auch deren Volumeneigenschaften für Anwendungen zugänglich zu machen, wie es auch der Polymer-Bindemittel-Ansatz tut. Die Oberflächenchemie der Strukturen lässt sich im Rahmen der mittels ALD zugänglichen Verbindungen frei wählen. Dies erlaubt die Nutzung der Porosität der Strukturen, gleichzeitig vermittelt die anorganische ALD-Schicht im Gegensatz zu Polymer-Ansätzen jedoch potenziell auch eine hohe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen, organische Lösungsmittel und je nach Dünnschicht-Material gegen eine Vielzahl von Säuren und Laugen. Diese Eigenschaften sollten eine erheblich gesteigerte Kompatibilität mit Folgeprozessen ermöglichen und somit die praktische Anwendbarkeit derartiger Strukturen deutlich erhöhen.

1.2 Zielsetzung

Hauptziel dieser Arbeit war die Erzeugung von porösen Strukturen in 200-mm-Siliziumwafern durch Verfestigung von in Kavitäten gepressten Pulvern mittels ALD. Diese Strukturen sollen eine hohe Kompatibilität mit Folgeprozessen der Mikrosystemtechnik aufweisen, insbesondere sollen sie nachfolgend verwendete Werkzeuge nicht mit den eingebrachten Pulvern kontaminieren; diese müssen daher eine ausreichende Festigkeit als dreidimensionaler Formkörper aufweisen und gut an ihrem Substrat anhaften. Auch der Befüllungsprozess soll, noch vor Verfestigung durch die ALD, möglichst saubere Oberflächen hinterlassen und insbesondere sehr reproduzierbar sein. Zudem sollen diese Strukturen temperaturstabil, korrosionsresistent und möglichst porös sein. Entweder direkt oder durch zusätzliche Folgeprozesse soll das spätere Eindringen von Prozessfluiden vermieden werden. Mögliche Anwendungen für erste Versuche sind z.B. miniaturisierte Chromatographiesäulen oder Mikromagneten für Aktuatoren.

Grundvoraussetzung war die Etablierung geeigneter Prozesse auf dem ALD-Werkzeug, mit denen hohe Aspektverhältnisse durchdrungen und somit die Strukturen verfestigt werden können. Es wurden literaturbekannte ALD-Prozesse verwendet, die jedoch zunächst auf die vorhandene Anlage und die vorgesehene Anwendung angepasst und zur Beschichtung von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen modifiziert werden mussten. Die Schichtqualität wurde auf planaren Substraten mittels Ellipsometrie charakterisiert; das Durchdringungsvermögen von Strukturen mit hohem Aspektverhältnis wurde direkt an den gepressten Pulvern anhand deren Stabili-

tät überprüft. Als Standardprozess wurde Al_2O_3 verwendet; um alternative Oberflächenchemie nutzbar zu machen, wurden zudem SiO_2 , ZnO , Al-substituiertes ZnO (Aluminium-Zink-Oxid, AZO) sowie Fe_2O_3 als Prozesse für hohe Aspektverhältnisse etabliert. Erzeugte Teststrukturen sollten bzgl. Morphologie, Reproduzierbarkeit des Füllgrades und Integrierbarkeit untersucht werden. An anwendungsbezogenen Teststrukturen sollte idealerweise das Funktionsprinzip der Strukturen demonstriert und Reproduzierbarkeit/Integrierbarkeit erfolgreich untermauert werden. Als Partikel wurden Al_2O_3 -Pulver, Silica-Partikel für die HPLC, NdFeB-Pulver sowie verschiedene Eisenpulver ausgewählt.

Ebenso wurde ein alternativer Prozess evaluiert, bei dem mittels einer neuartigen, in der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Adelong entwickelten Synthesemethode^[33,34] die Möglichkeit bestand, poröse ZnO -Strukturen direkt und in einem einzelnen Schritt auf der Substratoberfläche zu erzeugen. Mittels dieses Prozesses ebenfalls erzeugte, frei bewegliche ZnO -Tetrapoden wurden zusätzlich als hochporöses Pulver für Kavitätenfüllungen evaluiert. Der Vorteil des direkten Prozesses läge in einer Umgehung des relativ zeitaufwändigen ALD-Prozesses und der Befüllung von Kavitäten mit losem Pulver. Stattdessen wären die so erzeugten Strukturen unmittelbar in sich fest, wodurch der für die weitere Prozessierung kritische Schritt des Einbringens in den Reinraum sicherer würde. Kritisch hierbei war die Durchdringung hoher Aspektverhältnisse durch den von der CVD abgeleiteten Prozess.

Kapitel 2

Prinzipien der verwendeten Standardmethoden

2.1 Charakterisierungsmethoden

2.1.1 SEM/EDX

Die Elektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren zur Untersuchung kleinster Strukturen mit hoher Auflösung, das bis in den Nanometer-Bereich genutzt werden kann. Der Vorteil der Elektronenmikroskopie im Vergleich mit der klassischen Lichtmikroskopie besteht in einem höheren Auflösungsvermögen. Das Lichtmikroskop wird durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes in seiner Leistungsfähigkeit beschränkt; es können nur Strukturen aufgelöst werden, deren Größe etwa der verwendeten Wellenlänge entspricht (Abbe-Limit). Neuere technische Entwicklungen haben diese Grenze aufgeweicht, aber dennoch bleibt die Leistungsfähigkeit eines Lichtmikroskops aus diesem Grund beschränkt. Das Elektronenmikroskop verwendet Elektronen anstelle der Lichtwellen; diesen kann zwar aufgrund des quantenmechanischen Dualismus zwischen Wellen und Teilchen ebenfalls eine Wellenlänge zugeordnet werden, die das Auflösungsvermögen wie auch bei Lichtwellen beschränkt. Diese Wellenlänge liegt jedoch um Größenordnungen unter den Wellenlängen sichtbaren Lichtes und erlaubt damit eine Auflösung bis hinab in den Nanometer-Bereich. Bei der Elektronenmikroskopie werden Elektronen aus einer geeigneten Quelle, z.B. einer Glühkathode (heißer Wolframdraht) oder einer Feldemissionskathode mittels elektrischer Felder auf hohe Energien beschleunigt und zu einem gebündelten Strahl fokussiert. Der so erzeugte Strahl kann mittels weiterer elektrischer Ablenkfelder präzise innerhalb eines Rasters bewegt werden und so einzelne Punkte auf einer Probe nacheinander abtasten. Der Strahl wechselwirkt dort auf vielfältige Weise mit der Probe; abhängig von der Topographie der Probe werden Sekundärelektronen erzeugt, deren Intensität von einem Detektor gemessen werden kann. Die Darstellung der im Raster gemessenen Intensitäten liefert dann das topographische Bild der Probe. Von Flächen, die dem Detektor abgewandt sind, erreichen weniger Sekundärelektronen den Detektor, so dass diese Flächen im Bild dunkler erscheinen. Neben der Freisetzung von Sekundärelektronen kommt es noch zu weiteren Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probe, die sich zur Untersuchung des Materials einsetzen lassen. Besonders relevant und häufig in der Praxis verwendet ist in diesem Zusammenhang die charakteristische Röntgenstrahlung, die im Rahmen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) genutzt werden kann, um qualitativ und quantitativ die Elementzusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Die auf die Probe treffenden beschleunigten Elektronen interagieren dabei

mit den Elektronen in den Orbitalen der Atome und schlagen einige der Elektronen aus energetisch tief liegenden Orbitalen heraus. Elektronen aus höherenergetischen Orbitalen besetzen augenblicklich die frei gewordenen Orbitale und strahlen dabei ihre überschüssige Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab, deren Wellenlänge typischerweise im Bereich der Röntgenstrahlung liegt. Die Energie der Elektronenübergänge ist elementspezifisch und erlaubt so die qualitative Bestimmung der in der Probe vorliegenden Elemente. Auszählung der detektierten Röntgenquanten erlaubt weiterhin eine quantitative Auswertung der Elementzusammensetzung. Detailliertere Beschreibungen der Elektronenmikroskopie sind z.B. unter^[35] verfügbar.

2.1.2 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Schichtdickenbestimmung von dünnen Filmen^[36]. Weiterhin können auch weitere Eigenschaften ermittelt werden, insbesondere der Brechungsindex. Die Messung geschieht über Einstrahlung von Laserlicht einer bekannten Frequenz und Polarisierung in einem bekannten Winkel auf die Probenoberfläche, i.d.R. Siliziumwafer oder Stücke davon. Nach der Reflexion wird der veränderte Polarisationszustand des Lichtes bestimmt und damit über ein Modell des Schichtsystems Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Schicht gezogen. Bei den verwendeten Proben handelt es sich typischerweise mindestens um dreiphasige Systeme mit den Komponenten Luft, Dünnschicht und Substrat. Bei komplexen, geschichteten Dünnschichten sind auch mehr Phasen möglich. An diesen Grenzflächen wird das eingestrahelte Licht sowohl gebrochen als auch reflektiert. Sofern mindestens zwei Grenzflächen vorhanden sind, kann ein Teil des Lichtes wiederholt in das System hinein reflektiert werden, während ein anderer Teil des Lichtes das System verlässt. Diese beiden Lichtstrahlen treten in Interferenz zueinander, wodurch die Intensität und weitere Eigenschaften des Lichtes verändert werden. Abhängig von den komplexen Brechungsindizes

$$\tilde{N}_j = n_j + i \times k_j$$

der Medien ist der Strahl gegenüber der einfallenden Strahlung in Phase δ und Amplitude E verschoben. \tilde{N}_j lässt sich gemäß der Formel in einen Realteil n_j und einen Imaginärteil

$$i \times k_j = -1^{1/2} \times A$$

mit dem Absorptionskoeffizienten A , aufteilen. In transparenten Medien ist $A = 0$, und somit auch der Imaginärteil des Brechungsindex.

Der elektrische Feldvektor der einfallenden Lichts lässt sich in die parallel und senkrecht zur Einfallsebene stehenden Komponenten E_P und E_S unterteilen, sofern die Polarisierungsebene des Lichtes nicht identisch zur Einfallsebene ist. Diese beiden Komponenten ändern ihre Phase und Amplitude bei der Reflexion unterschiedlich, woraus ein elliptisch polarisierter Strahl resultiert. Dieser Unterschied in der Polarisierung des eingestrahelten und reflektierten Lichtes wird durch die Größen Δ und Ψ beschrieben, die durch das Ellipsometer gemessen werden können.

$$\Delta = (\delta_P^{out} - \delta_S^{out}) - (\delta_P^{in} - \delta_S^{in})$$

$$\tan\Psi = \frac{E_P^{out}}{E_S^{out}} \times \frac{E_P^{in}}{E_S^{in}}$$

Sehr dünne Schichten führen nur zu einer geringen Änderung von Ψ . Über eine Näherung sind auch Schichtdicken d zugänglich, die weit unterhalb der Wellenlänge des verwendeten Lichts

liegen. Hierzu ist die Differenz der Werte Δ des beschichteten Substrates und Δ_S des unbeschichteten Substrates nötig.

$$\Delta - \Delta_S = C_\Delta \times d$$

mit

$$C_\Delta = \left(\frac{180}{\pi}\right)\left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \frac{\cos\Phi_1 \sin^2\Phi_1 (\cos^2\Phi_1 - \alpha) \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right)}{(\cos^2\Phi_1 - \alpha)^2 + \alpha_1^2}$$

wobei

$$\alpha = \frac{n_3^2 - k_3^2}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

und

$$\alpha_1 = \frac{2n_3k_3}{(n_3^2 + k_3^2)^2}$$

Hierbei wird als Näherung eine transparente Schicht angenommen, also eine Schicht ohne Imaginärteil im Brechungsindex und mit dem Realteil n_2 , sowie ein Brechungsindex für Luft von 1, der somit ebenfalls aus den Gleichungen verschwindet. n_3 sowie k_3 sind Substratparameter und werden an einer Vergleichsprobe ohne Dünnschicht gemessen. Somit bietet die Ellipsometrie eine experimentell einfache und zerstörungsfreie Methode zur Schichtdickenbestimmung. Zu beachten ist jedoch, dass die Schichtdicke über die vom Licht bestrahlte Probenfläche gemittelt wird. Fehlstellen in der Schicht führen somit zu einer geringeren scheinbaren Schichtdicke.

2.1.3 Vibrating Sample Magnetometer

Das Vibrating Sample Magnetometer (VSM) wurde in den 1950er Jahren von Simon Foner^[37] entwickelt, um damit präzise und gegen Störquellen unempfindliche Messungen der magnetischen Eigenschaften von Proben zu ermöglichen. Sowohl das VSM als auch andere induktive Methoden beruhen auf einer durch eine Änderung des magnetischen Flusses in einer Detektorspule induzierten Spannung, die durch eine Änderung des Magnetfeldes, der Probenposition oder der Spulenposition verursacht wird. Die Vorteile des VSM gegenüber alternativen Methoden liegen dabei hauptsächlich in seinem einfachen, kostengünstigen und vielseitigen Aufbau bei gleichzeitig hoher Präzision und geringer Störanfälligkeit; es ermöglicht die genaue Messung magnetischer Momente in Bezug auf kristallographische Orientierung, Temperatur und magnetisierendem (externen) Feld. Vorangegangen waren der Entwicklung (unter anderem) Messaufbauten mit oszillierenden Detektor-Spulenpaaren, die jedoch neben einem komplizierterem Aufbau auch weitere Nachteile mit sich brachten. Die Besonderheit des VSM im Vergleich zu früheren Aufbauten besteht in einer Probe, die senkrecht zur Feldrichtung des magnetisierenden Feldes oszilliert, und in einer Detektor-Spulenordnung, die zur Richtung der Oszillation asymmetrisch angeordnet ist und somit die Detektion des oszillierenden Dipolfeldes erlaubt. Anordnungen, in denen nicht die Probe, sondern z.B. die Spulen bewegt werden, sind zum einen komplizierter in der Konstruktion und können zudem mit der Genauigkeit des VSM nur gleichziehen, wenn sich das gesamte Bezugssystem, also Detektor- und Feldspulen und das die Probe umgebende Medium mitbewegen. Dies ist gewöhnlich äußerst unpraktisch und wird daher nicht angewandt.

Das VSM besteht aus einem klassischen Elektromagneten, auf dessen Polschuhe ein weiteres, wesentlich kleineres Detektorspulenpaar aufgesetzt ist. Die Probe vibriert senkrecht zur Feldanordnung, wobei das oszillierende Feld einen Strom in den Detektor-Spulen induziert, aus dessen

Stärke auf das magnetische Moment der Probe geschlossen werden kann. Dabei wird die Probe an einem langen Stab montiert, dessen oberes Ende mit dem Vibrationsmotor verbunden ist; an diesem Ende der Anordnung sind zwei zusätzliche Detektorspulen angebracht, außerdem ist ein kleiner Permanentmagnet oder Elektromagnet am Probenhalter befestigt, der im Zusammenspiel mit den zusätzlichen Detektorspulen als Referenz genutzt wird. Da dieser mit gleicher Phase und Amplitude schwingt wie die Probe, kann die so in den Referenz-Spulen induzierte Spannung genutzt werden, um Fehlerquellen wie z.B. Änderungen der Schwingungsamplitude oder -Frequenz, kleinere Instabilitäten oder Inhomogenitäten des Magnetfeldes oder Verstärkereffekte herauszurechnen. Die Probe wird vor der Messung mittels geeigneter Mikrometer-Schrauben auf X-, Y- und Z-Achse im Sattelpunkt des Magnetfeldes platziert, wo das Ausgangssignal nun weitgehend unabhängig von kleineren Translationen der Probe in alle Richtungen ist. Mit dieser Methode ist eine Stabilität von über 1:10.000 erreichbar, die Sensitivität erreicht bis zu 5×10^{-5} bis 5×10^{-6} . Die hohe Signalstabilität bei gleichzeitig guter Sensitivität erlaubt die Messung sowohl sehr schwach magnetischer Materialien als auch von sehr kleinen Änderungen des magnetischen Moments, z.B. temperaturabhängige Änderungen.

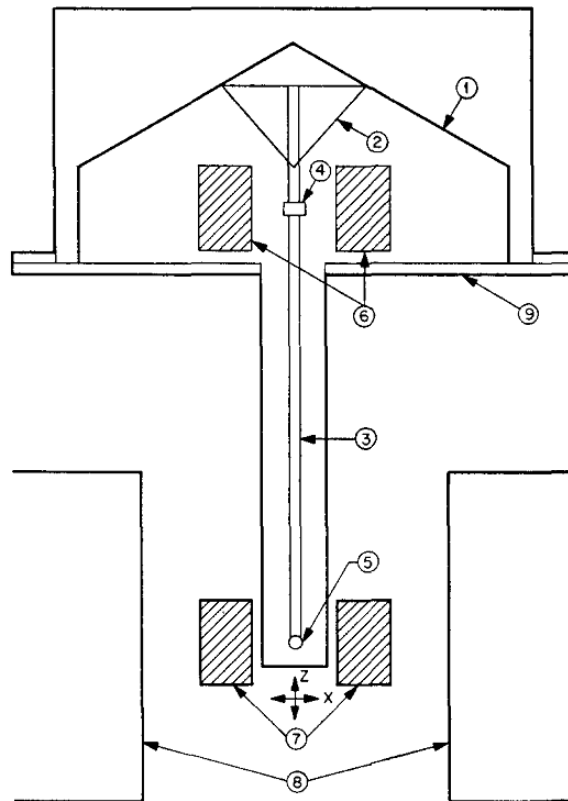


Abbildung 2.1: Skizze des Aufbaus eines Vibrating Sample Magnetometers aus der Originalveröffentlichung^[37]. (1) adaptierter Lautsprecher als Vibrationsmotor, (2) konisches Verbindungsstück, (3) Kunststoff-Probenhalter, (4) Referenzprobe, (5) Probe, (6) Referenzspulen, (7) Detektorspulen, (8) Polschuhe des Elektromagneten, (9) Gehäuse.

2.1.4 Chromatographie

Die Flüssigchromatographie ist eine klassische Methode der analytischen Chemie zur Trennung und (über zusätzliche Schritte) Identifizierung und Quantifizierung der Bestandteile von Stoffgemischen. Hierbei wird eine Lösung der zu trennenden Stoffe (mobile Phase oder Eluent genannt) über/durch ein poröses Material (stationäre Phase oder Säule) geleitet. Durch unterschiedliche Absorptions-Desorptions-Gleichgewichte der zu trennenden Stoffe verbleiben die Stoffe unterschiedlich lang in der Säule, da sie an der stationären Phase reversibel binden und dadurch "gebremst" werden. Häufig wird als stationäre Phase ein Pulver verwendet, das in dichter Schüttung offene Poren zwischen den einzelnen Partikeln aufweist und zudem noch Poren innerhalb der einzelnen Partikel aufweisen kann, aber nicht muss. Verbreitete Säulenmaterialien sind z.B. Aluminiumoxid und insbesondere Kieselgel. Der Fluss der mobilen Phase kann entweder durch Kapillarkräfte (z.B. in der Dünnschichtchromatographie), durch elektrische Spannung oder durch hohen Druck (z.B. in der High Performance Liquid Chromatography, HPLC) erreicht werden; bei simplen Aufbauten kann der Fluss des Eluenten einfach durch die Gravitation erreicht werden. Nachdem das zu trennende Stoffgemisch auf die Säule gegeben wurde, wird es von der kontinuierlich fließenden mobilen Phase durch die Säule hindurch transportiert und ist dabei Absorptions- und Desorptionsprozessen am Säulenmaterial ausgesetzt, so dass das Molekül auf einem Zufallspfad zwischen stationärer Phase und mobiler Phase hin- und herwechselt. Abhängig von der Affinität der jeweiligen Moleküle zum Säulenmaterial und zum Eluenten bleiben diese unterschiedlich lange an der stationären Phase fixiert und verlassen somit die Säule unterschiedlich schnell. Die Elutionsfähigkeit der mobilen Phase hängt meist von der Polarität ab, die Eluenten sind entsprechend ihrer Elutionsfähigkeit in einer elutropen Reihe sortiert. Die Zeit, die eine Analyt-Substanz zum Durchlaufen der Säule braucht, wird als Retentionszeit bezeichnet und ist für die jeweilige Kombination aus Säule und Eluent charakteristisch. So kann aus der Retentionszeit ein erster Hinweis zur Identifikation der Substanz gezogen werden. Sie hängt unter anderem von der Molekülstruktur und den funktionellen Gruppen der Verbindung ab. Im Gegensatz dazu ist die Durchflusszeit die Zeit, die das Flussmittel oder eine nicht mit der stationären Phase interagierende Substanz zum Durchlaufen der Säule benötigt. Im Anschluss an die Auftrennung in der Säule können die austretenden Substanzen entweder aufgefangen und gesammelt (präparative Chromatographie) oder detektiert und einzeln identifiziert (analytische Chromatographie) werden. Die Identifikation kann die Chromatographie alleine dabei nur mittels Standards mit bekannten Retentionszeiten leisten, es ist jedoch möglich, die Chromatographie mit anderen leistungsfähigen Analysemethoden zu koppeln. Somit eignet sich die Chromatographie sowohl zur Reinigung als auch zur Analyse von Substanzen.

Als leistungsfähigste und am weitesten verbreitete Form der Flüssigchromatographie hat sich die High Performance Liquid Chromatography (HPLC) durchgesetzt. Sie arbeitet nach den beschriebenen Prinzipien, jedoch bei Drücken von 50 – 350 Bar und mit wesentlich kleineren Probenvolumina als herkömmlich geschüttete Säulen bei Raumdruck. Sie erreicht eine um Größenordnungen bessere Trennleistung und eignet sich für die Spurenanalytik. Der hohe Druck dient dabei im wesentlichen dazu, einen schnellen Fluss des Eluenten zu gewährleisten, während die Trennleistung auf der kleinen Partikelgröße und den kleinen Probenvolumina beruht. Die Partikel der stationären Phase weisen eine geringe Dispersität auf und haben in der Regel Abmessungen von 10 µm oder weniger, bei neueren leistungsfähigen Systemen sogar oft unterhalb von 3 µm. Dies führt zu einer hohen Trennstufenzahl. Kieselgel ist als stationäre Phase weit verbreitet. Man unterscheidet Verfahren wie die Normalphasen- die Umkehrphasen- und

die Ionenaustausch-Chromatographie. In der Normalphasen-Chromatographie wird das Kieselgel unmodifiziert eingesetzt und verfügt über eine polare Oberfläche. Diese wechselwirkt nur schwach mit unpolaren Molekülen, polare Moleküle absorbieren stärker und werden länger zurückgehalten. Mit steigender Polarität der mobilen Phase steigt die Geschwindigkeit, mit der ein Analyt eluiert wird. Bei diesem Verfahren kann man daher nicht oder nur schlecht mit wässrigen Eluenten arbeiten. Bei der Umkehrphasen-Chromatographie wird das Kieselgel durch Reaktion mit Silanen modifiziert. Auf die polare Oberfläche des Kieselgels lagern sich langkettige Alkane (verbreitet ist z.B. $C_{18}H_{37}$) an, die die Polarität der Oberfläche umkehren. Nun kann mit polaren Lösungsmitteln oder Puffergemischen gearbeitet werden. Besondere Verwendung findet dieses Verfahren bei polaren Analyten, die auf einer Normalphasen-Säule zu lange Retentionszeiten aufweisen würden. Die Umkehrphasen-Chromatographie ist eine der in Laboren am häufigsten angewandten HPLC-Methoden. Für weiterführende Details zur Chromatographie sei auf die Literatur verwiesen, z.B. ^[38].

2.1.5 Vierpunktmessung

Die Vierpunktmessung ist eine Methode zur Bestimmung des Flächenwiderstandes R_F einer Oberfläche (u.a. ^[39]), in diesem Fall einer dünnen Schicht. Herkömmliche Messungen mittels zweier Messspitzen weisen das Problem auf, dass die Leitungs- und Kontaktwiderstände der Messspitzen für Halbleiter und andere wenig leitfähige Materialien oft über den eigentlichen Probenwiderständen liegen. Die Vierpunktmessung umgeht dieses Problem, indem hier der Strom durch zwei Kontakte geführt wird, während die eigentliche Messung des Probenwiderstandes über zwei weitere Kontakte durchgeführt wird, die zwischen den stromführenden Kontakten platziert sind. Dadurch ist das Verfahren weitgehend unabhängig von den Kontaktwiderständen zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Die vier Messspitzen werden in einer Reihe auf der Substratoberfläche platziert; der Strom wird über die beiden äußeren Kontakte angelegt, während zwischen den inneren Kontakten der Potenzialunterschied mittels eines hochohmigen, empfindlichen Voltmeters bestimmt wird. Wenn die Messspitzen den gleichen Abstand zueinander haben, gilt nun der Zusammenhang $R_F = \pi \times \frac{U}{rm \ln 2} \times I$. Aus dem Flächenwiderstand kann durch Multiplikation mit der Schichtdicke d der spezifische Widerstand ρ des Schichtmaterials bestimmt werden: $\rho = d \times R_F$. Die Spitzen des Messgerätes können z.B. aus Wolframcarbid oder anderen Materialien gefertigt sein und sind häufig federnd gelagert, um Beschädigungen an der Probe beim Aufsetzen der Spitzen zu vermeiden. Insbesondere bei empfindlichen Dünnschichten kann es allerdings trotzdem zu Beschädigungen kommen. Beim in dieser Arbeit verwendeten Gerät waren die Wolframcarbid-Spitzen Teil eines mechanischen Aufbaus, der das vorsichtige Absenken der Messspitzen auf die Probenoberfläche erlaubt.

2.1.6 Profilometrie

Die Profilometrie ist ein Verfahren zur Untersuchung der Oberflächentopographie einer Probe im Mikro- bis Nanometerbereich. Klassischerweise besteht das Kernelement des Profilometers aus einer feinen Nadel, mit der die Oberfläche der Probe im direkten Kontakt abgetastet und Unebenheiten direkt an einen Sensor übertragen und ausgewertet werden. Auch kontaktlose, optische Profilometer sind heute gängig, die auf Interferometrie, Fokusedektion oder Musterprojektion beruhen und somit eine gesicherte zerstörungsfreie Darstellung der Oberflächen-

topographie ermöglichen, das in dieser Arbeit eingesetzte Gerät war jedoch ein klassisches mechanisches Profilometer. Die Messnadel wird dabei mit einer definierten Kraft auf die Probenoberfläche gedrückt und die Probe dann mit hochpräzisen Motoren unter der Nadel entlang bewegt. Alternativ kann auch der Nadel-Mechanismus beweglich gelagert sein. Die Messung der Auslenkung der Nadel kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, z.B. über ein Lasertriangulationsverfahren, der auf den Kopf der Nadelaufhängung gerichtet wird und so Veränderungen in der Auslenkung und somit der auf die Nadel wirkenden Kraft sehr genau detektieren kann. Die Qualität der Messung profitiert von sehr präzisen, senkrechten Stufen im Substrat, die z.B. über die Photolithografie erzeugt werden können.

2.2 Syntheseverfahren

2.2.1 Atomic Layer Deposition

Die Atomlagenabscheidung kann als Sonderform der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) aufgefasst werden, insbesondere der metallorganischen CVD. Eine Übersicht über das Verfahren ist u.a. unter^[31,40] zu finden. Bei der konventionellen chemischen Gasphasenabscheidung werden alle Edukte (in diesem Kontext und in der folgenden Arbeit oft auch als "Precursor" bezeichnet) gleichzeitig in einem bestimmten Mischverhältnis in die Reaktorkammer eingeleitet, reagieren dort miteinander, und die Produkte der Reaktion bilden dann einen festen Niederschlag/Dünnschicht auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates sowie auf den Reaktorwänden. Prinzipiell ist in der CVD auch die thermische Zersetzung einzelner Edukte, ohne Reaktionspartner, denkbar. Der Reaktor kann sowohl in der CVD als auch in der ALD als "hot wall" Reaktor ausgeführt sein, wobei die gesamte Reaktorkammer eine homogene Temperatur aufweist, oder als "cold wall" Reaktor, bei dem nur das Substrat selektiv geheizt wird. Der Hot-Wall-Reaktor erreicht (u.a.) eine bessere Temperaturhomogenität, nimmt dafür allerdings den Nachteil in Kauf, dass die Reaktorwände komplett mit beschichtet werden und regelmäßig gereinigt werden müssen; beim Cold-Wall-Reaktor sind die Reaktionen auf den Reaktorwänden verlangsamt, dafür muss jedoch die Homogenität der Substrattemperatur sorgfältiger sichergestellt werden. Auf die detaillierten Unterschiede zwischen den Reaktortypen soll hier nicht näher eingegangen werden, da Vor- und Nachteile auch anwendungsspezifisch und somit vom Einzelfall abhängig sind.

Die Besonderheit der ALD gegenüber der CVD besteht in einer sequenziellen, zeitlich getrennten Einleitung der Edukte in die Reaktorkammer, die zu einer durch Sättigung aller reaktiven Zentren der Oberfläche selbstlimitierenden und somit präzise kontrollierbaren Oberflächenreaktion auf dem Substrat führt. Es absorbiert nach Einleitung des ersten gasförmigen Precursors in den Reaktor ein Monolayer der Precursor-Moleküle an das Substrat, bis idealerweise sämtliche verfügbaren reaktiven Zentren auf der Oberfläche des Substrats mit Molekülen vollständig gesättigt sind^[40,41]. Durch diese Sättigung wird der Prozess selbstlimitierend. Der im Reaktor verbleibende Überschuss des Precursors wird danach in einem Spülschritt mit inertem Gas ("Purge") wieder entfernt. Dies wird in der Regel mit einem kontinuierlichen, schwachen Stickstoff- oder Argonstrom erreicht, der gleichzeitig eine Rückdiffusion des Precursors durch die Zuleitungen zu den empfindlichen ALD-Ventilen verhindert und somit das Gerät vor Verschleiß und Zerstörung schützt. Dieser Schutzgasstrom begrenzt auch die maximal erreichbare Güte des Vakuums in der Reaktorkammer. Nach Einleitung des ersten Precursors, Abscheidung

eines Monolayers via Chemi- oder Physisorption auf dem Substrat, und Entfernung des überschüssigen Precursors, wird dann das zweite Edukt in den Reaktor eingeleitet. Dieser reagiert nun mit den zuvor auf der Substratoberfläche adsorbierten Molekülen des ersten Precursors zu einem Feststoff, bis sämtliche an der Oberfläche gebundenen Moleküle des ersten Precursors aufgebraucht sind. Das Schema der Gaspulse ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Oberfläche des

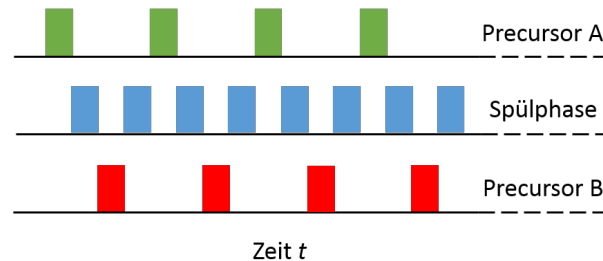


Abbildung 2.2: Allgemeines Pulsschema eines ALD-Prozesses. Gezeigt sind hier vier Vollzyklen der Reaktion.

entstehenden Feststoffes weist i.d.R. wieder die gleiche Terminierung (z.B.: -OH) auf, wie die ursprüngliche Oberfläche vor der Abscheidung. Der Überschuss des zweiten Eduktes wird wiederum durch einen Spülgas-Schritt entfernt, und der Prozess kann von vorn beginnen. Die für die Reaktion nötige Aktivierungsenergie wird durch die Reaktortemperatur zur Verfügung gestellt (thermische ALD). Wie bei der CVD kann Plasma zur Herabsetzung der für die Reaktion nötigen Temperaturen genutzt werden, dazu siehe unten. Das Wachstum pro Zyklus ist üblicherweise sehr konstant, solange nicht Sekundäreffekte auftreten^[42–44]. Durch beliebig häufige, abgezählte Wiederholung dieser Zyklen kann die gewünschte Schichtdicke Monolayer für Monolayer aufgebaut und dadurch sehr präzise eingestellt werden^[45]; durch die selbstlimitierende Natur der Reaktionen und die komplette Sättigung der Substratoberflächen ist konformales Wachstum gewährleistet. Das Wachstum liegt dabei in der Regel im Bereich von grob 1 Å pro Zyklus oder weniger, ist also im Vergleich zu anderen Dünnschicht-Verfahren (Sputtern etc.) recht langsam.

Die relevanten Pulse des Prozesses haben eine Länge von t_1 , t_2 , t_3 und t_4 , wobei t_1 und t_3 die Precursor-Pulse und t_2 und t_4 die Spülgas-Phasen darstellen. Der Gesamtprozess lässt sich so als $C \times [t_1 + t_2 + t_3 + t_4]$ darstellen, wobei der Faktor C die Anzahl der Zyklen sowie $[t_1 + t_2 + t_3 + t_4]$ einen Vollzyklus darstellt. Eine Kombination verschiedener Materialien ist über eine gestapelte Schichtabscheidung möglich (Nano-Laminat), wobei die Elementverhältnisse über die Zyklenzahl steuerbar sind.

Die Precursoren müssen dabei gewissen Anforderungen genügen. So muss der Dampfdruck der Substanzen in einem Bereich liegen, der eine Injektion in die Vakuumkammer des Reaktors ermöglicht. Durch Aufheizen/Abkühlen des Precursors oder Austreiben aus dem Vorratsgefäß mittels inertem Spülgas kann das Spektrum der verwendbaren Substanzen in einem gewissen Rahmen erhöht werden. Außerdem müssen die Precursoren sauber abreagieren und sollten nach Möglichkeit keine toxischen oder schwer entfernbaren Nebenprodukte hinterlassen. Insbesondere soll keine Autolyse erfolgen, und der Precursor muss unterhalb seiner Pyrolysetemperatur eingesetzt werden, um unkontrollierte, nicht mehr selbstlimitierende CVD zu unterbinden. Durch Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte, Flüchtigkeit des jeweiligen Precursors und seine Temperaturstabilität kommt es zu einem prozessspezifischen Reaktor-Temperaturbereich, in dem ideales, streng selbstlimitierendes Wachstum im Sinne der ALD möglich ist. Dieser Bereich wird auch als ALD-Fenster bezeichnet. Bei niedrigeren Temperaturen kann es entwe-

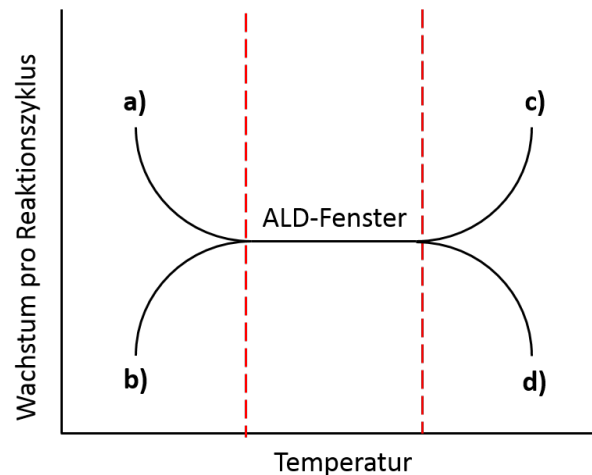


Abbildung 2.3: Allgemeine schematische Verdeutlichung des ALD-Fensters, in dem konformes, selbstlimitierendes Wachstum möglich ist.

der zu einer Kondensation des Precursors auf dem Substrat kommen, wodurch mehr als nur ein Monolayer abgeschieden wird und das Schichtwachstum sich erhöht, oder die Temperatur reicht nicht aus, um die chemische Aktivierungsenergie der Reaktion bereitzustellen, was zu einem verminderten oder völlig fehlenden Schichtwachstum führt. Bei zu hohen Temperaturen kommt es entweder zu einer Pyrolyse der Precursor, die sich wiederum durch Verlust der Selbstlimitation in zu hohem Schichtwachstum manifestiert, oder zu einer temperaturbedingten Desorption von der Oberfläche, so dass der jeweilige Precursor bei Eintreffen seines Reaktionspartners im nächsten Puls die Oberfläche schon wieder verlassen hat und das Schichtwachstum sich vermindert oder ausbleibt. Die jeweils dominanten Szenarien hängen vom jeweiligen Precursor/Prozess ab. Der Zusammenhang ist in Abbildung 2.3 grafisch dargestellt. Bei niedriger Substrattemperatur kann es durch unzureichende Aktivierungsenergie zu vermindertem Schichtwachstum kommen (2.3b), oder aber zur Kondensation der Edukte auf dem Substrat, wodurch die Selbstlimitation verloren geht und sich das Schichtwachstum unkontrolliert erhöht (2.3a). Bei zu heißem Substrat kommt es entweder zur Pyrolyse der Edukte mit unkontrolliert erhöhtem Schichtwachstum (2.3c) oder zur ungewollten Desorption der Edukte von der Oberfläche mit Verlusten in der Wachstumsrate (2.3d).

Plasma-Enhanced ALD

Die rein thermische ALD nutzt, wie beschrieben, allein die Temperatur des Reaktors/Substrates als Aktivierungsenergie für die chemischen Reaktionen. Im Gegensatz dazu nutzt die plasmaunterstützte ALD zusätzlich die Anregung von Edukt- oder Inertgasmolekülen durch Hochfrequenzfelder, um unabhängig von der Temperatur zusätzliche Aktivierungsenergie bereitzustellen^[46,47]. Das Prinzip ist ansonsten mit der normalen (also thermischen) ALD identisch. Ein Vorteil der Plasma-Technik liegt in der Erzeugung von Radikalen mit deutlich erhöhter Reaktivität, so dass der Prozess weniger von der Temperatur zur Bereitstellung der Aktivierungsenergie abhängt und diese somit gesenkt werden kann. Dadurch vergrößert sich effektiv das Temperaturfenster des Prozesses zu niedrigeren Temperaturen hin. So ist häufig für die Nutzung von H_2 zur Abscheidung elementarer Metalle eine unakzeptabel hohe Reaktionstemperatur erforder-

lich, da H_2 nicht reaktiv genug ist. H-Radikale sind jedoch erheblich reaktiver als elementarer Wasserstoff und ermöglichen damit eine Metallabscheidung bei niedrigeren Temperaturen. Die Plasma-unterstützte ALD bietet neben der Verringerung der Reaktionstemperaturen zudem eine Vielzahl von weiteren potenziellen Vorteilen gegenüber der thermischen ALD. So sind bei vielen Prozessen z.B. bessere Schichteigenschaften, wie Kontaminationsfreiheit, höhere Dichte und verbesserte elektronische Eigenschaften berichtet worden. Zudem erhöht sich die Auswahl an verfügbarer Reaktionschemie; es werden Edukte nutzbar, die aufgrund ihrer geringen Reaktivität z.B. mit den PE-ALD-Co-Reaktanden H_2O und O_2 ohne Plasmaunterstützung nicht gut reagieren. Neben einer größeren Eduktauswahl werden auch komplett neue Materialsysteme erschlossen, für die keine in der thermischen ALD nutzbaren Edukte zur Verfügung stehen, und die verringerte Reaktionstemperatur ermöglicht auch neue Substratmaterialien. Ebenso profitiert oft das Wachstum pro Reaktionszyklus von Plasma-Unterstützung, wodurch sich der Durchsatz erhöht und die ALD insgesamt wirtschaftlicher wird. Aufgrund der Fülle der hierzu bereits veröffentlichten Ergebnisse sei zu den Vorzügen der PE-ALD auf einige gute Übersichtsartikel verwiesen^[46,47].

Ein wesentlicher Nachteil der PE-ALD gegenüber der thermischen ALD ist jedoch in der konformalen Beschichtung von Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen zu finden. Die Beschichtung derartiger Strukturen erfordert neben streng selbstlimitierender Prozessführung und einer ausreichend großen Edukt-Dosis die Verteilung der Edukte und Sättigung aller Oberflächen bis tief in die Strukturen hinein^[48], die im Fall der thermischen ALD durch ausreichend lange Diffusionszeiten relativ leicht sicherzustellen ist, da es hier zu keinerlei Nebenreaktionen kommt. Kollisionen der Edukte mit den Substratwänden führen schlimmstenfalls nur zu Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichten, also zu einer zeitlichen Verzögerung der vollständigen Sättigung aller Oberflächen auf der gesamten Strukturtiefe. So ist die Sättigung aller Oberflächen (bei ausreichenden Diffusionszeiten) insgesamt sichergestellt. Im Falle der PE-ALD kann es jedoch auch zu unerwünschten Reaktionen an bereits gesättigten Positionen der Oberfläche kommen^[47]. Die Radikale können mit bereits absorbierten Radikalen oder anderen Spezies von der Oberfläche reagieren und dabei nichtreaktive Moleküle bilden, die wieder ins Plasma desorbieren und damit effektiv dem Beschichtungsprozess verloren gehen. Im Falle von porösen Strukturen oder solchen mit anderweitig hohem Aspektverhältnis müssen die Radikale eine Reihe von Oberflächenkontakten durchlaufen, um die tiefsten Orte einer solchen Struktur zu erreichen. Mit jeder Kollision besteht die Gefahr, dass das Radikal rekombiniert und der Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht; dadurch nimmt die Konzentration an als Reaktionspartner verfügbaren Radikalen mit der Tiefe der Strukturen ggf. stark ab^[47]. Dieses Verhalten wird durch Prozessparameter beeinflusst, so dass verschiedene PE-ALD-Prozesse durchaus große Unterschiede in den erreichbaren Aspektverhältnissen aufweisen können. Ausschlaggebend ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit r , die ihrerseits wiederum von der Art der für die Reaktion ausschlaggebenden Radikale und dem abgeschiedenen Material abhängt, sowie die Sticking-Wahrscheinlichkeit s . r kann sich in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur erheblich verändern, wie es z.B. für Sauerstoff-Radikale auf Siliziumsubstraten beobachtet wurde^[47]; auf das r von Wasserstoffradikalen auf Metalloberflächen hat die Temperatur einen geringeren Einfluss. Eine Verlängerung des Plasma-Pulses kann prinzipiell, analog zu verlängerten Diffusionszeiten in der thermischen ALD, die maximal erreichbaren Aspektverhältnisse erhöhen, jedoch gelten laut Literatur^[47] bereits Aspektverhältnisse über 30 in Bezug auf die nötigen Prozesszeiten als unter praktischen Gesichtspunkten quasi nicht mehr durchführbar. Die problemlose konformale Beschichtung mittels PE-ALD beschränkt sich demnach für den Großteil der verfügbaren Prozesse auf relativ unkomplizierte Substrate mit Aspektverhältnissen bis maximal 10^[47]. Dies

liegt, selbst bei konservativen Schätzungen, sehr weit unterhalb der in dieser Arbeit untersuchten Aspektverhältnisse in den Poren innerhalb von eng gepackten Pulvern. Bei Verwendung von z.B. Sauerstoff-Radikalen mit ihrer geringeren Rekombinationswahrscheinlichkeit besteht noch etwas mehr Spielraum, die für Metallabscheidungen interessanten Wasserstoff-Radikale haben jedoch relativ hohe r -Werte und eignen sich damit für Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen noch schlechter. Trotz der durchaus vorhandenen Vorteile der PE-ALD ist diese Methode für die in dieser Arbeit beschriebenen Anwendungen daher nicht gut geeignet, da eine durchgehende Beschichtung der porösen Strukturen mit ihren sehr hohen Aspektverhältnissen von weit jenseits 1:100 bislang ungelöste Probleme aufwirft.

Aufbau und Beschreibung des Reaktors

Sämtliche hier beschriebenen Arbeiten wurden auf einer ALD-Anlage des Typs Sunale R-200 der Firma Picosun ausgeführt. Die Anlage ist nach dem Prinzip des Hot-Wall-Reaktors aufgebaut und verfügt über ein Reaktorvolumen von ca. 10 L, die von einer außerhalb der Reaktorkammer, aber innerhalb der Vakuumkammer befindlichen Heizwendel geheizt werden. Dieser Zwischenraum zwischen Reaktorkammer und Vakuumsiegel wird als "Intermediate Space" bezeichnet und über eine eigene Gasleitung mit Spülgas versorgt, um hier einen geringen Überdruck gegenüber dem eigentlichen Reaktorvolumen zu erzeugen. Hierdurch wird der Austritt von reaktiven Substanzen in den Intermediate Space unterbunden. Standardmäßig stehen Substrat-Träger für einzelne Siliziumwafer von 100 mm bis 200 mm zur Verfügung, mittels eines Mehrfachhalters können auch bis zu fünf Wafer gleichzeitig prozessiert werden. Beide herstellerseitigen Trägertypen haben den Nachteil, dass der Wafer mit seiner Rückseite direkt auf dem Träger aufliegt, wodurch die Rückseite nicht homogen beschichtet werden kann. Es wurde daher zusätzlich ein Substrat-Träger aus Edelstahl bei einer lokalen Werkstatt beauftragt und angefertigt, mittels dessen bis zu sieben 200 mm-Wafer gleichzeitig prozessiert werden können und bei dem die Wafer nur am äußersten Rand aufliegen, um eine Rückseitenbeschichtung zu ermöglichen. Dieser Träger ist in den folgenden Fotografien (Abbildung 2.4) sichtbar.

Es können bis zu vier Edukt-Behälter gleichzeitig an die Anlage angeschlossen werden, deren Rohrverbindungen durch den Rand der Reaktorwanne führen und in den Deckel münden. Der Deckel wird hydraulisch gehoben und trägt neben den Edukt-Auslässen auch den Substrathalter, der so zur Beladung oder Entnahme von Proben besser zugänglich ist. Unterhalb der Edukt-Auslässe ist der Deckel mit einem Lochgitter versehen, das als "Showerhead" eine homogenere Verteilung der einströmenden Edukte in der Reaktorkammer bewirkt. Die Auslässe sind, in Analogie zu einem Ziffernblatt, auf den Positionen 12 Uhr, 3 Uhr, 6 Uhr und 9 Uhr angeordnet und sollen fortan durchnummeriert als "Line 1" bis "Line 4" bezeichnet werden (Abbildungen 2.4 und 2.5). Dabei wurde Line 1 für Trimethylaluminium, Titan-tetrachlorid und Diethylzink verwendet. Line 2 ist an eine beheizbare Edukt-Quelle angeschlossen und wurde für Bis-(diethylamino-)silan, Ferrocen und als Alternativanschluss für Trimethylaluminium verwendet, wenn Line 1 anderweitig belegt war, Trimethylaluminium aber gleichzeitig benötigt wurde. Line 3 war ausschließlich für Wasser vorgesehen. Line 4 war mit einem Ozongenerator verbunden und konnte somit zur Einleitung von Ozon oder, bei ausgeschaltetem Ozongenerator, reinem Sauerstoff verwendet werden. Hierbei wurde kein Druckminderer zwischengeschaltet und das Gas bei einem Eingangsdruck am Ozongenerator von 1.5 Bar in den Reaktor eingespeist.

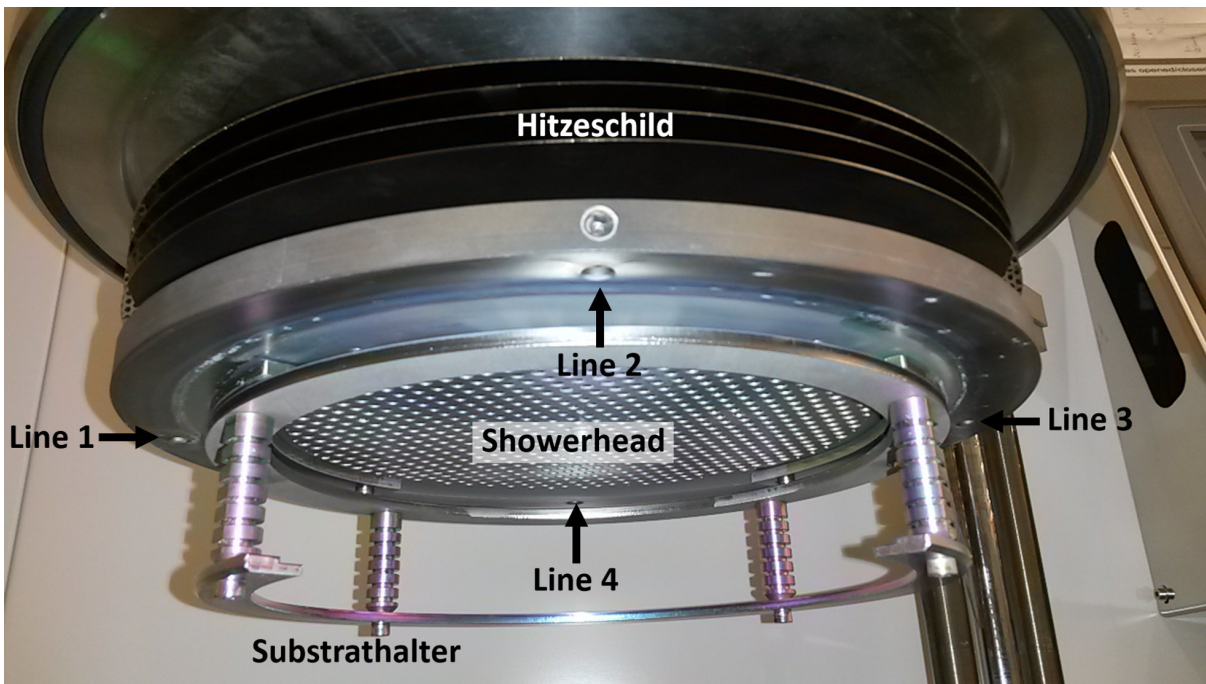


Abbildung 2.4: Unterseite des geöffneten Deckels des ALD-Reaktors mit Substrathalter für 7 Wafer, Edukt-Einlässen (genauer: Durchführungen in den Showerhead), Showerhead und Hitzeschilden. Der im Bild links befindliche Edukt-Einlass Line 1 wurde für TMA, DEZ und TiCl_4 verwendet. Die vorne befindliche Line 2 wurde für SIBDEA, Ferrocen und TMA verwendet. Der rechte Einlass Line 3 wurde exklusiv für H_2O benutzt, und die hinten gelegene Line 4 wurde für Ozon und Sauerstoff verwendet.

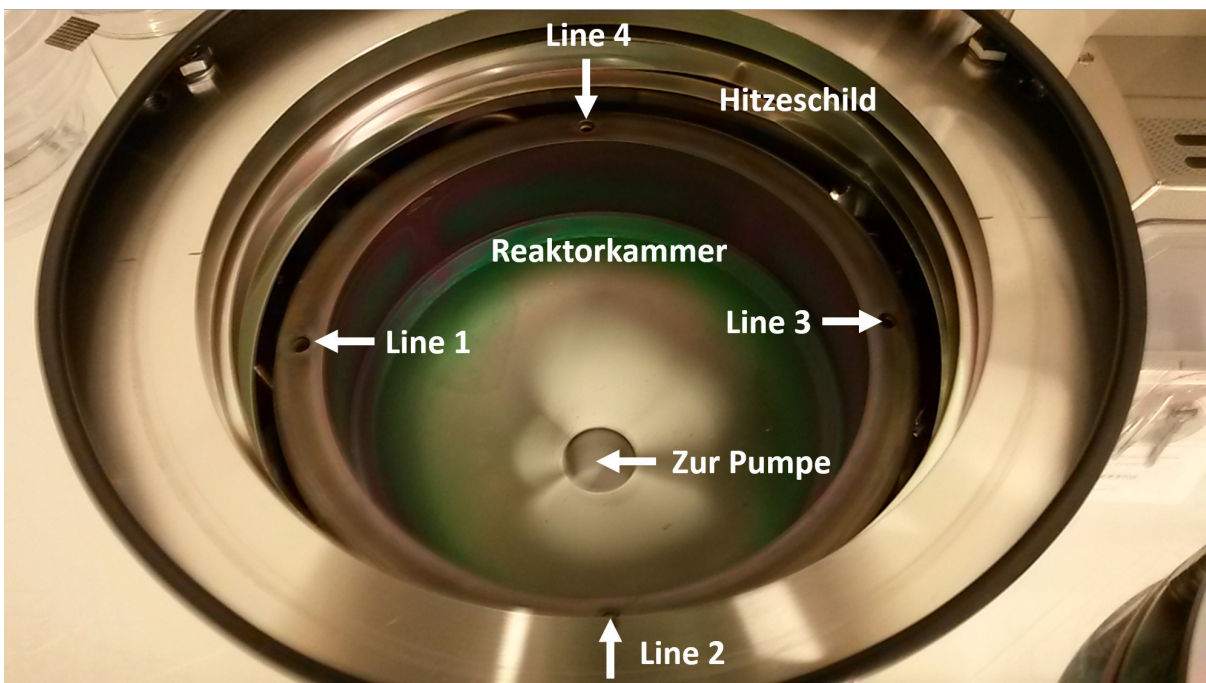


Abbildung 2.5: Geöffnete Reaktorkammer des ALD-Reaktors mit Durchlässen für die Precursoren, Hitzeschilden und Abfluss Richtung Vakuumpumpe. Die grünen und weißen Verfärbungen sind auf akkumulierte Schichtabscheidungen auf der Reaktorinnenwand zurückzuführen, die regelmäßig durch Sandstrahlen entfernt werden müssen.

2.2.2 Flammentransportsynthese

Die Flammentransportsynthese wurde im Arbeitskreis von Prof. Adelong entwickelt^[33,34] und zur einfachen Synthese von Zinkoxid-Mikro- und Nanostrukturen verwendet, insbesondere zur Synthese von tetrapodalen Zinkoxid-Partikeln. Die Synthesemethode wurde zeitgleich zur Erstellung der hier vorliegenden Arbeit ebenfalls weiterentwickelt, insbesondere mit einem Fokus auf die industrielle Aufskalierung des Prozesses; die hiesige Kurzbeschreibung bezieht sich daher auf den anfänglichen Batch-Prozess im kleinen Maßstab, der für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse maßgeblich ist.

Die Flammentransportsynthese beruht auf der Verbrennung von elementarem Zink bei hohen Temperaturen. Das Zink liegt dabei als feinkörniges Pulver vor und wird mit dem ebenfalls gemahlenden, im Überschuss vorliegenden Kunststoff Polyvinylbutyral (PVB) vermengt. Diese Mischung, bestehend aus 30-40% Zink und 60-70% PVB, wird in Keramiktiegel gefüllt und bei hohen Temperaturen im Bereich von 900 °C in einem vorgeheizten Muffelofen platziert. Dabei geht das Zink teilweise in die Gasphase über (Siedepunkt 907 °C^[49]), teilweise werden Partikel durch Konvektion aus dem Tiegel herausgetragen. Die Verbrennung des PVBs sorgt einerseits für die Einstellung des richtigen Sauerstoffgehaltes in der Mikro-Umgebung der Reaktion, andererseits sorgt die Wärmefreisetzung bei der Verbrennung für Turbulenzen und Stofftransport innerhalb des Tiegels und des Ofens. Beim Austritt aus dem Tiegel oxidiert das Zink zu Zinkoxid, das dabei in der Regel tetrapodale Strukturen mit hexagonalen Kristallstrukturen bildet. Das Reaktionsprodukt setzt sich am Tiegelrand und an den Wänden des Muffelofens als weiße, hochporöse Substanz von watteartiger, leicht flexibler Erscheinung ab und kann nach Abkühlen des Ofens geerntet werden. Werden Substrate im Ofen oder auf der Tiegelöffnung platziert, können auf ihren Oberflächen ebenfalls Nano- und Mikrostrukturen aus Zinkoxid erhalten werden.

2.2.3 Galvanische Beschichtung

Galvanische Abscheidungsmethoden gehören seit längerem zu den Standardverfahren der Mikrosystemtechnik^[50-54], um metallische Dünnschichten im höheren Mikrometerbereich abzuscheiden. Hierzu werden wässrige Lösungen aus geeigneten Metallionen eingesetzt und durch Anlegen einer elektrischen Spannung an die Waferoberfläche das gediegene Metall auf der Oberfläche abgeschieden; es stehen häufig verschiedene komplementäre Anionen zur Auswahl, die ebenfalls Einfluss auf Abscheidungsparameter und Einsatzbereiche der Lösungen haben. In aller Regel werden die Galvanikbäder neben Metallsalzen auch mit Säuren oder Laugen zum Einstellen des pH-Wertes sowie mit Hilfsstoffen versetzt, die eine Verbesserung der Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht erzielen sollen. So lassen sich u.a. Glanz, Korngrößen, Oberflächenrauigkeit oder Härte (in gewissen Rahmen) steuern. Weiterhin wird der Abscheidungsprozess durch die Stromdichte auf der Oberfläche und die Anstromungseinstellungen bestimmt; so sind neben einfachem Gleichstrom auch ein gepulster Betrieb oder eine "Vorwärts-Rückwärts"-Anordnung der Pulse denkbar. Hohe Stromdichten können zu einer Polarisierung der Elektroden und Verarmung der Grenzflächen an Metallionen führen, die wiederum durch aktive Durchmischung des Elektrolyten teilweise ausgeglichen werden kann. Ein Vorteil der elektrochemischen Abscheidung gegenüber anderen Verfahren liegt in der relativ hohen Abscheidungsgeschwindigkeit, die im Bereich von $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ liegen kann. Nachteilig ist typischerweise die Erforderlichkeit einer leitfähigen Startschicht, die den angelegten Strom tragen kann; diese

kann zu Haftungsproblemen führen, z.B. Kupfer wird jedoch auch als Startschicht verwendet, um eben diese Haftungsprobleme zu vermeiden und außerdem als Pufferschicht eine bessere Übereinstimmung zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien herzustellen. Gängig als Startschicht ist z.B. auch Platin, das per Sputter-Abscheidung abgeschieden werden kann. Zu den am häufigsten verwendeten Materialien in der Galvanik gehören Nickel und Kupfer. In Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen, wie z.B. Gräben oder Kontaktlöcher (Through-Silicon via, Silizium-Durchkontaktierung), muss durch geeignete Maßnahmen eine Abscheidung ohne Hohlräume sichergestellt werden, was durch geeignete Prozessbedingungen und Zusatzstoffe erreichbar ist. Beispielsweise kann die Abscheidung an den Oberflächen durch Stoffe mit hoher Diffusionskonstante gehemmt werden, so dass diese in den Gräben in geringerer Konzentration auftreten und dort somit eine schnellere Abscheidung als an der Oberfläche möglich ist. Die Öffnung wird so lückenlos von unten nach oben befüllt.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Übliche präparative und analytische Methoden

In diesem Experimententeil werden lediglich allgemeine, für die gesamte Arbeit gültige Methoden beschrieben. Aufgrund der Gliederung des Ergebnisteils in verschiedene Themenbereiche werden die für jeden Teilbereich relevanten experimentellen Details ihren jeweils zugehörigen Sektionen zum besseren Verständnis direkt vorangestellt.

SEM/EDX Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Zeiss SmartSEM bei einer Beschleunigungsspannung von 3 keV angefertigt. Höhere Beschleunigungsspannungen wurden nur benutzt, wenn dies unumgänglich war, z.B. bei EDX-Analysen. Proben wurden mit Carbon-Pads auf einem Aluminiumträger aufgeklebt oder, für Querschnittsaufnahmen, zwischen den Klemmbacken eines dafür konstruierten Probenträgers aus Edelstahl senkrecht montiert. Proben wurden ohne Vorbehandlung eingesetzt oder nach Ritzen mit einem Diamantschneider gebrochen. Leitfähige Beschichtungen (Gold sputtern etc.) waren aufgrund der hinreichend leitfähigen Substrate (Si) und geringen Beschleunigungsspannungen nicht notwendig.

Ellipsometrie Ellipsometrische Bestimmungen von Schichtdicken und Brechungsindizes mittels ALD erzeugter Dünnschichten wurden auf einem Sentech SE400adv Laser-Ellipsometer mit einer Sentech SE500adv Kontrolleinheit aufgenommen. Ein blankes Siliziumstück, nur mit der natürlichen, passivierenden Oxidschicht überzogen, wurde vor jeder Messung zur Kalibrierung verwendet. Die Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung vermessen.

Profilometrie Profilometermessungen wurden auf einem Ambios XP-2 Profilometer im Kontaktmodus durchgeführt. Die Geräteparameter (Anpressdruck der Nadel, abgetastete Strecke) wurden dabei an die Abmessungen der zu untersuchenden Strukturen angepasst. Es wurden möglichst geringe Anpressdrücke verwendet.

VSM Die magnetischen Eigenschaften von Proben wurden in einem LakeShore Vibrating Sample Magnetometer mit einer maximalen Feldstärke $\mu_0 H$ von 2 T bestimmt. Das Gerät wurde vor jeder Messreihe mit einem Nickelstandard kalibriert. Die Proben (pulvergefüllte Kavitäten) wurden zunächst mit der Wafersäge vereinzelt. Sofern nicht anders angegeben, wurden hier stets die Standardsubstrate wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben verwendet. Die Chips wurden mit leicht lösbarem Kleber am Kunststoff-Probenhalter angeklebt. Vor Beginn jeder Messung wurde bei einer geeigneten, aber aus Gründen der thermischen Last im Netzteil möglichst geringen Feldstärke (gerade ausreichend für die Sättigung des jeweiligen Materials, z.B. 1,5 T für NdFeB) die Feinjustierung der Probe im Feld vorgenommen, um die Probe möglichst perfekt im Sattelpunkt zu platzieren. Wenn die Neukurve aufgenommen werden sollte, musste dieser Schritt entfallen. Stattdessen wurde eine gleichartige Probe so genau wie möglich im aktiven Feld ausgerichtet, und dann bei abgeschaltetem Magnetfeld die Proben sorgfältig getauscht, ohne die Ausrichtung der Probe oder des Probenhalters zu verändern. Für Messungen jenseits der Raumtemperatur wurde ein argongefluteter, doppelwandiger Röhrenofen verwendet, mit dem Temperaturen bis 400 °C erreichbar waren. Das Spulenpaar des VSM wurde außerdem benutzt, um Proben aufzumagnetisieren, wobei die maximale Feldstärke von 2 T genutzt wurde.

Tempering Tempering-Versuche an mittels ALD verfestigten Pulvern wurden in einem Muffelofen bei Temperaturen bis 400 °C an Umgebungsluft ausgeführt.

Um Back-End of Line Prozesskompatibilität zu untersuchen, wurden die entsprechenden Proben (siehe Abschnitt 4.5.6) bei 200 °C und 400 °C für eine Stunde in Luft sowie im Vakuum geglüht. Zudem wurden Standard-Prozessschritte der Mikrosystemfertigung wie reaktives Ionenätzen, (RIE), PE-CVD und Behandlung im O₂-Plasma auf Waferebene am Fraunhofer ISIT durchgeführt.

Vorbereitung älterer Wafer Silizium-Wafer, die sich längere Zeit in Lagerung befanden (einseitig oder beidseitig polierte 150-mm-Wafer als Monitor-Wafer für Vorversuche und Prozessentwicklung, insbesondere für den Zinkoxid-Prozess; s. Abschnitte 3.4 sowie 4.1.4), wurden vor Benutzung als Substrate in einem Sentech Si 100 Plasmaverascher für 5 Minuten bei 200 W Leistung behandelt, um eventuelle organische Rückstände an der Oberfläche zu entfernen. Dabei wurden Argon und Sauerstoff im Verhältnis 8:3 eingeleitet, der Druck in der Kammer betrug ca. 0,43 mBar. 200-mm-Wafer wurden in der Regel neu angeliefert und ohne längere Lagerung verwendet.

3.2 Aluminiumoxid-ALD

Aluminiumoxid wurde aus den Edukten Trimethylaluminium (TMA, Strem) und Reinstwasser (reinraumeigene Reinstwasseranlage, Ionentauscher) erstellt. Beide Edukte wurden innerhalb der ALD-Anlage in Edelstahlzylindern mit Swagelok-Verbindung und Schraubventilen vorgehalten. Das Trimethylaluminium wurde unter Argonatmosphäre in einer Glovebox umgefüllt. Nach Installation der Zylinder an der Anlage wurden manuell die Ventile für wenige Sekunden geöffnet, um das noch vorhandene Restgas im Überstand (Argon bzw. Luft) entweichen zu lassen und den Druck im Zylinder an die Bedingungen in der Anlage anzupassen. Die Zylinder wurden mittels fest installierten Peltier-Elementen auf 18 °C temperiert, um einen konstanten Dampfdruck der Edukte zu gewährleisten. Zur Abscheidung von Aluminiumoxid wurde die Reaktorkammer auf 75 – 350 °C geheizt (Standardbedingung: 300 °C). Zum Schutz der ALD-Ventile wurden an den jeweiligen Leitungen Spülgasströme von 150, 80, 200 und 150 sccm (Line 1 bis Line 4) eingestellt, der Gasfluss im Intermediate Space wurde auf 300 sccm eingestellt. Die Pulsdauer für die Edukte lag bei 0.1 s für TMA und 0.1 s für Wasser. Es wurde nach dem TMA-Puls für 3 s und nach dem Wasser-Puls für 4 s mit Stickstoff gespült, bevor der jeweils nächste Edukt-Puls ausgelöst wurde. Typische Abscheidungen hatten eine Zyklenzahl von 750, und eine Abscheidung erfordert mit diesen Parametern etwa 90 Minuten.

3.2.1 Diffusionsoptimierter Prozess

Der diffusionsoptimierte Aluminiumoxid-Prozess wurde eingesetzt, um dicht gepackte Pulver in Kavitäten zu durchdringen und durch Umschließen mit einem ALD-Dünnschicht zu verfestigen. Die typische Prozesstemperatur betrug 200 °C, jedoch liefert der Prozess auch bis 300 °C weitgehend vergleichbare Ergebnisse. Die geringere Temperatur verringert allerdings die thermische Ausdehnung in den Substraten. Um die Durchdringung der hohen Aspektverhältnisse zu erreichen, wurden während der Spülphase die Spülgasströme der ALD-Ventile auf 37 sccm reduziert und das Absaugventil der Anlage verschlossen. So verblieben die Edukte für einen längeren Zeitraum in der Kammer und konnten die porösen Pulverpackungen mittels Diffusion durchdringen. Dieser Modus wird herstellenseitig als "Picoflow" bezeichnet. Die Pulszeiten für beide Edukte sind identisch zum Standardprozess. Die Spül-Zeiten wurden in diesem Modus auf 28 s für TMA und 30 s für Wasser erhöht. Diese Zeiten müssen den Zeitraum des "Picoflows" beinhalten und um einige Sekunden überschreiten, damit nach Ende des Picoflows (= erneute Öffnung des Absaugventils) die Entfernung von überschüssigen Edukten (genau wie beim einfachen Spülschritt im Standardprozess) gewährleistet ist. Die Picoflow-Zeit betrug insgesamt 22 s, wobei zwischen Schließen des Abflussventils und Injektion des Eduktes 1.5 s lagen. Der Gasfluss in den Intermediate Space wurde auf 300 sccm belassen, um dem langsam steigenden Druck in der Reaktorkammer entgegenzuwirken (der Druck im Intermediate Space muss stets höher sein, um einen Austritt reaktiver Chemikalien in den Intermediate Space zu vermeiden). Typische Abscheidungen hatten eine Zyklenzahl von 750 - 1500. Eine Gesamtabsecheidung dauerte so ca. 12 bis 24 Stunden.

Zudem wurde versucht, die Grenzen des diffusionsoptimierten Prozesses zu ermitteln. Die erreichbare Diffusionsstrecke und somit Verfestigungstiefe in einer pulvergefüllten Kavität ist (im Falle thermischer ALD) abhängig von der Diffusionskonstante D , und somit von der Temperatur sowie vom Precursormolekül selbst; sowie von der gegebenen Diffusionszeit t_{diff} im Picoflow-Betriebsmodus. Sowohl Temperatur als auch Diffusionszeit lassen sich variieren. Im Rahmen dieser Versuche wurde die Prozesstemperatur in Schritten von 25 °C von 75 °C bis 300 °C vari-

iert. Bei Prozesstemperaturen unter 150 °C wurde das Substrat zunächst auf 150 °C erhitzt und danach auf die gewünschte Temperatur abgekühlt, um ein Ausgasen eventuell gebundenen Wassers zu ermöglichen und so unerwünschte CVD zu verhindern. Zudem wurde die verlängerte Diffusionszeit variiert und neben dem Standardwert von 22 s auch Zeiträume von 11 s sowie 5,5 s untersucht. Es gelten ansonsten die im ersten Absatz beschriebenen Parameter z.B. für Pulszeiten. Auf Substratseite wurden hier Al₂O₃-Partikel (adaptiert aus CMP-Prozessen, Logitech, 9 μm), SiO₂-Partikel (Multokrom 100 Si, 10 μm), Si (Alfa Aesar, 1 μm) sowie NdFeB (Molycorp, 4.5 – 6.5 μm bzw. 35 – 55 μm), sowie gesägte Stücke von 200-mm-Wafern mit quadratischen Kavitäten von 400 μm Tiefe und 1300 μm Seitenlänge eingesetzt.

3.3 Eisenoxid-ALD

Eisenoxid (Fe₂O₃) wurde mittels Ferrocen (C₁₀H₁₀Fe, Aldrich) und Ozon abgeschieden. Das Ozon wurde in einem Generator ("OZM", Kaufmann) lokal aus reinem Sauerstoff produziert und direkt (ohne Druckminderer) in die Reaktorkammer eingeleitet. Das Ferrocen ist an normaler Atmosphäre stabil und konnte ohne außergewöhnliche Vorkehrungen in den Edelstahlzylinder umgefüllt werden. Nach Installation des Zylinders an der ALD wurde manuell das Ventil für wenige Sekunden geöffnet, um das noch vorhandene Restgas im Überstand (Luft) entweichen zu lassen und den Druck im Zylinder an die Bedingungen in der Anlage anzupassen. Der Zylinder wurde dann mittels einer isolierten Heizhülle ("Hotsource") auf 140 °C aufgeheizt, wobei eine Stabilisierungszeit von nicht unter 3 h gewährt wurde, um den Dampfdruck des Ferrocens auf einen adäquaten Wert zu erhöhen. Ferrocen sublimiert unter diesen Bedingungen bereitwillig, dennoch bleibt der Dampfdruck so gering, dass in der Steuersoftware der verwendeten Anlage kein messbarer Druckanstieg beim Pulsen erkennbar ist. Zur Abscheidung von Eisenoxid wurde die Reaktorkammer auf 200 – 250 °C geheizt. Zum Schutz der ALD-Ventile wurden an den jeweiligen Leitungen Spülgasströme von 60, 150, 80 und 80 sccm (Line 1 bis Line 4) eingestellt, der Gasfluss im "Intermediate Space" wurde auf 150 sccm eingestellt. Die Pulsdauer für die Edukte lag bei 1 – 7.5 s für Ferrocen und 3 s für Ozon. Es wurde nach dem Ferrocen-Puls für 5 s und nach dem Ozon-Puls für 5 s mit Stickstoff gespült, bevor der jeweils nächste Edukt-Puls ausgelöst wurde.

3.3.1 Diffusionsoptimierter Prozess

Der diffusionsoptimierte Eisenoxid-Prozess wurde, wie schon beim Aluminiumoxid, zur konformalen Beschichtung von Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen eingesetzt. Analog zum oben beschriebenen Aluminiumoxid-Prozess wurden die Pulszeiten des Standardprozesses beibehalten, die Spülphase jedoch auf 28 bzw. 30 s verlängert und eine Diffusionszeit von 22 s eingestellt, wobei zwischen Schließen des Absaugventils und Injektion des Eduktes 1.5 s lagen (siehe oben unter Aluminiumoxid-ALD). Da der Ozongenerator aus Sicherheitsgründen über Nacht ausgeschaltet werden musste, waren nächtliche Abscheidungen nicht möglich und der Prozess musste in mehrere Teilprozesse zu max. 5 Stunden unterteilt werden. Die Reaktorkammer wurde zwischen diesen Teilabscheidungen nach Möglichkeit nicht belüftet und kontinuierlich auf Betriebstemperatur gehalten.

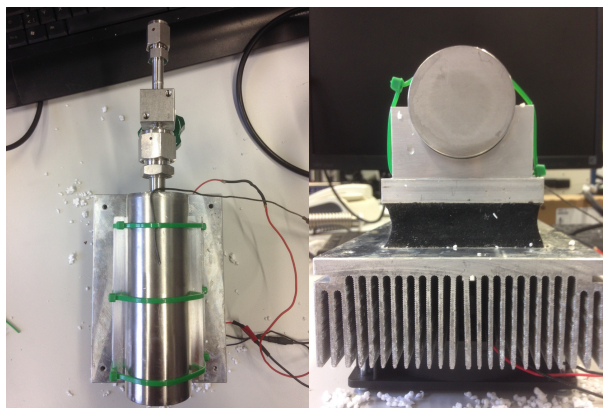


Abbildung 3.1: Chemikalienbehälter für Diethylzink mit Peltier-Element zur Kühlung, Draufsicht (links) und Perspektive von unten (rechts).

3.4 Zinkoxid-ALD

Zur Synthese von Zinkoxid wurden ein Gemisch von Diethylzink (Aldrich) zu $1 \frac{\text{Mol}}{\text{L}}$ in Hexanen, sowie Wasser verwendet. Beide Edukte wurden innerhalb der ALD-Anlage in Edelstahlzylindern mit Swagelok-Verbindung und Schraubventilen vorgehalten. Das Diethylzink wurde unter Argonatmosphäre in einer Glovebox umgefüllt. Nach Installation der Zylinder an der Anlage wurden manuell die Ventile für wenige Sekunden geöffnet, um das noch vorhandene Restgas im Überstand (Argon-Hexan-Gemisch bzw. Luft) entweichen zu lassen und den Druck im Zylinder an die Bedingungen in der Anlage anzupassen. Der Wasserzylinder wurde mittels eines fest installierten Peltier-Elements auf 18°C temperiert. Der Diethylzink-Zylinder wurde mittels eines extern mit Strom versorgten Peltierelements (CP-065, TE Technology, Inc.) auf -15°C temperiert, um den bei Raumtemperatur sehr hohen Dampfdruck in einen für die ALD geeigneteren Bereich abzusenken und den Verbrauch an Edukt zu reduzieren. Ohne diese Anpassung wäre eine genaue Kontrolle der injizierten Diethylzink-Menge nicht möglich gewesen. Hierfür wurde von der lokalen Werkstatt ein passgenaues Aluminiumwerkstück als Wärmebrücke angefertigt, um den Wärmetransport vom Edelstahlzylinder zum Peltierelement zu erleichtern. Dieser Aufbau ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Der thermische Kontakt wurde mit Wärmeleitpaste weiter verbessert und der gesamte Zylinder mitsamt Halterung, Temperaturfühler und Teilen des Peltier-Elements in einer Styropor-Hülle isoliert (die Hülle ist in der Abbildung nicht gezeigt). Dieser gesamte Aufbau wurde an der Anlage angebracht und aufgrund des hohen Eigengewichtes durch einen Lab-Boy unterstützt. Durch diese Maßnahmen konnte die Precursor-Temperatur von -15°C konstant erreicht und der Dampfdruck des Diethylzink-Hexan-Gemisches von einer in der Gerätesoftware nicht mehr darstellbaren Höhe $> 100\text{ hPa}$ auf ca. 5 hPa reduziert werden, was in der Größenordnung in etwa den typischen Pulshöhen der anderen Edukte entspricht. Die Reaktortemperatur betrug $150 - 300^\circ\text{C}$, typischerweise nach abgeschlossener Prozessentwicklung als gefundener Bestwert 225°C . Die Spülgasströme wurden auf 150, 150, 200 und 80 sccm (Line 1 bis Line 4) eingestellt, der Gasfluss im Intermediate Space wurde auf 150 sccm belassen. Die Pulszeiten für Diethylzink betragen $0.5 - 1.6\text{ s}$, typischerweise 1.0 s ; die Pulszeit für Wasser betrug 0.1 s und die Spülzeiten lagen konstant bei 5 s für Diethylzink und Wasser. Die typische Zyklenzahl des Prozesses lag bei 400 Zyklen, es wurden Abscheidungen bis zu 1200 Zyklen durchgeführt.

3.4.1 Diffusionsoptimierter Prozess

Der diffusionsoptimierte Zinkoxid-Prozess wurde, wie schon beim Aluminiumoxid, zur konformalen Beschichtung von Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen eingesetzt. Analog zum oben beschriebenen Aluminiumoxid-Prozess wurden die Pulszeiten des Standardprozesses beibehalten, die Spülphase jedoch auf 28 bzw. 30 s verlängert und eine Diffusionszeit von 22 s eingestellt, wobei zwischen Schließen des Abflussventils und Injektion des Eduktes 1.5 s lagen (siehe oben unter Aluminiumoxid-ALD).

3.4.2 Aluminium-dotiertes Zinkoxid

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit (Schichtwiderstand) wurde das Zinkoxid mit Aluminiumoxid substituiert. Der Anteil an Aluminium ging dabei weit über die typischen Verhältnisse der in der Halbleitertechnik üblichen Dotierungen hinaus. Hierzu wurden Mehrschichtsysteme abgeschieden, wobei nach einer gewissen Anzahl an Zinkoxid-Vollzyklen ein einzelner Aluminiumoxid-Vollzyklus eingeschoben wurde. Hieraus ergeben sich abgeschlossene Superzyklen (z.B. 9x Zinkoxid und 1x Aluminiumoxid), die zum Erreichen einer gewünschten Gesamtschichtdicke beliebig oft wiederholt werden können. Das Verhältnis von Aluminiumoxid- zu Zinkoxid-Zyklen wurde von 1:9 bis 1:99 variiert. Die Prozessbedingungen des Aluminiumoxides entsprechen den weiter oben unter dem entsprechenden Punkt dargestellten Parametern, wobei allein die Prozesstemperatur an die Bedingungen des Zinkoxidprozesses angeglichen werden musste, was jedoch für den Aluminiumoxid-Prozess problemlos möglich war. Die Benutzung des diffusionsoptimierten Betriebsmodus ist auch für diese Mischabscheidung möglich, die Parameter entsprechen dann den weiter oben beschriebenen für Aluminiumoxid und Zinkoxid.

3.5 Siliziumdioxid-ALD

Die Siliziumdioxid-ALD wurde auf Basis der Ausgangskemikalie Bis-(diethyl)-Aminosilan, Handelsnamen BDEAS und SIBDEA, entwickelt. Als zweiter Precursor wurde Ozon verwendet, das in einem Generator ("OZM", Kaufmann) lokal aus reinem Sauerstoff produziert und direkt (ohne Druckminderer) in die Reaktorkammer eingeleitet wurde. Das SIBDEA wurde unter Argonatmosphäre in einer Glovebox umgefüllt. Nach Installation des Zylinders an der Anlage wurde manuell das Ventil für wenige Sekunden geöffnet, um das noch vorhandene Restgas im Überstand (Argon) entweichen zu lassen und den Druck im Zylinder an die Bedingungen in der Anlage anzupassen. Der Zylinder wurde dann mittels einer isolierten Heizhülle ("Hotsource") auf 55 °C aufgeheizt, wobei eine Stabilisierungszeit von nicht unter 3 h gewährt wurde, um den Dampfdruck des SIBDEA auf einen adäquaten Wert zu erhöhen. Die Pulszeiten für SIBDEA betragen 0.1 – 1.3 s, nach Abschluss der Prozessentwicklung typischerweise 0.1 s; die Spülzeiten betragen 1 – 5 s, nach Abschluss der Prozessentwicklung typischerweise 5 s, sofern nicht durch Nutzung des diffusionsoptimierten Prozesses ohnehin längere Zeiten nötig waren (näheres siehe unten). Die Puls- und Spülzeit für Ozon lag nach abgeschlossener Prozessentwicklung bei jeweils 3 s. In Mehrfach-Waferhaltern unterschied sich das Wachstum auf dem obersten Wafer vom Wachstum auf den darunter befindlichen Wafern. Es wurde daher auf der obersten Position des Waferhalters ein Dummywafer platziert.

3.5.1 Diffusionsoptimierter Prozess

Der diffusionsoptimierte Zinkoxid-Prozess wurde, wie schon weiter oben beschrieben, zur konformalen Beschichtung von Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen eingesetzt. Analog zu den oben beschriebenen diffusionsoptimierten Prozessen wurden die Pulszeiten des SiO₂-Standardprozesses beibehalten, die Spülzeit jedoch auf 28 s bzw. 30 s verlängert und eine Diffusionszeit von 22 s eingestellt, wobei zwischen Schließen des Abflussventils und Injektion des Eduktes 1.5 s lagen (siehe oben unter Aluminiumoxid-ALD).

3.6 Flammentransportsynthese von ZnO

Die Flammentransportsynthese von Zinkoxid wurde gemäß den in der Literatur veröffentlichten Protokollen^[33,34] in Muffelöfen (Nabertherm) bei 900 °C durchgeführt. Dazu wurde eine Mischung von Zinkpulver (5 Mikrometer, Goodfellow, U.K.) und Polyvinylbutyral (Mowital B 60H, Kuraray GmbH Europe) im Verhältnis 1:1 in einen Keramiktiegel gefüllt, so dass dieser zu ca. 60% gefüllt war. Dann wurde ein Stück strukturiertes Silizium mit retikulären Gräben von 80 µm Breite und 400 µm Tiefe mit den Strukturen nach unten auf die Tiegelöffnung gelegt und der Tiegel direkt bei Normalatmosphäre in den auf 900 °C vorgeheizten Ofen gestellt. Die Ofentür wurde rasch verschlossen, noch bevor die Verbrennung des Polyvinylbutyrals einsetzte. Das verbrennende Polyvinylbutyral diente dabei als Moderator für den Sauerstoffgehalt im Tiegel und seiner Umgebung, während das Zinkpulver teilweise in die Gasphase überging, an der Tiegelöffnung auf Umgebungssauerstoff traf und sich daraufhin als tetrapodales Zinkoxid im Reaktor niederschlug. Nach spätestens 30 Minuten war die Reaktion beendet, der Tiegel wurde wieder entfernt und auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Zinkoxid entstand in Form großvolumiger Flocken an der Oberseite des Tiegels, insbesondere an den nicht vom Siliziumstück blockierten Öffnungen; wenn nötig wurden diese Flocken vorsichtig mit einem Spatel entfernt/zertrümmert, um das Siliziumstück mit den auf der Unterseite gewachsenen Zinkoxidstrukturen bergen zu können. Die verbleibenden Zinkoxid-Flocken sowie die an den Ofenwänden befindlichen Reste tetrapodalen Zinkoxids entstanden hier zwar nur als Nebenprodukt, konnten aber (wie bei der klassischen Synthese ohne Siliziumstück) normal gerettet und sinnvoller Verwertung zugeführt werden.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Al_2O_3 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 - und ZnO -ALD-Prozesse

4.1.1 Aluminiumoxid

Der Aluminiumoxid-ALD-Prozess wurde bei Temperaturen von 75 °C bis 300 °C auf 200-mm-Monitorsubstraten aus {100}-Silizium durchgeführt, um die Temperaturstabilität des Prozesses zu untersuchen. Der Prozess ist zwar in der Literatur bereits gut beschrieben^[40], jedoch überwiegend für höhere Temperaturen^[56–58]. Um die Kompatibilität mit Niedertemperaturprozessen zu evaluieren^[59] wurden hier auch deutlich geringere Temperaturen untersucht. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Schichtdickenwachstum per ALD-Zyklus variiert trotz des sehr großen Temperaturfensters nur über einen Bereich von ca. 15%; der Prozess kann somit als sehr unempfindlich gegenüber der Reaktortemperatur eingestuft werden. Der starke Abfall des Schichtwachstums bei 300 °C ist auffällig; das ALD-Fenster (idealer Temperaturbereich für maximales Schichtwachstum) wurde an diesem Punkt eindeutig überschritten, es kommt zur vermehrten Desorption der Edukte. Jedoch lieferte die Abscheidung bei dieser hohen Temperatur bessere Werte in Bezug auf die Homogenität der Schichtdicke auf 200-mm-Wafern und in Bezug auf den Brechungsindex, der hier näher am Literaturwert liegt sowie als Maß für die Stöchiometrie und Reinheit der Schicht herangezogen werden kann (Abbildung 4.1). Zudem ist die Mobilität der Edukte höher. Aus diesem Grunde wurden Aluminiumoxid-Abscheidungen in der Regel bei 300 °C durchgeführt, wenn nicht von Seiten des Substrates niedrigere Temperaturen indiziert waren. Interessant ist außerdem die gute Leistung des Prozesses bei 75 °C. In diesem Temperaturbereich ist somit auch eine Abscheidung von ALD-Schichten auf temperaturempfindliche, organische Substrate wie z.B. Kunststoffe und Photolacke möglich, so dass die ALD-Schichten sich ggf. leicht strukturieren lassen.

Abbildung 4.2 zeigt ein typisches Ergebnis einer ellipsometrischen Messung eines mit dem Al_2O_3 -Standardprozess beschichteten Wafers mit einer nicht ungewöhnlichen, sehr geringen Varianz der Schichtdicke über die Waferoberfläche von nur ca. 1 nm.

Teile dieses Abschnittes sind unter^[55] bereits veröffentlicht.

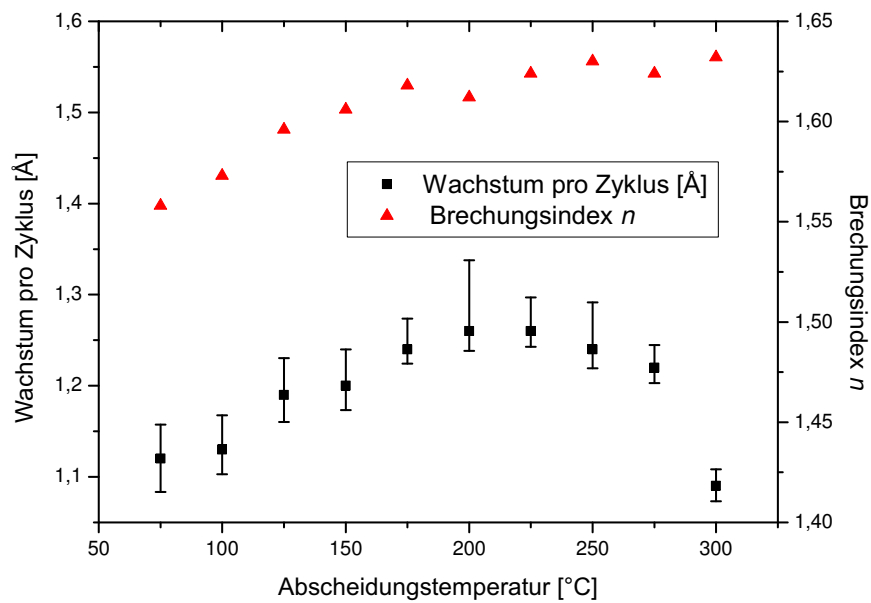


Abbildung 4.1: Schichtwachstum von Aluminiumoxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungs-temperaturen. Die Zyklenzahl betrug konstant 350 Zyklen; TMA und Wasser wurden 0,1 s injiziert, mit Spülzeiten von 5 s für TMA und 4 s für Wasser.

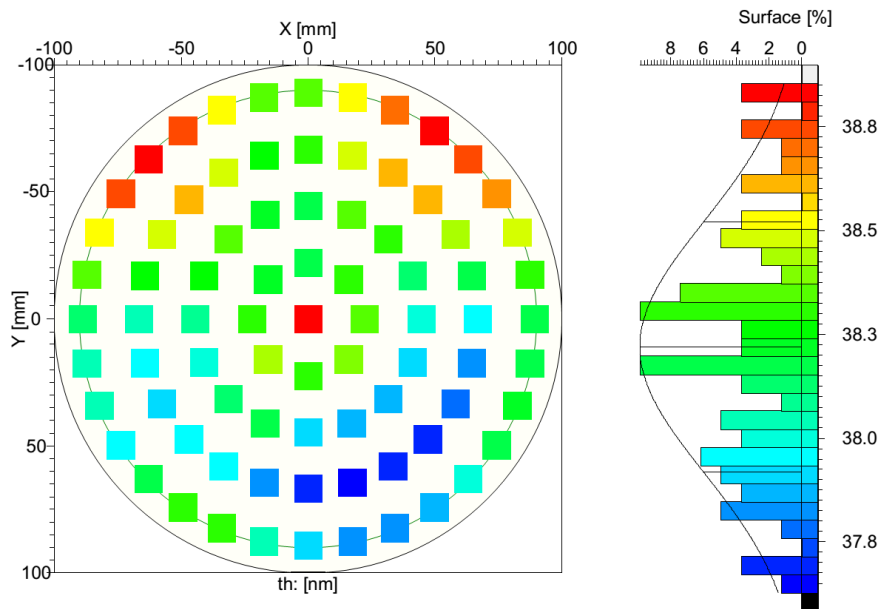


Abbildung 4.2: Ellipsometerdaten zur Schichtdickenhomogenität einer Aluminiumoxid-Schicht, abgeschieden bei 300 °C, Draufsicht. Die Zyklenzahl betrug 350 Zyklen; TMA und Wasser wurden 0,1 s injiziert, mit Spülzeiten von 5 s für TMA und 4 s für Wasser. Zu beachten ist die sehr geringe Varianz der Dicke von nur 1 nm über die gesamte Waferoberfläche.

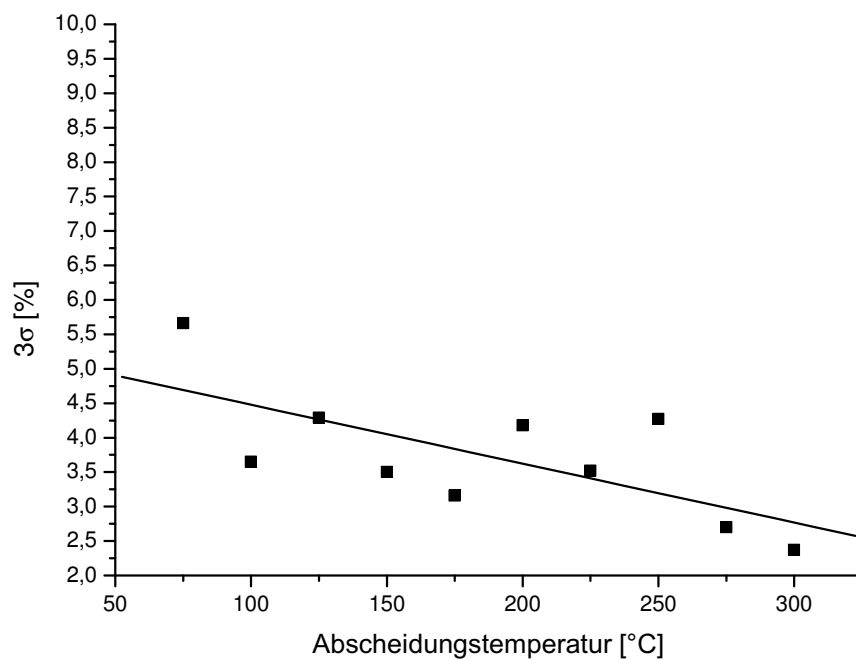


Abbildung 4.3: Prozentuale 3σ - Werte von Al_2O_3 -Abscheidungen bei verschiedenen Temperaturen. Die Zyklenzahl betrug konstant 350 Zyklen, entsprechend einer Schichtdicke von 38 – 44 nm, je nach Abscheidungstemperatur (siehe dazu das zu den jeweiligen Temperaturen gehörende Wachstum pro Zyklus in Abbildung 4.1). TMA und Wasser wurden 0.1 s injiziert, mit Spülzeiten von 5 s für TMA und 4 s für Wasser. Eingefügt ist zudem ein linearer Fit.

Diffusionsoptimierter Prozess und Pulveragglomeration

Für eine ausreichend hohe Temperatur war bei allen vier getesteten Pulvermaterialien (Al_2O_3 -Partikel, Logitech, $9\ \mu\text{m}$), SiO_2 -Partikel, Multokrom 100 Si, $10\ \mu\text{m}$), Si, Alfa Aesar, $1\ \mu\text{m}$ sowie NdFeB, Molycorp, $4.5 - 6.5\ \mu\text{m}$ bzw. $35 - 55\ \mu\text{m}$) eine vollständige Agglomeration der Partikel bis auf den Boden der Kavität selbst für kurze Diffusionszeiten zu beobachten. Beispielhaft für alle Proben wird dies in Abbildung 4.4 gezeigt, in der eine $400\ \mu\text{m}$ tiefe Füllung aus NdFeB ($4.5 - 6.5\ \mu\text{m}$) bei $300\ ^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur und einer Diffusionszeit von 11 s vollständig durch eine Al_2O_3 -Schicht agglomeriert wurde. Die Größe und Form der Partikel hat jedoch durchaus Einfluss auf die effektiven Aspektverhältnisse und somit auf die Tiefe der Schichtabscheidungen. Bei relativ großen und regelmäßig geformten Partikeln wird die Diffusion der ALD-Precursor vergleichsweise wenig gehemmt, so dass hier auch bei geringen Temperaturen (= langsame Diffusionskonstante) sowie geringen Diffusionszeiten eine vollständige Agglomeration, zumindest bis zur hier untersuchten Kavitätentiefe von $400\ \mu\text{m}$, zu erreichen ist.

Bei kleineren Partikeln steigt das effektive Aspektverhältnis der gefüllten Kavitäten, so dass hier der ALD-Prozess an seine Grenzen geführt werden kann. Kleinere Partikel (Si, $1\ \mu\text{m}$) werden zwar bei hohen Temperaturen und mittleren Diffusionszeiten noch vollständig agglomeriert, wie in Abbildung 4.5 gezeigt, wo diese Partikel bei $300\ ^\circ\text{C}$ Reaktionstemperatur und einer Diffusionszeit von 11 s prozessiert wurden; wird nun jedoch bei ansonsten identischen Parametern die Prozesstemperatur auf $120\ ^\circ\text{C}$ gesenkt, kann der ALD-Prozess das für kleinere Partikel hö-

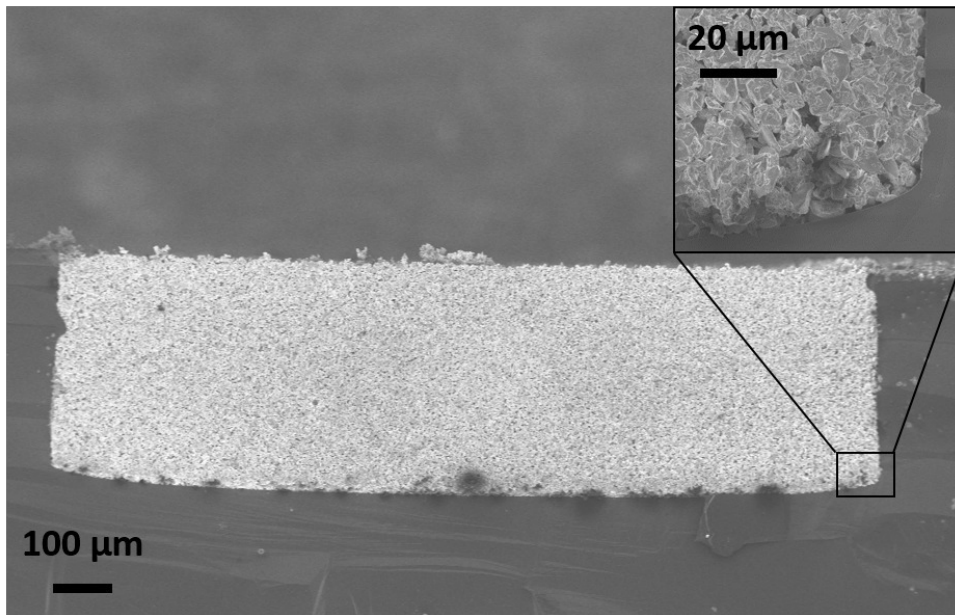


Abbildung 4.4: REM-Querschnittsaufnahme einer Kavität in Si mit auf ganzer Tiefe agglomerierten NdFeB-Partikeln, hergestellt bei 300 °C Prozesstemperatur und 11 s Diffusionszeit mit Vergrößerung des unteren Bereichs.

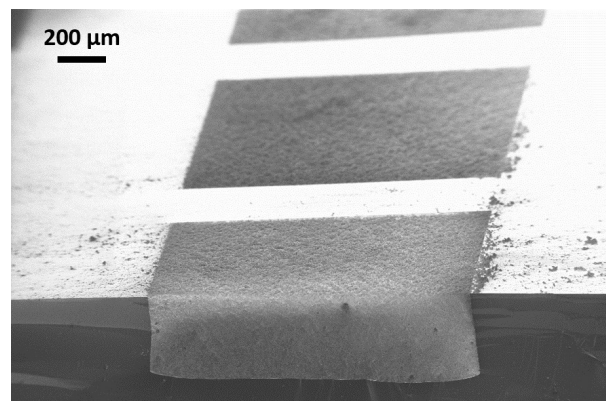


Abbildung 4.5: REM-Aufnahme einer Kavität in Si mit agglomerierten Si-Partikeln, hergestellt bei 300 °C Prozesstemperatur und 11 s Diffusionszeit.

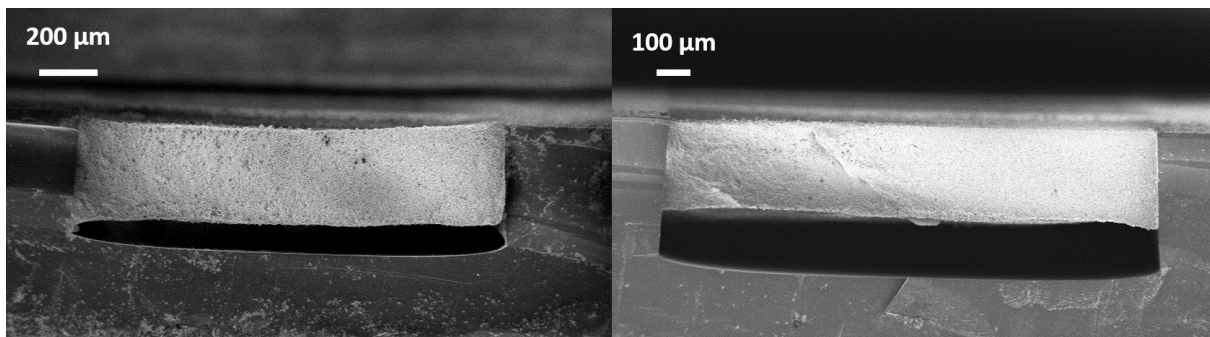


Abbildung 4.6: REM-Querschnittsaufnahme einer Kavität in Si mit teilagglomerierten Si-Partikeln. Links: hergestellt bei 120 °C Prozesstemperatur und 11 s Diffusionszeit; Rechts: hergestellt bei 75 °C Prozesstemperatur und 11 s Diffusionszeit.

here effektive Aspektverhältnis nicht mehr durchdringen, und am Boden der Kavität bleibt ein unverfestigter Bereich von ca. $80\ \mu\text{m}$ zurück, aus dem die Partikel nach dem Brechen der Probe entfernt werden können, z.B. durch Spülen mit Wasser (Abbildung 4.6, links)). Die temperaturabhängige Diffusionskonstante ist also bei der verringerten Temperatur nicht mehr ausreichend, um die Struktur auf ganzer Dicke zu durchdringen. Aus Abbildung 4.1 geht klar hervor, dass dies nicht auf eine fehlende Aktivierungsenergie zurückzuführen sein kann, zumal ein solcher Effekt ein Prozessversagen im gesamten Volumen der Struktur zur Folge gehabt hätte und nicht nur in den unteren Schichten. Der Zusammenhang mit der Diffusionsrate wird durch die rechte Seite von Abbildung 4.6 untermauert, wo eine weitere Reduktion der Temperatur auf nur noch $75\ ^\circ\text{C}$ erwartungsgemäß zu einer Vergrößerung der nicht-agglomerierten Bereiche führte.

Die Tiefe der Agglomeration lässt sich somit sowohl über die Prozesstemperatur als auch über die Diffusionszeit beeinflussen. Die Partikel bilden so eine Art poröse Membran, deren Dicke sich über die Prozessparameter steuern lässt. Diese Membran hält zunächst auch die darunter befindlichen, nicht-agglomerierten Partikel zurück, solange sie nicht beschädigt wird. Ein äußeres flüssiges oder gasförmiges Medium kann durch die Poren mit den nicht-agglomerierten Partikeln in chemisch oder physikalisch in Wechselwirkung treten. Dies lässt sich z.B. für Geterpumpen nutzen. Außerdem ist eine Entfernung der nicht-agglomerierten Partikel durch die Membran hindurch mittels eines Gasphasen-Ätzprozesses möglich, so dass sich im Zusammenspiel mit anderen Prozessen Membranen mit einem Hohlraum darunter erzeugen lassen, die z.B. Anwendungen in der thermischen Isolation von MEMS-Elementen finden könnten.

4.1.2 Siliziumdioxid

Der Siliziumoxid-Prozess wurde u.a. für die konformale Beschichtung und Verfestigung von Pulvern entwickelt, um für ALD-gebundene Pulver in Mikro-Chromatographie-Anwendungen eine von Al_2O_3 unterschiedliche Oberflächenchemie anbieten zu können. Im Gegensatz zu Al_2O_3 ist SiO_2 in der Chromatographie ein Standardmaterial mit breiter Anwendung, für das eine entsprechend hohe Anzahl an derivatisierten Methoden zur Verfügung steht, so z.B. die beliebte und weit verbreitete Oberflächenmodifikation mit langkettigen Alkanen für die Umkehrphasenchromatographie. Der Entwicklung des diffusionsoptimierten Prozesses ging eine Entwicklungsphase mit dem Standardprozess auf planaren Substraten voraus, jedoch hat sich gezeigt, dass im diffusionsoptimierten Modus sowohl höheres Schichtwachstum pro Reaktionszyklus als auch eine wesentlich bessere Schichtqualität erreichbar sind. Daher wurde dieser Modus (mit halbierten Picoflow-Zeiten) fortan auch für planare Substrate als Standard verwendet.

Abbildung 4.7 zeigt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Schichtwachstum im normalen Betriebsmodus einschließlich des Einflusses von verlängerten Diffusions- bzw. Reaktionszeiten. Es ist im untersuchten Temperaturbereich kein klares ALD-Fenster zu erkennen; es kommt im Standardprozess erst am Ende des untersuchten Temperaturbereiches zu einer Plateaubildung. Die erhebliche Verbesserung des Wachstums pro Zyklus im diffusionsoptimierten Modus, der unweigerlich auch mit wesentlich verlängerten Reaktionszeiten einhergeht, deutet auf eine Hemmung der Reaktion durch unzureichende Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen hin. Die vorhandenen Daten deuten jedoch auch an, dass im diffusionsoptimierten Modus das Wachstum pro Zyklus bei über $300\ ^\circ\text{C}$ wieder leicht abnimmt, was möglicherweise mit Desorptionsprozessen durch zu hohe Substrattemperatur im Zusammenspiel mit langer Verweildauer bis zur Injektion des Reaktionspartners zu erklären ist. Zwischen diffusionsoptimier-

tem und Standard-Modus liegt bei 300 °C ein Faktor von ca. 2 im Schichtwachstum pro Reaktionszyklus. Zudem ist im diffusionsoptimierten Modus eine bessere Homogenität der Schicht zu erreichen (Abbildung 4.8), so dass der diffusionsoptimierte Modus in jeder Hinsicht die besseren Ergebnisse liefert und trotz der deutlich erhöhten Prozesszeiten bevorzugt genutzt wurde. Aus Abbildung 4.8 geht zudem hervor, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ebenfalls zu einer besseren Homogenität der Schichtdicke führt.

4.1.3 Eisenoxid

Der Eisenoxid-Prozess konnte im Gegensatz zu den restlichen ALD-Prozessen nicht mittels Ellipsometrie charakterisiert werden. Stattdessen wurden durch 30-minütiges Ätzen mit 85% H_3PO_4 bei 80 °C und einer beliebigen, zuvor aufgetragenen Fotolack-Maske auf 150-mm-Wafern saubere Stufen in der Eisenoxid-Schicht erzeugt, um diese (nach Ablösen der Maske in Aceton) profilometrisch zu untersuchen. So konnte unter den oben (Abschnitt 3.3.1) beschriebenen Wachstumsparametern eine Wachstumsrate von 0.4 Å pro Zyklus auf {100}-Siliziumoberflächen bestimmt werden. Durch das selbst für die Verhältnisse der Atomlagenabscheidung sehr langsame Wachstum und eine mögliche Nukleationsverzögerung auf Si konnten für Reaktionstemperaturen abseits von 250 °C keine für Schichtdickenmessungen verwertbaren Proben gewonnen werden; auch im REM war keinerlei sichtbare Schichtabscheidung feststellbar. Um zur Vermessung taugliche Proben zu gewinnen, mussten zudem zeitaufwendig mindestens ca. 750 Zyklen abgeschlossen werden.

In der Literatur wird ein recht breites Spektrum an Abscheidungstemperaturen, Reaktionsparametern und Wachstumsraten pro Zyklus beschrieben, wobei auf unterschiedlichen Substraten und mit unterschiedlichen Prozessen Wachstumsraten von 0.15 Å bis 1.5 Å pro Zyklus gefunden wurden^[60–63]. Insbesondere die Arbeit von Rooth et al.^[63] ist bezüglich des Substrates {100}-Si und des Precursors Ferrocen mit dieser Arbeit vergleichbar; dort wurden (wenngleich für erheblich höhere Abscheidungstemperaturen) Wachstumsraten im Bereich von 14 Å pro Reaktionszyklus gefunden. Ein starker Einfluss der Länge des Ozonpulses wird beschrieben^[60], wobei Wachstumsraten im Bereich über 1 Å pro Zyklus erst bei extrem langen Pulszeiten um 100 s berichtet werden. Derart lange Pulszeiten sind trotz des höheren Wachstums pro Zyklus relativ unpraktisch und wenig wirtschaftlich. In der zitierten Arbeit wird eine Erhöhung des Ozon-Partialdrucks durch höhere Ozonkonzentrationen oder aber der Stop-Flow-Betrieb vorgeschlagen, der durch längere Reaktionszeiten eine bessere Ausbeute zulassen könnte. Der Stop-Flow-Betrieb deckt sich mit dem in dieser Arbeit verwendeten, bezüglich der Diffusionszeiten verlängerten Prozess zur Infiltration poröser Substrate, so dass in dieser Anwendung die langsame Reaktionskinetik der Eisenoxid-Edukte etwas weniger stark ins Gewicht fällt.

Der Eisenoxid-Prozess wurde desweiteren auch im diffusionsoptimierten Modus genutzt, um Proben bestehend aus Eisenpartikeln in Kavitäten zu verfestigen. Die Proben waren makroskopisch bis zum Boden der Struktur fest, näheres zu diesen Ergebnissen ist in Abschnitt 4.6.3 beschrieben. Die Schichtdicke betrug ausgehend vom oben genannten Wert für das Wachstum pro Zyklus bis zu ca. 40 nm; jedoch war die Schicht auf den Eisenpartikeln nicht von den Partikeln selbst zu differenzieren, die wahrscheinlich ebenfalls eine oberflächliche Oxidschicht durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff aufweisen. Unter der Annahme einer Nukleationsverzögerung auf {100}-Si, ist direkt auf den Eisen-Partikeln auch ein erheblich schnelleres Wachstum der Schicht mit entsprechend höheren Schichtdicken bei gleicher Zyklenzahl denkbar. Dies bleibt zunächst Gegenstand zukünftiger Untersuchungen. Die Abscheidungen auf dem

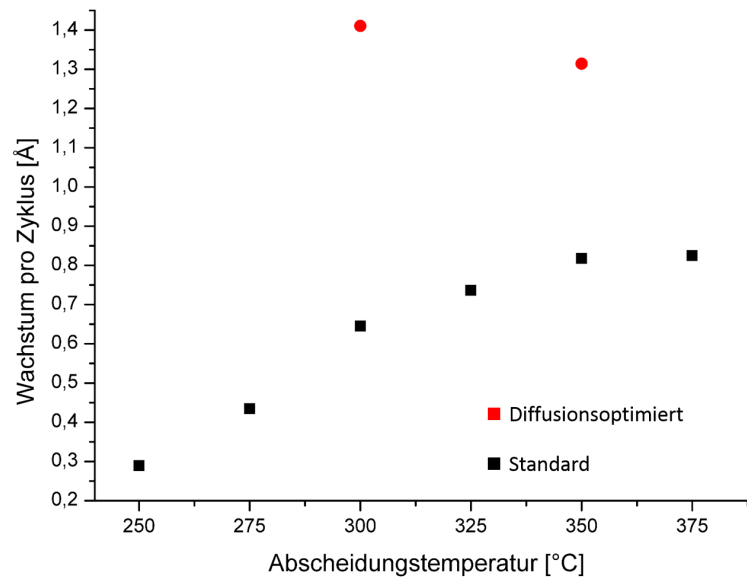


Abbildung 4.7: Schichtwachstum von Siliziumdioxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. Die Zyklenzahl betrug konstant 350 Zyklen; SIBDEA und Ozon wurden 0.1 s bzw. 3 s injiziert, mit Spülzeiten von 5 s für SIBDEA und 3 s für Ozon. Für den diffusionsoptimierten Prozess wurden Spül- bzw. Diffusionszeiten von 28 s für SIBDEA und 30 s für Ozon verwendet, wobei die eigentliche Picoflow-Zeit (geschlossene Ventile) bei 22 s lag.

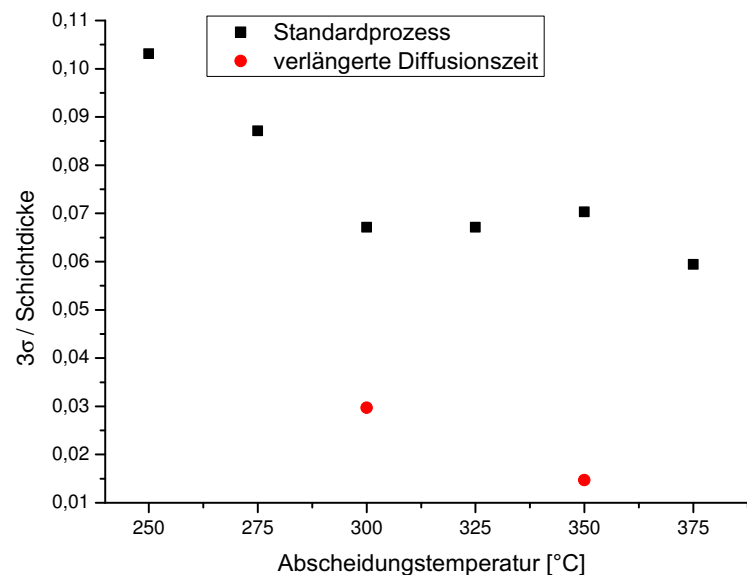


Abbildung 4.8: Homogenität von Siliziumdioxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen auf 200-mm-Siliziumwafern. Die Zyklenzahl betrug konstant 350 Zyklen; SIBDEA und Ozon wurden 0.1 s bzw. 3 s injiziert, mit Spülzeiten von 5 s für SIBDEA und 3 s für Ozon. Für den diffusionsoptimierten Prozess wurden Spül- bzw. Diffusionszeiten von 28 s für SIBDEA und 30 s für Ozon verwendet, wobei die eigentliche Picoflow-Zeit (geschlossene Ventile) bei 22 s lag.

Eisenpulver wurden bei Temperaturen von 200 °C bis 300 °C ausgeführt. Während im Falle der Pulver makroskopisch eine Verfestigung festgestellt werden konnte, ist eine Quantifizierung der Schichtdicke auf Partikeln nicht gelungen. Bei allen Reaktionstemperaturen kam es in den verwendeten Ringstrukturen bei Entnahme aus dem heißen Reaktor unmittelbar zu Spannungsrissen durch die Abkühlung.

4.1.4 Zinkoxid

Der Zinkoxid-Prozess wurde im Besonderen mit Blick auf eine Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit der Dünnschicht entwickelt, hierzu mehr unter Abschnitt 4.7.2. Dafür wurde der bei Temperaturen von 125 °C bis 300 °C auf 200-mm-Monitorsubstraten aus {100}-Silizium durchgeführt, um die Temperaturstabilität des Prozesses zu untersuchen. Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Aus der Abbildung geht klar hervor, dass der Prozess bei 250 °C ein Minimum des Schichtwachstums pro Zyklus aufweist, während sowohl bei höheren als auch niedrigeren Temperaturen ein schnelleres Wachstum feststellbar ist. Das sich beschleunigende Wachstum jenseits von 250 °C ist wahrscheinlich auf Pyrolyse der Edukte und Verlust des selbstlimitierenden Wachstums zurückzuführen. Literaturergebnisse^[64,65] verweisen auf ein ALD-Fenster im Bereich von 125 – 180 °C. Der Bereich des nicht-selbstlimitierenden Wachstums bei niedrigen Temperaturen (Kondensation oder fehlende Aktivierungsenergie) liegt unter 125 °C und wurde in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Das Minimum bei 250 °C kann durch verstärkte Desorption des Diethylzinks bei erhöhter Temperatur (noch vor Beginn der Zersetzung) erklärt werden; das Wachstum wäre hier also trotz verringerter Wachstumsrate immer noch selbstlimitierend. Für die Prozessentwicklung war das Schichtwachstum pro Zyklus ein untergeordnetes Ziel, zumal selbst bei der ungünstigsten Temperatur von 250 °C noch ein Wachstum von über 1.6 Å pro Zyklus zu finden ist. Dies ist im Vergleich mit den anderen in dieser Arbeit verwendeten ALD-Prozessen (ca. 0.4 – 1.4 Å/Zyklus, Fe₂O₃ und SiO₂) ein sehr günstiger Wert, so dass hierdurch keine Einschränkungen in der Prozessführung auftreten und die Wahl der Prozessparameter sich allein an der Optimierung anderer Stoffeigenschaften orientieren kann. Die erzielten Ergebnisse passen zudem zu literaturbekannten Werten^[64,65].

Abbildung 4.10 zeigt den Einfluss der Temperatur auf den Brechungsindex der Zinkoxidschichten. Ein Maximum bei 200 °C ist klar ersichtlich. Dieses ist dem Literaturwert von $n = 1,93$ am nächsten. Der Brechungsindex für sich genommen stellt hier kein Entwicklungsziel dar, gibt jedoch einen Hinweis auf die ideale Prozesstemperatur für qualitativ hochwertige Zinkoxid-Schichten. In Abbildung 4.11 ist die Auftragung des Wachstums pro Reaktionszyklus gegen die Pulsdauer des Diethylzink-Pulses zu sehen. Es ist ein leichter Anstieg mit längerer Pulszeit zu beobachten, was auf eine verbesserte Sättigung der Substratoberfläche mit Diethylzink zurückgeführt werden kann. Von größerem Interesse sind jedoch die Fehlerbalken, die die Bandbreite der gemessenen Schichtdicken an verschiedenen Messpunkten auf dem Wafer wiedergeben; hier ist eindeutig mit längerer Pulszeit eine Verbesserung der Schichthomogenität zu beobachten. Da dem Wunsch nach einer möglichst guten Homogenität wirtschaftliche Überlegungen bezüglich der Kosten des sehr flüchtigen und somit rasch verbrauchten Diethylzinks gegenüberstehen, wurde für den später als Standard etablierten Prozess eine Pulsdauer von 1 s als Kompromiss ausgewählt.

Der Wasser-Puls wurde in dieser Versuchsreihe konstant bei 0.1 s gehalten, da aus Erfahrungen mit anderen Prozessen bekannt war, dass diese Pulszeit in der Regel zur Sättigung aller Oberflächen mehr als ausreicht. Die Spülzeiten wurden ebenfalls konstant gehalten.

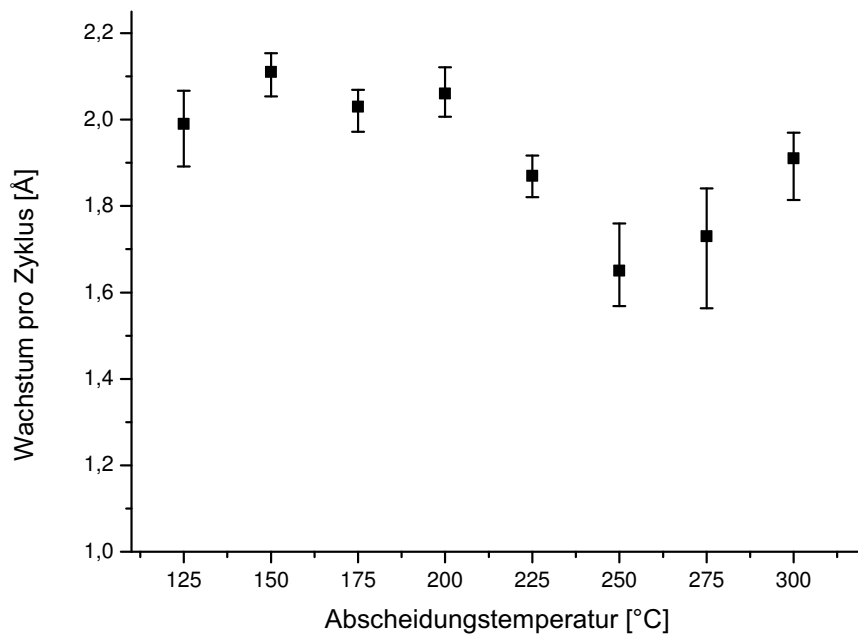


Abbildung 4.9: Schichtwachstum von Zinkoxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. Die Zyklenzahl betrug konstant 200 Zyklen; DEZ und Wasser wurden 1 s bzw. 0.1 s injiziert, mit Spülzeiten von 5 s für DEZ und 4 s für Wasser.

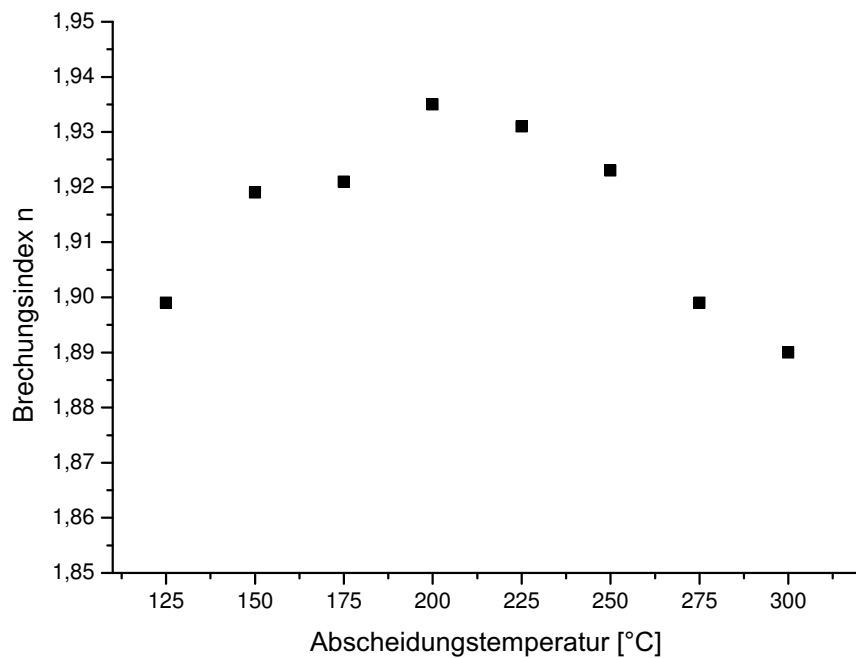


Abbildung 4.10: Brechungsindex von Zinkoxidschichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen.

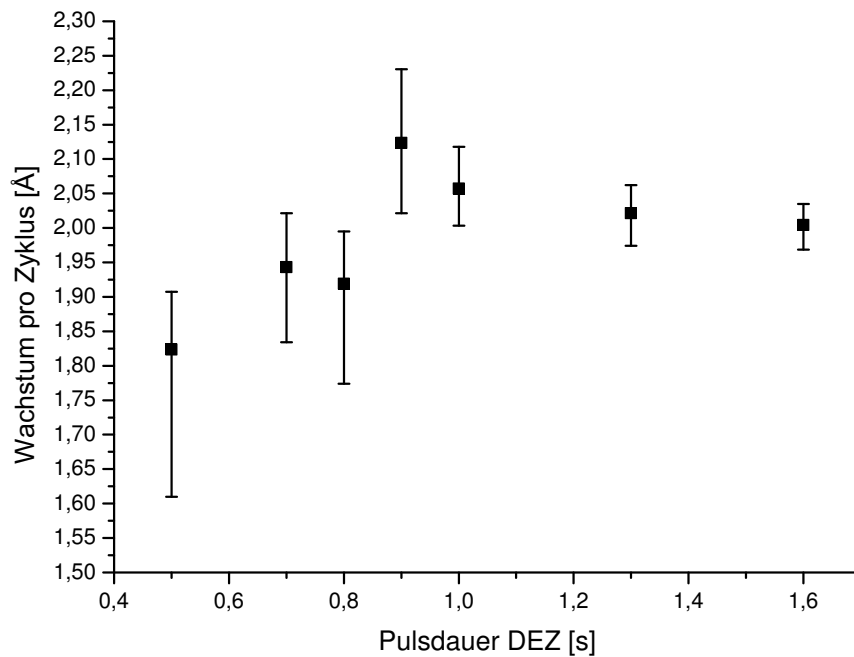


Abbildung 4.11: Schichtwachstum von Zinkoxid-Schichten bei verschiedenen Pulszeiten für Diethylzink. Die Zyklenzahl betrug konstant 200 Zyklen; die Pulszeit für Wasser lag bei 0.1 s und die Spülzeiten lagen bei 5 s bzw. 4 s.

4.1.5 Zusammenfassung und Diskussion

Der gut charakterisierte und weit verbreitete^[40] Aluminiumoxid-Prozess produziert Schichten hoher Qualität über ein breites Temperaturfenster auf allen in dieser Arbeit getesteten Substraten. Bei der verwendeten Standardtemperatur von 300 °C liegt das Schichtwachstum bei etwa 1.1 Å/Zyklus, obgleich dieser Temperaturbereich schon geringfügig jenseits des ALD-Fensters liegt und keine maximal erreichbare Wachstumsrate darstellt. Allerdings wirkt die hohe Temperatur positiv auf die Schichtqualität. Der diffusionsoptimierte Prozess erwies sich als geeignet, Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen, z.B. dicht gepackte Pulver in Kavitäten, zu durchdringen und zu verfestigen. Das Durchdringungsvermögen wird, außer durch die Temperatur und die Molekülmasse (effektive Geschwindigkeit und mittlere freie Weglänge der Moleküle) sowie den Sticking-Koeffizienten (mit durch die gleichbleibenden Prozessbedingungen konstanten Werten) durch die Korngröße der Pulver (variable Größe) bestimmt, ebenso die Festigkeit der Strukturen, da die Korngröße Einfluss auf die Anzahl und Größe der Kontaktflächen hat.

Der Siliziumdioxid-Prozess wurde durch eine Erweiterung der vorhandenen ALD-Anlage mittels eines Ozongenerators realisiert und lieferte, ebenso wie der Aluminiumoxid-Prozess, qualitativ hochwertige und sehr homogene Schichten, jedoch in einem wesentlich engeren Temperaturfenster. Die beste Schichtqualität und das beste Schichtwachstum pro Reaktionszyklus von 1.4 Å/Zyklus war nur im diffusionsoptimierten Betriebsmodus zu erreichen, was auf eine kinetische Hemmung hindeutet, so dass die Reaktion im Betrieb mit kurzen Pulsen nicht vollständig ablaufen kann. Dennoch kann der schnellere Betriebsmodus durch die kürzere Gesamtzeit des

Prozesses je nach den gestellten Anforderungen wirtschaftlicher sein. Auch der Siliziumdioxid-Prozess eignet sich zur Verfestigung von Partikeln.

Der Zinkoxid-Prozess wurde bezüglich seiner Temperaturstabilität und Leitfähigkeit der abgetrennten Schichten untersucht. Das Wachstum pro Reaktionszyklus ist mit bis zu 2 Å/Zyklus vergleichsweise hoch, so dass auch weit abseits der optimalen Wachstumsparameter noch überdurchschnittliche Wachstumsraten (verglichen mit anderen ALD-Prozessen) erreichbar sind. Die Schichtdickenhomogenität ist gut. Zur Verfestigung von Partikeln wurden keine Versuche unternommen, einer Anwendbarkeit in diesem Bereich sollte jedoch prinzipiell nichts entgegenstehen. Hier sind, bei Bedarf nach solch einem Prozess, zunächst weitere Versuche nötig.

Der Eisenoxid-Prozess wurde durch eine starke Nukleationsverzögerung und langsames Schichtwachstum geprägt. Ergebnisse aus der Literatur (die jedoch auf anderen Substraten, Edukten oder Prozessparametern beruhen) konnten nicht reproduziert werden. Die Literaturergebnisse sind weit gestreut und teilweise jedoch auch schlechter, als das in dieser Arbeit gefundene Wachstum pro Reaktionszyklus. Das durchschnittliche Wachstum bei üblichen Schichtdicken liegt bei ca. 0.4 Å/Zyklus auf {100}-Silizium, was als relativ langsam zu bewerten ist und insbesondere im diffusionsoptimierten Modus mit seinen ohnehin langen Zyklenzeiten zu mehrtägigen Prozessen führt. Auf von Silizium/Siliziumoxid unterschiedlichen Oberflächen lässt sich die Nukleationsverzögerung ggf. verringern und so ein schnelleres Wachstum erreichen. Auf den in dieser Arbeit neben {100}-Si als Substrat verwendeten Eisenpartikeln (Abschnitt 4.6.3) konnte die Eisenoxid-Schicht im SEM jedoch nicht von den Partikeln differenziert werden, so dass eine Quantifizierung der Wachstumsgeschwindigkeit dort nicht gelang.

4.2 Erzeugung von Mikrostrukturen auf Si-Substraten durch direkte Flammentransportsynthese

4.2.1 Einleitung

Analog zur Erzeugung von porösem Silizium, wie unter Abschnitt 1.1 beschrieben, und im Gegensatz zu den als Alternative beschriebenen Methoden der Verfüllung von Kavitäten mit Pulvern, besteht ebenfalls die Möglichkeit, poröse Strukturen aus nicht-Silizium-Materialien direkt auf dem Substrat aufwachsen zu lassen. Dies hat, wie beim porösen Silizium, den Vorteil, dass auf Bindemittel aller Art verzichtet werden kann; gleichzeitig stehen jedoch Materialien zur Verfügung, die nicht mit dem Substratmaterial identisch sind. Ein Kandidat für ein derartiges Synthesekonzept ist der Halbleiter Zinkoxid, der mittels der im Arbeitskreis von Rainer Adelung entwickelten Flammentransportsynthese direkt, schnell und in makroskopischen Schichtdicken auf Silizium abgeschieden werden kann. Quasi-eindimensionale (Q1D) Metalloxid- Nano- und Mikrostrukturen sind durch ihr Potenzial für vielfältige Anwendungen in technischen Geräten in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Zwar ist die Implementierung nanoskaliger Strukturen problembehaftet, jedoch sind auch größere Strukturen bis in den Mikrometer-Bereich interessant, da sie zumindest teilweise noch "nanoskalige" Eigenschaften aufweisen können und sich leichter implementieren lassen. Besondere Aufmerksamkeit hat hier der Halbleiter Zinkoxid auf sich gezogen, da Zinkoxid-Mikrostrukturen sich durch eine Vielzahl von Synthesemethoden in vielfältigen Morphologien herstellen lassen und zudem ein breites Spektrum interessanter Eigenschaften aufweisen^[67-71]. Die Bandlücke von 3.37 eV, eine große Exzitonen-Bindungsenergie von 60 meV und hexagonale Kristallstruktur mit Zn und O-terminiertem Wachstum entlang der c-Achse^[72] machen Zinkoxid-Q1D-Strukturen interessant für eine Vielzahl von Anwendungen, z.B. optische, elektronische und photonische Anwendungen, Photodetektoren, Photodioden^[73], Sensoren^[74], Wellenleiter^[75-77], Solarzellen^[78], Photokatalysatoren^[79] u.a. Weiterhin ist Zinkoxid bis zu einer gewissen Dosierung biokompatibel^[80] und hat bereits antibakterielle^[81], antivirale^{[82][83]} und zytostatische^[84] Eigenschaften unter Beweis gestellt. Zinkoxid kann außerdem hydrophil oder hydrophob eingestellt werden. Diese Eigenschaft lässt sich über die Anzahl der Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter beeinflussen, die wiederum durch Bestrahlung mit UV-Licht steuerbar ist. Zinkoxid-Strukturen sind somit in Bezug auf ihre Benetzbarkeit mit wässrigen Medien photoschaltbar^[85], was sie zusammen mit ihren photokatalytischen Eigenschaften für Mikrofluidik-Anwendungen interessant machen könnte. Zuletzt wurde auch bei hexagonalen Zinkoxid-Strukturen beobachtet, dass diese sich als nanoskalige Whispering Gallery Mode (WGM) Resonatoren eignen^[86-90]. Sie erreichen dabei höhere Gütefaktoren und geringere Laserschwelenschwellenleistung als Resonatoren in klassischen Geometrien, und auch der Einsatz als Sensor wurde bereits veröffentlicht^[89].

Diesen Vorteilen steht die Herausforderung der gezielten Synthese gegenüber. In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Ergebnisse auf dem Gebiet der ZnO-Synthese erzielt^[70,72,91,92], andererseits ist die Integration von Mikro- und Nanostrukturen z.B. zwischen Elektroden oder in geätzten Gräben in Silizium nach wie vor schwierig, da sich zwischen Mikrostruktur und Substrat nur schwer hochwertige Kontakte (mechanisch und elektrisch) realisieren lassen. Um diese Probleme und kostspielige Fertigungsprozesse zu umgehen, wurde die Synthese von ZnO Q1D-Strukturen direkt auf Siliziumchips ausgiebig untersucht. Dabei wurden u.a. konventionel-

Dieser Abschnitt ist unter^[66] bereits veröffentlicht und hier mit Zustimmung der Rechteinhaber wiedergegeben. Reprinted with permission, ©2014, American Chemical Society.

le Methoden wie der Vapor-Liquid-Solid-Prozess^[93,94], Lithografie^[95], elektrochemische Abscheidungen^[96], Plasma-basierte Abscheidungen^[97,98] und Pyrolyse^[99] untersucht, jedoch sind diese Prozesse in aller Regel mehrstufig. Die Flammentransportsynthese (FTS) bietet dagegen die Möglichkeit der Synthese von Q1D-ZnO-Mikrostrukturen auf Siliziumoberflächen in einem einzigen Prozessschritt^[33,34]. In dieser Arbeit wurden Zinkoxid-Nadeln im Mikrometer-Bereich hergestellt, die zumindest auf einer räumlichen Achse auch Nanometer-Dimensionen erreichen konnten. Die Nadeln wurden durch Flammentransportsynthese direkt in nur einem Schritt auf den Silizium-Substraten erzeugt und bezüglich morphologischer, optischer und photokatalytischer Eigenschaften untersucht.

4.2.2 Experimentelle Methoden

Die Strukturen wurden mittels einer modifizierten Variante der Flammentransportsynthese^[34] erzeugt. Der Prozess ist unter Abschnitt 3.6 beschrieben. Zinkoxid-Mikronadeln aus der Flammentransportsynthese wurden in einem Dualbeam Helios Nanolab SEM bei 20 kV Beschleunigungsspannung untersucht.

Röntgenbeugungsstudien wurden an einem XRD 3000 Pts Seifert System bei 40 kV mittels Cu $K\alpha_1$ Strahlung, $\lambda = 0.1541$ nm durchgeführt. Das Kristallgitter wurde aus den Beugungsdaten mittels der Scherrer-Methode ermittelt.

Raman-Messungen wurden mit einem WITec LabRam Alpha 300 System in der Backscattering-Konfiguration aufgenommen. Die 532.2-nm-Linie eines NdYAG-Lasers wurde für Off-Resonance Anregung mit weniger als 0.4 mW Leistung an der Probe genutzt.

Mikro-Photolumineszenzmessungen von Zinkoxid-Mikronadeln wurden bei Raumtemperatur an verschiedenen Positionen auf der Probe aufgenommen. Dazu wurde ein lokal gebautes Epifluoreszenzmikroskop verwendet^[100]. Ein HeCd Laser (325 nm, continuous wave) wurde mittels eines Reflexobjektives (36x, NA=0.5) mit einer Punktgröße von $15 \mu\text{m}^2$ auf die Probe fokussiert. Mit dieser Punktgröße wurden 4-10 Mikronadeln gleichzeitig erfasst. Die Lumineszenz dieser Nadeln wurde mit dem gleichen Objektiv erfasst, in einem 500-mm-Monochromator (Auflösung 0.7 nm) verarbeitet und mit einem stickstoffgekühlten CCD detektiert. Der Eingangsspalt des Monochromators und die Linien des CCD-Detektors wurden so gewählt, dass möglichst nur die Lumineszenz des Anregungspunktes erfasst wurde.

Photokatalytische Eigenschaften von Zinkoxid-Nadeln auf Siliziumsubstraten wurden untersucht, indem die Probe in einer Lösung von $1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ Methyleneblau platziert und 90 min mit UV-Licht bestrahlt wurde. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer bei 300 rpm gerührt. Die Probe wurde an einem Probenhalter aus Edelstahl und Teflon so befestigt, dass sie den Rührer nicht behinderte. Ein lokal gebautes UV-Dioden-Array mit einer Wellenlänge $\lambda = 370$ nm und einer Leistung von 170 mW pro Diode wurde als Lichtquelle verwendet und 13.5 cm oberhalb der Probe installiert. Die Probe wurde nun bestrahlt und beginnend bei 0 min in 15-Minuten-Intervallen mit einer Eppendorf-Pipette Proben von jeweils 1 mL aus der Lösung entnommen. Die Proben wurden in eine Glasküvette (Hellma Analytics, 10 mm Weglänge) gefüllt und die Absorption bei 664 nm in einem UV-Vis Photospektrometer (Perkin Elmer, UV/Vis/NIR Spectrometer Lambda 900) gemessen. Eine Vergleichsprobe ohne Zinkoxid-Nadeln oder Edelstahl-Probenhalter wurde identisch behandelt und gleichzeitig vermessen.

4.2.3 Morphologie und Wachstum

Abbildung 4.12 zeigt hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der in Siliziumsubstrate geätzten Gräben mit den aufgewachsenen Nano- und Mikronadeln aus der Flammentransportsynthese. Die nach dem Bosch-Prozess^[101] tiefengeätzten Gräben, an denen diese Strukturen gewachsen sind, sind ca. 80 μm breit und 300 μm tief. Die Zinkoxid-Nadeln wachsen jeweils weitgehend senkrecht zur Orientierung der Substratoberfläche und wachsen gleichmäßig auf beiden Seiten der Gräben, so dass sie sich bei ausreichender Länge der Nadeln berühren, miteinander verwachsen oder sich gegenseitig durchdringen können (Abbildung 4.13). Die Grabenöffnung kann so vollständig durch die Nadeln bedeckt werden. Einige der gefundenen Zinkoxid-Nadeln sind an ihrer Basis nur 100 – 200 nm dick, während sie zu ihrer Spitze hin auf Dicken von etwa 1 μm zustreben. Die Basis hat die Gestalt eines langgezogenen Kegels, der an seinem Ende in eine hexagonale Spitze übergeht.

Weiterhin wurden hochauflösende SEM-Querschnittsaufnahmen angefertigt, um zu untersuchen, ob die Nadeln nur an der Öffnung der Gräben oder auch in der Tiefe wachsen. In Abbildung 4.13 ist klar zu sehen, dass die Nadeln nur an der Öffnung der Gräben wachsen und das Wachstum mit zunehmender Tiefe abnimmt. Die Nadeln an der oberen Ecke des Grabens zeigen die höchste Länge, während an niedrigeren Positionen die Länge der Nadeln abnimmt und jenseits von ca. 50 μm Grabentiefe kein Wachstum mehr zu beobachten ist. Als limitierender Faktor für das Wachstum der Nadeln wird die Diffusion der Ausgangsstoffe aus dem Flammentransportprozess angenommen, die eine äußerst hohe Reaktionsfähigkeit aufweisen und daher schon beim ersten Kontakt mit einer Oberfläche reagieren. Die Begrenzung des erreichbaren Aspektverhältnisses ergibt sich also analog zu den weiter oben unter Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Überlegungen, da die reaktiven Spezies vor Erreichen einer großen Strukturtiefe abreagieren. Mit zunehmender Anzahl und Länge der Nadeln an der Grabenöffnung wird zudem der ohnehin schwierige Durchtritt reaktiver Spezies in tiefere Bereiche des Grabens immer schwerer, da die wachsenden Nadeln mit ihrer großen Oberfläche ebenfalls eintreffende Reaktanden einfangen und binden können.

Abbildung 4.12 zeigt ein hochauflösendes SEM-Bild von Nadeln mit der beschriebenen kegelförmigen Basis und hexagonalen Spitzen. Die Spitzen weisen teilweise Löcher auf der c-Achse auf (Abbildung 4.12f), die entweder durch erneute Verdampfung des Zinkoxids bei den hohen Prozesstemperaturen oder durch Edukt-Mangel und vorzeitigem Abbruch der Reaktion zustande kommen.

Um den Wachstumsmechanismus dieser Q1D-Zinkoxidnano- und Mikrostrukturen zu verstehen, wurden detaillierte SEM-Untersuchungen am Si/ZnO-Interface (also an der Grabenwand) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Es wurde eine geeignete Stelle an der Oberfläche ausgewählt, an der nur wenige Nadeln wuchsen, um detailliertere Aufnahmen einzelner Nadeln erhalten zu können. Wie auch an den anderen Aufnahmen zu sehen, wachsen die Nadeln zwar mehr oder weniger senkrecht auf ihrem Substrat, jedoch nicht mit einem perfekten 90°-Winkel. Hochauflösende Abbildungen von der Wurzel der Nadeln zeigen, dass auch die Wurzel schon die hexagonale Struktur aufweist. Bei genauer Betrachtung der Wurzel fällt der Kontrastunterschied zwischen Silizium-Substrat und der Schicht an der Wurzel auf. Es scheint eine dünne Zinkoxid-Schicht als Interface zwischen Silizium und Nadeln auf der Oberfläche aufzuwachsen. Dies konnte bestätigt werden, indem weitere hochauflösende Querschnittsaufnahmen an einer anderen Position auf der Probe erstellt wurden. Der Interface-Layer überzieht die gesamte Oberfläche des Siliziumsubstrates mit einer Dicke von ca. 200 nm und

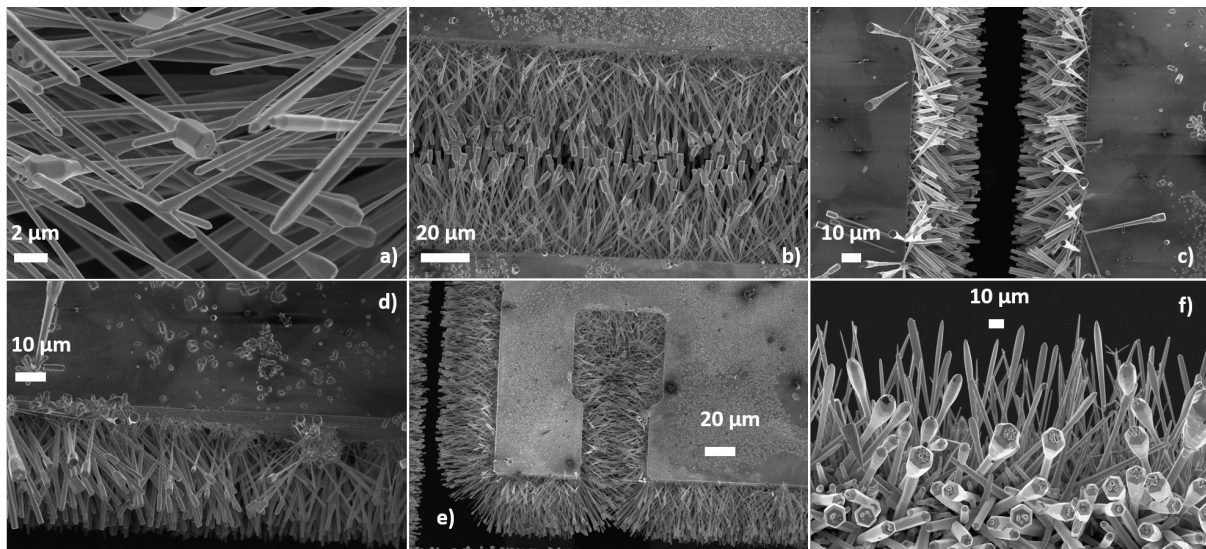


Abbildung 4.12: Detaillierte SEM-Aufnahmen der Zinkoxid-Nadeln in den geätzten Gräben, Draufsicht. (a) Hochauflösende Detailaufnahme sich durchdringender Nadeln. (b) Von Zinkoxid-Nadeln fast vollständig verschlossener Graben, und (c) offener Graben. (d) Grabenseite mit Zinkoxid-Nadeln mit verdickter, hexagonaler Spitze. (e) Verwachsungen von Nadeln in der Bildmitte. (f) Hochauflösende Aufnahme von Zinkoxid-Nadeln mit löchrigen hexagonalen Spitzen.

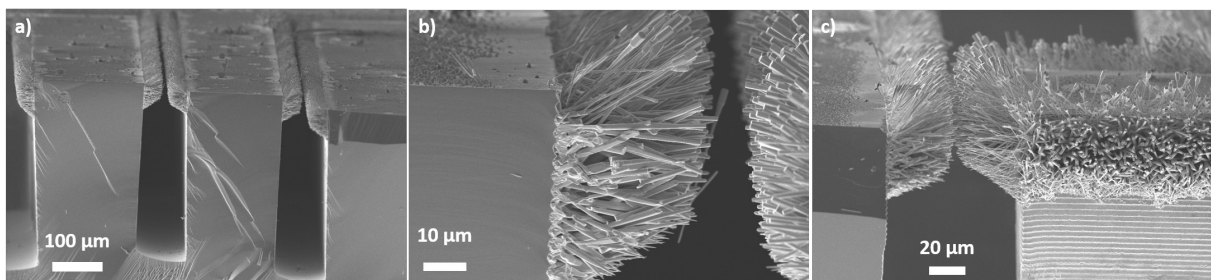


Abbildung 4.13: Detaillierte SEM-Aufnahmen der Zinkoxid-Nadeln in den geätzten Gräben. (a) Querschnittsaufnahme eines gebrochenen Proben-Chips mit Zinkoxid-Nadeln an der Grabenoberseite. (b) Hochauflösende Detailaufnahme der Zinkoxid-Nadeln an der Grabenoberseite. (c) Weitere Detailaufnahme der Strukturen an anderer Position auf der Probe.

sorgt für eine sehr stabile Verbindung zwischen den aufwachsenden Nadeln und dem Siliziumsubstrat, die für verschiedenste Anwendungen in der Regel sehr wünschenswert ist. Gleichzeitig dient die Zinkoxidschicht als Nukleationszentrum für aus der Synthese an der Substratoberfläche ankommende, reaktive Zn- und O-Spezies, deren Anlagerung hier durch geringere Gitterfehlpassung der Kristallgitter energetisch begünstigt ist.

4.2.4 Optische und strukturelle Eigenschaften

Um die strukturelle Qualität der Q1D-Zinkoxid-Nano- und -Mikrostrukturen in den geätzten Gräben zu untersuchen, wurden detaillierte Raman-Daten an verschiedenen Orten in den Gräben aufgenommen. Ein typisches optisches Phononen-Spektrum ist in Abbildung 4.15 gezeigt. In allen Experimenten war das einfallende Laserlicht senkrecht zu den Zinkoxid-Nano- und

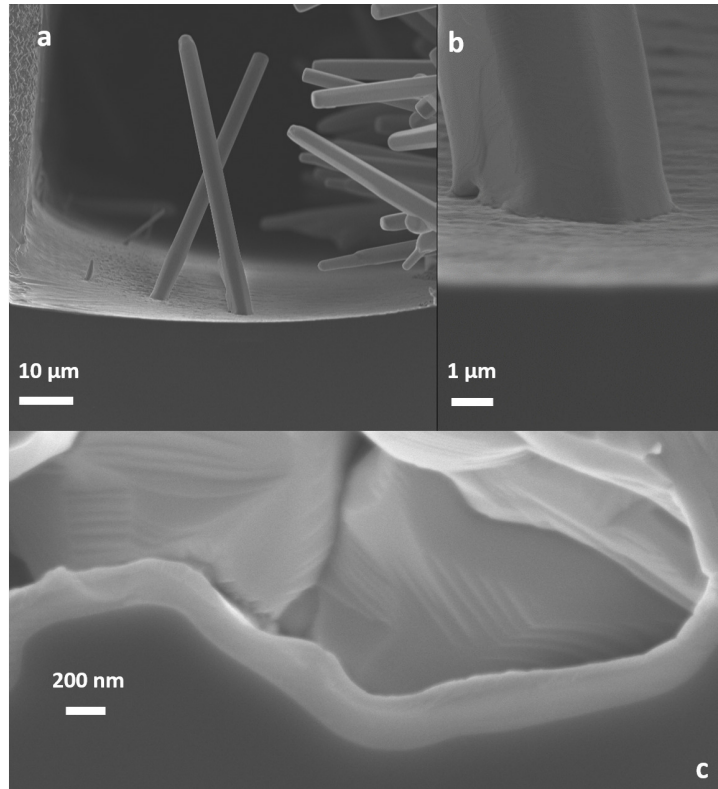


Abbildung 4.14: a), b): SEM-Aufnahme zweier relativ frei stehender ZnO-Nadeln in einem Graben. In b) ist die hexagonale Struktur der Nadel auch an ihrer Basis zu erkennen. c) Detailaufnahme des ZnO-Si-Interfaces.

Mikrostrukturen und das Raman-Signal wurde in der Backscattering-Geometrie aufgenommen. Wurtzit-ZnO gehört zur C_6v^4 -Raumgruppe $P6_3mc$, und die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten mit allen Atomen auf den $2b$ -Gitterstellen mit C_3v -Symmetrie. Die normalen Gittervibrationsmoden von ZnO am Γ -Punkt der Brillouin-Zone können über die Gruppentheorie $(eqI)^3I$ als $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ vorhergesagt werden. Raman-Streuung beruht überwiegend auf den polarisationsabhängigen Auswahlregeln abhängig von der Kristallsymmetrie. Nicht-polare optische Phononenmoden mit der E_2 -Symmetrie haben zwei Frequenzen: hoch- (E_{2hoch}) und niedrig- ($E_{2niedrig}$) -frequente Phononen. Die hochfrequente Mode ist mit Sauerstoffatomen assoziiert, während die niederfrequente Mode mit den Schwingungen des schweren Zn-Untergitters zusammenhängt. Die B_1 -Moden sind inaktiv, die anderen Raman-aktiv; A_1 und E_1 sind polar, infrarotaktiv und splitten sich in transversale optische (TO) und longitudinale (LO) Phononenmoden. Alle in Abbildung 4.15 sichtbaren Peaks werden in der Literatur der Wurtzit-Zinkoxid-Struktur zugerechnet. Die zwei starken Vibrationsmoden bei 99 cm^{-1} und 437 cm^{-1} werden den beiden nichtpolaren optischen Phononenmoden (E_2) von Zinkoxid bei hohen und niedrigen Frequenzen zugeordnet. Eine weitere sehr dominante Raman-Mode in Zinkoxid ist E_{2hoch} bei $\sim 437\text{ cm}^{-1}$, die den Sauerstoffschwingungen zugeordnet wird. Die Schwingung ist sehr intensiv und weist eine Halbwertsbreite von 11 cm^{-1} auf, was die hohe Qualität der Wurtzit-ZnO-Nadeln weiter hervorhebt. Die Asymmetrie dieses Peaks auf der linken Seite wird durch die $E_1(TO)$ -Mode bei 411 cm^{-1} ausgelöst. Die Peaks bei 378 cm^{-1} und 580 cm^{-1} gehören jeweils zur polar transversalen $A_1(TO)$ bzw. longitudinalen $E_1(LO)$ optischen Phononenmode. Weitere Moden mit Fre-

quenzen von 333, 541, 661 und 1147 cm^{-1} werden Mehrphotonen-Streuungsprozessen zugeordnet. So wird der 333 cm^{-1} Raman-Peak Raman-Prozessen zweiter Ordnung der Grenzflächen-Phononen $E_{2\text{hoch}} - E_{2\text{niedrig}}$ zugeordnet. Die Peaks bei 541 und 661 cm^{-1} werden 2-LA und TA + LO-Kombinationen am M-Punkt zugeschrieben. Zudem kann die Schwingung bei 1147 cm^{-1} zu 2-LA-Obertonschwingungen entlang A – L und M zugeordnet werden.

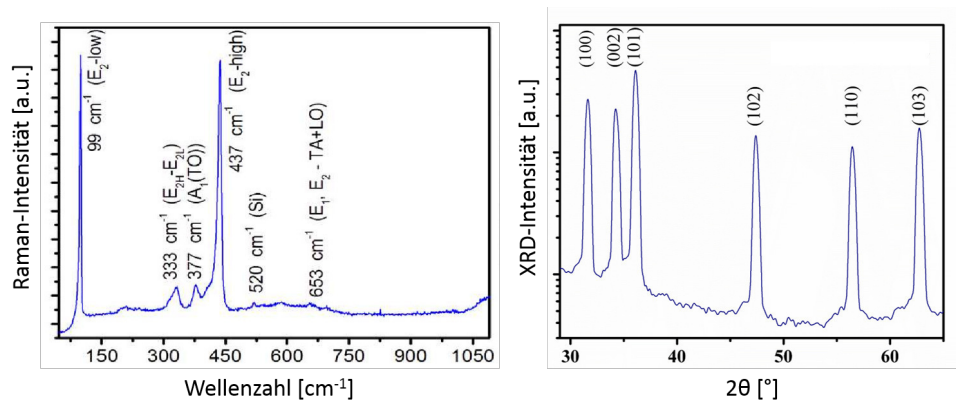


Abbildung 4.15: Links: Raman-Spektrum der ZnO-Nadeln. Rechts: XRD-Spektrum der ZnO-Nadeln.

Es sind keine LO-Phononenschwingungen im Ramanspektrum von ZnO sichtbar, da das einfallende Licht senkrecht zur *c*-Achse der Wurtzitstruktur steht. Letztlich stammt der Peak bei 520 cm^{-1} von einem Signal des Siliziumsubstrates, da ein Teil des einfallenden Lichtes die ZnO-Strukturen durchdringen kann.

Um die Kristallinität der erzeugten Strukturen zu bestätigen und die Qualität zu beurteilen wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Zinkoxid-Mikrostrukturen durchgeführt, die die hexagonale Wurtzit-Kristallstruktur der Proben bestätigen konnten. Ein typisches Röntgenbeugungsmuster der Strukturen ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Es zeigt, dass diese ZnO-Strukturen keine dominante Reflexion oder bevorzugte Wachstumsrichtung in Bezug auf das Siliziumsubstrat aufweisen. Die dominanten Reflexe dieser Proben sind die {100}, {002} und {101}-Reflexe. Wie auch bei den Raman-Messungen wurden Röntgenbeugungsmuster an verschiedenen Orten auf der Probe aufgenommen, die alle nahezu identische Ergebnisse brachten. Die engen FWHM-Werte in den Röntgenbeugungsreflexen zeigen, dass die Kristalle von hoher Qualität sind. Der Gitterparameter d_{002} liegt in stressfreiem Zinkoxid normalerweise bei 2.602 \AA ; der für die Proben berechnete liegt bei 2.608 \AA , was ebenfalls die hohe Kristallqualität bestätigt und auf ein sehr geringes Niveau von internem mechanischen Stress in den Strukturen hinweist.

Detaillierte Mikro-Photolumineszenzmessungen wurden bei Raumtemperatur an den Zinkoxid-Nadeln durchgeführt und Ergebnisse aus einem der geätzten Gräben sind in Abbildung 4.16a gezeigt. Die Messungen wurden an verschiedenen Positionen P1, P2 und P3 mit unterschiedlichen Laser-Anregungsenergien I_{exc} durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16a für eine konstante Anregungsenergie von $0.18\frac{\text{kW}}{\text{cm}^2}$ gezeigt, die jeweiligen Positionen auf der Probe sind auf den SEM-Aufnahmen markiert. Die Photolumineszenz-Intensität ist für P2 am höchsten, jedoch für alle Positionen auf einer Größenordnung unter Berücksichtigung von Messunsicherheiten wie z.B. das genaue Anregungsvolumen, Anzahl der erfassten Zinkoxid-Nadeln, und Streuung. Die Near Band Edge-Emission (NBE), die typischerweise von exzitonischen Rekombinationen verursacht wird, liegt bei $\sim 380\text{ nm}$. Die Deep Level Defect-Lumineszenz (DLE),

die bei Zinkoxid eine grüne Lumineszenz hervorruft, bewirkt ein breites Emissionsband zwischen 450 und 700 nm. Die DLE ist bei vergleichbaren Anregungsbedingungen verglichen mit der NBE bei Position P3 am intensivsten und bei Position P3 am schwächsten. Die intensivere DLE bei Position P3 könnte durch das höhere anregbare Volumen der hexagonalen Spitzen und deren größerer Zahl an beitragenden Defekten hervorgerufen werden; andererseits weisen die Sättigungen der DLE in den leistungsabhängigen Messungen darauf hin, dass die Defektdichte bei P3 mindestens so gering sein müsste wie bei P1 und P2 (Abbildung 4.16c). Die Zinkoxid-Nadeln zeigen an ihrer Basis (P1) geringfügig höhere Defektdichten als bei P2. Die Kristallinität könnte daher an der Basis durch das weniger optimale anfängliche Wachstum geringer sein. Zudem zeigt die NBE abhängig von der Position eine komplexere Struktur, wie in Abbildung 4.16b zu sehen: es existiert ein erstes Emissionsband um 376 nm und ein zweites um 383 nm. Die im NBE beobachtete Rotverschiebung kann mit dem Wachstum zusammenhängen, da das Band auf der Seite niedrigerer Energie bei konstanter Anregungsintensität dominanter wird, wenn der Anregungspunkt von P1 über P2 nach P3 verschoben wird. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden NBE-Bändern, zusammen mit der nahezu quadratischen Abhängigkeit der NBE in Abbildung 4.16c, die bei steigender Anregung vom 383-nm-Band dominiert wird, erlaubt die Vermutung, dass das niederenergetische Band von nichtlinearen Exziton-Exziton-Streuungen verursacht sein könnte, die gewöhnlich als P-Band bezeichnet werden. Abbildung 4.16c zeigt die integrierten NBE- (schwarz) und DLE- (blau) -Photolumineszenzintensitäten als Funktion der Anregungsdichte entsprechend der Positionen P1 bis P3 auf den Zinkoxid-Nadeln. Die DLE bei 460 – 650 nm zeigt eine nicht-lineare Abhängigkeit zur Anregungsdichte, was auf Sättigung hinweist. Die Sättigung der defektgetriebenen DLE ist ein sehr guter Hinweis auf die gute optische Qualität der Nadeln. Die Entwicklung scheint an allen Positionen vergleichbar zu sein. Darüber hinausgehend zeigen die hexagonalen Spitzen besonders bei P3 und P4 geeignete Resonator-Morphologien für exzellente Whispering Gallery Modes, obgleich die Resonatorstruktur teilweise hohl ist. Die Abschätzung von sich möglicherweise fortpflanzenden transversalen TM-Moden für ein einzelnes Hexagon mit einem Innenradius R_I von 650 nm passt gut zum Emissionsspektrum bei P4 in Abbildung 4.16d. Der angenommene innere Radius passt zu den gemessenen Werten aus SEM-Aufnahmen. Auch in P3 zeigt die Photolumineszenz-Emission Whispering Gallery Modes, jedoch ist hier die Zuordnung einzelner Moden durch die Überlagerung von Emissionen verschiedener Nadeln erschwert.

Whispering Gallery Modes wurden an verschiedenen Positionen gefunden, an denen die Nadeln hexagonale Strukturen aufweisen, und Signaturen von Wellenleiter-Effekten konnten in Raman- sowie Photolumineszenzmessungen beobachtet. Whispering Gallery Modes wurden nicht als Überlagerung der NBE beobachtet, da die Moden sich der spektralen Region der NBE nähern und nur 2-3 WGM mit Kennzahlen N über 20 unter den Überhang der NBE passen würden. Wenn weiterhin ein geringer Q-Faktor angenommen wird, wären alle vorhandenen WGM in vernünftigen Messzeiträumen kaum zu detektieren, da sie das Signal-Rausch-Verhältnis übersteigen müssen.

4.2.5 Photokatalytische Eigenschaften

Die Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften verschiedener Zinkoxid-Strukturen in Abhängigkeit von Morphologie und Größe der Strukturen ist für einige Anwendungen in der Chemie untersucht (u.a. ^[102–109]). Früheren Untersuchungen zufolge wurde beobachtet, dass die photokatalytische Aktivität von Zinkoxid-Nanostrukturen nahezu unabhängig von ihrer Größe

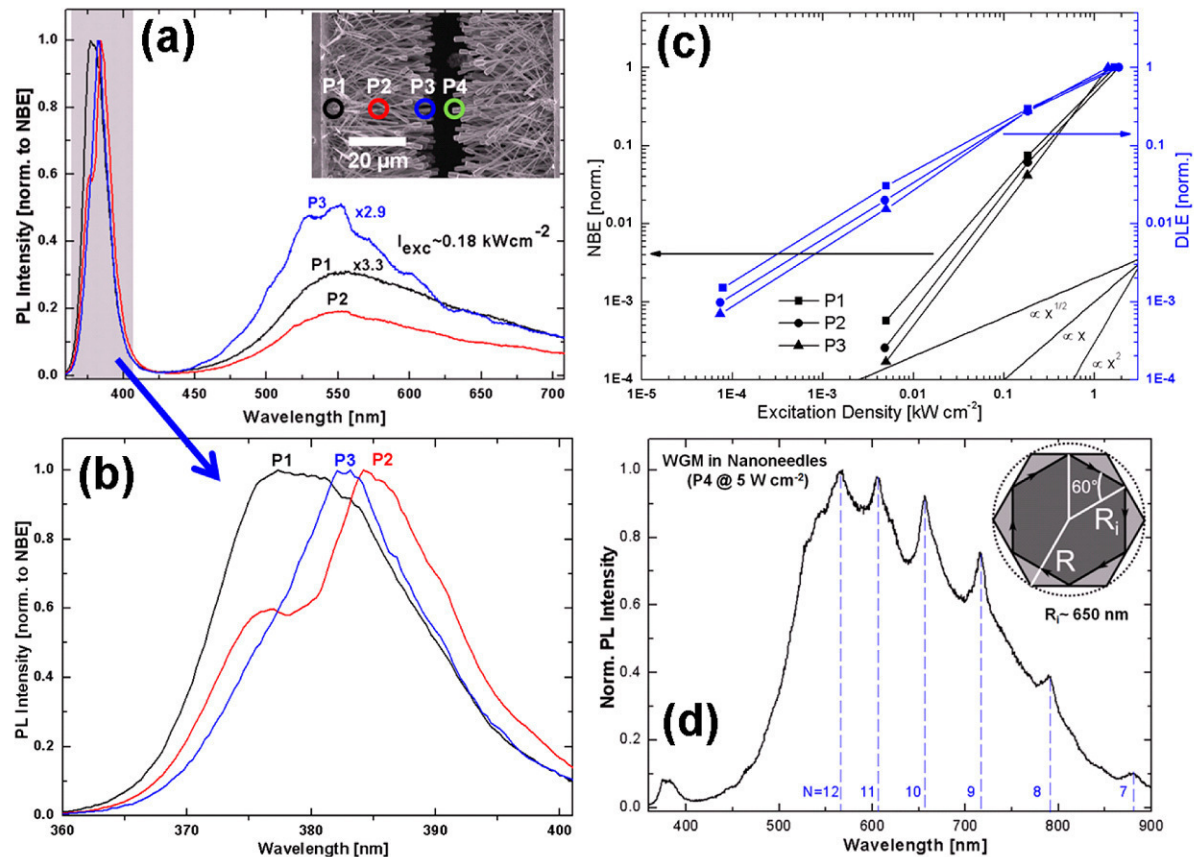


Abbildung 4.16: Messergebnisse zu Photolumineszenz und Whispering Gallery Modes der ZnO-Nadeln. Reproduziert mit Erlaubnis aus^[66].

ist; allerdings zeigen ihre Aspektverhältnisse großen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität^[109]. Polare und facettierte Oberflächen sind in dieser Hinsicht wichtig, da sie dabei helfen, die photogenerierten Elektron-Loch-Paare (e-h) zu trennen und somit eine spontane e-h-Rekombination verhindern und die photokatalytische Aktivität verbessern. Hexagonale Zinkoxidstäbchen haben eine mindestens fünffach höhere Aktivität gezeigt als Nano-Stäbchen mit glatter Oberfläche^[107]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch Feintuning der Orientierung der Zinkoxid-Strukturen die photokatalytische Performance optimiert werden kann^[103]. Auf Basis dieser Literaturergebnisse sind die in dieser Arbeit beschriebenen hexagonalen Zinkoxid-Strukturen vielversprechende Kandidaten für photokatalytische Anwendungen. Die photokatalytischen Eigenschaften der Strukturen wurden an der Chemikalie Methyleneblau untersucht, die in diesem Fall als Modellsubstanz für organische Verbindungen herangezogen wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Die Abbildung zeigt einen deutlichen Abfall der Methyleneblau-Konzentration bei Versuchen mit Zinkoxid-Proben, während Blindproben ohne Zinkoxid-Strukturen unter identischen Bedingungen keine Methyleneblau-Verluste aufweist. Die photokatalytische Aktivität der Proben könnte in einigen Mikrofluidik-Anwendungen hilfreich sein. Die hier getesteten Proben zeigen Aktivitäten, die mit Metall-beschichtetem Zinkoxid aus einer anderen Arbeit vergleichbar sind^[110], und erscheinen ebenfalls vergleichbar mit Zinkoxid-Nanodrähten, die im karbothermalen Reduktionsprozess erzeugt wurden^[111]. Die hier beschriebenen Strukturen haben jedoch den Vorteil der Herstellung direkt auf einem strukturierten Substrat, wodurch ein höheres Potential für direkte Anwendungen gegeben ist. Frei gewachsene

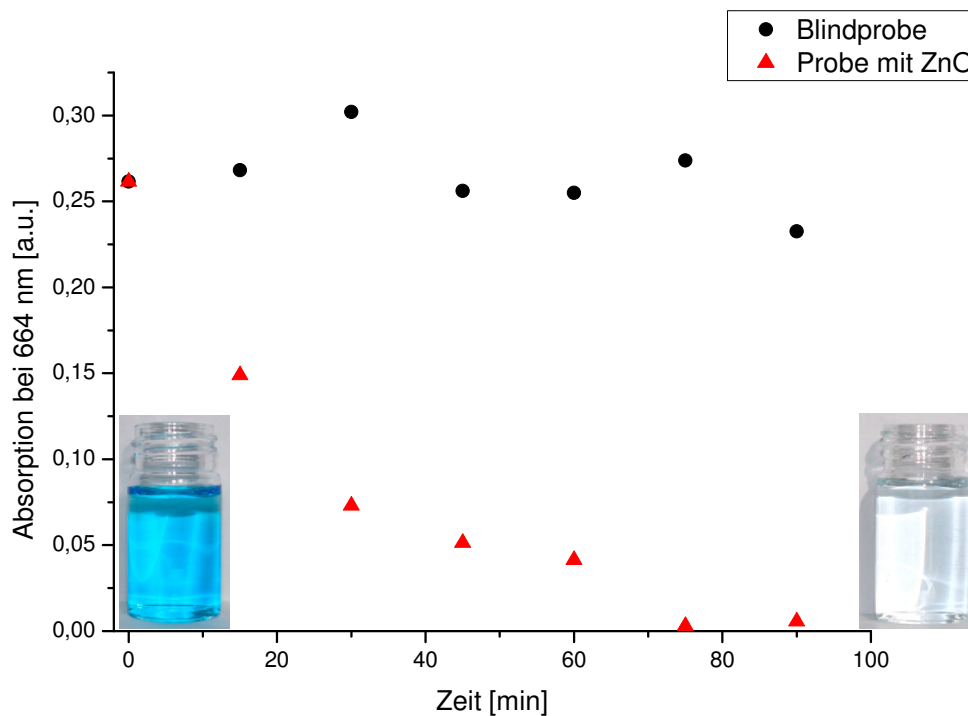


Abbildung 4.17: Photokatalytische Zersetzung von $1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{L}}$ Methyleneblau bei Bestrahlung mit UV-Licht an einem ca. 1 cm^2 großen, mit Zinkoxid-Nadeln bewachsenen Si-Chip. Der Effekt ist auch mit bloßem Auge erkennbar (Einsätze).

Zinkoxid-Mikro- und -Nanostrukturen könnten wesentlich bessere photokatalytische Aktivität erzielen, ihre Anwendung scheitert jedoch an der Integration in Mikrostrukturen. Die fest auf dem Substrat integrierten Nadeln haben den Vorteil der einfachen und direkten Anwendung und sind außerdem leicht wiederverwendbar. Selbst eine kleine Menge dieser Zinkoxid-Strukturen zeigt eine ausgeprägte photokatalytische Aktivität, nach 90 Minuten Bestrahlung mit UV-Licht ist die Konzentration des Testfarbstoffes auf fast Null gesunken, während in einer Referenzprobe ohne Zinkoxid noch die ursprüngliche Konzentration zu finden ist. Der Farbumschlag durch die Zersetzung des Methyleneblaus ist auch mit dem Auge leicht zu erkennen (Abb. 4.17). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Zinkoxidnadeln auf strukturierten Substraten prinzipiell z.B. für selbstreinigende Lab-on-a-Chip-Anwendungen nutzbar sein könnten.

4.2.6 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurde eine vielseitige und einfache Methode zur Synthese von Zinkoxid-Nano- und Mikronadeln direkt auf strukturierten Silizium-Oberflächen in einem Ein-Schritt-Prozess vorgestellt. Das Aspektverhältnis der ins Silizium geätzten Strukturen limitiert das Wachstum des Zinkoxids in die Tiefe; im Falle der hier vorgestellten Gräben ist das Wachstum auf die oberflächennahen Bereiche begrenzt. Die Nadeln wachsen mehr oder weniger senkrecht zur Substratoberfläche und können den geätzten Gräben entweder vollständig oder nur partiell bedecken. Sie beginnen ihr Wachstum mit einer dünnen Basis auf einer wenige hundert Nanome-

ter dicken Nukleationsschicht aus Zinkoxid und bilden an ihren Enden hexagonale Spitzen aus. Die Nadeln sind von hoher kristalliner Qualität, was durch Röntgenbeugungsuntersuchungen, Mikro-Raman-Spektroskopie und Photolumineszenzmessungen bestätigt werden konnte. Detaillierte Mikro-Photolumineszenzuntersuchungen zeigten exzellente Whispering Gallery Moden in den hexagonalen Spitzen der Zinkoxid-Nadeln, die als Resonator wirken und dadurch für optische Anwendungen interessant werden. Zudem zeigen die Mikronadeln im Zusammenspiel mit UV-Licht photokatalytische Aktivität gegenüber Methylenblau als Modellsubstanz für organische Verunreinigungen in Abwässern.

Durch die hohen, das Substrat belastenden Temperaturen bei der Synthese und Schwierigkeiten in der Skalierbarkeit auf 200-mm-Wafer-Ebene ist eine Anwendung in der MEMS-Fertigung derzeit nicht unmittelbar absehbar. Zudem ist eine selektive und volumenfüllende Abscheidung in Kavitäten bislang nicht zufriedenstellend möglich. Die optischen und photokatalytischen Eigenschaften der erzeugten Strukturen könnten jedoch für Anwendungen bereits praktisch genutzt werden, außerdem sind die Strukturen aus wissenschaftlicher Perspektive sehr interessant.

4.3 Erzeugung von MEMS-Strukturen basierend auf der Agglomeration von Pulvern mittels ALD-Schichten

4.3.1 Einleitung

Hochporöse, feste Materialien sind für MEMS aus verschiedenen Gründen zunehmend interessant. So benötigen Gassensoren, elektrochemische oder Energiespeichergeräte große reaktive Oberflächen mit genau bekannten Eigenschaften, während z.B. bei Filtern die Porosität direkt eine entscheidende Rolle spielt. Darüber hinaus können auch die Volumeneigenschaften der porösen Struktur von Interesse sein; manche Materialien lassen sich ggf. nicht als porenfreies Material implementieren. Weit verbreitet zur Erzeugung poröser Strukturen ist die Anodisierung von Aluminium oder Silizium. Diese Materialien werden z.B. bereits in mikrofluidischen Geräten^[112] und Methanol-Brennstoffzellen^[113] als Membran eingesetzt, in Gassensoren verbaut^[114] oder als Katalysator bzw. Katalysator-Trägermaterial eingesetzt^[115]. Ein weiterer Herstellungsansatz ist die Entfernung organischer Bestandteile aus dreidimensionalen Matrizen. So können z.B. über die Elektrodeposition von Metall in eine Anordnung von Polystyren-Kügelchen^[116] poröse Elektroden hergestellt, oder durch Eingießen einer Polymer-SnO₂-Suspension in porösen Photolack und nachfolgendes Entfernen aller organischer Bestandteile katalytisch aktive Strukturen hergestellt werden^[117].

Als Alternative zu diesen Ansätzen können ALD-verfestigte Partikel genutzt werden, um dreidimensionale poröse Strukturen zu erzeugen. Mit dieser Methode kann eine breite Vielfalt an Materialien eingesetzt werden, einschließlich solcher, die in der Silizium-Prozesstechnik bislang nicht verfügbar waren. Darüber hinaus kann die Porosität direkt, ohne Opfermaterial, erhalten werden. So wurden in der Vergangenheit Versuche unternommen, z.B. Mikromagneten aus NdFeB-Pulver durch Verbindung der Partikel mit Wachs zu erzeugen^[118], oder mit losem Pulver gefüllte Kavitäten mit dem Kunststoff Parylene zu versiegeln^[119] (bei diesen Anwendungen standen die Volumeneigenschaften des NdFeB im Vordergrund, durch die Verwendung von Polymer-Bindemitteln konnte keine Porosität realisiert werden). Solche Strukturen zeigen jedoch eine eingeschränkte Prozesskompatibilität, da die organischen Komponenten gegen Temperaturen und Chemikalien nur wenig beständig sind und das Partikelmaterial nur unzureichend gegen Umwelteinflüsse schützen. Jedoch sind die klassischen Fertigungstechniken,

basierend auf dem Sintern von Pulvern, aufgrund hoher Temperaturen und damit verbunden u.a. unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von Substrat und Pulvermaterial, für Mikrosysteme ebenfalls nicht geeignet. Einen Ausweg bietet die Verfestigung von Partikeln durch anorganische ALD-Schichten, die bei, verglichen mit Sinterprozessen, geringen Temperaturen stattfinden kann, und gleichzeitig höhere Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse bietet als z.B. Polymere und Wachs^[120].

4.3.2 Erzeugung poröser Strukturen

Zunächst wird eine geeignete Kavität in einem Substrat erzeugt; im Falle von Silizium eignet sich dafür reaktives Ionentiefätzen. Diese Kavität wird dann mit losem Pulver befüllt und das Pulver mittels geeigneter Prozessparameter bis zum Boden der mehrere 100 μm tiefen Kavität mittels eines ALD-Dünnschichtfilms von einigen 10 bis hin zu über 100 nm verfestigt. Die Partikel sind dabei in Material und Größe innerhalb eines großen Rahmens wählbar, eine wesentliche Begrenzung in der Materialauswahl stellt nur die Beständigkeit der Partikel gegen die in der ALD nötigen Temperaturen (von ca. 100 °C bis 400 °C) und Chemikalien dar. So können die porösen Mikrostrukturen z.B. IC- oder biokompatibel sein. Die gleiche Materialbibliothek steht prinzipiell auch für die Substrate zur Verfügung, in dieser Arbeit lag der Fokus jedoch auf Silizium-Wafern als Substrat. Weiterhin verfügt die ALD über eine Auswahl an Dünnschichtmaterialien, überwiegend zahlreiche Metalloxide und -Nitride sowie einige elementare Metalle, die jedoch bisher schlecht konformal in Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen abgeschieden werden können^[121] und zudem im Vergleich zu Oxiden und Nitriden oft weitere Schwierigkeiten mit sich bringen. So kam es bei Abscheidung von Kupfer mittels CuCl_2 und Zn zur Diffusion von Zink in die Kupferschicht, und es konnte kein selbstlimitierendes Wachstum gefunden werden^[122]. In einer weiteren Arbeit konnte selbstlimitierendes Wachstum nur auf Pt-Seedlayern erreicht werden, die wiederum gesputtert wurden und somit für konformales Wachstum in Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen den gleichen Limitationen unterliegen, wie der reine Sputterprozess^[123]. Weitere Versuche zur ALD von Kupfer führten schlussendlich zu konformalem Wachstum in dreidimensionalen Strukturen, wobei jedoch auf organische Verunreinigungen geachtet werden muss^[124]. Bei der ALD-Abscheidung von Molybdän aus Zn und MoCl_5 kommt es wie zuvor schon bei Kupfer zu potenziellen Problemen bzgl. der Löslichkeit von Zn in den Molybdän-Schichten, und zudem könnte MoCl_5 bereits vorhandenes elementares Molybdän ätzen und somit das konstante Wachstum stören^[125]. Wolfram kann erfolgreich als Elementfilm abgeschieden werden^[126,127], berichtet in der Literatur ist dort jedoch nur eine Durchdringung von Aspektverhältnissen bis ca. 2,5^[127]. Ruthenium kann in einem thermischen ALD-Prozess abgeschieden werden, jedoch führt die potenzielle Entstehung von hochtoxischem Rutheniumtetroxid in Folgeprozessen zu Vorbehalten^[128,129].

Somit können sowohl die Porosität als auch die Oberflächenchemie der erzeugten Strukturen gezielt eingestellt werden; außerdem sind auch die Volumeneigenschaften der verwendeten Pulver von Interesse, da die Methode die Implementierung von Materialien in planare Substrate erlaubt, die in der Mikrosystemtechnik bisher in dieser Form nicht zugänglich waren (siehe Abschnitt 4.5.6 zur Erzeugung von NdFeB-Mikromagneten). Zunächst sollen generelle Aspekte der Pulver-Agglomeration mittels ALD beschrieben werden. Die in dieser Arbeit erzeugten Strukturen wurden auf 200 mm {100}-Siliziumwafern mit einer Dicke von 725 μm hergestellt. Die Kavitäten von unterschiedlicher Geometrie und Tiefe wurden mittels Deep Reactive Ion Etching (DRIE) extern (ISIT) mittels Fotolack-Masken auf einem SPTS Cluster-Tool erstellt.

Nach Entfernung des Fotolacks und Reinigung des Wafers wurden verschiedene Pulver nach den unten beschriebenen Methoden in die Kavitäten gefüllt und die losen Partikel danach mittels ALD-Schichten zu festen, dreidimensionalen Gebilden zusammengefügt (zur ALD s. Kapitel 3.2.1 und folgende). Es wurden Experimente auf Chip-Ebene und auf Wafer-Ebene durchgeführt, wobei die Implementierung auf 200-mm-Wafer-Ebene das Entwicklungsziel darstellt. Im Folgenden werden die verwendeten Kavitäten-Geometrien dargestellt sowie die jeweils verwendeten Pulver, Befüllungs- und Reinigungsprotokolle erläutert, einschließlich derer, die erst in späteren Kapiteln dieser Arbeit Erwähnung finden. In diesem Kapitel werden im Folgenden jedoch nur Proben basierend auf Al_2O_3 -Partikeln und SiO_2 -Partikeln für HPLC-Anwendungen beschrieben.

Mäander für Flüssigchromatographie-Anwendungen

Die Mäanderstrukturen für Anwendungen in der miniaturisierten Flüssigchromatographie hatten eine Gesamtlänge von 100 mm, eine Breite von 500 μm und eine Tiefe von 500 μm . Die Substrate wurden auf Wafer-Ebene mit kommerziellem HPLC-Säulenmaterial (sphärisches SiO_2 , monodispers mit 10 μm oder 3 μm Partikelgröße) befüllt. Das HPLC-Material wurde hierfür entweder 1:2 (Massenverhältnis) mit Wasser gemischt, um ein dickflüssiges Slurry zu erzeugen, oder direkt trocken in die Kavitäten eingebracht. Im Fall der Aufbringung als Slurry wurde das Material manuell sorgfältig verteilt, wobei mehrfach Pausen von ca. 2 min eingehalten wurden, um eine schlüssige Sedimentation der Partikel in die Kavitäten zu ermöglichen. Wasserverluste durch Verdunstung wurden ggf. mit wenigen Tropfen Wasser ausgeglichen, um eine niedrige Viskosität beizubehalten. Nach erfolgter Sedimentierung in die Kavitäten wurde der Wafer 15 min der Raumluft zum Trocknen ausgesetzt. Das überschüssige, leicht angetrocknete und jetzt höherviskose Slurry konnte dann mit einem Schaumstoffrakel von der Waferoberfläche entfernt werden, ohne das in den Kavitäten sedimentierte Slurry übermäßig aufzuwirbeln. Das in den Kavitäten verbleibende Slurry wurde danach durch Platzierung des Wafers bei 90 °C auf einer Heizplatte und langsames Erhitzen bis 110 °C getrocknet. Bei der trockenen Einbringung des Materials wurde das Pulver manuell auf dem Wafer verteilt und sorgfältig in die Kavitäten gedrückt, wobei jedoch häufig statische Aufladung des Pulvers beobachtet wurde, die den Befüllprozess vereitelt; in diesem Falle musste von vorn begonnen werden. Abschließend wurde überschüssiges Pulver wiederum mittels eines Schaumstoffrakels von der Waferoberfläche entfernt und der Wafer genau so weiterprozessiert, wie die mittels Slurry-Methode gefüllten Wafer. Bei beiden Methoden wurde die Homogenität der Füllung optisch überprüft; insbesondere bei der Slurry-Methode können Luftblasen auftreten, die Fehlstellen in den Kavitäten erzeugen und eine komplette Wiederholung des Füllprozesses erforderlich machen.

Weiterhin wurde diese Substratstruktur auch für generelle Untersuchungen zur Erzeugung poröser Strukturen genutzt. Hierzu wurde Al_2O_3 -Pulver trocken in die Mäander gerakelt, das sich in Bezug auf statische Aufladung und andere hinderliche Eigenschaften als unkompliziert erwies.

Quadratische Kavitäten für Magnetanwendungen

Die Kavitäten für die grundlegende Untersuchung zur Verwendung ALD-verfestigter magnetischer Materialien in MEMS hatten eine quadratische Öffnung von $1150 \times 1150 \mu\text{m}$ bei einer Tiefe von 350 – 400 μm . Die Tiefe ist in Randnähe des Wafers geringer, dies ist ein Artefakt aus dem Fertigungsprozess und musste bei der Auswahl der gesägten Chips bedacht werden.

Die Pulvermaterialien (NdFeB in verschiedenen Partikelgrößen, SrFeO, MnZnP) wurden trocken auf Chipebene (Bruchstücke oder ausgesägte Chips von ca. 3×3 cm) in diese Kavitäten eingebracht, von Hand komprimiert und der Überschuss mittels eines nicht-magnetischen Rakels aus Aluminium entfernt. Zur Verfestigung der Pulverpackung wurde Al_2O_3 verwendet. In der ALD verfestigte Proben wurden für weitere Untersuchungen in der Wafersäge auf 4.3×3.5 mm gesägt. Diese Probengröße entspricht vier Kavitäten in einem Testchip. Das NdFeB-Pulver wurde in zwei Partikelgrößen verwendet; $4.5 - 6.5 \mu\text{m}$ und $35 - 55 \mu\text{m}$. In einer Testreihe wurden diese Pulver im Gewichtsverhältnis 30:70 vermischt, da laut Literatur^[130] durch Füllung der Hohlräume zwischen den größeren Partikeln so eine bessere Packungsdichte erreichbar ist, die sich in besseren magnetischen Eigenschaften äußern sollte (insbesondere ein höheres B_R , das von der Packungsdichte abhängt).

Weiterhin wurde auch diese Substratstruktur für generelle Untersuchungen zur Erzeugung poröser Strukturen genutzt. Hierzu wurde Al_2O_3 -Pulver trocken in die Mäander gerakelt.

Ringstrukturen für weichmagnetische Materialien

Ringförmige Strukturen für Anwendungen als Induktivitäten, gefüllt mit weichmagnetischen Partikeln, hatten eine Tiefe von $500 \mu\text{m}$, einen Außendurchmesser von 6 mm und einen Innendurchmesser von 3.1 mm. Die Strukturen wurden mit NdFeB (Molycorp), SrZn-Ferrit, Carbonyl-Eisen $\geq 99.5\%$, Partikelgröße $5 - 9 \mu\text{m}$, Eisenpulver 97%, 325er Mesh (Eisenpulver alle von Sigma Aldrich) gefüllt. Dabei wurde ausnahmslos die trockene Rakelmethode angewandt, wobei das Pulver von Hand in die Kavitäten komprimiert und danach mit einem Aluminiumrakel der Überschuss von der Oberfläche entfernt wurde. Die Wafer-Rückseiten wurden mit zuvor aufgeklebter Sägefolie geschützt, die verschmutzten Vorderseiten wurden nach Reinigung mit dem Rakel ebenfalls mit Sägefolie beklebt und abgezogen, um anhaftende Partikel auf der Waferoberfläche möglichst gut zu entfernen.

Gräben als einfache Modellstrukturen

Als einfache Teststrukturen wurden DRIE-geätzte Gräben von $80 \mu\text{m}$ Breite und $400 \mu\text{m}$ Tiefe eingesetzt. Al_2O_3 -Pulver sowie tetrapodale Zinkoxid-Partikel wurden trocken eingerakelt und mit ALD- Al_2O_3 verfestigt. Die ZnO-Tetrapoden wurden aufgrund ihrer Zerbrechlichkeit zudem als Suspension in Wasser oder geschmolzenem Menthol (Aldrich, Food-Grade) sedimentiert, um die Struktur der Partikel nicht durch das Rakeln zu zerstören. Das Menthol wurde gewählt, da es zum einen bei Temperaturen von ca. 110°C rückstandsfrei verdampfbar ist und zum anderen bei Raumtemperatur fest wird. So konnten die Tetrapoden sicher in einer stabilen Matrix transportiert werden, die erst unmittelbar vor weiteren Prozessschritten problemlos durch milde Temperaturen entfernbar ist.

4.3.3 Ergebnisse

Erscheinung der porösen dreidimensionalen Strukturen

Abbildung 4.18 zeigt eine SEM-Aufnahme eines gebrochenen Silizium-Substrates mit einer eingebetteten, dreidimensionalen, porösen Struktur, die aus Al_2O_3 -Pulver erzeugt und mittels Al_2O_3 -ALD verfestigt wurde. Die Struktur ist über die gesamte Formtiefe verfestigt; aus dem Substrat freigestellte Teile bleiben ohne weitere Unterstützung formstabil und können mit herkömmlichen Pinzetten gehandhabt werden. Durch die prozesstypische, hervorragende Konformalität der ALD-Abscheidung ist die ALD-Dünnschicht am Boden der Struktur nur wenige Nanometer dünner als an der Oberfläche. Das effektive Aspektverhältnis des verdichteten Pulvers kann nur geschätzt werden, liegt jedoch vermutlich im Bereich von 1:1000 oder höher. Ebenfalls in Abbildung 4.18 ist eine identische Struktur in der Draufsicht sowie eine Detailansicht des verfestigten Pulvers gezeigt. Insbesondere in der Detailaufnahme sind die zwischen den Partikeln verbleibenden Poren gut zu erkennen. In Abbildung 4.19 ist eine Struktur bestehend aus monodispersen Siliziumdioxid-Partikeln (HPLC-Säulenmaterial) gezeigt, die in einer quadratischen Kavität mit $1150\ \mu\text{m}$ Seitenlänge und ca. $400\ \mu\text{m}$ Tiefe hergestellt wurde. Obwohl die ALD-Schicht mit ihren ca. $75\ \text{nm}$ weniger als 1% des Partikeldurchmessers ausmacht und die Kontaktflächen zwischen den Partikeln vergleichsweise klein sind, ist auch diese Struktur stabil. Um die ALD-Dünnschicht, die die Partikel umschließt, genauer zu untersuchen, wurde bei einigen Proben das umschließende Silizium-Substrat durch längeres Ätzen in der XeF_2 -Gasphase entfernt, um die poröse Mikrostruktur frei von Beschädigungen freustellen zu können. Eine ebensolche Struktur ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Die Struktur wurde mit der Vorderseite auf den SEM-Probenhalter aufgeklebt, um die Rückseite untersuchen zu können; offensichtlich wurden sowohl die Partikel als auch die Innenseite der Silizium-Form komplett von der Dünnschicht bedeckt, so dass an diesem Stück zunächst der Abdruck der Si-Form sichtbar wird. Die ALD-Schicht umschließt die gesamte Partikelstruktur wie eine dünne Schale. Bei höheren Beschleunigungsspannungen wird die dünne ALD-Schicht für die Elektronen transparent, so dass nun auch die poröse Struktur aus zusammengefügt Mikro-Kügelchen sichtbar wird (Abbildung 4.19, r. u.).

Abbildung 4.20 zeigt eine Detailaufnahme dieser Probe, die bei einer Beschleunigungsspannung von $20\ \text{kV}$ erhalten wurde. Die hell erscheinenden Mikro-Kügelchen liegen unmittelbar unter der Al_2O_3 -Schale, die dunkleren Kügelchen liegen etwas tiefer darunter. Im Zentrum einiger Kügelchen sind dunkle Flecken erkennbar, die als Pinholes eingeordnet werden und vermutlich der unmittelbaren Kontaktfläche zwischen Kügelchen und Silizium-Substrat entsprechen. Diese Flächen können vom ALD-Prozess schlecht oder gar nicht erreicht werden. Diese Vermutung konnte durch einen FIB-Querschnitt verifiziert werden, der in Abbildung 4.21 gezeigt ist. Offensichtlich war die Oxid-Hülle des Partikels an dieser Stelle durchbrochen, so dass der Kern des Partikels beim XeF_2 -Ätzen angreifbar war und entfernt wurde. Das Pinhole wirkte danach als Blende, durch die das für den FIB-Prozess nötige Platin-Coating in das Innere der durch das XeF_2 nun ausgehöhlten Kugel gesputtert wurde. Allerdings ist die Anzahl der Pinholes geringer als die Anzahl der Kontaktpunkte der Kügelchen, so dass offenbar nicht an jeder Partikel-Substrat-Kontaktfläche eine Fehlstelle in der ALD-Schicht entsteht. Dieser Zusammenhang muss noch näher untersucht werden.

XeF_2 -Ätzversuche, SEM-Aufnahmen, Grinding-Experimente und FIB-Schnitte wurden am Fraunhofer ISIT unter Thomas Lisec ausgeführt. Ergebnisse dieses Abschnitts sind unter^[131] bereits veröffentlicht und hier mit Zustimmung der Rechteinhaber wiedergegeben. Reprinted with permission, ©2017, IEEE.

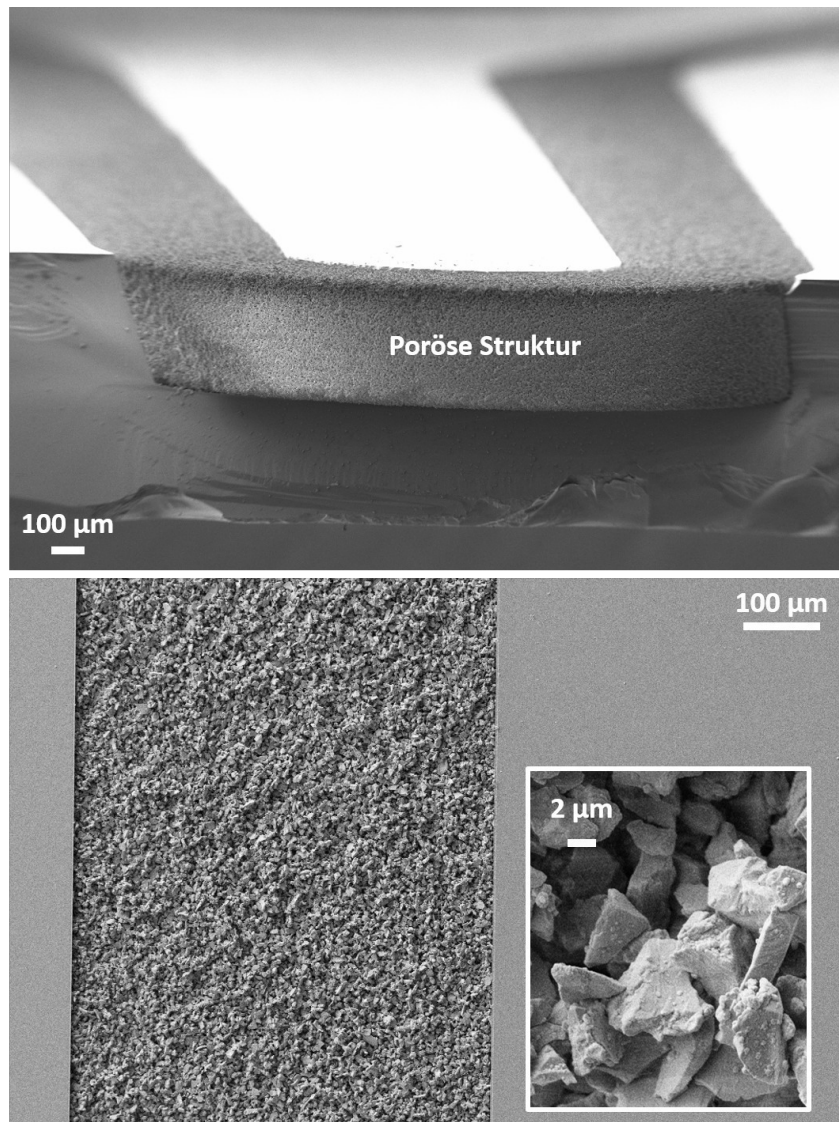


Abbildung 4.18: SEM-Studien ALD- Al_2O_3 -verfestigter poröser Körper aus Al_2O_3 -Partikeln. Oben: Aufgebrochene Mäanderstruktur in Si, gefüllt mit verfestigten Partikeln und mit einem freischwebenden Strukturteil in der Bildmitte. Unten: Draufsicht und Detailaufnahme der gleichen Struktur.

Reproduzierbarkeit

Um eine praktische Anwendung der Pulver-Abformung in Kavitäten mit nachfolgender ALD-Verfestigung zu ermöglichen, muss der Prozess gut reproduzierbar sein. Bislang wurden die Kavitäten von Hand befüllt; diese Methode ist relativ weit von der Massentauglichkeit entfernt. Defekte wie Löcher und Hohlräume sind nicht ungewöhnlich. Dennoch können schon mit dieser Methode weitgehend reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, wie Oberflächen-Profilometermessungen in Abbildung 4.22 zeigen. Es treten jedoch durchaus Schwierigkeiten auf, wie z.B. die Füllhöhe der Kavitäten. Besonders für größere Kavitäten mit breiter Öffnung zeigt sich hier oft eine meniskusartige Form der Oberfläche der porösen Körper, die einige $10\ \mu\text{m}$ unter der Waferoberfläche liegen kann. Dies wird außer von den Kavitäts-Dimensionen und der Füllmethode von der Partikelform und -größe beeinflusst. Weiterhin besteht bei allen Füllmethoden das Problem, dass dadurch die Vorderseite des Wafers mit Partikeln kontaminiert

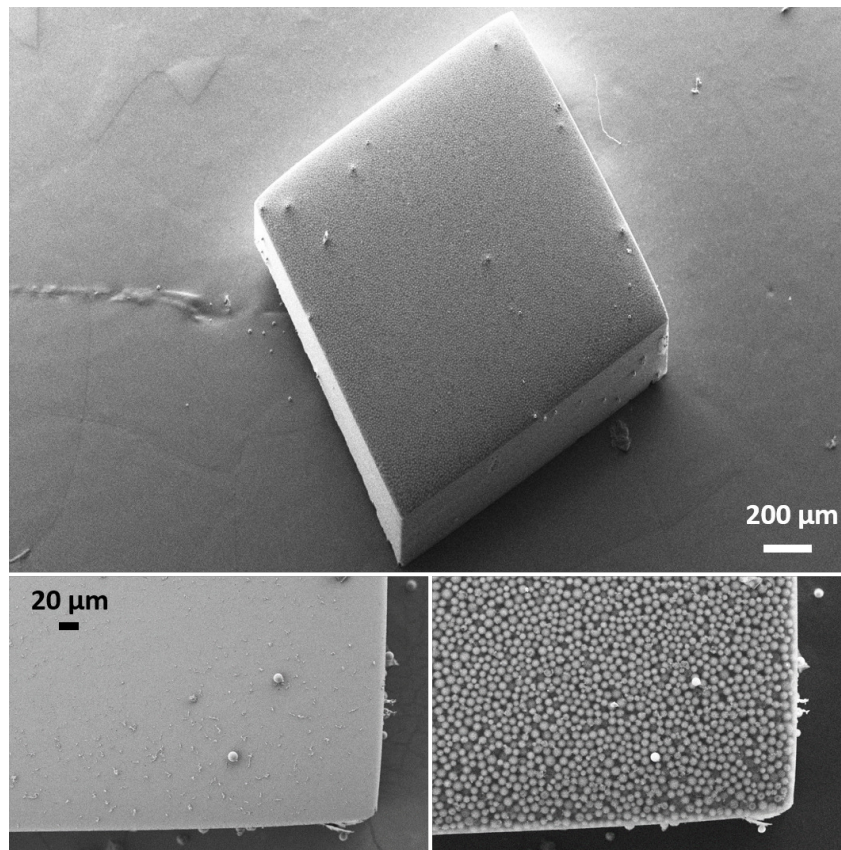


Abbildung 4.19: SEM-Studien ALD- Al_2O_3 -verfestigter poröser Körper aus Silica-Partikeln für die HPLC. a) Ein mittels XeF_2 -Ätzen freigestellter poröser Körper, Rückseite. Die Si-Kavität wurde vom ALD-Prozess vollständig mit einer Al_2O_3 -Schicht ausgekleidet, die hier zu sehen ist. Die Partikel befinden sich darunter. Unten: Aufnahme der oben gezeigten Struktur bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen von 2 kV (links) und 10 kV (rechts). Für höherenergetische Elektronen wird die 75 nm dicke Al_2O_3 -Schicht transparent.

wird, die nicht vollständig entfernt werden können. Durch die ALD-Beschichtung werden zwar auch diese Partikel befestigt und somit zumindest ein Handling des Wafers im Reinraum möglich, jedoch behindern die Partikel ggf. weitere Prozessschritte. Die Rückseite des Wafers kann durch Aufkleben einer Folie vor der Befüllung mit Partikeln geschützt werden, wodurch das Problem hier weniger ausgeprägt ist; vor der Prozessierung in der ALD muss diese Folie jedoch wieder abgezogen werden, wobei es ebenfalls zu einer, wenn auch im Vergleich zur Vorderseite geringeren und prinzipiell auch vollständig vermeidbaren, Kontamination der Waferrückseite kommen kann.

Integrationsaspekte

Neben der generellen Reproduzierbarkeit der Befüllung von Kavitäten ist es ebenfalls von entscheidender Bedeutung, dass die Substrate mit den eingebetteten Strukturen in einem Reinraum weiter prozessiert werden können. Hierzu müssen beide Oberflächen möglichst planar und sauber sein, und die Proben müssen Prozesstemperaturen von bis zu $400\text{ }^\circ\text{C}$ widerstehen. Es dürfen sich keine Partikel aus ihren Substraten lösen und es dürfen auch keine Flüssigkeiten in die po-

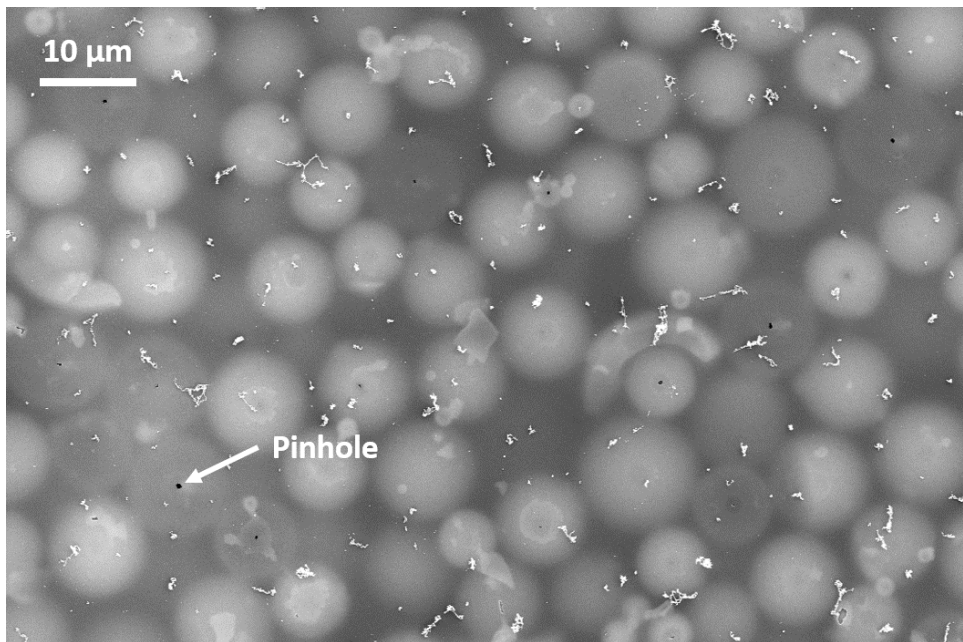


Abbildung 4.20: SEM-Studien ALD- Al_2O_3 -verfestigter poröser Körper aus Silica-Partikeln für die HPLC. Detailansicht einer Struktur, wie sie in Abb. 4.19 unten rechts gezeigt ist; Beschleunigungsspannung = 20 kV. Zu erkennen sind Kügelchen in verschiedenen Ebenen, jene mit Kontakt zur Substratwand zeigen Nadellöcher (Pinholes) an den Kontaktflächen.

rösen Strukturen eindringen, die später eventuell nur noch sehr schwer oder gar nicht entfernt werden können. Um dies zu gewährleisten, wurde folgende Methode erprobt: Zunächst wird die Wafer-Rückseite gereinigt, dann eine PECVD-Schicht auf die Vorderseite aufgebracht, die die Kavitäten versiegelt und Unebenheiten durch Partikel auf der Oberfläche nivelliert, und zuletzt wird der Wafer durch Grinden und Polieren replanarisiert. Die Rückseite wird gereinigt, indem die Vorderseite mit UV-Folie beklebt und die Rückseite mit gepufferter HF-Lösung behandelt wird. Hierdurch löst sich die Al_2O_3 -Schicht mitsamt aller eventuell anhaftenden Partikel. Weitere Reinigungsmethoden können in Kombination eingesetzt werden, um die Qualität der Oberfläche weiter zu verbessern. Nach gründlicher Reinigung kann der Wafer dann in den Reinraum eingebracht und die UV-Folie nach Belichtung entfernt werden. Dadurch werden bereits einige lose Partikel von der Oberfläche und aus den Kavitäten entfernt. Klebstoffreste von der Folie können mittels Plasmaveraschung entfernt werden. Temperaturbehandlungen bei 400°C in Luft und im Vakuum haben gezeigt, dass die porösen Mikrostrukturen weiteren Prozessschritten widerstehen können. Um die porösen Strukturen zu versiegeln, z.B. gegen das Eindringen von Flüssigkeiten in Folgeprozessen, wird eine TEOS-basierte PECVD-Schicht von $4\ \mu\text{m}$ Dicke bei 300°C abgeschieden. In einer folgenden optischen Inspektion wurde keine Beschädigung der porösen Strukturen festgestellt, was erneut die hohe thermische und mechanische Stabilität der Strukturen bestätigt; jedoch kam es aufgrund der recht großen Partikelgröße zur Bildung von Hohlräumen. Dennoch eignet sich das PECVD-Coating zur Evaluierung des beschriebenen Gesamtprozesses. Die Vorderseite des Wafers wurde dann durch Standard-Schleifequipment replanarisiert. Dies wurde auf PECVD-versiegelten und unversiegelten Proben getestet, wobei in den nicht versiegelten Wafern die Partikel vom Grinding Wheel aus den Kavitäten herausgefördert werden (Abbildung 4.23). In den PECVD-versiegelten Proben konnten jedoch poröse Strukturen sowohl aus Al_2O_3 als auch aus HPLC- SiO_2 erfolgreich geschliffen werden, wie in

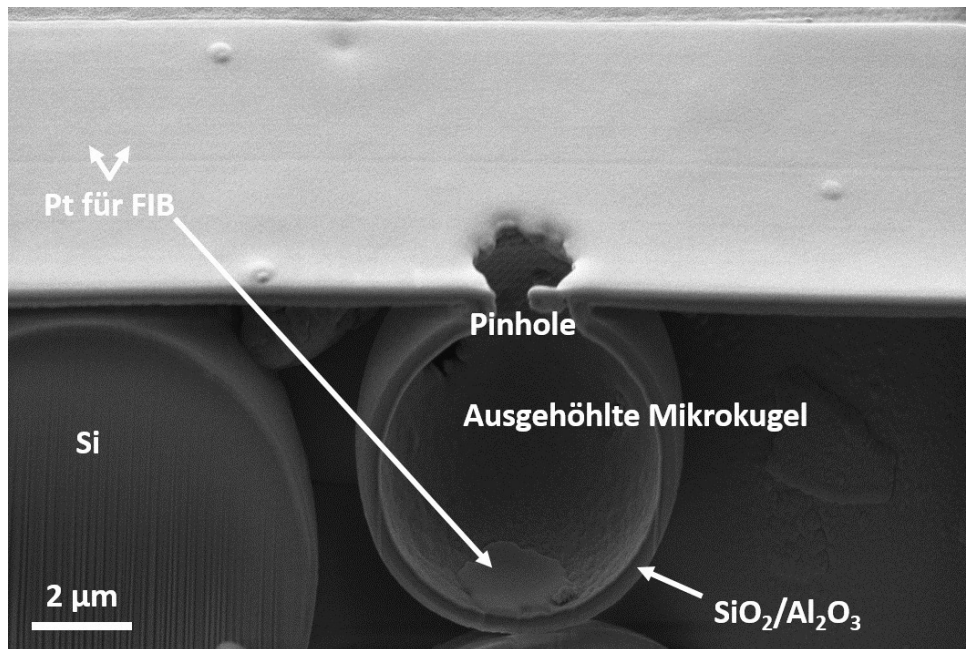


Abbildung 4.21: FIB-Schnitt ALD- Al_2O_3 -verfestigter poröser Körper aus Silica-Partikeln für die HPLC. In der Mitte des Ausschnittes lag ein Pinhole in der Al_2O_3 -Schicht frei, so dass hier das XeF_2 eindringen und das Innere des Partikels auflösen konnte. Bei der Beschichtung mit Platin für den nachfolgenden FIB-Schnitt wirkte diese Öffnung als Blende, so dass Platin in das Volumen des nun ausgehöhlten Partikels abgeschieden werden konnte.

Abbildung 4.24 gezeigt. Die Partikel werden sogar angeschliffen, ohne aus ihrem Strukturverbund herausgerissen zu werden. Zusätzlich ist in Abbildung 4.25 der Erfolg der Planarisierung an einem Profilometer-Scan vor und nach der Planarisierung gezeigt.

4.3.4 Diskussion

Eine neue Herstellungsmethode für MEMS basierend auf der Verbindung von Partikeln zu dreidimensionalen porösen Körpern mittels ALD-Schichten konnte etabliert und einige Aspekte der so erzeugten Strukturen untersucht werden. So konnte unter anderem die Integration solcher Strukturen auf einem 200-mm-Wafer mittels zweier verschiedener Pulver demonstriert werden. Die weitere Prozessierung der Wafer mit eingebetteten verfestigten Partikeln in einem Reinraum mit Standardwerkzeugen der Halbleitertechnik konnte versucht und evaluiert werden. Die porösen Körper erwiesen sich als mechanisch stabil, beständig gegenüber Temperaturen bis 400°C sowie beständig gegen Plasma-basierte Prozesse. PE-CVD-Schichten können auf den Substraten abgeschieden werden, danach sind die eingebetteten porösen Strukturen stabil genug, um Schleifprozessen und Polituren zu widerstehen. Die hier vorgestellte Methode ist für eine Vielzahl von Partikelmaterialien und Substrate geeignet, und ermöglicht eine Prozessierung bei geringen Temperaturen. So können bestimmte Oberflächeneigenschaften, Porositäten oder Volumeneigenschaften der Struktur erzielt werden, wodurch eine große Zahl neuartiger Anwendungen in MEMS-Strukturen offensteht.

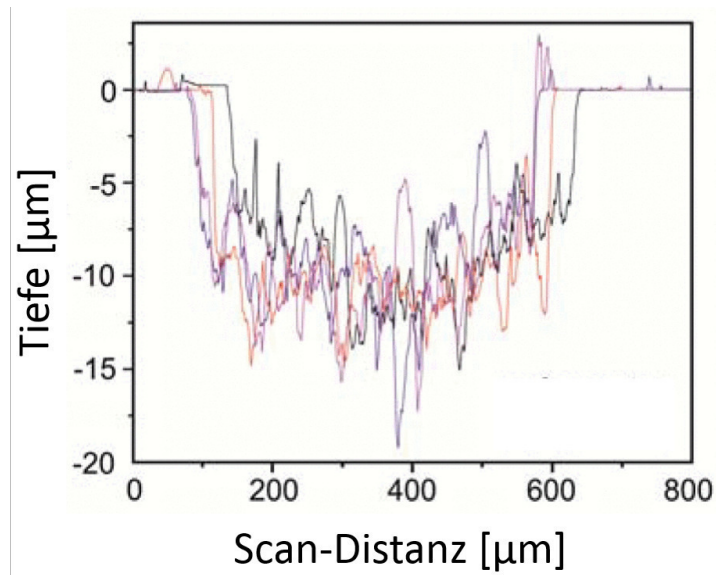


Abbildung 4.22: Profilometerscans über die Oberfläche 500 μm breiter und 450 μm tiefer, mäanderförmiger Kanäle (Mikrochromatographie-Teststrukturen), gefüllt mit 9 μm Al_2O_3 -Partikeln. Die Scans wurden mit einem Dektak 3ST an vier verschiedenen Proben aufgenommen.

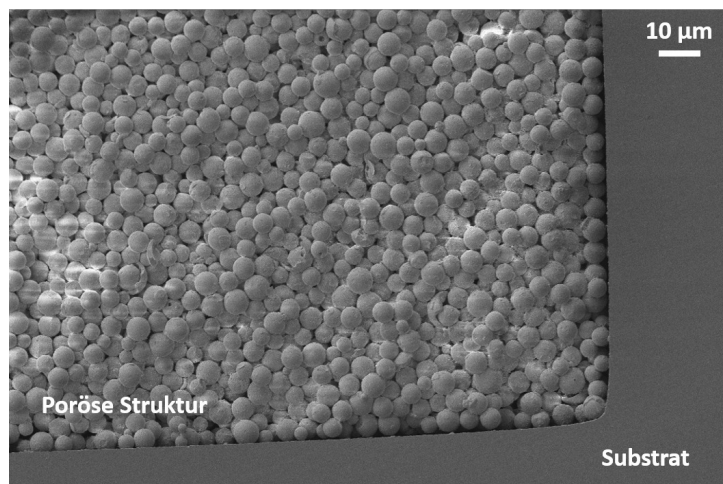


Abbildung 4.23: SEM-Studien ALD- Al_2O_3 -verfestigter poröser Körper aus Silica-Partikeln. Die Probe wurde danach mittels eines Disco DFG8540 Grinders planarisiert, wobei insgesamt 190 μm Material abgetragen wurden. Der Partikelverband innerhalb der Kavität ist fest, jedoch wurden die im oberen Bereich befindlichen Partikel vom Grinding Wheel herausgerissen.

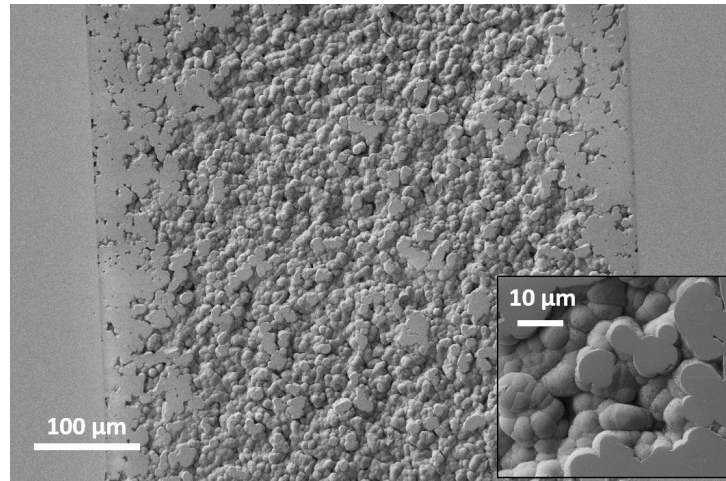


Abbildung 4.24: SEM-Studien ALD- Al_2O_3 -verfestigter poröser Körper aus Al_2O_3 -Partikeln, deren obere Lagen zudem mittels PE-CVD versiegelt wurden. Die Probe wurde danach mittels eines Disco DFG8540 Grinders planarisiert. Der Partikelverband ist fest, die Partikel wurden angeschliffen, statt aus der Kavität herausgefördert zu werden, wie es bei ALD-verfestigten Strukturen ohne PE-CVD beobachtet wurde.

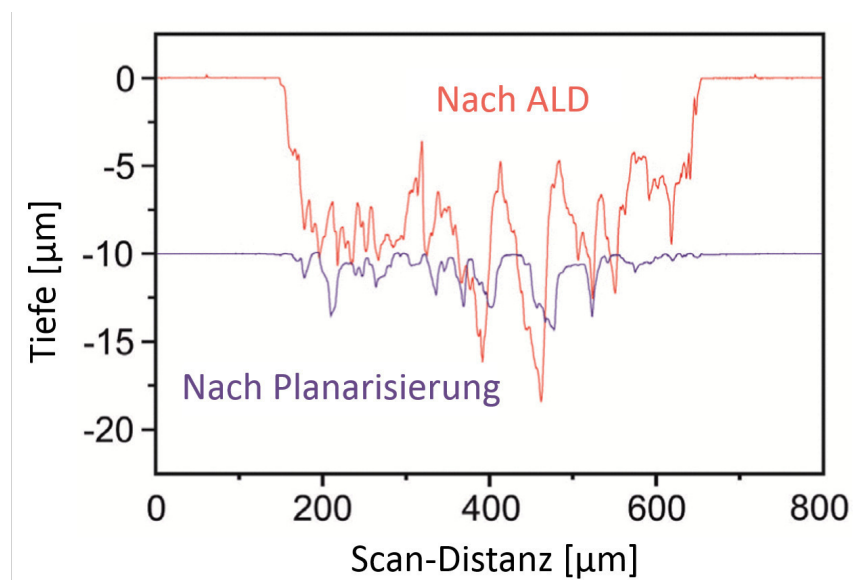


Abbildung 4.25: Profilometerscans über die Oberfläche einer auf Al_2O_3 -Partikeln beruhenden porösen Struktur, vor (rot) und nach (blau) Versuchen zur Planarisierung. Da hierbei auch ca. $10\ \mu\text{m}$ Wafer-Material abgetragen wurden, liegt die blaue Linie zur besseren Visualisierung dieses Umstandes entsprechend tiefer.

4.4 Ein Lab-on-a-Chip Demonstrator für Anwendungen in der Mikro - Hochleistungsflüssigchromatographie

4.4.1 Einleitung

Wie im Abschnitt 2.1.4 beschrieben, ist die Hochleistungsflüssigchromatographie eine äußerst leistungsfähige Analysemethode, die apparativ jedoch bislang auf feste Installationen im Labor beschränkt ist. Auf Anwenderseite besteht eine mögliche Nachfrage nach Geräten für miniaturisierte, leicht transportierbare Chromatographie-basierte Analysetechnologie, um damit mobil Analytik vor Ort zu betreiben, unter anderem für Wareneingangskontrollen, Stichproben und medizinische Diagnostik. Untersuchungen zu on-Chip-Chromatographiegeräten laufen schon seit einiger Zeit im Rahmen der Entwicklung von Lab-on-a-Chip- sowie μ TAS-Geräten (Micro Total Analysis System)^[132–136]. Frühe Ansätze untersuchten unter anderem die Nutzung von gaschromatographischen Trennungsansätzen^[137], die ebenso wie die HPLC ein leistungsstarkes Funktionsprinzip darstellen, aber vergleichsweise leichter umzusetzen sind. Gaschromatographie-Säulen bestehen aus einer Kapillare, deren Innenseite mit einer dünnen Schicht stationärer Phase beschichtet ist. Einige in der Literatur beschriebene Varianten chip-basierter Gaschromatographen konnten jedoch nicht an die Leistungsfähigkeit kontemporärer Großgeräte anknüpfen^[132].

Miniaturisierte Geräte zur Flüssigchromatographie wurden parallel zu den gaschromatographischen Ansätzen entwickelt. Hier wurden u.a. elektroosmotisch gepumpte, offene Kanalsysteme genutzt, die gegenüber druckgetriebenen Systemen den fertigungstechnischen Vorteil bieten, sowohl auf einen dicht schließenden Deckelwafer als auch auf eine druckfeste Fluidik-Kontaktierung verzichten zu können^[132]. Einer der Schwerpunkte der Forschung sind Trennsäulen aus porösen monolithischen Materialien, die direkt im Mikrokanal durch Polymerisation flüssiger Ausgangsstoffe (Sol-Gel-Prozess) erzeugt werden^[133–136]. Dabei werden Edukte zunächst zu reaktiven Formen hydrolysiert und reagieren dann in Kondensationsreaktionen miteinander, wobei sich zunächst Partikel und im weiteren Verlauf poröse, interpenetrierende Netzwerke bilden. Diese haben den Vorteil, bedingt durch die Synthesemethode eng mit der Kanalwand in Kontakt zu stehen und bieten zudem eine gewisse Formstabilität; sie benötigen somit, im Gegensatz zu lose gepackten Partikeln, keine Fritte, die die Partikel zurückhält und ein "Ausbluten" der Säule verhindert. Jedoch bestehen die monolithischen Trennsäulen häufig aus recht temperaturempfindlichen Polymeren, und auch als Substrat für die Mikrokanäle werden u.a. (nicht zuletzt aus Kostengründen) Materialien wie PDMS genutzt, die weniger druck- und temperaturstabil sind^[136]. Somit sind viele dieser Ergebnisse nicht direkt auf MEMS-prozesskompatible Ansätze übertragbar. Als dritter Ansatz neben monolithischen Trennsäulen und gepackten Partikeln haben sich regelmäßige Arrays aus Mikrosäulen etabliert, die mit Standardmethoden der Mikrosystemfertigung (Ionentiefätzen) hergestellt werden können^[134]. Die Kompatibilität mit weiteren Prozessschritten ist unmittelbar gegeben, jedoch stellt die freie Oberfläche der Arrays ein Problem dar. Versuche zur Erhöhung der Oberfläche wurden unternommen, z.B. kann durch Anodisierung die Oberfläche der Säulen mit Poren versehen werden, so dass die Säulen von einer porösen Schale umgeben sind^[138].

Ein am Fraunhofer ISIT erarbeitetes Konzept sieht einen Chip vor, der mittels Standardver-

Erstellung des Konzeptes, fluidischer Aufbau und Kontaktierungen, die Auswahl von Modellanalyten und Messungen zur Leistungsfähigkeit der HPLC-Chips wurden am Fraunhofer ISIT unter Leitung von Gundula Piechotta ausgeführt. Die hier reproduzierten Ergebnisse wurden in einem Fraunhofer-internen Bericht unter der Hauptautorschaft von Gundula Piechotta festgehalten.

fahren der Mikrosystemtechnik hergestellt oder vollständig mit diesen kompatibel sein soll. Ein hoher Miniaturisierungs- und Integrationsgrad soll mit hoher Reproduzierbarkeit verknüpft werden. Dabei soll der Chip über eine Mikro-Trennsäule verfügen, die, wie eine monolithische Säule, fest in den Fluidikkanal integriert ist und hohen Drücken standhält, gleichzeitig aber eine hohe Porosität aufweisen und somit eine gute Trennleistung erreichen soll. Hierfür kommen mittels ALD verfestigte pulverförmige Metalloxide, wie z.B. Aluminium- und Zinkoxid sowie Siliziumoxid in Frage, wobei Silica als Material mit der weitesten Verbreitung in der klassischen HPLC das bevorzugte Material darstellt. Über die Fertigungstechnik der in offene Kavitäten eingebrachten Metalloxid-Partikel und anschließende Verfestigung mittels ALD-Schichten wird der Bezug zur hier vorliegenden Arbeit unmittelbar deutlich; durch die Verfestigung der stationären Phase kann auf eine Fritte verzichtet werden. Diese stellt einen der Nachteile klassischer Ansätze dar. Ebenso wird das Packen der Säule durch die Arbeit am komplett offenen System vereinfacht, während bei anderen Verfahren die stationäre Phase erst als Slurry in einen bereits gedeckelten Kanal gepresst werden kann. Im Gegensatz zu einigen monolithischen Trennsäulen und Mikrosäulen-Arrays kann die stationäre Phase eine zu etablierten Standardverfahren identische Oberflächenchemie aufweisen, indem handelsübliche HPLC-Säulenpartikel und ein passender ALD-Prozess eingesetzt werden. Die miniaturisierte chromatografische Trennsäule wird dann in weiteren Prozessschritten mit Mikro-Elektroden zur amperometrischen Detektion kombiniert. Durch ihr starkes Miniaturisierungspotential, hohe Sensitivität und Platzierung direkt am Ausgang der Trennsäule (geringes Totvolumen) ist damit eine gute Detektionsleistung erreichbar. Mittels Glasfrit-Bonding kann die offenliegende Kavität druckdicht verschlossen und gleichzeitig Unebenheiten durch auf der Oberfläche verbleibende Partikel geglättet werden. Allerdings hat das Glasfrit-Verfahren den Nachteil, dass die dabei nötigen hohen Temperaturen mit organischen Funktionalisierungen der Säule inkompatibel ist. Der gebondete Chip mit Trennsäule und Detektionssystem wurde in diesem Falle in eine Kartusche mit Fluidik-Übergängen eingesetzt und zur ersten Evaluierung mit externen fluidischen Komponenten betrieben, z.B. das Injektionssystem und die Hochdruckpumpen.

Die Trennsäule im Chip soll dabei Maße von $0.5 \times 0.5 \times 100$ mm aufweisen. Sie verfügt damit über ein Innenvolumen von 25 mm^3 . Eine zum Vergleich genutzte kommerzielle, klassische HPLC-Säule hat dagegen ein um einen Faktor 100 größeres Innenvolumen von 2493 mm^3 . Die Kavität wurde mittels reaktivem Ionentiefätzen in einem 200-mm-Siliziumwafer erzeugt, für den zu bondenden Deckelwafer wurden 200-mm-Pyrex Glaswafer (PlanOptik) verwendet, die gemäß Designlayout mit 0.5 mm großen Bohrungen für die Fluidikkontaktierung versehen wurden. Das Design ist in Abbildung 4.26 gezeigt (Lars Blohm, Fraunhofer ISIT).

Die Metalloxid-Partikel wurden gemäß Abschnitt 4.3.4 in die Kavitäten eingefüllt und danach mittels ALD gemäß den in Abschnitt 3.2.1 und Abschnitt 3.5.1 beschriebenen ALD-Prozessen verfestigt. Während zunächst mit Al_2O_3 gearbeitet wurde, wurde bei späteren Proben mit der Verfügbarkeit des entsprechenden ALD-Prozesses SiO_2 eingesetzt, um eine für die HPLC vielseitigere und somit sehr wünschenswerte SiO_2 -Oberflächenfunktionalisierung zu erhalten.

In Abbildung 4.27 sind SEM-Aufnahmen der verfestigten HPLC-Pulverpackung und ein fertig gebondeter Mikrochromatographie-Chip gezeigt.

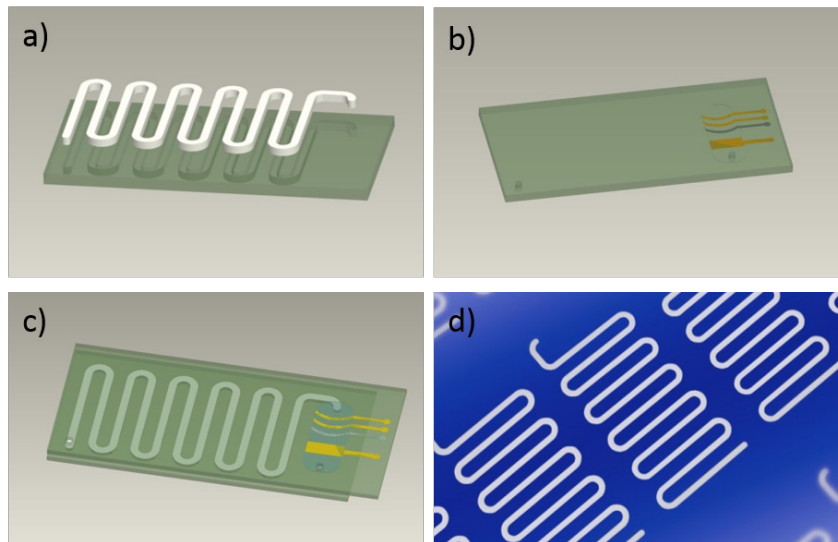


Abbildung 4.26: Design der Mikro-Chromatographiesäulen auf Chipebene. (a): Design der Säule auf dem Siliziumwafer. (b): Design des Glas-Deckelwafers mit Kontakten zur amperometrischen Detektion und Fluidik-Zugängen. (c): Der fertige Chip bestehend aus den gebondeten Hälften. (d): Fotografie eines Wafers mit per ALD verfestigten Mikro-Chromatographiesäulen aus Silica-Pulver.

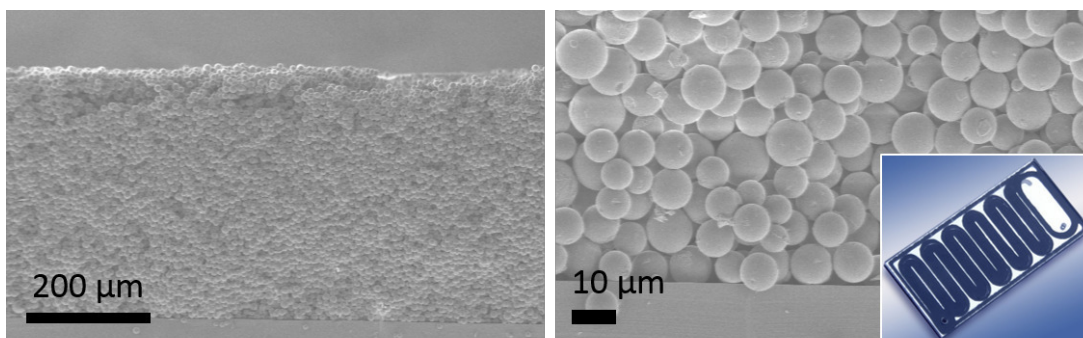


Abbildung 4.27: Links: Dicht gepacktes und mittels ALD verfestigtes Silica-Pulver in einer mäanderförmigen Kavität, Querschnitt. Rechts: Höher aufgelöste Aufnahme der gleichen Struktur. Einsatz: Foto eines fertig prozessierten Chips mit Deckelwafer nach Glasfritbonding.

4.4.2 Fluidische Charakterisierung

Mit den fertig prozessierten und gedeckelten Chips wurden zunächst Vorversuche zur Charakterisierung durchgeführt, um die grundsätzliche Durchlässigkeit der Säulen und die dabei entstehenden Drücke zu bestimmen. Dazu wurden die Chips in die Testkartusche eingespannt und die Fluidikübergänge zwischen dem aufgeschraubten Deckel und den Bohrungen im Chip mit O-Ringen versiegelt (\varnothing 1 mm). Die Testflüssigkeit (Wasser) wurde dann mittels einer Hochdruck-Spritzenpumpe (Cetoni, Korbußen bei Gera) über HPLC-taugliche PEEK-Schläuche und HPLC-Schraubverbindern in den Aufbau injiziert. Die Druckmessung erfolgte über einen am Auslass der Pumpe befindlichen Drucksensor. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle gezeigt:

| Chip-Nr. | Wafer-Nr. | Pumpgeschwindigkeit [$\mu\text{L/s}$] | Druck [bar] |
|----------|-----------|---|-------------|
| 1 | 9 | 0,5 | 6 |
| 2 | 9 | 0,5 | 25 |
| 3 | 5 | 0,5 | 6 |
| 4 | 5 | 0,5 | 17 |
| 4a | 5 | 0,5 | 6 |
| 4b | 5 | 0,5 | 14 |
| 4c | 5 | 0,5 | 5 |
| 12 | 7 | 0,5 | 17 |
| 13 | 7 | 0,5 | 17 |
| 17 | 7 | 0,25 | 8 |
| 18 | 7 | 0,25 | 8 |
| 19 | 7 | 1 | 43 |

Tabelle 4.1: Pumpgeschwindigkeiten und resultierende Drücke an einer Auswahl von Mikrochromatographie-Chips.

Wafer 5: 10 μm monodisperse SiO_2 -Partikel mit 75 nm Al_2O_3 verfestigt.

Wafer 7: 10 μm monodisperse SiO_2 -Partikel mit 75 nm Al_2O_3 verfestigt.

Wafer 9: 9 μm unregelmäßige Al_2O_3 -Partikel mit 75 nm Al_2O_3 verfestigt.

Die Testserie 4 - 4c beinhaltet einen Chip, der wiederholt in den Aufbau eingesetzt und wieder herausgenommen wurde; bei Chip 17 und 18 wurde die Pumprate halbiert.

Die Versuchsreihe ergab, dass das Einsetzen und Verschrauben des Chips in die Kartusche ein kritischer Schritt im Herstellen des fluidischen Anschlusses darstellt. Die Toleranz des Aufbaus lag bei weniger als 1/10 Schraubenumdrehung, außerhalb des Toleranzbereiches kam es entweder zur völligen Blockade des Chips oder zur Leckbildung am Dichtungsring. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Dichtungsring auf dem Chip nicht plan auflag; in einer Designüberarbeitung muss diesem Umstand Rechnung getragen werden. Die in der Tabelle gezeigten Ergebnisse weisen große Varianzen auf, die jedoch auf die unterschiedlichen Anpressdrücke des Kartuschendeckels zurückzuführen sind. Die Versuche an den Chips 12 - 19 zeigen einen klaren proportionalen Zusammenhang zwischen Druck im System und Pumpgeschwindigkeit, so dass der Druck (im Rahmen der Widerstandsfähigkeit des Chips) prinzipiell frei gewählt werden kann.

4.4.3 Test der Säulen mit Modellanalyten

Zum Test der Trennfähigkeit der Säulen wurden Modellsubstanzen in Betracht gezogen, die auch in einer späteren Anwendung von Interesse sein könnten. Zielsetzung der Untersuchung war insbesondere die Identifizierung von Schwachstellen und Problemen im Versuchsaufbau, da in einer so frühen Entwicklungsstufe eine Vergleichbarkeit zu den seit Jahren etablierten HPLC-Großgeräten nicht zu erwarten war. Der Versuchsaufbau zur Systemintegration und Trennleistung wurde wie beschrieben mit einer externen Pumpe realisiert, der Aufbau musste wiederholt modifiziert werden. Die Detektion der Analyten wurde mittels elektrochemischer Sensoren vorgenommen, die auf Goldelektroden mit Iridiumoxid-Referenzelektroden beruhen. Diese befanden sich auf einem Array-Chip, der sowohl die Mess- als auch die Referenzelektrode trug. Diese bieten eine amperometrische Detektion mit Referenz-, Arbeits- und Gegenelektroden bis zu Potenzialen mit 500 mV im wässrigen System, Elektroden mit geeigneteren Potenzialen wie z.B. Glas-Kohlenstoff und Diamant waren zum Zeitpunkt des Projektes noch nicht verfügbar bzw. konnten noch nicht strukturiert prozessiert werden. Während in der Amperometrie wässrige Lösungen mit Elektrolyten üblich sind, bestand das Laufmittel in den Chromatographie-Versuchen aus Acetonitril mit wässrigem Zusatz und ggf. einem Puffer (Ammoniumacetat). Es musste daher zunächst die Reaktion des Detektionssystems auf das neue Arbeitsmedium geprüft werden. Für die resultierenden Ströme erwies sich die Leitfähigkeit des Laufmittels als ausreichend, jedoch ist das Oxidationspotenzial des Elektrodensystems nicht für alle Stoffe ausreichend. Hier muss auf optische Detektion oder andere Elektrodenmaterialien ausgewichen werden, z.B. für Acetylsalicylsäure und Nucleoside. Die optische Detektion war jedoch aufgrund von Verbindungsproblemen an den miniaturisierten Säulen noch nicht implementierbar. Zum Test der Chromatographie-Chips wurde daher auf die mit den vorhandenen Elektroden detektierbaren Substanzen Gentsinsäure und Acetaminophen (Paracetamol) zurückgegriffen. In Abbildung 4.28 ist das Ergebnis eines Tests mit Gentsinsäure (ein Analgetikum und Antirheumatikum) gezeigt, in dem klar ersichtlich ist, dass das amperometrische Signal des reinen Laufmittels sich deutlich vom Signal des Analyten unterscheidet. In dieser und folgenden Grafiken sind zwei Kurven in den Farben grün bzw. blau und rot zu sehen; am zur Detektion verwendeten Array-Chip wurden zwei Arbeitselektroden kontaktiert, eine weiter vorn im Durchflussbereich (grün/blau) sowie eine eher am Ausgang (rot). Die unterschiedliche Platzierung führt zu einer geringen zeitlichen Verzögerung zwischen den beiden Signalen; insbesondere wird durch diesen Aufbau jedoch offensichtlich, wenn in der Nähe oder auf einer der beiden Elektroden eine Luftblase den Durchflussbereich stört.

Weiterhin wurden zur Vergleichbarkeit Trennungen der Modellsubstanzen (Acetaminophen und Gentsinsäure) an einer leistungsfähigen HPLC-Anlage im Labormaßstab durchgeführt. Abbildung 4.29 zeigt zum Vergleich die Trennung der Substanzen in der klassischen HPLC; die Peaks sind hier sehr deutlich getrennt, die Retentionszeiten lassen sich sehr gut bestimmen.

Zuletzt wurde nun die Leistungsfähigkeit der miniaturisierten Säule evaluiert. In Abbildung 4.30 sind zunächst die Peaks der einzeln auf die Säule gegebenen Analytsubstanzen gezeigt. Die Peaks eluieren offensichtlich sehr breit, was auf eine noch zu geringe innere Oberfläche der Säule zurückgeführt wird; eine höhere Porosität der verwendeten Partikel sollte hier deutliche Verbesserungen ermöglichen. Dennoch ist schon eine geringe Verschiebung der Retentionszeit zwischen den beiden Analyten um ca. 10 s sichtbar. Es ist somit der Ansatz einer Trennung zu erkennen. Für ein erstes realisiertes Muster ist dieses Ergebnis als vielversprechend zu bewerten.

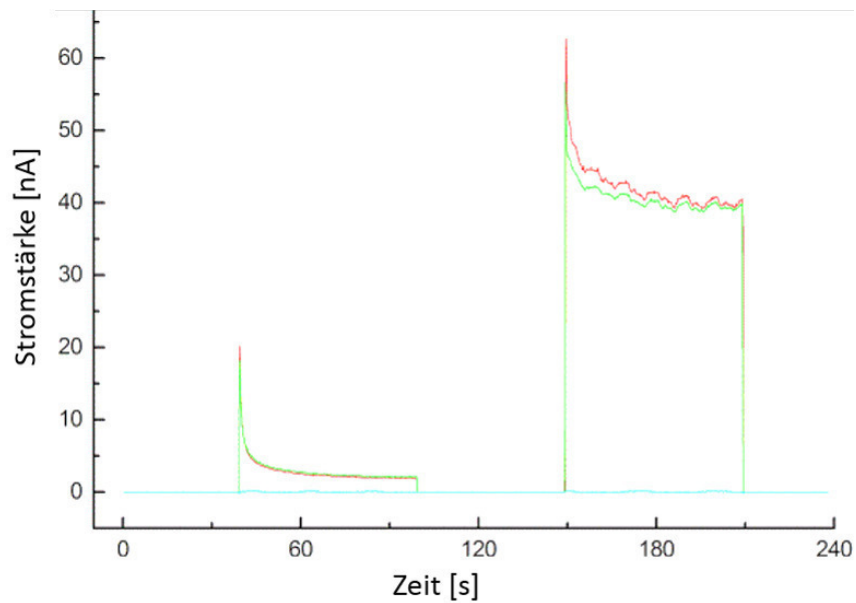


Abbildung 4.28: Amperometrische Detektion von Gentisinsäure als Modellanalyt an Goldelektroden mit Iridiumoxid-Referenzelektrode. Links: Detektion des zuerst einlaufenden Laufmittels Acetonitril. Rechts: Detektion der Gentisinsäure. Laufmittel $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$ 80 : 20, Gentisinsäure $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$. Die verschiedenfarbigen Kurven kommen durch Nutzung von zwei Arbeitselektroden an unterschiedlichen Orten zustande, s. Text.

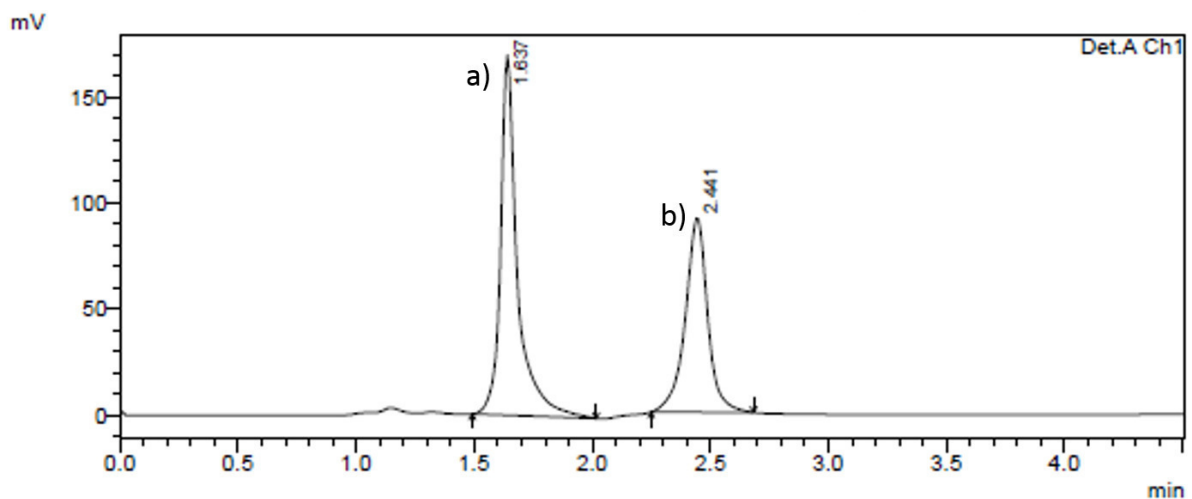


Abbildung 4.29: Chromatogramm der Substanzen Acetaminophen (Paracetamol, (a)) und Gentisinsäure (b)), aufgenommen auf einer klassischen HPLC-Anlage im Labormaßstab. Die Peaks der Substanzen sind äußerst klar getrennt, Untergrundrauschen ist vernachlässigbar.

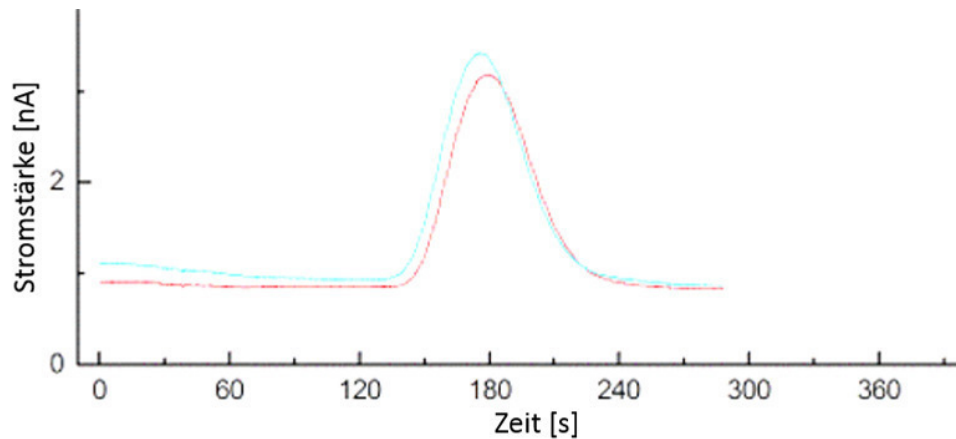


Abbildung 4.30: Chromatogramm der Substanz Gentisinsäure, erstellt mit einer Mikro-Chromatographiesäule auf Basis von SiO_2 -Partikeln und SiO_2 -ALD. Der detektierte Peak hebt sich gut vom Untergrund ab, ist jedoch noch nicht besonders scharf. Dies ist auf die noch vergleichsweise geringe innere Oberfläche der Säule zurückzuführen. Laufmittel $\text{CH}_3\text{CN} : \text{TFA} 80 : 20$, pH 2.5, Gentisinsäure $10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, Flow $0.5 \frac{\mu\text{L}}{\text{s}}$, 6 Bar. Injektion bei 30 s.

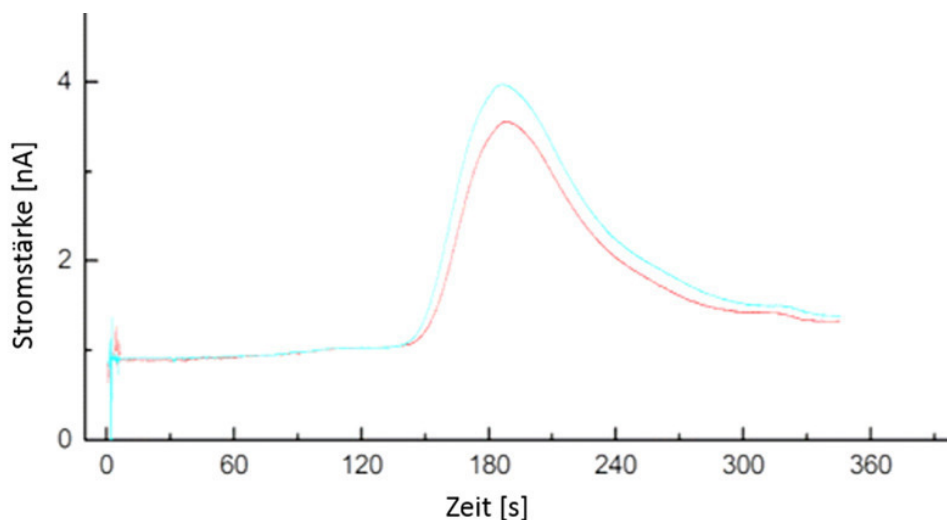


Abbildung 4.31: Chromatogramm der Substanz Acetaminophen (Paracetamol), erstellt mit einer Mikro-Chromatographiesäule auf Basis von SiO_2 -Partikeln und SiO_2 -ALD. Auch dieser Peak hebt sich gut vom Untergrund ab, Form und Schärfe des Peaks sind etwas besser als bei der Gentisinsäure (Abbildung 4.30). Jedoch ist auch dieser Peak bedingt durch die kleine innere Oberfläche der Säule noch sehr breit. Verglichen mit der Gentisinsäure ist jedoch bereits eine minimale Retentionsverzögerung von ca. 10 s zu erkennen. Laufmittel $\text{CH}_3\text{CN} : \text{TFA} 80 : 20$, pH 2.5, Acetaminophen $50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$, $0.5 \frac{\mu\text{L}}{\text{s}}$, 6 Bar. Injektion bei 30 s.

4.4.4 Diskussion

Im Fraunhofer-intern durchgeführten MiChroChip-Projekt konnte ein erstes Funktionsmuster einer auf Chip-Ebene miniaturisierten Flüssig-Chromatographiesäule mit dreidimensionaler poröser Struktur hergestellt werden. Die Trennsäule wurde aus Partikeln hergestellt, die auch in der Standard-HPLC im Labormaßstab verwendet werden, und konnte durch Verfestigung mittels ALD-Schichten kompatibel zu Folgeprozessen der Mikrosystemtechnik gemacht werden. Das neuartige Verfahren der Verfestigung eines Pulvers mittels ALD bietet hierbei eine hohe Prozesskompatibilität und große Freiheit in der Materialauswahl. Durch Nutzung von Partikeln, die identisch auch in der klassischen HPLC verwendet werden, ist eine Adaption von Standardprozessen sowie eine direkte Vergleichbarkeit mit klassischen Methoden möglich. Die mit porösen Strukturen versehenen Wafer wurden dann in weiteren Arbeitsschritten am Fraunhofer ISIT mittels Glasfrit-Bonding mit einem Deckelwafer versehen, um die Kanäle mit den Trennsäulen hermetisch und druckfest zu schließen. Durch vorher erzeugte Bohrungen im Deckelwafer war eine fluidische Kontaktierung möglich. Es konnte ansatzweise die Funktion dieser Chips erfolgreich demonstriert werden, die Leistung klassischer Anlagen wird jedoch nicht erreicht. Möglicherweise nivelliert die ALD-Schicht eine Nanoporesität der HPLC-Partikel und verändert so deren Oberflächeneigenschaften. Im Laufe dieses Projektes konnten auch mehrere, teils lediglich mit dem zunächst provisorischen Testaufbau zusammenhängende Problemfelder aufgedeckt werden, die im Rahmen einer zukünftigen Weiterentwicklung bis zur Einsatzreife des Systems weiter bearbeitet und gelöst werden können.

4.5 Neuartige ALD-gebundene Hartmagnete für MEMS-Aktuatoren und Energy Harvester

Mikromagneten mit hoher Energiedichte für MEMS-Anwendungen stehen im Fokus aktueller Forschung^[30,32,140–142], z.B. als Energy Harvester^[27], magnetische Aktuatoren^[28], oder als Mikro-Lautsprecher^[29]. Da die magnetischen Kräfte mit dem Volumen des Magneten skalieren, sind die üblicherweise in der Mikrosystemtechnik genutzten Abscheidungsverfahren nicht zur Herstellung solcher Magneten geeignet, insbesondere in Bezug auf die Dicke der Strukturen^[30,143]. Ein alternativer Ansatz besteht darin, magnetische Strukturen mit hohem Volumen (bis zu 1 mm³) aus magnetischen Partikeln zu erzeugen, wobei Materialien mit hervorragenden Eigenschaften wie z.B. NdFeB natürlich besonders im Vordergrund stehen. In der Literatur sind verschiedene Techniken beschrieben, um solche partikelbasierten Magneten zu erzeugen, z.B. durch Bindung der Partikel mit Polymeren oder Wachs, oder durch oberflächliche Versiegelung von mit Partikeln gefüllten Kavitäten mit dem Polymer Parylene (wie bereits beschrieben und zitiert unter Kapitel 4.3.4 sowie in den hier vorhergehenden Literaturangaben). Allerdings zeigen diese Strukturen eine hohe Korrosionsanfälligkeit und sehr schlechte Kompatibilität für folgende Prozessschritte, da zum einen die verwendeten Polymere thermisch und chemisch wenig beständig ist und zum anderen die magnetischen Partikel nicht ausreichend gegen äußere Einflüsse, z.B. Oxidation, geschützt sind^[142].

In dieser Arbeit werden Mikromagneten aus Neodym-Eisen-Bor (NdFeB) vorgestellt, die direkt auf 200-mm-Siliziumwafern integriert werden können und mit den üblichen Back-End of Line (BEOL) Prozessen kompatibel sind. Die erzeugten Strukturen beruhen auf der Technik der Partikel-Agglomeration mittels diffusionsoptimierter Atomlagenabscheidung von Aluminiumoxid. Zudem wird ein nach diesem Prinzip hergestellter piezoelektrischer MEMS-Energy-Harvester vorgestellt, der in Resonanz eine Leistung von bis zu 20 μW und einen flächenbezogenen Leistungsoutput von 5 $\frac{\mu\text{W}}{\text{mm}^2}$ erreicht.

4.5.1 Experimententeil

Zur Erzeugung der Mikromagneten wurden Kavitäten mittels reaktivem Ionentiefätzen (Deep reactive ion etching, DRIE) in 200-mm-Siliziumwafern erzeugt. Die Kavitäten hatten Abmessungen von ca. 1500 × 1150 × 350 μm . NdFeB-Partikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen von Molycorp ($D_{50\%}$ 4.5 – 6.5 μm und 35 – 55 μm), sowie eine Mischung aus 30% feinkörnigen und 70% grobkörnigen Partikeln wurden durch trockenes Rakeln mit einem Aluminiumrakel, als auch durch Einschwemmung als wässriges Slurry in die Kavitäten verfüllt. Die Atomlagenabscheidung wurde nach den in Abschnitt 3.2.1 und^[32] beschriebenen Prinzipien durchgeführt. Nach der Atomlagenabscheidung und ggf. weiteren Prozessschritten wurden die Substrate vereinzelt, wobei auf einem Chip von 4.3 × 3.5 mm vier Mikromagnete zu je 1150 × 1150 × 350 μm verbleiben (Abbildung 4.32). Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften wurde ein LakeShore 7400 VSM bei Feldstärken $\mu_0 H$ bis 2 T eingesetzt. Für temperaturabhängige Untersuchungen von Raumtemperatur bis 400 °C wurde das VSM mit einem Röhrenofen ausgestattet. Alle Experimente wurden auf Chiplevel ausgeführt. Um

Der Inhalt dieses Abschnitts wurde auf dem MRS Fall Meeting 2015 in Boston vorgestellt und später in den Proceedings dieser Veranstaltung unter^[139] veröffentlicht. Reprinted with permission, ©Materials Research Society, 2015.

die Kompatibilität mit Back-End of Line Prozessen zu beurteilen, wurden verschiedene Versuche durchgeführt; einzelne Chips wurden bei 200 °C und 400 °C an Luft und im Vakuum geätzt, und Postprocessing-Schritte auf Wafer-Ebene, z.B. reaktives Ionenätzen (RIE), PE-CVD und Behandlung im O_2 -Plasma wurden durchgeführt. Die magnetischen Eigenschaften vor und nach der Behandlung wurden verglichen.

4.5.2 Ergebnisse

Frei stehende ALD-gebundene Magnetstrukturen aus NdFeB-Partikeln, wie in Abbildung 4.32 gezeigt, können mit konventionellen Pinzetten gehandhabt werden. Andauernde Vibrationen ($f = 82s^{-1}$) vom Vibrationsmotor des VSM, magnetische Felder bis 2 T, und Stürze der Proben auf feste Oberflächen aus einer Höhe von 1 m haben die gebundenen Partikel nicht aus den Kavitäten gelöst. Daher kann die Steifheit der Proben als relativ hoch und ausreichend für weitere Prozessschritte angesehen werden. Zur Zerstörung der Probe ausreichende mechanische Beanspruchungen würden in vielen Fällen auch das Substrat auf Wafer-Ebene zerstören; es ist weiterhin möglich, das Siliziumsubstrat zu zertrümmern und dennoch intakte, freistehende Mikromagneten zu erhalten. Da hierbei jedoch auch ein großer Teil der Magnete zerstört wird, ist das Freistellen der Magnete mit schonenderen Ätzverfahren vorzuziehen, wenn sie denn außerhalb ihres Substrates verwendet werden sollen.

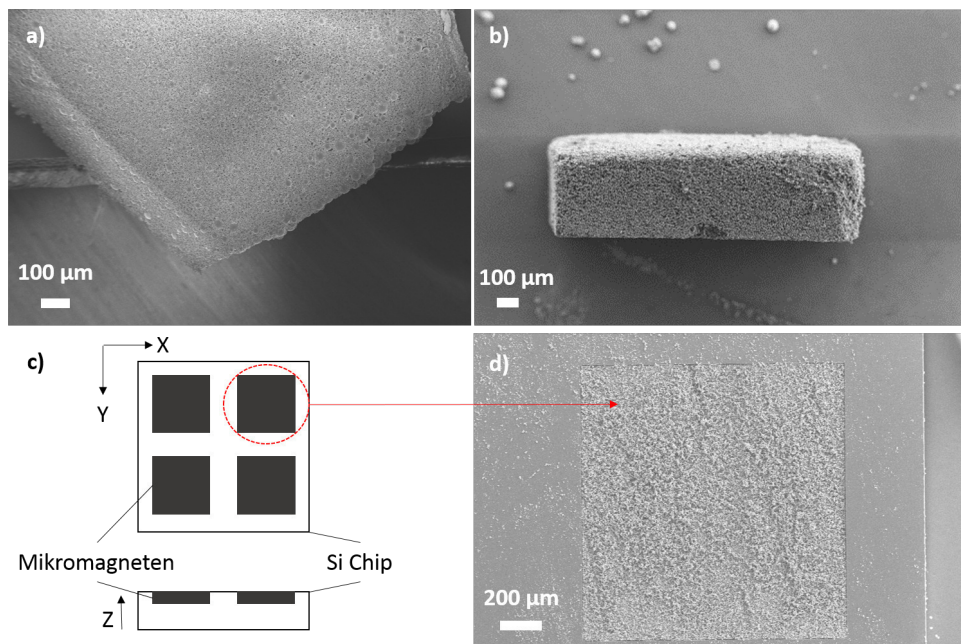


Abbildung 4.32: SEM-Aufnahmen der NdFeB-Mikromagneten und schematische Darstellung der vereinzelt Proben für VSM-Messungen. (a) Aus seinem Substrat herausgebrochener, freistehender Mikromagnet aus 70% NdFeB mit 4.5 – 6.5 µm und 30% NdFeB mit 35 – 55 µm Partikelgröße. (b) Freistehender Mikromagnet aus 100% NdFeB mit einer Partikelgröße von 4.5 – 6.5 µm, Seitenansicht. (c) Schematische Darstellung eines NdFeB-Mikromagneten in seinem Substrat nach Vereinzelnung auf Chip-Größe. In den für VSM-Messungen verwendeten Proben sind jeweils vier gefüllte Kavitäten vorhanden. (d) Draufsicht auf eine mit NdFeB-Partikeln gefüllte Kavität.

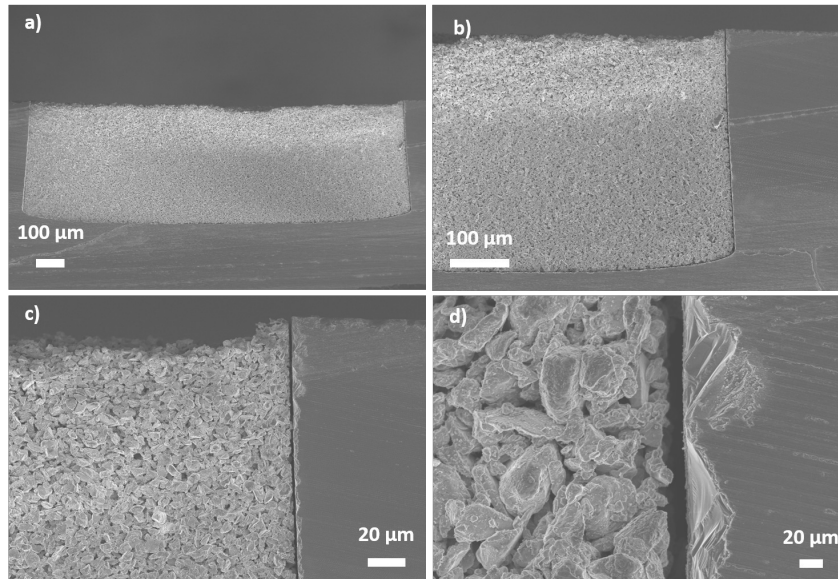


Abbildung 4.33: Hochauflösende SEM-Aufnahmen einer mittig zersägten Kavität, gefüllt mit ALD-verfestigtem NdFeB mit 4.5 – 6.5 µm Partikelgröße, Seitenansicht. (a) zeigt die gesamte Kavität, (b), (c) und (d) zeigen eine Vergrößerungsserie der rechten oberen Ecke. Deutlich ist der ca. 20 µm breite Spalt zwischen Substrat und verfestigten Partikeln erkennbar, der einer Fehlanpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zugeschrieben wird. Trotz dieses verminderten Kontakts sitzen die NdFeB-Strukturen fest in ihren Kavitäten.

Abbildung 4.34 zeigt eine typische Demagnetisierungskurve eines Test-Chips gefüllt mit den Molycorp-Partikeln der feineren Korngröße (Partikelgröße 4.5 – 6.5 µm). In Abbildung 4.34 (a) ist die Magnetisierung gegen das externe Feld aufgetragen, wie sie aus VSM-Daten unter Berücksichtigung des in Abbildung 4.32 per SEM erhaltenen Probenvolumens berechnet wurde. Aufgrund der Probengeometrie sind jedoch effektive Demagnetisierungsfaktoren zu berücksichtigen. Diese sind $(N_X^{eff} X, N_Y^{eff} Y, N_X^{eff} X) = (0.7, 0.15, 0.15)$. Über den Zusammenhang $H_{int} = H_{ext} - N^{eff} \times M$ wurde die Demagnetisierungskurve in Abbildung 4.34 (b) erhalten. Aus dieser Auftragung können die magnetischen Eigenschaften $\mu_0 M_r = (461 \pm 20)$ mT und $\mu_0 H_c = (890 \pm 10)$ mT abgelesen werden. Da diese H-Feld-Korrektur für beide Kurven aus Abbildung 4.34 (a) nahezu identische Demagnetisierungskurven ergibt, lässt sich schlussfolgern, dass Einflüsse der Partikelform und der Hohlräume zwischen den Partikeln auf das Demagnetisierungsfeld zunächst vernachlässigt werden können.

Ausgehend vom Verhältnis der remanenten Magnetisierung der Molycorp-Partikel (4.5 – 6.5 µm) laut Datenblatt von $B_R = 865 - 895$ mT und des gebondeten Magneten kann ein Füllfaktor von 52 - 53 % für die Probe aus Abbildung 4.34 errechnet werden. Die Form der Hysteresekurve nah an der Remanenz wird einem internen Feld, hervorgerufen durch Korngrenzeneffekte, zugeschrieben. Dies sollte sich durch geeignete Temperatur- und Feldbehandlungen unterdrücken lassen und bleibt vorläufig Gegenstand weiterer Forschungen. Im folgenden werden lediglich intrinsische Magnetisierungskurven diskutiert.

Abbildung 4.35 zeigt Demagnetisierungskurven verschiedener Test-Chips direkt nach der ALD und Vereinzelung. Um den Einfluss unterschiedlicher Kavitäten-Tiefen zu minimieren (ein Artefakt aus dem DRIE-Prozess) wurden alle Proben aus einem Bereich von etwa 4×4 cm in der Mitte des jeweiligen Wafers entnommen. In diesem Bereich sollte die Kavitäten-Tiefe und somit das Volumen der Magneten homogen sein. Die gefundene geringe Standardabweichung

von $\pm 1.6\%$ des magnetischen Moments zeigt, dass der Herstellungsprozess gut reproduzierbar ist. Die zugehörige Tabelle fasst die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Partikel-Einfüllmethode und Partikelgröße zusammen. Die Remanenz-Erhöhung um 30% im Fall des Partikel-Gemisches ist auf einen höheren Füllfaktor der Kavitäten zurückzuführen, der durch die bessere Packungsdichte der gemischten Partikelgrößen ermöglicht wird.

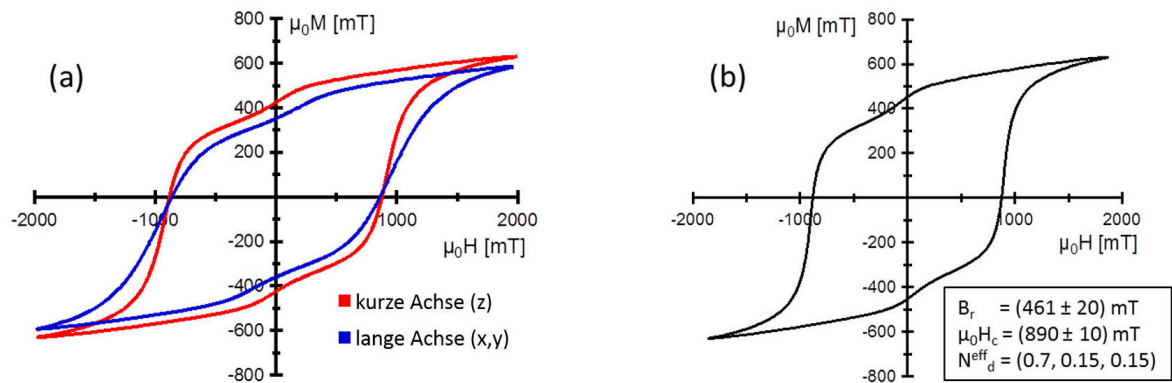
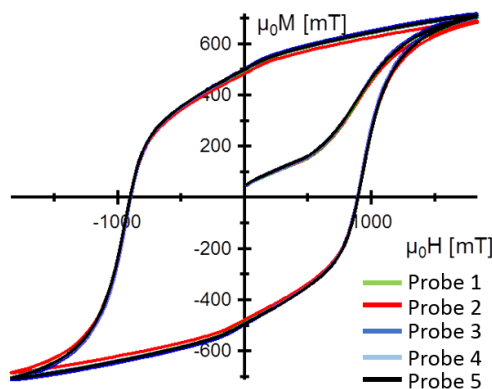


Abbildung 4.34: Typische Demagnetisierungskurven von Testchips mit Molycorp NdFeB-Partikeln, Partikelgröße 4.5 – 6.5 μm . (a) Die blaue Kurve kennzeichnet die Demagnetisierungskurve entlang der langen Achse (x,y-Achse in Abbildung 4.32), während die rote Kurve die Feldvariation entlang der kurzen Achse (z-Achse in Abbildung 4.32) darstellt. Unter Berücksichtigung des Probenvolumens und der effektiven Demagnetisierungsfaktoren N_d^{eff} für die Probengeometrie (s. Text) ergibt die B-H-Kurve in (b).



| Material & Füllmethode | $\mu_0 M_r$ [mT] | H_c [mT] | Anzahl Proben |
|--|------------------|-------------|---------------|
| 4.5-6.5 μm , trocken gerakelt | 461 ± 13 | 892 ± 7 | 10 |
| 35-55 μm , trocken gerakelt | 521 ± 21 | 891 ± 9 | 9 |
| 30:70% Mischung wässr. Slurry | 660 ± 16 | 891 ± 2 | 4 |

Abbildung 4.35: Standardabweichungen der magnetischen Kenngrößen für Proben aus verfestigten NdFeB-Partikeln, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden. Links: Demagnetisierungskurven von 5 Proben aus einer Mischung von 30% feinkörnigen (4.5 – 6.5 μm) und 70% grobkörnigen (35 – 55 μm) Partikeln, die als wässriges Slurry in die Kavitäten eingebracht wurden. Der Verlauf der Demagnetisierungskurven ist bei allen 5 Proben nahezu identisch. Rechts: Tabellarische Übersicht über die magnetischen Kenngrößen verschiedener Proben, angegeben als Mittelwert \pm Standardabweichung.

Um die thermische Stabilität der Strukturen beurteilen zu können, wurden Glühversuche an einzelnen Chips bei 200 $^\circ\text{C}$ und 400 $^\circ\text{C}$ an Luft und im Vakuum ausgeführt. Alle Proben wurden

vor und nach der Behandlung im VSM vermessen. In Abbildung 4.37 (a) ist ein repräsentatives Ergebnis dieser Versuche auszugsweise dargestellt; sowohl die magnetischen Parameter M_r und H_c als auch die Form der Hysteresekurve bleiben nahezu gleich. Nach Behandlung bei hohen Temperaturen ist eine erneute Magnetisierung nötig, da hier die Curie-Temperatur T_c überschritten wird, die erneute Aufmagnetisierung ist jedoch problemlos möglich. Die Ergebnisse demonstrieren den exzellenten Schutz, den die normalerweise sehr oxidationsempfindlichen NdFeB-Partikel durch die sie umhüllende ALD-Schicht erhalten. Weiterhin wurden die magnetischen Eigenschaften der Proben in Argon-Atmosphäre in-situ untersucht. Wie in Abbildung 4.37 (b) zu sehen, verschlechtern sich die Eigenschaften der Proben erwartungsgemäß mit steigender Temperatur. Während die Koerzitivfeldstärke linear abfällt, verweilt die Remanenz bis zu einer Temperatur von 150 °C auf einem recht konstanten Niveau. Hartmagnetische Eigenschaften gehen bei etwa 350 °C verloren, schwacher Magnetismus ist jedoch auch bei höheren Temperaturen noch zu beobachten. Diese Untersuchung zeigt die Grenzen der möglichen erreichbaren Temperaturen im laufenden Betrieb eines MEMS-Gerätes auf Basis ALD-gebundener NdFeB-Mikromagnete; je nach der für die Anwendung nötigen Koerzitivfeldstärke kann eine Betriebstemperatur von bis zu 150 °C umgesetzt werden.

Abgesehen von der thermischen Stabilität müssen die NdFeB-Mikromagneten gängigen Prozessen der Mikrosystem-Fertigung widerstehen können, wie sie normalerweise in den BEOL-Schritten der MEMS-Fertigungstechnologie eingesetzt werden. In dieser Fragestellung wurden die Entfernung eines Photolacks in O₂-Plasma, reaktives Iontiefätzen (DRIE) und die Abscheidung einer PE-CVD-Schicht evaluiert. Insbesondere der letztere Prozess ist wichtig, da durch die Abscheidung der ALD-Schicht die Porosität des Materials erhalten bleibt und somit die porösen Körper auf andere Weise gegen das Eindringen von Fluiden während folgender Prozessschritte geschützt werden müssen. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Wärmebehandlungen wurden diese Prozesse und vorhergehende Probensynthese auf Wafer-Ebene durchgeführt. Da andererseits VSM-Messungen nur an Proben in Chipgröße möglich waren, wurden die Messungen der Demagnetisierungskurven nur nach den BEOL-Prozessen durchgeführt. Um nun Vergleiche anstellen zu können, wurde einer von zwei identisch hergestellten, mit NdFeB gefüllten Kavitäten versehenen Wafern dem Post-Processing unterzogen, während der andere als Vergleich diente. Nach Vereinzelung von Proben in der Wafersäge wurde eine Anzahl an Testchips im weiter prozessierten und im as-synthesized-Zustand untersucht. Die VSM-Messungen zeigen, dass die magnetischen Eigenschaften durch die BEOL-Prozessschritte nicht beeinflusst werden (Abbildung 4.36); tatsächlich ist die Varianz zwischen den Wafern größer, als der mögliche Einfluss der Postprocessing-Schritte.

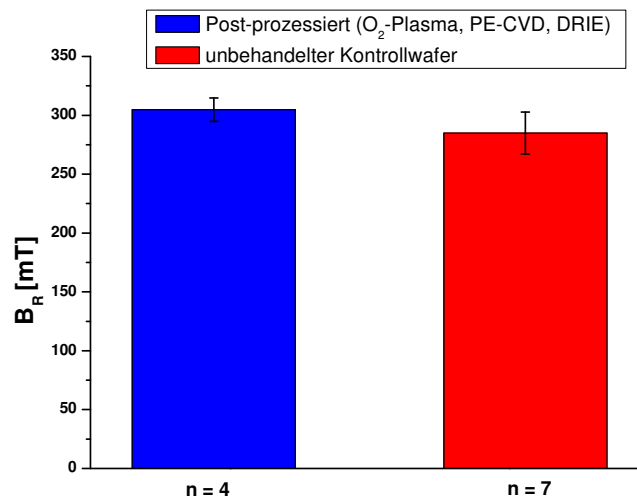


Abbildung 4.36: Postprocessing-Stabilität von ALD-gebundenen NdFeB-Mikromagneten gegenüber O₂-Plasmaätzen, PE-CVD-Prozessen und reaktivem Ionentiefätzen (DRIE). Innerhalb des Messfehlers sind keine Unterschiede in der Remanenz feststellbar. Da die Proben von unterschiedlichen Wafern entnommen wurden, ist hier zudem die ebenfalls vorhandene Varianz zwischen den verschiedenen Wafern zu beachten. Zu erwarten wäre, sofern das Postprocessing einen Einfluss ausübt, eine Korrosion des NdFeB sowie eine Verschlechterung der Remanenz für die prozessierten Proben. Die Ergebnisse heben somit deutlich die hervorragende Resistenz der ALD-gebundenen Mikromagnete gegen übliche Standard-Prozessschritte der Halbleitertechnik hervor.

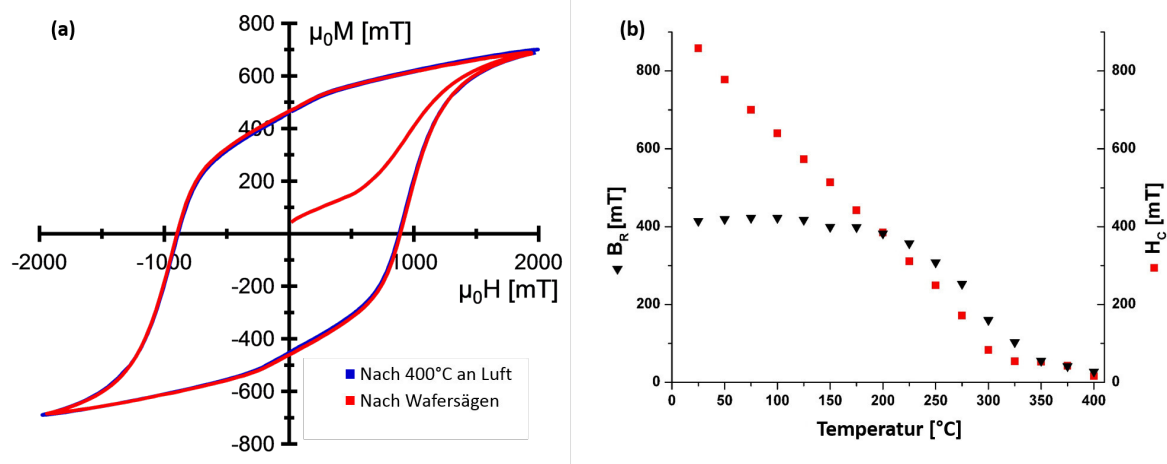


Abbildung 4.37: Temperaturstabilität ALD-gebundener NdFeB-Mikromagnete. (a) Vergleich der Demagnetisierungskurven einer Probe aus 35 – 55 μm großen Partikeln vor und nach Aufheizen auf 400 °C in Luft. (b) B_R und H_C einer ALD-gebundenen NdFeB-Probe (Mischung aus 70% feinkörnigen und 30% grobkörnigen Partikeln) in Abhängigkeit von der Temperatur von Raumtemperatur bis 400 °C. Die Probe ist effektiv bei 350 °C demagnetisiert, schwache magnetische Eigenschaften bleiben jedoch auch bei höheren Temperaturen erhalten.

4.5.3 Anwendung in einem Energy-Harvester mit hoher Energiedichte

(MEMS-)Sensoren finden zahlreiche Anwendungen in aufstrebenden Märkten wie z.B. für tragbare Geräte, Smart Homes, dem Internet der Dinge etc. Miniaturisierte Energiequellen für auf MEMS beruhende mobile Sensoren sind hierfür eine zwingende Voraussetzung, so dass dem Markt für diese Energiequellen ein dem Markt für vernetzte Sensoren äquivalentes Wachstum bevorstehen dürfte. Da die Anwendungen oft flexibel und mobil sein müssen, ist eine kabellose Energieversorgung notwendig.

Aufgrund der geringen (und weiter sinkenden) Leistungsaufnahme der zu versorgenden Komponenten sind hierfür dezentralisierte, in absoluten Zahlen recht leistungsschwache Energiequellen interessant, die ihre Leistung weitgehend wartungsfrei aus der Umwandlung freier Umgebungsenergie, z.B. Wärme oder Vibrationen, erzeugen. Während die Forschungsanstrengungen zu diesem Thema in den letzten Jahren zugenommen haben^[145] führen magnetische MEMS-Harvester derzeit noch ein Schattendasein^[146,147]. Dies lag u.a. am Fehlen einer geeigneten, prozesskompatiblen Fertigungstechnik für Mikromagneten; die relevantesten bisherigen Prototypen sind vergleichsweise groß und verwenden konventionelle Magnete^[148,149]. Bisherige magnetische Harvester setzen häufig auf induktive Prinzipien, die jedoch mit Blick auf ihre Leistungsdichte dem piezoelektrischen Prinzip unterlegen sind.

Durch die in diesem Kapitel beschriebene prozesskompatible Fertigungstechnik für MEMS-Magnete eröffnen sich neue Wege zur Erzeugung von piezoelektrischen Energy-Harvestern im MEMS-Format.

4.5.4 Aufbau des Harvesters

Der Harvester basiert auf einem 18 μm dicken Biegebalken mit integrierten Mikromagneten, der die Energie eines äußeren Magnetfeldes zunächst in mechanische Energie und dann über eine 2 μm dicke piezoelektrische Schicht aus AlN zu Elektrizität umwandelt. Zugunsten eines hohen Drehmoments sind die Magneten als Array von ca. 400 μm Höhe an der Spitze des Biegebalkens angebracht, so dass mit einem geringen magnetischen Volumen relativ große Kräfte erzeugt werden können. Sowohl die integrierten Magneten als auch der externe Magnet können, im Gegensatz zu Konzepten mit seismischer Schwungmasse, für optimale Leistung angepasst werden.

Zur Herstellung werden 200-mm-Siliziumwafer verwendet, auf die zunächst der Piezo-Stack aufgebracht wird. Dieser besteht aus 2 μm AlN zwischen einer Ti/Pt-Elektrode auf der Unterseite und einer Mo-Elektrode auf der Oberseite. Darauf folgt eine PECVD-Nitridschicht als Passivierung sowie eine 500 nm Kupferschicht als Opfermaterial. Nach der Strukturierung dieser Schichten wurden 400 μm tiefe Kavitäten mittels DRIE geätzt; NdFeB-Pulver mit einer Partikelgröße von 4.5 – 6.5 μm wurde dann gemäß der weiter oben in diesem Kapitel beschriebenen Methode in die Kavitäten eingebracht und mittels Al_2O_3 -ALD verfestigt. Nach einer zusätzlichen Versiegelung mittels PECVD-Oxid und Strukturierung dieser Schicht wurden an der Oberfläche anhaftende NdFeB-Reste durch Nassätzen der Kupferschicht abgelöst, und die Resonatorstruktur danach durch Front- und Rückseiten-DRIE definiert und freigestellt. Danach

Der Inhalt dieses Abschnitts jenseits der Produktion der Mikromagneten beruht auf den Arbeiten von Dr. Fabian Lofink am Fraunhofer ISIT und wurde auf der Transducers 2017 in Kaohsiung, Taiwan vorgestellt sowie später in den Proceedings dieser Veranstaltung unter^[144] veröffentlicht. **Reprinted with permission, ©2011, IEEE.**

stehen die Mikromagneten frei in der Kavität und sind nur am Biegebalken verankert. Die erzeugte Spannung einer piezoelektrischen Schicht ist abhängig vom Material (AlScN bietet z.B. das Potenzial einer dreifach höheren Leistung im Vergleich zum hier verwendeten AlN), von der Schichtdicke und vom in der Schicht erzeugten Stress. Der Stress wird durch die Geometrie des Biegebalkens beeinflusst und erhöht sich, wie unter^[150] dargestellt, bei einer Veränderung der Geometrie vom Rechteck zum Dreieck. Bei identischer äußerer Last wird so fast die doppelte elektrische Spannung erreicht. Eine Designskizze des Harvesters ist in Abbildung 4.38 gezeigt.

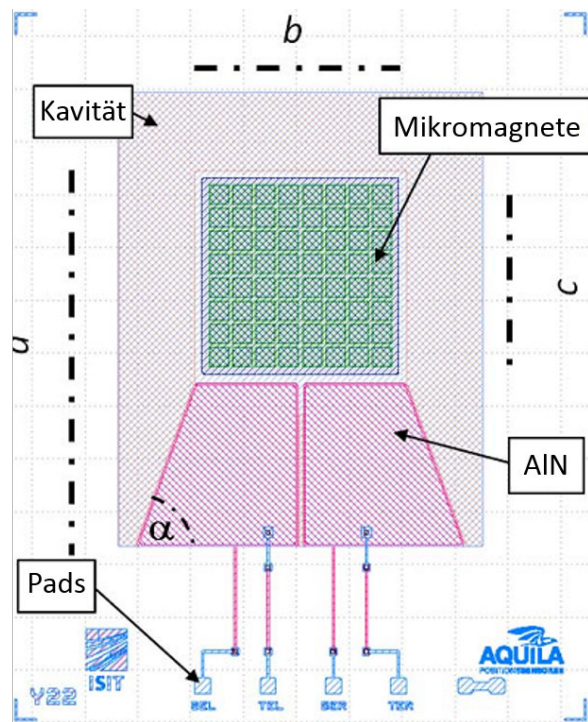


Abbildung 4.38: Skizze des auf Mikromagneten beruhenden Energy-Harvesters. ©2017, IEEE.

4.5.5 Charakterisierung und Diskussion

Idealer Arbeitspunkt Die optimale Leistung des Harvesters wird durch den optimalen Lastwiderstand und die optimale Stärke des externen magnetischen Gradienten bestimmt. Um den optimalen Lastwiderstand eines Testgerätes zu bestimmen, wurde dieses fest auf einer beweglichen Membran installiert, die mit einer vorgegebenen Frequenz (Resonanzfrequenz des Gerätes) und Amplitude betrieben werden kann. Währenddessen wurde die piezoelektrische Spannung als Funktion des ohmschen Lastwiderstandes aufgezeichnet, sowie der optimale Lastwiderstand aus dem Maximum der zugehörigen Leistungskurve bestimmt (Abbildung 4.39). Strenggenommen ist der Lastwiderstand eines Energy Harvesters eine Lastimpedanz, da das Gerät Wechselspannung erzeugt, und es wurden somit Messungen durchgeführt um die optimale Lastimpedanz zu bestimmen. Der Einfluss auf die Maximalleistung der hier beschriebenen Harvester betrug jedoch weniger als 2% und wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Leistung Die Maximalleistung des Energy-Harvesters kann durch kontinuierliche Erhöhung der Anregungsamplitude bis zum Bruch des Biegebalkens bestimmt werden. Hierbei wurden

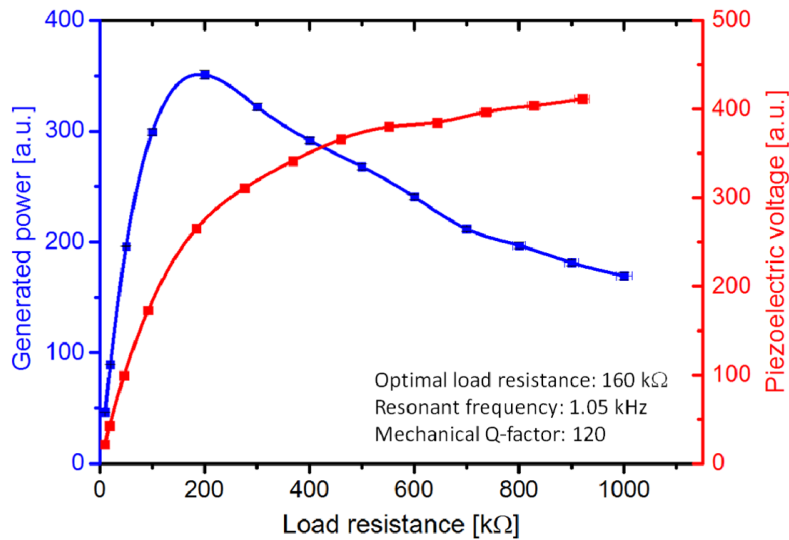


Abbildung 4.39: Messung der Leistung (links) und der erzeugten piezoelektrischen Spannung (rechts) gegen den Lastwiderstand des Energy-Harvesters. Resonanzfrequenz = 1.05 kHz, optimaler Lastwiderstand = 160 kΩ, mech. Q-Faktor = 120. ©2017, IEEE.

die Leistungen eines Harvesters rechteckiger Geometrie mit einem mit dreieckiger Geometrie verglichen. Wie beschrieben ist für die dreieckige Geometrie mit einer höheren Leistung zu rechnen. Das Volumen der ALD-verfestigten Mikromagnete wurde dabei für beide Aufbauten konstant gehalten, um vergleichbare Kräfte zu erzeugen. Ebenso wurden die Oberfläche des Balkens und die Dicke der darauf befindlichen Dünnschichten konstant gehalten, um vergleichbare Resonanzfrequenzen (980 Hz für die dreieckige, 1120 Hz für die rechteckige Geometrie) zu erhalten. Die Maximalleistung des dreieckigen Biegebalkens ist um einen Faktor von 3.1 höher. Dies ist zum einen auf den erhöhten Stress in der piezoelektrischen Schicht zurückzuführen, zum anderen verbessert die dreieckige Geometrie auch die Robustheit des Aufbaus und erlaubt so höhere zerstörungsfreie Lasten.

Um zudem die Ergebnisse mechanischer Resonanzanregung mit magnetischer Anregung zu vergleichen, wie sie im Betrieb des Harvesters vorgesehen ist, wurden Versuche mit einem magnetischen Polrad unternommen. Dieses Rad rotiert mit einer definierten Geschwindigkeit, so dass die darin befindlichen Magnete den Harvester zur resonanten Schwingung anregen. Der Polring selbst wurde mit einer beweglichen Hallsonde charakterisiert.

Die Leistung des Harvesters wurde in Abhängigkeit von der Distanz zum Polrad bis zum Bruch des Biegebalkens charakterisiert, und ist verglichen mit rein mechanischer Anregung um einen Faktor von 2.0 geringer. Die piezoelektrische Spannung ist um einen Faktor von 1.4 reduziert. Dies ist auf einen früheren Bruch des Biegebalkens zurückzuführen, so dass in der piezoelektrischen Schicht eine geringere nutzbare Belastung wirkt. Wahrscheinlich führt das beim Übergang des Mikromagneten von einem Pol zum nächsten wirkende Drehmoment zu einem verglichen mit rein mechanischer Anregung früheren Bruch der Struktur. Dennoch erreichen die getesteten Harvester eine ausreichend hohe Leistung, die insbesondere durch den hohen flächennormalisierten Output von $5 \frac{\mu\text{W}}{\text{mm}^2}$ betont wird.

4.5.6 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurde die Erzeugung von Mikromagneten auf Partikelbasis beschrieben, die durch ALD-Schichten zu festen Strukturen verbunden werden. Die magnetischen Eigenschaften dieser Strukturen wurden ermittelt und ihre Beständigkeit gegen die Bedingungen von Standardprozessen der Mikrosystemtechnik untersucht, insbesondere ihre mechanische, thermische und chemische Beständigkeit. Die Mikromagnete widerstehen sowohl einer längeren Erwärmung bis 400 °C in Luft und in Vakuum als auch Prozessen wie RIE, PE-CVD und O₂-Plasma-Reinigung, ohne Schaden zu nehmen. In-situ-Messungen der Temperaturabhängigkeit der Demagnetisierungskurven der Mikromagnete zeigen eine prinzipielle Einsatzmöglichkeit bis ca. 150 °C mit nur kleinen Performance-Verlusten. Bei Befüllen der Kavitäten wurden je nach Methode und Partikelmischung Packungsdichten von 52 - 74 % erreicht, was zu remanenten Feldstärken von 461 mT und 660 mT führt. Die aus dem Befüllprozess resultierende Standardabweichung ist hierbei sehr klein, der höchste bei einer Gruppe identischer Proben gefundene Wert belief sich auf ca. 4 %. Die Koerzitivfeldstärke ist von der Packungsdichte unabhängig und liegt für alle Proben weitgehend konstant bei $\mu_0 H_c = 890$ mT, dies entspricht den Herstellerangaben zum verwendeten NdFeB-Pulver.

Die effektiven Demagnetisierungsfaktoren wurden aus dem Modell eines nicht-porösen Körpers berechnet und passen gut zu den experimentell gefundenen Demagnetisierungsfaktoren der ALD-gebundenen Mikromagnete. Es kann daraus geschlussfolgert werden, dass die Einflüsse der Partikelmorphologie und der Hohlräume in den porösen Strukturen auf das Demagnetisierungsfeld in erster Ordnung vernachlässigbar sind. Es kann also ein Festkörpermodell in guter Näherung verwendet werden, um z.B. das Streufeld und die resultierenden Kräfte für Energieharvester- oder Aktuator-MEMS zu berechnen. ALD-gebundene NdFeB Mikromagneten sind somit vielversprechende Kandidaten für zukünftige MEMS-Anwendungen, was in Form eines auf dieser Fertigungstechnik basierenden, piezoelektrischen Energy-Harvesters demonstriert wurde. Die maximal gemessene Leistung dieses Harvesters betrug 20.3 μ W, begrenzt durch mechanisches Versagen des Gerätes bei hohen Auslenkungen. Ein verbessertes Biegebalken-Design könnte zukünftig die erreichbaren Kräfte erhöhen und somit zu einer noch höheren Leistung führen.

4.6 Neuartige Fe_2O_3 -gebondete Weichmagnete als Induktivitäten

Analog zur Erzeugung von Mikromagneten auf Basis von hartmagnetischen Materialien wie NdFeB eignet sich die Partikelverfestigung mittels ALD-Schichten ebenso für Partikel aus weichmagnetischem Material, die danach z.B. als Induktivitäten genutzt werden können. Wie im Falle der Hartmagneten sind die in der Mikrosystemtechnik üblichen Methoden der Dünnschichtabscheidung mit dem Nachteil behaftet, dass keine Strukturen mit großem Volumen erzeugt werden können. Wiederum bietet die Partikelverfestigung von Partikeln in Kavitäten die Möglichkeit, die Volumeneigenschaften von Materialien in Strukturen intermediärer Größe nutzbar zu machen, die mit anderen Methoden ungünstig zu erreichen sind; gleichzeitig schützt auch hier der ALD-Dünnschicht die Strukturen gegen Umwelteinflüsse und sorgt somit für prozesskompatible Strukturen.

4.6.1 Experimentaltteil

Zur Untersuchung solcher Anwendungsmöglichkeiten wurden Proben hergestellt, welche die in Abbildung 4.40 gezeigten Abmessungen aufwiesen. Diese Abmessungen entsprechen den Anforderungen eines Impedanz-Messstandes (Agilent E4991A) am Fraunhofer IZM in Berlin, wo Permeabilitätsmessungen an den Proben durchgeführt wurden. Die Abmessungen der ringförmigen Strukturen betragen 3.1 mm Innendurchmesser und 6 mm Außendurchmesser bei einer Dicke von 500 μm , wobei eine größere Dicke prinzipiell wünschenswert gewesen wäre; in 200-mm-Siliziumwafern mit einer Standarddicke von 725 μm lassen sich jedoch keine tieferen Kavitäten ätzen, ohne eine Instabilität des Wafers zu riskieren. Alternativ wurde eine mehrteilige Kupferform zur Erzeugung dickerer Ringe getestet. Die Kavitäten wurden durch einfaches Rakeln mit Eisenpartikeln (Carbonyl-Eisen $\geq 99.5\%$, Partikelgröße 5 – 9 μm , Eisenpulver 97%, 325er Mesh (Eisenpulver alle von Sigma Aldrich)) verfüllt und dann mittels diffusionsoptimierter ALD-Abscheidung von Aluminiumoxid oder Eisenoxid verfestigt. Im Falle der Wafer wurde die Wafer-Rückseite mit Sägefolie abgeklebt und die Vorderseite nach der Verfüllung der Kavitäten mit Sägefolie abgezogen, um anhaftende Partikel von der Oberfläche zu entfernen. Die Verfestigung mittels ALD-Schichten wurde gemäß der Beschreibungen für die diffusionsoptimierten Prozesse in Abschnitt 3.2.1 und Abschnitt 3.3.1 durchgeführt, wobei der Eisenoxid-Prozess in der Regel über mindestens 3 Tage gestreckt werden musste, da ein Betrieb des dafür nötigen Ozongenerators über Nacht vermieden wurde. Auf Chip-Ebene wurden quadratische Kavitäten, wie unter Abschnitt 4.5.6 für NdFeB beschrieben, mit Carbonyl-Eisen befüllt und mit 750 Zyklen Eisenoxid-ALD verfestigt. Diese Proben konnten danach in der Wafersäge vereinzelt werden und wurden unter Formiergas (10% H_2 , 90% Ar) bei 400 °C für 2 Stunden gegläht, um die Eisenoxid-Dünnschicht und eventuell durch die Reaktionsbedingungen im ALD-Prozess oxidierte Eisenpartikel-Bestandteile wieder zu elementarem Eisen zu reduzieren. Die Demagnetisierungskurven dieser Proben wurden danach im VSM vermessen. Ebenso wurden analog mit Al_2O_3 verfestigte Proben hergestellt und ihre Eigenschaften im VSM bestimmt.

Der Inhalt dieses Abschnitts entstand in Kooperation mit dem Fraunhofer IZM. Verantwortlich für Messungen und Charakterisierungen am IZM waren Dr. Matthias Radecker sowie Eng Sheng Oye. An der CAU Kiel wurden Synthesen, SEM-Studien und VSM-Messungen durchgeführt.

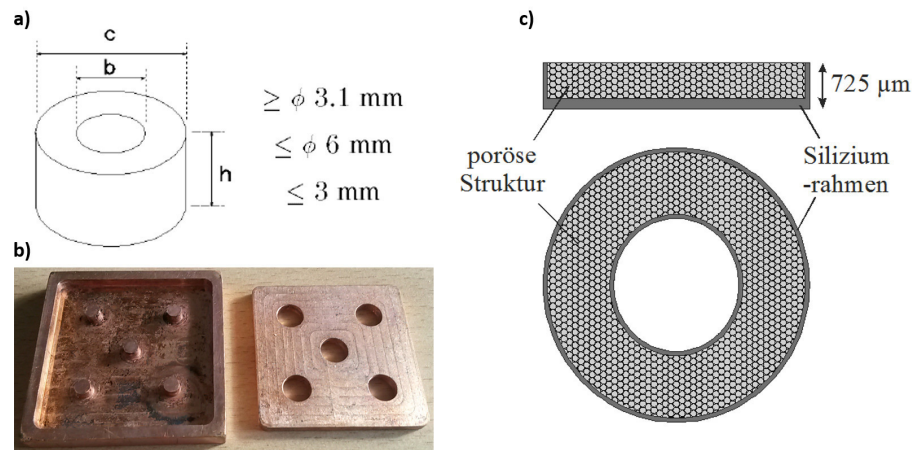


Abbildung 4.40: (a): Geforderte Abmessungen der Teststrukturen nach Spezifikation des Agilent E4991A-Messstandes. (b): Fotografie der gefrästen Kupferform, um durch ALD verfestigte Pulverstrukturen nach diesen Vorgaben zu erhalten. (c): Grafische Darstellung ähnlicher Strukturen in einer Form aus Silizium. Die Dicke ist hier durch die Dicke des Wafers begrenzt, so dass die geforderten Spezifikationen in dieser Raumrichtung nicht erfüllt werden können. Es besteht neben der kompletten Entfernung des Silizium-Substrates durch Gasphasenätzen die Möglichkeit, die Strukturen mit einem dünnen Rahmen aus Silizium freizustellen, um die Stabilität zu erhöhen und so die Handhabbarkeit zu verbessern.

4.6.2 Ergebnisse

Mittels der Kupferformen konnten keine stabilen Probenstrukturen erhalten werden. Die ALD-Schicht scheint zwar die 3 mm tiefen Strukturen bis auf den Boden der Form zu verfestigen, jedoch kommt es zu einer starken Bindung zwischen der verfestigten Pulverpackung und den Wänden der Form. Dadurch wird das unbeschädigte Herauslösen des verfestigten Ringes unmöglich. Die Ringe brechen in der Regel entlang einer diagonalen Bruchfläche, die am Rand des unteren Formteils beginnt und sich bis ca. zur Mitte der zentralen Säule der Kupferform hinzieht, so dass ein, die zentrale Säule umschließender, Kegel aus verfestigtem Partikelmaterial in der Form zurückbleibt. Versuche mit mehrfach geteilten Kupferformen und verschiedenen Opferschichten (z.B. Kapton-Tape) zwischen Form und Pulver brachten keinen Erfolg. Ein Auflösen der Kupferform in geeigneten Säuren scheidet ebenfalls aus, da in diesem Fall das Innere der porösen Strukturen durch die verwendeten Fluide kontaminiert würde. Im Gegensatz dazu konnten aus den Silizium-Formen intakte Proben durch Entfernung des Siliziums im Gasphasenätzer gewonnen werden. Jedoch standen auch diese Proben unter mechanischer Spannung und es gingen mehrfach Wafer während der Prozessierung an den Anlagen des ISIT zu Bruch. In den Ringstrukturen im Wafer war nach dem Abkühlen jeweils genau ein Riss von mindestens $30\ \mu\text{m}$ Breite zu finden, der den Ring auf ganzer Dicke zerteilte. Erfolgreich verfestigte und vom Silizium-Substrat freigestellte Ringe aus verschiedenen Eisenpulvern wurden am Fraunhofer IZM vermessen. Da diese Arbeit sich hauptsächlich mit der Herstellung der Strukturen befasst, sollen diese Ergebnisse hier nur gekürzt wiedergegeben werden.

Das Ergebnis der Versuche zur Reduktion des Eisenoxids unter Wasserstoffatmosphäre bei erhöhter Temperatur ist in der Abbildung 4.41 dargestellt. In den SEM-Aufnahmen ist eindeutig eine Veränderung der Oberflächentopographie zu erkennen, die auf eine erfolgreiche Reduktion der ALD-Eisenoxidschicht hinweist. Durch den Verlust des Sauerstoffs kommt es zu einem Masse- und Volumenverlust. Die Kontraktion der die Partikel umgebenden Schicht führt zu

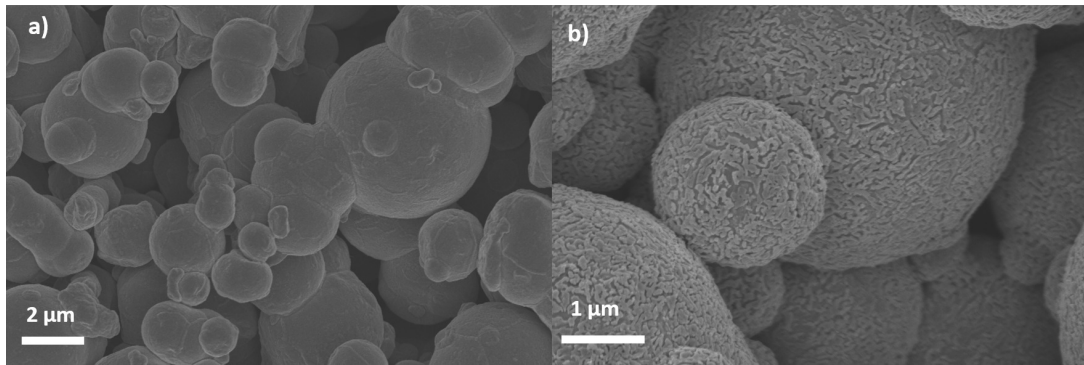


Abbildung 4.41: (a): Mit Fe_2O_3 verfestigte Eisenpartikel. Das Bild zeigt einen unauffälligen Befund. Die Schicht ist aufgrund geringer Dicke nicht klar auflösbar. (b): Mit Fe_2O_3 verfestigte Eisenpartikel nach Behandlung in 10% H_2 für 2 Stunden bei 400°C . Es ist nun eine deutlich netzartige Struktur zu erkennen, die mit einem Volumenverlust und Kontraktion der Oxidschicht mit gleichzeitiger Lochbildung zusammenhängt.

einem Aufbrechen derselben zu einer netzartigen Struktur. Diese Erwartung wird in der SEM-Aufnahme bestätigt. Auch eventuell beim ALD-Prozess (durch den Precursor Ozon) oxidiertes Eisen oder eine bereits vor Benutzung vorhandene Oxidschicht der Eisenpartikel-Oberflächen sollte durch diese Behandlung wieder in den elementaren Zustand überführt werden. In den VSM-Daten ist nur eine geringe Veränderung der magnetischen Eigenschaften zu erkennen, die teilweise auch durch Varianz zwischen den Proben (in der Herstellung und durch eventuelle, nicht sichtbare mechanische Beschädigungen) erklärt werden könnte. So wurde für die Sättigungsflussdichte der nicht-reduzierten Proben eine Nullpunktsteigung von $1,305 \pm 0,025$ gemessen. Für die reduzierten Proben wurde hingegen eine Nullpunktsteigung von $1,395 \pm 0,045$ gemessen. Die leichte Erhöhung von Sättigungsfeldstärke und Nullpunktsteigung bei den reduzierten Proben weist auf einen positiven Effekt hin, der zu weiteren Untersuchungen einlädt; in den ersten Versuchen blieb er jedoch hinter den Erwartungen zurück. Um deutliche Verbesserungen der Eigenschaften, insbesondere der Permeabilität zu erreichen, muss sämtliches zwischen den Partikeln befindliche Eisenoxid entfernt oder reduziert werden, um einen Eisen-Eisen-Kontakt zwischen den Partikeln zu erreichen. Dies ist hier, insbesondere durch das in unbekannter Dicke auf den Partikeln vorhandene native Oxid, womöglich noch nicht ausreichend gelungen. Es könnte vielversprechend sein, korrosionsbeständige Eisenlegierungen zu testen oder die Oxidschicht vor Einfüllen in die Kavitäten zu reduzieren und den Wafer dann ohne zwischenzeitlichen Sauerstoffkontakt in den ALD-Reaktor einzubringen. Für letzteren Ansatz wären jedoch erhebliche Umbauten an der Anlage nötig. Zudem wirkt auch das aufgrund der Prozesschemie unweigerlich im Reaktor anwesende Ozon oxidierend. Jedoch könnte auf einen Ansatz^[151] zurückgegriffen werden, bei dem das Metalloxid nach jedem vollen ALD-Zyklus in-situ durch Wasserstoffeinleitung in den Reaktor reduziert wird. Hierfür ist lediglich die zukünftige Installation einer Wasserstoffzufuhr an der Anlage notwendig.

4.6.3 Diskussion

Die Herstellung der durch ALD verfestigten Pulverkerne aus Weicheisen gelang nur in Siliziumsubstraten, während in anderen Formstücken die Entformung der Proben misslang. Die Verfestigung der Proben mittels Al_2O_3 verlief unproblematisch. Die Verfestigung mittels Fe_2O_3 war durch die Schwierigkeiten mit diesem ALD-Prozess problembehafteter, insbesondere da

die tatsächliche Dicke des abgeschiedenen Oxides auf den Eisen- oder Eisenoxidoberflächen der Partikel nicht angegeben werden kann. Im REM konnte kein klarer Kontrast zwischen Partikel und ALD-Schicht gefunden werden. Die festgestellte langsame Wachstumsrate von ca. $0.4 \text{ \AA}/\text{Zyklus}$ gilt ggf. nur für $\{100\}$ -Si-Oberflächen, so dass das Eisenoxid auf den Partikeln wesentlich dicker sein kann. Es kann ausgehend von der Zyklenzahl und der auf Si gemessenen Wachstumsgeschwindigkeit jedoch mit einer Mindestdicke von 30 nm gerechnet werden; die Proben waren makroskopisch fest und bis auf den Boden der Strukturen verfestigt. Die so hergestellten Wafer waren schwer weiter zu prozessieren und die Proben sehr instabil, was jedoch auf die Probengeometrie und die Struktur der Kavitäten im Wafer zurückzuführen ist.

Die Messwerte bezüglich der Permeabilität der ALD-verfestigten Weicheisenkerne wurden vom Fraunhofer IZM als realistisch und reproduzierbar bewertet. Insbesondere bei kleineren Frequenzen, je nach Probe zwischen ca. 100 kHz und bis zu 50 MHz, sind jedoch größere Schwankungen und schlechtere Reproduzierbarkeit aufgefallen. Diese könnte auf eine unperfekte Verfestigung der Proben zurückzuführen sein, so dass die einzelnen Partikel durch die anliegenden Felder mechanisch angeregt werden. Weiterhin könnte auch das per ALD abgeschiedene Material zu dielektrischen Einflüssen führen. Dies bleibt zunächst Gegenstand zukünftiger Untersuchungen. Erst bei höheren Frequenzen stellt sich eine Konstanz der Messwerte ein. Die erreichten Werte für die relative Permeabilität von ca. 1,6 - 1,9 sind aus Anwendersicht noch optimierbar. Für die Kavitäten wäre ein höherer Füllgrad mit magnetischem Material anzustreben. Die magnetischen Verluste sind jedoch im Bereich der höchsten Permeabilität am geringsten, was aus Anwendersicht wiederum vorteilhaft ist.

Vom IZM konnten für konkrete Anwendungen DC-DC-Wandler im mW-Bereich für vollintegrierte Leistungsumwandlung vorgeschlagen werden. Zudem würden zukünftige Optimierungen der Eigenschaften auch Anwendungen im Energy-Harvesting aus typischen Funkfrequenzen um 900 MHz, 2.4 GHz und 5 GHz erlauben. Insgesamt ist jedoch noch eine deutliche Verbesserung der magnetischen Eigenschaften der Strukturen vonnöten. Diese kann zum einen durch eine Erhöhung der Packungsdichte in den Kavitäten erreicht werden, wie auch in Abschnitt 4.5.6 angeschnitten. Zum anderen können durch Anpassung der ALD-Dünnschicht Verbesserungen erzielt werden; wünschenswert wäre eine Verbesserung der magnetischen Kopplung zwischen den Partikeln durch ein permeables Bindematerial wie z.B. Eisen. Dies kann durch Reduktion der ALD-Dünnschicht in Wasserstoffatmosphäre erreicht werden. Versuche in diese Richtung haben einen geringen Effekt gezeigt. Jedoch ist vermutlich nicht sämtliches Eisenoxid reduziert worden, so dass eine Schichtstruktur nach dem Muster Eisen - Oxidschicht - Eisen vorliegt. Wünschenswert wäre eine völlige Entfernung des Oxides, um direkte Eisen - Eisen - Kontakte herzustellen.

4.7 Leitfähige Schichten aus Al-dotiertem ZnO als Startschicht für galvanische Abscheidungen in Strukturen mit hohem Aspektverhältnis

Die stetige Verkleinerung von mikroelektronischen Bauelementen der vergangenen Jahre wurde bislang vom informellen "Moor'schen Gesetz" weitgehend richtig beschrieben, demzufolge die Anzahl der Bauelemente (z.B. ICs) pro Flächeneinheit sich grob alle zwei Jahre verdoppelt. Jedoch nähert sich die Verkleinerung der Bauelemente inzwischen physikalischen Grenzen, die Geschwindigkeit der Verdopplung verlangsamt sich. Um dieses Problem zu umgehen, wurde verstärkt Forschung betrieben, um die Herstellung von mikroelektronischen Bauelementen nicht nur auf zweidimensionalen Substraten, sondern auch in der dritten Dimension zu ermöglichen, indem die Bauelemente übereinander gestapelt werden. So kann bei gleicher Fläche das Volumen und darüber die Zahl der Bauelemente erhöht werden. Hierzu wird jedoch auch eine elektrische Kontaktierung in der vertikalen Raumrichtung nötig, das Through-Silicon Via oder TSV^[152]. Diese Kontaktierung führt direkt durch das Substrat und verringert den Energieverbrauch und die Latenz erheblich. Um Fläche auf dem Substrat zu sparen und somit den Vorteil der dreidimensionalen Bauweise nicht direkt wieder zunichte zu machen, wird für diese TSVs ein möglichst großes Aspektverhältnis angestrebt, d.h. ein möglichst geringer Durchmesser des TSVs im Verhältnis zu seiner Tiefe. Dies führt jedoch im weiteren Prozess zu Problemen bei der Füllung des freigeätzten TSVs mit einem leitfähigen Metall. Verbreitete Abscheidungsmethoden wie Sputtern oder CVD führen zu einer Verstopfung der Öffnung^[153]. Die ALD bietet sich hier als offensichtliche Alternative an, da sie in der Lage ist, in Strukturen mit hohem Aspektverhältnis konformal und mit einer sehr gut steuerbaren Schichtdicke abzuscheiden. Durch das langsame Schichtwachstum ist die Methode zwar zur schlüssigen Verfüllung der TSVs ungeeignet, jedoch könnten konformale leitfähige ALD-Schichten als Startschicht für eine darauf folgende elektrochemische Abscheidung genutzt werden. Klassischerweise bestehen Startschichten aus Metallen, jedoch stehen für die ALD derzeit noch keine wirklich befriedigenden Metallabscheidungen für hohe Aspektverhältnisse zur Verfügung (siehe Texte unter Abschnitt 2.2.1 sowie 4.3.2). Vorhandene Prozesse beruhen vielfach auf der ALD mit Plasma-Unterstützung. Die vom Plasma produzierten Radikale rekombinieren jedoch wie unter Abschnitt 2.2.1 beschrieben durch Stoßprozesse in den Strukturen mit hohem Aspektverhältnis mit einer zum Boden der Struktur hin zunehmenden Gesamtwahrscheinlichkeit, so dass die Konzentration an Radikalen mit steigender Tiefe abnimmt und diese Methode sich somit schlecht für tiefengeätzte Kanäle eignet^[121].

Als Alternative zu Metallen bieten sich leitfähige Oxide an, die mittels ALD wesentlich einfacher thermisch abgeschieden werden können und somit Probleme wie die nicht-homogene Abscheidung in hohen Aspektverhältnissen bei Plasma-Unterstützung oder in-situ-Reduktion umgehen. Das leitfähige und transparente Indium-Zinn-Oxid (ITO) ist der wohl verbreitetste Vertreter der leitfähigen Oxide und wird z.B. in berührungsempfindlichen Bildschirmen oder in Solarzellen eingesetzt. Die begrenzten Reserven, der ressourcenintensive Abbau und somit der hohe Preis der seltenen Erde Indium lassen dieses Material jedoch weniger attraktiv erscheinen^[154]. Als möglicher Ersatz für ITO wird seit längerem das ebenfalls transparente und leitfähige Aluminium-Zinn-Oxid (AZO) untersucht, das aus im Überfluss verfügbaren und so-

Der Inhalt dieses Abschnitts wurde als Bachelorarbeit von Helge Anderson bearbeitet und unter dem Titel "Atomic layer deposition of Al-doped ZnO-based conducting thin films for galvanic filling of through-silicon vias" im Jahr 2016 bei der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel eingereicht.

mit kostengünstigen Elementen besteht und mittels verschiedener Methoden abgeschieden werden kann^[155–158]. Während die in der Literatur oftmals ausführlich untersuchte Transparenz für Licht sichtbarer Wellenlängen in der hier beschriebenen Anwendung belanglos ist, ist die Anwendung des AZOs als Startschicht für elektrochemische Metallabscheidungen interessant und wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Hierfür wurde zunächst die ALD-Anlage zur Abscheidung von Zinkoxid modifiziert, der Prozess etabliert, und dann zusammen mit dem bereits etablierten Aluminiumoxid-Prozess das Mischoxid hergestellt und charakterisiert. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Leitfähigkeit der Schicht, deren Optimierung andere Schichteigenschaften untergeordnet wurden. Der auf die maximale Leitfähigkeit optimierte Prozess wurde dann auf 200-mm-Waferebene erweitert und es wurden Versuche zur elektrochemischen Abscheidung von Metallen unternommen, die die grundlegende Eignung des AZO als galvanische Startschicht demonstrieren und als Vorversuche für zukünftige Entwicklungen genutzt werden können.

Die experimentellen Methoden und Ergebnisse zum Wachstum der hier relevanten Zinkoxid- und Aluminiumoxid-Schichten sind weiter oben unter den Kapiteln 3.1, 3.2.1, 3.4 und 4.1.4 dargestellt.

4.7.1 Experimentaltteil

Elektrochemische Abscheidungen (Zinn, Zink) wurden in einem lokal hergestellten Aufbau durchgeführt, der 150-mm- und 200-mm-Wafer aufnehmen und mittels Front-Side Kontaktierung anstromen konnte (Beschreibung unter^[159]). Außerdem wurden auf Chip-Ebene einfachste Aufbauten genutzt, bei denen die Chips mit Krokodilklemmen kontaktiert und die Abscheidungen (Zink, Gold) in Bechergläsern durchgeführt wurden. Zur besseren Kontaktierung wurden die Krokodilklemmen mit Aluminiumfolie unterfüttert. Als Netzteil wurden ein Dynatronix Dynanet PDPR20-5-10 Pulsnetzteil oder ein GW Instek GPS-4303 DC eingesetzt. Die eingestellten Spannungen und Stromstärken für den Aufbau auf Wafer-Ebene lagen bei 15 V und 1.97 A, es wurde eine Stromdichte im Bereich von $2 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$ angestrebt. Auf Wafer-Ebene lag die Abscheidungsdauer bei 10 min. Für die Versuche an Chips reichten die Spannungen von 0 bis 17.5 V und die Stromstärken von 0 bis 0.12 A; im einfachen Becherglas-Aufbau wurde der Strom manuell eingestellt, um möglichst vorsichtig anstromen zu können. Das Netzteil hat dabei in vielen Fällen aufgrund schlechter Kontaktierung/Leitfähigkeit der Probe sofort in den Modus konstanter Spannung geschaltet, in der Regel war nur 0.01 A als geringste vom Netzteil darstellbare Stromstärke erreichbar. Die Stromstärke war hier also für alle Proben unterschiedlich und hauptsächlich von der Qualität der Kontaktierung und der Leitfähigkeit der Substrate abhängig, die Ergebnisse mit diesem Aufbau waren entsprechend weniger reproduzierbar und daher nur als qualitative Vorversuche geplant. Bei einer vom Elektrolyten benetzten Probenfläche von ca. 1 cm^2 und einer Stromstärke von 0.01 A ergibt sich eine Stromdichte von ca. $1 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2}$, was im Bereich von Standardprozessen und der Herstellerempfehlungen der verwendeten Elektrolyten liegt. Als Elektrolyt wurden ein kommerzieller Gold-Elektrolyt (Mikrofab Hue AU R), ein kommerzieller Zinn-Elektrolyt und eine selbst hergestellte Zinknitrat-Lösung von $100 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ (bezogen auf Zn^{2+}), ausgehend von Zinknitrat-Hexahydrat (Merck) eingesetzt. Im Fall der Goldabscheidung auf Chip-Ebene an Substrate mit Kavitäten wurde Ultraschall eingesetzt, um Gasblasen aus den Kavitäten auszutreiben. Der Fortschritt der Abscheidung konnte optisch verfolgt werden.

4.7.2 Ergebnisse

Ergänzend zur Etablierung des Zinkoxid-Prozesses wie unter Abschnitt 3.4 beschrieben, wurde vor dem Doping mit Aluminium zunächst auch der elektrische Widerstandswert der reinen Zinkoxid-Schichten in Abhängigkeit zur Abscheidungstemperatur bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.42 dargestellt. Es ist ein deutliches Minimum bei 225 °C Abscheidungstemperatur zu sehen; der dort erreichte Wert ist mit bereits publizierten Werten vergleichbar^[160]. Um die Leitfähigkeit von Aluminium-substituiertem ZnO untersuchen, wurden Versuchsreihen bezüglich der Abscheidungstemperatur und des Aluminiumgehaltes durchgeführt. Zur Substitution mit Aluminium wurden einzelne ALD-Vollzyklen aus TMA und Wasser in den ZnO-Prozess eingefügt, über deren Anzahl im Verhältnis zu den Zinkoxid-Zyklen sich der Aluminiumgehalt einstellen ließ. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.44 und 4.43 gezeigt. Die Versuchsreihe zum Aluminiumgehalt der Schichten lieferte einen minimalen spezifischen Widerstandswert von $2.1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für ein Substitutionsverhältnis von einem Aluminiumoxid-Vollzyklus pro 19 Zinkoxid-Zyklen. Von anderen Gruppen wird eine große Bandbreite an optimalen Substitutionsverhältnissen berichtet^[161–166] von 6:1^[167] bis 40:1^[168]. Die optimale Abscheidungstemperatur wurde bei 235 °C gefunden, so dass unter optimierten Bedingungen ein spezifischer Widerstandswert von $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ erreicht werden konnte. Dies liegt innerhalb einer Größenordnung der besten in der Literatur gefundenen, per ALD erzeugten AZO-Schichten^[45,167,169–171]; deutlich bessere Werte wurden z.B. mit der Pulse Laser Deposition (PLD) erreicht^[172], die sich jedoch für eine Aufskalierung auf große Substrate und insbesondere für die Abscheidung in dreidimensionale Strukturen weit weniger gut eignet als die ALD. Auf Tempering-Versuche wurde in dieser Arbeit verzichtet, da laut Literatur^[64,173] dadurch keine Verbesserung der Leitfähigkeit zu erwarten ist. Tempering kann jedoch für andere, in dieser Arbeit nicht priorisierte (z.B. optische) Eigenschaften Verbesserungen bringen^[174].

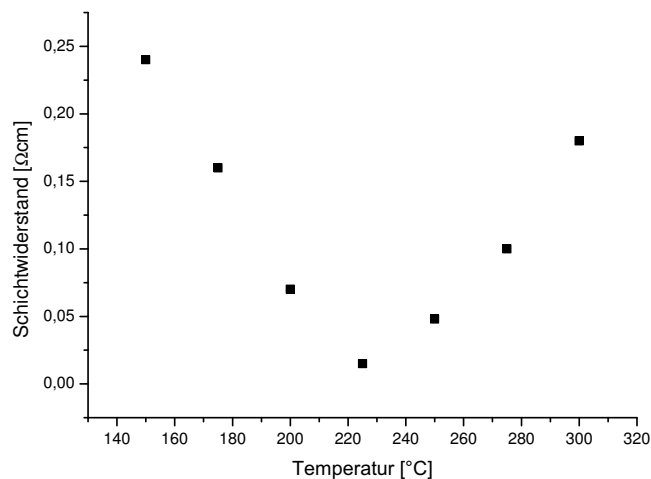


Abbildung 4.42: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von reinen Zinkoxid-Schichten von der Abscheidungstemperatur. Die Dicke der Schichten betrug konstant 40 nm, die Pulsdauer lag für DEZ bei 1 s und für Wasser bei 0.1 s, die Spülzeiten betragen 5 s für beide Edukte. Die Versuche wurden an 150-mm-Wafern durchgeführt. Der spezifische Widerstand ist bei 225 °C minimal.

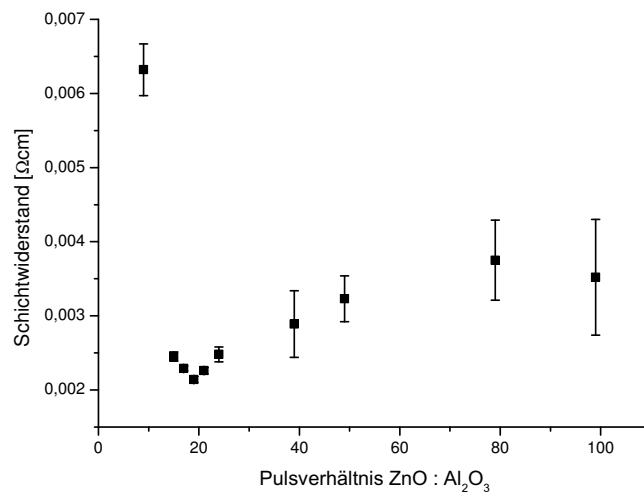


Abbildung 4.43: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von AZO-Schichten vom Substitutionsverhältnis. Die Dicke der Schichten betrug konstant 40 nm, die Pulsdauer lag für DEZ bei 1 s und für Wasser bei 0.1 s, die Spülzeiten betrugen 5 s für beide Edukte. Im Aluminiumoxid-Subzyklus lag die Pulszeit für TMA und Wasser bei 0.1 s, die entsprechenden Spülzeiten lagen bei 3 s und 4 s. Die Versuche wurden an 150-mm-Wafern bei 200 °C durchgeführt. Der spezifische Widerstand ist bei einem Substitutionsverhältnis von einer Lage Aluminiumoxid auf 19 Lagen Zinkoxid minimal.

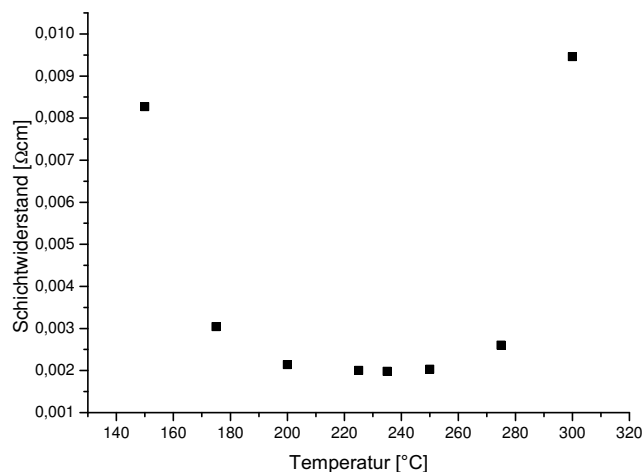


Abbildung 4.44: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von AZO-Schichten von der Abscheidungstemperatur. Die Dicke der Schichten betrug konstant 40 nm, die Pulsdauer lag für DEZ bei 1 s und für Wasser bei 0.1 s, die Spülzeiten betrugen 5 s für beide Edukte. Im Aluminiumoxid-Subzyklus lag die Pulszeit für TMA und Wasser bei 0.1 s, die entsprechenden Spülzeiten lagen bei 3 s und 4 s. Die Versuche wurden an 150-mm-Wafern durchgeführt, das Verhältnis Al:Zn lag bei 1:19. Der spezifische Widerstand ist bei einer Temperatur von 235 °C minimal, jedoch bildet sich über einen breiten Temperaturbereich von 180 – 280 °C ein Plateau mit sehr niedrigen spezifischen Widerständen nah am Minimalwert.

Nachdem die optimalen Abscheidungsparameter gefunden wurden, wurden AZO-Schichten auf 200-mm-Siliziumsubstrate mit einer ca. 1 μm dicken Oxidschicht und Kavitäten von 220 μm Tiefe und 50 μm Durchmesser abgeschieden, um darauf die galvanische Abscheidung von Metallen zu untersuchen. Es wurden hier, im Gegensatz zur Prozessentwicklung, AZO-Schichten entsprechend 1200 ALD-Zyklen abgeschieden (400 Zyklen in der Prozessentwicklung). Diese Schichten wurden per SEM und Vierpunktmessung charakterisiert und erzielten durchschnittliche Dicken von 217 nm (198 – 227 nm). Ausgehend von diesem Wert ergab sich ein spezifischer Widerstand von $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, eine deutliche Verbesserung gegenüber den an dünneren Schichten erzielten Werten. Zwar ist der spezifische Widerstand eigentlich definitionsgemäß bereits auf die Schichtdicke normiert, der Zusammenhang zwischen höherer Schichtdicke und geringerem spezifischen Widerstand wurde jedoch auch von anderen Gruppen berichtet^[175]. Die SEM-Studien der Schichten zeigen eine Abnahme der Schichtdicke in den Kavitäten, wo die Schichtdicke auf im Schnitt ca. 171 nm abnimmt (Abbildung 4.48). Dies weist auf einen nicht-optimalen ALD-Prozess hin, da Strukturen wie die hier verwendeten mit einem Aspektverhältnis von 4:1 sich sehr homogen beschichten lassen sollten. Es wurde in diesem Teil der Arbeit allerdings zugunsten nicht-mehrtägiger Prozessführung und unter Berücksichtigung des kleinen Aspektverhältnisses auf den diffusionsoptimierten Betriebsmodus verzichtet, durch dessen Anwendung sich das Problem leicht beheben lassen sollte. In Vorversuchen zur galvanischen Metallisierung zeigte sich, dass die AZO-Schichten gegenüber den pH-Werten gängiger kommerzieller Elektrolytlösungen (z.B. Stannostar zur Abscheidung von Zinn) nicht beständig sind. Herkömmliche Elektrolyten sind häufig stark sauer, um unter anderen die Leitfähigkeit der Lösung zu verbessern und das Abscheideverhalten zu steuern. Zinkoxid ist selbst gegen verdünnte Säuren wie 0.001 M HCl hochgradig empfindlich und löst sich binnen Sekunden auf. Es wurde daher versucht, durch Abscheidung von reinen Al_2O_3 -Schichten auf der Oberfläche der AZO-Schichten eine Passivierung gegen die Elektrolytlösungen zu erreichen. Hierzu wurden 5, 10 und 20 Lagen Al_2O_3 , entsprechend 5.5, 11 und 22 Å, abgeschieden. Eine passivierende Schicht von 11 Å bietet eine gewisse Beständigkeit gegen Säuren, nach 5 min in kommerzieller Elektrolytlösung sind jedoch deutliche Schäden sichtbar, die auf Pinholes in der Schutzschicht zurückgeführt werden. Die passivierende Deckschicht bot ab einer Dicke von 22 Å einen nahezu perfekten Schutz selbst gegen konzentrierte HCl, der nur an mechanischen Defektstellen (z.B. durch vorhergehende Vierpunktmessungen) gebrochen wurde. Jedoch führte die Abscheidung der passivierenden Schicht ebenfalls zu dramatischen Einbrüchen der Leitfähigkeit, so dass keine elektrochemische Abscheidung von Metallen mehr möglich war. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit zunächst auf vorhandene weniger aggressive, pH-neutrale Elektrolyten ausgewichen, da die Entwicklung/Anpassung eines eigenen Elektrolyten den Rahmen der Arbeit gesprengt hätte. Es wurden eine wässrige $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung von $100 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ sowie ein kommerzieller Gold-Elektrolyt mit pH = 7 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.45 und 4.46 gezeigt. Der selbst hergestellte Zink-Elektrolyt wurde komplett ohne gängige und notwendige Zusatzstoffe wie Leitfähigkeitsmoderatoren oder Glanzbildner eingesetzt; die Qualität der Schicht ist daher erwartungsgemäß als vergleichsweise gering zu bewerten. Es konnte damit jedoch als Vorversuch gezeigt werden, dass eine Abscheidung auf Wafer-Ebene möglich ist und sich somit die AZO-Schicht prinzipiell als Startschicht für galvanische Abscheidungen eignet. Die abgeschiedenen Zink-Schichten waren porös, jedoch wurde nach einer Abscheidedauer von 10 min Schichtdicken im Bereich von 2.5 μm erreicht. Aufgrund der unbefriedigenden Schichtqualität und der fehlenden Zeit zur umfassenden Entwicklung eines geeigneten Elektrolyten wurden Folgeversuche mit einem Gold-Elektrolyten auf Chipebene unternommen. Die Versuche mit Gold lieferten insgesamt eine bessere Homogenität der Schicht, jedoch war auch

hier die Adhäsion der Schicht unbefriedigend; Ablätterungen waren direkt nach der Galvanik mit bloßem Auge sichtbar. Jedoch zeigt sich durch diese beiden Versuche deutlich, dass die AZO-Schicht ausreichend leitfähig ist, um die für galvanische Abscheidungen nötigen Ströme zu tragen. Das verbleibende Entwicklungshindernis liegt in der Entwicklung eines geeigneten, pH-neutralen und mit den nötigen Additiven versehenen Elektrolyten zur Abscheidung eines geeigneten Metalls, z.B. Kupfer. Sobald eine ausreichende Qualität der galvanischen Metallschicht gewährleistet ist, kann die Kavität dann über etablierte Verfahren komplett aufgefüllt werden.

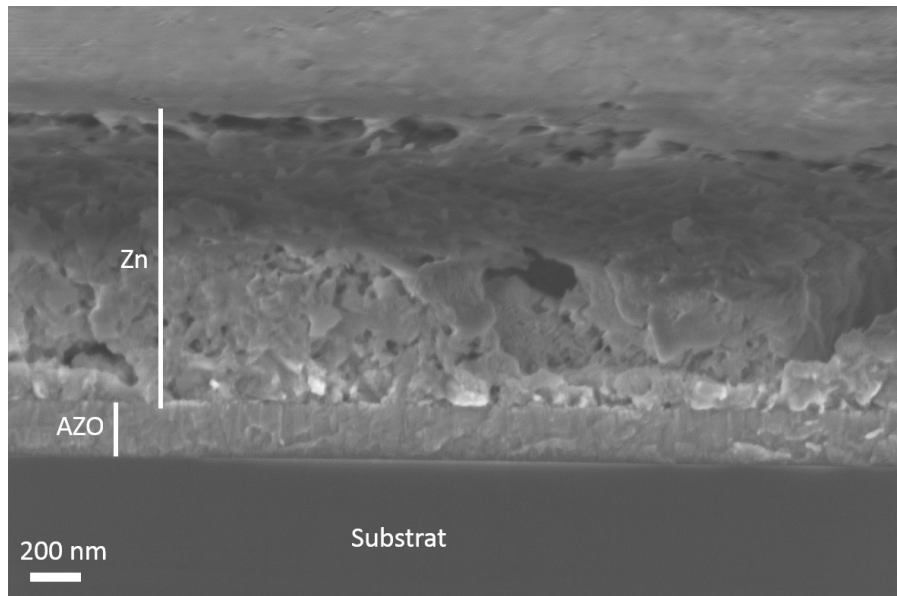


Abbildung 4.45: Zink, galvanisch auf einer AZO-Schicht abgeschieden. Die hier gezeigte AZO-Schicht ist ca. 200 nm dick. Die darüber befindliche Zn-Schicht zeigt eine deutliche Porosität. Es kann jedoch hieran gezeigt werden, dass die AZO-Schicht bestimmten, nicht-korrosiven Elektrolyten standhält und hinreichend leitfähig für galvanische Metallisierungen ist.

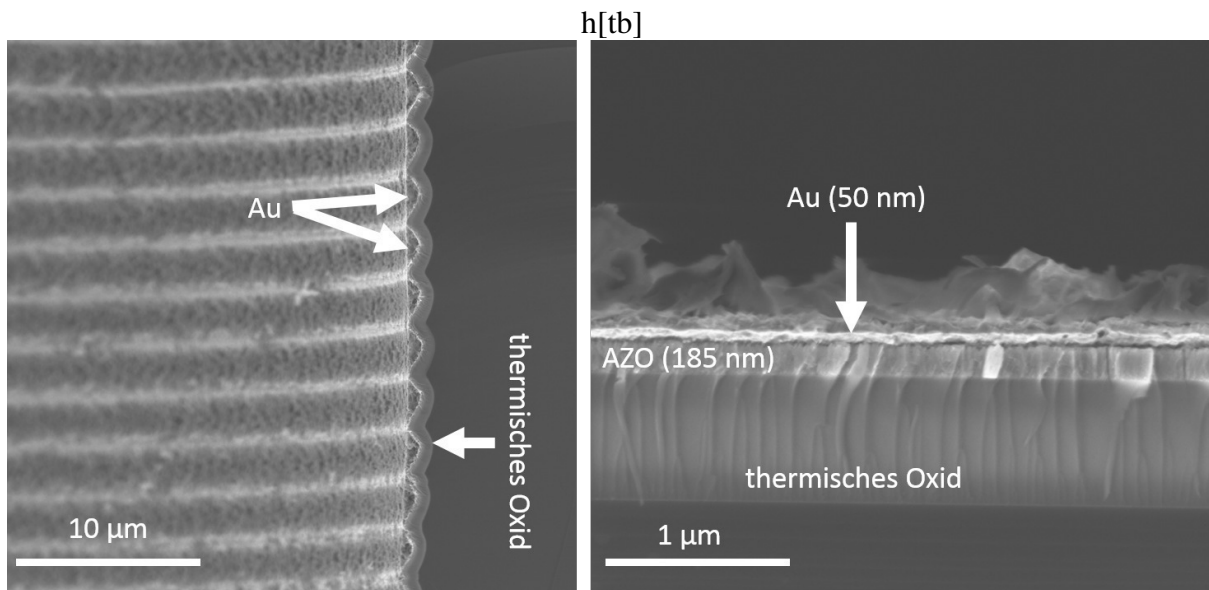


Abbildung 4.46: Gold, galvanisch auf einer AZO-Schicht abgeschieden. Die hier gezeigte AZO-Schicht ist ca. 185 nm dick. Rechts: oberer Abschnitt einer Kavität mit deutlich sichtbaren Scallops aus dem Bosch-Prozess. Das Gold wurde deutlich erkennbar in den Scallops abgeschieden. Links: Querschnitt von der Oberseite des Chips. Die Schichtabfolge ist deutlich erkennbar. Die Gold-Schicht hat eine Dicke von etwa 50 nm, jedoch sind im Bildhintergrund auch hochstehende Ablätterungen zu erkennen, die eine scheinbare Dicke weit über dem eigentlichen Wert suggerieren.

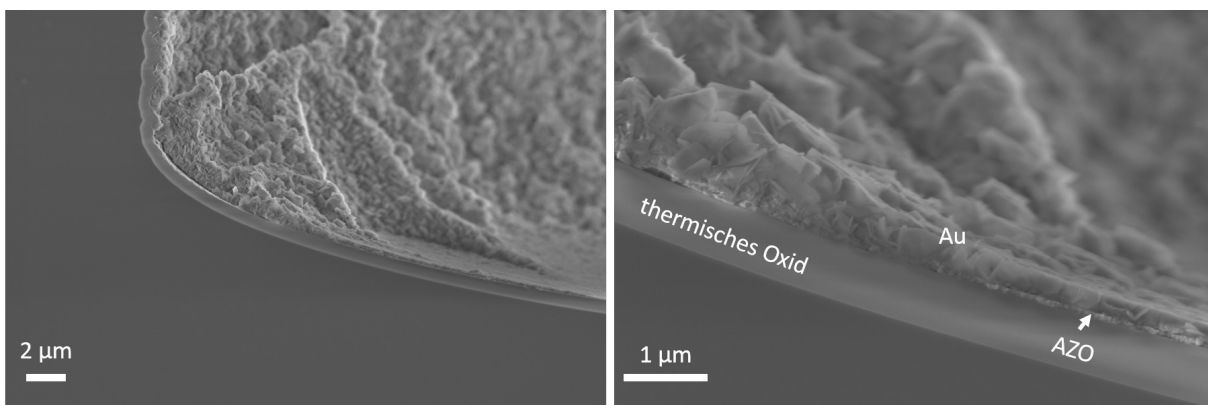


Abbildung 4.47: Gold, galvanisch auf einer AZO-Schicht abgeschieden. Links: unterer Teil einer Kavität mit einem Teil des Kavitätenbodens. Rechts: ein vergrößerter Abschnitt der links gezeigten Struktur. Auch hier ist die Schichtabfolge klar zu erkennen und die Abscheidung von Gold am Grund der Kavität nachgewiesen.

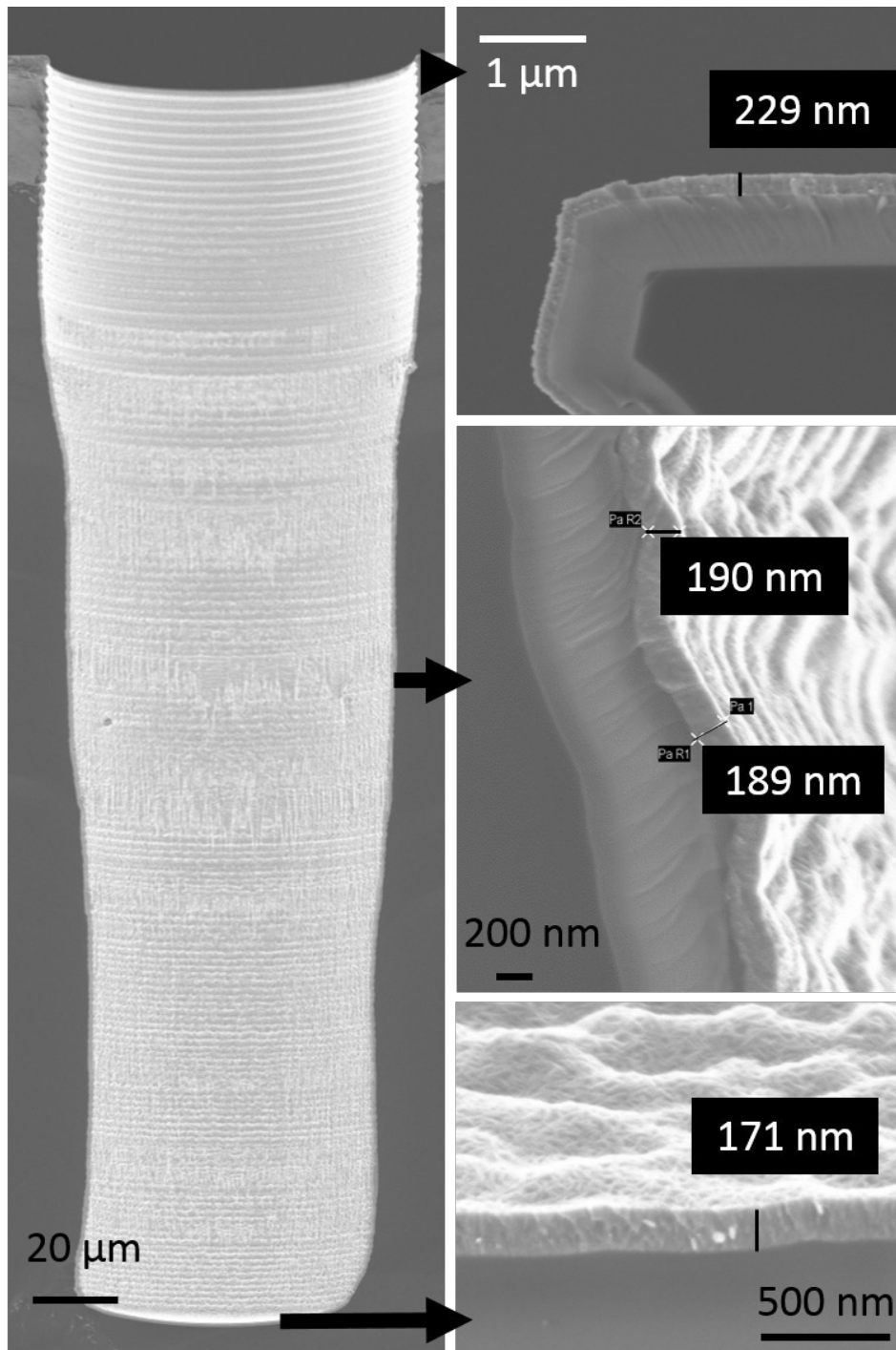


Abbildung 4.48: AZO-Schichten in einer Kavität. Links: eine komplette Kavität im Querschnitt. Rechts oben: Der oberste Teil der Kavität im Detail. Deutlich sichtbar sind das Substrat (dunkel), das thermische Oxid (mittlere Schicht) und die konformale AZO-Schicht an der Oberfläche. Rechts mitte: Detailaufnahme eines Kavitäten-Abschnittes auf mittlerer Höhe. Rechts unten: Detailaufnahme vom Boden der Kavität. Durch die Vergrößerung ist hier das Substrat im Bild abgeschnitten und nur das thermische Oxid mit der AZO-Schicht darauf zu sehen.

4.7.3 Diskussion

Es konnten in diesem Teil der Arbeit mittels Atomlagenabscheidung leitfähige Oxid-Schichten in dreidimensionale Strukturen abgeschieden werden. Dazu wurden die nötigen Prozesse aus der Literatur adaptiert und auf die vorhandene Anlage angepasst. Die erzielten Ergebnisse in Bezug auf den spezifischen Widerstand der Oxide liegen in der gleichen Größenordnung wie die besten literaturbekanntesten Ergebnisse, stellen jedoch selbst keinen neuen Bestwert auf. Es konnte gezeigt werden, dass diese leitfähigen Mischoxidschichten einen für elektrochemische Abscheidungen ausreichenden Strom tragen können und sich somit prinzipiell als leitfähige Startschicht für galvanische Metallisierung eignen. Nach Abscheidung einer dünnen, homogenen Metallschicht würde diese die Leitfähigkeit noch einmal drastisch erhöhen und die weitere Abscheidung erleichtern. Die hohe Empfindlichkeit der AZO-Schicht gegen pH-Werte abseits des Neutralen ($pH = 7$) stellt ein Hindernis für den Einsatz kommerziell gängiger Electroplating-Elektrolyte dar, da diese in aller Regel sauer oder alkalisch sind und somit auf die AZO-Schicht stark korrosiv wirken. Jedoch kann dieses Problem in Zukunft durch die Entwicklung von auf die Anwendung zugeschnittenen Elektrolyten gelöst werden. Weitere Möglichkeiten bestehen in einer besseren Passivierung der Mischoxid-Oberflächen; so wäre es möglich, den Substitutionsgrad zur Oberfläche hin sukzessive in Richtung höherer Aluminiumgehalte zu verschieben. Da reines Aluminiumoxid eine sehr hohe Beständigkeit gegen die meisten Säuren aufweist, sollte ein hochsubstituiertes Mischoxid ebenfalls eine gesteigerte Beständigkeit aufweisen. Allerdings ist bei diesem Ansatz gleichzeitig mit einer entsprechenden Verringerung der Leitfähigkeit an der Oberfläche zu rechnen, die durch Leitung in den tieferen, weniger substituierten Teilen der Dünnschicht kompensiert werden müsste.

Anstelle der hier verwendeten Nanolaminat-Methode zur Erzeugung der aluminiumsubstituierten Zinkoxid-Schichten durch sequenzielle Einleitung der Al- und Zn-Precursor können die Edukte auch vor der Reaktion im richtigen Verhältnis gemischt und gleichzeitig in den Reaktor injiziert werden, um eine Co-Abscheidung zu erreichen und damit eine noch homogenere Substitution zu erzielen^[176,177]. Es konnte bereits gezeigt werden, dass Co-Injektion der Metallprecursor Dünnschichten mit elektrischen Eigenschaften produzieren kann, die denen der Nanolaminat-Methode überlegen sind^[178]. Zudem hat dies den positiven Nebeneffekt verkürzter Prozesszeiten^[179]. An der in dieser Arbeit verwendeten Anlage wurde diese Methode jedoch nicht eingesetzt, da die Einzelprozesse auch für andere Aufgaben gebraucht wurden und eine irreversible Vermischung der Ausgangsstoffe somit ausschied.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Diskussion der Arbeit

In dieser Arbeit konnte eine neue Methode zur Herstellung von porösen Strukturen in Silizium-Substraten etabliert werden. Hierzu werden Partikel von beliebiger Zusammensetzung und Morphologie in Größenordnungen von 1 – 100 μm mit einfachen Methoden in vorgefertigte Kavitäten gerakelt und komprimiert. Die Silizium-Wafer werden danach oberflächlich gereinigt, und mittels eines ALD-Reaktors wird ein hochgradig konformaler Dünnschicht aus Metalloxid auf der Oberfläche der Partikel abgeschieden, wobei die Schicht die poröse Partikelpackung vollständig durchdringt, allseitig einschließt und somit zu einer festen Struktur fügt. Hierdurch werden die Partikel verfestigt und gegen Umwelteinflüsse geschützt. Als Metalloxide wurden Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 eingesetzt. Es wurden die in dieser Arbeit verwendeten ALD-Prozesse charakterisiert und der Prozess der Pulververfestigung allgemein untersucht.

Entscheidend für diese Anwendung sind die sehr hohe Konformalität des ALD-Prozesses, sowie der diese Eigenschaft nochmals stark verstärkende diffusionsoptimierte Betriebsmodus des ALD-Reaktors, durch den es ermöglicht wird, Dünnschichten in Strukturen mit extrem hohen Aspektverhältnissen abzuscheiden. Die diffusionsoptimierte thermische ALD erreicht so Aspektverhältnisse, die mit keiner anderen Methode zur Dünnschichtabscheidung auch nur ansatzweise erreichbar sind. Die Prozesskontrolle ist zum einen über die Diffusionslänge der Precursormoleküle möglich, die direkt über die Dauer der gegebenen Diffusionszeit und somit die Halbzcyklenzeit des Prozesses bestimmt wird. Zum anderen lassen sich die Diffusionskonstante und somit die Diffusionsgeschwindigkeit der Precursormoleküle direkt über die Substrat- und Reaktortemperatur beeinflussen. So können nicht nur komprimierte Pulver bis auf mehrere hundert μm Packungstiefe agglomeriert, sondern auch die Eindringtiefe des ALD-Prozesses gesteuert und somit gezielt teilverfestigte Strukturen (poröse Membranen) erzeugt werden.

Entscheidend für die tatsächliche Anwendbarkeit dieser Methode im Produktionsumfeld ist neben der grundsätzlichen Agglomeration der Partikel über den ALD-Prozess auch die Kompatibilität der Methode mit Folgeprozessen der Mikrosystemtechnik. Daher wurde diese Kompatibilität in Kooperation mit dem Fraunhofer ISIT evaluiert, mit dem Ergebnis, dass diese Methode sich zur Erzeugung von prozesskompatiblen, porösen Strukturen eignet. Es ist eine hinreichende vorhergehende Reinigung der Wafer zur Verbringung in den ALD-Reaktor im Reinraum möglich; die ALD-Verfestigung aller Partikel, auch der auf der Oberfläche verbliebenen Kontaminationen, erlaubt sodann eine erste Bearbeitung mit anderen Werkzeugen im Reinraum. Durch Abscheidung einer PE-CVD-Schicht und nachfolgende Re-Planarisierung wurde am Fraunhofer ISIT eine vollständige Reinigung des Wafers erreicht; in einem anderen Ansatz wurden die

Verunreinigungen auf der Oberfläche belassen und mittels eines Glas-Frit-Bondprozesses nivelliert. Insgesamt stellen Restkontaminationen an der Oberfläche somit kein Hindernis für die weitere Prozessierung dar. Die erzeugten porösen Strukturen sind mit MEMS- und Back-End-of-Line Prozessen kompatibel.

Als eine mögliche Anwendung dieser Methode wurde eine Mikro-Chromatographiesäule von $100 \times 0.5 \times 0.5$ mm erzeugt, die mit kommerziell etablierten HPLC-Partikeln gefüllt wurde; diese Partikel wurden mit ALD- Al_2O_3 sowie ALD- SiO_2 verfestigt und die so erzeugten porösen Strukturen am Fraunhofer ISIT erprobt. Es konnte schon mit den ersten erzeugten Säulen eine erkennbare Trennleistung an Modellanalyten erzielt werden, und es wurden anhand dieser Geräte Probleme identifiziert, deren Kenntnis zukünftigen Arbeiten zugute kommt. Im Gegensatz zu zahlreichen früheren Ansätzen ist das Säulenmaterial durch die ALD-Schicht über seinem gesamten Volumen fixiert; hierdurch kann der Einsatz einer porösen Fritte zur Zurückhaltung losen Säulenmaterials entfallen. Von besonderem Vorteil ist auch die hohe Prozesskompatibilität der Herstellungsmethode, da sie, ausgehend von leicht zu bearbeitenden offenen Kanälen, den späteren hermetischen Verschluss der Kanäle mittels Standardverfahren wie Glasfritbonding ermöglicht. Hierbei werden gleichzeitig verbleibende Oberflächenverunreinigungen nivelliert. Entscheidend für diese Bonding-Methode ist die Temperaturstabilität der porösen Strukturen, die dem relativ heißen Bondprozessen zur Versiegelung der Kanäle widerstehen können. Im Gegensatz zu Säulen mit loser stationärer Phase kann in diesem Ansatz also auf Hilfstechiken zum Rückhalt der stationären Phase verzichtet werden, gleichzeitig erlaubt die Methode jedoch den Einsatz von kommerziellen, für chromatografische Anwendungen optimierten Materialien. Auch die für zahlreiche etablierte chromatografische Verfahren entscheidende Oberflächenchemie kann durch Auswahl eines geeigneten ALD-Materials erhalten werden; lediglich Nanoporesizität geht ggf. verloren.

Als weitere Anwendung der Methode wurden auch die Volumen-Eigenschaften von Materialien genutzt, die zuvor in der Mikrosystemtechnik nicht oder nur schwer einsetzbar waren. Diese Anwendung zielt nicht direkt auf die Porosität der erzeugten Strukturen ab. So wurden Mikromagnete aus NdFeB erzeugt, deren Abmessungen und Volumina über denen von Dünnschichten, aber unter denen von herkömmlich gesinterten Hochleistungsmagneten liegen. So konnte zum einen durch die ALD-basierte Herstellungstechnik eine bisher nicht ohne weiteres erreichbare Größenklasse von Magneten erschlossen und gleichzeitig die Fertigung (im Vergleich z.B. zu Pick-and-Place von vorgesinterten Magneten) vereinfacht werden. Im Gegensatz zu literaturbekannten, polymergebundenen Magneten von ähnlicher Dimensionierung konnte durch den Einsatz von ALD-Schichten zur Verfestigung eine deutlich bessere Prozesskompatibilität erreicht werden, insbesondere in Bezug auf die Beständigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen und Lösungsmitteln. Die Magneten eignen sich z.B. für Aktuatoren oder Energy Harvester, es lassen sich magnetische Kräfte ins System einkoppeln, die weit höher als bei piezoelektrisch aktuierten MEMS sind. Zugleich sind diese Magnete durch die gegen äußere Einflüsse schützende ALD-Schicht, im Gegensatz zu polymergebundenen Magneten, beständig gegen Temperaturen bis mindestens 400°C und kompatibel mit Folgeprozessen wie PE-CVD, DRIE und Ätzen im O_2 -Plasma.

Mit einem ähnlichen Konzept konnten auch weichmagnetische Strukturen erzeugt werden, die mit ALD- Al_2O_3 sowie ALD- Fe_2O_3 agglomeriert wurden. Ziel der Verfestigung mit ALD- Fe_2O_3 war eine Verbesserung der magnetischen Kopplung zwischen den Partikeln verglichen mit Al_2O_3 , um die Permeabilität der Gesamtstruktur zu erhöhen. Zudem kann ALD- Fe_2O_3 in reduzierenden Atmosphären zu elementarem Eisen umgewandelt werden, wovon eine weitere Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erwartet werden kann; Voraussetzung dafür ist

jedoch eine große Kontaktfläche zwischen den Partikeln und die völlige Abwesenheit von Oxidschichten zwischen ihnen. Eine Verfestigung von Partikeln konnte sowohl mit ALD-Fe₂O₃ als auch mit ALD-Al₂O₃ erreicht werden, jedoch ist der Eisenoxid-Prozess durch sehr lange Prozesszeiten eingeschränkt und bedarf noch zukünftiger Optimierung. Die in den hergestellten Proben erreichten Eigenschaften eignen sich bereits für einige Anwendungen wie z.B. DC-DC-Wandler im mW-Bereich, jedoch sollten durch weitere Arbeiten noch erhebliche Verbesserungen möglich sein. So brachte u. a. die Reduktion des Eisenoxidfilmes noch nicht die erwarteten Ergebnisse, was auf persistente Oxidschichten, rapide Re-Oxidation an Luft oder mangelnden Kontakt zwischen den Partikeln zurückzuführen ist.

Zusätzlich wurden ALD-Prozesse genutzt, um Aluminium-substituierte Zinkoxid-Dünnschichten als leitfähige Startschicht für galvanische Abscheidungen einzusetzen. Die Abscheidung der Startschicht ist für viele Anwendungen ein kritischer Schritt. Durch die hohe Konformalität der ALD-Prozesse können diese auch in Strukturen mit sehr hohen Aspektverhältnissen >100 abgeschieden werden, die durch andere Technologien nicht zu erreichen sind, und eignen sich somit u.a. als Startschicht zur nachfolgenden metallischen Beschichtung von Through Silicon Vias, deren Herstellung bislang nicht unproblematisch ist. Die ALD ist einfach, relativ preisgünstig und batch-tauglich und bietet somit erhebliche Potenziale. Die in dieser Arbeit erzielten Dünnschichten wiesen eine ausreichende Leitfähigkeit von $1.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ auf, setzen jedoch einen pH-neutralen und nichtkorrosiven Elektrolyten voraus. Aufgrund dieser Einschränkung war die Verwendung herkömmlicher, kommerzieller Galvanikbäder wie z.B. für Zinn nicht möglich. Mit einem kommerziellen Goldelektrolyten konnte jedoch die elektrochemische Abscheidung von Metall auf den AZO-Dünnschichten und in tiefeingezühten Strukturen gezeigt werden. Die Entwicklung von nicht-korrosiven Galvanikbädern für andere Metalle kann in Zukunft in Verbindung mit AZO als Startschicht weitere Anwendungsfelder eröffnen.

Ergänzend zur ALD wurden in dieser Arbeit zudem auch Versuche unternommen, unter Verzicht auf die ALD und gerakelte Partikel poröse Strukturen in Silizium *direkt* durch eine Ein-Schritt-Synthese zu erzeugen. Diese Versuche lieferten Mikro-Nadeln aus Zinkoxid von hoher kristalliner und optischer Qualität. Die optischen Eigenschaften konnten ausführlich charakterisiert werden; es wurden u. a. Whispering Gallery Modes gefunden, die durch die sehr regelmäßige hexagonale Struktur der Nadeln zustande kommen. Weiterhin zeigen die Nadeln unter UV-Bestrahlung photokatalytische Aktivität gegenüber Methylenblau als Modellsubstanz organischer Verunreinigungen. Vorteilhaft ist hier die äußerst kostengünstige und einfache Synthese der fest an eine Oberfläche gebundenen Strukturen, die so z.B. als Photokatalysatoren Anwendungen in der Aufbereitung industrieller Abwässer finden könnten.

Diese Arbeit zeigt somit in den oben dargestellten Teilen die erfolgreich gelegte Grundlage zur Erweiterung bestehender Prozesse der MEMS-Fertigung, um durch Einsatz der ALD poröse Strukturen aus agglomerierten Partikeln herzustellen. Die Vorzüge der Methode liegen in ihrer Simplizität, der Breite der verfügbaren Materialbibliothek und in ihrer guten Prozesskompatibilität zu bestehenden MEMS- und Back-End-Prozessen. Somit stellt die neue Methode einen wichtigen Schritt zur Entwicklung und Anwendung von neuartigen porösen Strukturen in MEMS dar.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Aufbau des Vibrating Sample Magnetometers. | 12 |
| 2.2 | Allgemeines Pulsschema eines ALD-Prozesses. | 16 |
| 2.3 | Grafische Erläuterung zum ALD-Temperaturfenster. | 17 |
| 2.4 | Photografische Abbildung des ALD-Reaktors. | 20 |
| 2.5 | Photografische Abbildung der ALD-Reaktorkammer. | 20 |
| 3.1 | Chemikalienbehälter für Diethylzink mit Peltier-Element zur Kühlung. | 27 |
| 4.1 | Schichtwachstum von Aluminiumoxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. | 32 |
| 4.2 | Beispielhafte Ellipsometerdaten zur Schichtdickenhomogenität einer Aluminiumoxid-Schicht, Draufsicht. | 32 |
| 4.3 | Schichtdickenhomogenität des Al ₂ O ₃ -ALD-Prozesses in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. | 33 |
| 4.4 | Pulveragglomeration mittels Al ₂ O ₃ | 34 |
| 4.5 | Pulveragglomeration mittels Al ₂ O ₃ | 34 |
| 4.6 | Pulveragglomeration mittels Al ₂ O ₃ | 34 |
| 4.7 | Schichtwachstum von Siliziumdioxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. | 37 |
| 4.8 | Homogenität von Siliziumdioxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. | 37 |
| 4.9 | Schichtwachstum von Zinkoxid-Schichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. | 39 |
| 4.10 | Brechungsindex von Zinkoxidschichten bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen. | 39 |
| 4.11 | Schichtwachstum von Zinkoxid-Schichten bei verschiedenen Pulszeiten für Diethylzink. | 40 |
| 4.12 | Detaillierte SEM-Aufnahmen der Zinkoxid-Nadeln in den geätzten Gräben, Draufsicht. | 45 |
| 4.13 | Detaillierte SEM-Aufnahmen der Zinkoxid-Nadeln in den geätzten Gräben. | 45 |
| 4.14 | Detaillierte SEM-Aufnahmen des ZnO-Si-Interfaces. | 46 |
| 4.15 | Raman- und XRD-Spektren der ZnO-Nadeln. | 47 |
| 4.16 | Photolumineszenz und Whispering Gallery Modes der ZnO-Nadeln. | 49 |
| 4.17 | Photokatalytische Aktivität von Zinkoxid-Nadeln auf Si. | 50 |
| 4.18 | SEM-Studien ALD-verfestigter poröser Körper. | 56 |
| 4.19 | SEM-Studien ALD-verfestigter poröser Körper. | 57 |
| 4.20 | SEM-Studien ALD-verfestigter poröser Körper. | 58 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.21 | SEM-Studien ALD-verfestigter poröser Körper, FIB-Schnitt. | 59 |
| 4.22 | Reproduzierbarkeit der manuellen Kavitätenbefüllung. | 60 |
| 4.23 | SEM-Studien ALD-verfestigter poröser Körper. | 60 |
| 4.24 | SEM-Studien ALD-verfestigter poröser Körper. | 61 |
| 4.25 | Profilometerdaten zur Re-Planarisierung von porösen Strukturen nach Prozessierung. | 61 |
| 4.26 | Design der Mikrochromatographie-Chips. | 64 |
| 4.27 | SEM-Aufnahmen einer Mikro-Chromatographiesäule und Foto eines gebundenen Chips. | 64 |
| 4.28 | Amperometrische Detektion eines Modellanalyten | 67 |
| 4.29 | Vergleich: Trennleistung einer klassischen Labor-HPLC-Anlage | 67 |
| 4.30 | Chromatogramm von Gentisinsäure auf der Mikro-Trennsäule | 68 |
| 4.31 | Chromatogramm von Acetaminophen auf der Mikro-Trennsäule | 68 |
| 4.32 | SEM-Aufnahmen und Schema der NdFeB-Proben. | 71 |
| 4.33 | Detaillierte SEM-Vergrößerungsserie der NdFeB-Proben. | 72 |
| 4.34 | Typische Demagnetisierungskurven von Testchips mit Molycorp NdFeB-Partikeln. | 73 |
| 4.35 | Standardabweichungen von Testchips mit Molycorp NdFeB-Partikeln. | 73 |
| 4.36 | Post-processing-Stabilität ALD-gebundener NdFeB-Mikromagneten. | 75 |
| 4.37 | Temperaturstabilität ALD-gebundener NdFeB-Mikromagneten. | 75 |
| 4.38 | Energy-Harvester-Skizze. | 77 |
| 4.39 | Lastwiderstand des Energy-Harvesters. | 78 |
| 4.40 | Ringförmige Teststruktur für Weichmagneten. | 81 |
| 4.41 | SEM-Aufnahme und Vergleich von Eisenoxid-Schichten vor und nach Reduktion. | 82 |
| 4.42 | Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Zinkoxid-Schichten von der Abscheidungstemperatur. | 86 |
| 4.43 | Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von AZO-Schichten vom Substitutionsverhältnis. | 87 |
| 4.44 | Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von AZO-Schichten von der Abscheidungstemperatur. | 87 |
| 4.45 | Zn, galvanisch auf AZO-Schicht abgeschieden. | 89 |
| 4.46 | Au, galvanisch auf AZO-Schicht abgeschieden. | 90 |
| 4.47 | Au, galvanisch auf AZO-Schicht abgeschieden. | 90 |
| 4.48 | AZO-Schichten in Kavitäten. | 91 |

Literaturverzeichnis

- [1] H. Föll, J. Carstensen, and S. Frey. Porous and Nanoporous Semiconductors and Emerging Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2006:1–10, 2006.
- [2] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 35: 333–347, 1956.
- [3] K. Choi and J.M. Buriak. Hydrogermylation of alkenes and alkynes on hydride-terminated Ge(100) surfaces. *Langmuir*, 16, no. 20:7737–7741, 2000.
- [4] S. Langa, M. Christophersen, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu, and H. Föll. Electrochemical pore etching in Ge. *Physica Status Solidi (A)*, 195, no. 3:R4–R6, 2003.
- [5] C. Fang, H. Föll, and J. Carstensen. Electrochemical pore etching in germanium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, no. 2:259–288, 2006.
- [6] H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, and I.M. Tiginyanu. Pores in III-V semiconductors. *Adv. Mater.*, 15, no. 3:183–198, 2003.
- [7] J. S. Shor, L. Bemis, A. D. Kurtz, and et al. Characterization of nanocrystallites in porous p-type 6H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 76 (7):4045–4049, 1994.
- [8] S. Zangooie, J.A. Woollam, and H. Arwin. Self-organization in porous 6H-SiC. *Journal of Materials Research*, 15, no. 9:1860–1863, 2000.
- [9] E. Monaico, V. V. Ursaki, A. Urbieto, and et al. Porosity-induced gain of luminescence in CdSe. *Semiconductor Science and Technology*, 19 (12):L121–L123, 2004.
- [10] D. Kovalev, V. Yu. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, and F. Koch. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures. *Physical Review Letters*, 87 (6):Article ID 068301, 2001.
- [11] I. M. Tiginyanu, I.V. Kravetsky, S. Langa, G. Marowsky, J. Monecke, and H. Föll. Porous III-V compounds as nonlinear optical materials. *Physica Status Solidi (A)*, 197 (2):549–555, 2003.
- [12] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, and et al. Strong in-plane birefringence of spatially nanostructured silicon. *Applied Physics Letters*, 78 (7):916–918, 2001.
- [13] K. Busch, S. Lölkes, R. B. Wehrspohn, H. Föll, and Eds. *Photonic Crystals: Advances in Design, Fabrication, and Characterization*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- [14] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [15] V. Kochergin. *Omnidirectional Optical Filters*. Kluwer Academic, Boston, Mass, USA, 2003.

- [16] C. Mazzoleni and L. Pavesi. Application to optical components of dielectric porous silicon multilayers. *Applied Physics Letters*, 67 (20):2983–2985, 1995.
- [17] S. Langa, S. Frey, J. Carstensen, and et al. Waveguide structures based on porous indium phosphide. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2):C30–C32, 2005.
- [18] V. Kochergin, M. Christophersen, and P. R. Swineheart. Macroporous silicon UV filters for space and terrestrial environments. *Photonics for Space Environments IX*, 5554 of Proceedings of SPIE: 223–234, Denver, Colo, USA, 2004.
- [19] G. Kaltsas and A. G. Nassiopoulou. Novel C-MOS compatible monolithic silicon gas flow sensor with porous silicon thermal isolation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 76 (1-3):133–138, 1999.
- [20] C. J. Oton, L. Pancheri, Z. Gaburro, and et al. Multiparametric porous silicon gas sensors with improved quality and sensitivity. *Physica Status Solidi (A)*, 197 (2):523–527, 2003.
- [21] S. Gold, K.-L. Chu, C. Lu, M. A. Shannon, and R. I. Masel. Acid loaded porous silicon as a proton exchange membrane for micro-fuel cells. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 135 (1-2):198–203, 2004.
- [22] T. Pichonat and B. Gauthier-Manuel. Development of porous silicon-based miniature fuel cells. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15 (9):S179–S184, 2005.
- [23] T. Yonehara. *BESOI with porous silicon: ELTRAN*. in: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham, Ed., IEE-Books, London, UK, 1997.
- [24] F. Cunin, T. A. Schmedake, J. R. Link, and et al. Biomolecular screening with encoded porous-silicon photonic crystals. *Nature Materials*, 1 (1):39–41, 2002.
- [25] S. C. Bayliss, P. J. Harris, L. D. Buckberry, and C. Rousseau. Phosphate and cell growth on nanostructured semiconductors. *Journal of Materials Science Letters*, 16 (9):737–740, 1997.
- [26] T. Laurell, J. Drott, L. Rosengren, and K. Lindström. Enhanced enzyme activity in silicon integrated enzyme reactors utilizing porous silicon as the coupling matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 31 (3):161–166, 1996.
- [27] Q. Zhang and E. S. Kim. Micromachined Energy-Harvester stack with enhanced electromagnetic Induction through vertical Integration of Magnets. *J. of microelectromech. syst.*, 24 (2):384–394, 2014.
- [28] M. Pallapa and J. W. T. Yeow. A review of the hybrid techniques for the fabrication of hard magnetic microactuators based on bonded magnetic powders. *Smart Mater. Struct.*, 24:025007, 2015.
- [29] S.-S. Je, N. Wang, H.C. Brown, D. P. Arnold, and J. Chae. An electromagnetically actuated microspeaker with fully-integrated wax-bonded Nd-Fe-B micromagnets for hearing aid applications. In *Proc: Transducers, Denver, USA*, 2009.
- [30] O. D. Oniku and D. P. Arnold. High-Energy-Density Permanent Micromagnets formed from heterogeneous magnetic powder mixtures. In *Proc: MEMS 2012, Paris, FRANCE*, 2012.
- [31] S. M. George. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.*, 110 (1):111–131, 2010.

- [32] M.-D. Gerngross, S. Chemnitz, B. Wagner, J. Carstensen, and H. Föll. Ultra-high aspect ratio Ni nanowires in single-crystalline InP membranes as multiferroic composite. *Phys. Status Solidi RRL*, 7:352–354, 2013.
- [33] D. Gedamu, I. Paulowicz, S. Kaps, O. Lupan, S. Wille, G. Haidarschin, Y. K. Mishra, and R. Adelung. Rapid fabrication technique for interpenetrated ZnO nanotetrapod networks for fast UV sensors. *Adv. Mater.*, 26:1541–1550, 2014.
- [34] Y. K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin, D. Gedamu, S. Freitag, M. Claus, S. Wille, A. Kovalev, S. N. Gorb, and R. Adelung. Fabrication of macroscopically flexible and highly porous 3D semiconductor networks from interpenetrating nanostructures by a simple flame transport approach. *Part. Part. Syst. Charact.*, 30:775–783, 2013.
- [35] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland. *Electron microscopy and analysis*. Taylor and Francis, 2001.
- [36] E. A. Irene and H. G. Tompkins, editors. *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Publishing, 2005.
- [37] Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *The Review of Scientific Instruments*, 30:548–557, 1959.
- [38] H. Günzler and A. Williams. *Handbook of analytical techniques*. Wiley-VCH, 2001.
- [39] Weichert N. and Wülker M. *Messtechnik und Messdatenerfassung*. Oldenbourg Verlag, 2010.
- [40] R. L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition. A case study for the trimethylaluminum/water process. *J. Appl. Phys.*, 97 (12):121301, 2005.
- [41] P. W. Atkins and J. de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*, 9. Ed. pp. 885-889. Oxford Univ. Press, 2010.
- [42] Z. Baji, Z. Labadi, Z. E. Horvath, G. Molnar, J. Volk, I. Barsony, and P. Barna. Nucleation and growth modes of ALD ZnO. *Crystal Growth & Design*, 12 (11):5615–5620, 2012.
- [43] D. Garcia-Alonso, S. E. Potts, C. A. A. van Helvoirt, M. A. Verheijen, and W. M. M. Kessels. Atomic layer deposition of B-doped ZnO using triisopropyl borate as the boron precursor and comparison with Al-doped ZnO. *J. Mater. Chem. C*, 3 (13):3095–3107, 2015.
- [44] A. Illiberi, R. Scherpenborg, Y. Wu, F. Roozeboom, and P. Poodt. Spatial atmospheric atomic layer deposition of Al(x)Zn(1-x)O. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (24):13124–13128, 2013.
- [45] S. C. Gong, Y.-J. Choi, H. Kim, C.-S. Park, H.-H. Park, J. G. Jang, and al. Aluminum-doped zinc oxide formed by atomic layer deposition for use as anodes in organic light emitting diodes. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31 (1):01A101, 2013.
- [46] H. Kim and I.-K. Oh. Review of plasma-enhanced atomic layer deposition: Technical enabler of nanoscale device fabrication. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53:03DA01, 2014.
- [47] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 29(5):050801–1 – 050801–26, 2011.

- [48] R.G. Gordon, D. Hausmann, E. Kim, and J. Shepard. A kinetic model for step coverage by atomic layer deposition in narrow holes or trenches. *Chemical Vapor Deposition*, 9 (2):73–78, 2003.
- [49] Y. Zhang, J. R. G. Evans, and S. Yang. Corrected values for boiling points and enthalpies of vaporization of elements in Handbooks. *J. Chem. Eng. Data*, 56:328–337, 2011.
- [50] J. W. Dini and D. D. Snyder. *Modern electroplating. 5. ed.* Hoboken, NJ: Wiley, 2010.
- [51] G. Zangari. *Modern electroplating. 5. ed.* Hoboken, NJ: Wiley, 2010.
- [52] N. Kanani. *Electroplating. Basic principles, processes and practice.* Elsevier, 2004.
- [53] V. Panecasio, X. Lin, P. Figura, and R. Hurtubise. Copper electrodeposition in microelectronics., 2004.
- [54] X. Xu and E. Webb. High speed copper plating bath. *Patent, US 8262894*, USA, 2009.
- [55] S. Chemnitz, T. Reimer, and T. Lisec. Herstellung neuartiger Mikrostrukturen für MEMS-Anwendungen durch Pulververfestigung mittels ALD. In *Proc: MikroSystemTechnik Kongress 2017, München*,, 23.-25. Oktober 2017.
- [56] K.-K. Choi, J. Kee, S.-H. Kim, M.-S. Park, C.-G. Park, and D.-K. Kim. Filling performance and electrical characteristics of Al₂O₃ films deposited by atomic layer deposition for through-silicon via applications. *Thin Solid Films*, 556:560–565, 2014.
- [57] R. J. Marstell and N. C. Strandwitz. Comparison of hydrolytic and non-hydrolytic atomic layer deposition chemistries. Interfacial electronic properties at alumina-silicon interfaces. *J. Appl. Phys.*, 118 (18):185304, 2015.
- [58] J. Xiang, G. Wang, T. Li, H. Cui, X. Wang, G. Xu, and al. Effect of precursor entrance sequence during atomic layer deposition on the Al₂O₃/Ge interface by X-ray photoelectron spectroscopy. *ECS Transactions*, 58 (7):153–158, 2013.
- [59] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George. Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition. *Chem. Mater.*, 16 (4):639–645, 2004.
- [60] A. B. F. Martinson, M. J. DeVries, J. A. Libera, S. T. Christensen, J. T. Hupp, M. J. Pellin, and J. W. Elam. Atomic Layer Deposition of Fe₂O₃ using Ferrocene and Ozone. *J. Phys. Chem. C*, 115:4333–4339, 2011.
- [61] M. Daub, J. Bachmann, J. Jing, M. Knez, U. Gösele, S. Barth, S. Mathur, J. Escrig, D. Altbir, and K. Nielsch. Ferromagnetic Nanostructures by Atomic Layer Deposition: From Thin Films towards Core-Shell Nanotubes. *ECS Trans.*, 11(7):139–148, 2007.
- [62] J. R. Scheffe, A. Francés, D. M. King, X. Liang, B. A. Branch, A. S. Cavanagh, S. M. George, and A. W. Weimer. Atomic layer deposition of iron(III) oxide on zirconia nanoparticles in a fluidized bed reactor using ferrocene and oxygen. *Thin Solid Films*, 517 (6):1874–1879, 2009.
- [63] Marten Rooth. *Metal Oxide Thin Films and Nanostructures Made by ALD.* Uppsala Universitet, 2008.
- [64] E. B. Yousfi, B. Weinberger, F. Donsanti, P. Cowache, and D. Lincot. Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 387 (1-2):29–32, 2001.

- [65] J. Laube, D. Nübling, H. Beh, S. Gutsch, D. Hiller, and M. Zacharias. Resistivity of atomic layer deposition grown ZnO. the influence of deposition temperature and post-annealing. *Thin Solid Films*, 603:377–381, 2016.
- [66] T. Reimer, I. Paulowicz, R. Röder, S. Kaps, O. Lupan, S. Chemnitz, W. Benecke, C. Ronning, R. Adelung, and Y. K. Mishra. Single step integration of ZnO nano- and microneedles in Si trenches by novel flame transport approach: Whispering gallery modes and photocatalytic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(10):7806 – 7815, 2014.
- [67] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.*, 15:353–389, 2003.
- [68] A. Vaseashta, M. Vaclavikova, S. Vaseashta, G. Gallios, P. Roy, and O. Pummakarnchana. Nanostructures in environmental pollution detection, monitoring, and remediation. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8:47–59, 2007.
- [69] T. Masciangoli and W.-X. Zhang. Environmental technologies at the nanoscale. *Environ. Sci. Technol.*, 37:102A–108A, 2003.
- [70] Z. L. Wang. Ten years venturing in ZnO nanostructures: From discovery to scientific understanding and to technology applications. *Chin. Sci. Bull.*, 54:4021–4034, 2009.
- [71] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, and W. Cai. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: Defect origins and emission controls. *Adv. Funct. Mater.*, 20:561–572, 2010.
- [72] S. Baruah and J. Dutta. Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10:013001, 2009.
- [73] O. Lupan, T. Pauporté, T. Le Bahers, I. Ciofini, and B. Viana. High aspect ratio ternary $Zn_{1-x}Cd_xO$ nanowires by electrodeposition for light-emitting diode applications. *J. Phys. Chem. C*, 115:14548–14558, 2011.
- [74] O. Lupan, A. N. Gruzintsev, I. M. Tiginyanu, L. Chow, L. K. Ono, and B. Roldan Cuenya. Synthesis and characterization of ZnO nanowires for nanosensor applications. *Mater. Res. Bull.*, 45: 1026–1032, 2010.
- [75] T. Voss, G. T. Svacha, E. Mazur, S. Müller, C. Ronning, D. Konjhodzic, and F. Marlow. High-order waveguide modes in ZnO nanowires. *Nano Lett.*, 7:3675–3680, 2007.
- [76] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang, and R. J. Saykally. Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides. *J. Phys. Chem. B*, 107:8816–8828, 2003.
- [77] M. H. Koch, P. Timbrell, and R. N. Lamb. The influence of film crystallinity on the coupling efficiency of ZnO optical modulator waveguides. *Semicond. Sci. Technol.*, 10:1523, 1995.
- [78] J. B. Baxter, A. Walker, K. Van Ommering, and E. Aydil. Synthesis and Characterization of ZnO Nanowires and their Integration into Dye-sensitized Solar Cells. *Nanotechnology*, 17:S304, 2006.
- [79] S. Cho, S. Kim, J.-W. Jang, S.-H. Jung, E. Oh, B. R. Lee, and K.-H. Lee. Large-scale fabrication of sub-20-nm-diameter ZnO nanorod arrays at room temperature and their photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 113:10452–10458, 2009.

- [80] J. Zhou, N. S. Xu, and Z. L. Wang. Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures. *Adv. Mater.*, 18:2432–2435, 2006.
- [81] Y. Xie, Y. He, P. L. Irwin, T. Jin, and X. Shi. Antibacterial activity and mechanism of action of zinc oxide nanoparticles against campylobacter jejuni. *Appl. Environ. Microbiol.*, 77:2325–2331, 2011.
- [82] Y. K. Mishra, R. Adelung, C. Röhl, D. Shukla, F. Spors, and V. Tiwari. Virostatic potential of micro-nano filopodia-like ZnO structures against Herpes Simplex Virus-1. *Antiviral Res.*, 92:305–312, 2011.
- [83] T. Antoine, Y. K. Mishra, J. Trigilio, V. Tiwari, R. Adelung, and D. Shukla. Prophylactic, Therapeutic and Neutralizing Effects of Zinc Oxide Tetrapod Structures Against Herpes Simplex Virus Type-2 Infection. *Antiviral Res.*, 96:363–375, 2012.
- [84] R. Wahab, S. Dwivedi, A. Umar, S. Singh, I. Hwang, H.-S. Shin, J. Musarrat, A. A. Al-Khedhairi, and Y.-S. Kim. ZnO nanoparticles induce oxidative stress in cloudman S91 melanoma cancer cells. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 9:441–449, 2013.
- [85] D. Tian, X. Zhang, J. Zhai, and L. Jiang. Photocontrollable water permeation on the micro/nanoscale hierarchical structured ZnO mesh films. *Langmuir*, 27:4265–4270, 2011.
- [86] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann. Whispering gallery modes in nanosized dielectric resonators with hexagonal cross-section. *Phys. Rev. Lett.*, 93:103903, 2004.
- [87] Y. Zhang, H. Zhou, S. Liu, Z. R. Tian, and M. Xiao. Second-harmonic whispering-gallery modes in ZnO nanotetrapod. *Nano Lett.*, 9:2109–2112, 2009.
- [88] D. J. Gargas, M. C. Moore, A. Ni, S.-W. Chang, Z. Zhang, S.-L. Chuang, and P. Yang. Whispering gallery mode lasing from zinc oxide hexagonal nanodisks. *ACS Nano*, 4:3270–3276, 2010.
- [89] R. Chen, B. Ling, X. W. Sun, and H. D. Sun. Room temperature excitonic whispering gallery mode lasing from high-quality hexagonal ZnO microdisks. *Adv. Mater.*, 23:2199–2204, 2011.
- [90] V. V. Ursaki, A. Burlacu, E. Rusu, V. Postolake, and I. M. Tiginyanu. Whispering gallery modes and random lasing in ZnO microstructures. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 11:075001, 2009.
- [91] S. Baruah, C. Thanachayanont, and J. Dutta. Growth of ZnO Nanowires on Nonwoven Polyethylene Fibers. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9:025009, 2008.
- [92] O. Lupan, T. Pauporté, T. Le Bahers, B. Viana, and I. Ciofini. Wavelength emission tuning of ZnO nanowire based light emitting diodes by Cu doping: Experimental and computational insights. *Adv. Funct. Mater.*, 21:3564–3572, 2011.
- [93] R. S. Wagner and W. C. Ellis. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 4:89–90, 1964.
- [94] S. Jebril, H. Kuhlmann, S. Mueller, C. Ronning, L. Kienle, V. Duppel, Y. K. Mishra, and R. Adelung. Epitactically interpenetrated high quality ZnO nanostructured junctions on microchips grown by the vapor-liquid-solid method. *Cryst. Growth Des.*, 10:2842–2846, 2010.
- [95] E. J. Menke, M. A. Thompson, C. Xiang, L. C. Yang, and R. M. Penner. Lithographically patterned nanowire electrodeposition. *Nat. Mater.*, 5:914–919, 2006.

- [96] O. Lupan, T. Pauporté, and B. Viana. Low-temperature growth of ZnO nanowire arrays on p-silicon (111) for visible-light-emitting diode fabrication. *J. Phys. Chem. C*, 114:14781–14785, 2010.
- [97] K. Ostrikov, E. C. Neyts, and M. Meyyappan. Plasma nanoscience: From nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids. *Adv. Phys.*, 62:113–224, 2013.
- [98] K. Ostrikov, D. H. Seo, H. Mehdipour, Q. Cheng, and S. Kumar. Plasma effects in semiconducting nanowire growth. *Nanoscale*, 4:1497–1508, 2012.
- [99] R. Strobel and S. E. Pratsinis. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials. *J. Mater. Chem.*, 17:4743–4756, 2007.
- [100] S. Geburt, A. Thielmann, R. Röder, C. Borschel, A. McDonnell, M. Kozlik, J. Kühnel, K. A. Sunter, F. Capasso, and C. Ronning. Low threshold room-temperature lasing of CdS nanowires. *Nanotechnology*, 23:365204, 2012.
- [101] C. Chang, Y.-F. Wang, Y. Kanamori, J.-J. Shih, Y. Kawai, C.-K. Lee, K.-C. Wu, and M. Esashi. Etching Submicrometer Trenches by using the Bosch Process and its Application to the Fabrication of Antireflection Structures. *J. Micromech. Microeng.*, 15:580, 2005.
- [102] Q. Wan, T. H. Wang, and J. C. Zhao. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods. *Appl. Phys. Lett.*, 87:083105, 2005.
- [103] E. S. Jang, J. H. Won, S. J. Hwang, and J. H. Choy. Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity. *Adv. Mater.*, 18:3309–3312, 2006.
- [104] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, and Y. Zhu. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property. *Inorg. Chem.*, 46:6675–6682, 2007.
- [105] T. Sun, J. Qiu, and C. Liang. Controllable fabrication and photocatalytic activity of ZnO nanobelt arrays. *J. Phys. Chem. C*, 112:715–721, 2007.
- [106] Y. Wang, X. Li, N. Wang, X. Quan, and Y. Chen. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. *Sep. Purif. Technol.*, 62:727–732, 2008.
- [107] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, and S. C. Tsang. Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:12540–12541, 2009.
- [108] M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal, and R. S. Zeferino. Photoluminescence (PL) quenching and enhanced photocatalytic activity of au-decorated ZnO nanorods fabricated through microwave-assisted chemical synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4:4807–4816, 2012.
- [109] A. Leelavathi, G. Madras, and N. Ravishankar. Origin of enhanced photocatalytic activity and photoconduction in high aspect ratio ZnO nanorods. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:10795–10802, 2013.
- [110] S. Pyne, G. P. Sahoo, D. K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, S. Samanta, A. Maity, and A. Misra. Enhanced photocatalytic activity of metal-coated ZnO nanowires. *Spectrochimica Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectros.*, 93:100–105, 2012.
- [111] C. Ma, Z. Zhou, H. Wei, Z. Yang, Z. Wang, and Y. Zhang. Rapid large-scale preparation of ZnO nanowires for photocatalytic application. *Nanoscale Res. Lett.*, 6:1–5, 2011.

- [112] F. Saharil and et al. Dry transfer bonding of porous silicon membranes to OSTE(+) polymer microfluidic devices. In *Proc. IEEE MEMS 2012, Paris, France, 2012*.
- [113] M. Wang and et al. Nano porous silicon membrane with channels for micro direct methanol fuel cells. In *Proc. IEEE MEMS 2011, Kaohsiung, Taiwan, 2011*.
- [114] G. Barillaro, G. Barillaro, P. Bruschi, F. Pieri, and L. M. Strambini. CMOS-compatible fabrication of porous silicon gas sensors and their readout electronics on the same chip. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 204, No. 5:1423 – 1428, 2007.
- [115] Y. Suzuki, J. Saito, and N. Kasagi. Development of Micro Catalytic Combustor with Pt/Al₂O₃ Thin Films. *JSME International Journal Series B*, 47:522–527, 2004.
- [116] J. Pikul, H.-G. Zhang, J. Cho, P. Braun, and W. King. High power lithium ion micro batteries with lithographically defined 3-D porous electrodes. In *Proc. IEEE MEMS 2013, Taipei, Taiwan, 2013*.
- [117] M. Abasaki, S. Souma, N. Moronuki, and M. Sugiyama. Nano-fractal gas sensor integrated on micro heater fabricated with suspension coating. In *Proc. IEEE MEMS 2013, Taipei, Taiwan, 2013*.
- [118] N. Wang, B.J. Bowers, and D. P. Arnold. Wax-bonded NdFeB micromagnets for microelectromechanical systems applications. *Journal of Applied Physics*, 103, (7):07E109–1, 2008.
- [119] T.-S. Yang, N. Wang, and D. P. Arnold. Fabrication and characterization of parylene-bonded Nd–Fe–B powder micromagnets. *Journal of Applied Physics*, 109 (7):07A753, 2011.
- [120] T. Lisec and M. Knez. Method for producing a three-dimensional structure and three-dimensional structure. *Patent, US 9221217 B2, USA, 2015*.
- [121] S.M. Rosnagel, A. Sherman, and F. Turner. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18 (4):2016, 2000.
- [122] M. Juppo, M. Ritala, and M. Leskelä. Deposition of copper films by an alternate supply of CuCl and Zn. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (4):2330–2333, 1997.
- [123] P. Mårtensson and J.-O. Carlsson. Atomic layer epitaxy of copper. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (8): 2926–2931, 1998.
- [124] R. Solanki and B. Pathangey. Atomic layer deposition of copper seed layers. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (10):479–480, 2000.
- [125] M. Juppo, M. Vehkamäki, M. Ritala, and M. Leskelä. Deposition of molybdenum thin films by an alternate supply of MoCl₅ and Zn. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (5):2845, 1998.
- [126] J. W. Klaus, S. J. Ferro, and S.M. George. Atomic layer deposition of tungsten using sequential surface chemistry with a sacrificial stripping reaction. *Thin Solid Films*, 360 (1-2):145–153, 2000.
- [127] G. Wang, Q. Xu, T. Yang, J. Xiang, J. xu, and J. et al. Gao. Application of atomic layer deposition tungsten (ALD W) as gate filling metal for 22 nm and beyond nodes CMOS technology. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3 (4):82–85, 2014.
- [128] T. Aaltonen, P. Alén, M. Ritala, and M. Leskelä. Ruthenium thin films grown by atomic layer deposition. *Chem. Vap. Deposition*, 9 (1):45–49, 2003.

- [129] M. Knaut, M. Junige, V. Neumann, H. Wojcik, T. Henke, C. Hossbach, and al. Atomic layer deposition for high aspect ratio through silicon vias. *Microelectronic Engineering*, 107:80–83, 2013.
- [130] Y.E. Pivinskii. Increasing the density of particle packing in forming ceramics. *Steklo I Keramika*, 9:25–29, 1969.
- [131] T. Lisec, T. Reimer, M. Knez, S. Chemnitz, A.-V. Schulz-Walsemann, and A. Kulkarni. A Novel Fabrication Technique for MEMS Based on Agglomeration of Powder by ALD. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 26 (5):1093–198, 2017.
- [132] A. de Mello. On-chip chromatography: the last twenty years. *Lab Chip*, 2:48N–58N, 2002.
- [133] N.V. Lavrik, L.T. Taylor, and M.J. Sepaniak. Nanotechnology and chip level systems for pressure driven liquid chromatography and emerging analytical separation techniques: a review. *Analytica Chimica Acta*, 694:6–20, 2011.
- [134] J.P. Grinias and R.T. Kennedy. Advances in and prospects of microchip liquid chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, 81:110–117, 2016.
- [135] J.P. Kutter. Liquid phase chromatography on microchips. *Journal of Chromatography A*, 1221: 72–82, 2012.
- [136] R. Knob, V. Sahore, M. Sonker, and A.T. Woolley. Advances in monoliths and related porous materials for microfluidics. *Biomicrofluidics*, 10:032901, 2016.
- [137] S.C. Terry, J.H. Jerman, and J.B. Angell. A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer. *IEEE Trans. Electron Devices*, 26 (12):1880, 1979.
- [138] M. Callewaert, J.O. De Beeck, K. Maeno, S. Sukas, H. Thienpont, H. Ottevaere, H. Gardeniers, G. Desmet, and W. De Malsche. Integration of uniform porous shell layers in very long pillar array columns using electrochemical anodization for liquid chromatography. *Analyst*, 139 (3): 618–625, 2014.
- [139] T. Reimer, F. Lofink, T. Lisec, C. Thede, S. Chemnitz, and B. Wagner. Temperature-stable NdFeB micromagnets with high-energy density compatible with CMOS back end of line technology. *MRS Advances*, 1(3):209–213, 2016.
- [140] N. Wang. *Fabrication and Integration of permanent magnet materials into MEMS transducers*. PhD thesis, University of Florida, 2010.
- [141] A. Aharoni. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *J. Appl. Phys.*, 83 (6): 3432, 1998.
- [142] D.F. Cygan and M.J. McNallan. Corrosion of NdFeB permanent magnets in humid environments at temperatures up to 150C. *J. Magn. Magn. Mater.*, 139:131–138, 1995.
- [143] D. P. Arnold and N. Wang. Permanent Magnets for MEMS. *J. Microelectromech. Syst.*, 18 (6): 1255–1266, 2009.
- [144] F. Lofink, V. Tolstrup, T. Lisec, T. Reimer, A. Piorra, D. Meyners, E. Quandt, and B.: Wagner. Magnetically Driven Energy-Harvester With Monolithically Integrated High-Energy-Density Magnets. In *Transducers 2017, Kaohsiung, TAIWAN*, June 18-22, 2017.
- [145] A. Harb. Energy harvesting: State-of-the-art. *Renewable Energy*, 36(10):2641–2654, 2011.

- [146] N. Wang and D. P. Arnold. Fully Batch-Fabricated MEMS Magnetic Vibrational Energy Harvesters. In *PowerMEMS 2009, Washington DC, USA*, December 1-4, 2009.
- [147] T.-D. Onuta, Y. Wang, C. J. Long, and I. Takeuchi. Energy harvesting properties of all-thin-film multiferroic cantilevers. *Appl. Phys. Lett.*, 99:203506, 2011.
- [148] C. Cepnik, R. Lausecker, and U. Wallrabe. Review on Electrodynamic Energy Harvesters - A Classification Approach. *Micromachines*, 4:168–196, 2013.
- [149] E. S. Leland, R. M. White, and P. K. Wright. Energy scavenging power sources for household electrical monitoring. *Proc. PowerMEMS*, 77, 2006.
- [150] R. Hosseini and M. Hamed. Improvements in energy harvesting capabilities by using different shapes of piezoelectric bimorphs. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 25(12): 125008, 2015.
- [151] Rupert Huber. *Control of Spin Waves on the Nanoscale in One-Dimensional Magnonic Crystals and Atomic Layer Deposition of Metallic Ferromagnets for Second Generation of Nanomaterials*. PhD thesis, Technische Universität München, 2013.
- [152] V. F. Pavlidis and E. G. Friedman. *Three-dimensional integrated circuit design*. Morgan Kaufmann, 2009.
- [153] W. Zhang, C. Song, K. Xue, S. Yang, Z. Yong, and H. et al. Li. Silicon interposer process development for advanced system integration. *Microelectronic Engineering*, 156:50–54, 2016.
- [154] A. Tanaka, M. Hirata, Y. Kiyohara, M. Nakano, K. Omae, M. Shiratani, and K. Koga. Review of pulmonary toxicity of indium compounds to animals and humans. *Thin Solid Films*, 518 (11): 2934–2936, 2010.
- [155] J. Hu and R. G. Gordon. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.*, 71 (2):880–890, 1992.
- [156] M. Ohyama, H. Kozuka, and T. Yoko. Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation. *J. Amer. Cer. Soc.*, 81 (6):1622–1632, 1998.
- [157] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Piqué, H. Murata, G. P. Kushto, and al. Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 76 (3):259–261, 2000.
- [158] X. Jiang, F.L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 83 (9):1875–1877, 2003.
- [159] Nando Budhiman. *Development of high temperature diffusion barriers and transient liquid-phase wafer bonding for thermoelectric MEMS harvester*. PhD thesis, Technical Faculty, Christian-Albrechts-University of Kiel, 2016.
- [160] M. A. Thomas and J. B. Cui. Highly tunable electrical properties in undoped ZnO grown by plasma enhanced thermal-atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4 (6): 3124, 2012.
- [161] B. Macco, D. Deligiannis, S. Smit, R. A. C. M. M. van Swaaij, M. Zeman, and W. M. M. Kessels. Influence of transparent conductive oxides on passivation of a-Si. H/c-Si heterojunctions as studied by atomic layer deposited Al-doped ZnO. *Semicond. Sci. Technol.*, 29 (12):122001, 2014.

- [162] N. P. Dasgupta, S. Neubert, W. Lee, O. Trejo, J.-R. Lee, and F. B. Prinz. Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films. Effect of grain orientation on conductivity. *Chem. Mater.*, 22 (16):4769–4775, 2010.
- [163] B. H. Kong, M. K. Choi, H. K. Cho, J. H. Kim, S. Baek, and J.-H. Lee. Conformal coating of conductive ZnO:Al films as transparent electrodes on high aspect ratio Si microrods. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13 (2):K12–K14, 2010.
- [164] X. Qian, Y. Cao, B. Guo, H. Zhai, and A. Li. Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films using aluminum isopropoxide as the Al precursor. *Chem. Vap. Deposition*, 19 (4-6):180–185, 2013.
- [165] Q. Hou, F. Meng, and J. Sun. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl₂O₄ films prepared by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 8 (1):144, 2013.
- [166] W. J. Maeng, J.-W. Lee, J. H. Lee, K.-B. Chung, and J.-S. Park. Studies on optical, structural and electrical properties of atomic layer deposited Al-doped ZnO thin films with various Al concentrations and deposition temperatures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44 (44):445305, 2011.
- [167] J.-M. Huang, C.-S. Ku, C.-M. Lin, S.-Y. Chen, and H.-Y. Lee. In situ Al-doped ZnO films by atomic layer deposition with an interrupted flow. *Mat. Chem. & Phys.*, 165:245–252, 2015.
- [168] R. M. Mundle, H. S. Terry, K. Santiago, D. Shaw, M. Bahoura, A. K. Pradhan, and al. Electrical conductivity and photoresistance of atomic layer deposited Al-doped ZnO films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31 (1):01A146, 2013.
- [169] G. Luka, M. Godlewski, E. Guziewicz, P. Stakhira, V. Cherpak, and D. Volynyuk. ZnO films grown by atomic layer deposition for organic electronics. *Semicond. Sci. Technol.*, 27 (7):74006, 2012.
- [170] N.-J. Choi, K.-W. Kim, H.-S. Son, and S.-N. Lee. Optical and electrical characterization of AZO films grown on c-plane sapphire substrates by atomic layer deposition. *Electron. Mater. Lett.*, 10 (1):259–262, 2014.
- [171] H.-W. Park, S. Ji, D. S. Herdini, H. Lim, J.-S. Park, and K.-B. Chung. Antireflective conducting nanostructures with an atomic layer deposited an AlZnO layer on a transparent substrate. *Applied Surface Science*, 357:2385–2390, 2015.
- [172] A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrab, A. Wakahara, and A. Yoshida. Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient. *J. Appl. Phys.*, 90 (11):5661–5665, 2001.
- [173] A. Wang, T. Chen, S. Lu, Z. Wu, Y. Li, H. Chen, and Y. Wang. Effects of doping and annealing on properties of ZnO films grown by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 10:75, 2015.
- [174] J.-L. Tian, H.-Y. Zhang, G.-G. Wang, X.-Z. Wang, R. Sun, L. Jin, and J.-C. Han. Influence of film thickness and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films on Si (100) substrates grown by atomic layer deposition. *Superlattices and Microstructures*, 83: 719–729, 2015.
- [175] M. A. Thomas, J. C. Armstrong, and J. Cui. New approach toward transparent and conductive ZnO by atomic layer deposition. hydrogen plasma doping. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31 (1):01A130, 2013.

- [176] Y. Senzaki, S. Park, H. Chatham, L. Bartholomew, and Wesley Nieveen. Atomic layer deposition of hafnium oxide and hafnium silicate thin films using liquid precursors and ozone. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22 (4):1175, 2004.
- [177] C. H. Frijters, P. Poodt, and A. Illiberi. Atmospheric spatial atomic layer deposition of Zn(O,S) buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155:356–361, 2016.
- [178] H. Yuan, B. Luo, D. Yu, A.-J. Cheng, S. A. Campbell, and W. L. Gladfelter. Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films using ozone as the oxygen source. A comparison of two methods to deliver aluminum. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 30 (1):01A138, 2012.
- [179] S. Consiglio, K. Tapily, R. D. Clark, G. Nakamura, C. S. Wajda, and G. J. Leusink. Hf_xZr_{1-x}O₂ compositional control using co-injection atomic layer deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31 (1):01A115, 2013.