

Thomas Bodner

**Untersuchung der Oberflächenzustände und ihre
Wirkungsweise auf die Haftung zwischen
Photolacken und Halbleiterschichten**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
eingereicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer
Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock
Institut für Chemische Technologie von Materialien (ICTM)

Jänner 2012

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Danksagung

Allen voran gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer und Herrn Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock für die hilfreichen Anregungen, die Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die hervorragende Betreuung dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. Andreas Behrendt und Herrn Dipl.-Ing. Emil Prax möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre innerhalb des Projekts, die fachlichen Diskussionen und die Betreuung während des Forschungsaufenthalts bei Infineon Technologies Austria AG in Villach bedanken.

Ein großes und herzliches „Dankeschön“ möchte ich meinen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe, Clemens Ebner, Verena Schenk, Elisabeth Rossegger, Andrew Kelly, Inge Mühlbacher, Hannes Offenbacher, Verena Kaltenhauser, Stefan Kalin, Lisa Ellmaier, Stephan Nestl, Andreas Oesterreicher, Bianca Wirnsberger Martin Fimberger, Laszlo Olah und Volkan Kumbaraci für das sehr gute Arbeitsklima und die hervorragende Zusammenarbeit aussprechen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Chemische Technologie von Materialien für das gute Arbeitsklima bedanken. Bei Renate Trebizan bedanke ich mich für Ihre Hilfe bei allen administrativen Tätigkeiten.

Bei Herrn Assoc.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Bernhard Gollas und Herrn Dr. Ming Wu bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Einarbeitung am AFM. Für die Durchführung der XPS Messungen bedanke ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Mag. Dr.rer.nat. Georg Koller und Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Anna Track vom Instiut für Physik der Karl-Franzens-Universität Graz. Bei Herrn Dr. Thomas Luxbacher von der Firma Anton Paar GmbH bedanke ich mich für die Bereitstellung des Strömungspotentialmessgerätes und die fachlichen Diskussionen.

Besonderer Dank gilt der Polymer Competence Center Leoben GmbH, der Infineon Technologies Austria AG und der AT&S Austria Technologie & Systemtechnik AG für die finanzielle Unterstützung, die diese Arbeit ermöglicht hat.

Meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	4
3	Bisheriger Kenntnisstand	6
3.1	Photolackhaftung und Oberflächenmodifikation von siliziumbasierenden Substraten	6
3.2	Reaktion siliziumbasierender Substrate mit HMDS	8
3.3	Oberflächencharakterisierung von siliziumbasierenden Substraten	14
3.4	Grundlagen der Adhäsion	26
3.4.1	Adsorptionstheorie	26
3.4.2	Mechanische Theorie	28
3.4.3	Elektrostatische Theorie	29
3.4.4	Diffusionstheorie	30
3.4.5	Weak-Boundary-Layer Theorie	30
3.5	Photolacke	31
3.5.1	DNQ-Novolak	32
3.5.2	Chemisch verstärkte Photolacke	33
3.6	Photolithographie	35
3.6.1	Substratvorbehandlung	36
3.6.2	Beschichtung	36
3.6.3	Prebake	37
3.6.4	Belichtung	37
3.6.5	Post-Exposure Bake	38
3.6.6	Entwicklung	38
3.6.7	Postbake	39
3.6.8	Ätzen	39
3.6.9	Lackentfernung	40
3.7	Analysenmethoden	40
3.7.1	Kontaktwinkel und Oberflächenenergie	41
3.7.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	44
3.7.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	45
3.7.4	Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)	48

4	Ergebnisse und Diskussion	54
4.1	Thermisches Siliziumdioxid	55
4.1.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	55
4.1.2	AFM-Messungen	56
4.1.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	58
4.1.4	FTIR-Spektroskopie	60
4.2	Wasserstoff-terminiertes Silizium	63
4.2.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	63
4.2.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	64
4.3	Tetraethylorthosilikat Oxid	65
4.3.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	65
4.3.2	Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)	69
4.3.3	AFM-Messungen	70
4.4	Siliziumnitrid	72
4.4.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	72
4.4.2	AFM-Messungen	73
4.4.3	Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)	74
4.5	Amorphes Silizium	75
4.5.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	75
4.5.2	AFM-Messungen	76
4.6	Polysilizium	77
4.6.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	77
4.6.2	AFM-Messungen	78
4.7	Bor-, Phosphor- und Borphosphorsilikatgläser	79
4.7.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	79
4.7.2	Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)	81
4.8	Lackhaftungsversuche	83
4.8.1	Tetraethylorthosilikat- und Thermisches Oxid	83
4.8.2	PSG	87
4.9	Röntgenstrukturanalyse 2-substituierter-2-Oxazoline	91
4.9.1	Kristallstruktur des 2-Nonyl-2-oxazolins	92
4.9.2	Kristallstruktur des 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin)s	94
4.9.3	Kristallstruktur des 2-Phenyl-2-oxazolins	96
5	Zusammenfassung	99

5.1	Abstract	103
5.2	Kurzfassung.....	104
6	Experimentalteil	106
6.1	Materialien	106
6.1.1	Probenherstellung	107
6.2	Methoden.....	109
6.2.1	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	109
6.2.2	AFM-Messungen.....	111
6.2.3	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	111
6.2.4	FTIR-Spektroskopie	111
6.2.5	Strömungspotentialmessungen.....	112
6.2.6	Röntgen-Einkristallstrukturanalyse	112
6.3	Lackhaftungsversuche	115
7	Anhang	119
8	Publikationen	140
9	Abkürzungsverzeichnis.....	142
10	Literaturverzeichnis	143

1 Einleitung

Es gibt zweifellos nur wenige technologische Entwicklungen in der Geschichte der Menschheit, welche die Gesellschaft so nachhaltig beeinflusst haben wie die der Halbleitertechnik. Die Grundlage für diese außergewöhnliche Erfolgsgeschichte bildeten die drei Physiker der Bell Laboratories, John Bardeen, Walter Brattain und William Shockley mit dem Bau des ersten Feldeffekttransistors 1947. Der Name dieser bahnbrechenden Erfindung geht auf John Pierce zurück, einen Kollegen von Bardeen, Brattain und Shockley. Er kombinierte die Ausdrücke "transconductance" und "varistor" und schuf den Namen „Transistor“.^[1,2] Ende der 1950er wurde die integrierte Schaltung (IC) nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander zweimal erfunden. Jack Kilby von *Texas Instruments* reichte als Erster eine Patentschrift zur Herstellung einer integrierten Schaltung ein.^[3] Zunächst wurden die Transistoren aus polykristallinem Germanium gefertigt und mit Golddrähten verbunden. Aber schon bald erkannte man die Vorteile einkristalliner Materialien, welche es erlaubten, Bauelemente mit hoher Reproduzierbarkeit und einheitlichen Bauelementeigenschaften herzustellen. Robert Noyce von *Fairchild Semiconductors* (später *Intel*) patentierte ein halbes Jahr nach Kilby den ersten, auf dem Planarverfahren von Jean Hoerni basierenden IC, unter Verwendung von Siliziumdioxid als Isolatorschicht. Darüber hinaus brachte Noyce zur Herstellung seiner ICs bereits photolithographische Verfahren und Diffusionsprozesse zum Einsatz.^[4,5] Basierend auf diesen Entwicklungen stellten *Intel* und *Texas Instruments* in den Jahren 1970/71 ihre ersten kommerziell erhältlichen Mikroprozessoren her.^[6,7] Bardeen, Brattain und Shockley wurden 1956 für die Erfindung des Transistors mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Jack Kilby wurde diese Ehre für seinen Beitrag an der Erfindung der integrierten Schaltung im Jahr 2000 zu Teil.

Eine der bedeutendsten Analysen der Entwicklung der Halbleiterindustrie wurde 1965 von Gordon Moore, einem der Mitbegründer von *Intel*, für die Zeitschrift *Electronics Magazine* verfasst. Moore beobachtete schon sechs Jahre nach Einführung des ersten kommerziellen Transistors 1965, dass sich die Zahl der elektrischen Komponenten pro IC jedes Jahr verdoppelt.^[8] Basierend auf dem beobachteten Trend errechnete Moore, dass 1975 schon Mikrochips mit 64000 Transistoren erhältlich sein

würden. Die Vorhersage von Moore war trotz der Extrapolation des Trends über mehrere Größenordnungen erstaunlich genau und ging als „Moore’s Law“ in die Geschichte der Halbleitertechnologie ein. Dieses Gesetz bildet bis heute die Triebkraft für den immer noch anhaltenden Trend der Miniaturisierung von ICs.

Die Herstellung stabiler Oberflächenzustände mit höchstmöglicher Reproduzierbarkeit ist von entscheidender Bedeutung in verschiedenen Bereichen der wissenschaftlichen Forschung und in der industriellen Fertigung, insbesondere für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen und Mikro-Elektro-Mechanischen-Systemen (MEMS). Einhergehend mit dem schnellen Wachstum des mobilen Computermarktes,^[9] steigenden Rohstoffpreisen und der rasanten Entwicklung in der Halbleiterindustrie werden die Strukturgrößen der ICs entsprechend kleiner und ihre Produktion wesentlich komplexer. Lab-on-a-chip (LOC) Systeme haben zur gleichen Zeit, als Untergruppe der MEMS, stark von den rasanten Entwicklungen und dem außergewöhnlichen Erfolg bei der Herstellung von ICs profitiert. Dadurch hat sich der Schwerpunkt in der LOC Forschung von der Bauelementherstellung weg, hin zur Oberflächentechnik und der Darstellung von Oberflächen mit maßgeschneiderten Eigenschaften auf molekularer Ebene verlagert.^[10] Die gestalteten Oberflächen stellen eine biokompatible Schnittstelle zwischen Halbleiteroberflächen und biologisch funktionellen Molekülen dar.^[11,12]

Die Gesamtausbeute der mit komplexeren Strukturen länger werdenden Reihe an Produktionsschritten eines IC- oder MEMS-Herstellungsverfahrens berechnet sich aus der Multiplikation der Ausbeute der für die Produktion notwendigen Einzelprozesse (Tabelle 1.1).^[13]

Tabelle 1.1: Gesamtausbeuten bei der Produktion eines ICs bei einer unterschiedlichen Anzahl von involvierten Fertigungsprozessen mit entsprechenden Ausbeuten.

Prozessschritte	Ausbeute pro Prozessschritt		
	90 %	99 %	99.9 %
20	12 %	82 %	98 %
40	1.5 %	67 %	96 %
80	0.02 %	44 %	92 %

Der Prozess der Lithographie, welcher im Produktionsablauf zur Herstellung von ICs und MEMS bis zu vierzig Mal zur Anwendung kommen kann, definiert die Dimensionen sowie die Schaltungsverbindungen jedes Bauelements. Dies macht das Verfahren der Lithographie zum wichtigsten Produktionsschritt für die Herstellung elektronischer Bauteile. Die Dominanz des Verfahrens der Lithographie im gesamten Herstellungsprozess ist in Abbildung 1.1 anhand eines Tortendiagramms dargestellt. Die Lithographie beansprucht 60% der Produktionszeit und annähernd 40% der Kosten, welche zur Herstellung von ICs benötigt werden. Durch eine Optimierung dieses Verfahrens können die Produktionskosten sowie die Produktionszeiten gesenkt werden. ^[14,15]

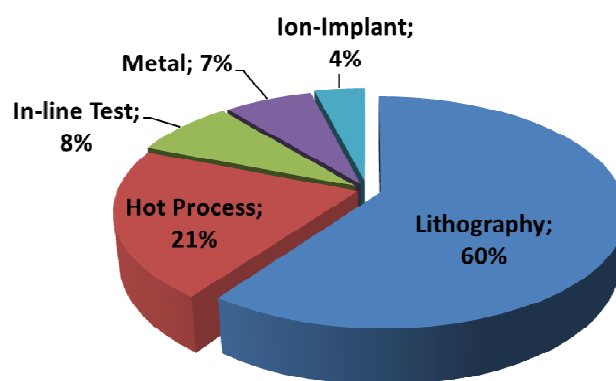


Abbildung 1.1: Anteile der Produktionszeit der Einzelprozesse am gesamten Produktionsprozess.

Ein weiterer Aspekt, auf den die Lithographie großen Einfluss nimmt, ist die Zuverlässigkeit der hergestellten Produkte. Die Anforderungen an mikroelektronische Produkte werden immer höher. Der Käufer erwartet schnelle, temperaturbeständige Bauteile mit angepasster Leistung in kleinstmöglicher Dimension.^[16] Hier können durch Verhinderung des Auftretens von Lackhaftungsfehlern die Produktzuverlässigkeiten verbessert und die Produktionskosten durch Vermeidung von Chargenausfällen gesenkt werden.

Fehlerhafte Photolackhaftung während des lithographischen Prozesses, verursacht durch das Eindringen der Entwicklerlösung in die Schnittstelle zwischen Substrat und Photolack, sowie Unterätzung muss im Interesse wettbewerbsfähiger Gesamtausbeuten vermieden werden.

2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Dissertation ist Gegenstand einer Kooperation des Polymer Competence Center Leoben GmbH PCCL, des Instituts für Chemische Technologie von Materialien der Technischen Universität Graz und der Infineon Technologies Austria AG. Ziel des Projekts ist die Optimierung aktueller und zukünftiger Fertigungsprozesse im Hinblick auf die Minimierung auftretender Fehler während der Photostrukturierung und der nasschemischen Ätzung, die durch eine mangelhafte Oberflächenmodifizierung des verwendeten siliziumbasierten Substrats verursacht werden.

Aus bisher oft nicht geklärten Ursachen kommt es bei Strukturierungsprozessen in der industriellen Mikrochip-Produktion immer wieder zu Photolackhaftungsproblemen. Das Auftreten mangelhafter Photolackhaftung kann zu verstärkter Unterätzung und im Extremfall zur kompletten Ablösung der Photolackstruktur führen (Abbildung 2.1). Im Allgemeinen kann das Versagen der Haftung des Photolacks auf das Eindringen des Entwicklers oder, in weiterer Folge, des Ätzmediums am Dreiphasenkontakt zwischen Photoresist und der Substratoberfläche beschrieben werden.^[17,18] Unabhängig von der verwendeten Material-Photolack-Kombination sollen zum Haftungsversagen führende Effekte aufgeklärt und durch Optimierung der involvierten Produktionsprozesse beseitigt werden.

Um reproduzierbare Oberflächenbedingungen für den photolithographischen Prozess bereitstellen zu können, wird in der Halbleitertechnik eine Modifikation der Oberfläche mit Hexamethyldisilazan (HMDS) als Standardroutine durchgeführt.^[19-21] Der Fokus der Oberflächenuntersuchungen dieser Arbeit liegt auf der Grenzfläche zwischen der vom Primer HMDS modifizierten Substratoberfläche und dem Photolack.

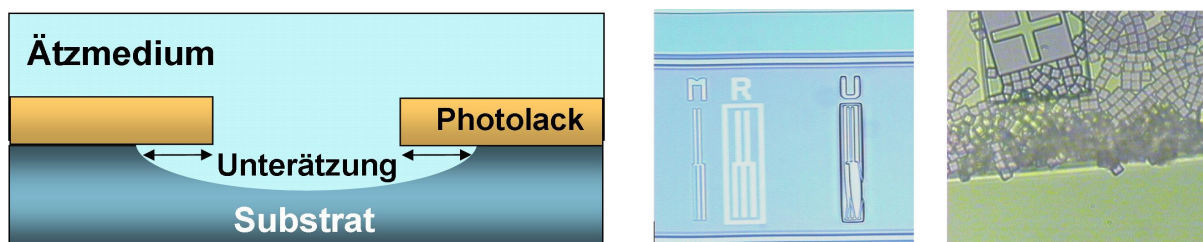


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung verstärkter Unterätzung (links) und fehlerhafte Lackstrukturen (rechts).

Zum besseren Verständnis der auf molekularer Ebene auftretenden Phänomene werden in der Produktion gebräuchliche siliziumbasierende Materialoberflächen wie thermisches Siliziumdioxid, Tetraethylorthosilikat (TEOS) Siliziumdioxid, Siliziumnitrid (Si_3N_4), amorphes Silizium (α -Si), Polysilizium, Phosphorsilikatglas (PSG), Borsilikatglas (BSG) und Borphosphorsilikatglas (BPSG) mit oberflächensensitiven Analysemethoden charakterisiert. Eine Korrelation der Methoden: Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR), Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) sowie Kontaktwinkel- und Strömungspotentialmessungen (Zetapotential) soll Aufschluss über die auf molekularer Ebene ablaufenden Haftvorgänge und -mechanismen geben. Aus den Oberflächenanalysen sollen Kenngrößen abgeleitet werden, die eine Aussage über die Haftungsqualität von unterschiedlichen Photoresist-Substratkombinationen zulassen.

In einem weiteren Schritt sollen die aus den Charakterisierungen gewonnenen Erkenntnisse anhand praktischer Lackhaftungstests an ausgewählten siliziumbasierenden Substraten unter Produktionsbedingungen am Standort Villach verifiziert werden.

Vor dem Hintergrund der großen Variabilität der Materialklasse der Poly(2-oxazoline) und ihrer möglichen Anwendung als Bestandteil von Anti-Reflective-Coatings für Photoresists^[22] oder zur photoinduzierten Oberflächenmodifikation von Siliziumsubstraten^[23] sollen in einem weiteren Teil der Arbeit die Kristallstrukturen von 2-Nonyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) röntgenographisch aufgeklärt werden. Die lebende kationische Ringöffnungspolymerisation von 2-Oxazolin stellt eine Schlüsselstrategie zur Herstellung von Polymeren mit definierten Strukturen unter Kontrolle der Endgruppenfunktionalität während des Kettenstarts und -abbruchs dar. Darüber hinaus können durch Variation der Seitenkette des 2-Oxazolin Monomers die Eigenschaften der Poly(2-oxazoline) einfach eingestellt werden. Dies erlaubt beispielsweise die exakte Einstellung der Oberflächenenergie des Polymers, was für die Entwicklung von Polymercoatings von größter Bedeutung ist.

3 Bisheriger Kenntnisstand

3.1 Photolackhaftung und Oberflächenmodifikation von siliziumbasierenden Substraten

Die gezielte Modifikation von Oxid-Oberflächen und ihren Eigenschaften rückte mit der Herstellung der ersten homogenen, kompakt organisierten Silanmonolayer auf Siliziumoxid durch Sagiv 1980 in den Fokus der Forschung von Wissenschaft und Technik.^[24,25] Sagiv beschrieb, basierend auf der Arbeit von Zisman et al., als Erster den in drei Stufen ablaufenden Mechanismus der Bildung kovalent gebundener Silanmonolayer. Den ersten Schritt bildet die Hydrolyse eines Trichlorsilans, gefolgt von der Adsorption des Silantriols an der Oberfläche und der Quervernetzung der Moleküle durch Kondensation der verbleibenden freien Hydroxylgruppen. Diese Entwicklung ermöglichte es, die Oberflächen durch Kombination von molekularer Selbstanordnung, chemischem Design und Postmodifikation durch verschiedene chemische und physikalische Techniken für unterschiedliche Anwendungen wie Terminierung des Kieselgels in der Umkehrphasen-Hochdruckflüssigkeits- und Gaschromatographie^[26,27] oder Lab-on-a-Chip Systeme^[28,10] maßzuschneidern.^[29] Weitere oxidische Oberflächen wie Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 oder NbO_2 werden im Allgemeinen mit Carbonsäuren, Phosphonsäuren, aber auch durch Chloro- und Alkoxysilane modifiziert.^[30,31] Die Modifikation von Goldoberflächen mit Thiolen ist in ihren Anwendungen auf wenige technische Applikationen limitiert und eher von akademischem Interesse. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf Grund des technologischen Hintergrunds der Halbleitertechnologie mit der Charakterisierung von siliziumbasierenden Substraten auf Modifikationen durch Silane.

Die Haftung zwischen zwei Materialien auf Grund von Adhäsion beruht auf abstoßenden und anziehenden Kräften an der Grenzfläche der verbundenen Materialoberflächen. Im Allgemeinen kann Adhäsion durch eines von sechs theoretischen Modellen (oder einer Kombination daraus) beschrieben werden: Mechanische Verankerung, elektrostatische Theorie, Weak-Boundary-Layer Theorie, Adsorptionstheorie, Diffusionstheorie und die Theorie der chemischen Bindung.^[32] Die Stärke der Verbindung korreliert mit den Eigenschaften der verwendeten Oberflächen

wie Oberflächenrauigkeit, Benetzungseigenschaften, Sauberkeit und den beteiligten Adhäsionsmechanismen.^[33-36] Kern und Puotinen haben mit der Entwicklung eines nasschemischen Reinigungsverfahren für Halbleitersubstrate im Jahr 1970 die Entwicklung in der Halbleitertechnologie maßgeblich beeinflusst; bis heute ist dieses Verfahren als Standardreinigungsmethode für Siliziumsubstrate ein fester Bestandteil der Chip-Produktion.^[37,38] Diese Reinigung sorgt für homogene, hydrophile Oberflächen die frei von metallischen und organischen Verunreinigungen sind.

Eine gute Haftung zwischen Photolack und Substratoberfläche ist eine entscheidende Voraussetzung für einen optimalen Prozessverlauf bei der Strukturierung von ICs in der Mikrochipproduktion. Lackhaftungsfehler können sowohl während des photolithographischen Prozesses, als auch bei nachfolgenden Prozessen wie nasschemischer Ätzung, Implantierungs- und Maskierungsschritten auftreten. Im Allgemeinen sind Negativ-Photo-Resists auf Grund der photoinduzierten Vernetzung des Polymers auf der Substratoberfläche seltener von Lackhaftungsfehlern betroffen. Die unvernetzten, phenolbasierenden Novolak-Positiv-Resists (unvernetzte Polymerketten) hingegen neigen wegen schwächerer chemischer und physikalischer Wechselwirkungen eher zu fehlerhafter Lackhaftung. In den meisten Fällen sind die auftretenden Fehler auf mangelhafte Benetzung der Substratoberfläche durch den Photoresist zurückzuführen. Für eine optimale Benetzung sollten die Substratoberfläche und der Photoresist eine möglichst ähnliche Oberflächenenergie aufweisen. Zu diesem Zweck werden die Substratoberflächen in der Halbleitertechnologie mit einer Kombination der nachfolgenden Prozesse vorbehandelt:

- Standardreinigung zur Entfernung von organischen und anorganischen Oberflächenkontaminationen,
- „dehydration bake“ zur Entfernung von oberflächengebundenem Wasser und
- Bedampfung mittels Primer (HMDS oder Trimethylsilyldiethylamin TMSDEA).^[39]

Eine einfache Methode zur Überprüfung der Qualität der durchgeführten Vorbehandlungen und damit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Lackhaftungsfehlern ist die Kontaktwinkelmessung von Wassertropfen an der

Substratoberfläche. Kontaktwinkel können einfach und schnell mittels Goniometer gemessen werden. Aus Erfahrungen kann bei Wasserkontaktwinkeln zwischen 50° und 70° von einer guten Lackhaftung ausgegangen werden.^[40]

3.2 Reaktion siliziumbasierender Substrate mit HMDS

Das Priming von Siliziumsubstraten mit HMDS liefert eine mit Trimethylsilylgruppen chemisch passivierte Oberfläche. Die Reaktion des HMDS mit der Substratoberfläche und die damit einhergehende Absenkung der Oberflächenenergie erfolgt in zwei Schritten (Abbildung 3.1). Zuerst reagiert das an der Substratoberfläche gebundene Wasser mit HMDS zu Hexamethyldisiloxan (HMDSO) und Ammoniak, in einem zweiten Schritt reagieren dann die Silanolgruppen unter Bildung von Ammoniak zu Trimethylsilylgruppen. Die Reaktion lässt sich schematisch wie folgt darstellen:

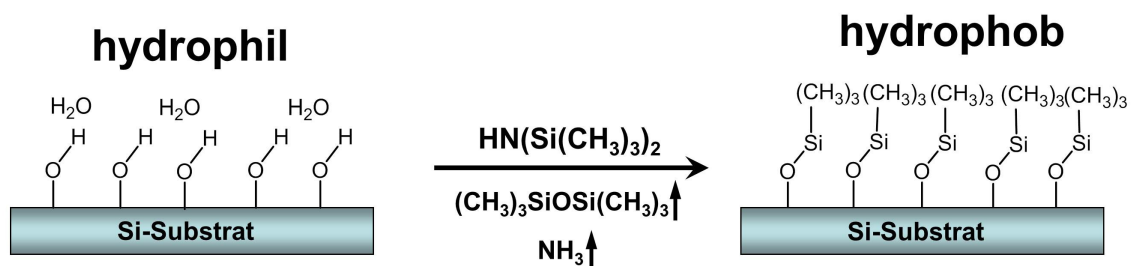


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Oberflächenmodifikation eines Siliziumsubstrats mit HMDS.

Für ein besseres Verständnis dieser Oberflächenreaktion ist es wichtig, die chemischen Eigenschaften der Hydroxylgruppen an der Oberfläche zu kennen. Hertl und Hair haben Ende der 1960er Jahre den Reaktionsmechanismus von Silanolgruppen und Silanen an porösen Siliziumoberflächen mit Hilfe von IR-Spektroskopie untersucht.^[41-43] Aus ihren Studien ging hervor, dass:

- Hydroxylgruppen sowohl geminal $[\text{Si}(\text{OH})_2]$ als auch einfach $[\text{Si}(\text{OH})]$ an der Oberfläche vorkommen.
- Frei schwingende Hydroxylgruppen monoenergetisch sind, d.h. die Reaktivität aller frei schwingenden Hydroxylgruppen ist gleich groß, sie reagieren nach einer zufälligen Abfolge.

- Wasserstoffbrücken-gebundene Hydroxylgruppen gegenüber den meisten Silanen eingeschränkt reaktiv sind.

In einer weiteren Arbeit haben Hertl und Hair die Kinetik der Reaktion von HMDS in der Gasphase untersucht.^[44] Als Substrat diente eine gepresste Silicascheibe, die in einem evakuierbaren Ofen befestigt war. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels IR-Spektroskopie aufgezeichnet. Experimentell konnte für die Reaktion von HMDS mit Silica eine Kinetik 2. Ordnung beobachtet und eine Aktivierungsenergie von $18.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($77.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ermittelt werden. Hertl und Hair beschrieben die Reaktionskinetik 2. Ordnung durch zwei Reaktionsschemata. Bei einer Reaktion nach dem ersten Schema reagiert ein HMDS-Molekül konzertiert mit zwei Silanolgruppen an der Oberfläche. Das setzt allerdings voraus, dass die Hydroxylgruppen an der Substratoberfläche ausreichend nahe genug aneinander liegen, um in Paaren reagieren zu können. Alternativ dazu könnte man die Reaktion wie folgt beschreiben:



Aus den Versuchen konnte folgendes Geschwindigkeitsgesetz ermittelt werden:

$$r = A \cdot e^{-\frac{18.05}{RT}} \cdot [\text{SiOH}]^{2.0} \cdot [\theta]^{1.72} \quad \text{Gleichung 3}$$

A.....	Frequenzfaktor	R.....	Gaskonstante
T.....	Temperatur in K	[SiOH].....	Konzentration an Silanolgruppen
[θ].....	Konzentration an SiOH-Gruppen mit adsorbiertem HMDS-Molekül		

Der Wert für $[\theta]^{1.72}$ ist proportional zur effektiven Oberflächenkonzentration des HMDS, dadurch lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht darstellen durch:

$$r = k \cdot [\text{SiOH}]^{2.0} \cdot [\text{HMDS}] \quad \text{Gleichung 4}$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Modell ist somit die Reaktion zwischen dem physikalisch adsorbierten HMDS und der SiOH-Gruppe. Die Kinetik der Reaktion in der Gasphase wurde dadurch ausreichend beschrieben. Der Reaktionsmechanismus hingegen blieb unaufgeklärt.

Deyhimi und Coles verglichen in ihrer Studie die Reaktivität unterschiedlicher Chlor- und Aminosilane während der Silylierung von Natriumborsilikatglas bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Sie fanden heraus, dass die Silylierungsreaktion bei Reaktionstemperaturen zwischen 200-350 °C, quantifiziert über die Hydrophobie, die besten Ergebnisse liefert. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Aminosilane schneller mit der Substratoberfläche reagieren als Chlorsilane. Dies führten sie auf einen katalytischen Effekt durch den basischen Charakter der Aminogruppe zurück. Auf molekularer Ebene konnte dieser Effekt und der Reaktionsmechanismus nicht beschrieben werden.^[45]

Erst Blitz et al. haben den katalytischen Effekt von Aminen bei der Kondensation von Alkoxysilanen und Oberflächen-Silanolgruppen auf molekularer Ebene beschrieben (Abbildungen 3.2 und 3.3).^[46] Im Falle eines primärenamins kommt es zur Bildung eines energetisch begünstigten Sechsrings:

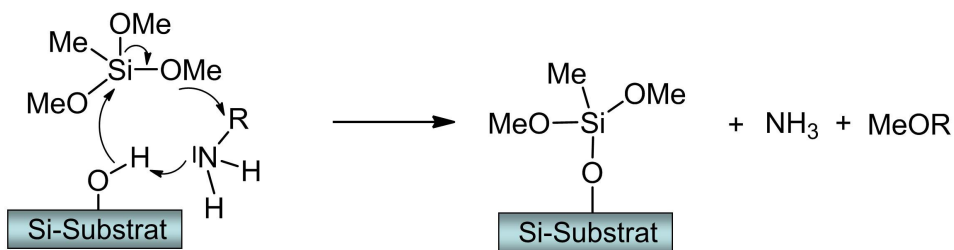


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des katalytischen Effektes von Aminen bei der Silylierung einer siliziumbasierenden Substratoberfläche.

Ein tertiäres Amin reagiert nach folgendem Reaktionsmechanismus:^[31]

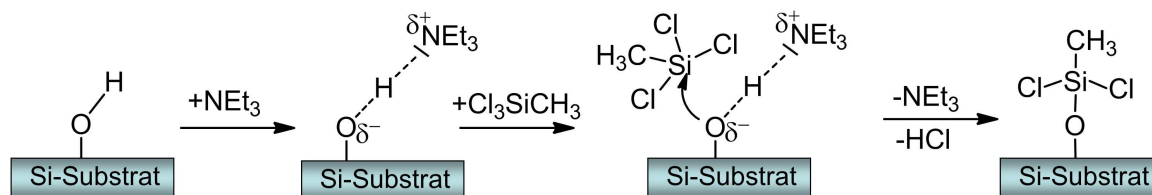


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des katalytischen Effektes eines tertiärenamins bei der Silylierung einer siliziumbasierenden Substratoberfläche.

Basierend auf den vorangegangenen Arbeiten haben Blitz et al. mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen den Reaktionsmechanismus von HMDS mit Oberflächensilanolgruppen aufgeklärt.^[47] Gemäß Blitz kann die Reaktion bei moderaten Temperaturen durch zwei Typen von Reaktionsmechanismen beschrieben werden:

1. Nucleophile Substitution von OH^- : S_{Ni} .
2. Elektrophile Substitution von H^+ : S_{Ei} .

Nucleophile Substitution von OH^- (S_{Ni})

Die Elektronendonoreigenschaft des reaktiven Stickstoffs führt zur Ausbildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes zwischen Stickstoff und Silizium. In weiterer Folge kommt es durch die Acidität des am Stickstoff gebundenen Wasserstoffs unter Abspaltung von Wasser zu einem Protonen-Transfer vom adsorbierten HMDS-Molekül zum Sauerstoffatom der Silanolgruppe. Dieser Mechanismus führt nicht zu den nachweisbaren Produkten Ammoniak und einer oberflächengebundenen Trimethylsilylgruppe, weshalb ausgeschlossen werden kann, dass die Reaktion von HMDS mit den Silanolgruppen nach diesem Mechanismus abläuft (Abbildung 3.4).

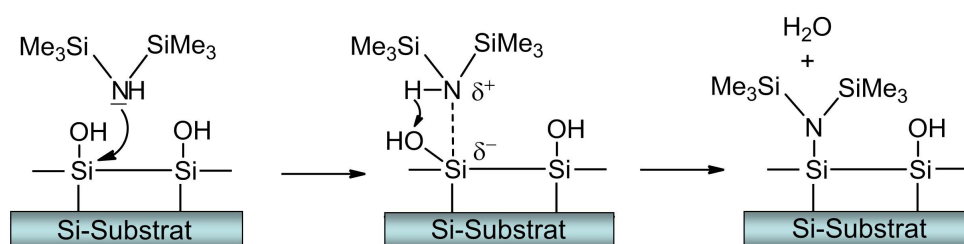


Abbildung 3.4: Reaktionsmechanismus von Silanolgruppen mit HMDS nach S_{Ni} .

Elektrophile Substitution von H^+ (S_{Ei})

Der Mechanismus der elektrophilen Substitution verläuft in zwei Schritten. Der basische Charakter von Aminen, ist hierbei von großer Bedeutung. Die

Wechselwirkung zwischen der Silanolgruppe an der Oberfläche und dem Stickstoffatom des HMDS-Moleküls lässt sich durch die leichte Acidität der Silanolgruppen und die Basizität des Stickstoffatoms erklären. Dadurch erhöht sich die negative Ladung des Sauerstoffatoms der Silanolgruppe und erhöht somit seine Nucleophilie, wodurch es das Siliziumatom angreifen kann. Das Ergebnis ist das bekannte Reaktionsprodukt der oberflächengebundenen Trimethylsilylgruppe (Abbildung 3.5 und 3.6).

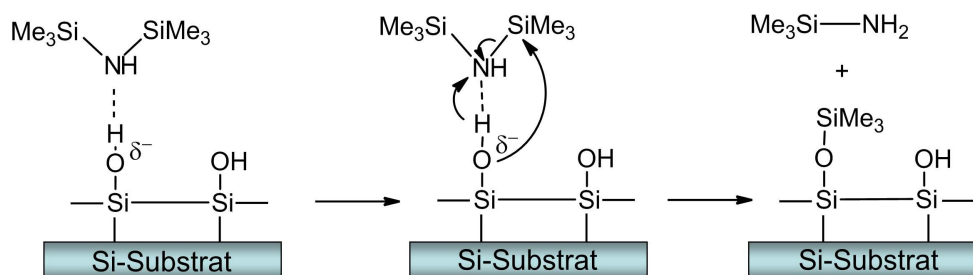


Abbildung 3.5: Schritt 1 der Reaktion der Silanolgruppen mit HMDS nach S_{Ei}.

Das gebildete Zwischenprodukt Trimethylaminosilan kann nach demselben Prinzip mit einer weiteren Silanolgruppe reagieren. Man erhält eine weitere oberflächengebundene Trimethylsilylgruppe und Ammoniak als Reaktionsprodukte.

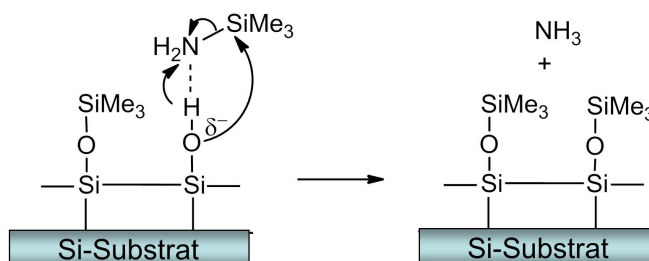


Abbildung 3.6 Schritt 2 der Reaktion der Silanolgruppen mit HMDS nach S_{Ei}.

Theoretische Betrachtungen und *ab initio* Berechnungen des Zweischnitt-Mechanismus ergeben, dass der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Die berechnete Aktivierungsenergie stimmt mit dem von Hertl und Hair experimentell ermittelten Ergebnis gut überein. Die alternative Variante, dass ein HMDS-Molekül in einer konzertierten Reaktion mit zwei Silanolgruppen reagiert, kann dementsprechend nahezu ausgeschlossen werden (belegt durch die Berechnung der Aktivierungsenergien für die Übergangszustände). Darüber hinaus besitzt das Stickstoffatom des HMDS-Moleküls nur ein freies Elektronenpaar zur Ausbildung einer

starken Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom *einer* Silanolgruppe. Zudem ist der darauf folgende konzertierte Protonentransfer eher unwahrscheinlich.

Im selben Jahr haben Chuang et al. den Mechanismus der Silylierungsreaktion von Silica mit HMDS im Temperaturbereich zwischen 150-450 °C studiert.^[48] In den Reaktionsabgasströmen aller Versuche konnten im gewählten Temperaturbereich gaschromatographisch die Reaktionsprodukte NH₃, HMDSO und N₂ nachgewiesen werden. Bei Temperaturen über 300 °C konnte zusätzlich CH₄ detektiert werden. Wie zuvor Hertl, Hair und Blitz et al. beschrieben auch Chuang et al. die Reaktion von HMDS mit Silica als sequentiell ablaufende Reaktion. Zusätzlich beschrieben Chuang et al. die wichtigsten Konkurrenzreaktionen. In allen Temperaturbereichen stellt die Reaktion zweier benachbarter –OSiMe₃ Gruppen zu HMDSO unter Bildung einer Siloxanbrücke die wichtigste Konkurrenzreaktion dar (Abbildung 3.7).

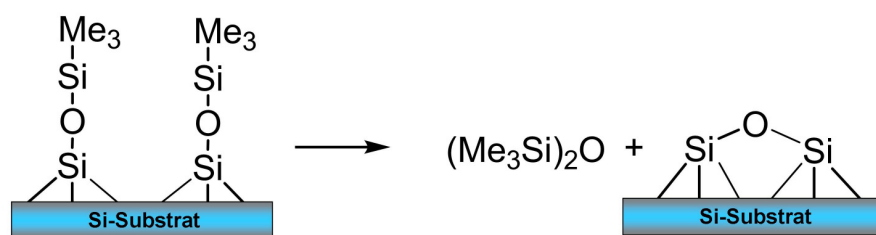


Abbildung 3.7: Reaktionsschema der Nebenreaktion zweier benachbarter Trimethylsilylgruppen zu HMDSO unter Bildung einer Siloxanbrücke an der Substratoberfläche.

Zusätzlich kommt es bei Temperaturen über 300 °C zur Bildung von –OSi-Me₂-OSi– Brücken unter Abspaltung von CH₄ durch Reaktion benachbarter –OSiMe₃ und OH-Gruppen (Abbildung 3.8).^[49-52]

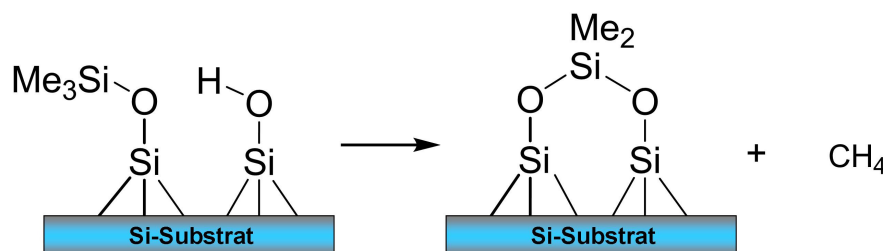


Abbildung 3.8: Reaktionsschema der Nebenreaktion einer Silanolgruppe mit einer benachbarten Trimethylsilylgruppe zu –OSi-Me₂-OSi– Brücken unter Methanbildung.

Ferner konnten Chuang et al. zeigen, dass die Menge an verbrauchtem HMDS nur geringfügig mit der Reaktionstemperatur variiert. Das Ausmaß der initialen HMDS-Reaktion mit der SiO₂ Oberfläche ist nur von der Anzahl aktiver Hydroxylgruppen abhängig.

3.3 Oberflächencharakterisierung von siliziumbasierenden Substraten

Entgegen bisheriger Theorien hat Yanazawa gezeigt, dass das als Haftvermittler bezeichnete HMDS die Haftung des Lacks an der Siliziumwafer-Oberfläche aus der Sicht der Wechselwirkungsparameter verschlechtert.^[18] Dazu führte er Adhäsionstests an verschiedenen vorbehandelten SiO₂- und Si₃N₄-Oberflächen durch. Beim „trockenen Adhäsionstest“ wurden eine Kalknatronglasplatte und ein Si-Wafer mit 900 Inseln aus Photoresist (1 mm² Fläche und 1 µm Höhe) mit einem Druck von 12 kg·cm⁻² für 5 min aneinander gepresst. Danach wurden die gelösten Resiststrukturen quantitativ erfasst.

Beim „nassen Adhäsionstest“ wurden die Wafer mit Teststrukturen der Höhe 1 µm und einer Größe von 2–32 µm² in ein Wasserbad getaucht und 5 min mit Ultraschall behandelt. Die abgelösten Strukturen wurden im Mikroskop quantifiziert. Yanazawa verwendete zur Auswertung die Definition der Adhäsionsarbeit nach Fowkes. Er definierte den Trockenadhäsionsfaktor und den Nassadhäsionsfaktor zur Auswertung der jeweiligen Versuche. Die beiden Faktoren setzen sich folgendermaßen zusammen:

$$f_{dry} = \frac{W_{a(PB)}}{W_{a(PA)}} = \sqrt{\frac{\gamma_B^d}{\gamma_A^d}} \quad \text{Gleichung 5}$$

$W_{a(PB)}$ Adhäsionsarbeit; Platte B bzw. A

γ_B^d Disperser Anteil der Oberflächenenergie an Platte A bzw. B

Wenn der Faktor f_{dry} größer als eins ist, sollten die Resiststrukturen auf Grund der größeren Adhäsion an Platte B haften.

$$f_{\text{wet}} = \frac{\gamma_L \cdot (\cos \Theta_{L/P} + \cos \Theta_{L/S})}{\sqrt{\frac{\gamma_P^d}{\gamma_S^d}}} \quad \text{Gleichung 6}$$

γ_L Oberflächenenergie der Flüssigkeit

γ_P^d Disperser Anteil der Oberflächenenergie des Polymers bzw. des Substrates

$\Theta_{L/P}$ Kontaktwinkel am Polymer bzw. am Substrat

Nimmt f_{wet} einen Wert größer eins an, so sollte die Penetration der Flüssigkeit stärker sein als die dispers adhäsiven Wechselwirkungen zwischen Photoresist und Substrat.

Aus dem „trockenen Adhäsionstest“ ging hervor, dass HMDS die Adhäsion zwischen Substrat und Photoresist in Bezug auf die dispersen Wechselwirkungskräfte verringert. Die positiven Auswirkungen der HMDS-Vorbehandlung auf die Haftung des Photolacks lassen sich vielmehr durch ein vermindertes Eindringen der Flüssigmedien (Entwickler, Ätzlösung) zwischen Photolack und Siliziumwafer-Oberfläche erklären (Abbildung 3.9).

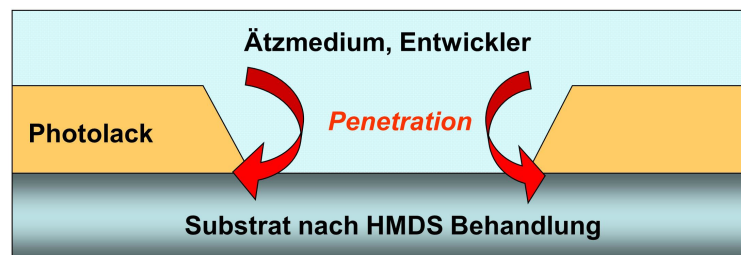


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Penetration durch hydrophile Medien an der Grenzfläche zwischen Photolack und HMDS.

Bauer et al. untersuchten den Einfluss der Oberflächenspannung von Photoresists, Haftvermittlern (HMDS, TMSDEA), Entwicklern (MF501, MFCD, E6, AZ351) und Substraten (Si, SiO₂, Si₃N₄) auf die Adhäsion zwischen den Materialien mittels Kontaktwinkelmessungen.^[21] Als Testflüssigkeiten kamen Wasser und Diiodomethan zum Einsatz. Als charakteristische Größe zur Beschreibung der Haftung wurde die Adhäsionsarbeit nach Dupré verwendet. Die Untersuchungen ergaben, dass die Adhäsionsarbeit in Flüssigmedien (Ätze, Wasser, Entwickler) größer als 5 mN·m⁻¹ sein sollte, um eine gute Photolackhaftung zu erhalten.

Durch die Bestimmung der Oberflächenenergie lässt sich prinzipiell eine Aussage über die Güte der Lackhaftung treffen. Trotz der bereits geleisteten Forschungsarbeit auf diesem Gebiet kommt es in bestimmten Fällen zu Haftungsfehlern, die mit der physikalischen Größe der Adhäsionsarbeit nicht erklärt werden können. Ein genaueres Verständnis der Funktion von HMDS als Penetrationsblocker ist daher unerlässlich.

Michielsen et al. bestimmten mittels der Korrelation von Kontaktwinkel- und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen (TOF-SIMS) die Flächenbedeckung der Wafer-Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen nach Vorbehandlung mit HMDS und TMSDEA.^[53,54] Die relative Oberflächenbedeckung wurde aus der Integration des Peaks von CH_3Si^+ , normalisiert auf Si^+ , berechnet. Es stellte sich heraus, dass zwischen der relativen Oberflächenbedeckung und dem Kontaktwinkel ein linearer Zusammenhang besteht. Tabelle 3.1 beschreibt das Photolackverhalten hinsichtlich des Silylierungsgrades der Oberfläche und dem Kontaktwinkel.

Tabelle 3.1: Verhältnis zwischen Kontaktwinkel, Oberflächenbedeckung und beobachtetem Photolackverhalten.

Contact angle [°]	Surface coverage	Microscope observations
36	0.28	lift off
50	0.32	lift off
56	a	lift off to small extent
65	0.46	no lift off
67	0.56	no lift off
81	a	no lift off
85	0.75	no lift off
94	0.98	no lift off, dewetting

a: not measured

Eine zu hohe Oberflächenbedeckung führt zu so genanntem Photolack „popping“. Beim „popping“ bilden sich unter der Photolackschicht Stickstoffblasen, die auf Grund zu hoher Schichtdicken nicht mehr diffusiv entweichen können.

Zur Untersuchung des Einflusses der Entwicklerlösungen auf die Ablösung des Photolacks wurden Wafer mit HMDS behandelt, bis sich ein Kontaktwinkel von ca. 60° einstellte. Danach wurden die vorbehandelten Wafer für 350 s in zwei verschiedenen Entwicklermedien getaucht: Der Entwickler Olin Hunt LSI 1:1 enthielt Metallionen, der

Entwickler Kalle AZ312 nicht. Es stellte sich heraus, dass bis zu einer Oberflächenbedeckung von 80% Trimethylsilylgruppen von der Wafer-Oberfläche gelöst werden, was die Ablösung des Photolacks bewirken kann. Der metallionenhaltige Entwickler verhielt sich aus bislang nicht abschließend geklärter Ursache gegenüber den Trimethylsilylgruppen aggressiver als der metallionenfrie Entwickler.

Neben der chemischen Stabilität ist auch die thermische Stabilität der TMS-Funktionalisierung angesichts der großen Vielfalt unterschiedlicher Produktionsverfahren und ihrer Prozessparameter wie Temperatur und Druck von großer Bedeutung.

Die thermische Stabilität einer Reihe von Trialkylsilyl-Oberflächenmodifikationen an Silicapulver wurde von Severin et al. untersucht.^[55] Der Gewichtsverlust durch die thermische Behandlung wurde thermogravimetrisch verfolgt und die gebildeten Gase massenspektrometrisch analysiert. Änderungen an der molekularen Struktur der Probenoberfläche sind anhand von Solid-State Kernspinresonanz (NMR) und Sekundärionenmassenspektrometrie detektiert worden. Die technologisch wichtige Trimethylsilylmodifikation löste sich bereits bei Temperaturen von 300 °C durch eine Reaktion mit Wasser in Form von Trimethylsilanol von der Probenoberfläche ab.

Hess et al. haben mit Hilfe von thermischer Desorptionsspektrometrie (TDS) die thermische Stabilität von Alkoxysilanmonolayern auf Si(100) Wafern studiert.^[56] Die TMS-funktionalisierte Wafer-Oberfläche wies eine dem funktionalisierten Silicapulver ähnliche thermische Stabilität bis 350 °C auf. Als Hauptdesorptionsprodukte wurden Methan, Trimethylsilanol, Wasser und Trimethylsilylradikale identifiziert.

In einer weiteren Arbeit, die sich mit der Charakterisierung von Siliziumoberflächen nach verschiedenen Vorbehandlungen beschäftigte, wurde die Adhäsionsarbeit durch AFM-Messungen bestimmt.^[57] Es wurden die Oberflächenenergien von einer mit HMDS und einer mit O₂-Plasma behandelten SiO₂-Oberfläche gemessen. Für die Messung der hydrophilen Oberflächen kam eine Messspitze aus Silizium zum Einsatz. Zur Messung der hydrophoben Oberflächen verwendete man eine Messspitze aus Gold. In Abbildung 3.10 sind die Wechselwirkungen zwischen den Messspitzen und den Oberflächen schematisch dargestellt.

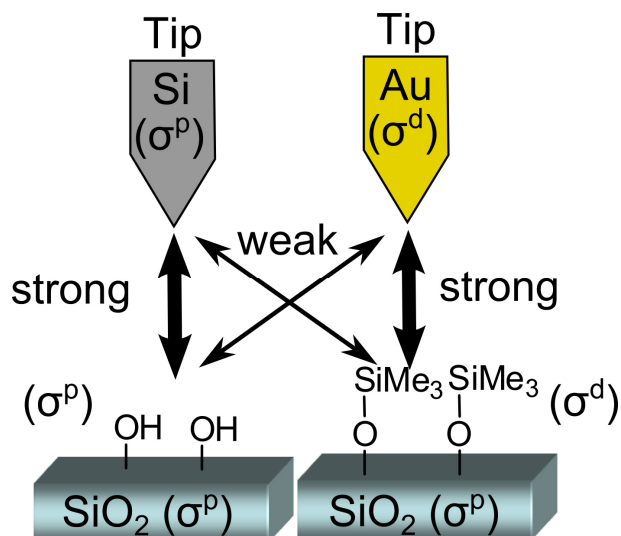


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen AFM-Messspitzen und Oberflächen (Wechselwirkungen hydrophob/hydrophil).

Die Messungen wurden im tapping mode durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Ermittlung der Oberflächenenergie über die elastische Energie der AFM-Messspitze möglich ist. Abbildung 3.11 zeigt den Zusammenhang zwischen der elastischen Energie des Cantilever und der Adhäsionsarbeit der Messspitze. Nach den Vorbehandlungen der Proben mit O₂-Plasma und HMDS ändert sich nur der polare Teil der Oberflächenenergie wesentlich. Dies erklärt den Anstieg der Adhäsionsarbeit der Si-Messspitze, da die Si-Messspitze eine größere Selektivität gegenüber polaren Wechselwirkungen besitzt.

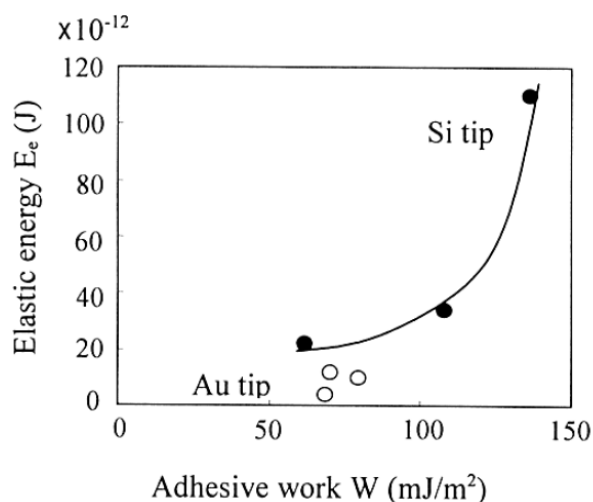


Abbildung 3.11: Zusammenhang zwischen elastischer Energie des Cantilever und der Adhäsionsarbeit der Messspitze.

In den letzten Jahren konzentrierten sich viele Forschungsarbeiten darauf, die Phänomene, welche zum Kollaps von Photoresiststrukturen führen, aufzuklären und die physikalischen Eigenschaften der Resiststrukturen mittels AFM zu beschreiben. Eine neue Messmethode, bei der durch AFM-Messungen Informationen über die Haftung eines ArF excimer laser Resists erhalten werden können, stellt die DPAT-Methode dar (direct peeling with atomic force microscope tip).^[58-60] Bei der DPAT-Methode wird in einer ersten Messung im non-contact mode die Topographie der Oberfläche aufgezeichnet. Danach wird mit der AFM Nadel direkt Kraft auf die Resiststrukturen aufgebracht (Abbildung 3.12).

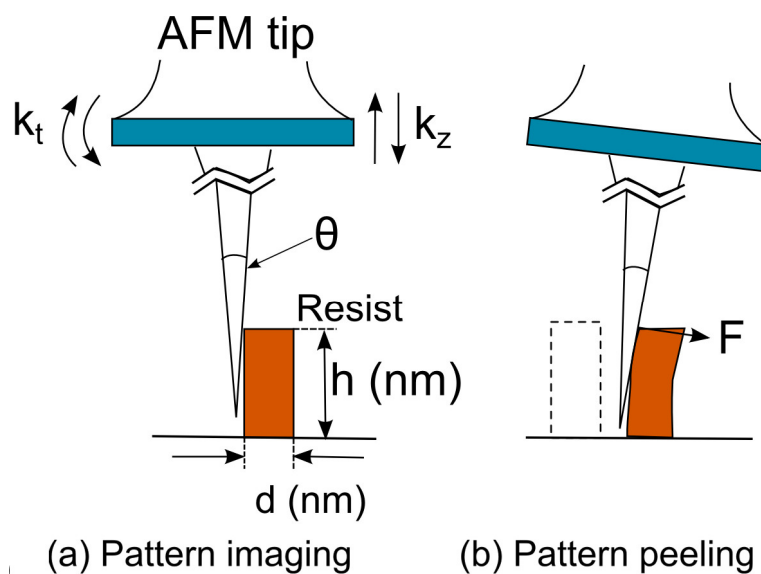


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der DPAT Methode.

Als AFM-Spitze kam eine Siliziumspitze (Siliziumeinkristall) zum Einsatz. Abbildung 3.13 zeigt AFM Bilder vor und nach den Peeling-Versuchen. Die aus den Versuchen ermittelten Kräfte, die zum Ablösen der Resiststrukturen notwendig waren, unterlagen starken Schwankungen.

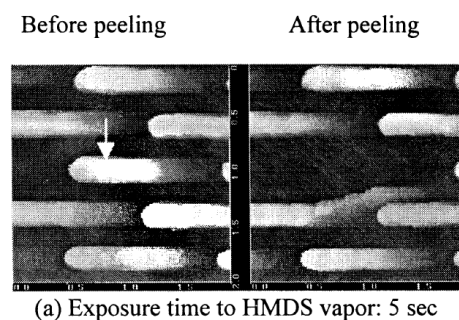


Abbildung 3.13: AFM Bilder der Resiststrukturen vor und nach dem Peeling.^[59]

In Abbildung 3.14 sind die aufgetragenen Kräfte gegen die Behandlungsdauer mit HMDS aufgetragen. Die Standardabweichungen zeigen die Messungenauigkeit der Werte, die eine Trendprognose entsprechend erschweren.

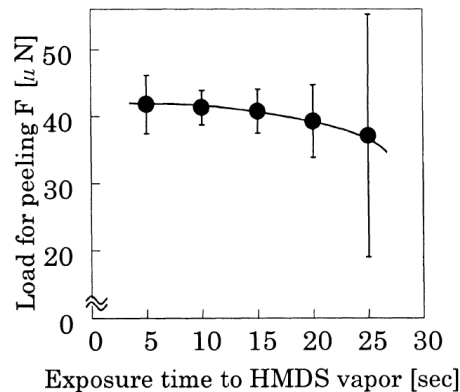


Abbildung 3.14: Zur Entfernung des Resists benötigte Kraft aufgetragen gegen die Behandlungsdauer mit HMDS.^[59]

Die von Kawai et al. entwickelte DPAT-Methode ist aus mehreren Gründen für eine genaue Bestimmung der Adhäsion der Resiststrukturen nur bedingt geeignet:^[61] Um die Genauigkeit dieser Methode zu erhöhen, müssten zusätzliche Faktoren berücksichtigt werden wie z.B.:

- Plastische Verformbarkeit des Resists
- Reibung, die bei Kontakt mit dem Resist entsteht
- Effektive Kontaktfläche zwischen Resist und Messspitze
- Möglichkeit einer Verunreinigung der Oberfläche, die die Wechselwirkung zwischen Messspitze und Resist beeinträchtigt.

Außerdem konnte bei den Messungen eine Beschädigung der Resiststrukturen durch die Positionierung der AFM-Spitze vor dem Experiment nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Lee et al. haben die Kraft, welche zum Kollabieren der Photoresiststruktur benötigt wird, mit Hilfe eines Lateralkraft-Raster-Mikroskops (LFM) gemessen. Die AFM-Spitze wurde im non-contact mode mit höchster Präzision zwischen den Resiststrukturen positioniert, um eine Beschädigung bereits vor der Messung ausschließen zu können. Die Messung der für die Ablösung der Photoresiststrukturen notwendigen Kraft, erfolgte im contact mode. Die Methode konnte bis zu

Strukturgrößen von 600 nm erfolgreich angewendet werden, größere Strukturen konnten auf Grund der Spitzenform und -größe nicht gemessen werden.

Die FTIR-ATR Spektroskopie gehört zu den Standardanalysenmethoden im Bereich der Oberflächenchemie. In zahlreichen Arbeiten wird FTIR zur Beobachtung von chemischen Vorgängen an der Oberfläche und an Grenzflächen eingesetzt.^[62-64]

Niwano et al. beobachteten mittels Infrarotspektroskopie das Oxidschichtwachstum an einer Wasserstoff-terminierten Si(100) Oberfläche unter Umgebungsbedingungen.^[65]

Die n-Type Si(100)-Wafer wurden mit 5% HF behandelt und anschließend nach dem RCA-Verfahren gereinigt. Die Proben wurden 672 Stunden unter Umgebungsbedingungen gelagert und anschließend vermessen. Abbildung 3.15 zeigt die Spektren der Si-H-Streckschwingungen der Wasserstoff-terminierten Si-Wafer-Oberfläche nach verschiedenen Expositionszeiten: Während der SiH-Peak im Laufe der Expositionsdauer immer kleiner wird, wachsen die Peaks der Oxidationsprodukte ($\text{SiH}_2(\text{SiO})$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$, $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$) im Laufe der Zeit an.

Die erhaltenen Ergebnisse haben im Zusammenhang mit den verwendeten kinetischen Modellen gezeigt, dass die Oxidschicht homogen über die gesamte Oberfläche wächst.

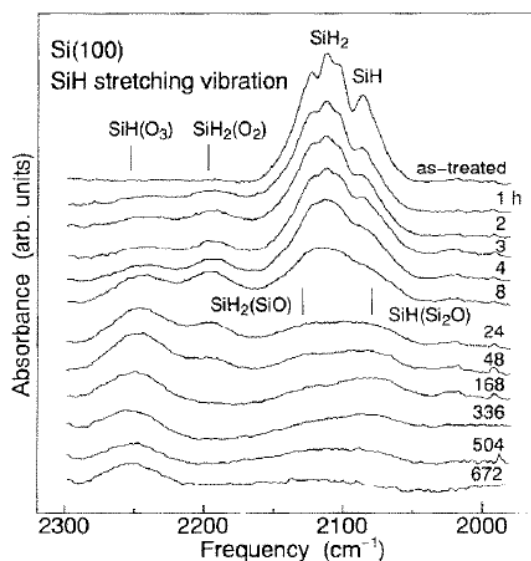


Abbildung 3.15: Spektren der Si-H-Streckschwingung der Wasserstoff-terminierten Wafer-Oberfläche nach verschiedenen Expositionszeiten.^[65]

Die Kombination von IR-Spektroskopie und Elementaranalyse ermöglicht es, Silanolgruppen an dispersen Silicaoberflächen zu quantifizieren. Die Konzentration der OH-Gruppen wurde durch die LiAlH_4 -Methode und durch Derivatisierung mit

3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat A-174 bzw. HMDS bestimmt. Die Reaktion wurde in der Gasphase und in Lösung durchgeführt. Die Reaktion mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat in der Gasphase wurde über 7 Tage durchgeführt. Die IR-spektroskopische Untersuchung in Kombination mit Elementaranalyse ergab eine Konzentration an OH-Gruppen von $0.26 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Der Vergleich mit der Konzentration der OH-Gruppen der unbehandelten Silicaprobe ($1.205 \text{ OH-Gruppen nm}^{-2}$) zeigte, dass sich ein Monolayer an der Oberfläche gebildet hatte. Eine weitere Versuchsreihe mit verschiedenen Konzentrationen an Derivatisierungsreagenz wurde in einer 0.3 Gew.-% wässrigen Acetonlösung durchgeführt. Tabelle 3.2 zeigt die eingesetzten Konzentrationen des Derivatisierungsreagenz A-174 sowie die errechnete Moleküldichte an der Oberfläche.^[66]

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Derivatisierung von Oberflächen in Lösung.^[66]

Sample No.	wt% A-174 related to disperse silica	Concentration of A-174 [mmole/g]	A-174 [Molecules/nm ²]
1	0	0	0
2	1.0	0.06	0.29
3	4.5	0.24	1.15
4	10.0	0.40	1.91

In weiterer Folge wurden die Proben mit HMDS behandelt, um die restlichen freien OH-Gruppen zu quantifizieren.

Aufgrund der prädestinierten Stellung des Siliziums als Substrat in der Halbleiterindustrie und der korrespondierenden Reaktion von Silylierungsmitteln (HMDS, DCDMS, usw.) mit Silanolgruppen an Oberflächen haben sich viele Arbeitsgruppen mit der Charakterisierung dieser Oberflächen beschäftigt.^[67,68] Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten der XPS machen diese Form der Spektroskopie zu einer weit verbreiteten Oberflächenanalysemethode. Ähnlich wie zuvor beschrieben, ist es mittels XPS möglich, Silanolgruppen an Siliziumoberflächen durch Derivatisierung zu quantifizieren.^[69] Maccarini et al.^[70] charakterisierten mit Hilfe von XPS-, Kontaktwinkel- und AFM-Analysen die Zeitabhängigkeit der Stabilität von hydrophoben Oberflächen in Wasser. In Abbildung 3.16 ist die zeitabhängige

Änderung des Kontaktwinkels von Wasserstoff-terminierten und HMDS behandelten Si(100) Wafer-Oberflächen bei Kontakt mit Wasser dargestellt.

Die Wasserstoff-terminierte Oberfläche ist nicht stabil in Wasser. Der Kontaktwinkel nimmt schon nach kurzer Zeit drastisch ab. Die HMDS-Oberfläche hingegen bleibt gegenüber Wasser während 100 min stabil, bevor der Kontaktwinkel leicht abnimmt. Die Abbildungen 3.17 und 3.18 zeigen die XPS-Spektren der Wafer-Oberflächen nach dem Kontakt mit Wasser. Aus Abbildung 3.17 lässt sich durch den Anstieg des O1s-Peaks die Oxidation durch den Wasserkontakt erkennen. Der O1s-Peak und der C1s-Peak im Spektrum des Wasserstoff-terminierten Si(100) Wafer lassen sich durch Verunreinigungen aus der HF Behandlung erklären.

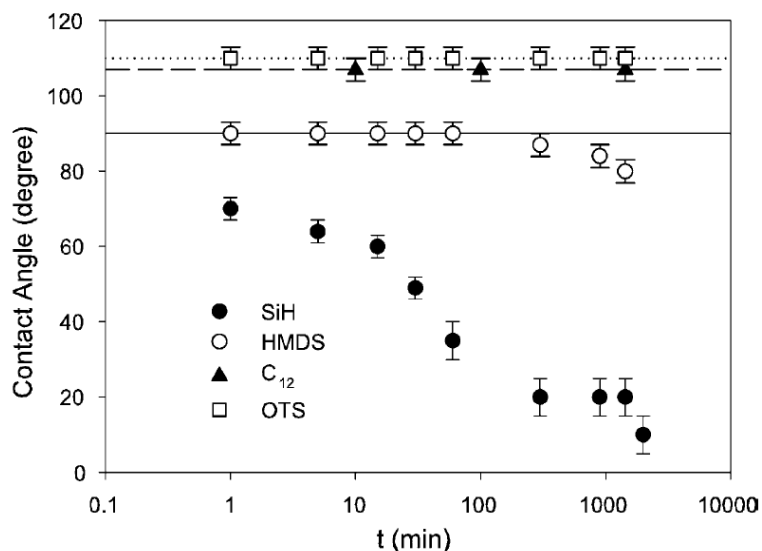


Abbildung 3.16: Kontaktwinkel von Si(100)-H (SiH), SiO₂-HMDS (HMDS), Octadecyltrichlorsilan terminiertem SiO₂ (OTS), SA-Monolayer von Dodecanthiol auf Gold (C₁₂), jeweils gemessen als Funktion der Kontaktzeit mit Wasser.^[70]

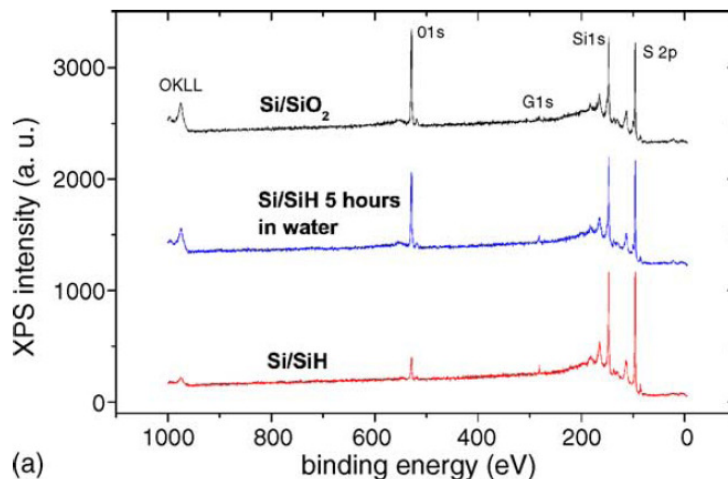


Abbildung 3.17: XPS-Spektren der Si(100)-H Oberfläche im Vergleich zum natürlichen Oxid.^[70]

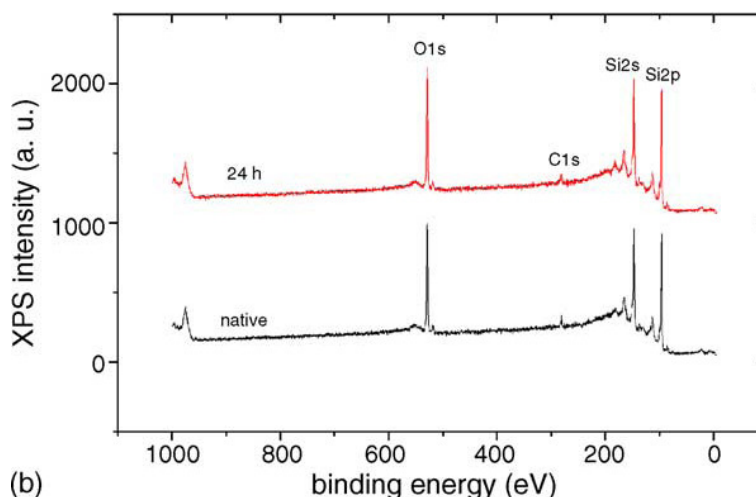


Abbildung 3.18: XPS-Spektrum der HMDS-Oberfläche im Vergleich zum natürlichen Oxid.^[70]

Aus den Spektren des mit HMDS behandelten Si(100) Wafer ist keine Veränderung der Oberfläche durch den Kontakt mit Wasser erkennbar (Abbildung 3.18). Die Versuche haben ergeben, dass nur Oberflächen, die mit langkettigen aliphatischen SAMs (OTS auf Silizium, DDT auf Gold) beschichtet sind, länger als 24 Stunden stabil blieben.

Aus dieser Studie ist ersichtlich, dass sich eine längere Lagerung der Si-Wafer bei atmosphärischen Bedingungen negativ auf die Oberfläche auswirkt. Um die Auswirkungen auf die Oberfläche durch Oxidation möglichst gering zu halten, sollte

eine längere Lagerung des Probenmaterials unter atmosphärischen Bedingungen vermieden werden. Die Messungen der Proben sollten so bald wie möglich und (wenn möglich) nach derselben Zeit gemessen werden, um die Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu gewährleisten.

Die Charakterisierung von Materialoberflächen mittels Zetapotentialmessungen wird, trotz der Vielzahl der in der Literatur bereits beschriebenen Methoden und Apparaturen, bisher nur selten zur Charakterisierung von Materialien aus der Halbleitertechnologie herangezogen.^[71-77]

Eine Studie des Adsorptionsverhaltens kationischer Tenside an belichteten und unbelichteten Photoresiststrukturen mit Hilfe von Zetapotentialmessungen zeigte, dass die Adsorption kationischer Tenside an Photoresiststrukturen die für den Strukturkollaps verantwortlichen Kapillarkräfte senkt.^[78,79]

In einer weiteren Arbeit untersuchten Grundke et al. mittels Zetapotentialmessungen und Null-Ellipsometrie die Adsorption von Photoresist-Polymer-Aggregaten auf „bottom anti reflective coatings“ (BARC).^[80] Die Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit der Konzentration des Tensids Ammoniumlaurylsulfat zeigte, dass die Adsorption des anionischen Tensids an der BARC Schicht zu einer Erhöhung der Oberflächenladung im Bereich pH = 5-7 führt. In weiterer Folge konnte durch die Zugabe des Tensids zur Entwicklerlösung in optimaler Konzentration die Adsorption von Polymeraggregaten nach der Entwicklung des Photoresists verhindert werden.

Bousse und Mostarshed bestimmten durch Zetapotentialmessungen den isoelektrischen Punkt (IEP) einer planaren Si₃N₄ Oberfläche vor und nach dem Ätzen mit 1%-iger HF Lösung.^[81] Aus den Untersuchungen ging hervor, dass die Oberfläche von Si₃N₄, bedingt durch die Bildung einer Oxidschicht, sehr stark der Oberfläche des SiO₂ ähnelt. Die Ätzung der Si₃N₄-Oberfläche mit 1%-iger HF führte zu einer Erhöhung des IEPs von pH = 3.1 auf pH = 3.9. Bousse und Mostarshed begründeten diesen Effekt mit der Freilegung von basischen Aminogruppen durch die Entfernung der Oxidschicht.

In einer weiteren Publikation bestimmten Bousse et al. nach derselben Methode die IEPs von Ta₂O₅- und SiO₂-Oberflächen bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen.^[82] Die IEPs von Ta₂O₅ lagen im Bereich von pH = 2.7-3.0, die von SiO₂ im Bereich von pH = 2.6-3.2.

3.4 Grundlagen der Adhäsion

Die Haftung des Photolacks auf der Substratoberfläche und deren Wechselwirkung lassen sich durch Adhäsion beschreiben.

Bei der Verwendung des Begriffs Adhäsion muss grundsätzlich zwischen den zwei Betrachtungsweisen der praktischen und fundamentalen Adhäsion unterschieden werden. Die praktische Adhäsion beschäftigt sich mit den Kräften, die notwendig sind, um eine adhäsive Bindung aufzubrechen. Die fundamentale Adhäsion hingegen beschreibt die Wechselwirkungen, Mechanismen und Kräfte, welche notwendig sind, um eine adhäsive Bindung auf molekularer Ebene auszubilden und aufrechtzuerhalten.

Die große Zahl an Phänomenen, die bei Adhäsion auftreten können, führte im Laufe der Zeit zu vielen verschiedenen Modellen, den so genannten „Adhäsionstheorien“. Je nach Verbundsystem können zur Interpretation der Adhäsion verschiedene Modelle herangezogen und kombiniert werden. Die wichtigsten Theorien sind:^[83]

- Adsorptionstheorie
- Mechanische Theorie
- Diffusionstheorie
- Elektrostatische Theorie
- Weak-Boundary-Layer Theorie

3.4.1 Adsorptionstheorie

Die Adsorptionstheorie ist das am häufigsten benutzte Modell der Adhäsionswissenschaften. Je nach Autor werden primäre Bindungen (kovalent, ionisch, metallisch) unter dem separaten Begriff der chemischen Adhäsion oder gemeinsam mit den Sekundärkräften (physikalische Adsorption) unter dem Titel der Adsorptionstheorie abgehandelt. Immer wenn zwei unterschiedliche Materialien auf molekularer Ebene in ausreichend nahen Kontakt gebracht werden, wirkt Adsorption chemischer oder physikalischer Natur (Abbildung 3.19).

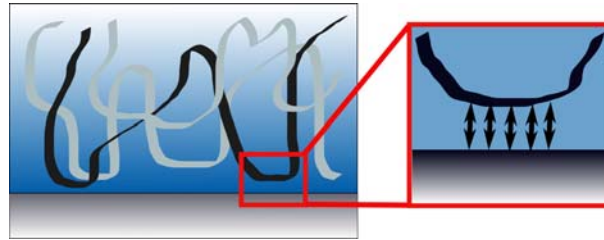


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Polymerketten mit einem Substrat über physikalische Adsorption.

Unabhängig von spezifischen Bindungsmechanismen wie kovalenter chemischer Bindung oder Wasserstoffbrückenbindung treten immer Londonsche Dispersionskräfte auf. In Tabelle 3.3 ist eine mögliche Einteilung der bei Adsorption wirkenden Sekundärkräfte aufgelistet.

Tabelle 3.3: Klassifizierung der Sekundärkräfte.

		Dipol- Wechselwirkung
van-der-Waals	London Dispersion	induziert/induziert
Polare Kräfte	Debye Wechselwirkung	permanent/induziert
	Keesom Wechselwirkung	permanent/permanent

Eine Einteilung der Bindungsstärke in Form der Bindungsenergien der jeweiligen Bindungsarten ist nachfolgend in Tabelle 3.4 angeführt.

Tabelle 3.4: Typische Bindungsenergien der verschiedenen Wechselwirkungsarten.^[84]

Bindungstyp	Bindungsenergie (kJ·mol ⁻¹)
Kovalente Bindung	
C – C	368
C – O	377
Si – O	368
C – N	291
Wasserstoffbrückenbindung	
-OH...O=C (Essigsäure)	30±2
-OH...OH (Methanol)	32±6
-OH...N (Phenol-trimethylamin)	35±2
van-der-Waals Wechselwirkung	
Dipol-Dipol	≥ 2
Dipol-induzierter Dipol	0.05
Dispersion	≥ 2

Die niedrigen Werte für van-der-Waals Kräfte sind auf die Abnahme der Kräfte mit der sechsten Potenz des Abstands zurückzuführen.

Die Oberflächenenergien und die Benetzungseigenschaften der verbundenen Materialien sind die wichtigsten Kenngrößen für diese Theorie. Die Begriffe Oberflächenenergie und Benetzung sind in Kapitel 3.7.1 beschrieben.

3.4.2 Mechanische Theorie

Die Theorie der mechanischen Adhäsion ist eine der ältesten Modellvorstellungen von Verbindungen zweier Materialien und kann als das Resultat der Verankerung eines Stoffes in Unregelmäßigkeiten an der rauen Oberfläche eines anderen Stoffes verstanden werden (Abbildung 3.20). Beschrieben wurde diese Theorie erstmalig von McBain und Hopkins im Jahr 1925 am Beispiel der Adhäsion auf porösen Substraten wie Holz, unglasiertem Porzellan und Holzkohle.^[85]

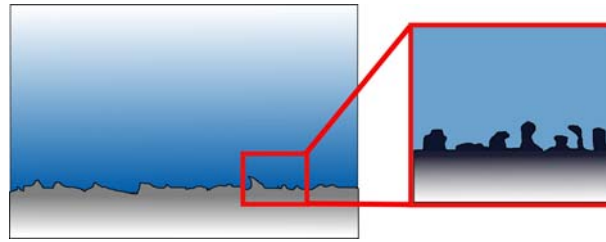


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der mechanischen Verankerung zwischen zwei Materialien an der Grenzfläche.

Die größte Bedeutung hat die mechanische Adhäsion beim Verbund faseriger Materialien im makroskopischen Bereich oder beim Verbund von Polymeren und Metallen. Auf atomarer Ebene hat sie in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, obwohl die Größenordnung der Wechselwirkungen um einige Dimensionen geringer ist.

3.4.3 Elektrostatische Theorie

Die Entwicklung der elektrostatischen Theorie der Adhäsion geht auf Derjaguin zurück.^[86] Die Theorie basiert auf der Existenz freier Ladungen in jeder Art von Festkörper und der damit einhergehenden Ausbildung einer elektrochemischen Potentialdifferenz an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien (Abbildung 3.21).

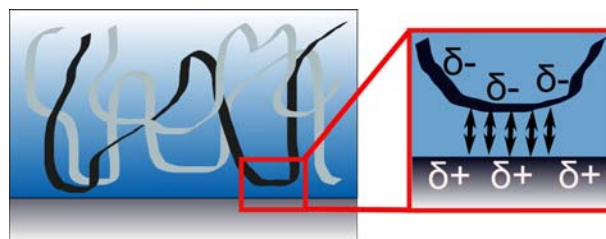


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkung von Polymerketten an einer Substratoberfläche.

Die Verbindung durch den Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht kann vereinfacht als Kondensator angesehen werden. Es steht außer Zweifel, dass diese

elektrische Doppelschicht zur adhäsiven Bindung beiträgt; lediglich die Größe des Beitrags ist eher gering und nicht für alle Fälle eindeutig geklärt.

3.4.4 Diffusionstheorie

Das Modell zur Beschreibung des spezifischen Falls der Adhäsion von Polymeren auf Polymeroberflächen wurde von Voyutskii entwickelt.^[87] Die Theorie besagt, dass die Haftung auf der Interdiffusion von Makromolekülen oder Polymerkettensegmenten an der Grenzfläche basiert (Abbildung 3.22).

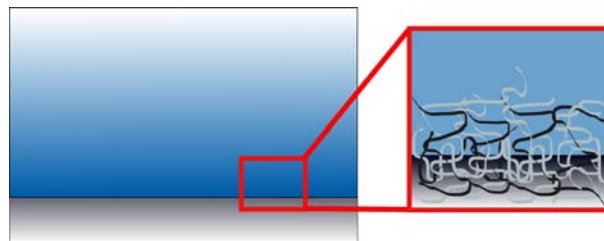


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung der Interdiffusion von Polymermolekülen an der Grenzfläche Polymer-Polymer.

Die Materialeigenschaften der ausgebildeten „Grenzphase“ werden durch eine Kombination der Eigenschaften beider Materialien bestimmt. Die Anwendung dieses Modells setzt eine ähnliche Löslichkeit der an der Verbindung beteiligten Polymere sowie ausreichende Beweglichkeit der Kettensegmente voraus. Darüber hinaus dürfen die Polymere nicht vernetzt sein. Die Theorie ist dementsprechend auf ineinander lösliche Polymere fokussiert und für die Beschreibung der Adhäsion zwischen glatten und steifen Materialien nur bedingt geeignet.

3.4.5 Weak-Boundary-Layer Theorie

Das Modell des Weak-Boundary-Layers (WBL) beschreibt, anders als die bisher genannten klassischen Theorien, weniger einen Mechanismus der Adhäsion, sondern die Gegebenheiten, die zum Adhäsionsversagen führen. Die Theorie basiert auf der

Vorstellung, dass es in der Nähe der Grenzfläche eines Verbunds von Materialien zur Ausbildung einer schwachen kohäsiven Schicht kommt, an der die Haftung versagt. Die ersten Arbeiten zu diesem Thema wurden von Bikerman in den 1950er und 1960er Jahren verfasst.^[88] Ursachen, die zum Versagen der Haftung durch Bildung eines WBLs führen können, sind: Verunreinigungen, Abscheidung von Material niedrigerer molekularer Masse, Abscheidung von Additiven, Bildung von Reaktionsprodukten und Degradation.

3.5 Photolacke

Die Aufgabe von Photolacken besteht in der selektiven Maskierung des Substrats zum Schutz gegenüber dem Ätzmedium während des Vorgangs der Strukturübertragung. Im Allgemeinen bestehen Photolacke aus drei Hauptkomponenten:

- Polymer (Harz), das die mechanischen und thermischen Eigenschaften bestimmt.
- Photoreaktive Komponente (PAC), welche die Photosensitivität vorgibt.
- Lösungsmittel, welches die Viskosität bestimmt.^[13]

Kodak entwickelte in den 1950er Jahren den ersten Negativlack für den industriellen Einsatz basierend auf der photochemischen Dimerisierung von *trans*-Zimtsäure. Oscar Süss entdeckte im Jahr 1949 das Phänomen, dass die Löslichkeit von Novolak in wässriger Alkalilösung stark durch die Derivatisierung mit Diazonaphtoquinon (DNQ) beeinflusst wird. Diese Entdeckung führte zur Entwicklung des ersten DNQ-Novolak Positivlacks.^[89] Für einen Einsatz bei der damals aktuellen Technologie der Kontaktlithographie war die Haftung des DNQ-Novolak-System am Substrat allerdings zu schwach. Negativlackssysteme wurden in der Produktion von ICs erst mit der Erfindung der Projektionslithographien in den 70er Jahren und den steigenden Anforderungen an die Auflösung durch DNQ-Novolak Positivlacke abgelöst. Negativlacke werden gegenwärtig hauptsächlich in der Leiterplattenindustrie eingesetzt.^[90]

Das Material moderner Photolacksysteme zur Herstellung von Mikrochips muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen, wie zum Beispiel: hohe Auflösung, hohe Empfindlichkeit, gute Löslichkeit im Entwickler, gute Haftung auf verschiedenen Substraten, gleichmäßige Filmbildung, hohe Lichtabsorption, gute Lagerstabilität, hohe Temperaturstabilität, hohe Ätzstabilität, breite Einsetzbarkeit, geringe Gesundheits- und Umweltschädlichkeit und geringe Kosten.^[91]

3.5.1 DNQ-Novolak

DNQ-Novolak Photolacke bestehen aus Novolak (Phenol-Formaldehyd Harz), DNQ Derivaten, Lösungsmittel und Additiven zur gezielten Veränderung unterschiedlicher Eigenschaften. Das Harz ist wegen der phenolischen OH-Gruppen in alkalischer Lösung löslich. DNQ hingegen ist in alkalischer Lösung unlöslich und wird erst nach UV-Belichtung mit der i-Linien Wellenlänge und einem photochemischen Abbau löslich. Dieser als Wolff-Umlagerung bekannte Abbau ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Das Endprodukt dieser Umlagerung, 1H-Inden-1-carbonsäure, ist für die Verbesserung der Löslichkeit des Harzes verantwortlich.

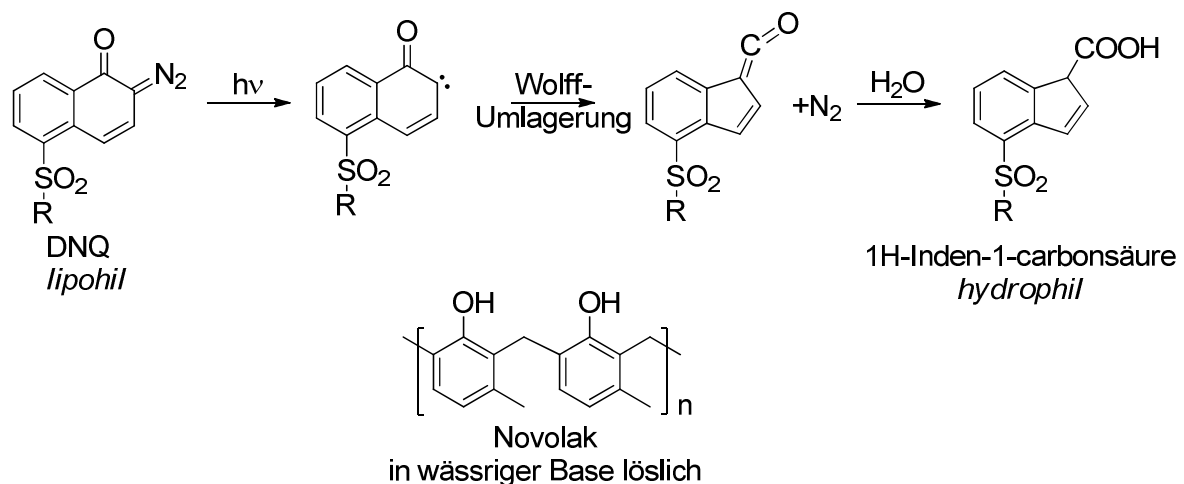


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung des Positivlacksystems DNQ-Novolak.^[13]

Die Funktion dieses Systems beruht auf der löslichkeitsinhibierenden Wirkung des DNQ auf Novolak in alkalischen Entwicklern. Belichtete Bereiche lösen sich im alkalischen Entwickler und ein positives Bild der Maske wird erzeugt. In der Literatur

sind viele Theorien und Modelle zur Aufklärung der Löslichkeitsinhibierung beschrieben, eine einheitlich anerkannte Lösung wurde noch nicht gefunden.^[92,93] Die Leistungsfähigkeit des DNQ-Novolak Photolacks wird durch folgende Eigenschaften beeinflusst:^[94]

- Das mittlere Molekulargewicht der Novolak-Ketten.
- Die isomere Struktur der Novolak bildenden Kresole (ortho, meta, para).
- Die Position der Verbindung zwischen den Kresoleinheiten.
- Die Molmassenverteilung.
- Die Menge an DNQ.

3.5.2 Chemisch verstärkte Photolacke

Durch die fortwährende Verkleinerung gefertigter Strukturbreiten in der Halbleitertechnologie müssen immer kürzere Wellenlängen zur Realisierung geforderter Auflösungen verwendet werden. Ende der 1970er Jahre bewegte man sich vom nahen UV Bereich (~400 nm) weg und über den mittleren UV Bereich (313 nm), hin zum tiefen UV Bereich (254 nm). Den Schritt vom nahen zum mittleren UV Bereich konnte man photolacktechnisch noch relativ einfach durch Modifikation des Novolak-DNQ Systems erreichen.^[95] Die niedrige Intensität der Lichtquellen im tief-UV Bereich erforderte jedoch ein neues System und führte zur Entwicklung chemisch verstärkter Photolacke (chemical amplified resists).^[96]

Ihre Funktion basiert auf einem zweistufigen Prozess: Ein Photosäuregenerator (photoacid generator PAG) zerfällt unter Einfluss eines einzelnen Photons und setzt eine Kette von katalytischen Reaktionen in Gang. Im zweiten Schritt, dem Post-Exposure Bake, diffundieren die gebildeten Reaktionsprodukte im Lack und reagieren weiter. Damit ändern sich die Lösungseigenschaften zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen des Photolacks. Belichtete Bereiche werden löslich (Postivlack) bzw. unlöslich (Negativphotolack). In Abbildung 3.24 ist ein Beispiel eines PAGs in Form des Diaryliodoniumsalzes schematisch dargestellt. Bei der photochemischen Reaktion des Diaryliodoniumsalzes werden folgende Hauptprodukte gebildet: Iodobenzen, Iodobiphenyl, Acetanilid, Benzol und Säure.

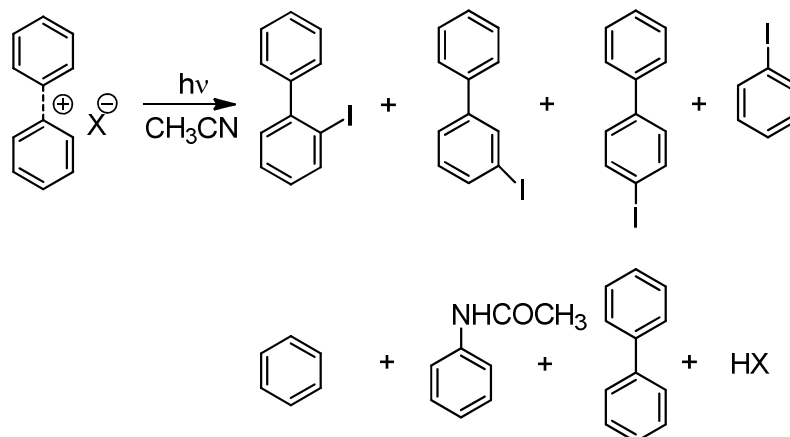


Abbildung 3.24: Photochemische Bildung einer Säure am Beispiel des Diaryliodoniumsalses.

Die Leistungsfähigkeit chemisch verstärkter Photolacke ist abhängig von der Diffusion der gebildeten Säure im Photolack. Zu starke Diffusion führt zu einem Verlust der Auflösung, vor allem in unbelichteten Bereichen. Eine gezielte Beeinflussung der Säurediffusion im Photolack kann zur Verbesserung der Auflösung und Linienbreiten führen. Aus diesem Grund muss die sequentielle Abfolge der Belichtung und des Post-Exposure Bakes für optimale Ergebnisse ohne Zeitverzögerung durchgeführt werden.^[97]

Das Prinzip der chemischen Verstärkung kann auch bei Negativlacken zur Anwendung kommen. Das Molekulargewicht eines geeignet funktionalisierten Polymers kann durch eine photokatalytische Vernetzung gezielt erhöht und damit die Löslichkeit im Entwickler verringert werden. Das Resultat ist ein chemisch verstärkter Negativlack. Einer der ersten und immer noch wichtigsten Photolacke dieser Art ist der SU-8, welcher durch die kationische Polymerisation von Epoxidgruppen vernetzt wird (Abbildung 3.25). Als Photosäuregeneratoren werden Oniumsalses eingesetzt. Dieser Photolack kommt heute hauptsächlich bei der Herstellung von MEMS und in der Leiterplattenindustrie zur Anwendung. Die Entwicklung dieser Art von Lacken erfolgt in Lösungsmitteln, welche den Lack durch Diffusion quellen und dadurch das Auflösungsvermögen dieses Systems beschränken.^[98]

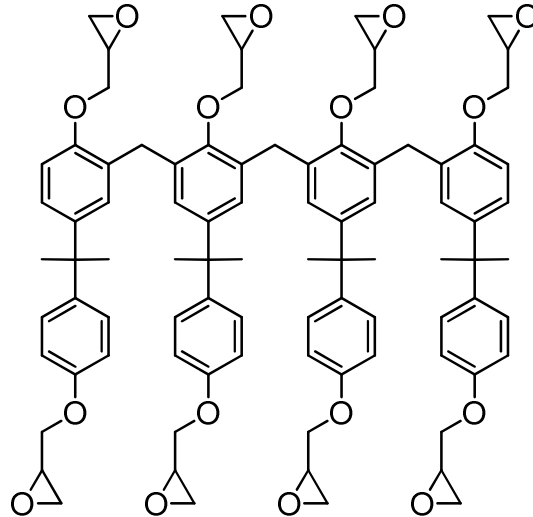


Abbildung 3.25: Struktur eines Epoxidharzes basierend auf Bisphenol A zur photochemischen Vernetzung mittels ringöffnender Polymerisation (SU-8).

3.6 Photolithographie

Die Photolithographie ist die fundamentale Technik, welche zum dreidimensionalen Aufbau von komplexen ICs bei der Herstellung von Mikrochips bis zu 40-mal zum Einsatz kommt. Die Strukturierung erfolgt zuerst temporär durch eine dünne lichtempfindliche, photoreaktive Schicht (Photolack, Photoresist), welche mittels Rotationsbeschichtung (Spincoating) auf das Substrat aufgebracht wird. Die Belichtung durch eine Maske mit gewünschter Struktur und die anschließende Entwicklung lässt eine exakte Abbildung der Maskenstruktur auf dem Substrat entstehen. Unter Anwendung eines Ätzprozesses wird die Struktur auf das Substrat übertragen, wobei der Photolack als Schutzschicht dient. Nach erfolgreichem Ätzprozess wird der Photolack von der Substratoberfläche entfernt.^[99]

Photolacke können in zwei Gruppen unterteilt werden:

- Positivlacke: Belichtete Bereiche werden für den Entwickler löslich, unbelichtete Bereiche verbleiben an der Substratoberfläche.
- Negativlacke: Belichtete Bereiche werden unlöslich und bilden das Abbild der Maske.

Um mit beiden Lacksystemen dieselbe Struktur erzeugen zu können, müssen inverse Masken verwendet werden.

Die komplexe dreidimensionale Strukturierung durch das Verfahren der Photolithographie kann grundsätzlich in neun Einzelprozesse unterteilt werden:

1. Substratvorbehandlung
2. Beschichtung
3. Prebake
4. Belichtung
5. Post-Exposure Bake
6. Entwicklung
7. Postbake
8. Ätzen
9. Lackentfernung

3.6.1 Substratvorbehandlung

Die Substratvorbehandlung ist von essentieller Bedeutung für einen fehlerlosen Prozessablauf bei der Herstellung von ICs durch Photostrukturierung. Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, sind Negativlacke auf Grund der photochemischen Vernetzung durch die Belichtung im Allgemeinen weniger fehleranfällig als Positivlacke. Die häufigste Fehlerursache stellt die ungleichmäßige Benetzung der Oberfläche durch den Photolack dar (dewetting) und wird durch unterschiedliche Oberflächenspannungen der Materialien verursacht.

Die standardmäßige Vorgehensweise zur Verbesserung der Haftung ist das Reinigen der Oberflächen, Erhitzen im Vakuum (dehydration bake) oder Trocknen unter Stickstoffatmosphäre sowie die anschließende Behandlung mit einem Haftvermittler (HMDS).^[39,40,99]

3.6.2 Beschichtung

Die Aufbringung des Photolacks in einer dünnen, einheitlichen Schicht mit gut kontrollierbarer Schichtdicke erfolgt durch das technologisch relativ einfache Verfahren des Spincoatings. Der Photolack wird dabei im Überschuss auf das

Substrat aufgegeben und durch Rotation gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Die Variation der Rotationsgeschwindigkeit ermöglicht eine präzise Einstellung der resultierenden Schichtdicken im Bereich von 0.5-5 µm ohne die Formulierung des Photoresists (Viskosität) verändern zu müssen.^[39,40,99]

3.6.3 Prebake

Beim prebake oder softbake wird der aufgebraute Photolackfilm getrocknet. Die Verdampfung des Lösungsmittels kann auf einer Heizplatte (hot plate) oder in einem Ofen durchgeführt werden. In Abhängigkeit der Eigenschaften des verwendeten Photolacks wird dieser Prozess im Temperaturbereich von 80-170 °C für wenige Sekunden bis zu 30 min durchgeführt.^[39,40,99]

3.6.4 Belichtung

Das Grundprinzip der Belichtung des Photolacks ist die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Form von UV-Licht und eine damit einhergehende Änderung des Materials auf molekularer Ebene. Die chemische Veränderung des Photolacks beeinflusst seine Löslichkeit in der Entwicklerlösung. Die Belichtungsmethoden haben sich von der Kontaktlithographie am Beginn der 1960er Jahre, über die Proximity-Lithographie Mitte der 1970er Jahre zur heute aktuellen Projektionslithographie entwickelt. Die kleinste Struktur, welche noch mit annehmbarer Qualität und Prozesskontrolle produziert werden kann, hängt von den Absorptionscharakteristika des Photolacks und der bildgebenden Optik ab.

$$\text{Auflösung} \approx \frac{\lambda}{NA} \qquad \text{Gleichung 7}$$

Das Auflösungsvermögen der projizierenden Optik wird entsprechend dem Rayleigh-Kriterium, durch die Wellenlänge λ des Lichts und die numerische Apertur NA der Linse bestimmt (Gleichung 7).^[14]

3.6.5 Post-Exposure Bake

Für konventionelle Photolacke wird der post-exposure bake zur Entfernung stehender Wellen aus den Lackstrukturen auf Grund von Diffusionsprozessen angewendet. Bei chemisch verstärkten Photolacken (chemically amplified resists) ist dieser Prozess von essentieller Bedeutung, da ihre Funktion auf einer temperaturinduzierten katalytischen Reaktion basiert. Die Belichtung des Photolacks setzt eine kleine Menge einer starken Säure frei, dem erst durch den post-exposure bake die zur Reaktion benötigte Energie zugeführt wird, um das Lösungsverhalten des Photolacks zu verändern. Eine Anwendung dieses Konzepts auf Negativlacke verursacht im Gegenzug dazu eine Vernetzungsreaktion. Der post-exposure wird wahlweise auf einer Heizplatte oder in einem Ofen durchgeführt.^[14]

3.6.6 Entwicklung

Die Entwicklerlösung legt die temporär gebildete Struktur des Photolacks an der Substratoberfläche frei. Dabei kommen für Positivresists hauptsächlich wässrig basische Entwicklersysteme wie Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) zum Einsatz. In der Vergangenheit wurden dafür überwiegend Batch-Entwicklungsprozesse eingesetzt. In Becken wurden Boote mit bis zu 20 Wafern entwickelt. Mit der Entwicklung hin zur in-line Prozessierung haben Einzel-Wafer-Verfahren wie die Puddle-Entwicklung und die Sprühentwicklung das Batchverfahren weitestgehend ersetzt. Bei der Puddle-Entwicklung wird ein geringes Volumen des Entwicklers auf den rotierenden Wafer dosiert, die Entwicklung erfolgt im ruhenden Zustand. Im Gegensatz dazu wird der Wafer bei der Sprühentwicklung mit Entwickler besprüht und rotiert während des gesamten Entwicklungsvorgangs. Einzel-Wafer-Verfahren haben den Vorteil, dass immer frischer Entwickler zum Einsatz kommt und die Prozessbedingungen dadurch besser kontrollierbar sind.^[14]

3.6.7 Postbake

Der Postbake wird zur Härtung der Photolackstruktur eingesetzt, um das Material für die drastischen Bedingungen der Nachfolgeprozesse wie Implantation und Ätzung zu stabilisieren. Darüber hinaus werden die restlichen flüchtigen Komponenten der Entwicklerlösung entfernt und die Haftung des Photolacks auf dem Substrat verbessert. Der Postbake Prozess wird bei Temperaturen von 120-150 °C durchgeführt.

Eine weitere Methode zur Härtung von Negativresists ist die Belichtung mit hochintensivem tief-UV Licht ($\lambda < 300$ nm). Die Belichtung mit tief-UV Licht führt, wie die thermische Behandlung, zur Vernetzung des Harzes im Photolack. Häufig kommt auch eine Kombination beider Techniken zum Einsatz.^[14]

3.6.8 Ätzen

Nachdem die Struktur in Form des Photolacks aufgebracht wurde, muss diese auf das Substrat übertragen werden. Dazu gibt es drei grundlegende Ansätze: Substraktive Übertragung (Ätzung), additive Übertragung (selektive Abscheidung) und Dotierung (Ionenimplantation).

Die Ätzung ist die am häufigsten angewendete Methode zur Strukturübertragung. Das Substrat wird entweder nasschemisch oder trocken mittels Plasma geätzt, während der Photolack die beschichteten Stellen am Substrat vor den korrosiven Ätzmedien schützt. Additive Verfahren zur Strukturübertragung werden vornehmlich dann eingesetzt, wenn kein passendes Ätzverfahren zur Verfügung steht. Ein Beispiel dafür ist das Aufbringen von Leiterbahnen aus Kupfer. Die Leiterbahnen werden durch Elektroplattieren aufgebracht und erscheinen als negative Struktur des Photolacks. Die dritte Methode, das negative Bild der Photolackstruktur auf das Substrat zu übertragen, kann in Form von Dotierung durch Implantation von Ionen erfolgen. In den ungeschützten Bereichen kann die Leitfähigkeit des Substrats somit gezielt manipuliert werden. Für diese Art der Anwendung ist zusätzlich die Ionenabsorption des Photolacks von großer Bedeutung.^[14]

3.6.9 Lackentfernung

Den Abschluss des photolithographischen Prozesses bildet die Entfernung des Photolacks (resist stripping). Je nach Art des verwendeten Photolacks stehen hierfür nasschemische (organische- und anorganische Lösungsmittel) und trockene (Plasma-) Methoden zur Verfügung (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Methoden zur Photolackentfernung.^[13]

Technik	Mechanismus
O ₂ -Plasma	Oxidation im Vakuum
Ozon Entladung	Oxidation unter atmosphärischen Bedingungen
O ₃ /H ₂ O	Aufbrechen von Bindung
H ₂ SO ₄	Oxidation in Lösung
Organische Amine	Oxidation und Lösung
H ₂ O ₂	Oxidation in Lösung

Die einfachste Methode stellt die Lösung des Photolackes mittels Aceton dar. Die Entfernung gehärteter, gut vernetzter Positivlacke erfordert jedoch drastischere Bedingungen. Mit nasschemischen Methoden kann, trotz passender Auswahl der Lösung, der Photolack nicht rückstandslos entfernt werden. Aus diesem Grund erfolgt die Lackentfernung in der Halbleitertechnik unter Anwendung einer Kombination aus nasschemischen und trockenen Methoden in einem zweistufigen Prozess.^[14]

3.7 Analysenmethoden

Die Produktion von Mikrochips und MEMS mit hoher Qualität erfordert stabile Oberflächenzustände und eine hohe Reproduzierbarkeit angewendeter Fertigungsprozesse. An dieser Stelle wird eine Methodenauswahl, die auf die Lösung industrieller Adhäsionsprobleme ausgerichtet ist, vorgestellt und ihre physikalisch chemischen Hintergründe beschrieben.

3.7.1 Kontaktwinkel und Oberflächenenergie

Die Benetzungseigenschaften von Oberflächen sind für eine Vielzahl technischer Anwendungen von besonderem Interesse. Das physikalische Phänomen der Benetzung kommt durch Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen einer Flüssigkeit und einer Festkörperoberfläche auf molekularer Ebene zustande. Am Dreiphasenpunkt fest/flüssig/gasförmig bildet sich ein Kontaktwinkel aus, der es ermöglicht, die Benetzung eines Festkörpers durch eine bestimmte Flüssigkeit experimentell zu erfassen. Am Vorgang der Ausbildung des Kontaktwinkels in diesem Dreiphasensystem sind die Grenzflächenspannungen σ_{sv} (fest-gasförmig), σ_{sl} (fest-flüssig) und σ_{lv} (flüssig-gasförmig) beteiligt (Abbildung 3.26). Mathematisch steht der Kontaktwinkel Θ mit den Grenzflächenspannungen über die Young-Gleichung in Beziehung:^[100]

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos \Theta_Y \quad \text{Gleichung 8}$$

Die Gültigkeit der Young-Gleichung ist das Vorliegen einer idealen, inerten, glatten, homogenen, nicht verformbaren Festkörperoberfläche. Wenzel,^[101] Cassie und Baxter^[102,103] erstellten modifizierte Modelle der Young-Gleichung zur Berücksichtigung von Rauigkeit und Heterogenität von Oberflächen.

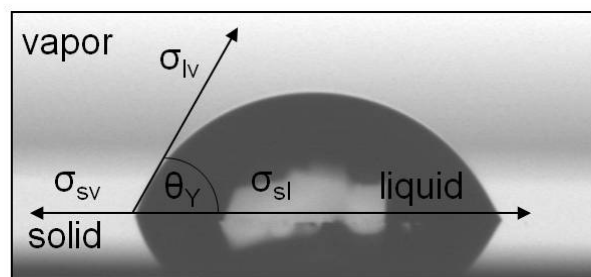


Abbildung 3.26: Young-Gleichung, skizziert an einem Wassertropfen auf einer Festkörperoberfläche.

Aus Gleichung 8 ist ersichtlich, dass die Oberflächenspannung zugänglich ist, wenn die Grenzflächenspannung messbar wäre. Wegen der messtechnischen Unzugänglichkeit der Grenzflächenspannung wurde ein neuer Parameter, die Benetzungsspannung σ^b , definiert:

$$\sigma^b = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} \cdot \cos \Theta$$

Gleichung 9

Mit der Einführung des Parameters der Benetzungsspannung kann die Differenz der Grenzflächenspannung durch Messung des Kontaktwinkels nun quantitativ bestimmt werden. Anhand von Gleichung 9 kann man erkennen, dass die Benetzungsspannung numerisch sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. Somit gilt für die Benetzung eines Festkörpers:

- *Vollständig benetzt*: $\Theta = 0^\circ$.
- *Benetzt*: $\Theta < 90^\circ$; Die Benetzungsspannung ist positiv. Der Festkörper wird durch die Flüssigkeit benetzt.
- *Teilweise benetzt*: $\Theta > 90^\circ$; Die Benetzungsspannung ist negativ. Der Festkörper wird nicht oder nur teilweise benetzt.
- *Absolut unbenetzt*: $\Theta = 180^\circ$.

Zur Auswertung der Oberflächenenergie kann auf zahlreiche Theorien zurückgegriffen werden. Die Berechnungsmethoden unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Natur der zu bestimmenden Oberfläche, man unterscheidet:

- Modell nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelbe zur Bestimmung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie in einem Schritt. Geeignet für Systeme mit Oberflächenenergien $> 35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.^[150-152,104]
- Modell nach Fowkes zur sequentiellen Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Oberflächenenergie von unpolaren Systemen.
- Modell nach Wu zur Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Oberflächenspannung niederenergetischer Systeme mit Oberflächenenergien $< 35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.^[105,104]
- Modell nach Schultz zur Bestimmung der Oberflächenenergie hochenergetischer Festkörperoberflächen.^[106,107]
- Modell nach van Oss zur Unterscheidung zwischen Lifschitz-van-der-Waals und Säure-Base-Wechselwirkungen.^[108,104]

Die in dieser Arbeit angewendete Theorie nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble besagt, dass sich die Oberflächenenergie gemäß ihrer zugrundeliegenden molekularen

Wechselwirkungen aufspalten lässt. Die Oberflächenenergie setzt sich demnach additiv aus einem dispersen Anteil σ^{disp} und einem polaren Anteil σ^{pol} zusammen (Gleichung 10).

$$\sigma = \sigma^{disp} + \sigma^{pol} \quad \text{Gleichung 10}$$

Im polaren Anteil werden die Beiträge durch polare Wechselwirkungen wie permanente Dipol-Dipol Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengefasst. Der Anteil der dispersen Wechselwirkungen wird durch die London-Kräfte (induzierte Dipol Wechselwirkungen auf Grund von zeitlichen Fluktuationen in der Ladungsverteilung) beschrieben.

Die Grenzflächenspannung σ_{sl} lässt sich aus dem Anteil des Festkörpers und der Flüssigkeit durch Bildung des geometrischen Mittels wie folgt berechnen.

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \cdot \sqrt{\sigma_s^{disp} \cdot \sigma_l^{disp}} - \sqrt{\sigma_s^{pol} \cdot \sigma_l^{pol}} \quad \text{Gleichung 11}$$

Durch Umformen von Gleichung 8 und Einsetzen in Gleichung 11 erhält man:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \Theta) \cdot \sigma_l}{2 \cdot \sqrt{\sigma_l^{disp}}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^{pol}}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l^{pol}}{\sigma_l^{disp}}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^{disp}}}_b \quad \text{Gleichung 12}$$

Gleichung 12 kann durch Messung der Kontaktwinkel Θ mit bekanntem polarem und dispersem Anteil in Form einer Geraden aufgetragen werden. Die Werte für den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenenergie des gemessenen Festkörpers sind in der Steigung m und dem y-Achsenabschnitt b enthalten.

3.7.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das erste Rasterkraftmikroskop (AFM – Atomic-Force-Microscopy) wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber entwickelt.^[109] Das AFM misst Wechselwirkungen auf atomarer Ebene mit einer feinen Sonde (Tip; Radius von wenigen Nanometern), die an einem elastisch biegbaren Hebelarm (Cantilever) angebracht ist. Während der Messung wird die Oberfläche rasterförmig abgetastet. Dadurch erfährt die Spitze abstoßende bzw. anziehende Kräfte, welche zur Auslenkung des Cantilevers führen. Die Detektion der Auslenkung erfolgt mit einem Laserstrahl, der auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert ist und von diesem auf positionssensitive Photodioden reflektiert wird (Abbildung 3.27).

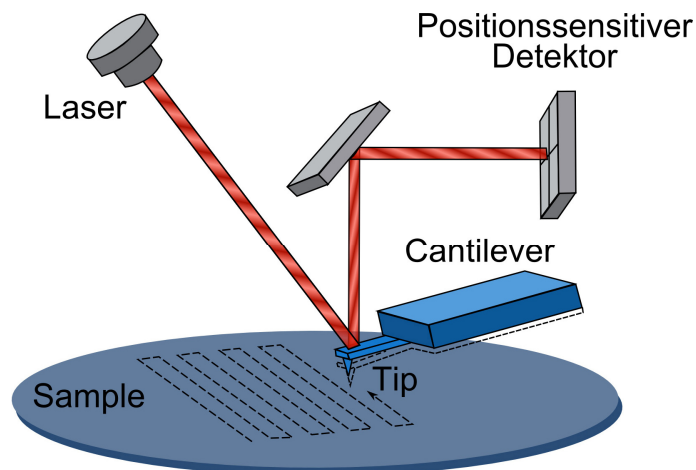


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines AFM.

Aus den erhaltenen Daten lässt sich ein Abbild der Oberflächentopographie rekonstruieren.

Die Aufzeichnung der topographischen Information der Probenoberfläche kann in verschiedenen Messmodi erfolgen. Die am häufigsten eingesetzten Modi sind der contact-mode, tapping-mode und der non-contact-mode. Um die Zerstörung durch die Krafteinwirkung im contact-mode zu vermeiden, wird bei empfindlichen Probenoberflächen im tapping mode gemessen.^[110] Im tapping mode schwingt der Cantilever in seiner Resonanzfrequenz mit einer Amplitude von 20-100 nm im Wirkungsbereich der van-der-Waals Kräfte über der Probenoberfläche. Bei jedem Schwingungszyklus wird die Spitze einmal auf die Probe aufgesetzt. Dies bringt

gegenüber dem contact mode den Vorteil, dass der Einfluss von Reibungskräften ausgeschlossen und die Schädigung der Probenoberfläche minimiert werden kann. Detektiert wird die Amplitudenänderung der Cantileverschwingung in Form von Photospannung an der Photodiode. Die gemessene Photospannung ergibt direkt die entsprechenden Höhenwerte.

Aus den ermittelten topographischen Aufnahmen lassen sich Rauigkeiten als arithmetischer Mittelwert r_a entsprechend

$$r_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{r}| \quad \text{Gleichung 13}$$

und als quadratischer Mittelwert r_q (RMS-root mean square) gemäß

$$r_q = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{r}|^2} \quad \text{Gleichung 14}$$

angeben.

- x_i ... Wert der z-Koordinate am Messpunkt i
- n ... Anzahl der Bildpunkte = $512 \times 512 = 262\,144$
- \bar{r} ... arithmetischer Mittelwert der z-Koordinate aller Messpunkte eines Bildes

3.7.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie oder ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) wurde im Laufe der 1960er Jahre von Kai Siegbahn entwickelt und ist eine ausgewiesene Technik, um die ersten 5-10 nm einer Oberfläche zerstörungsfrei zu untersuchen. Die Anwendung der XPS bedarf prinzipiell keiner aufwendigen Probenvorbereitung, lediglich das Einschleusen der Proben ins Messgerät kann je nach Art der Probe mit höherem Zeitaufwand verbunden sein. Der hohe Informationsgehalt über die chemische Zusammensetzung und die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten machen die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zu einer der wichtigsten Oberflächenanalysemethoden der Materialwissenschaften.^[111-113]

[113]

Die zu untersuchende Probe wird in eine evakuierte Probenkammer eingeschleust und Röntgenstrahlung ausgesetzt. Verursacht durch die Wechselwirkung zwischen den eingestrahnten Photonen und den Atomen der Probenoberfläche werden Elektronen (Photoelektronen) mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit emittiert. Dieser physikalische Prozess kann anhand der Gleichung

$$h \cdot \nu = E_{kin} + E_B \qquad \text{Gleichung 15}$$

beschrieben werden, wobei E_B die Bindungsenergie des Elektrons (als Funktion seiner Umgebung), $h \cdot \nu$ die Energie des Röntgenstrahls und E_{kin} die kinetische Energie des emittierten Elektrons darstellt. Übersteigt die Anregungsenergie die Bindungsenergie des Elektrons zu seiner Umgebung E_B (in diesem Fall Vakuum), kann das Elektron mit der kinetischen Energie E_{kin} von der Probenoberfläche austreten. Die Energie der emittierten Photoelektronen ist für jedes Element des Periodensystems und seine Atomorbitale charakteristisch und ermöglicht auf diese Weise seine eindeutige Identifizierung. Darüber hinaus liefert die Anzahl der emittierten Photoelektronen (Peakintensität) unter Berücksichtigung elementspezifischer Intensitätsfaktoren Informationen über die Atomzusammensetzung an der Oberfläche. Die emittierten Photoelektronen können von einem Detektorsystem energiedispersiv analysiert und gezählt werden. Das XPS-Spektrum erhält man durch Auftragung der Intensität der gemessenen Elektronen gegen die aus Gleichung 14 berechnete Bindungsenergie E_B .

In Tabelle 3.6 sind übliche Anodenmaterialien von Röntgenquellen angeführt. Am häufigsten kommen Mg-K α und Al-K α Strahler zum Einsatz.^[114]

Tabelle 3.6: Charakteristische Energien und entsprechende Linienbreiten von gebräuchlichen XPS Anodenmaterialien.

Anodenmaterial	Emissionslinie	Energie (eV)	Linienbreite (eV)
Mg	K α	1253.6	0.7
Al	K α	1486.6	0.85
Si	K α	1739.5	1.0
Zr	L α	2042.4	1.7
Ag	L α	2984	2.6
Ti	K α	4510	2.0
Cr	K α	5415	2.1

Die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronen im Festkörper ist unabhängig von der größeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung (1-10 μm) und bestimmt die Informationstiefe der XPS-Messung. Die tatsächlichen Werte der mittleren freien Weglänge für Elektronen im Festkörper sind abhängig von ihrer kinetischen Energie und den Eigenschaften des Probenmaterials (Dichte, Zusammensetzung, Struktur), durch das sie sich bewegen. Photoelektronen, welche für XPS-spektroskopische Untersuchungen von Interesse sind, weisen ein λ von 1-4 nm auf. Häufig wird als Informationstiefe ein Wert von 3λ angegeben. Das bedeutet, dass aus einer Oberflächenschicht der Dicke 3λ , 95% der Photoelektronen ohne Energieverlust aus dem Festkörper austreten. Ein scharfer Peak im XPS-Spektrum wird nur durch Elektronen, die ohne Energieverlust durch inelastische Streuung emittiert werden und die elementspezifische kinetische Energie tragen, erzeugt. Elektronen, die durch Absorptionsprozesse auf ihrem Weg durch den Festkörper einen Energieverlust erleiden, erhöhen das Untergrundsignal (Rauschen) bei Bindungsenergien höher als die Peakenergie („inelastic scattering tail“). Das inelastisch gestreute Untergrundsignal muss von den charakteristischen Elementpeaks subtrahiert werden, um scharfe Peaks für eine aussagekräftige Analyse der Oberfläche zu erhalten. Die am häufigsten angewendete Methode ist die Hintergrundkorrektur nach Shirley, welche auch in dieser Arbeit angewendet wurde.^[115] Informationen zum Bindungszustand (Oxidationszahl) der Elemente erhält man aus der chemischen Verschiebung. In Verbindungen von Elementen mit unterschiedlichen Elektronegativitäten sind die Bindungselektronen hin zum elektronegativeren Element

verschoben. Dadurch kommt es beim elektropositiveren Bindungspartner zur Kontraktion kernnaher Orbitale, um die positive Ladung mit einer höheren Elektronendichte zu kompensieren. Diese Elektronen weisen beim Austreten aus der Probenoberfläche niedrigere kinetische Energien auf und erscheinen im Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie kann durch winkelabhängige Messung noch gesteigert werden, in diesem Fall spricht man von ARXPS (angle resolved-XPS).

3.7.4 Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)

Elektrokinetische Phänomene können beobachtet werden, wenn ein Festkörper mit einer flüssigen Phase in Kontakt gebracht wird. Die Entdeckung dieser Phänomene im Jahr 1809 geht auf Reuss zurück. Er beobachtete, dass sich in Wasser dispergierte Tonpartikel durch Anlegen einer Spannung bewegen.^[116] Die Relativbewegung einer Elektrolytlösung zu einer geladenen Festkörperoberfläche ruft einen der vier klassischen elektrokinetischen Effekte hervor. Abhängig von der Art und Weise, wie die Bewegung erzeugt wird, unterscheidet man die vier Haupttypen von elektrokinetischen Phänomenen (Abbildung 3.28):

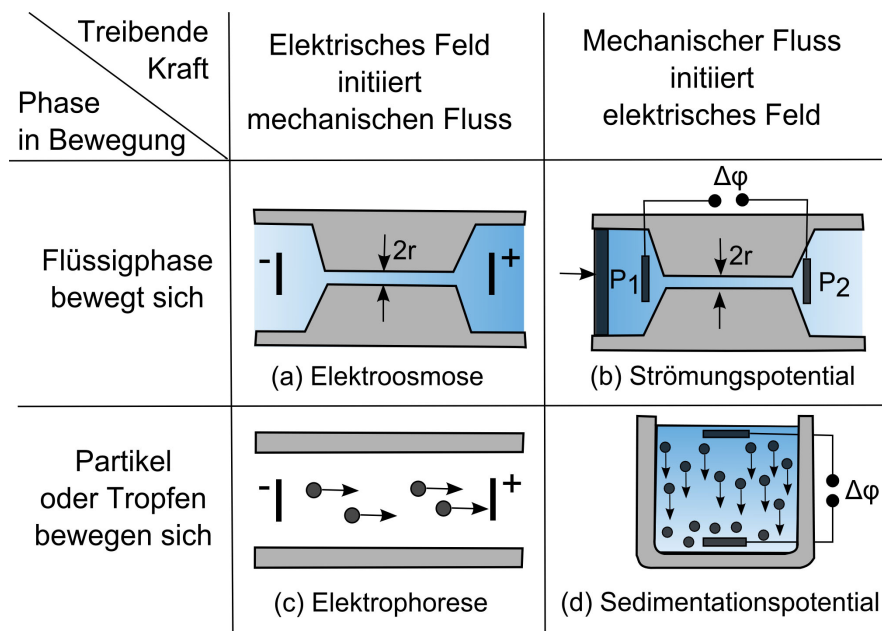


Abbildung 3.28: Schematische Darstellung der klassischen elektrokinetischen Effekte: (a) Elektroosmose, (b) Strömungspotential, (c) Elektrophorese, (d) Sedimentationspotential.

- Elektrophorese: In der Flüssigkeit suspendierte, geladene Partikel bewegen sich relativ zur stationären flüssigen Phase unter Einfluss eines extern angelegten elektrischen Feldes. Die Messung der Geschwindigkeit der Partikelbewegung unter bekannter elektrischer Feldstärke gibt Aufschluss über ihre Nettoladung.
- Elektroosmose: Eine Flüssigkeit wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes an ein poröses Material (Kapillare, Membran) bewegt. Anhand der Messung der Bewegungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit oder des Volumens an transportierter Flüssigkeit pro Zeiteinheit kann die Oberflächenladung des Festkörpers bestimmt werden.
- Strömungspotential: Bei der Bewegung einer Flüssigkeit durch eine poröse stationäre Phase unter Einfluss von Druck werden Ladungen nahe der Festkörperoberfläche abtransportiert und erzeugen damit ein elektrisches Feld. Die damit einhergehende Änderung des Potentials kann messtechnisch erfasst werden.

- Sedimentationspotential: Geladene Partikel bewegen sich durch oder setzen sich in einer Elektrolytlösung ab und erzeugen damit eine Potentialdifferenz.^[117]

Im chemischen Gleichgewicht ordnen sich Ladungsträger an der Phasengrenze zwischen Festkörperoberfläche und Elektrolytlösung an. Die Anordnung dieser Ladungsträger ist abhängig von den Eigenschaften des Festkörpers und dem Abstand zur Oberfläche. Mit zunehmender Entfernung zur Phasengrenze werden die attraktiven Kräfte schwächer und die Ladungsträgerverteilung wird jener der freien Elektrolytlösung ähnlicher. Diese Art der Ladungsträgerverteilung wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Die Anreicherung einer bestimmten Ionensorte an der Phasengrenze kann von der Anwesenheit dissoziationsfähiger Molekülgruppen und der Hydrophilie des Materials beeinflusst werden. Zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht wurden zahlreiche Modelle und Theorien entwickelt. Das erste Modell wurde von Helmholtz 1879 entwickelt.^[118] Seine Vorstellung entspricht einem einfachen Plattenkondensator, bei dem nur eine einzelne starre Schicht von Gegenionen an der Festkörperoberfläche adsorbiert wird. Gouy^[119] (1910) und Chapman^[120] (1913) verbesserten dieses Modell unabhängig voneinander durch Einführung der diffusen Doppelschicht unter Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Moleküle und Ionen. Im Jahr 1924 kombinierte Stern^[121] die Ideen von Helmholtz, Gouy und Chapman und schuf ein Modell, das die elektrochemische Doppelschicht in eine starre und eine mobile diffuse Schicht unterteilt. Abbildung 3.29 zeigt eine schematische Darstellung nach Gouy, Chapman und Stern.

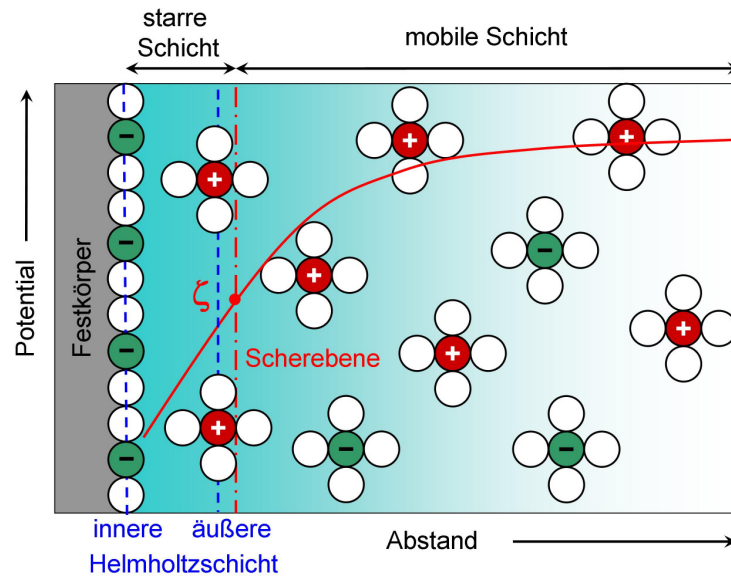


Abbildung 3.29: Modell der elektrochemischen Doppelschicht mit Potentialverlauf nach Stern.

Die elektrolytische Doppelschicht setzt sich aus einer starren und einer diffusen mobilen Schicht zusammen. Die starre Schicht wiederum wird in die innere und äußere Helmholtzschicht unterteilt. Die innere Helmholtzschicht kommt durch Adsorption dehydratisierter Anionen, verursacht durch van-der-Waals Wechselwirkungen, zustande. Die äußere Helmholtzschicht wird von Ionen entgegengesetzter Ladung gebildet, welche nur durch ihre Hydrathülle voneinander getrennt werden. Im Allgemeinen wird die Ladung der Festkörperoberfläche nicht gänzlich durch Gegenionen kompensiert. Das bedeutet, dass die Festkörperoberfläche Ionen anzieht, welche gleichzeitig von der äußeren Helmholtzschicht abgestoßen werden. Dieses dynamische Gleichgewicht führt zur Bildung einer diffusen, mobilen Schicht, die sich bis in den Bulk der Lösung erstreckt. Die Konzentration der entgegengesetzten Ladungsträger nimmt exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab, bis sich ein Gleichgewicht in der Lösung einstellt.^[122]

Die Oberflächenladung ist messtechnisch nicht direkt zugänglich, daher bedient man sich der relativen Größe des Zetapotentials. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Festkörper und der flüssigen Phase werden mit zunehmendem Abstand schwächer. Verursacht man durch äußere Krafteinwirkung eine relative Bewegung zwischen Festkörperoberfläche und flüssiger Phase, bewegt sich der mobile Teil der elektrochemischen Doppelschicht mit der Flüssigkeit und wird auf

Grund von Scherkräften an der Scherebene abgetragen, während der starre Teil an der Festkörperoberfläche adsorbiert bleibt. Das Potential, bei dem das Abscheren der Ladungen erfolgt, wird Zetapotential genannt. Die Lage der Scherebene ist für den am Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht beteiligten Festkörper und die dazugehörige Flüssigkeit charakteristisch. Das Zetapotential ist abhängig von der Temperatur, der Art des Elektrolyten, seiner Konzentration und dem pH-Wert. ^[123]

Wird eine Flüssigkeit unter Druckeinfluss durch einen Strömungskanal geführt, lässt sich der Zusammenhang zwischen der auftretenden Potentialdifferenz und dem Zetapotential unter Vernachlässigung der Oberflächenleitfähigkeit (Breite des Strömungskanal >> Höhe der elektrochemischen Doppelschicht) in Form der Helmholtz-Smoluchowski Gleichung beschreiben.

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{L}{Q \cdot R} \quad \text{Gleichung 16}$$

ζ ...	Zetapotential	ε_0 ...	Permittivität des Vakuums
dU...	Potentialdifferenz	L...	Länge des Messkanals
dp...	Druckdifferenz	Q...	Querschnittsfläche des Messkanals
ε ...	Permittivität der Elektrolytlösung	R...	Elektr. Widerstand der Messzelle

Die Parameter L und Q können nicht ohne weiteres bestimmt werden. Nach Fairbrother und Mastin^[124] kann das Verhältnis $\frac{L}{Q}$ durch $R \cdot \kappa_s$ beschrieben werden, wobei R den Widerstand innerhalb der mit Elektrolyt gefüllten Messzelle und κ_s die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten darstellen. ^[125] Gleichung 16 kann dadurch zu

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \kappa_s \quad \text{Gleichung 17}$$

vereinfacht werden. Die Steigung des linearen Zusammenhangs $\frac{dU}{dp}$ wird anhand der Messung der Potentialdifferenz in Abhängigkeit einer Druckrampe ermittelt.

Die Abhängigkeit des Zetapotentials der Festkörperoberfläche vom pH-Wert der Elektrolytlösung ist von zentraler Bedeutung für die Messung des Strömungspotentials. Zur Charakterisierung von geladenen Oberflächengruppen wird das Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgezeichnet. Abbildung 3.30 zeigt typische Messkurven für Festkörperoberflächen mit sauren oder basischen Oberflächengruppen sowie einer amphoteren Oberfläche. Aus der Beschreibung der Säure-Base-Wechselwirkung können Ionisierungs- und Adsorptionsprozesse beschrieben werden.

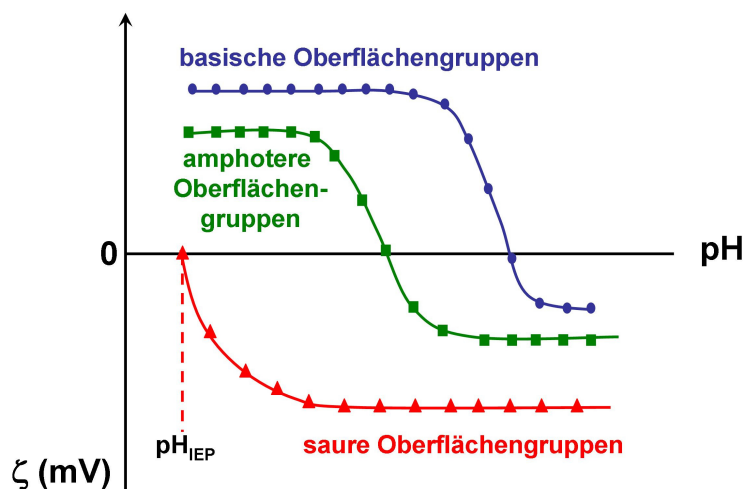


Abbildung 3.30: Schematische Darstellung des Zetapotentials als Funktion des pH-Wertes.

Die Dissoziation saurer Oberflächengruppen spiegelt sich in einem negativen Zetapotential bei niedrigem pH und dem Auftreten einer Plateauphase bei hohen pH-Werten (Deprotonierung) wieder. Im Gegenteil dazu weisen ein positives Zetapotential bei moderaten pH-Werten und das Auftreten eines Plateaus bei niedrigem pH (Protonierung) auf basische Oberflächengruppen hin. Der Zetapotential-pH-Verlauf von Festkörperoberflächen ohne dissoziierbare funktionelle Gruppen zeigt keine Plateauphasen, das Zetapotential wird ausschließlich durch Adsorption von Ionen aus der Elektrolytlösung definiert. Darüber hinaus kann aus der Messung des Zetapotential-pH-Verlaufs der isoelektrische Punkt IEP (pH-Wert bei $\zeta = 0$) der Festkörperoberfläche ermittelt werden. Die Lage des IEPs gibt Auskunft über das Vorliegen von sauren oder basischen Oberflächengruppen. Ein niedriger IEP weist auf saure Oberflächengruppen hin, während ein hoher IEP auf basische Oberflächengruppen hinweist.^[123,126]

4 Ergebnisse und Diskussion

Um eine Oberfläche zufriedenstellend zu charakterisieren, wird eine Vielzahl an Analysemethoden eingesetzt. In Bezug auf die behandelte Themenstellung wurden XPS, AFM, Kontaktwinkelmessung, IR-Spektroskopie und Strömungspotentialmessungen (an elektrisch nicht leitfähigen Materialien) angewendet. Diese Messverfahren sind nicht-destruktiv und der benötigte Probenvorbereitungsaufwand ist gering. Anhand verschieden vorbehandelter Proben werden diese Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen eingesetzt. Die aus den Analysen erhaltenen Teilinformationen werden miteinander kombiniert, um eine Charakterisierung der Oberflächen zu erreichen.

Die aus den Kontaktwinkeln errechneten Oberflächenenergien sind ein Schlüsselparameter, der sich durch die Oberflächenmodifikation mit HMDS ändert. Entsprechend einer Publikation von Busscher et al. kann der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf den Kontaktwinkel für Rauigkeiten unter 100 nm vernachlässigt werden.^[127,128] Aufgrund der unregelmäßigen Anordnung der Strukturen mit variabler Geometrie im Nanometerbereich konnten auf den in der vorliegenden Arbeit analysierten Proben mit Oberflächenrauigkeiten $R_q < 10$ nm diese Rauigkeit nicht durch Kontaktwinkelmessungen detektiert werden.

Zur topographischen Charakterisierung der Probenoberflächen wurde eine Siliziumspitze mit einem Radius < 8 nm verwendet. Entsprechend einer Studie von Samitsu wird die gemessene Rauigkeit in einem geringen Ausmaß durch den Spitzenradius beeinflusst. Studien mit Spitzenradien von 20 nm und 200 nm haben gezeigt, dass sich nur geringe Unterschiede im entsprechenden mittleren Rauigkeitswert ergeben.^[129]

4.1 Thermisches Siliziumdioxid

4.1.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Zur Untersuchung des Einflusses des Standardreinigungsprozesses (SC-1, SC-2)^[37,38] auf die Reaktion der thermischen SiO₂-Oberfläche mit dem Haftvermittler HMDS wurden jeweils drei Probenserien (gereinigt / ungereinigt) hergestellt und analysiert. Den Probenserien 4, 5 und 6 gingen Vorversuche an drei Probenserien, bezüglich der Lagerstabilität und der Reproduzierbarkeit der Proben, voran. Die Änderung der Benetzungseigenschaften der thermischen SiO₂-Oberflächen durch die Behandlung mit HMDS sind in Abbildung 4.1 als Oberflächenenergien dargestellt. Den Erwartungen entsprechend sinkt die Oberflächenenergie mit höherer HMDS-Kontaktzeit. Die direkte HMDS-Behandlung des thermischen SiO₂ ohne vorherige Reinigung produziert hydrophobere Oberflächen. Durch die Anwendung der Standardreinigung vor der HMDS-Behandlung erhält man hingegen weniger hydrophobe Oberflächen mit höherer Reproduzierbarkeit.

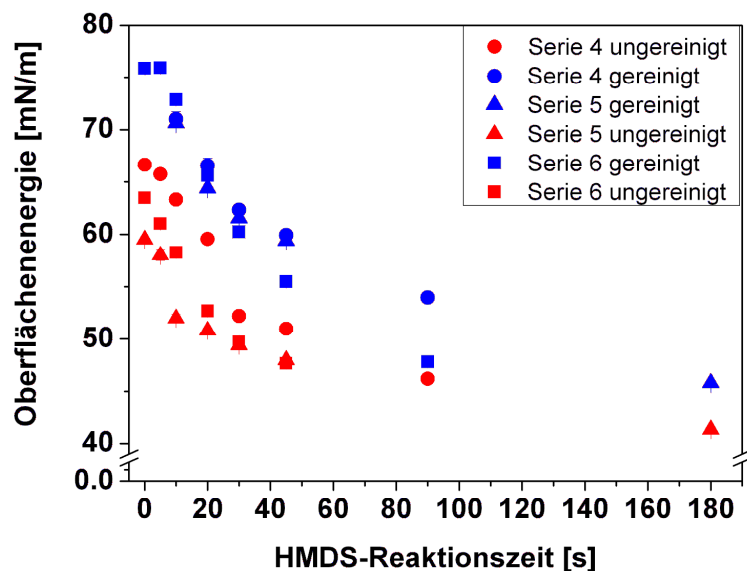


Abbildung 4.1: Oberflächenenergie der thermischen SiO₂ Probenserien gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Der wässrige, oxidative Reinigungsprozess erzeugt eine hohe Dichte an Silanolgruppen an der SiO₂-Oberfläche, welche dadurch besser mit Wassermolekülen

wechselwirken kann als das unvorbehandelte thermische SiO₂. HMDS reagiert im ersten Schritt mit dem an der Oberfläche adsorbierten Wasser und erst danach mit den an der Oberfläche befindlichen Silanolgruppen. Darüber hinaus werden durch den Reinigungsschritt organische Verunreinigungen, welche zu einer niedrigeren Oberflächenenergie beitragen, entfernt.

4.1.2 AFM-Messungen

Mit Hilfe von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden die mittleren Rauigkeiten R_q der thermisch abgeschiedenen SiO₂-Oberflächen aus drei individuellen Messungen bestimmt (Bildgröße 5 x 5 μm), um den Einfluss der HMDS-Behandlung auf die Oberflächenrauigkeit bzw. die Topographie zu untersuchen. Aus den durchgeführten AFM-Analysen geht eine hohe topographische Ähnlichkeit der Probenserien hervor, weshalb an dieser Stelle nur die Aufnahmen der 0 s und 30 s Probe von Probenserie 6 exemplarisch angeführt werden (Abbildung 4.2 und 4.3) Die aus den AFM-Messungen mit Hilfe des Programms Nanoscope 7.3 ermittelten Oberflächenrauigkeiten R_q der thermischen SiO₂ Probenserie 6 sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

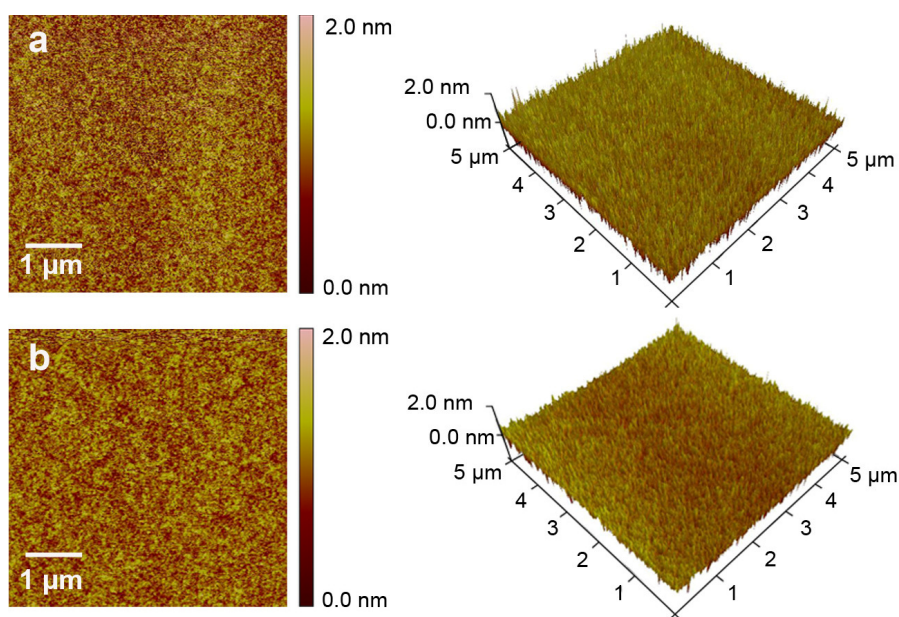


Abbildung 4.2: 2D / 3D topographische AFM-Aufnahmen der ungereinigten 0 s (a) und 30 s (b) thermischen SiO₂ Oberflächen aus Probenserie 6; tapping mode, Si tip.

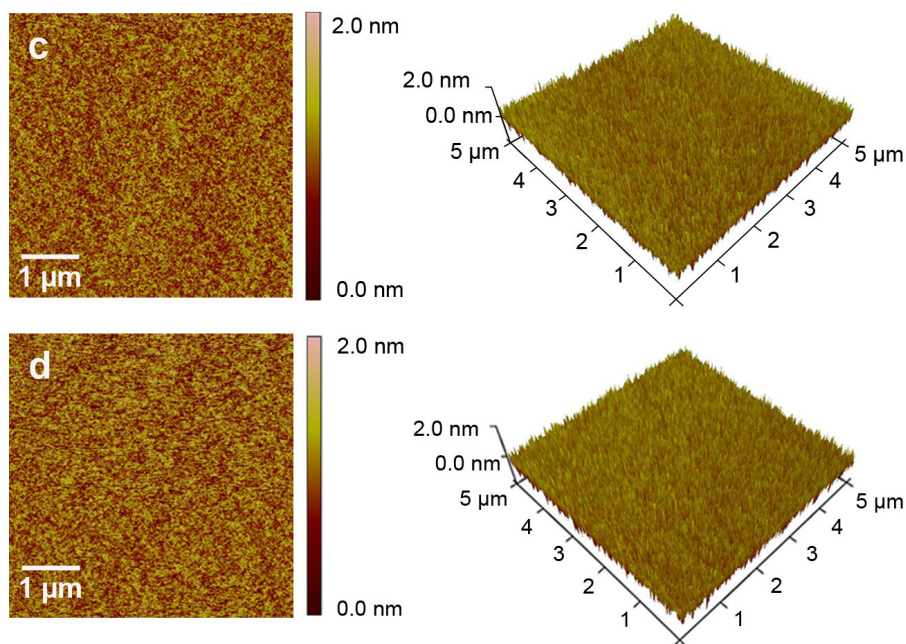


Abbildung 4.3: 2D / 3D topographische AFM-Aufnahmen der gereinigten 0 s (c) und 30 s (d) thermischen SiO₂ Oberflächen aus Probenserie 6; tapping mode, Si tip.

Die Rauigkeiten aller analysierten Oberflächen der thermischen SiO₂ Proben lagen im Bereich zwischen 0.140-0.315 nm. Im Falle der gereinigten Oxid-Oberflächen steigt die Rauigkeit mit längerer HMDS-Reaktionszeit bis zu 30 s leicht an und fällt bei HMDS-Reaktionszeiten bis 180 s wieder ab.

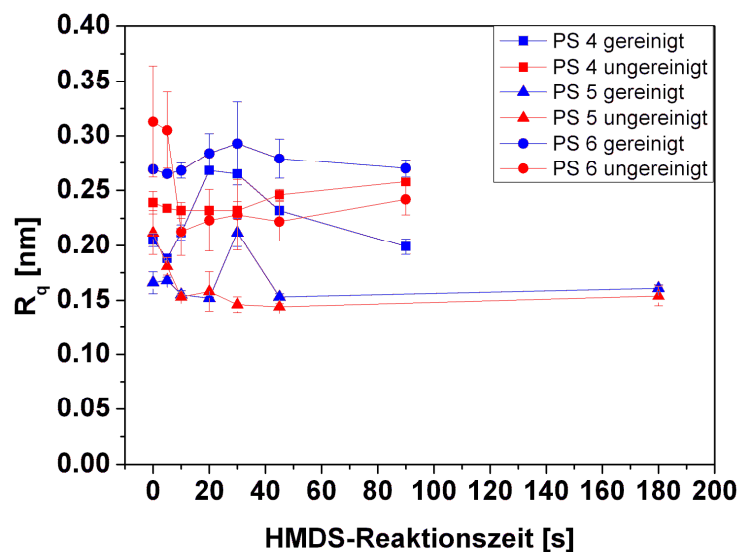


Abbildung 4.4: Rauigkeit R_q als Funktion der HMDS-Reaktionszeit der thermischen SiO₂ Probenserien bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Die Rauigkeiten der ungereinigten Oxid-Oberflächen zeigen keinen eindeutigen Trend in Abhängigkeit von der HMDS-Reaktionszeit. Der Nachweis des Bedeckungsgrades der Oberflächen mit Trimethylsilylgruppen ist unter Berücksichtigung der Standardabweichung innerhalb der Dreifachbestimmung mittels AFM nicht möglich. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die topographischen Analysen deshalb auf das Substrat vor dem Primingprozess beschränkt.

4.1.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist eine Analysenmethode, die eine zerstörungsfreie Bestimmung der Elementzusammensetzung der ersten 5-10 nm einer Oberfläche ermöglicht. Die Untersuchung einer Serie HMDS-behandelter thermischer SiO₂-Oberflächen mittels XPS soll Auskunft über den Bedeckungsgrad der Probenoberfläche mit Trimethylsilylgruppen geben. Aus den Ergebnissen der XPS-Analyse geht hervor, dass jede der Oberflächen Kohlenstoff enthält. Die Atomverhältnisse von C, Si und O der gemessenen thermischen SiO₂-Oberflächen sind in Tabelle 4.1 angeführt. Die Kompensierung von Aufladungseffekten und die damit einhergehende Verschiebung der Peaks auf der Energieachse erfolgte durch Normierung der Spektren auf den Si2p Peak des SiO₂ (103.5 eV). Der Kohlenstoffanteil an den Wafer-Oberflächen steigt nicht entsprechend den Erwartungen mit der HMDS-Bedampfungsdauer an. Der höchste Kohlenstoffanteil von 14.8 At% konnte an der 10 s Probe nachgewiesen werden. Der Anteil an Sauerstoff ist annähernd bei allen Proben gleich.

Tabelle 4.1: Atomverhältnisse und zugehörige Peakpositionen des Kohlenstoffs (C1s), Sauerstoffs (O1s) und Siliziums (Si2p) der thermischen SiO₂ Proben.

HMDS-Reaktionszeit [s]	C [At%]	O [At%]	Si [At%]	O1s/Si2p	Peak Pos. BE [eV]		
					C1s	O1s	Si2p
0	5.751	63.793	30.456	2.095	284.9	532.9	103.5
10	14.842	59.203	25.956	2.281	284.7	532.9	103.5
30	3.269	65.211	31.520	2.069	284.9	533.1	103.5
45	8.101	62.975	28.925	2.177	284.5	532.7	103.5

Die Unterscheidung einer kovalent zur Oberfläche gebundenen CH_3 -Gruppe von adsorbierten Kohlenstoffverbindungen gestaltet sich schwierig. Jede Probe, welche Umgebungsbedingungen ausgesetzt war, weist Kohlenstoffkontaminationen auf.^[130] Nach Helbert und Saha kann man kovalent gebundenen Kohlenstoff von adsorbierten Spezies an der Wafer-Oberfläche auf Grund unterschiedlicher Bindungsenergien unterscheiden. Sie erhielten aus dem $\text{C}1\text{s}$ Spektrum eines Blank Si-Wafers drei Peaks, welche sie wie folgt zugeordnet haben. Der Peak bei 285.5 eV wird einer $-\text{CH}_x$ (Kohlenwasserstoff) Spezies, der Peak bei 287.1 eV einer adsorbierten $-\text{CH}_2\text{O}$ Spezies (Alkohol, Hydroperoxid) und der Peak bei 289.7 eV wird einer $-\text{CO}_2-$ (Carbonsäure, Ester) Spezies zugeordnet. Die Messung einer mit HMDS bedampften Probe wies einen weiteren Peak bei 284.5 eV auf, der als kovalent an die Oberfläche gebundene Methylgruppe identifiziert wurde. Helbert und Saha argumentieren weiters, dass aus ihren Versuchen die Reaktion des HMDS mit Silanolgruppen an der Oberfläche durch die Änderung des O/Si Verhältnisses detektierbar war. Durch die Reaktion soll oberflächengebundenen Wasser entfernt und somit das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium an der Oberfläche verringert werden.^[131] Die aus den Übersichtsspektren erhaltenen Maxima des $\text{C}1\text{s}$ Peaks liegen bei 284.7, 284.9 und 284.5 eV (Bedampfung während 10 s, 30 s und 45 s). Das Maximum des $\text{C}1\text{s}$ Peaks der unbehandelten 0 s Probe liegt bei 284.9 eV. Eine zuverlässige Unterscheidung der Trimethylsilylterminierung der Oberfläche von vorliegenden kohlenstoff-basierenden Kontaminationen anhand der Bindungsenergie aus den Übersichtsspektren ist nicht möglich. Darüber hinaus kann auch keine signifikante Verringerung des O/Si Verhältnisses durch das HMDS Priming erkannt werden. Aus diesem Grund wurden $\text{C}1\text{s}$ Detailspektren einer 0 s und einer 45 s Probe aufgezeichnet. In Abbildung 4.5 sind die $\text{C}1\text{s}$ Spektren der 0 s und 45 s Probe der thermischen SiO_2 -Wafer dargestellt. Mit Hilfe des Programms CasaXPS wurden die $\text{C}1\text{s}$ Peaks entsprechend gefittet. Die gefitteten Peaks für den 0 s Wafer liegen bei Bindungsenergien von 284.6 eV (A), 286.3 eV (B), 287.9 eV (C) und 289.3 eV (D); die Peaks der 45 s Probe liegen bei 284.3 eV (A), 288.0 eV (B) und 286.2 eV (C) Bindungsenergie. Entsprechend der Publikation von Helbert und Saha könnte Peak (A) in Abbildung 4.5 (rechts) der kovalent oberflächengebundenen CH_3 -Gruppe zugeordnet werden. Da der $\text{C}1\text{s}$ Peak jedoch bei der 0 s Probe in Abbildung 4.5 (links) auch ungefähr bei dieser Bindungsenergie auftritt, kann es sich hierbei nicht ausschließlich um kovalent gebundene CH_3 -Gruppen handeln.

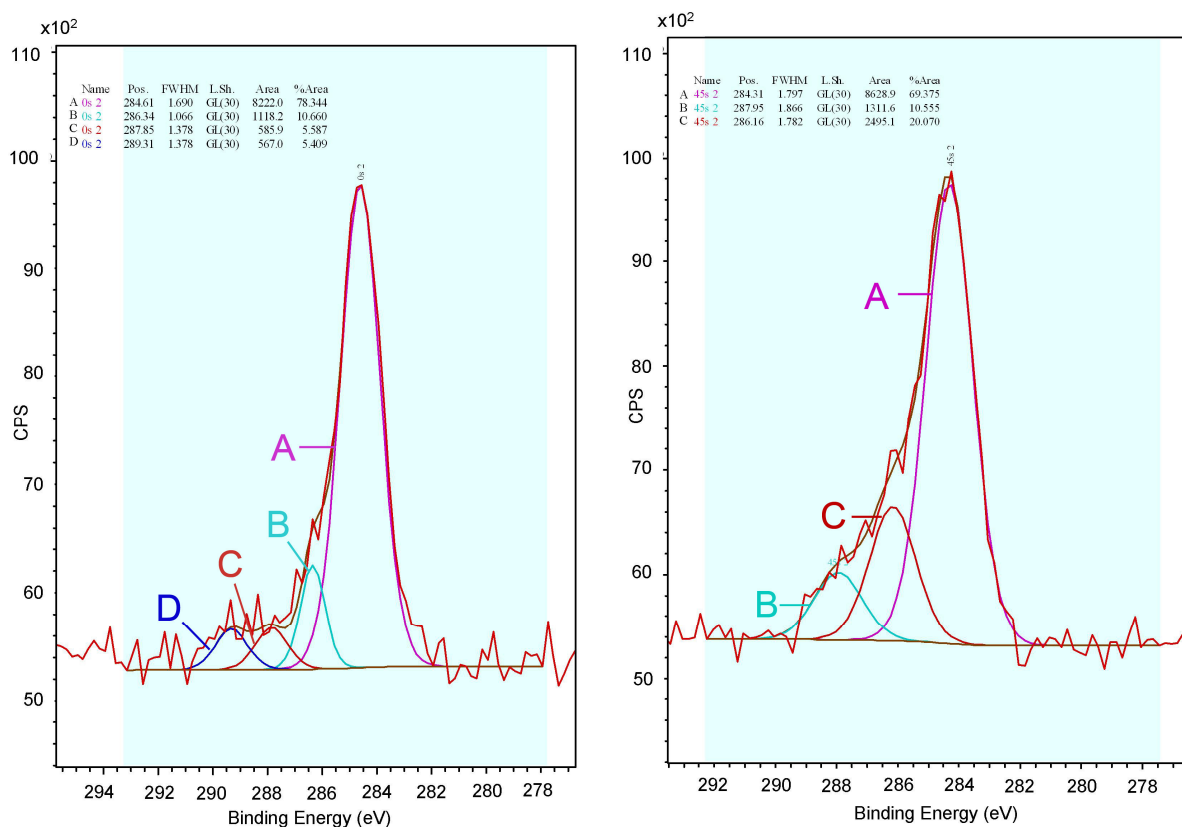


Abbildung 4.5: C1s Spektren eines Wafers, der während 0 s (links) und 45 s (rechts) mit HMDS behandelt wurde.

Ein eindeutiger Nachweis einer Silylterminierung mittels XPS wäre erst durch die Einführung von Heteroatomen (z.B.: F, Cl, O) in den Primer möglich, welche zu einer deutlichen Verschiebung der Bindungsenergie führen.

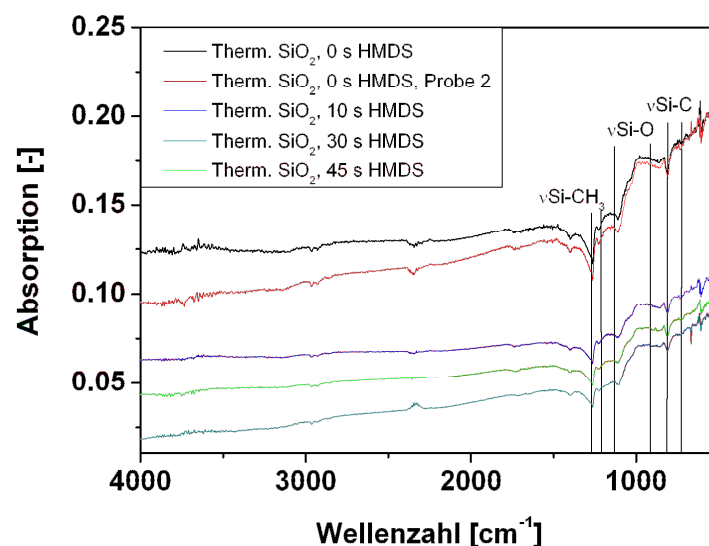
4.1.4 FTIR-Spektroskopie

Die ATR-FTIR-Spektren der Proben, die während 0 s, 10 s, 30 s bzw. 45 s mit HMDS behandelt wurden, sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Wellenlängen und Wellenzahlen sowie die Intensitäten der für den Nachweis relevanten Schwingungen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Charakteristische Schwingungen der nachzuweisenden funktionellen Gruppen.^[132]

Funktionelle Gruppe	Region		Intensität	Kommentar
	[cm ⁻¹]	[μm]		
-CH ₃	1465-1440	6.83-6.94	mittel	asym. vib.
	1390-1370	7.19-7.30	mittel-stark	sym. vib.
	2975-2950	3.36-3.39	mittel-stark	asym.
	2885-2865	3.47-3.49	mittel	sym.
Si-CH ₃	1280-1250	7.81-8.00	sehr scharf	sym. vib.
Si-C	870-760	11.49-13.10	stark	rocking vib
Si-O-Si	1100-1000	9.09-10.00	stark	stretching vib.

Die eingezeichneten Linien im Diagramm markieren die Bereiche, in welchen die IR-Banden der nachzuweisenden funktionellen Gruppen liegen sollten. Eindeutig zuordnen lässt sich lediglich die Bande der Si-O-Si Schwingung bei einer Wellenzahl von 1100-870 cm⁻¹. Bei den Banden von 1265-1105 cm⁻¹ könnte es sich um Si-CH₃ Schwingungen handeln, zur eindeutigen Identifizierung der Trimethylsilylgruppen fehlen jedoch die CH₃-Peaks bei 2975-2950 bzw. 2885-2865 cm⁻¹.

**Abbildung 4.6:** Vergleich der FTIR-ATR Spektren thermischer SiO₂ Proben, aufgenommen bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Betrachtet man die Spektren, welche im Transmissionsmodus aufgenommen wurden (Abbildung 4.7), kann wiederum die Bande von $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ eindeutig der Si-O-Si-Schwingung zugeordnet werden. Auch in diesem Messmodus sind die charakteristischen Schwingungen der CH_3 -Gruppen im Bereich $2885\text{-}2975\text{ cm}^{-1}$ nicht zu erkennen. Weiters können die Banden im Bereich von $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ den Gitterschwingungen des Einkristalls zugeordnet werden. Interessant ist dabei die Intensität dieser Banden.^[133] Bei der Messung mit ATR-Aufsatz treten diese Banden wesentlich weniger intensiv auf. Trotzdem müssen diese Banden bei einer quantitativen Auswertung berücksichtigt werden.

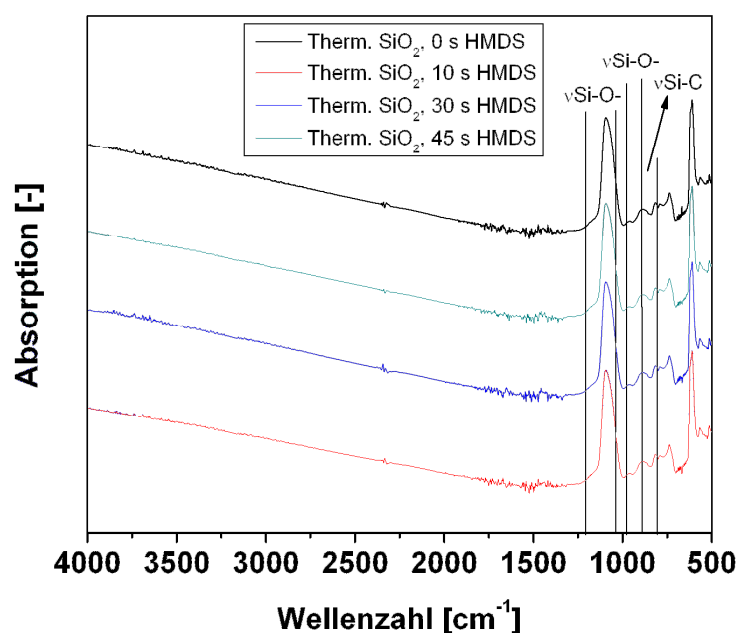


Abbildung 4.7: Vergleich der IR-Spektren, aufgenommen im Transmissionsmodus bei Umgebungsdruck und -temperatur. Die Spektren sind in der y-Ebene versetzt dargestellt.

In den beiden Aufnahmemodi Transmission und ATR sind die Proben anhand ihrer Spektren nicht unterscheidbar. Die Absorption der mittels HMDS-Primingsprozess aufgebrauchten Trimethylsilylfunktionalisierung ist zu gering und lässt eine (semi-) quantitative Auswertung der Spektren nicht zu.

4.2 Wasserstoff-terminiertes Silizium

4.2.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Um die Selektivität der Reaktion des HMDS mit den Silanolgruppen an der Wafer-Oberfläche zu bestätigen, wurden Wasserstoff-terminierte Wafer mittels HF-Dip hergestellt und zwischen 0 und 90 s mit HMDS behandelt. Der Verlauf der Oberflächenenergie und entsprechenden Kontaktwinkel ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

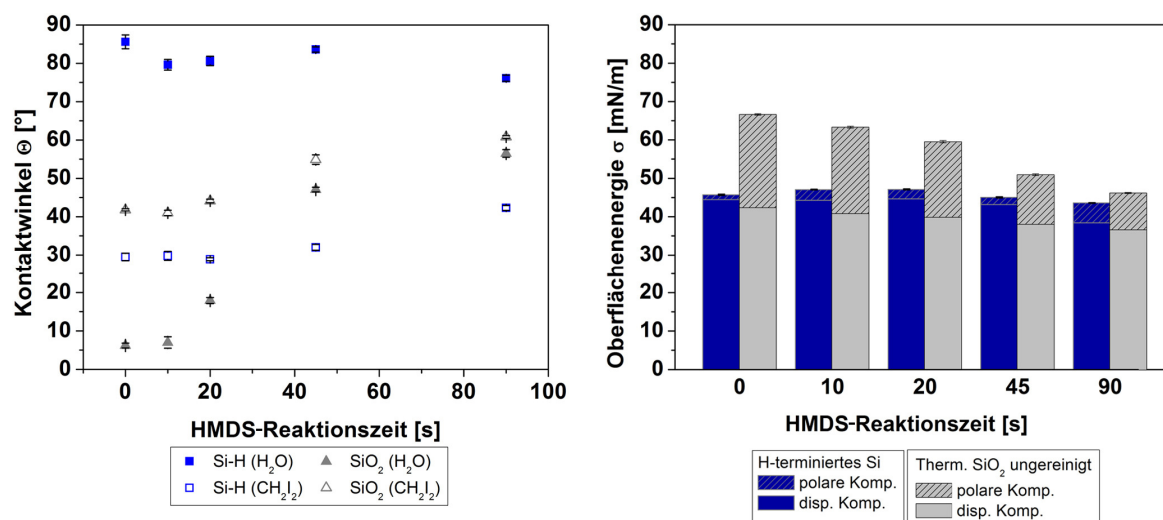


Abbildung 4.8: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von Wasserstoff-terminiertem Silizium und ungereinigtem thermischen Oxid gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Den Erwartungen entsprechend ist die Oberfläche des Wasserstoff-terminierten Siliziums schon vor der Anwendung des Primingprozesses hydrophob. Mit einem apolaren Anteil von $\sigma^d = 44.44 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einem Wasserkontaktwinkel von 87° wird die Oberflächenenergie der unbehandelten Probe ($\sigma = 45.72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) nahezu ausschließlich durch die disperse Komponente bestimmt. Im Vergleich zur ungereinigten thermischen SiO₂-Oberfläche bleibt bei der Wasserstoff-terminierten Probenserie die Oberflächenenergie bei einem Wert von $\sigma = 46 \pm 2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, unabhängig von der HMDS-Behandlungsdauer, konstant. Analoges kann man am Verlauf des Wasserkontaktwinkels beobachten. Während der Wasserkontaktwinkel auf der thermischen Oxid-Oberfläche mit steigender HMDS-Reaktionszeit ansteigt, bleibt er an der Wasserstoff-terminierten Oberfläche mit einem mittleren Wert von

$81 \pm 4^\circ$, über die gesamte Versuchsreihe annähernd gleich. Es kann daher gefolgert werden, dass an der Wasserstoff-terminierten Wafer-Oberfläche keine Reaktion mit HMDS stattgefunden hat. Für die Oberflächenmodifikation von siliziumbasierenden Materialien mit HMDS müssen Hydroxylgruppen an der Oberfläche vorhanden sein; die Oberflächenmodifikation durch HF-Dip kann als (quasi) quantitativ beschrieben werden.

4.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Bestätigung der Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen wurde eine XPS-Analyse der für 0 s und 90 s bedampften Proben durchgeführt. Tabelle 4.3 zeigt die Atomverhältnisse von C, Si und O der gemessenen Wasserstoff-terminierten Wafer-Oberflächen. In den in Abbildung 4.9 dargestellten XPS-Spektren ist kein Unterschied zwischen den beiden Proben zu erkennen.

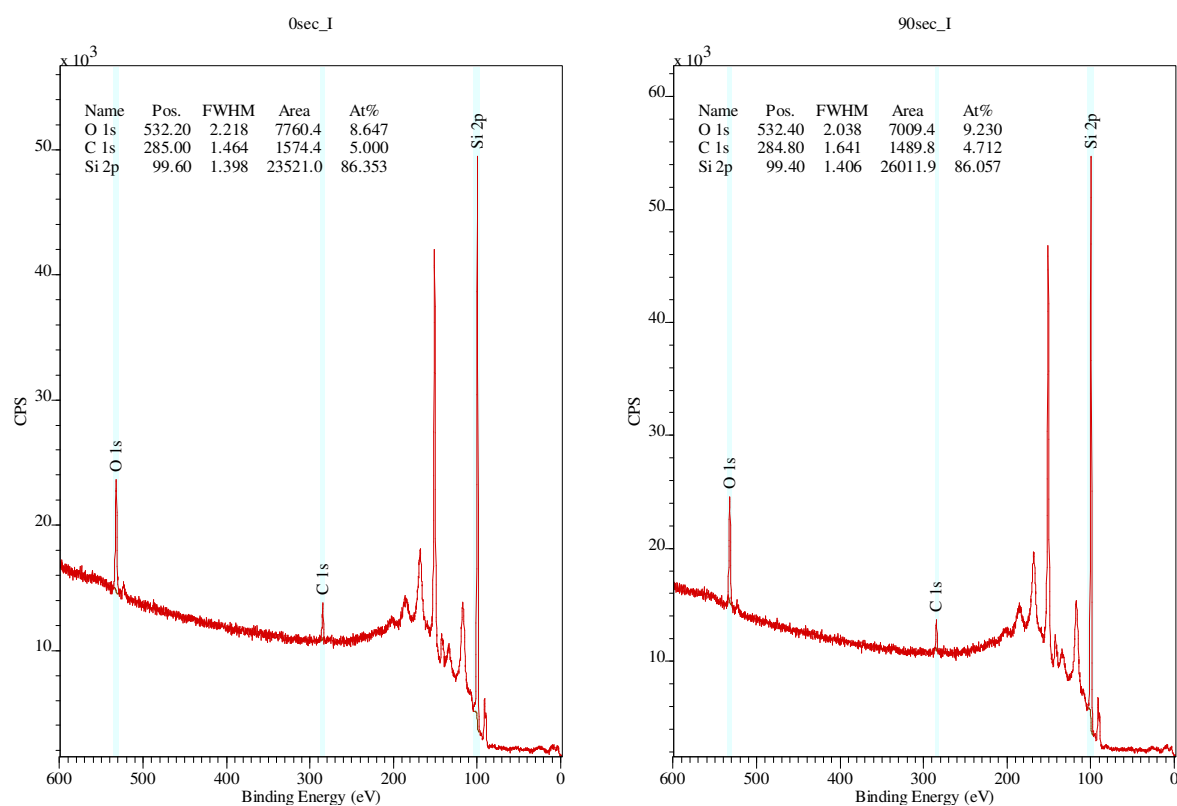


Abbildung 4.9: XPS-Spektren der für 0 s (links) und 45 s (rechts) mit HMDS behandelten Wasserstoff-terminierten Wafer.

Der Si2p-Peak deutet in beiden Spektren auf eine Bindungsenergie von 99.5 eV. Dies entspricht der Bindungsenergie des Siliziumatoms an einer reinen, nicht oxidierten Siliziumoberfläche. Es können keine Si-O-Bindungen an den äußersten Atomlagen der Oberfläche nachgewiesen werden, weshalb eine chemische Bindung von Trimethylsilylgruppen an der Wafer-Oberfläche durch Behandlung mit HMDS auszuschließen ist. Der an der Oberfläche nachgewiesene Kohlenstoff ist auf Verunreinigungen aus der Umgebung zurückzuführen; er weist in den beiden Proben sehr ähnliche Werte auf.

Tabelle 4.3: Atomverhältnisse und zugehörige Peakpositionen des Kohlenstoffs (C1s), Sauerstoffs (O1s) und Siliziums (Si2p) der für 0 s und 90 s mit HMDS behandelten Probe der Wasserstoff-terminierten Wafer-Oberflächen.

HMDS- Reaktionszeit [s]	C [At%]	O [At%]	Si [At%]	Peak Pos. BE [eV]		
				C1s	O1s	Si2p
0	5.000	8.647	86.353	285.00	532.20	99.60
90	4.379	7.229	88.392	284.80	532.40	99.40

Die Korrelation der Ergebnisse aus der XPS-Analyse und den Kontaktwinkelmessungen bestätigen die zuvor aufgestellte Theorie. Eine Reaktion der Wasserstoff-terminierten Wafer-Oberfläche mit HMDS kann dementsprechend ausgeschlossen werden.

4.3 Tetraethylorthosilikat Oxid

4.3.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Eine alternative Methode zur thermischen Abscheidung von SiO₂ auf Halbleitersubstraten stellt die chemische Gasphasenabscheidung von Tetraethylorthosilikat TEOS dar. Zur Bestimmung der Reaktivität von TEOS-Oxid während des Primingprozesses werden zwei Waferserien (gereinigt und ungereinigt nach Oxidabscheidung) zwischen 0 s und 90 s mit HMDS behandelt und der Verlauf

des Kontaktwinkels und der Oberflächenenergie beobachtet. Die Ergebnisse aus den Kontaktwinkelanalysen der mit HMDS behandelten ungereinigten TEOS-Oxid Wafer sind in Abbildung 4.10 angeführt. Den Erwartungen entsprechend sinken die Oberflächenenergien mit steigender HMDS-Reaktionszeit ab. Die Terminierung der Oberflächen durch unpolare Trimethylsilylgruppen bedingt hauptsächlich eine Abnahme des polaren Anteils der Oberflächenenergie. Dementsprechend steigt der Wasserkontaktwinkel mit längerer HMDS-Reaktionszeit an.

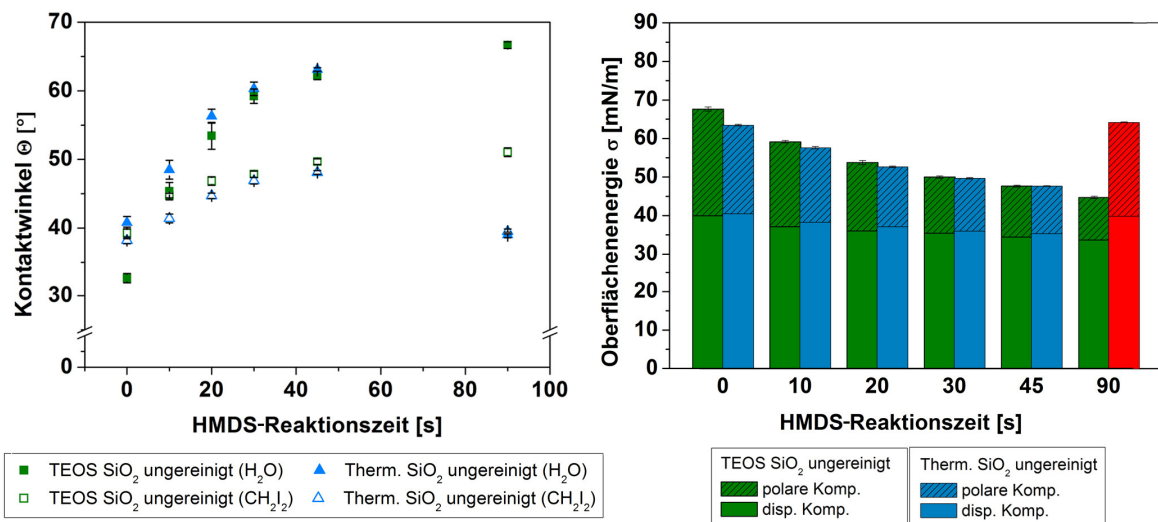


Abbildung 4.10: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von ungereinigten TEOS- und thermischen Oxid-Oberflächen gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Die hohe chemische Ähnlichkeit der Oxid-Oberflächen spiegelt sich in einer ähnlichen Reaktivität gegenüber HMDS wider. Ein Vergleich mit ungereinigtem, thermisch abgeschiedenem SiO_2 zeigt, dass sich die beiden Materialien in ihrer Reaktivität gegenüber HMDS im Primingprozess kaum unterscheiden. Die beiden ungereinigten Oxid-Oberflächen weisen nach 45 s HMDS-Priming dieselbe Oberflächenenergie ($\sigma = 48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) und unter Berücksichtigung der Standardabweichung denselben Wasserkontaktwinkel (63°) auf. Die Probe des ungereinigten thermischen SiO_2 , die für 90 s mit HMDS behandelt werden sollte (roter Balken in Abbildung 4.10 rechts), wurde irrtümlich nicht dem Primingprozess unterzogen und weist deshalb denselben Wert für die Oberflächenenergie auf wie die unbehandelte Probe.

Eine Reinigung der Oberflächen vor der Behandlung mit HMDS lässt den polaren Anteil der Oberflächenenergie durch die Einführung polarer Silanolgruppen an beiden

Oxiden ansteigen und bedingt einen Wasserkontaktwinkel, der kleiner als 10° ist (Abbildung 4.11). Anhand der Verläufe der Wasserkontaktwinkel und Oberflächenenergien kann man erkennen, dass sich die gereinigten Oxid-Oberflächen während des Primings ebenfalls sehr ähnlich verhalten. Die hergestellten Oberflächen sind mit einer Oberflächenenergie von $\sigma = 53 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (TEOS) bzw. $\sigma = 48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (therm. SiO_2) nach 90 s weniger hydrophob als die Proben ohne Reinigung.

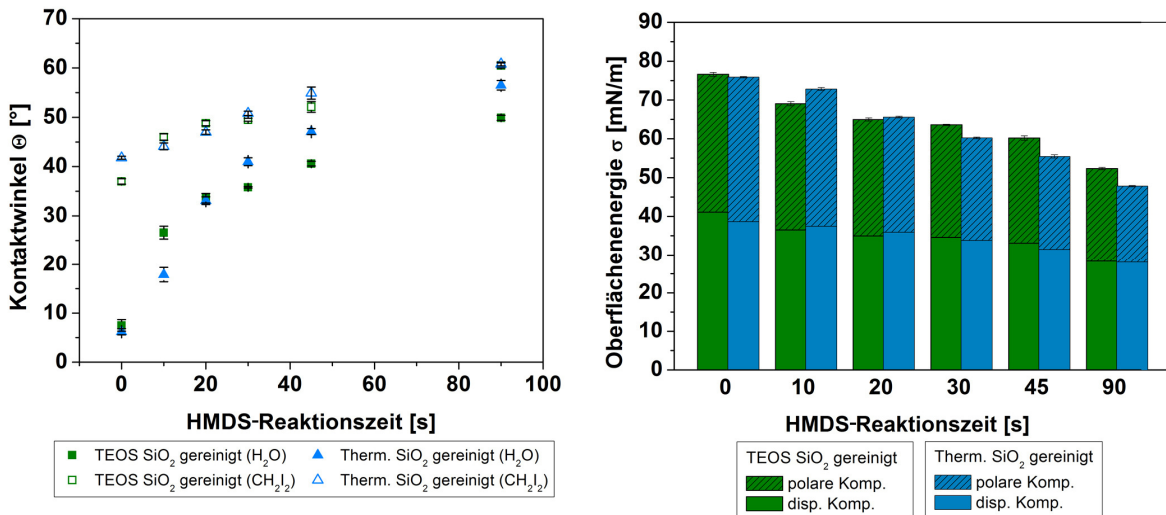


Abbildung 4.11: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von gereinigten TEOS- und thermischen Oxid-Oberflächen gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

In einem weiterführenden Versuch wurde eine Serie der TEOS-Oxid-Oberflächen vor dem Primingprozess einer „Argon Damage Implantation“ unterzogen, um den Einfluss dieser Oberflächenbehandlung auf die Reaktivität mit HMDS zu untersuchen. In der Chip-Produktion wird dieser Prozessschritt eingesetzt, um die Ätzrate des Oxids zu manipulieren.^[134] Eine Behandlung der Oberflächen mittels Argon (Ar)-Ionenimplantation erhöht die Ätzrate während der nasschemischen Strukturierung. Die Implantation von Ar Ionen in die TEOS-Oxid-Oberfläche lässt, unabhängig von der Dosis, einen Anstieg der Oberflächenenergie von $\sigma = 68 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ auf $\sigma = 76 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und eine Verringerung des Wasserkontaktwinkels von 33° auf weniger als 10° gegenüber der ungereinigten TEOS-Oxid-Oberflächen erkennen. Der Anstieg der Oberflächenenergie wird nahezu ausschließlich von der Zunahme der polaren Komponente bestimmt und kann der Entfernung von organischen Verunreinigungen und der Einführung einer größeren Anzahl von polaren Funktionalitäten an der

Siliziumoberfläche zugeordnet werden. Die Bildung von polaren funktionellen Gruppen an der Siliziumoberfläche erfolgt sowohl durch Ar-Ionenimplantation als auch mittels nasschemischer Reinigung. Der Effekt der Erhöhung der Oberflächenenergie durch den Ar-Implantationsprozess konnte auch an nativen SiO₂-Schichten und Quarz beobachtet werden, eine eindeutige Aufklärung dieses Effekts auf atomarer Ebene steht jedoch noch aus.^[135] Die Reaktivität während des Primingprozesses mit HMDS bleibt bei Standard- und 1.5-facher Dosis unverändert. Eine Ar-Ionenimplantation mit doppelter Dosis hingegen lässt eine erhöhte Reaktivität während des Primings erkennen (Abbildung 4.12).

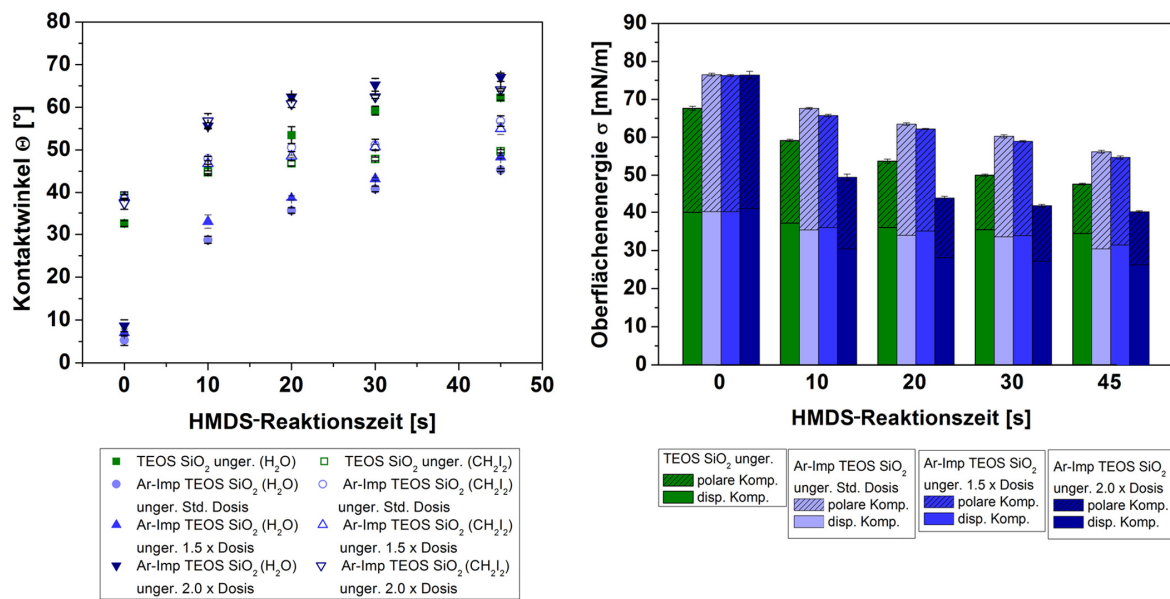


Abbildung 4.12: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von ungereinigten Ar-implantierten TEOS-Oxid-Oberflächen gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Auffällig ist, dass die Applikation der Standardreinigung nach dem Ar-Ionenimplantationsprozess (vor der HMDS-Behandlung) den Effekt der erhöhten Reaktivität gegenüber HMDS wieder aufhebt. Diese Beobachtung lässt sich durch die Bildung eines dünnen Oxidfilms (~2 nm) bei der Reinigung begründen, der eine ähnliche Reaktivität aufweist wie das TEOS-Oxid (Abbildung 4.13).

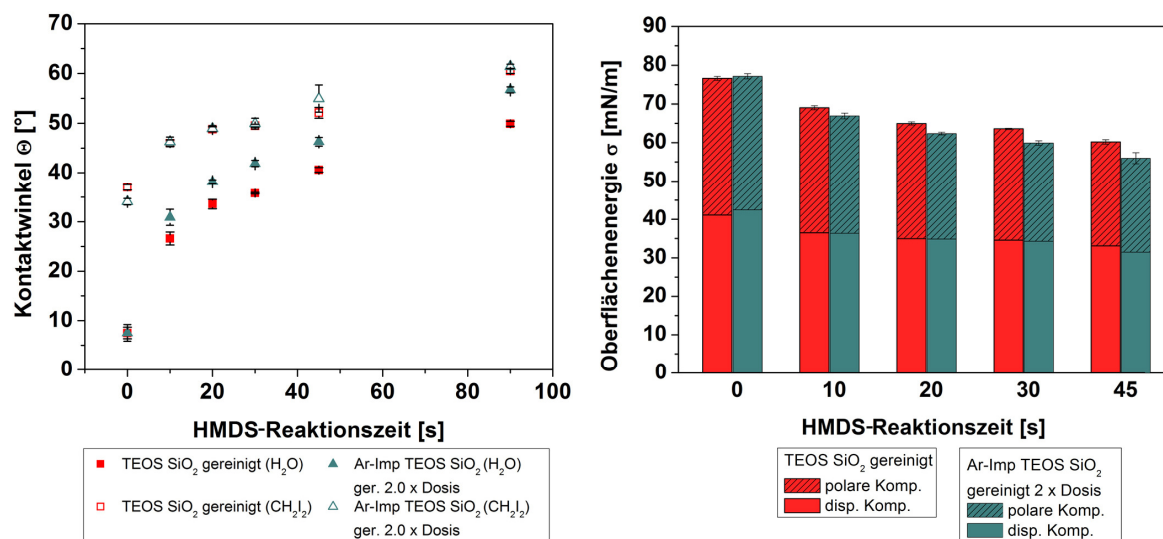


Abbildung 4.13: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien der gereinigten und der mit doppelter Dosis Ar-implantierten TEOS-Oxid-Oberflächen gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

4.3.2 Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)

Die elektrokinetische Oberflächenanalyse der Strömungspotentialmessung ermöglicht die Bestimmung des IEP der Materialoberfläche. Die Lage des IEP gibt Auskunft über die Säure-Base Eigenschaften und die relative Stärke der Acidität/Basizität der Materialoberfläche.^[136] Die initiale Säure-Base Wechselwirkung während der Reaktion von Silanolgruppen mit HMDS lässt eine Beeinflussung der Reaktivität der Primingreaktion durch unterschiedliche Acidität der Materialoberflächen vermuten. Eine Korrelation von Strömungspotential- und Kontaktwinkelmessungen soll Aufschluss über einen möglichen Zusammenhang geben.

Die Ergebnisse der elektrokinetischen Oberflächenanalyse der mit doppelter Dosis Ar-implantierten Oberfläche sind in Abbildung 4.14 in Form des Zetapotential/pH-Wert Verlaufs angeführt. Die Gegenüberstellung der Messkurven der Argon-implantierten und der thermischen Oxid-Oberfläche lässt im pH-Bereich zwischen 6 und 6.5 ein ähnliches Zetapotential ($\zeta_{\text{therm.SiO}_2} = -57 \pm 3 \text{ mV}$, $\zeta_{\text{Ar-Imp,TEOS}} = -55 \pm 8 \text{ mV}$) erkennen. Darüber hinaus zeigen die Messkurven bis zu einem pH-Wert von 4.5 einen ähnlichen Verlauf.

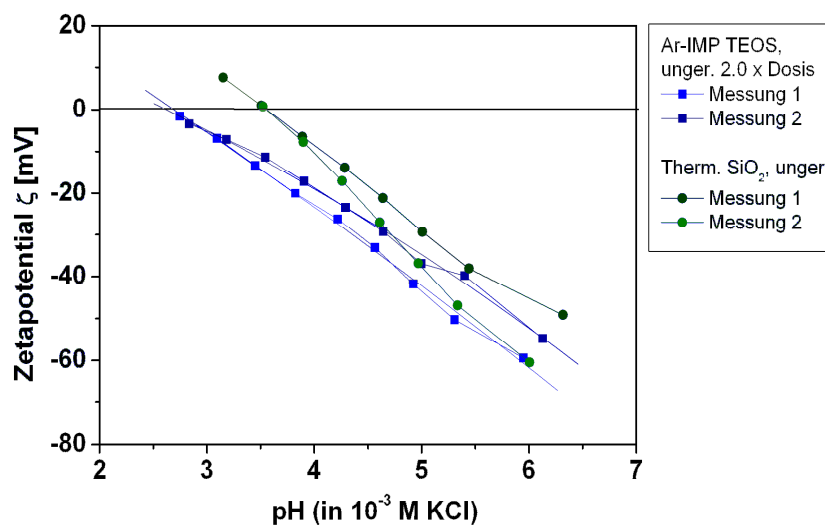


Abbildung 4.14: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes von ungereinigten thermischen SiO₂ und Ar-implantiertem TEOS-Oxid-Oberflächen.

Erst kurz vor Erreichen des IEP (pH = 3-4) lässt sich ein deutlicher Unterschied der Messkurven erkennen. Der IEP der Ar-implantierten TEOS-Oberfläche liegt bei pH = 2.7 und der IEP für die thermische SiO₂-Oberfläche bei pH = 3.6. Der IEP bei niedrigerem pH-Wert weist auf die Entfernung von organischen Verunreinigungen von der Oberfläche durch den Ar-Ionenimplantationsprozess hin. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 erwähnt, werden funktionelle Gruppen an der Oberfläche eingeführt, was anhand des Anstiegs der Oberflächenenergie erkannt werden kann. Die erhöhte Reaktivität der Ar-implantierten TEOS-Oberfläche während des Primings kann durch die höheren Konzentrationen der aciden Protonen an der Oberfläche beeinflusst werden.

4.3.3 AFM-Messungen

Die Ergebnisse aus der rasterkraftmikroskopischen Untersuchung der TEOS-Oxid-Oberflächen und der mit doppelter Dosis Ar-implantierten TEOS-Oxid-Oberflächen sind in den Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellt.

Abbildung 4.15 zeigt die topographischen Aufnahmen der TEOS-Oxid-Oberfläche vor und nach der Anwendung des Standardreinigungsprozesses. Aus diesen Aufnahmen kann für die ungereinigte TEOS-Oxid-Oberfläche eine Rauigkeit $R_q = 0.548 \pm 0.01$ nm, für die gereinigte eine Rauigkeit von $R_q = 0.616 \pm 0.003$ nm ermittelt werden.

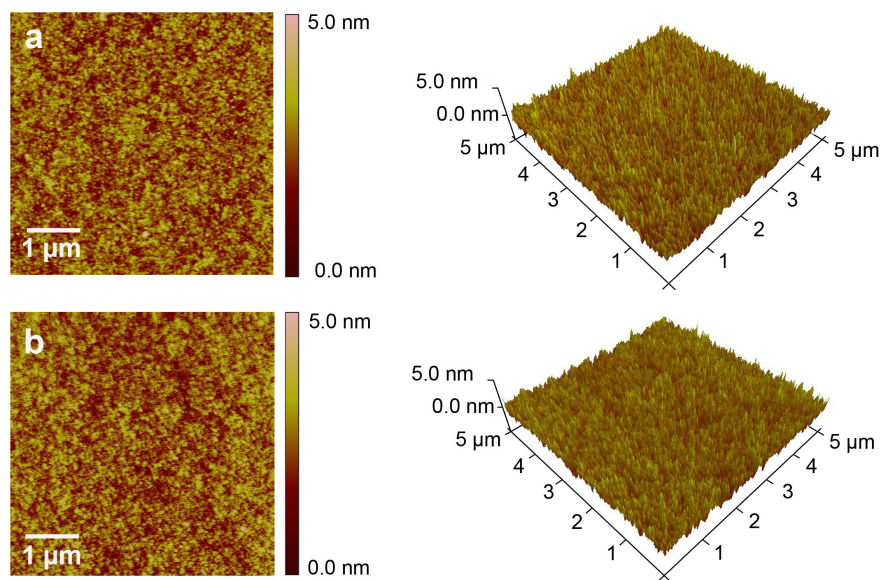


Abbildung 4.15: 2D / 3D topografische AFM-Aufnahmen von ungereinigten TEOS-Oxid- (a) und gereinigten TEOS-Oxid-Oberflächen (b); tapping mode, Si tip.

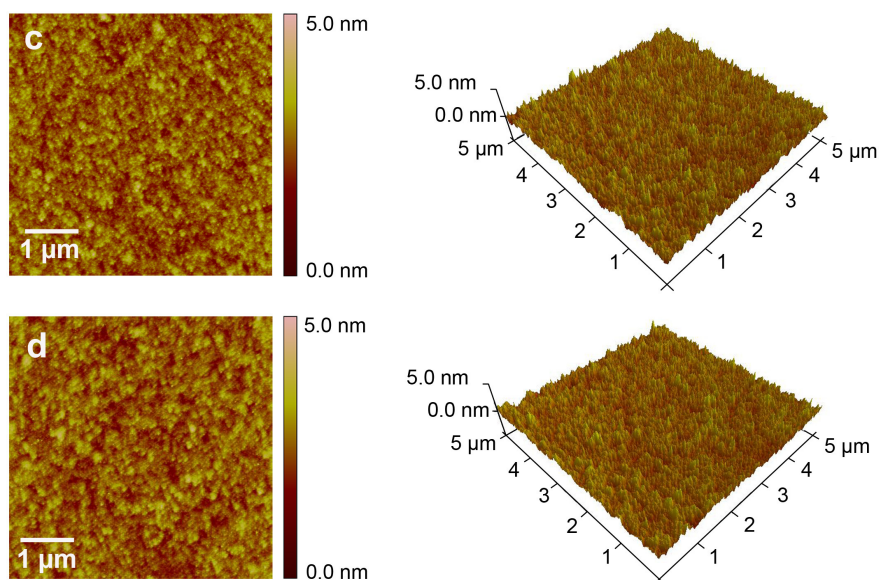


Abbildung 4.16: 2D / 3D topografische AFM-Aufnahmen von ungereinigten, mit doppelter Dosis Ar-implantierten TEOS-Oxid- (c) und gereinigten, mit doppelter Dosis Ar-implantierten TEOS-Oxid-Oberflächen(d); tapping mode, Si tip.

Die Ar-implantierte Oberfläche weist eine Rauigkeit $R_q = 0.459 \pm 0.044$ nm vor und $R_q = 0.434 \pm 0.006$ nm nach der Reinigung auf. Ein Vergleich der AFM-Aufnahmen vor und nach der Reinigung zeigt, dass diese die Rauigkeit der Oberfläche nicht beeinflusst. Die Rauigkeiten der gemessenen TEOS-Oxid-Oberflächen liegen im Bereich zwischen 0.4 bis 0.6 nm und sind geringfügig rauer als die thermisch abgeschiedenen Oxidschichten, welche im Bereich zwischen 0.15 und 0.35 nm liegen.

4.4 Siliziumnitrid

4.4.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

In einer weiteren Versuchsreihe wurden mittels PECVD (plasma-enhanced CVD) Verfahren abgeschiedene Siliziumnitridschichten auf ihre Reaktivität gegenüber HMDS untersucht. Die gemessenen Kontaktwinkel und die daraus berechneten Oberflächenenergien für Si_3N_4 - und gereinigte thermische SiO_2 -Oberflächen sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Oberflächenenergien beider Materialien sinken in derselben Größenordnung entsprechend der Reaktionszeit mit HMDS ab. Erst bei Reaktionszeiten länger als 30 s unterscheiden sich die Materialien in ihren Kontaktwinkeln und Oberflächenenergien. Das ähnliche Verhalten der Materialien während des Primingprozesses bis 30 s Reaktionszeit lässt sich durch die Anwesenheit von Si-OH Funktionalitäten auf Si_3N_4 begründen. Die Differenz der Oberflächenenergien bei Reaktionszeiten über 30 s kommt durch die unterschiedliche Konzentration an Silanolgruppen zustande. In einer Arbeit von Ratieri et al. wird für SiO_2 eine Silanolgruppendichte von 4.6-5.0 OH/nm^2 und für Si_3N_4 von 2.3-4.95 OH/nm^2 bzw. 0.05-2.0 NH_2/nm^2 angegeben.^[137]

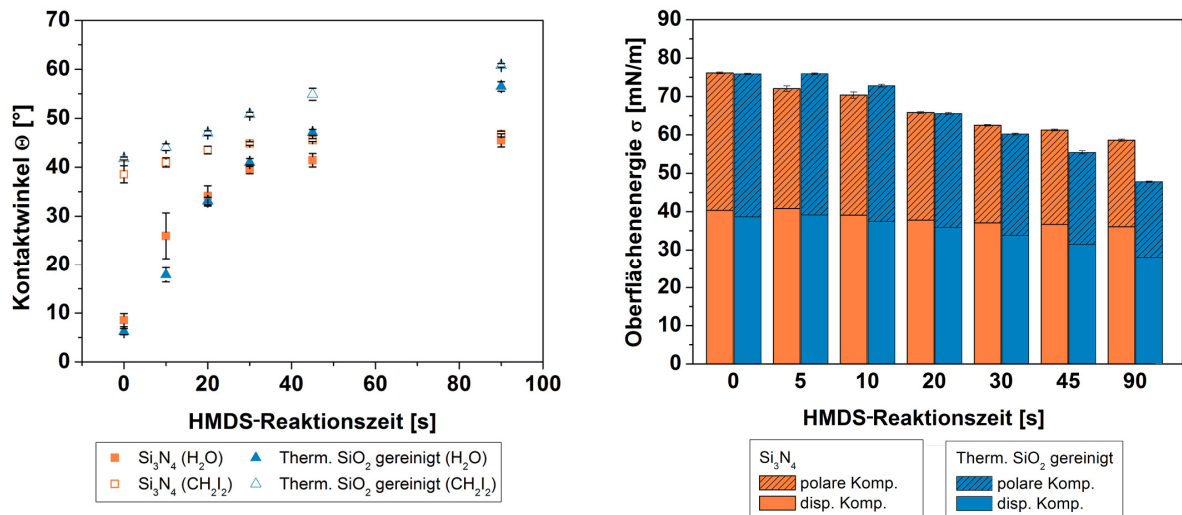


Abbildung 4.17: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von Si₃N₄- und gereinigten thermischen Oxid-Oberflächen gegen die Reaktionszeit mit HMDS bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Die Konzentrationen werden durch Parameter wie Druck und Temperatur während der Abscheidung der Materialien beeinflusst. Bei der Reaktion von HMDS mit Hydroxylgruppen an der Oberfläche kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem basischen Stickstoffatom und der leicht aciden Silanolgruppe, weshalb die Reaktion eventuell durch acide/basische funktionelle Gruppen an der Materialoberfläche beeinflusst werden kann.

4.4.2 AFM-Messungen

Die Rauigkeit der Siliziumnitrid-Oberfläche wurde aus der in Abbildung 4.18 dargestellten topographischen AFM-Aufnahme errechnet. Im Vergleich zu den thermischen und TEOS-Oxid-Oberflächen ist die Rauigkeit der Siliziumnitrid-Schicht mit einem Wert von $R_q = 2.383 \pm 0.172$ nm um den Faktor 10 höher.

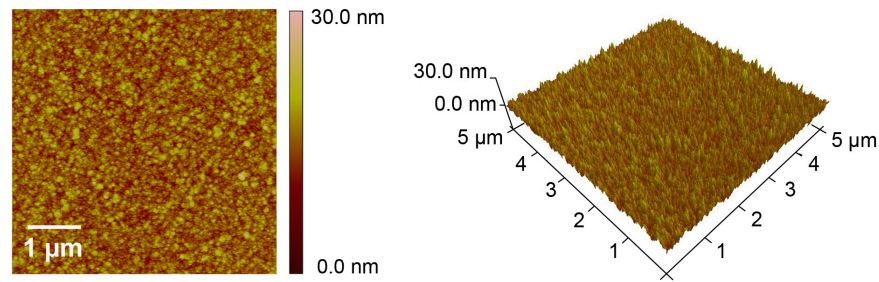


Abbildung 4.18: 2D / 3D topografische AFM-Aufnahme der Si_3N_4 -Oberfläche; tapping mode, Si tip.

4.4.3 Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)

Mit Hilfe von Strömungspotentialmessungen soll die Präsenz funktioneller Gruppen mit unterschiedlichen Säure-Basen Eigenschaften nachgewiesen werden. In Abbildung 4.19 ist der Zetapotential/pH-Wert-Verlauf der Si_3N_4 - und thermischen SiO_2 -Oberflächen im Vergleich dargestellt. Aus diesen Messungen erhält man, nach Schneiden der Messkurven mit der x-Achse, für Si_3N_4 einen IEP = 5.13 ± 0.08 und für thermisches SiO_2 einen IEP = 3.73 ± 0.21 . Die unterschiedliche Lage der IEPs ist ein Beweis für die Präsenz von funktionellen Gruppen mit unterschiedlichen Säure-Base Eigenschaften an der Materialoberfläche. Auf Grund der Anwesenheit basischer Aminogruppen an der Oberfläche weist Si_3N_4 einen höheren IEP auf als die Oberfläche des acideren thermischen SiO_2 . Dies kann auch anhand der Lage des Zetapotentials bei pH ~ 6 erkannt werden. Die Si_3N_4 -Oberfläche weist bei pH ~ 6 ein Zetapotential von $\zeta = -27 \pm 1$ mV auf, während das gereinigte thermische Oxid mit einem Zetapotential von $\zeta = -36 \pm 2$ mV deutlich darunter liegt. In weiterer Folge schneidet die Zetapotential/pH Messkurve von Si_3N_4 die x-Achse bei pH = 5.12. In Abbildung 4.19 (rechts) sind die IEPs der Si_3N_4 -Proben gegen die HMDS-Behandlungsdauer aufgetragen. Durch die Reaktion der Oberfläche mit HMDS werden die wenig aciden Hydroxylgruppen in Trimethylsilylgruppen umgewandelt, was in weiterer Folge zu einer Verschiebung des IEPs zu höheren pH-Werten führen sollte. Innerhalb der Si_3N_4 Probenserie ändert sich der IEP durch die Behandlung mit HMDS jedoch nur geringfügig von pH = 5.12 (nicht mit HMDS behandelt) auf IEP pH = 5.69 (Probe 180 s).

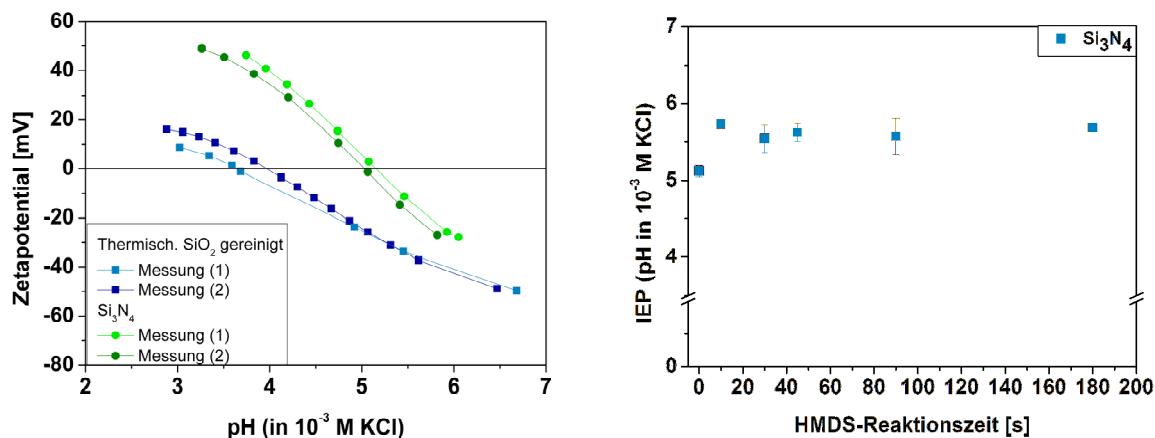


Abbildung 4.19: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes von gereinigtem thermischen SiO₂ und Si₃N₄ (links), IEPs der HMDS-behandelten Si₃N₄-Probenserie (rechts).

Der Nachweis des Oberflächenbedeckungsgrades mit Trimethylsilylgruppen ist durch die Messung des Strömungspotentials nicht möglich.

4.5 Amorphes Silizium

4.5.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Eine weitere allotrope Form des Siliziums stellt amorphes Silizium dar, welches in der Halbleiterindustrie unter anderem als Antireflexschicht eingesetzt wird. Zur Überprüfung der Reaktivität der α -Si-Schicht gegenüber HMDS und zur Ermittlung des Einflusses der Reinigung mittels DMF-Spülung und anschließender Finesonic Wasser-Reinigung wurden die gesputterten α -Si-Oberflächen zwischen 0 und 45 s mit HMDS behandelt. In Abbildung 4.20 sind die Kontaktwinkel und Oberflächenenergien der HMDS-behandelten α -Si-Schichten angeführt.

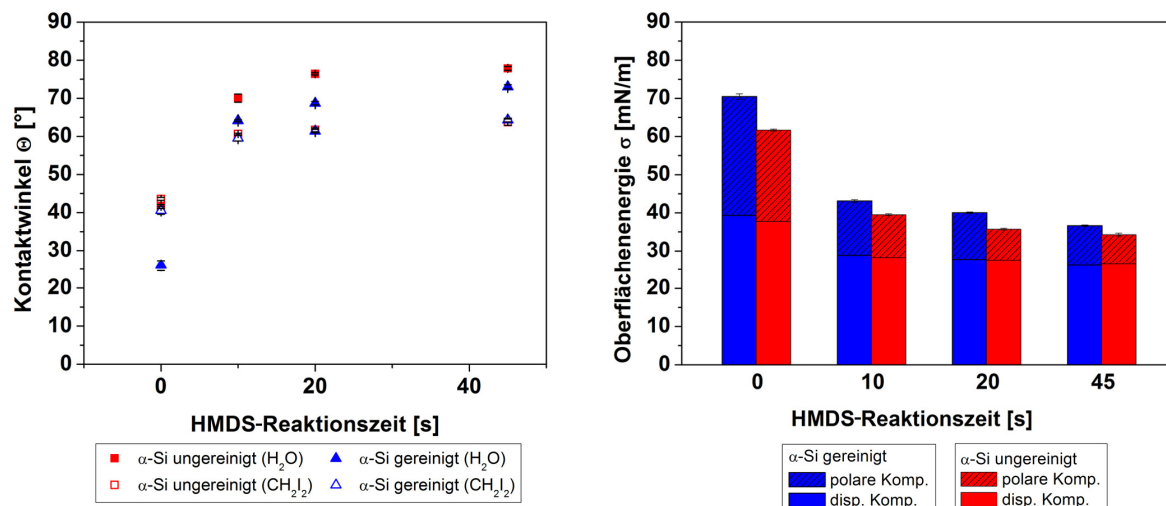


Abbildung 4.20: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von α -Si-Oberflächen gegen die Reaktionszeit mit HMDS bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Die Anwendung der Kombination der DMF-Spülung und der Finesonic Reinigung führt zu geringfügig hydrophileren Oberflächen mit einem Wert von $\sigma = 70 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ gegenüber der ungereinigten Oberfläche mit $\sigma = 63 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Der Wasserkontaktwinkel ändert sich dadurch von 42° auf 26° . Im Vergleich mit allen anderen charakterisierten siliziumbasierenden Materialoberflächen weist α -Si die höchste Reaktivität gegenüber HMDS auf. Nach 45 Sekunden Reaktionszeit stellt sich die Oberflächenenergie bei $\sigma = 34 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ungereinigten und $\sigma = 37 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ im Falle der gereinigten Oberflächen ein.

4.5.2 AFM-Messungen

Die zwei- und dreidimensionalen topografischen AFM-Aufnahmen von gereinigtem und ungereinigtem α -Si sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Aus den AFM-Aufnahmen können für die ungereinigte α -Si-Probe eine Rauigkeit $R_q = 8.560 \pm 0.793 \text{ nm}$ und für die gereinigte $R_q = 8.790 \pm 1.078 \text{ nm}$ errechnet werden.

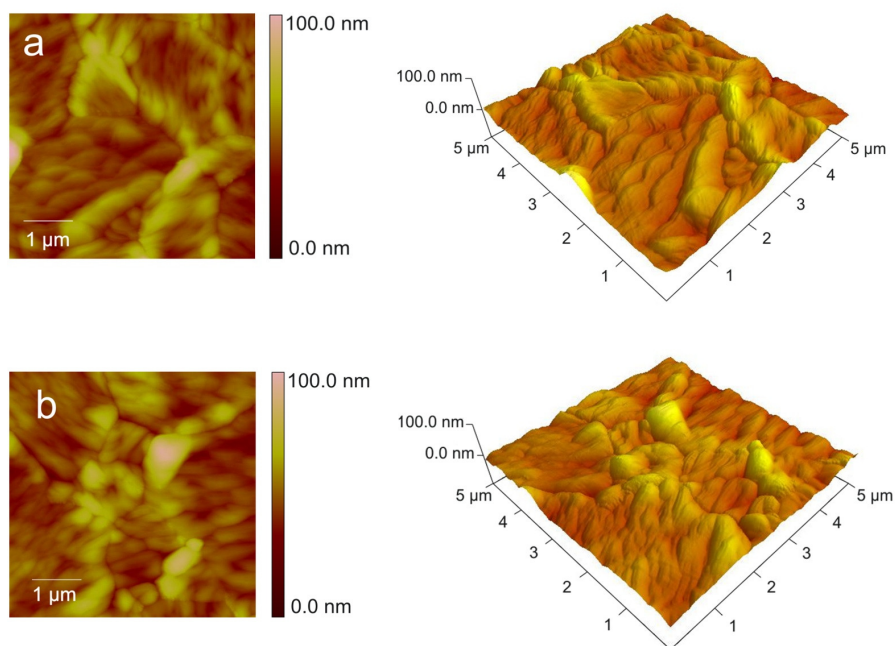


Abbildung 4.21: 2D / 3D Topografische AFM-Aufnahme von ungereinigten (a) und (b) gereinigten α -Si-Oberflächen; tapping mode, Si tip.

Die Topographie der α -Si-Proben wird durch die darunter liegende AlSiCu Metallschicht mitbestimmt und weist daher im Vergleich zu den anderen charakterisierten Materialien eine hohe Rauigkeit auf. Ferner geht aus der AFM-Analyse hervor, dass die Rauigkeit von der Anwendung der kombinierten DMF-Spülung und des H₂O Finesonic Reinigungsprozesses unbeeinflusst bleibt.

4.6 Polysilizium

4.6.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Die Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen für die Polysiliziumoberflächen sind in Abbildung 4.22 graphisch dargestellt. Der Erwartung entsprechend nimmt die Oberflächenenergie mit steigender HMDS-Reaktionszeit ab. Analog dazu steigt der Wasserkontaktwinkel an. Die ungereinigte Polysiliziumoberfläche weist ohne HMDS-Behandlung eine Oberflächenenergie von $\sigma = 64 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und einen Wasserkontaktwinkel von 39° auf. Durch die Anwendung des Standard-

reinigungsprozesses wird die Oberflächenenergie auf $\sigma = 77 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ erhöht, dabei nimmt bedingt durch den oxidativen Reinigungsprozess und die damit verbundene Einführung von polaren Hydroxygruppen hauptsächlich der Wert der polaren Komponente zu. Der Kontaktwinkel von Wasser stellt sich nach der Reinigung bei 10° ein.

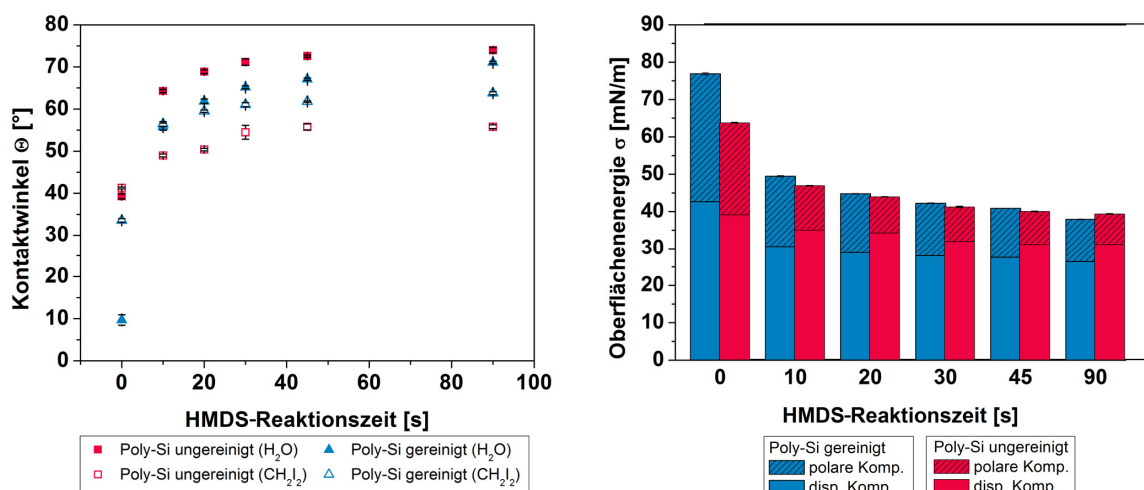


Abbildung 4.22: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von Polysilizium-Oberflächen gegen die Reaktionszeit mit HMDS bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Der Unterschied von $13 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ zwischen der Oberflächenenergie der gereinigten und der ungereinigten Substratoberfläche wird durch die Behandlung mit HMDS nach 20 s Reaktionszeit nahezu vollständig ausgeglichen. Nach 90 s liegen die Oberflächenenergien der beiden Probenserien bei etwa $37 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und der Kontaktwinkel bei etwa 73° .

4.6.2 AFM-Messungen

Die Ergebnisse der topografischen Analysen mittels AFM sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Aus den AFM-Aufnahmen von gereinigten und ungereinigten Polysilizium-Oberflächen konnte für die gereinigte Polysilizium-Oberfläche eine Rauigkeit $R_q = 0.920 \pm 0.065 \text{ nm}$ und $R_q = 0.935 \pm 0.060 \text{ nm}$ für die ungereinigte ermittelt werden.

Auch in diesem Fall konnte kein Einfluss der Reinigung auf die Rauigkeit der Probenoberfläche festgestellt werden.

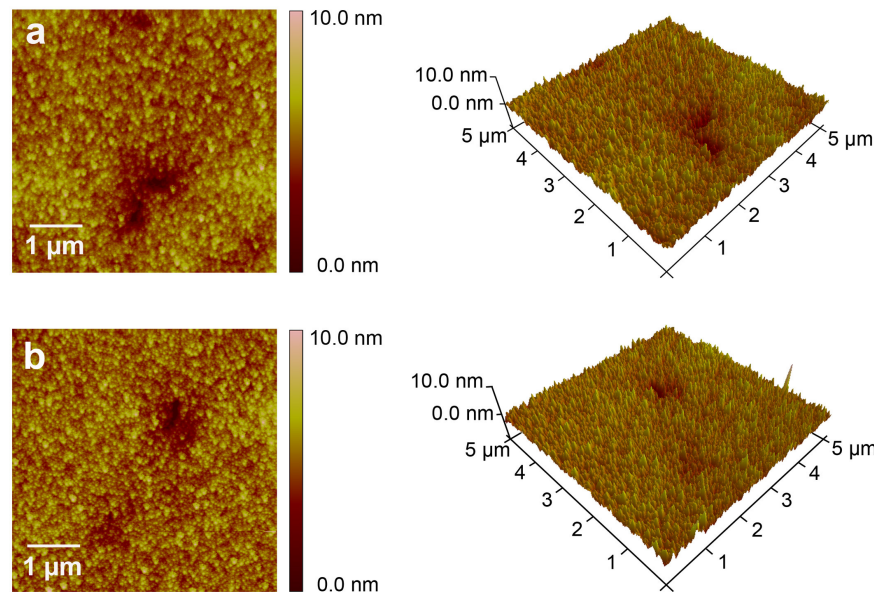


Abbildung 4.23: 2D / 3D Topografische AFM-Aufnahme von ungereinigten (a) und (b) gereinigten Poly-Si-Oberflächen; tapping mode, Si tip.

Die Rauigkeit der Poly-Si-Oberflächen liegt damit zwischen den sehr glatten thermischen und TEOS-Oxid-Oberflächen und der vergleichsweise rauen α -Si-Oberfläche.

4.7 Bor-, Phosphor- und Borphosphorsilikatgläser

4.7.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Durch die Analyse bor- und phosphordotierter Probenoberflächen soll der Einfluss von Dotierelementen auf die Reaktion mit HMDS untersucht werden. Mittels SACVD (sub-atmospheric CVD) Prozess wurden Probenoberflächen mit 4.1% P, 5.0% B, 1.8% B und 2.7% P sowie 4.0% B und 4.9% P hergestellt. Abbildung 4.24 zeigt die Analysenergebnisse der Benetzungseigenschaften von BSG und PSG in Form des Verlaufs der Kontaktwinkel und der daraus berechneten Oberflächenenergien entsprechend der HMDS-Reaktionszeit. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Versuchsreihe des ungereinigten thermischen Oxids mit aufgetragen.

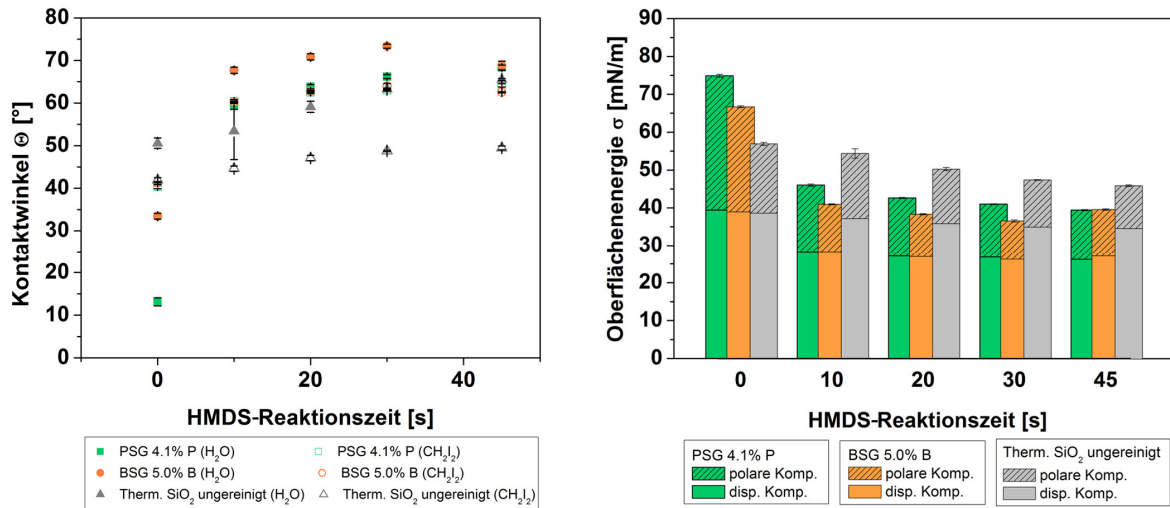


Abbildung 4.24: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von PSG-, BSG- und ungereinigten thermischen SiO_2 -Oberflächen gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Die BSG- und PSG-Oberflächen weisen mit einem Wasserkontaktwinkel von 33° und 13° einen hydrophileren Charakter auf als das ungereinigte thermische Oxid mit einem Wert von 50° . Vergleicht man die Oberflächenenergien und den Wasserkontaktwinkel der beiden unbehandelten Substrate mit den Werten nach 10 s HMDS-Behandlung erkennt man, dass die dotierten Oberflächen schneller mit HMDS reagieren als das undotierte thermische Oxid. An der PSG-Oberfläche stellt sich nach 45 s HMDS-Behandlung eine Oberflächenenergie von $\sigma = 39 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ein, welche im Falle der BSG-Oberfläche schon nach 20 s Priming erreicht wird.

In Abbildung 4.25 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelanalysen der BPSG-Wafer mit 1.8% Bor und 2.7% Phosphor bzw. 4.0% Bor und 4.9% Phosphor in einer Gegenüberstellung der Oberflächenenergien und Kontaktwinkel dargestellt. Als Referenzoberfläche dient wiederum thermisches SiO_2 .

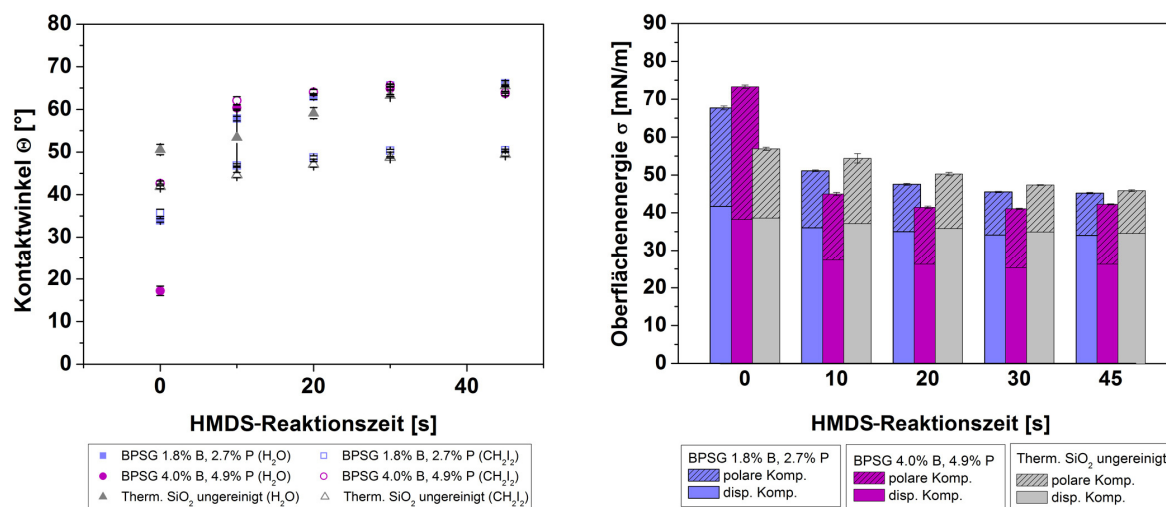


Abbildung 4.25: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien von BPSG- (1.8% B, 2.7% P; 4.0% B, 4.9% P) und ungereinigten thermischen SiO_2 -Oberflächen gegen die HMDS-Reaktionszeit bei Umgebungsdruck und -temperatur.

Wie schon die BSG- und PSG-Oberflächen zuvor sind die BPSG-Oberflächen mit einer Oberflächenenergie von $\sigma = 68 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (1.8% B, 2.7% P) und $73 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (4.0% B, 4.9% P) bereits ohne Anwendung zusätzlicher Reinigungsprozesse hydrophil. Analoges zeigt auch der Wasserkontaktwinkel von 34° an der weniger dotierten und 17° an der stärker dotierten Oberfläche. Die Oberflächenenergie nimmt mit zunehmender HMDS-Behandlungsdauer ab. Nach 45 s HMDS-Priming weist die 4.0% B, 4.9% P Probe mit $\sigma = 42 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ eine niedrigere Oberflächenenergie auf als die 1.8% B, 2.7% P Probe mit $\sigma = 45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Beim Vergleich aller dotierten Oberflächen kann man erkennen, dass an den Materialoberflächen mit nur einem Dotierelement nach 45 s hydrophobere Oberflächen hergestellt werden konnten als bei Dotierung mit zwei Elementen bzw. ohne Dotierung. Ferner kann festgestellt werden, dass sowohl Bor als auch Phosphor die Reaktion mit HMDS beschleunigen.

4.7.2 Strömungspotentialmessungen (Zetapotential)

Um den Einfluss der Acidität der Oberflächen auf die Reaktivität mit HMDS zu untersuchen, wurden Strömungspotentialmessungen an den stark bor- und

phosphordotierten Oberflächen durchgeführt. Die Ergebnisse der elektrokinetischen Oberflächenanalyse sind in Form der IEPs der Probenoberflächen in Abbildung 4.26 dargestellt. Die verwendeten stark bor- und phosphordotierten Materialien weisen an den Oberflächen OH-Funktionalitäten mit unterschiedlicher Acidität auf. Die Lage des IEP der Oberflächen steigt entsprechend der Reihenfolge: 4.1% P < 4.0% B, 4.9% P < 1.8% B, 2.7% P ≤ 5.0% B < undotiertes thermisches SiO₂ an.

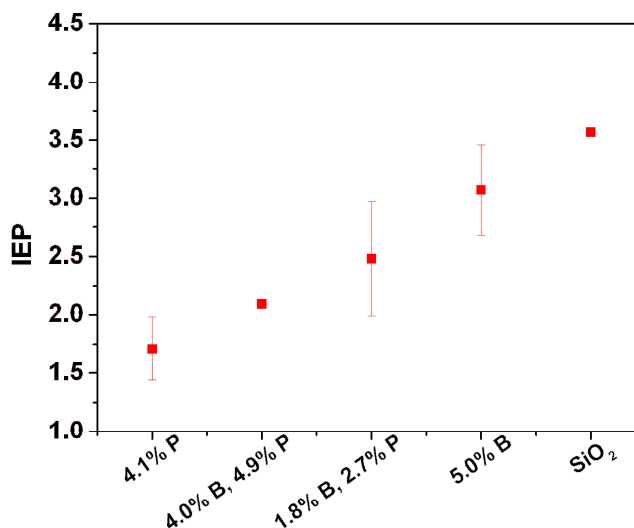


Abbildung 4.26: IEPs der unbehandelten Substratoberflächen PSG (4.1% P), BPSG (4.0% B, 4.9% P), BPSG (1.8% B, 2.7% P), BSG (5.0% B) und thermisches SiO₂.

Eine Korrelation dieser Ergebnisse mit den Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien lässt erkennen, dass die Reaktivität gegenüber HMDS entsprechend der oben genannten Reihung abnimmt. Lediglich die mit 5% Bor dotierte Oberfläche folgt nicht diesem Trend. Anhand kinetischer Studien von unterschiedlichen Silylierungsreaktionen an Bor-Silica-Oberflächen haben Hair und Hertl diesen Effekt auf die Lewisacidität und die Elektronenakzeptor-Eigenschaften des Bors zurückgeführt.^[138] Dieser Effekt spiegelt sich allerdings nicht in der Lage des IEP wieder. Die Acidität bezieht sich in diesem Fall auf die Protonierbarkeit von oberflächengebundenen funktionellen Gruppen nach der Brönsted Säure-Basen-Theorie. Die höhere Reaktivität an der mit 4.1% phosphordotierten Oberfläche kann auf die acideren OH-Gruppen an diesen Materialien zurückgeführt werden. Blitz et al. haben mit Hilfe von *ab-initio* Studien der Reaktion von HMDS mit Silanolgruppen gezeigt, dass eine Wechselwirkung zwischen dem basischen Stickstoff und dem

aciden Proton der Silanolgruppe Teil dieser Reaktion ist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Primingreaktion mit HMDS durch acidere OH-Gruppen an den Oberflächen beeinflusst wird.^[47]

4.8 Lackhaftungsversuche

Basierend auf den Ergebnissen der Oberflächencharakterisierungen und den Erfahrungen von Infineon Technologies Austria AG wurden folgende Oberflächen für Photolackhaftungsversuche mit Hilfe einer Testbelichtungsmaske und dem Positivlack IX335H JSR Micro ausgewählt:

- **TEOS-Oxid 410 nm**
 - Ungereinigt,
 - Gereinigt (SC-1/SC-2, Mercury Cleaner),
 - Therm. behandelt bei 380 °C, 1 h

- **Thermisches SiO₂**
 - Ungereinigt

- **PSG 4.6% P**
 - Ungereinigt
 - Gereinigt (SC-1/SC-2, Mercury Cleaner)
 - Wasserspülung (70 °C, 30 min)

4.8.1 Tetraethylorthosilikat- und Thermisches Oxid

a) Kontaktwinkelmessungen

Die Wasserkontaktwinkel der unterschiedlich vorbehandelten TEOS-Oxid- und den thermisch abgeschiedenen Oxid-Oberflächen sind in Abbildung 4.27 dargestellt. An den mit Sternen gekennzeichneten Proben konnte der Kontaktwinkel nicht mehr mit

der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden, weshalb hier der niedrigste noch messbare Wert angegeben wird. Darüber hinaus konnte im Reinraum nur mit einer Testflüssigkeit (deionisiertes Wasser, 18 M Ω -cm) gemessen werden und daher keine Oberflächenenergie bestimmt werden. Die TEOS-Oxid-Oberfläche ist sowohl direkt nach der Abscheidung als auch nach Applikation der Standardreinigung (SC-1, SC-2) hydrophil. Im Gegensatz zur ungereinigten Oberfläche benötigt man bei den gereinigten Proben mindestens 20 s HMDS-Reaktionszeit um eine messbare Änderung des Kontaktwinkels zu erhalten. Ab 20 s Reaktionszeit verhalten sich die Oberflächen während des Primingprozesses paarweise gleich.

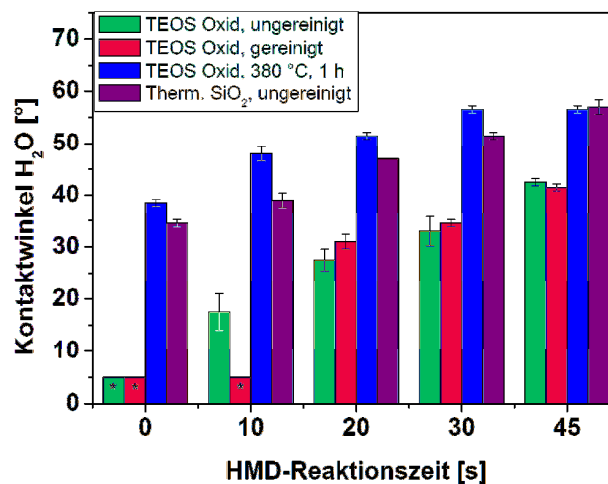


Abbildung 4.27: Wasserkontaktwinkel gegen die HMDS-Reaktionszeit von gereinigten, ungereinigten, thermisch behandelten TEOS-Oxid- und thermisch abgeschiedenen SiO₂-Oberflächen unter Reinraumbedingungen.

Die thermische Behandlung des TEOS-Oxids bei 380 °C lässt den Kontaktwinkel der 0 s Probe auf 39° ansteigen. Die thermische Behandlung der Proben führt in einem ersten Schritt bei Temperaturen unter 200 °C zur Entfernung physisorbierten Wassers und in einem zweiten Schritt bei Temperaturen über 300 °C zur Entfernung chemisorbierten Wassers durch Kondensation von Silanolgruppen unter Bildung von Siloxanbrücken.^[139,140] Der Wasserkontaktwinkel an TEOS-Oxid- und thermisch abgeschiedenem SiO₂-Oberflächen steigt im Zuge des Primingprozesses entsprechend der Reaktionszeit mit HMDS an beiden Oberflächen bis zu einem Wert von 57° an. Bei Reaktionszeiten kürzer als 45 s ist die thermische SiO₂-Oberfläche hydrophober als die thermisch behandelte TEOS-Oxid-Oberfläche.

b) Optische Evaluierung der Lackhaftung

Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde die Lackhaftung nach der Belichtung und Entwicklung entsprechend des in Kapitel 7.3 beschriebenen Qualifizierungsschlüssels an definierten Testpunkten bewertet. In Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse für das thermische Oxid und die TEOS-Oxid-Probenserien dargestellt. Das thermisch behandelte TEOS-Oxid und das thermische Oxid weisen bereits ohne HMDS-Priming eine gute Lackhaftung auf. Im Falle des ungereinigten TEOS-Oxids wird ein HMDS-Priming von mindestens 10 s benötigt, um ein vergleichbares Ergebnis zu erzielen. Das hydrophile gereinigte TEOS-Oxid muss für mindestens 30 s dem HMDS-Priming unterzogen werden, um eine ausreichende Lackhaftungsqualität gewährleisten zu können.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der optischen Evaluierung der Lackhaftung nach der Entwicklung des Photolacks auf thermischen SiO₂ und TEOS-Oxid nach unterschiedlicher Vorbehandlung.

HMDS	TEOS Oxid	TEOS + SC1/SC2	TEOS + 380 °C 1h	Therm. Oxid
0 s				
10 s				
20 s				
30 s				
45 s				
	... ohne Fehler			
	... fehlende oder beschädigte Teststrukturen			

Weiters fällt auf, dass auf ungereinigtem TEOS-Oxid bereits nach 10 s kein Fehler an den Teststrukturen detektiert werden konnte, obwohl der Wasserkontaktwinkel an dieser Oberfläche nur bei 18° liegt. Wie aus den Versuchen hervorgeht, konnten auf allen oben angeführten Oberflächen ab einem Wasserkontaktwinkel von 30° keine fehlerhaften Teststrukturen an den definierten Messpunkten detektiert werden.

c) Flankenwinkel

Für eine bessere Differenzierung der Lackhaftungsqualität an den unterschiedlichen Oxid-Oberflächen wurde eine nasschemische Ätzung der Teststrukturen durchgeführt. Die resultierende Strukturgröße wurde mit Hilfe von „Critical Dimension“ Messungen (SEM-TOP-Down) bestimmt und daraus der Flankenwinkel nach dem in Abbildung 7.3 dargestellten Schema berechnet. Die errechneten Flankenwinkel sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Anhand der Ergebnisse aller TEOS-Oxide ist eindeutig zu erkennen, dass der Flankenwinkel der nasschemisch geätzten Teststrukturen mit höherer HMDS-Reaktionszeit ansteigt. Die besten Ergebnisse (steilste Flankenwinkel) konnten bei der Ätzung des thermisch behandelten TEOS-Oxids erhalten werden. Nach 20 s HMDS-Behandlung konnte bereits ein Flankenwinkel von 69° gemessen werden. Beim gereinigten und ungereinigten TEOS-Oxid konnten vergleichbare Werte erst nach 45 s HMDS-Behandlung erhalten werden.

Tabelle 4.5: Vergleich der berechneten Flankenwinkel nach nasschemischer Ätzung für thermisches SiO₂ und TEOS-Oxid nach unterschiedlicher Vorbehandlung.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Flankenwinkel [°]			
	TEOS- Oxid	TEOS + SC1/SC2	TEOS + 380 °C 1h	Therm. Oxid
0	n.a.	n.a.	51.07	n.a.
10	42.40	n.a.	65.37	n.a.
20	55.71	49.34	69.23	n.a.
30	63.66	65.18	69.70	n.a.
45	69.24	67.72	70.00	n.a.

Für das thermisch abgeschiedene SiO₂ konnten keine Flankenwinkel errechnet werden, da sich der Lack während der nasschemischen Ätzung auf Grund zu starker Unterätzung von der Probenoberfläche gelöst hatte. Die durch die Ätzung entstandene Teststruktur konnte nicht mehr mittels „Critical Dimension“ Messung analysiert werden. Abbildung 4.28 zeigt winkelabhängige SEM-Aufnahmen der fehlerhaften Strukturen aus der Ätzung des thermischen SiO₂.

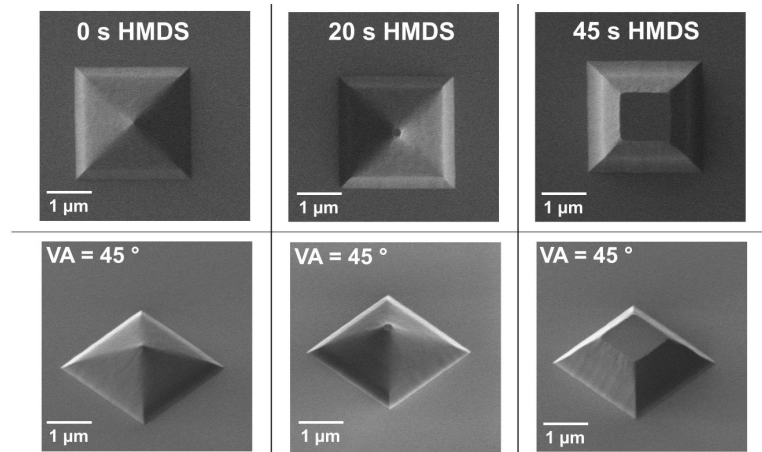


Abbildung 4.28: Winkelabhängige SEM-Aufnahmen der geätzten Teststrukturen auf thermisch abgeschiedenem SiO₂.

4.8.2 PSG

a) Kontaktwinkelmessungen

Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf des Kontaktwinkels von Wasser entsprechend der HMDS-Reaktionszeit auf den unterschiedlich vorbehandelten phosphordotierten Proben. Der Wasserkontaktwinkel steigt an allen Oberflächen mit höheren HMDS-Reaktionszeiten an. Die ungereinigte PSG-Oberfläche reagiert am schnellsten mit HMDS und weist nach 30 s einen Kontaktwinkel von 56° auf. Bei einer Behandlung der PSG-Oberfläche mit Heißwasser wird ein 45 s dauerndes HMDS-Priming benötigt um einen Kontaktwinkel von 58° zu erhalten. Das HMDS-Priming der hydrophilen gereinigten PSG-Proben führt nach 45 s Reaktionszeit zu einem Wasserkontaktwinkel von 46°. Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass für PSG-Oberflächen nach Applikation der Standardreinigung längere HMDS-Reaktionszeiten für die Bereitstellung derselben Oberflächenbeschaffenheit wie ohne Reinigung benötigt werden.

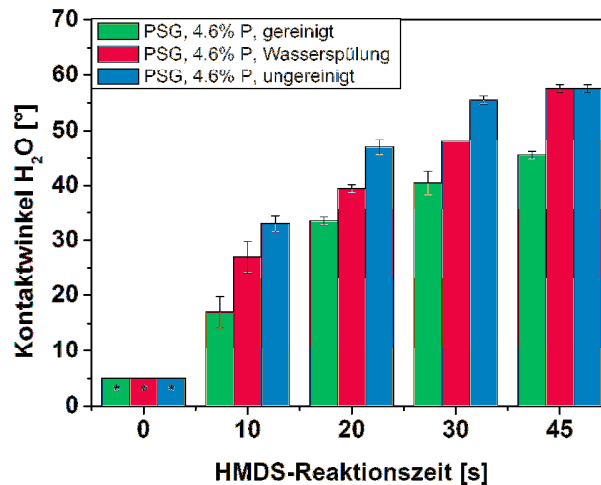


Abbildung 4.29: Wasserkontaktwinkel gegen die HMDS-Reaktionszeit von gereinigten und ungereinigten PSG-Oberflächen unter Reinraumbedingungen.

b) Optische Evaluierung der Lackhaftung

Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung der Teststrukturen nach der Belichtung und Entwicklung sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Die Lackhaftungsversuche an den unterschiedlich vorbehandelten phosphordotierten Oberflächen zeigen im Gegensatz zu den TEOS-Oxid- und thermischen Oxid-Oberflächen, dass ohne HMDS-Priming eine für die Chip-Produktion erforderliche Lackhaftungsqualität nicht erreicht werden kann. An der ungereinigten phosphordotierten Oberfläche kann schon nach 10 s HMDS-Priming keine fehlerhafte Teststruktur detektiert werden. Die nasschemisch vorbehandelten PSG-Proben erfordern mindestens 20 s HMDS-Priming, um dieselbe Lackhaftungsqualität sicherstellen zu können. Eine Korrelation dieser Ergebnisse mit den Kontaktwinkelmessungen zeigt, dass bei Wasserkontaktwinkeln über 30° an den definierten Messpunkten der PSG-Oberflächen keine fehlerhaften Strukturen nachgewiesen werden können.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der optischen Evaluierung der Lackhaftung nach der Entwicklung des Photolacks auf PSG-Oberflächen nach verschiedenen Vorbehandlungen.

HMDS	PSG + SC-1/SC-2	PSG + Heißwasser-spülung	PSG ungereinigt
0 s	Orange	Orange	Orange
10 s	Orange	Orange	Grün
20 s	Grün	Grün	Grün
30 s	Grün	Grün	Grün
45 s	Grün	Grün	Grün

... ohne Fehler
 ... fehlende oder beschädigte Teststrukturen
 ... Fehler bei der Belackung

c) Flankenwinkel

Die resultierenden Strukturgrößen aus der nasschemischen Ätzung der PSG-Proben konnten auf Grund schlechter Kontrastwerte nicht mittels „Critical Dimension“ Messungen (SEM-TOP-Down) bestimmt werden. Stattdessen wurden die Strukturgrößen und Flankenwinkel direkt an den Bruchkanten mittels X-Section SEM bestimmt. In Abbildung 4.30 sind SEM-Aufnahmen der Strukturquerschnittsflächen dargestellt. Die aus den dargestellten X-Section SEM-Aufnahmen gemessenen Flankenwinkel sind in Tabelle 4.7 angeführt. Für die für 0 s und 10 s mit HMDS behandelten Proben konnten auf Grund zu starker Unterätzung keine Flankenwinkel bestimmt werden.

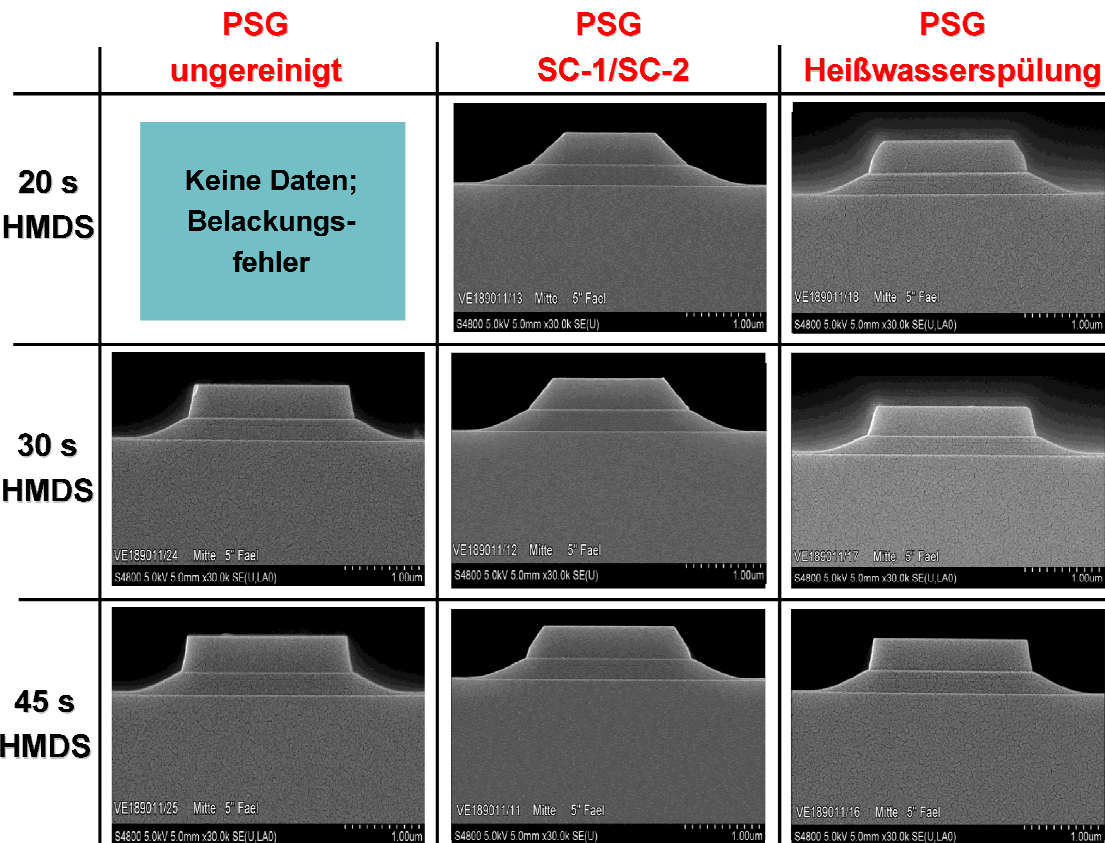


Abbildung 4.30: X-Section SEM-Aufnahmen der nasschemisch geätzten PSG-Teststrukturen.

Wie schon bei der Oxidprobenserie steigt der Flankenwinkel der geätzten Teststrukturen mit höherer HMDS-Behandlungsdauer bei allen Proben an. Die steilsten Flankenwinkel mit bis zu 79° und damit die beste Lackhaftung konnten bei der Ätzung der mit Heißwasser gespülten PSG-Schicht produziert werden. Die Ätzung der ungereinigten PSG-Schicht führt zu einem Flankenwinkel von maximal 74° . Die schlechteste Lackhaftung und damit die flachsten Flankenwinkel mit nur 46° weisen die Teststrukturen der gereinigten PSG-Schicht auf.

Tabelle 4.7: Vergleich der gemessenen Flankenwinkel nach nasschemischer Ätzung für ungereinigte, gereinigte und mit Heißwasser gespülte PSG-Oberflächen.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Flankenwinkel [°]		
	PSG ungereinigt	PSG + SC-1/SC-2	PSG + Heißwasser-spülung
0	n.a.	n.a.	n.a.
10	n.a.	n.a.	n.a.
20	n.a.	35	60
30	72	43	70
45	74	46	79

4.9 Röntgenstrukturanalyse 2-substituierter-2-Oxazoline

Im Hinblick auf die potentiellen Anwendungen der vielseitigen Materialklasse der Poly(2-oxazoline) zur Oberflächenmodifikation von Siliziumsubstraten, welche in Form eines Coatings oder kovalent gebunden eine Schnittstelle zwischen anorganischem Substrat und organischem Coating herstellen können,^[12, 141] werden in diesem Teil der Arbeit die Kristallstrukturen der Monomere 2-Nonyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) röntgenographisch aufgeklärt. Die Kristallstrukturaufklärung von aliphatischen und aromatischen 2-Oxazolinen soll Aufschluss über den Beitrag der π -Elektronen-Delokalisierung der Bindungssituation im 2-Oxazolinring und deren Einfluss auf die Polymerisation geben und somit zum besseren Verständnis der Materialklasse beitragen. Aus der Literatur bereits bekannte Untersuchungen konzentrierten sich auf Heteroatom beinhaltende 2-Oxazoline wie zum Beispiel 2-Thioxo- und 2-Amino-2-oxazoline.^[142,143,144] In diesen Substituenten befinden sich Heteroatome mit freien Elektronenpaaren in Konjugation zu der Doppelbindung im 2-Oxazolinring und die beobachtete Delokalisierung der π -Elektronen konnte dementsprechend dem C-N-O Segment des Oxazolinrings nicht originär zugeordnet werden.

4.9.1 Kristallstruktur des 2-Nonyl-2-oxazolins

Die Verbindung 2-Nonyl-2-oxazolin kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Formeleinheit (Abbildung 4.31).

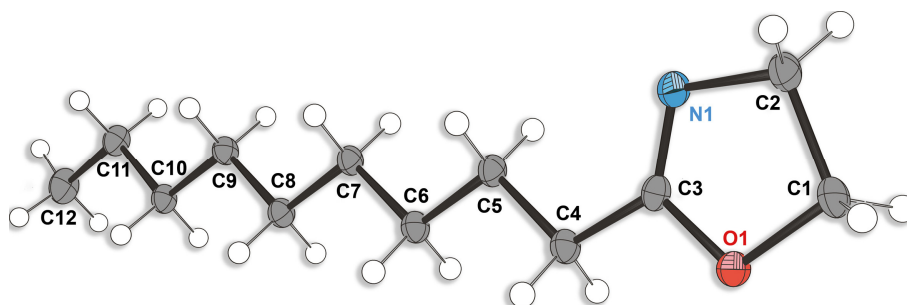


Abbildung 4.31: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von 2-Nonyl-2-oxazolin (ORTEP-Zeichnung,^[145] Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Nummerierung). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): O1–C1 1.4531(18), O1–C3 1.3710(17), N1–C2 1.482(2), N1–C3 1.265(2), O1–C3–N1 118.52(13), C2–N1–C3 106.42(12), C1–O1–C3 105.28(11).

In 2-Nonyl-2-oxazolin ist der 2-Oxazolinfünfring ($C_3N_1O_1$) leicht aus der Ebene geneigt: O1, C3, N1 und C2 liegen nahezu perfekt in einer Ebene ((O1–C3–N1–C2 $-1.05(18)$), C1 hingegen neigt aus dieser Ebene hervor (C3–N1–C2–C1 $-6.87(16)$, N1–C2–C1–O1 $9.77(16)$). Dabei fallen die deutlich unterschiedlichen Bindungslängen der beiden C–O Bindungen auf (O1–C1 1.4531(18), O1–C3 1.3710(17)). Die Bindung zwischen den Atomen C1 und O1 stimmt mit Werten aus der Literatur gut überein, während die Bindungslänge O1–C3 einen Wert zwischen einer C–O Einfach- (143 pm) und C=O Doppelbindung (120 pm) aufweist.^[146] Ein ähnliches Phänomen konnte bei der C–N Bindungslänge in Amiden beobachtet und auf eine Delokalisierung der π -Elektronen der C=O Doppelbindung unter Einbeziehung der Stickstoffatome zurückgeführt werden. (Abbildung 4.32, oben).

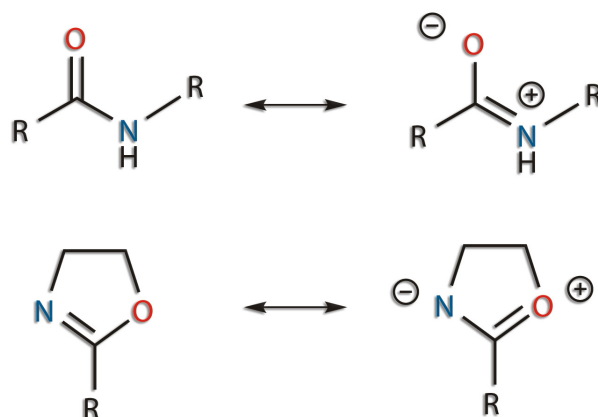


Abbildung 4.32: Resonanzdelokalisierung des π -Elektronenpaares der $\text{C}=\text{X}$ Doppelbindung unter Einbeziehung des benachbarten Heteroatoms Y in Amiden (oben: $\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{N}$) und 2-Oxazolinen (unten: $\text{X}=\text{N}$, $\text{Y}=\text{O}$).

Die unterschiedlichen C-O Bindungslängen, welche in der Kristallstruktur von 2-Nonyl-2-Oxazolin auftreten, können anhand einer analogen Delokalisierung der π -Elektronen der $\text{C}=\text{N}$ Doppelbindung unter Einbeziehung des Sauerstoffs erklärt werden (Abbildung 4.32 unten). Als Folge dieser Delokalisierung wird dem Stickstoffatom eine negative Ladung und dem Sauerstoffatom eine positive Ladung zuteil. Die $n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ Kette weist eine *all-trans* Konformation auf (C3–C4–C5–C6 $-179.91(12)$, C5–C6–C7–C8 $-178.08(12)$, C7–C8–C9–C10 $-179.58(12)$ und C9–C10–C11–C12 $178.72(13)$). Der Oxazolinring $\text{C}_3\text{N}_1\text{O}_1$ liegt, mit Ausnahme des C1 Atoms, in der von der n -Nonylkette aufgespannten Ebene (N1–C3–C4–C5 $0.9(2)$). Die coplanare Anordnung sowie die etwas kürzere C3-C4 Einfachbindung im Vergleich zu den C-C Einfachbindungen in der n -Nonylkette weisen auf die Stabilisierung der delokalisierten π -Elektronen durch den +I-Effekt der Alkylkette hin. Darüber hinaus ermöglicht die planare Anordnung der Nonylkette und des Oxazolinrings eine Stabilisierung der kristallinen Phase, in welcher die Monomere in Abständen von 9.856 \AA parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 4.33).

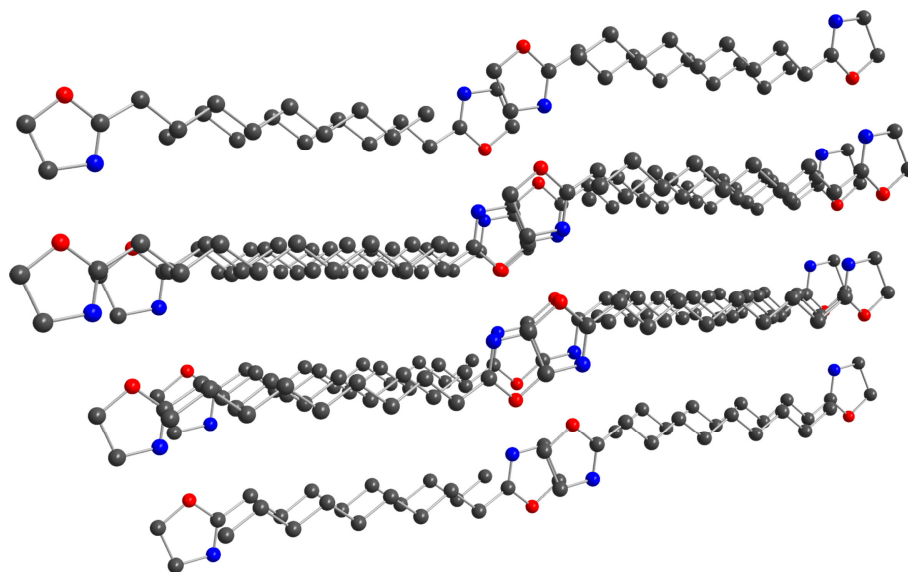


Abbildung 4.33: Ausschnitt aus der kristallinen Phase des 2-Nonyl-2-oxazolin. Die 2-Nonyl-2-oxazolin Moleküle ordnen sich paarweise an, sodass die Nonylketten einen gemeinsamen Bereich ausbilden.

Die 2-Oxazolinringe bilden den Rahmen um das Gebiet, in dem sich die Nonylketten in einer Reißverschluss-Struktur anordnen. Diese Anordnung lässt van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Nonylketten zu, während zwischen den benachbarten 2-Oxazolinringen genügend große Abstände erhalten bleiben.

Die Kristallstrukturdaten, experimentelle Details und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in Kapitel 7.2.6 in Tabelle 7.2 aufgelistet.

4.9.2 Kristallstruktur des 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin)s

2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält 0.5 Formeleinheiten (Abbildung 4.34).

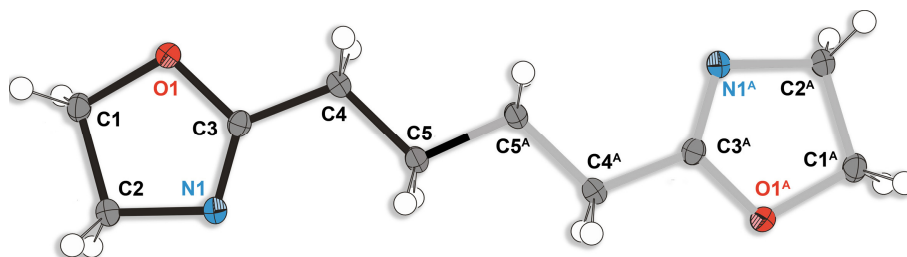


Abbildung 4.34: Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur des 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin)s (ORTEP-Zeichnung,^[145] Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Nummerierung) (Bindungen in schwarz) und symmetriegenerierte zweite Hälfte (graue Bindungen). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): O1–C1 1.4558(9), O1–C3 1.3663(8), N1–C2 1.4786(9), N1–C3 1.2694(10), O1–C3–N1 118.47(6), C2–N1–C3 106.50(6), C1–O1–C3 105.83(5).

Das Aufbauprinzip der molekularen Struktur von 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) ähnelt stark jenem von 2-Nonyl-2-oxazolin:

- Zwei unterschiedliche C-O Bindungslängen weisen auf eine Delokalisierung der π -Elektronen der C=N Bindung hin (O1–C3 1.3663(8), O1–C1 1.4558(9));
- Das C1 Kohlenstoffatom neigt aus der Ebene des 2-Oxazolinrings (C3–O1–C1–C2 8.63(7), C2–N1–C3–O1 –1.39(9)) hervor;
- Die n-C₄ Alkylkette liegt in *all-trans* Konformation vor (O1–C3–C4–C5 175.00(6), C3–C4–C5–C5^A –176.03(7); ^A –x, –y, –z);
- Stabilisierung der π -Elektronen durch den +I-Effekt der n-C₄ Alkylkette, erkennbar an der C-C Bindungslänge und den Torsionswinkeln zwischen dem 2-Oxazolinring und der Alkylkette (C3–C4 1.4912(10), C4–C5 1.5226(10); C2–N1–C3–C4 177.97(7), C1–O1–C3–C4 175.51(6)).

Anders als beim 2-Nonyl-2-oxazolin können sich die Moleküle auf Grund ihrer Bisfunktionalität nicht in einer Reißverschluss-Struktur anordnen (Abbildung 4.35).

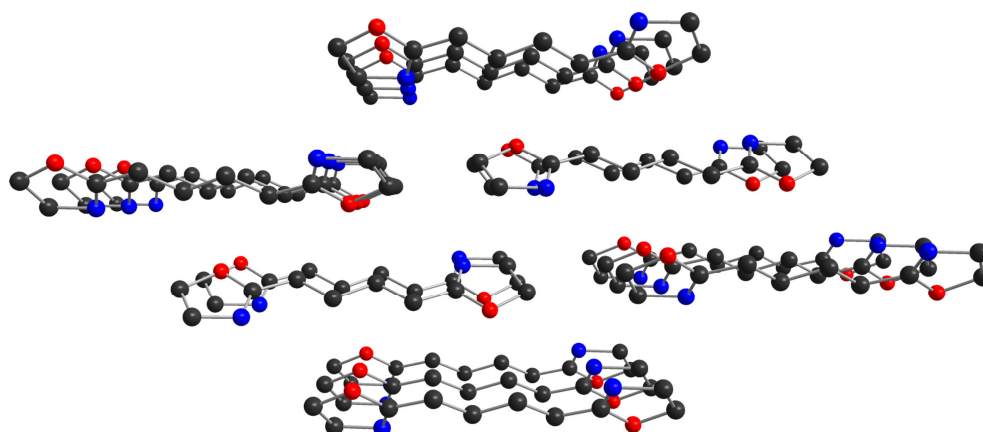


Abbildung 4.35: Parallele Anordnung von 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) Molekülen in der kristallinen Phase.

Die Stabilisierung in der kristallinen Phase wird dennoch ausschließlich durch van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den in einer Distanz von 5.084 Å parallel angeordneten Alkylketten erreicht.

4.9.3 Kristallstruktur des 2-Phenyl-2-oxazolins

Die Verbindung 2-Phenyl-2-oxazolin kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ mit $Z = 8 + 4 = 12$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Unter Anwendung des „Standard“ set-up von $C_{2/c}$ wurde ein monokliner Winkel von 129° ermittelt. Die asymmetrische Einheit enthält 1.5 Formeleinheiten. In der Anordnung des Typ A (C1–C9; $Z = 4$) des 2-Phenyl-2-oxazolin sind sowohl der Phenyl- als auch der 2-Oxazolinring coplanar angeordnet. In der Anordnung entsprechend dem Typ B (C10–C15; $Z = 4$) sind die beiden Ringe gegeneinander verdreht (O2–C10–C12–C13 $-164.5(11)$, N2–C10–C12–C13^A $19.3(16)$; ^A $-x + 1.5, y, -z$). Darüber hinaus lässt sich beim Typ B durch die Drehung über die C10–C12 Achse eine Sauerstoff/Stickstoff Fehlordnung erkennen. Dabei sind beide 2-Oxazolinringe leicht verdreht (O1–C3–C2–N1 $8.747(98)$, N2^A–C10–O2–C11 $-5.8(23)$; ^A $-x + 1.5, y, -z$). Wie schon in den Kristallstrukturen von 2-Nonyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) zuvor, kann bei 2-Phenyl-2-oxazolin die Delokalisierung der π -Elektronen der C=N Bindung anhand der unterschiedlichen Länge der C–O Bindungen im Molekül erkannt werden (C1–O1 $1.3564(11)$, C3–O1 $1.4570(12)$; C10–O2 $1.352(7)$, C11–O2 $1.43(3)$). Darüber

hinaus sind die Bindungen C1–C4 und C10–C12 des Moleküls an der Delokalisierung der π -Elektronen beteiligt (C1–C4 1.4745(12); C10–C12 1.4690(17)). Die C-C Bindungen zwischen dem 2-Oxazolinring und dem ersten Kohlenstoffatom des Substituenten sind beim 2-Phenyl-2-oxazolin etwas kürzer als bei 2-Nonyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin). Im 2-Phenyl-2-oxazolin Molekül wird die π -Elektronen-Delokalisierung durch Resonanzstrukturen stabilisiert, im Gegensatz zum +I-Effekt bei 2-Nonyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin).

Die Stabilisierung der kristallinen Phase erfolgt hauptsächlich durch starke π -Aren-Wechselwirkungen zwischen benachbarten 2-Phenyl-2-oxazolin Molekülen des Typs A, wie in Abbildung 4.36 dargestellt.

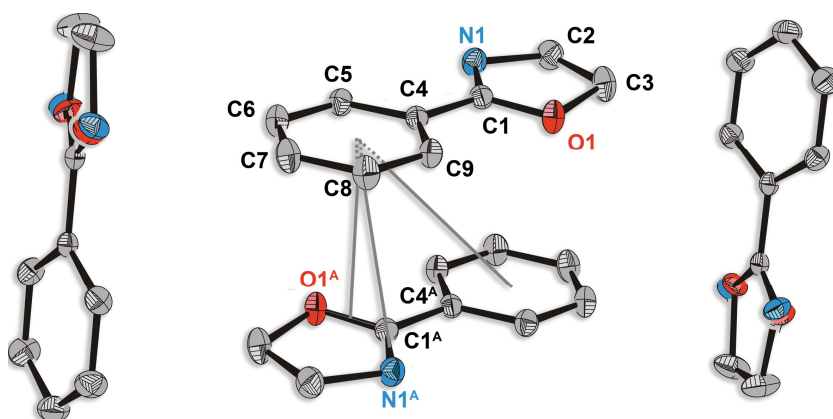


Abbildung 4.36: Wechselwirkungen im 2-Phenyl-2-oxazolin Molekül des Typs A in der kristallinen Phase. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): $CE_{ar}-CE_{ar}^A$ 4.694, $CE_{ar}-CE_{C-O}^A$ 3.463, $CE_{ar}-CE_{C-N}^A$ 3.823, $C4-CE_{ar}-CE_{ar}^A$ 48.63, $C4-CE_{ar}-CE_{C-O}^A$ 90.76, $C4-CE_{C-N}^A$ 89.34; $^A -x + 0.5, -y + 1.5, -z + 0.5$.

Die Ausrichtung der Moleküle zueinander resultiert in sehr kurzen Abständen zwischen den Mittelpunkten der C-O- und C-N Bindung zum Mittelpunkt des Arens ($CE_{ar}-CE_{C-O}^A$ 3.463, $CE_{ar}-CE_{C-N}^A$ 3.823; $C4-CE_{ar}-CE_{C-O}^A$ 90.76, $C4-CE_{C-N}^A$ 89.34; $^A -x + 0.5, -y + 1.5, -z + 0.5$). Diese Beobachtung unterstützt die bereits beschriebene C–N π -Elektronen Delokalisierung. Die Aren-Aren Wechselwirkung zwischen den zueinander ausgerichteten Molekülen des Typs A ist schwach und trägt nicht zur wechselseitigen Stabilisierung bei ($CE_{ar}-CE_{ar}^A$ 4.694, $C4-CE_{ar}-CE_{ar}^A$ 48.63; $^A -x + 0.5, -y + 1.5, -z + 0.5$). Die vertikale Ausrichtung des Moleküls Typ B gegenüber den horizontal ausgerichteten Molekülen des Typs A lässt keine π - π - oder π -Aren-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen unterschiedlichen Typs zu. Zwischen den Molekülen des Typs B hingegen kann eine

schwache π -Aren Wechselwirkung beobachtet werden ($CE_{ar}-CE_{C-N/O}^A$ 5.172, $C12-CE_{ar}-CE_{C-N/O}^A$ 79.51; $^A x + 0.5, -y + 2, z$). Aus diesen Beobachtungen kann man erkennen, dass zur Erklärung des Packungsdiagramms zusätzlich sterische Parameter berücksichtigt werden müssen (Abbildung 4.37).

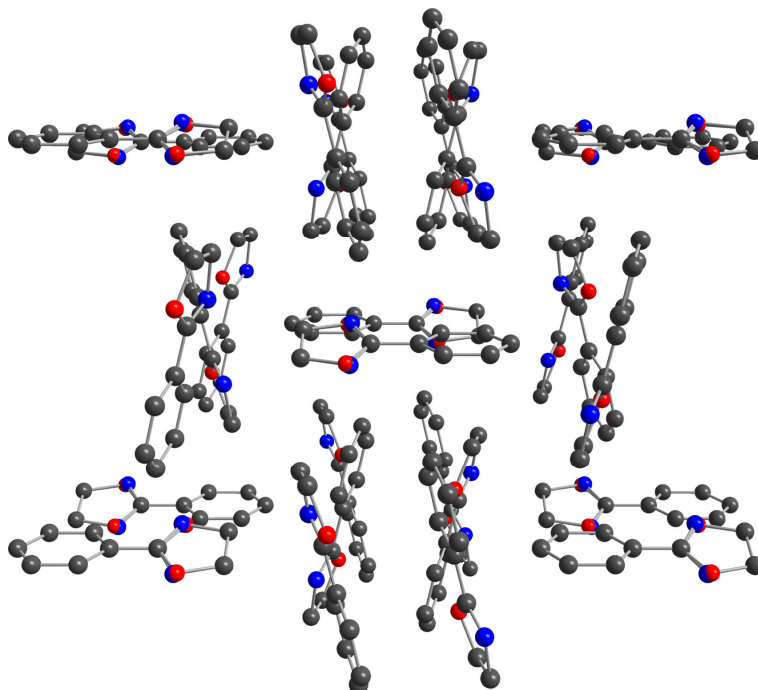


Abbildung 4.37: Auszug aus der kristallinen Phase von 2-Phenyl-2-oxazolin, der die horizontale und vertikale Anordnung der zwei unterschiedlichen 2-Phenyl-2-oxazolin Molekültypen illustriert.

Als Konsequenz dieses Phänomens können elektrophile Angriffe, welche die kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen initiieren, selektiv am Stickstoff stattfinden (Abbildung 5.3).

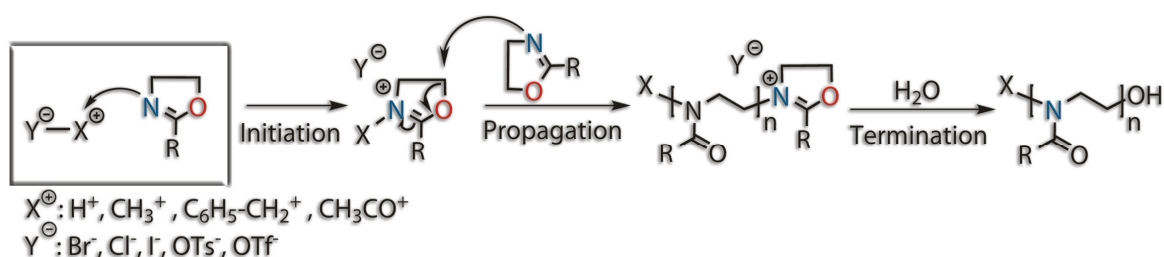


Abbildung 4.38: Mechanismus der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen (Initiation hervorgehoben).

Damit konnte die selektive Initiierung der kationisch ringöffnenden Polymerisation von Oxazolinen auch unter Verwendung von „nicht-selektiven“ Reaktanden wie Methylkationen aufgeklärt werden.

5 Zusammenfassung

Im Fokus der vorliegenden Arbeit stand die Oberflächencharakterisierung von in der Halbleiterindustrie produktionsrelevanten, siliziumbasierenden Materialien nach verschiedenen Fertigungsprozessen mit oberflächensensitiven Analysemethoden. Das Interesse war dabei auf die Reaktivität dieser Halbleitermaterialien während des Primingprozesses mit HMDS gerichtet, um Einflussgrößen, welche die Qualität der Lackhaftung während des photolithographischen Prozesses und der anschließenden nasschemischen Strukturierung beeinflussen, zu ermitteln. In diesem Zusammenhang wurden die Oberflächen von thermisch abgeschiedenem SiO_2 , TEOS SiO_2 , Siliziumnitrid, amorphem Silizium, Polysilizium, Borphosphorsilikatglas, Phosphorsilikatglas und Borsilikatglas unter Anwendung von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, FTIR-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie sowie Kontaktwinkelmessungen und Strömungspotentialmessungen charakterisiert. Der Schwerpunkt der Charakterisierungen lag auf der Grenzfläche zwischen anorganischem Substrat und organischem Primer und in weiterer Folge auf der Grenzfläche zwischen Primer und polymerbasierenden Photolack.

Die Untersuchung des Einflusses des Standardreinigungsprozesses auf das Priming von thermisch abgeschiedenem SiO_2 ließ erkennen, dass durch die Anwendung der Standardreinigung vor dem HMDS-Priming hydrophobe Oberflächen mit höherer Reproduzierbarkeit hergestellt werden können als ohne den zusätzlichen Prozessschritt. Die Rauigkeit der thermischen SiO_2 -Oberflächen bleibt sowohl durch die Reinigung als auch das HMDS-Priming unbeeinflusst.

Die Korrelation von XPS-Analysen und Kontaktwinkelmessungen HMDS-behandelter Wasserstoff-terminierter Siliziumoberflächen zeigte, dass für die Oberflächenmodifikation von siliziumbasierenden Materialoberflächen mittels HMDS das Vorhandensein von Silanolgruppen an den Substratoberflächen zwingend erforderlich ist. Die Oberflächenenergie blieb über die Versuchsdauer unabhängig von der HMDS-Behandlungsdauer konstant. Darüber hinaus konnten in den XPS-Spektren der Wasserstoff-terminierten Wafer keine Si-O Bindungen nachgewiesen werden, welche zur kovalenten Bindung der Trimethylsilylgruppe an die Oberfläche notwendig sind.

Eine Korrelation der Oberflächenrauigkeit der siliziumbasierenden Materialien, thermisch abgeschiedenem SiO₂, Ar-implantiertem TEOS SiO₂, Polysilizium und α-Si mit der Reaktivität während des Primings hat gezeigt, dass die Reaktivität gegenüber HMDS mit steigender Rauigkeit der Oberfläche zunimmt. Die sehr glatten Oberflächen des thermischen SiO₂ und TEOS SiO₂ mit Rauigkeiten R_q < 1 nm reagieren, gemessen an der Abnahme der Oberflächenenergie, langsamer mit HMDS als die raueren Oberflächen des Poly-Si und α-Si, mit Rauigkeiten R_q ≥ 1 nm (Abbildung 5.1).

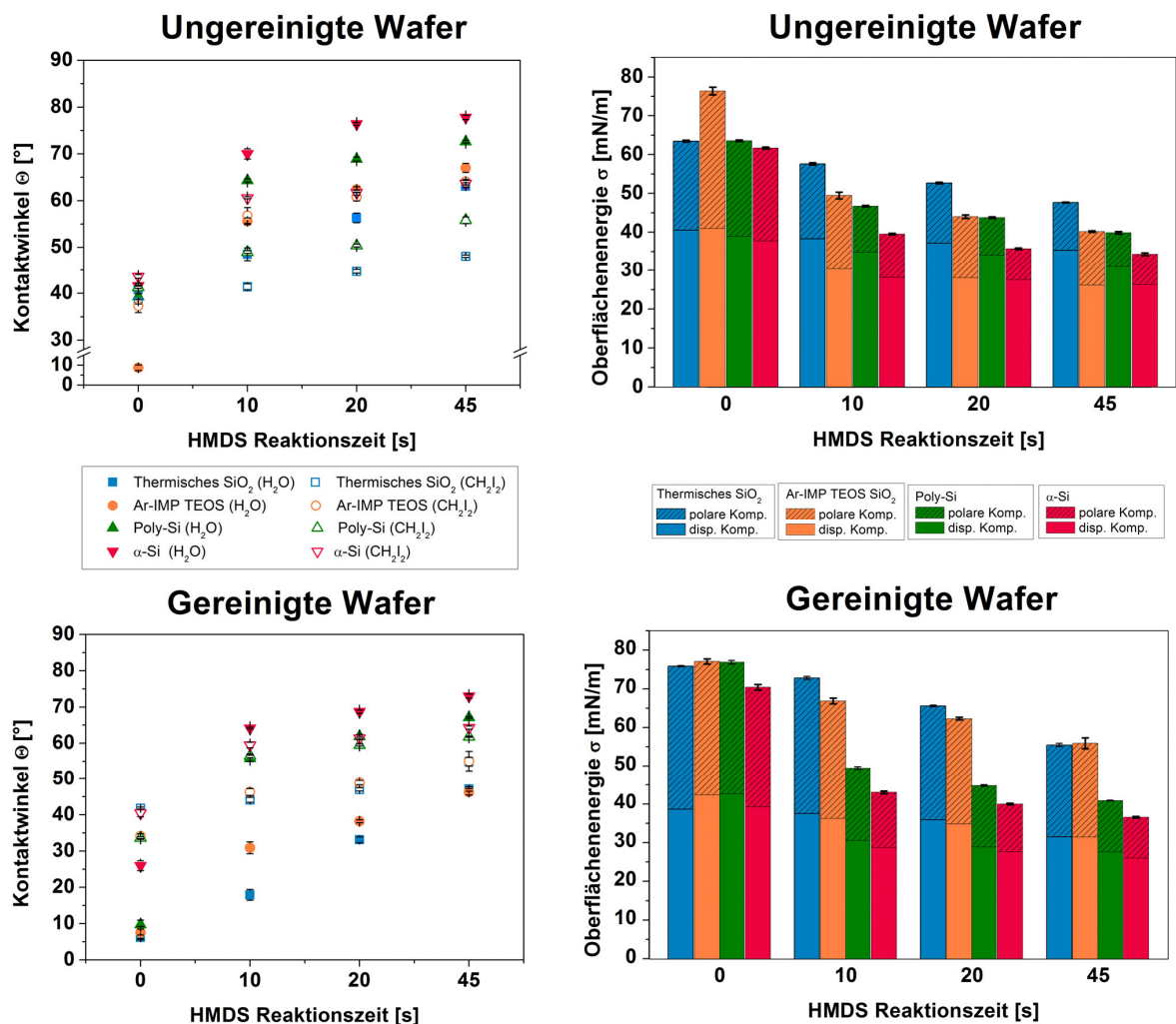


Abbildung 5.1: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien der gereinigten und ungereinigten siliziumbasierenden Substrate: Thermisches SiO₂, Ar-IMP-TEOS, Poly-Si und α-Si.

Darüber hinaus konnte anhand von Ar-Ionenimplantation auf TEOS-SiO₂ ein reaktionsbeschleunigender Effekt während des Primings beobachtet werden. Dieser

Effekt wird durch die oxidative Standardreinigung (SC-1/SC-2) auf Grund der Bildung einer dünnen Oxidschicht aufgehoben.

Die dotierten Proben BSG, PSG, BPSG und Siliziumnitrid wurden auf Grund des chemischen Einflusses von Bor-, Phosphor- und Stickstoffatomen an der Oberfläche bei dieser Korrelation nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe von Kontaktwinkel- und Strömungspotentialmessungen an Siliziumnitrid, PSG, BSG und BPSG konnte gezeigt werden, dass an diesen Materialoberflächen funktionelle Gruppen mit unterschiedlichen Säure-Basen Eigenschaften vorliegen, welche die Reaktion von HMDS mit diesen Materialoberflächen beeinflussen können. Am Beispiel von Siliziumnitrid äußerte sich dies durch eine verlangsamte Reaktion nach HMDS-Behandlungszeiten von über 30 s im Vergleich zu thermischem SiO_2 auf Grund der Anwesenheit von Aminofunktionalitäten an der Materialoberfläche ($\text{IEP}_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ bei $\text{pH} = 5.1$; $\text{IEP}_{\text{SiO}_2}$ bei $\text{pH} = 3.7$). Die Bor- und Phosphorsilikatgläser wiesen eine höhere Reaktivität während des Primings auf als thermisches SiO_2 und TEOS SiO_2 . Im Hinblick auf den Einfluss der Reaktivität durch acide Protonen an der Materialoberfläche konnte mit Hilfe von Strömungspotentialmessungen an den stark dotierten Oberflächen eine Verschiebung der IEPs ins saure Mileau nachgewiesen werden. Die Acidität der Materialoberflächen stieg entsprechend der Reihenfolge: Thermisches SiO_2 < BSG (5.0% B) < BPSG (1.8% B, 2.7% P) < BPSG (4.0% B, 4.9% P) < PSG (4.1% P).

Aus den praktischen Lackhaftungstests an Phosphorsilicatglas, TEOS- und thermischem Oxid unter Verwendung eines Test Reticles und dem Novolac Positivresist IX355H von JSR Micro ging hervor, dass für gute Photolackhaftung an nasschemisch vorbehandelten Oberflächen ein HMDS-Priming unerlässlich ist. Alternativ zum HMDS-Priming konnte am Beispiel der TEOS-Oxid-Oberfläche durch eine thermische Behandlung des Materials die Photolackhaftung positiv beeinflusst werden. Eine Kombination des HMDS-Primings und der thermischen Vorbehandlung an der TEOS-Oberfläche führte zu den besten Ergebnissen im Photolackhaftungstest, gemessen an den durch die nasschemische Ätzung erzeugten Flankenwinkeln der Teststrukturen. An der thermischen Oxid-Oberfläche konnten vor der nasschemischen Ätzung ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden, jedoch versagte die Lackhaftung während der Ätzung.

An der stark phosphordotierten Oberfläche kam ohne HMDS-Priming keine Haftung zwischen der Materialoberfläche und dem Photolack zustande. Gleiches gilt für die nasschemisch gereinigte und die wassergespülte PSG-Oberfläche. Die nasschemisch vorbehandelten Proben benötigten ein HMDS-Priming von mindestens 20 s Dauer, um fehlerfreie Photolackstrukturen produzieren zu können. Im Hinblick auf die Lackhaftung während des Ätzprozesses konnten die besten Ergebnisse an der mit Heißwasser gespülten Oberfläche erzielt werden. Die Flankenwinkel der Teststrukturen steigen in der Reihenfolge PSG 45 s HMDS < PSG (SC-1/SC-2) 45 s HMDS < PSG (Heißwasserspülung) 45 s HMDS an.

Die lebende kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen stellt eine Schlüsselstrategie zur Herstellung von Polymeren mit definierten Strukturen und maßgeschneiderten Eigenschaften dar. Die Eigenschaften der Poly(2-oxazoline) können durch die Variation der Seitenkette des 2-Oxazolin Monomers maßgeblich beeinflusst werden. Dies erlaubt beispielsweise die gezielte Oberflächenmodifikation von Siliziumsubstraten durch Poly(2-oxazoline). Mit Hilfe der röntgenographischen Strukturuntersuchungen der heteroatomfrei substituierten 2-Oxazolin Monomere 2-Nonyl-2-oxazolin, 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) und 2-Phenyl-2-oxazolin konnte auf Grund unterschiedlicher Bindungslängen der C-O Bindungen im Oxazolinfünfring eine π -Elektronendelokalisierung nachgewiesen werden. Diese Delokalisierung resultiert in einer positiven Partialladung am Sauerstoffatom und einer negativen Partialladung am Stickstoffatom und wird durch induktive und Resonanzeffekte der Seitenketten stabilisiert (Abbildung 5.2). In 2-Phenyl-2-oxazolin tragen zusätzlich π -Aren-Wechselwirkungen zur Stabilisierung bei.

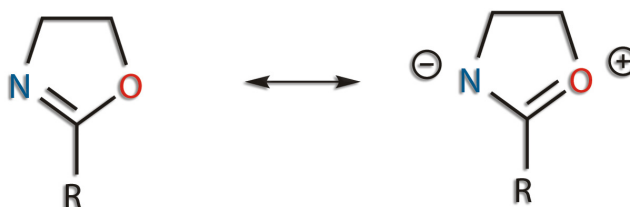


Abbildung 5.2: Resonanzdelokalisierung des π -Elektronenpaares der C=N Doppelbindung unter Einbeziehung des benachbarten Sauerstoffatoms im Oxazolinfünfring.

Als Konsequenz dieses Phänomens können elektrophile Angriffe, welche die kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen initiieren, selektiv am Stickstoff stattfinden (Abbildung 5.3).

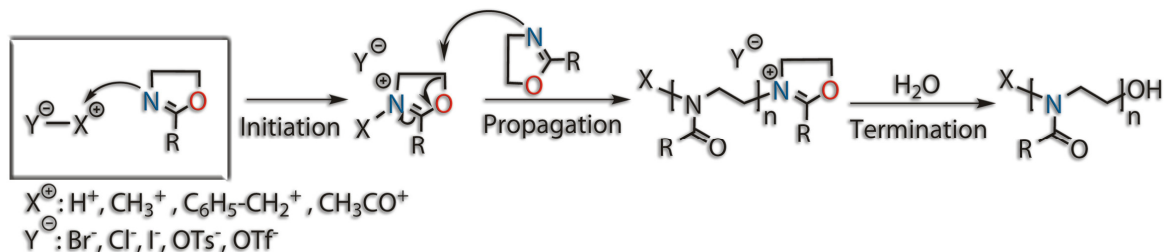


Abbildung 5.3: Mechanismus der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen (Initiierung hervorgehoben).

Damit konnte die selektive Initiierung der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen auch unter Verwendung von „nicht-selektiven“ Reaktanden wie Methylkationen aufgeklärt werden.

5.1 Abstract

The adhesion of photoresists on semiconductor device substrates is one of the prime concerns in the production of integrated circuits. The rapid development in semiconductor industry continuously yields smaller feature sizes, and hence, reliability and resolution of the photolithographic processes are of crucial importance. For that reason, the occurrence of adhesion failures during wet-etch and resist development has to be analyzed for a better understanding of the underlying phenomena.

The present work focused on the characterization of silicon-based substrates that are frequently used in semiconductor device fabrication procedures, namely thermal SiO_2 , tetraorthosilicate TEOS SiO_2 , silicon nitride, polysilicon, amorphous silicon and boron and phosphorous doped silicate glass with sensitive surface analysis methods like contact angle measurements, streaming potential measurements, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy, and IR spectroscopy. The reactivity of these substrates during the priming process with HMDS and the determination of factors that affect the priming procedure was of particular interest. The acquired knowledge

from surface analyses was used to establish a correlation between the surface morphology of different silicon materials and the reactivity in the silylation reaction with HMDS. Furthermore, a reaction promoting effect on the surface modification with HMDS by an argon-ion-implantation process was determined.

In addition, photoresist adhesion tests with a test reticle and a positive DNQ-Novolac resist on silicon substrates, chosen according to the production experience of Infineon Technologies Austria, were performed and evaluated.

The single-crystal X-ray structures of 2-oxazolines, namely 2-nonyl-2-oxazoline, 2,2'-tetramethylenbis(2-oxazoline) and 2-phenyl-2-oxazoline revealed a significant delocalization of π -electrons along the N–C–O segment of the oxazoline ring. The delocalization of π -electrons is stabilized by inductive and resonance contributions of the heteroatom-free side-chains. This delocalization results in a partial negative charge at the nitrogen atom and a partial positive charge at the oxygen atom. The partial negative charge on the nitrogen atom renders it the exclusive reaction partner also for highly reactive, non-selective cations, which explains the regioselectivity of electrophilic attacks to initiate ring-opening polymerizations.

5.2 Kurzfassung

In der industriellen Mikrochip-Produktion kommt es aus ungeklärten Ursachen zu Photolackhaftungsproblemen bei Strukturierungsprozessen. Das Auftreten dieser Phänomene führt zu verstärkter Unterätzung und im Extremfall zur kompletten Ablösung des Photolacks. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Oberflächenuntersuchungen der Grenzfläche zwischen der vom Primer Hexamethyldisilazan modifizierten Substratoberfläche und dem Photolack. Zur Aufklärung der auf molekularer Ebene auftretenden Phänomene wurden in der Produktion gebräuchliche siliziumbasierende Materialoberflächen wie thermisches Siliziumdioxid, Tetraethylorthosilikat Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, amorphes Silizium, Polysilizium, Phosphorsilikatglas, Borsilikatglas und Borphosphorsilikatglas mit oberflächensensitiven Analysemethoden charakterisiert. Eine Korrelation der Methoden: Abgeschwächte Totalreflexion Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und

Sekundärelektronenmikroskopie sowie Kontaktwinkel- und Strömungspotentialmessungen, gibt Aufschluss über die auf molekularer Ebene ablaufenden Haftungsvorgänge und -mechanismen. Die aus den Charakterisierungen gewonnenen Erkenntnisse wurden anhand eines praktischen Lackhaftungstests an ausgewählten siliziumbasierenden Substraten unter Produktionsbedingungen verifiziert. Die ausführliche Charakterisierung der siliziumbasierenden Materialoberflächen hat gezeigt, dass die Reaktivität gegenüber dem haftungsvermittelnden Primer Hexamethyldisilazan von der Morphologie der Oberfläche, der Art der Dotierung und der Konzentration des Dotierelementes abhängt. Darüber hinaus konnte anhand der Argon-Ionenimplantation auf Tetraethylorthosilikat Siliziumdioxid ein reaktionsbeschleunigender Effekt während des Primings beobachtet werden. Anhand praktischer Lackhaftungsversuche konnte ein Zusammenhang zwischen der Behandlungsdauer mit Hexamethyldisilazan und dem resultierenden Flankenwinkel der durch nasschemische Ätzung produzierten Teststrukturen hergestellt werden. Höhere Reaktionszeiten mit Hexamethyldisilazan führten auf Grund besserer Lackhaftung zu steileren Flankenwinkeln nach dem nasschemischen Ätzprozess.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden röntgenographische Strukturuntersuchungen der heteroatomfrei substituierten Monomere 2-Nonyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) durchgeführt. Mit Hilfe der Strukturaufklärungen konnte auf Grund unterschiedlicher Bindungslängen der C-O Bindungen im Oxazolinfünfring eine π -Elektronendelokalisierung nachgewiesen werden. Aus der Delokalisierung folgt eine positive Partialladung am Sauerstoffatom und eine negative Partialladung am Stickstoffatom, welche durch induktive und Resonanzeffekte der Seitenketten stabilisiert wird. Anhand dieses Phänomens konnten die selektiven elektrophilen Angriffe am Stickstoffatom während der Initiation der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolin aufgeklärt werden.

6 Experimentalteil

6.1 Materialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oberflächencharakterisierungen von in der Halbleiterindustrie gebräuchlichen siliziumbasierenden Materialien nach verschiedenen Fertigungsprozessen durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener Fertigungsprozesse auf die Reaktion des Haftvermittlers HMDS mit den unterschiedlichen siliziumbasierenden Materialien untersucht, um Einflussgrößen für fehlerhafte Photolackhaftung zu erkennen und in zukünftigen Anwendungen vermeiden zu können. Die Auswahl der analysierten Materialoberflächen basierte auf den produktionstechnischen Erfahrungen von Infineon Technologies Austria AG. Bei den untersuchten siliziumbasierenden Materialien handelte es sich um:

- Thermisch abgeschiedenes SiO_2 ,
- Tetraethylorthosilicat (TEOS) SiO_2 ,
- Siliziumnitrid (Si_3N_4),
- amorphes Silizium (α -Si),
- Polysilizium (Poly-Si),
- Borphosphorsilikatglas (BPSG),
- Borsilikatglas (BSG) und
- Phosphorsilikatglas (PSG).

Diese Schichten wurden auf 8 Zoll Einkristall, B-dotierten, (100) orientierten, 1-1000 Ω/cm Czochralski (CZ) Wafern von Siltronic AG abgeschieden.

In weiterer Folge wurden an ausgewählten Materialoberflächen bei Infineon Technologies Austria AG in Villach Photolackhaftungsversuche mit Hilfe einer Testbelichtungsmaske und dem Positivlack DNQ-Novolak IX335H JSR Micro durchgeführt. Beim gewählten Positivlack IX335H handelt es sich um den in der Produktion am häufigsten eingesetzten Photolack.

In Tabelle 7.1 sind die charakterisierten Materialien, die angewendeten Abscheideprozesse und die zugehörigen Schichthöhen zur Übersicht dargestellt.

Tabelle 6.1: Übersicht der analysierten Materialien.

Material	Abscheideprozess	Schichthöhe [nm]
Thermisches SiO ₂	Trockene Oxidation	85
TEOS SiO ₂	LPCVD Prozess	410
Si ₃ N ₄	PECVD Prozess	800
α-Si	Sputterprozess	16
Poly-Si	CVD Prozess	400
BPSG (4.0% B, 4.9% P)		910
BPSG (1.8% B, 2.7% P)		700
BSG (5.0% B)	SACVD Prozess	400
PSG (4.1% P)		400

6.1.1 Probenherstellung

Die Probenherstellung erfolgte im Reinraum bei Infineon Technologies Austria AG am Produktionsstandort Villach. Die Testwafer wurden nach der Einschleusung in den Reinraum mittels Laser beschriftet und dem Standardreinigungsprozess unterzogen (SC-1, SC-2).^[37,38] Die Höhe der abgeschiedenen Schichten wurde ellipsometrisch kontrolliert.

a) Thermisches SiO₂

In einem trockenen thermischen Oxidationsprozess wurde SiO₂ in einer Schichthöhe von 85 nm bei 1000 °C abgeschieden.

b) Wasserstoff-terminiertes Silizium

Zur Herstellung Wasserstoff-terminierter Wafer-Oberflächen wurden Testwafer für 1 min in 1% HF Lösung getaucht und anschließend 5 min mit deionisiertem Wasser gespült und mit Isopropanol („Marangoni“ Trocknung) getrocknet.^[147]

c) TEOS SiO₂

Mittels Low Pressure Chemical Vapor Deposition LPCVD Prozess wurde eine 460 nm dicke TEOS SiO₂ Schicht abgeschieden und anschließend bei 1050 °C verdichtet.

Argon-Ionenimplantation

An den abgeschiedenen und verdichteten TEOS-Oxid-Oberflächen wurde ein Ar-Ionenimplantationsprozess mit einer Dosis von $4 \cdot 10^{13}$ Ar Ionen cm^{-2} (Standarddosis), $6 \cdot 10^{13}$ Ar Ionen cm^{-2} (1.5 fache Dosis) und $8 \cdot 10^{13}$ Ar Ionen cm^{-2} (2 fache Dosis) bei 40 keV, einem Druck von $p = 500$ mTorr und einer Temperatur von 650 °C durchgeführt.

d) Siliziumnitrid

Die Abscheidung einer 800 nm dicken Si₃N₄-Schicht erfolgte mittels LPCVD Verfahren.

e) Amorphes Silizium

Unter Verwendung eines Sputterprozesses wurde in einem ersten Schritt eine 1000 nm dicke AlSiCu Schicht aufgebracht. In einem zweiten Prozessschritt wurden 16 nm einer α -Si Schicht aufgesputtert.

f) Polysilizium

Polysilizium wurde mittels LPCVD Verfahren in einer Schichthöhe von 400 nm bei einer Temperatur von 540 °C aus SiH₄ und einem geringen Anteil Triphenylphosphin PPh₃ abgeschieden.

g) PSG, BSG und BPSG

Anhand eines Sub Atmospheric Chemical Vapor Deposition SACVD Prozesses wurden, nach Abscheidung eines 30 nm Gateoxids, Schichten von BPSG mit unterschiedlichem Bor- und Phosphorgehalt aufgebracht. Die BPSG Probenserie mit einem Bor- und Phosphorgehalt von 1.8% B und 2.7% P wurde mit einer Schichthöhe von 700 nm abgeschieden und anschließend einem Hochtemperaturschritt bei 890 °C für 40 min unterzogen. An einer zweiten Testwaferserie wurde eine 910 nm hohe BPSG Schicht mit einem Bor- und Phosphorgehalt von 4.1% P und 4.9% B abgeschieden und anschließend einem Hochtemperaturschritt bei 900 °C für 30 min ausgesetzt.

BSG wurde mittels SACVD in einer Schichthöhe von 400 nm und einem Borgehalt von 5% abgeschieden. Darüber hinaus wurde eine PSG Schicht mit einem Phosphorgehalt von 4.1% in einer Schichthöhe von 400 nm auf einer 150 nm dicken USG Schicht (undoped silicate glass) abgeschieden.

Die Materialoberflächen a), c) und f) wurden dem Standardreinigungsprozess unterzogen (5 min SC-1, 5 min SC-2) und anschließend mit Isopropanol getrocknet („Marangoni“ Trocknung). Die α -Si Oberfläche wurde mit N,N-Dimethylformamid (DMF) gespült und im Anschluss mit einer H₂O Finesonic Reinigung behandelt.^[148]

Das HMDS-Priming erfolgte in einem industriellen in-line Belackungssystem von *Dainippon Screen Co. Ltd* unter Standardproduktionsbedingungen von 90 °C für 5-180 s.

6.2 Methoden

6.2.1 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Der statische Kontaktwinkel wurde mit dem automatischen Goniometer KRÜSS DSA 100 unter Verwendung der Sessile-Drop-Methode bei Umgebungsbedingungen gemessen. Zur Messung des Kontaktwinkels wurde ein Tropfen einer Testflüssigkeit

via Mikroliterspritze auf die Festkörperoberfläche aufgebracht. Die Evaluierung des Tropfenprofils erfolgte videobasiert mit einer CCD Kamera. Der Kontaktwinkel wird durch Anpassung des Tropfenprofils zur Festkörperoberfläche im Bereich des Dreiphasen-Punktes bestimmt. Die Fitting-Prozedur wird softwareunterstützt mittels des Programms DAS (Drop Shape Analysis) durchgeführt. Hierfür wurde das sogenannte Tangenten-Verfahren 2 verwendet. Nahe der Basislinie wird der Tropfenkontur die Funktion $y = a + b \cdot x + c \cdot x^{0.5} + \frac{d}{\ln x} + \frac{e}{x^2}$ angepasst.^[149]

Der Kontaktwinkel wird aus dem Anstieg im Dreiphasen-Punkt bestimmt. Als Testflüssigkeiten kamen Diiodmethan und deionisiertes Wasser (Milli-Q Qualität, 18 MΩ·cm) zum Einsatz. Für jede Probe wurden mit jeder Testflüssigkeit mindestens 5 Einzeltropfen (Tropfenvolumen 3 µL) ausgewertet. Aus den ermittelten Kontaktwinkeln wurden die zugehörigen Oberflächenenergien nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) nach Gleichung 18 berechnet. Die Methode nach OWRK ermöglicht die Unterscheidung des polaren und dispersen Anteils der Oberflächenenergie,^[150,151,152]

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \Theta) \cdot \sigma_l}{2 \cdot \sqrt{\sigma_l^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^P}}_m \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^D}}_b$$

Gleichung 18

wobei Θ den ermittelten Kontaktwinkel, σ_l^D und σ_l^P die disperse und die polare Komponente der Oberflächenenergie der Testflüssigkeiten, σ_s^D und σ_s^P die disperse und die polare Komponente der Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche darstellen. Aus der linearen Regression von y gegen x kann σ_s^P aus dem Quadrat der Steigung der Regressionslinie und σ_s^D aus dem Quadrat des Ordinatenabschnitts berechnet werden. Zur Berechnung von Absolutwerten der Oberflächenenergien ist die Verwendung von drei Testflüssigkeiten jener mit nur zwei Testflüssigkeiten vorzuziehen. Für die Detektion einer Änderung der Oberflächenenergie sind zwei Testflüssigkeiten jedoch ausreichend.^[153, 154, 155]

6.2.2 AFM-Messungen

Die AFM-Messungen wurden an einem Digital Instruments NanoScope Scanning Probe Microscope durchgeführt.^[156] Für die Messungen wurden aus den 8“ Si Wafern drei 1 x 1 cm große Proben ausgeschnitten. Die Messung der Oberflächentopographie erfolgte in einem Scanbereich von 5 x 5 µm (Auflösung 512 x 512 Pixel), mit einer Scanrate von 1.5 Hz im tapping mode unter Umgebungsbedingungen. Es kam ein Silizium Cantilever mit einer Resonanzfrequenz von 300 kHz und einem Tipradius < 8 nm zum Einsatz. Die Aufnahmen wurden zur besseren Reproduzierbarkeit geglättet. Es wurden keine Filter angewendet. Die Oberflächenrauigkeit wurde unter Verwendung der Software Nanoscope 7.3 aus drei Messungen errechnet.

6.2.3 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Spektren wurden mit dem XPS-System der Firma *Specs GmbH* aufgezeichnet. Als Röntgenquelle kam ein Mg-K α Strahler (1253 eV) zum Einsatz. Die kinetische Energie der Photoelektronen wurde mit einem hemisphärischen Analysator des Typs *Phoibos 100* bestimmt. Für die XPS-Analysen wurde aus jeder Probe ein 1 x 1 cm großes Stück ausgeschnitten und im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-9}$ mbar) vermessen.

Die XPS Messungen wurden von Herrn Univ.-Prof. Mag. Dr.rer.nat Georg Koller und Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Anna Track an der Karl-Franzens-Universität in Graz durchgeführt.

6.2.4 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR Messungen wurden am IR-Spektrometer Spectrum One der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Für ATR-FTIR Messungen wurde der ATR Aufsatz *Split Pea* der

Firma *Harrick* (Si Kristall) verwendet. Die Proben wurden zugeschnitten und direkt ohne jegliche Vorbehandlung analysiert. Von jeder Probe wurden Spektren im Wellenzahlbereich von 450 – 4000 cm^{-1} mit 512 Scans aufgezeichnet.

6.2.5 Strömungspotentialmessungen

Die Zetapotential/pH-Wert Kurven wurden mittels Strömungspotentialmessungen unter Verwendung des elektrokinetischen Oberflächenanalysegeräts SurPASS von Anton Paar GmbH aufgezeichnet. Für eine Messung wurden aus einer Probe zwei Rechtecke im Format 1 x 2 cm zugeschnitten und in der so genannten Stempelmesszelle gegenüberliegend ausgerichtet, um einen Strömungskanal mit den Abmessungen 10 x 20 x 0.1 mm zu bilden. Die Messungen wurden bei einem pH-Wert von ~ 7 in 10^{-3} mol/L wässriger KCl Lösung gestartet und durch eine automatisierte schrittweise Titration (mit 0.05 mol/L bzw. 0.01 mol/L HCl) bis zum Erreichen des isoelektrischen Punkts fortgeführt. Zur Herstellung der Lösungen wurde deionisiertes Wasser (Milli-Q Qualität, 18 $\text{M}\Omega\text{-cm}$) verwendet. Das Zetapotential wurde aus dem gemessenen Strömungspotential entsprechend der Helmholtz-Smoluchowski Gleichung berechnet.^[157] Alle Zetapotentialmesspunkte stellen Mittelwerte aus vier Einzelmessungen an einer Probe dar. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden von jedem Wafer zwei Probenmessungen durchgeführt. Die erhaltenen Zetapotential/pH-Wert-Kurven wurden mit einer Polynomfunktion 2. Ordnung gefittet. Durch Schneiden der Messkurve mit der Y-Achse oder durch Extrapolation erhält man den isoelektrischen Punkt der gemessenen Probenoberfläche.

6.2.6 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

Die Synthese der Substanzen 2-Nonyl-2-oxazolin (NonOx), 2-Phenyl-2-oxazolin (PhOx) und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) (BisOx) wurde von Frau Dipl.-Ing. Verena Schenk und Frau Dipl.-Ing. Lisa Ellmaier durchgeführt. Details zum

Syntheseprotokoll können aus der Literatur entnommen werden.^[158] Die Kristallisation erfolgte während der Aufbewahrung der gereinigten Substanzen unter Schutzatmosphäre bei -20 °C in einem Zeitraum von drei Monaten.

Die kristallinen Proben wurden in einem Bruker APEX-II CCD System mit monochromatischer Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) Strahlung bei 100 K vermessen. Hierfür wurden die kristallinen Proben in Inertöl auf einer Glasnadel fixiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometer eingebracht. Die Auflösung der Kristallstruktur erfolgte unter Anwendung direkter Methoden im Programm SHELXS-97.^[159] Die ermittelten Strukturen wurden mit der Vollmatrix-kleinstes-Quadrat-Methode (gegen F2) im Programm SHELXL-97 verfeinert.^[160] Die Struktur von 2-Phenyl-2-oxazolin wurde in der monoklinen Raumgruppe $I2/a$ verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropischen thermischen Parametern verfeinert. Alle Protonen waren an Kohlenstoffatome gebunden und wurden frei schwingend mit fixen isotropen Beiträgen berechnet.

Für alle Verbindungen wurde eine Absorptionskorrektur mittels SADABS durchgeführt.

In Tabelle 7.2 sind die Kristallstrukturdaten, experimentellen Details und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung aufgelistet. Wichtige zwischenatomare Abstände und Bindungswinkel befinden sich direkt in der jeweiligen Bildunterschrift. Vollständige Tabellen mit thermischen Parametern, zwischenatomaren Abständen und Bindungswinkeln wurden in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1 EZ, UK, abgelegt. Die Daten sind auf Anfrage unter Angabe der Bezeichnungen CCDS-822943 bis CCDS-822945 einsehbar.

Tabelle 6.2: Röntgenographische Daten des NonOx, BisOx und PhOx.

	NonOx	BisOx	PhOx
Crystal data CCDC no.	822944	822943	822945
Kristallform	Platte	Platte	Platte
Kristallfarben	farblos	farblos	farblos
Summenformel	C ₁₂ H ₂₃ N ₁ O ₁	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	C ₉ H ₉ N ₁ O ₁
Molmasse [g/mol]	197.31	196.25	147.17
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_{1/n}$	I_2/a
a (Å)	5.3033(4)	10.1457(6)	11.5037(7)
b (Å)	7.9649(7)	5.0836(3)	15.9071(10)
c (Å)	14.0673(12)	10.6665(6)	12.4724(12)
α (°)	88.414(5)	90	90
β (°)	86.626(5)	116.933(2)	96.4790(10)
γ (°)	86.210(4)	90	90
V (Å³)	591.71(9)	490.47(5)	2267.8(3)
ρ_{calc} (g/cm³)	1.107	1.329	1.293
Z	2	2	12
F(0 0 0)	220	212	936
μ(Mo K_α) (cm⁻¹)	0.069	0.093	0.085
gemessene, unabhängige Reflexe	15125, 2253	10119, 1423	36252, 3315
(R_{int})	0.0424	0.0210	0.0293
T_{min}/T_{max}	0.9519/0.9782	0.9383/0.9806	0.9385/0.9636
Parameter	129	65	156
R₁^{a;b}, wR₂^{a;c}	0.0488, 0.1370	0.0328, 0.0923	0.0413, 0.1150
a, b	0.0722, 0.2538	0.0518, 0.1237	0.0655, 1.4627
ρ (e Å⁻³)	0.297/-0.192	0.443/-0.218	0.405/-0.297

^a $I \geq \alpha(I)$. ^b $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. ^c $wR_2 = \{[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$; $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + bp]$; $p = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$; a und b sind freie Variablen.

6.3 Lackhaftungsversuche

Zur Überprüfung der Photolackhaftung wurden, basierend auf den Ergebnissen der Oberflächencharakterisierungen und den Produktionserfahrungen von Infineon Technologies Austria AG, auf den in Tabelle 7.3 angeführten Oberflächen Lackhaftungsversuche mit Hilfe einer Testmaske und des Positivlacks IX335H JSR am Produktionsstandort in Villach durchgeführt. Die in Tabelle 7.3 angeführten Schichten wurden, wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben, abgeschieden.

Tabelle 6.3: Übersicht der für die Lackhaftungsversuche ausgewählten Proben.

Probe	Probenvorbehandlung		
TEOS-Oxid 410 nm	Keine Reinigung	Reinigung: SC-1/SC-2 (Mercury Cleaner)	Therm. Behandlung: 380 °C, 1 h
Therm. SiO₂ 80 nm	Keine Reinigung	-	-
USG / PSG 150 / 410 nm	Keine Reinigung	Reinigung: SC-1/SC-2 (Mercury Cleaner)	H ₂ O Spülung (70 °C, 30 min)

Der Ablauf der Lackhaftungsversuche ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.

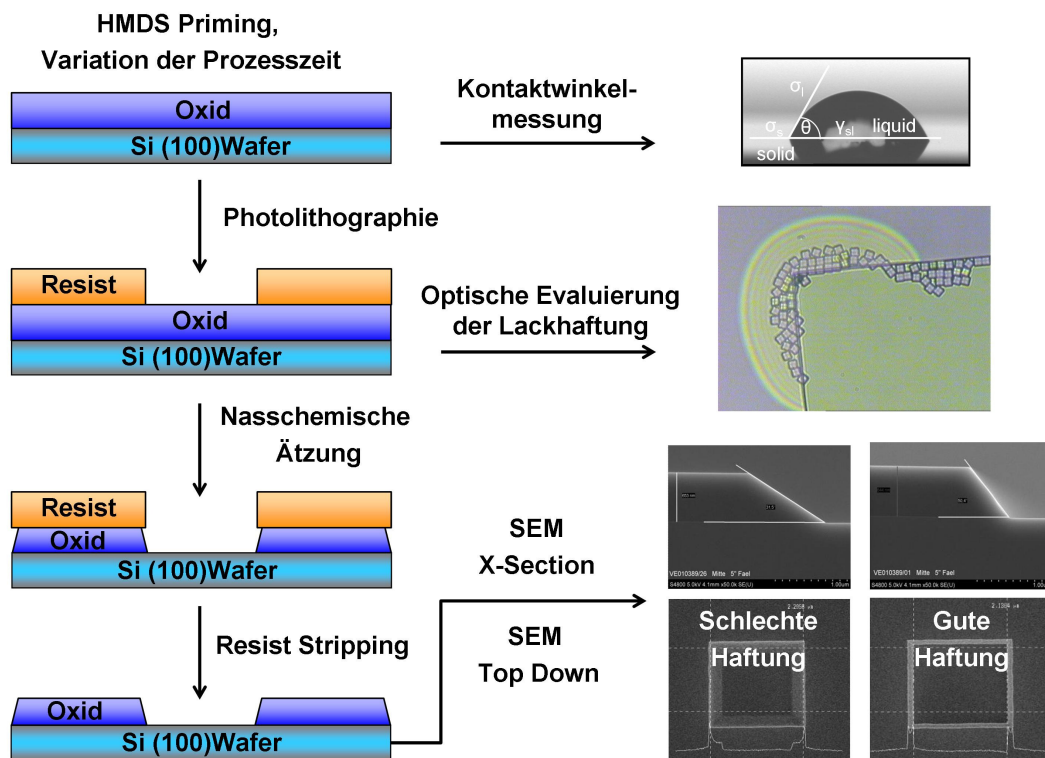


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Photolackhaftungsversuche mittels Testmaske.

Nach erfolgter Abscheidung der Materialschichten wurden die Testwafer den oben genannten Vorbehandlungen unterzogen und im Anschluss für 10 s, 20 s, 30 s und 45 s in einem Waferbelackungssystem mit HMDS behandelt. Die Qualität des HMDS-Primings wurde durch Messung des Wasserkontaktwinkels an zwei Stellen am Rande des Wafers überprüft, um die anschließende Belackung nicht zu beeinträchtigen. Danach wurde der Positivlack IX335H auf den Testwafern mittels Spincoating in einer Schichthöhe von 1 μm aufgebracht und bei einer Wellenlänge von 365 nm (i-Linie) in einem Fine Pattern Aligner der Firma *Canon* belichtet. Abbildung 7.2 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Testmaske.

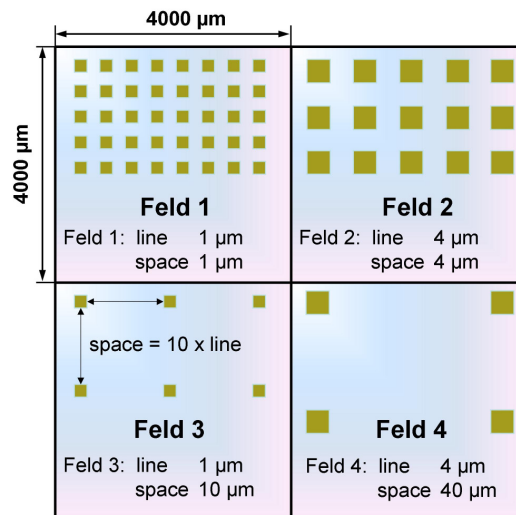


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der für die Lackhaftung verwendeten Testmaske.

Die Entwicklung des Photolacks erfolgte in einem Coater/Developer System der Firma *Dainippon Screen Co. Ltd* in 2.5% Tetramethylammoniumhydroxid TMAH Lösung. Nach der Strukturierung des Photolacks wurde die Lackhaftung unter dem Lichtmikroskop entsprechend dem in Abbildung 7.3 dargestellten Qualifizierungsschlüssel bewertet. Die Auswertung wurde auf die 4 µm breite Struktur beschränkt, da die 1 µm breite Struktur für den verwendeten isotropen nasschemischen Ätzprozess zu klein war.

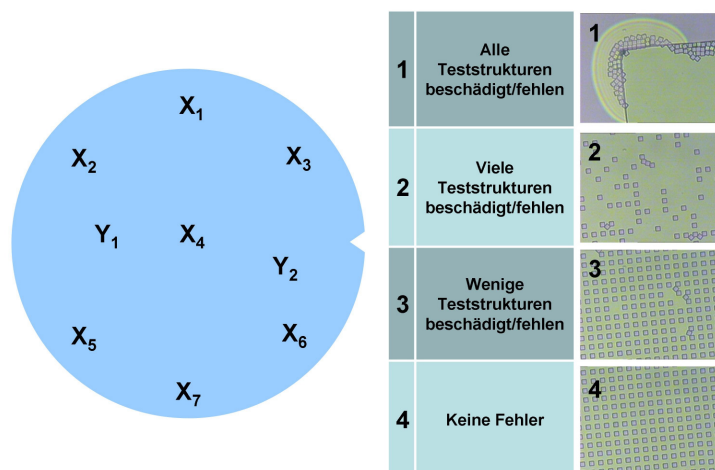


Abbildung 6.3: Messpunkte und Qualifizierungsschlüssel für die optische Evaluierung der Lackhaftung. $X_1 - X_7$ Testpunkte für optische Evaluierung, Y_1 und Y_2 zusätzliche Messpunkte bei SEM Top Down Messungen.

Im nächsten Schritt wurden die belichteten Strukturen in einer gepufferten Flusssäure (HF) Lösung geätzt. Das Ätzmedium setzte sich aus 4% HF, 33% Ammoniumfluorid (NH₄F) und < 1% Netzmittel "Easywet" (organisches Tensid zur Erniedrigung der Oberflächenspannung) zusammen. Der Ätzprozess wurde bei 21 °C durchgeführt. Die undotierten Oberflächen wurden über eine Dauer von 5 min, die phosphordotierten 4 min geätzt. Im Anschluss an die Ätzung wurde der Photolack gestrippt. Die Qualität der Lackhaftung wurde anhand der nasschemisch geätzten Strukturen und den entstandenen Flankenwinkeln beurteilt. An den Messpositionen (X₁ – X₇, Y₁ und Y₂) wurden Top Down SEM Messungen durchgeführt um die Strukturbreiten zur Berechnung der Flankenwinkel zu ermitteln. Aus den gemessenen Strukturbreiten sowie den bekannten Schichthöhen wurden entsprechend der Darstellung in Abbildung 7.4 die Flankenwinkel berechnet.

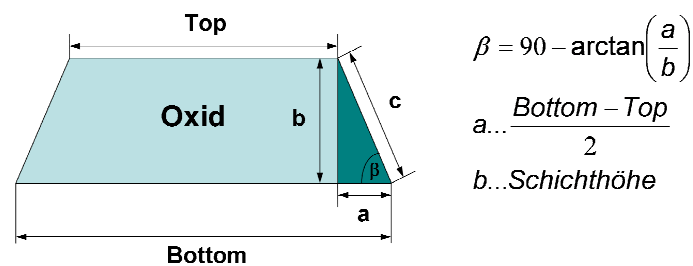


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der trigonometrischen Beziehung zur Berechnung des Flankenwinkels.

Die Strukturbreiten der PSG-Proben konnten auf Grund schlechter Kontrastverhältnisse nicht mittels Top Down SEM-Messungen bestimmt werden. Die Flankenwinkel dieser Strukturen wurden anhand von X-Section SEM-Messungen ermittelt. Hierfür wurden die Wafer entlang der Teststruktur gebrochen und die Querschnittsfläche im Anschluss mittels SEM gemessen.

7 Anhang

Kontaktwinkel und Oberflächenenergien

Thermisches SiO₂

Tabelle 7.1 Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, thermisches Oxid gereinigt, Probenserie 4.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	< 5	33.2 ± 1.4	-	-	-
10	24.8 ± 2.3	40.4 ± 1.6	71.00 ± 0.71	39.40 ± 0.35	31.60 ± 0.36
20	32.8 ± 1.9	43.5 ± 1.6	66.56 ± 0.71	37.79 ± 0.39	28.77 ± 0.32
30	38.9 ± 0.9	47.2 ± 0.7	62.32 ± 0.28	35.82 ± 0.14	26.50 ± 0.14
45	42.3 ± 1.0	48.8 ± 0.6	59.93 ± 0.27	34.92 ± 0.13	25.02 ± 0.14
90	50.7 ± 1.0	52.1 ± 0.5	53.96 ± 0.22	33.11 ± 0.10	20.58 ± 0.12

Tabelle 7.2: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, thermisches Oxid ungereinigt, Probenserie 4.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	36.6 ± 0.5	34.2 ± 0.5	66.63 ± 0.19	42.38 ± 0.1	24.25 ± 0.09
10	41.4 ± 0.8	37.6 ± 0.6	63.32 ± 0.24	40.82 ± 0.13	22.50 ± 0.11
20	47.1 ± 1.2	39.5 ± 0.8	59.56 ± 0.33	39.89 ± 0.18	19.68 ± 0.15
30	58.3 ± 3.2	42.8 ± 0.4	52.21 ± 0.37	38.17 ± 0.08	14.04 ± 0.30
45	60.2 ± 0.6	43.1 ± 0.6	50.99 ± 0.20	38.03 ± 0.13	12.95 ± 0.07
90	67.4 ± 0.9	45.7 ± 0.3	46.21 ± 0.12	36.6 ± 0.05	9.60 ± 0.07

Tabelle 7.3: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, thermisches Oxid gereinigt, Probenserie 5.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	6.4 ± 2.3	35.1 ± 0.4	77.10 ± 0.39	41.97 ± 0.08	35.13 ± 0.32
10	24.2 ± 1.3	44.9 ± 0.4	70.32 ± 0.27	37.09 ± 0.09	33.28 ± 0.18
20	33.9 ± 0.2	48.2 ± 0.4	64.89 ± 0.14	35.28 ± 0.08	29.61 ± 0.05
30	37.1 ± 0.4	50.1 ± 0.4	62.70 ± 0.15	34.22 ± 0.08	28.48 ± 0.07
45	40.6 ± 0.5	51.1 ± 0.7	60.43 ± 0.21	33.67 ± 0.14	26.76 ± 0.08
180	49.4 ± 0.5	63.2 ± 3.6	52.07 ± 1.07	26.7 ± 0.65	25.36 ± 0.42

Tabelle 7.4: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, thermisches Oxid ungereinigt, Probenserie 5.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	40.8 ± 0.6	36.4 ± 0.4	63.92 ± 0.16	41.36 ± 0.00	22.57 ± 0.07
10	46.4 ± 2.3	42.5 ± 0.3	59.16 ± 0.30	38.31 ± 0.06	20.85 ± 0.24
20	57.1 ± 1.9	46.7 ± 0.4	51.61 ± 0.27	36.08 ± 0.09	15.53 ± 0.18
30	53.8 ± 2.8	46.9 ± 0.8	53.51 ± 0.46	35.99 ± 0.17	17.52 ± 0.28
45	58.4 ± 0.9	48.5 ± 0.2	50.26 ± 0.14	35.12 ± 0.04	15.14 ± 0.08
180	63.0 ± 0.1	52.5 ± 0.3	46.28 ± 0.09	32.86 ± 0.06	13.42 ± 0.03

Tabelle 7.5: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, thermisches Oxid gereinigt, Probenserie 6.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	6.2 ± 0.6	41.8 ± 0.3	75.87 ± 0.16	38.67 ± 0.06	37.20 ± 0.10
5	7.0 ± 0.7	41.0 ± 0.5	75.93 ± 0.22	39.13 ± 0.10	36.80 ± 0.12
10	17.9 ± 1.5	44.1 ± 0.7	72.84 ± 0.37	37.49 ± 0.17	35.34 ± 0.20
20	33.1 ± 0.8	47.0 ± 0.5	65.59 ± 0.21	35.94 ± 0.11	29.65 ± 0.10
30	41.0 ± 0.8	50.8 ± 0.4	60.25 ± 0.20	33.82 ± 0.08	26.42 ± 0.12
45	47.1 ± 0.6	54.9 ± 1.2	55.48 ± 0.39	31.51 ± 0.24	23.97 ± 0.20
90	56.5 ± 1.0	60.8 ± 0.4	47.82 ± 0.17	28.10 ± 0.07	19.73 ± 0.10

Tabelle 7.6: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, thermisches Oxid ungereinigt, Probenserie 6.

HMDS- Reaktionszeit	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	40.8 ± 1.0	38.2 ± 0.5	63.48 ± 0.22	40.52 ± 0.11	22.96 ± 0.11
10	48.5 ± 1.4	41.4 ± 0.6	58.25 ± 0.29	38.29 ± 0.14	19.33 ± 0.15
20	56.3 ± 1.0	44.7 ± 0.4	52.68 ± 0.18	37.15 ± 0.08	15.53 ± 0.10
30	60.3 ± 1.0	46.9 ± 0.5	49.70 ± 0.19	35.98 ± 0.10	13.72 ± 0.09
45	63.1 ± 0.3	48.1 ± 0.3	47.67 ± 0.09	35.32 ± 0.06	12.35 ± 0.03
90	39.0 ± 0.4	39.5 ± 0.4	64.18 ± 0.15	39.85 ± 0.08	24.33 ± 0.06

*Wasserstoff-terminiertes Silizium***Tabelle 7.7:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Wasserstoff-terminierte Wafer.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	85.6 ± 1.8	29.5 ± 1.0	45.72 ± 0.08	44.44 ± 0.05	1.28 ± 0.03
10	79.6 ± 1.4	29.8 ± 1.2	47.09 ± 0.09	44.30 ± 0.03	2.78 ± 0.05
20	80.6 ± 1.2	28.9 ± 0.4	47.11 ± 0.12	44.67 ± 0.07	2.44 ± 0.05
45	83.6 ± 0.7	32.5 ± 0.8	45.04 ± 0.16	43.17 ± 0.13	1.88 ± 0.03
90	76.1 ± 0.8	42.3 ± 0.6	43.58 ± 0.08	38.42 ± 0.04	5.17 ± 0.04

*TEOS SiO₂***Tabelle 7.8:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, TEOS-Oxid ungereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	32.5 ± 0.7	39.3 ± 0.9	67.64 ± 0.53	39.96 ± 0.31	27.68 ± 0.22
10	45.4 ± 1.3	44.7 ± 0.3	59.15 ± 0.34	37.15 ± 0.11	22.01 ± 0.23
20	53.4 ± 2.0	46.9 ± 0.6	53.73 ± 0.54	36.01 ± 0.21	17.72 ± 0.33
30	59.2 ± 1.0	47.9 ± 0.5	50.00 ± 0.31	35.46 ± 0.15	14.55 ± 0.16
45	62.2 ± 0.6	49.7 ± 0.4	47.65 ± 0.25	34.45 ± 0.14	13.20 ± 0.10
90	66.7 ± 0.5	51.1 ± 0.7	44.71 ± 0.31	33.68 ± 0.21	11.03 ± 0.10

Tabelle 7.9: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, TEOS-Oxid gereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	7.5 ± 1.2	37.0 ± 0.6	76.60 ± 0.49	41.09 ± 0.20	35.51 ± 0.29
10	26.6 ± 1.3	46.0 ± 0.7	69.06 ± 0.53	36.49 ± 0.23	32.57 ± 0.31
20	33.6 ± 1.0	48.8 ± 0.5	64.97 ± 0.40	34.96 ± 0.17	30.01 ± 0.22
30	35.8 ± 0.2	49.5 ± 0.3	63.60 ± 0.18	34.58 ± 0.11	29.02 ± 0.07
45	40.6 ± 0.5	52.1 ± 1.1	60.19 ± 0.58	33.11 ± 0.35	27.09 ± 0.32
90	49.9 ± 0.5	60.5 ± 0.5	52.31 ± 0.30	28.30 ± 0.16	24.02 ± 0.14

Argon-implantiertes TEOS SiO₂

Tabelle 7.10: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Ar-implantiertes (Standarddosis) TEOS-Oxid.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	5.28 ± 1.2	38.82 ± 0.7	76.52 ± 0.35	40.19 ± 0.16	36.33 ± 0.19
10	28.72 ± 0.8	47.96 ± 0.5	67.64 ± 0.23	35.41 ± 0.10	32.23 ± 0.13
20	35.56 ± 0.6	50.54 ± 1.0	63.49 ± 0.33	33.97 ± 0.19	29.52 ± 0.14
30	40.84 ± 0.6	51.16 ± 1.3	60.26 ± 0.44	33.60 ± 0.27	26.66 ± 0.17
45	45.28 ± 0.3	56.76 ± 1.3	56.21 ± 0.39	30.43 ± 0.24	25.78 ± 0.15

Tabelle 7.11: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Ar-implantiertes (1.5 x Dosis) TEOS-Oxid.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	7.04 ± 0.9	38.84 ± 0.5	76.32 ± 0.26	40.19 ± 0.12	36.12 ± 0.14
10	32.98 ± 1.6	46.78 ± 0.6	65.73 ± 0.33	30.06 ± 0.12	29.68 ± 0.20
20	38.62 ± 0.6	48.52 ± 0.2	62.20 ± 0.13	35.10 ± 0.05	27.10 ± 0.08
30	43.18 ± 0.4	50.70 ± 0.6	58.59 ± 0.20	33.88 ± 0.12	25.07 ± 0.08
45	48.32 ± 0.3	54.98 ± 1.4	54.70 ± 0.42	31.47 ± 0.27	23.23 ± 0.16

Tabelle 7.12: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Ar-implantiertes (2.0 x Dosis) TEOS-Oxid.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	8.7 ± 1.4	37.3 ± 1.4	76.38 ± 0.97	40.96 ± 0.53	35.43 ± 0.45
10	55.6 ± 0.7	56.8 ± 1.7	49.48 ± 0.85	30.40 ± 0.54	19.08 ± 0.31
20	62.4 ± 0.6	60.8 ± 0.9	44.03 ± 0.43	28.09 ± 0.27	15.94 ± 0.16
30	65.3 ± 1.5	62.5 ± 0.4	41.76 ± 0.34	27.15 ± 0.10	14.60 ± 0.23
45	67.0 ± 1.0	64.1 ± 0.3	40.20 ± 0.22	26.22 ± 0.08	13.98 ± 0.14

Tabelle 7.13: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Ar-implantiertes (2.0 x Dosis) TEOS-Oxid gereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	7.5 ± 1.8	34.1 ± 0.7	77.15 ± 0.68	42.45 ± 0.24	34.70 ± 0.45
10	30.9 ± 1.6	46.2 ± 1.0	66.92 ± 0.73	36.34 ± 0.34	30.58 ± 0.40
20	38.2 ± 0.4	48.9 ± 0.6	62.37 ± 0.35	34.89 ± 0.20	27.48 ± 0.14
30	41.9 ± 0.6	49.9 ± 1.1	59.92 ± 0.59	34.31 ± 0.36	25.61 ± 0.23
45	46.3 ± 0.9	54.9 ± 2.7	55.99 ± 1.42	31.48 ± 0.89	24.51 ± 0.54

*Siliziumnitrid***Tabelle 7.14:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Siliziumnitrid.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	30.0 ± 0.8	46.0 ± 0.5	67.38 ± 0.30	36.38 ± 0.06	31.00 ± 0.24
5	29.5 ± 1.6	43.9 ± 0.8	68.14 ± 0.66	37.62 ± 0.28	30.52 ± 0.38
10	33.4 ± 0.5	45.5 ± 0.7	65.80 ± 0.45	36.75 ± 0.26	29.05 ± 0.19
20	36.8 ± 0.7	48.3 ± 0.2	63.28 ± 0.20	35.24 ± 0.05	28.03 ± 0.15
30	39.4 ± 1.2	48.9 ± 0.2	61.95 ± 0.17	34.90 ± 0.06	27.05 ± 0.11
45	40.7 ± 1.0	48.0 ± 0.2	60.89 ± 0.22	34.94 ± 0.03	25.95 ± 0.19
90	44.2 ± 1.5	50.2 ± 0.5	58.48 ± 0.26	34.19 ± 0.16	24.29 ± 0.09

*Amorphes Silizium***Tabelle 7.15:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, amorphes Silizium gereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	26.0 ± 1.4	40.5 ± 1.0	70.45 ± 0.73	39.33 ± 0.37	31.13 ± 0.36
10	64.1 ± 0.2	59.5 ± 0.8	43.37 ± 0.34	28.85 ± 0.23	14.25 ± 0.11
20	68.7 ± 0.4	61.4 ± 0.5	40.05 ± 0.21	27.77 ± 0.13	12.28 ± 0.08
45	73.0 ± 0.5	64.3 ± 0.5	36.64 ± 0.21	26.11 ± 0.13	10.53 ± 0.09

Tabelle 7.16: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, amorphes Silizium ungereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	41.6 ± 0.5	43.6 ± 0.4	61.71 ± 0.24	37.76 ± 0.13	23.96 ± 0.11
10	70.4 ± 1.1	60.6 ± 0.2	39.55 ± 0.21	28.23 ± 0.07	11.32 ± 0.14
20	76.4 ± 0.3	61.7 ± 0.5	35.77 ± 0.21	27.58 ± 0.15	8.19 ± 0.06
45	77.8 ± 0.5	63.7 ± 0.8	34.32 ± 0.35	26.42 ± 0.25	7.90 ± 0.10

*Polysilizium***Tabelle 7.17:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Polysilizium gereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	9.7 ± 1.2	33.6 ± 0.4	76.90 ± 0.45	42.67 ± 0.16	34.22 ± 0.29
10	55.8 ± 0.9	56.5 ± 0.5	49.47 ± 0.33	30.60 ± 0.17	18.88 ± 0.16
20	61.9 ± 0.5	59.5 ± 0.3	44.79 ± 0.18	28.86 ± 0.09	15.92 ± 0.09
30	65.2 ± 0.3	61.0 ± 0.5	42.24 ± 0.21	27.97 ± 0.08	14.27 ± 0.14
45	67.1 ± 0.2	61.8 ± 0.2	40.87 ± 0.09	27.56 ± 0.05	13.30 ± 0.04
90	71.1 ± 0.3	63.8 ± 0.4	37.90 ± 0.16	26.39 ± 0.11	11.51 ± 0.10

Tabelle 7.18: Kontaktwinkel und Oberflächenenergien, Polysilizium ungereinigt.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	39.3 ± 0.6	41.3 ± 0.2	63.59 ± 0.20	38.95 ± 0.08	24.64 ± 0.12
10	64.3 ± 0.4	49.0 ± 0.3	46.76 ± 0.18	34.85 ± 0.12	11.90 ± 0.06
20	68.9 ± 0.4	50.4 ± 0.3	43.79 ± 0.17	34.07 ± 0.11	9.72 ± 0.06
30	71.2 ± 0.8	54.5 ± 1.7	41.09 ± 0.74	31.74 ± 0.53	9.35 ± 0.21
45	72.6 ± 0.3	55.8 ± 0.7	39.89 ± 0.32	30.99 ± 0.23	8.89 ± 0.09
90	74.0 ± 0.6	55.8 ± 0.5	39.20 ± 0.22	31.00 ± 0.14	8.20 ± 0.10

*Borsilikatglas 5% B***Tabelle 7.19:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergie, Borsilikatglas 5% B.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	33.4 ± 0.7	41.3 ± 0.3	66.73 ± 0.27	38.98 ± 0.13	27.76 ± 0.15
10	67.7 ± 0.7	60.3 ± 0.2	40.99 ± 0.15	28.40 ± 0.05	12.59 ± 0.10
20	70.8 ± 0.7	62.8 ± 0.2	38.37 ± 0.16	26.99 ± 0.07	11.37 ± 0.09
30	73.3 ± 0.5	64.0 ± 0.6	36.57 ± 0.29	26.29 ± 0.19	10.28 ± 0.10
45	68.8 ± 1.0	62.5 ± 0.2	39.59 ± 0.19	27.12 ± 0.06	12.47 ± 0.14

*Phosphorsilikatglas 4.1% P***Tabelle 7.20:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergie, Phosphorsilikatglas 4.1% P.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	13.1 ± 1.0	40.4 ± 0.5	74.90 ± 0.40	39.42 ± 0.16	35.48 ± 0.24
10	59.5 ± 1.0	60.4 ± 0.4	46.03 ± 0.30	28.34 ± 0.13	17.69 ± 0.16
20	63.8 ± 0.5	62.5 ± 0.3	42.64 ± 0.16	27.11 ± 0.08	15.53 ± 0.08
30	66.2 ± 0.4	63.1 ± 0.2	41.00 ± 0.13	26.82 ± 0.07	14.18 ± 0.07
45	68.3 ± 0.6	64.2 ± 0.4	39.39 ± 0.17	26.18 ± 0.05	13.21 ± 0.05

*Borphosphorsilikatglas 1.8% B, 2.7% P***Tabelle 7.21:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergie, Borphosphorsilikatglas 1.8% B, 2.7% P.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	33.96 ± 0.4	35.74 ± 0.9	67.71 ± 0.51	41.68 ± 0.32	26.04 ± 0.18
10	57.86 ± 0.5	46.84 ± 0.4	51.11 ± 0.24	36.03 ± 0.14	15.09 ± 0.10
20	63.02 ± 0.7	48.72 ± 0.4	47.53 ± 0.25	34.99 ± 0.14	12.54 ± 0.11
30	65.64 ± 0.2	50.32 ± 0.3	45.53 ± 0.16	34.11 ± 0.11	11.42 ± 0.05
45	66.12 ± 0.7	50.44 ± 0.3	45.21 ± 0.17	34.01 ± 0.08	11.20 ± 0.09

*Borphosphorsilikatglas 4.0% B, 4.9% P***Tabelle 7.22:** Kontaktwinkel und Oberflächenenergie, Borphosphorsilikatglas 4.0% B, 4.9% P.

HMDS- Reaktionszeit [s]	Kontaktwinkel		Oberflächenenergie		
	H ₂ O [°]	CH ₂ I ₂ [°]	σ [mN·m ⁻¹]	σ^d [mN·m ⁻¹]	σ^p [mN·m ⁻¹]
0	17.2 ± 1.1	42.6 ± 0.6	73.33 ± 0.46	38.26 ± 0.19	35.07 ± 0.27
10	60.4 ± 0.7	62.0 ± 0.9	45.00 ± 0.45	27.40 ± 0.28	17.60 ± 0.18
20	64.0 ± 0.7	64.0 ± 0.6	42.10 ± 0.31	26.26 ± 0.17	15.24 ± 0.14
30	64.9 ± 0.3	65.6 ± 0.4	41.11 ± 0.17	25.36 ± 0.10	15.75 ± 0.07
45	63.7 ± 0.5	63.9 ± 0.2	42.28 ± 0.13	26.30 ± 0.05	15.98 ± 0.08

Oberflächenrauigkeiten

Thermisches SiO₂

Tabelle 7.23: Oberflächenrauigkeit R_q, thermisches SiO₂ gereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]
0	1	0.211	5	1	0.187
	2	0.200		2	0.189
	3	0.203		3	0.187
Mittelwert		0.205 ± 0.006	Mittelwert		0.188 ± 0.001

Tabelle 7.24: Oberflächenrauigkeit R_q, thermisches SiO₂ gereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]
10	1	0.213	20	1	0.269
	2	0.219		2	0.268
	3	0.205		3	0.267
Mittelwert		0.212 ± 0.007	Mittelwert		0.268 ± 0.001

Tabelle 7.25: Oberflächenrauigkeit R_q, thermisches SiO₂ gereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]
30	1	0.266	45	1	0.275
	2	0.260		2	0.268
	3	0.268		3	0.197
Mittelwert		0.265 ± 0.004	Mittelwert		0.247 ± 0.043

Tabelle 7.26: Oberflächenrauigkeit R_q, thermisches SiO₂ gereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R _q [nm]
90	1	0.201
	2	0.192
	3	0.205
Mittelwert		0.199 ± 0.007

Tabelle 7.27: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.238	5	1	0,237
	2	0.230		2	0,231
	3	0.250		3	0,235
Mittelwert		0.239 ± 0.010	Mittelwert		$0,234 \pm 0.003$

Tabelle 7.28: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
10	1	0.239	20	1	0.232
	2	0.225		2	0.230
	3	0.232		3	0.233
Mittelwert		0.232 ± 0.007	Mittelwert		0.232 ± 0.002

Tabelle 7.29: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
30	1	0.228	45	1	0.245
	2	0.228		2	0.241
	3	0.241		3	0.251
Mittelwert		0.232 ± 0.008	Mittelwert		0.246 ± 0.008

Tabelle 7.30: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 4.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
90	1	0.260
	2	0.254
	3	0.259
Mittelwert		0.258 ± 0.003

Tabelle 7.31: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.177	5	1	0.171
	2	0.160		2	0.166
	3	0.160		3	0.166
Mittelwert		0.166 ± 0.010	Mittelwert		0.168 ± 0.003

Tabelle 7.32: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
10	1	0.160	20	1	0.153
	2	0.153		2	0.152
	3	0.152		3	0.152
Mittelwert		0.155 ± 0.004	Mittelwert		0.152 ± 0.001

Tabelle 7.33: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
30	1	0.224	45	1	0.152
	2	0.215		2	0.150
	3	0.198		3	0.156
Mittelwert		0.212 ± 0.013	Mittelwert		0.153 ± 0.003

Tabelle 7.34: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
180	1	0.163
	2	0.158
	3	0.161
Mittelwert		0.161 ± 0.003

Tabelle 7.35: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.234	5	1	0.172
	2	0.198		2	0.185
	3	0.203		3	0.187
Mittelwert		0.212 ± 0.020	Mittelwert		0.181 ± 0.008

Tabelle 7.36: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
10	1	0.153	20	1	0.147
	2	0.154		2	0.179
	3	0.151		3	0.149
Mittelwert		0.153 ± 0.002	Mittelwert		0.158 ± 0.018

Tabelle 7.37: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
30	1	0.145	45	1	0.141
	2	0.154		2	0.143
	3	0.14		3	0.147
Mittelwert		0.146 ± 0.007	Mittelwert		0.144 ± 0.003

Tabelle 7.38: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 5.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
180	1	0.165
	2	0.151
	3	0.147
Mittelwert		0.154 ± 0.009

Tabelle 7.39: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.271	5	1	0.267
	2	0.268		2	0.265
	3	0.269		3	0.262
Mittelwert		0.269 ± 0.002	Mittelwert		0.265 ± 0.003

Tabelle 7.40: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
10	1	0.276	20	1	0.305
	2	0.265		2	0.275
	3	0.262		3	0.272
Mittelwert		0.268 ± 0.007	Mittelwert		0.284 ± 0.018

Tabelle 7.41: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
30	1	0.337	45	1	0.300
	2	0.273		2	0.273
	3	0.270		3	0.265
Mittelwert		0.293 ± 0.038	Mittelwert		0.279 ± 0.018

Tabelle 7.42: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 gereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
90	1	0.278
	2	0.271
	3	0.262
Mittelwert		0.270 ± 0.008

Tabelle 7.43: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.303	5	1	0.288
	2	0.368		2	0.345
	3	0.267		3	0.281
Mittelwert		0.313 ± 0.051	Mittelwert		0.305 ± 0.035

Tabelle 7.44: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
10	1	0.199	20	1	0.205
	2	0.201		2	0.209
	3	0.238		3	0.255
Mittelwert		0.213 ± 0.022	Mittelwert		0.223 ± 0.028

Tabelle 7.45: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
30	1	0.201	45	1	0.208
	2	0.219		2	0.217
	3	0.264		3	0.242
Mittelwert		0.228 ± 0.032	Mittelwert		0.222 ± 0.018

Tabelle 7.46: Oberflächenrauigkeit R_q , thermisches SiO_2 ungereinigt Probenserie 6.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
90	1	0.228
	2	0.241
	3	0.256
Mittelwert		0.242 ± 0.014

*TEOS SiO₂ und Ar-Imp TEOS SiO₂***Tabelle 7.47:** Rauigkeit R_q von ungereinigtem (links) und gereinigtem (rechts) TEOS SiO₂.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.560	0	1	0.617
	2	0.541		2	0.613
	3	0.543		3	0.619
Mittelwert		0.548 ± 0.010	Mittelwert		0.616 ± 0.003

Tabelle 7.48: Rauigkeit R_q von ungereinigtem (links) und gereinigtem (rechts) Ar-implantiertem TEOS SiO₂.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.513	0	1	0.431
	2	0.527		2	0.430
	3	0.445		3	0.440
Mittelwert		0.495 ± 0.010	Mittelwert		0.434 ± 0.006

*Siliziumnitrid***Tabelle 7.49** Rauigkeit R_q von Siliziumnitrid.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	2.520
	2	2.440
	3	2.190
Mittelwert		2.383 ± 0.044

*Amorphes Silizium***Tabelle 7.50:** Rauigkeit R_q von ungereinigtem (links) und gereinigtem (rechts) α -Silizium.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	9.470	0	1	10.00
	2	8.190		2	7.930
	3	8.020		3	8.440
Mittelwert		8.560 ± 0.793	Mittelwert		8.790 ± 1.078

*Polysilizium***Tabelle 7.51:** Rauigkeit R_q von ungereinigtem (links) und gereinigtem (rechts) Polysilizium.

HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]	HMDS-Reaktionszeit [s]	Messung	Rauigkeit R_q [nm]
0	1	0.995	0	1	0.977
	2	0.934		2	0.934
	3	0.875		3	0.849
Mittelwert		0.935 ± 0.060	Mittelwert		0.920 ± 0.065

Strömungspotentialmessungen

Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Dauer des HMDS-Primings.

Siliziumnitrid

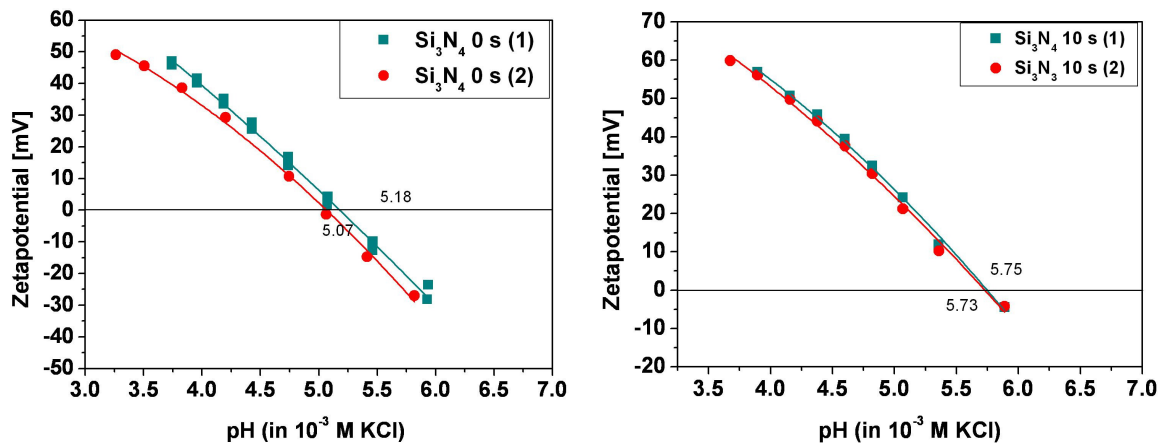


Abbildung 7.1: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes der 0 s (links) und 10 s (rechts) Siliziumnitrid Probe.

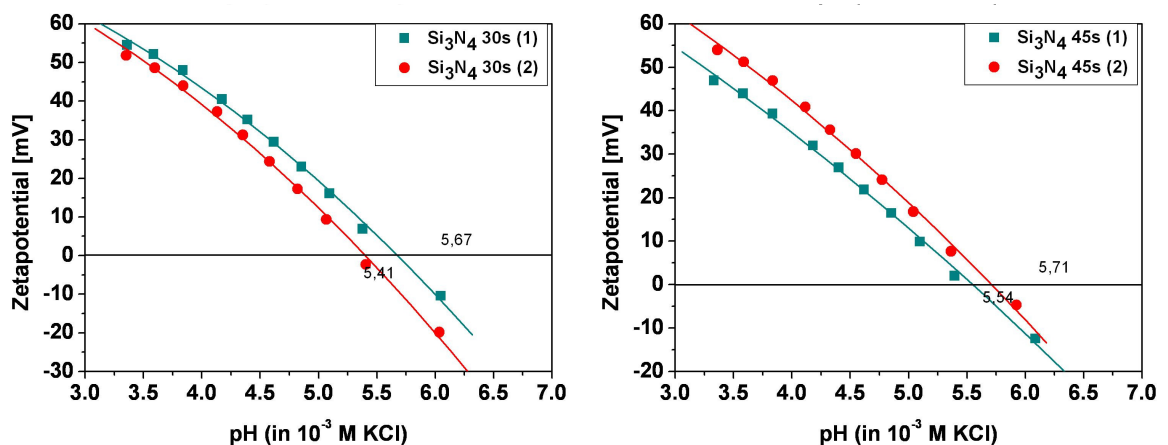


Abbildung 7.2: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes der 30 s (links) und 45 s (rechts) Siliziumnitrid Probe.

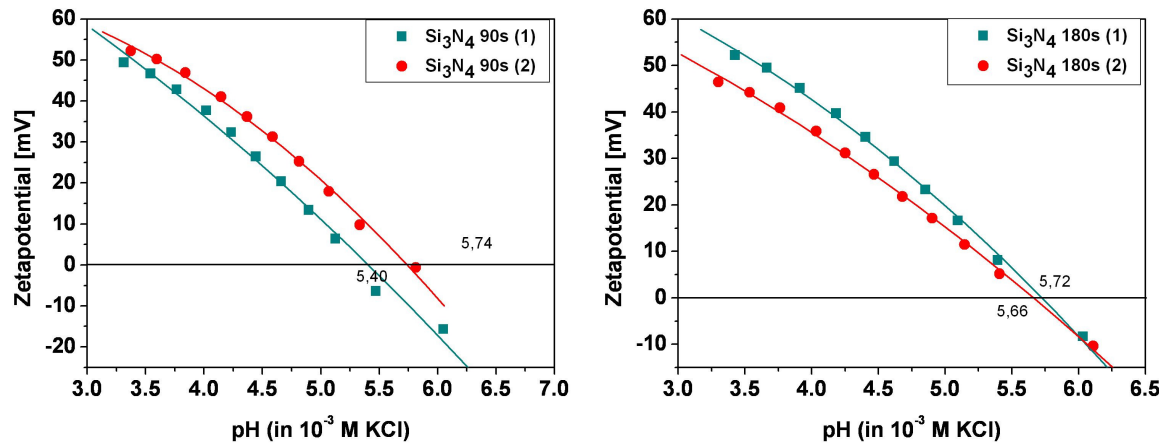


Abbildung 7.3: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes der 90 s (links) und 180 s (rechts) Siliziumnitrid Probe.

PSG und BSG

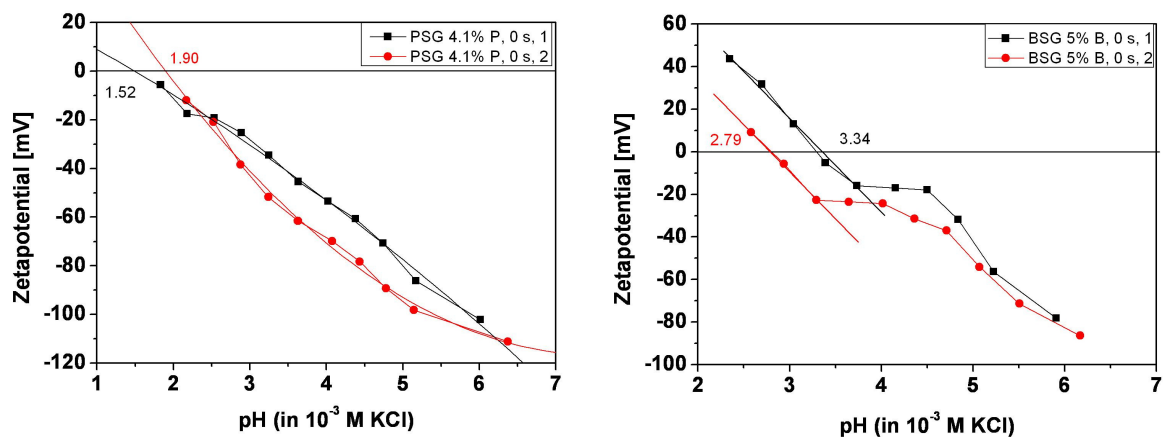


Abbildung 7.4: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes der 0 s PSG (4.1% P, links) und BSG (5% B, rechts) Probe.

BPSG

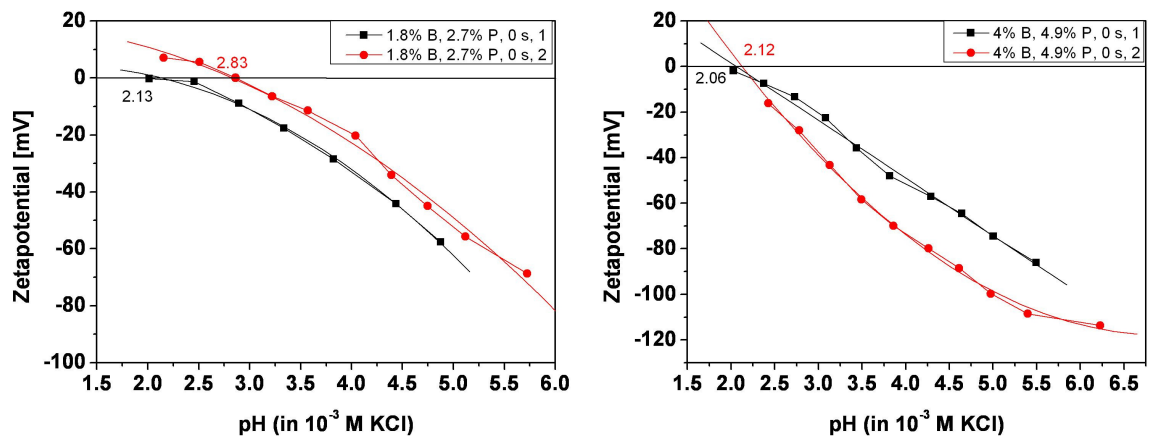


Abbildung 7.5: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes der 0 s 1.8% B, 2.7% P (links) und 4% B, 4.9% P (rechts) BPSG Probe.

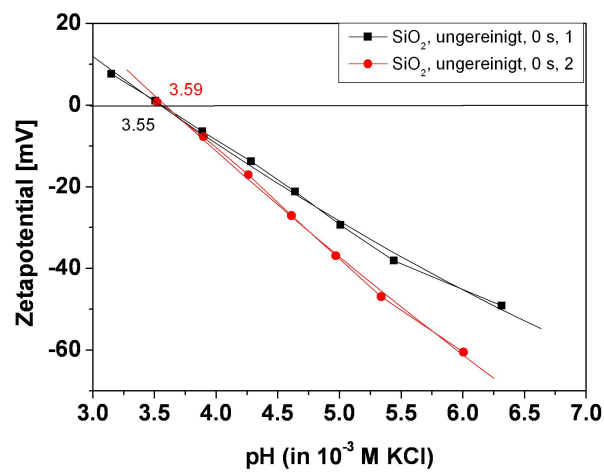
Thermisches SiO_2 

Abbildung 7.6: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes der 0 s ungereinigten thermischen SiO_2 Oberfläche.

XPS Spektren

Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Dauer des HMDS-Primings.

Thermisches SiO₂

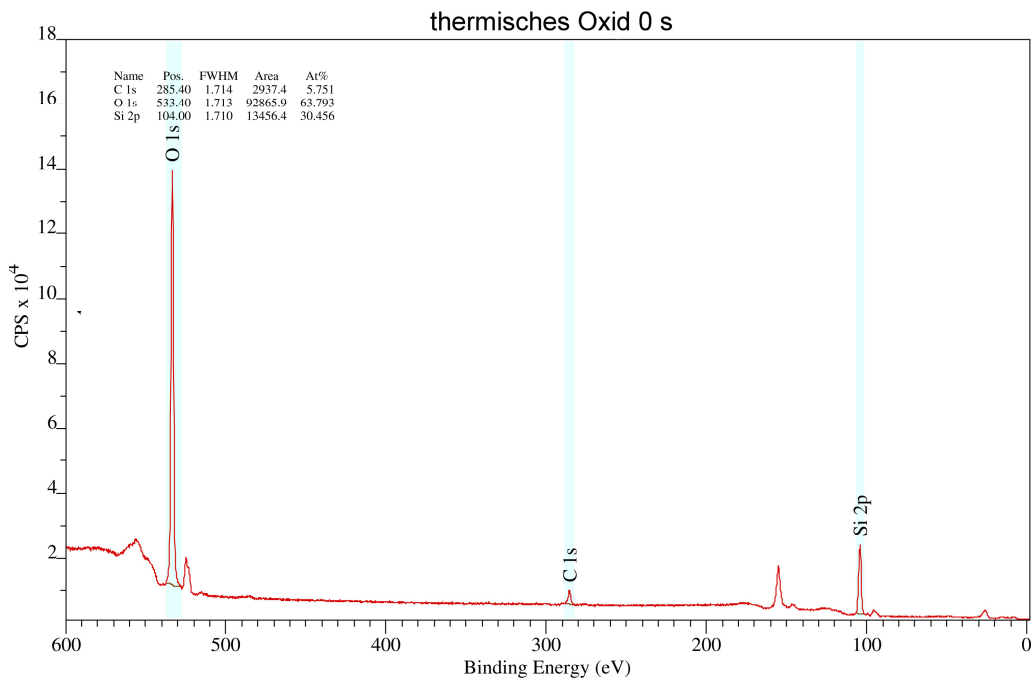


Abbildung 7.7: Übersichtsspektrum der 0 s thermischen SiO₂ Waferprobe.

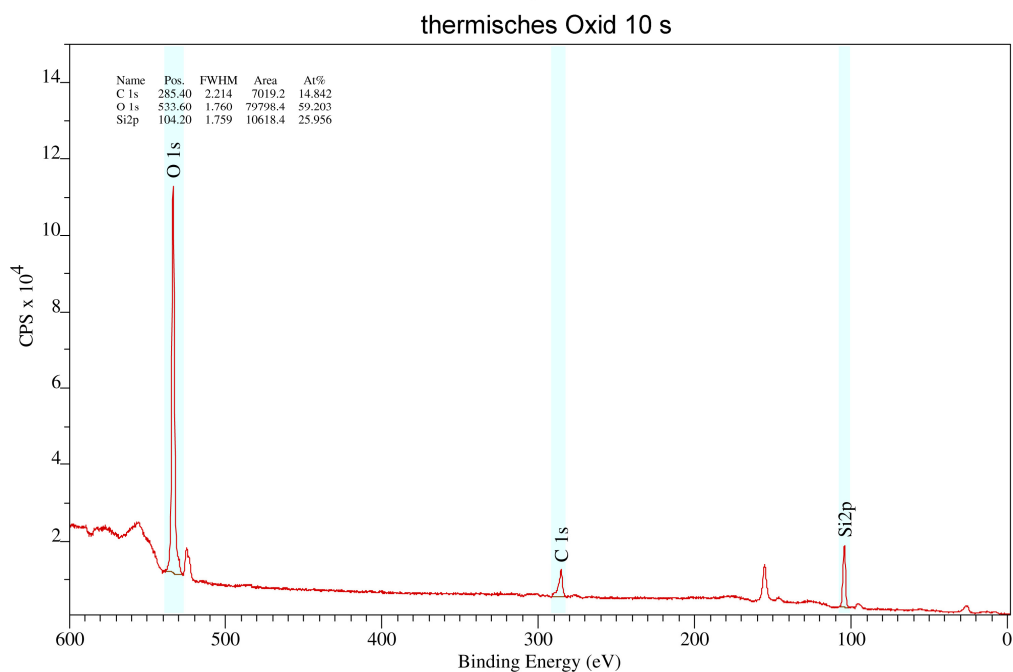


Abbildung 7.8: Übersichtsspektrum der 10 s thermischen SiO₂ Waferprobe.

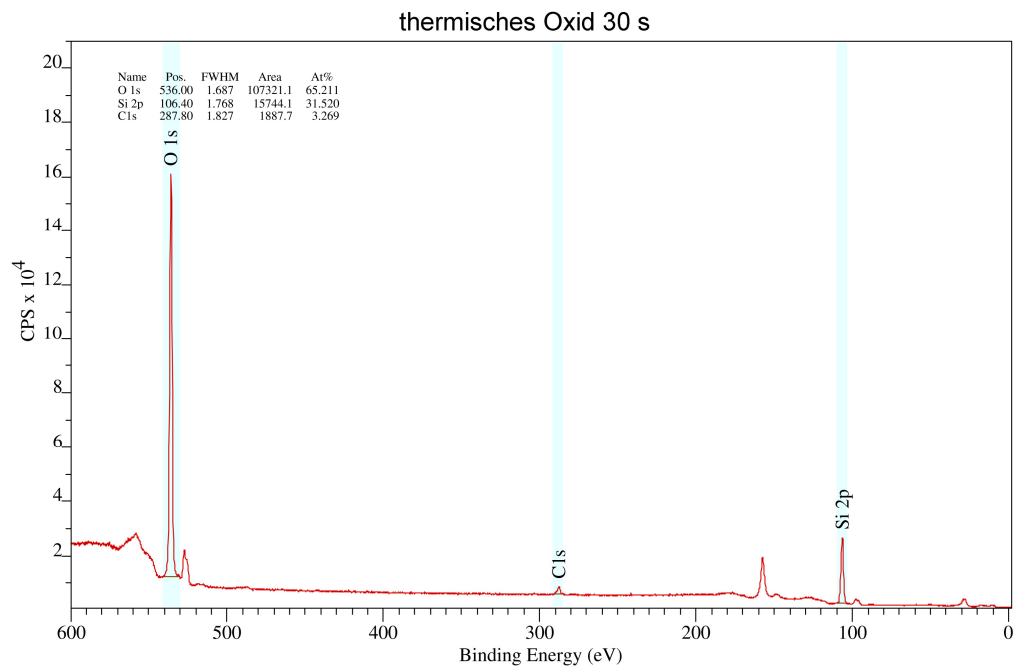


Abbildung 7.9: Übersichtsspektrum der 30 s thermischen SiO₂ Waferprobe.

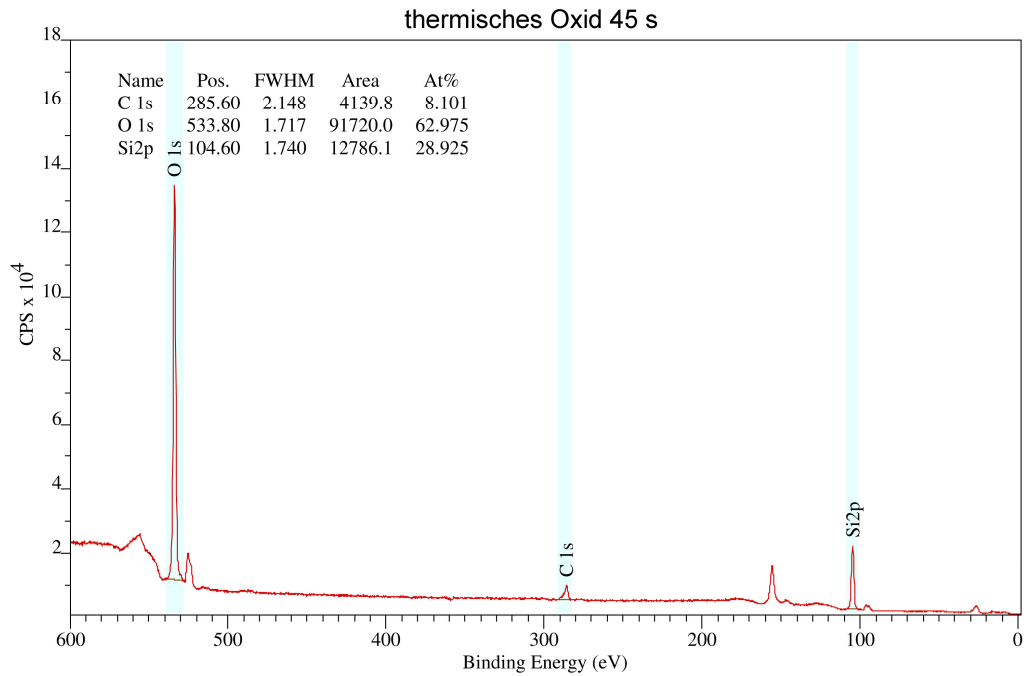


Abbildung 7.10: Übersichtsspektrum der 45 s thermischen SiO₂ Waferprobe.

8 Publikationen

Publikationen in peer-reviewed Journals

T. Bodner, A. Behrendt, E. Prax, F. Wiesbrock, Correlation of Surface Roughness and Surface Energy of Silicon-based Materials with their Priming Reactivity. *Monatshefte für Chemie = Chemical Monthly* **2012**, in press.

A. Kelly, T. Bodner, L. Ellmaier, V. Schenk, J. Albering, F. Wiesbrock, Initiation Selectivity During CROP: Effect of π -Electrons in 2-Oxazoline Rings. *Polymer Preprints* **2012**, in press.

T. Bodner, B. Wirnsberger, J. Albering, F. Wiesbrock, Anhydrous thallium hydrogen L-glutamate: Polymer networks formed by sandwich layers of oxygen-coordinated thallium ions cores shielded by hydrogen L-glutamate counterions. *Dalton Transactions* **2011**, 40, 10885 – 10888.

T. Bodner, L. Ellmaier, V. Schenk, J. Albering, F. Wiesbrock, Delocalized π -electrons in 2-oxazoline rings resulting in negatively charged nitrogen atoms: revealing the selectivity during the initiation of cationic ring-opening polymerizations. *Polymer International* **2011**, 60, 1173 – 1179.

C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock, One Decade of Microwave-Assisted Polymerizations: Quo vadis?. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, 254 – 288.

C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Cover Picture: One Decade of Microwave-Assisted Polymerizations: Quo vadis?. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32.

Vorträge

T. Bodner, A. Behrendt, F. Wiesbrock, F. Stelzer, Surface Characterization of Silicon-based Materials. PCCL: 1st Meeting of the Scientific Advisory Board, Leoben am: 12.01.2012.

T. Bodner, I. Mühlbacher, F. Wiesbrock, F. Stelzer, Priming Reactivity of Silicon-based Materials. Chemistry and Technology of Materials, Graz am: 09.11.2011.

T. Bodner, I. Mühlbacher, F. Wiesbrock, F. Stelzer, Surface Characterization of Silicon Wafers. Doc Days 2011, Graz am: 07.06.2011.

T. Bodner, F. Wiesbrock, F. Stelzer, Surface Characterization of Silicon Wafers. Chemistry and Technology of Materials, Graz am: 17.11.2010.

Poster Präsentationen

T. Bodner, L. Ellmaier, V. Schenk, F. Wiesbrock, Delocalized π -Electrons in 2-Oxazoline Rings: Revealing the Selectivity During the Initiation of CROP. 14. Österreichische Chemietage, Linz am: 26.09.2011.

I. Mühlbacher, T. Bodner, T. Luxbacher, F. Wiesbrock, F. Stelzer, Surface Characterization methods - Zeta Potential and Contact Angle Measurements. 14. Österreichische Chemietage, Linz am: 26.09.2011.

T. Bodner, A. Behrendt, E. Prax, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Characterization of silicon wafer surfaces by Contact Angle- and AFM-measurements. Austrian Slovenian Polymer Meeting ASPM 2010, Leoben am: 08.09.2010.

T. Bodner, A. Behrendt, E. Prax, F. Wiesbrock, F. Stelzer, Characterization of silicon wafer surfaces by FTIR-, XPS-spectroscopy and contact angle measurements. European Polymer Congress 2009, Graz am: 12.07.2009.

9 Abkürzungsverzeichnis

<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy
<i>ATR</i>	Attenuated Total Reflection
<i>BARC</i>	Bottom Anti-reflective Coating
<i>BPSG</i>	Borphosphorsilikatglas
<i>BSG</i>	Borsilikatglas
<i>CVD</i>	Chemical Vapor Deposition
<i>DDT</i>	Dodecanthiol
<i>DMF</i>	Dimethylformamide
<i>DNQ</i>	Diazonaphthoquinon
<i>DPAT</i>	Direct Peeling with Atomic Force Microscope Tip
<i>FTIR</i>	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
<i>HF</i>	Flusssäure
<i>HMDS</i>	Hexamethyldisilazan
<i>HMDSO</i>	Hexamethyldisiloxan
<i>IC</i>	Integrated Circuit
<i>IEP</i>	Isoelektrischer Punkt
<i>LFM</i>	Lateral Force Measurement
<i>LPCVD</i>	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
<i>MEMS</i>	Mikro-elektro-mechanische Systeme
<i>NMR</i>	Nuclear Magnetic Resonance
<i>OTS</i>	Ocatdecyltrichlorsilan
<i>PAC</i>	Photo Active Compound
<i>PAG</i>	Photo Acid Generator
<i>PECVD</i>	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
<i>PSG</i>	Phosphorsilikatglas
<i>RCA</i>	Radio Corporation of America
<i>SACVD</i>	Sub-atmospheric Chemical Vapor Deposition
<i>SC</i>	Standard Cleaning
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy
<i>TEOS</i>	Tetraethylorthosilikat
<i>TMAH</i>	Tetramethylammoniumhydroxid
<i>TMSDEA</i>	Trimethylsilyldiethylamin
<i>WBL</i>	Weak-Boundary-Layer
<i>XPS</i>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

10 Literaturverzeichnis

- [1] I. M. Ross, *P. IEEE* **1998**, *86*, 7-28.
- [2] J. R. Pierce, *Proceedings of the IEEE* **1998**, *86*, 37-45.
- [3] J. S. Kilby, *IEEE T. Electron Dev.* **1976**, *23*, 648-654.
- [4] US 2981877 (1959), Fairchild Semiconductor Corporation, inv.: R. N. Noyce.
- [5] US 3025589 (1959), Fairchild Camera Instrument Corporation, inv.: J. Hoerni.
- [6] P. Morris, *A History of the World Semiconductor Industry*, Peter Peregrinus Ltd., London **1990**.
- [7] E. Braun, S. Macdonald, *Revolution in Miniature: The history and impact of semiconductor electronics*, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge **1982**.
- [8] G. E. Moore, *Electronics Magazine* **1965**, *38*, 8.
- [9] R. Schneiderman, *IEEE Signal Processing Magazine* **2011**, *28*, 8-11.
- [10] N. Li, C.-M. Ho, *Lab Chip* **2008**, *8*, 2105-2112.
- [11] E. Sackmann, M. Tanaka, *Trends Biotechnol.* **2000**, *18*, 58-64.
- [12] F. Rehfeldt, M. Tanaka, L. Pagnoni, R. Jordan, *Langmuir* **2002**, *18*, 4908-4914.
- [13] S. Fransila, *Introduction to Microfabrication*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester **2004**.
- [14] C. Mack, *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester **2007**.
- [15] J. N. Helbert, *Handbook of VLSI Microlithography*, 2nd edition, Noyes Publications, New York **2001**.
- [16] J. Dangelmaier, H. Theuss, S. Paulus, K. Pressel, A Low Cost Leadless Package Concept, *Electronics Packaging Technology Conference* **2003**, 136-140.
- [17] M. Sato, A. Kawai, *J. Photopolym. Sci. Tec.* **2006**, *19*, 601-611.
- [18] H. Yanazawa, *Colloid. Surf.* **1984**, *9*, 133-145.
- [19] US 3549368 (1970), IBM, invs.: C. Robert, F. Deverse.
- [20] J. J. Ponjeé, V. B. Mariott, M. C. B. A. Michielsen, F. J. Touwslager, P. N. T. van Velzen, H. van der Wel, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1990**, *8*, 463-466.
- [21] J. Bauer, G. Drescher, M. Illig, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, *14*, 2485-2492.
- [22] US 6106995 (2000), Clariant Finance (BVI) Limited, invs.: S. S. Dixit, M. D. Rahman, J. E. Oberlander, D. L. Durham.
- [23] H. Wang, L. Li, Q. Tong, M. Yan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 3463-3471.
- [24] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92-98.
- [25] W. C. Bigelow, D. L. Pickett, W. A. J. Zisman, *Colloid Sci.* **1946**, *1*, 513-538.

- [26] V. A. Brown, D. A. Barrett, P. N. Shaw, M. C. Davies, H. J. Ritchie, P. Ross, A. J. Paul, J. F. Watts, *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21*, 263-273.
- [27] P. Roumeliotis, K. K. Unger, *J. Chromatogr.* **1978**, *149*, 211-224.
- [28] A. Pallandre, B. de Lambert, R. Attia, A. M. Jonas, J.-L. Viovy, *Electrophoresis* **2006**, *27*, 584-610.
- [29] S. R. Cohen, J. Sagiv, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 824-825.
- [30] M.-A. Neouze, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 183-195.
- [31] N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *28*, 217-232.
- [32] J. Schultz, M. Nardin, "Theories and Mechanisms of Adhesion" in: *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd edition, A. Pizzi, K. L. Mittal, Eds., Marcel Dekker Inc., New York **2003**.
- [33] R. Blossey, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 301-306.
- [34] V. K. Khanna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 034004.
- [35] L. Petersson, P. Meier, X. Kornmann, H. Hillborg, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 034011.
- [36] M. Lampin, R. Warocquier-Clerout, C. Legris, M. Degrange, M. F. Sigot-Luizard, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **1997**, *36*, 99-108.
- [37] W. Kern, "Overview and Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology", in *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, 2nd edition, W. Kern, K. A. Reihardt, Eds., William Andrew Inc., Norwich **2008**.
- [38] W. Kern, D. A. Puotinen, *RCA Rev.* **1970**, *31*, 187.
- [39] B. W. Smith, "Resist Processing" in: *Microlithography: Science and Technology*, 2nd edition, K. Suzuaki, B. W. Smith, Eds., CRC Press, Boca Raton **2007**.
- [40] H. J. Levinson, *Principles of Lithography*, 2nd edition, SPIE Press, Bellingham **2005**.
- [41] W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1248-1253.
- [42] W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3993-3997.
- [43] M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2372-2378.
- [44] W. Hertl, M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2181-2185.
- [45] F. Deyhimi, J. A. Coles, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1752-1759.
- [46] J. P. Blitz, R. S. Murthy, D. E. Leyden, *J. Coll. Interface Sci.* **1988**, *126*, 387-392.
- [47] V. M. Gunko, M. S. Vedamuthu, G. L. Henderson, J. P. Blitz, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *228*, 157-170.
- [48] S. V. Slavov, A. R. Sanger, K. T. Chuang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 983-989.
- [49] S. V. Slavov, A. R. Sanger, K. T. Chuang, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5475-5482.

- [50] S. V. Slavov, K. T. Chuang, A. R. Sanger, *Langmuir* **1995**, *11*, 3607-3609.
- [51] S. V. Slavov, K. T. Chuang, A. R. Sanger, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17019-17027.
- [52] S. V. Slavov, K. T. Chuang, A. R. Sanger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16285-16292.
- [53] M. C. B. A. Michielsen, V. B. Mariott, J. J. Ponjee, H. van der Wel, F. J. Touwslager, J. A. H. M. Moonen, *Microelectron. Eng.* **1990**, *11*, 475-480.
- [54] J. J. Ponjee, V. B. Mariott, M. C. B. A. Michielsen, F. J. Touwslager, P. N. T. van Velzen, H. van der Wel, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1990**, *8*, 463-466.
- [55] J. W. Severin, H. van der Wel, I. G. J. Camps, J. M. E. Baken, J. M. J. Vankan, *Surf. Interface Anal.* **1992**, *19*, 133-138.
- [56] A. Schmohl, A. Khan, P. Hess, *Superlattice. Microst.* **2004**, *36*, 113-121.
- [57] A. Kawai, J. Kawakami, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2003**, *16*, 665-668.
- [58] A. Kawai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 1090-1093.
- [59] A. Kawai, T. Abe, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2001**, *14*, 513-518.
- [60] A. Kawai, N. Moriike, *Microelectron. Eng.* **2001**, *57-58*, 683-692.
- [61] S.-K. Kim, M.-H. Jung, H.-W. Kim, S.-G. Woo, H. Lee, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2227-2232.
- [62] P. Hess, P. Patzner, A. V. Osipov, Z. G. Hu, D. Lingenfelter, P. Prunici, A. Schmohl, "Characterization of silicon-oxide interfaces and organic monolayers by IR-UV ellipsometry and FTIR spectroscopy", in *Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials V*, M. Spittler, F. Willig, Eds., SPIE Press, Bellingham **2006**, 63250H.
- [63] Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, *7*, 2104-2109.
- [64] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, D. R. T. Zahn, *Semicond. Sci. Technol.* **1999**, *14*, 70-73.
- [65] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kinashi, J. Sawahata, N. Miyamoto, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *301*, 245-249.
- [66] D. Gorski, E. Klemm, P. Fink, H. H. Hörhold, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *126*, 445-449.
- [67] D. Pleuel, R. Frenzel, M. Eschner, F. Simon, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 1276-1281.
- [68] E. Paparazzo, M. Fanfoni, E. Severini, S. Priori, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 2892-2896.
- [69] N. Takahashi, *R&D Review of Toyota CRDL* **2006**, *41*, 52.
- [70] M. Maccarini, M. Himmelhaus, S. Stoycheva, M. Grunze, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1941-1946.

- [71] R. A. van Wageningen, J. D. Andrade, *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**, *76*, 305-314.
- [72] T. J. J. van den Hoven, B. Bijsterbosch, *Colloid. Surface.* **1987**, *22*, 187-205.
- [73] F. S. Lameiras, A. L. de Souza, V. A. R. de Melo, E. H. M. Nunes, I. D. Braga, *Materials Research* **2008**, *11*, 217-219.
- [74] G. Seyfriedsberger, K. Rametsteiner, W. Kern, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 3383-3389.
- [75] A. Hozumi, H. Sugimura, Y. Yokogawa, T. Kameyama, O. Takai, *Colloid. Surface. A* **2001**, *182*, 257-261.
- [76] H.-J. Jacobasch, G. Bauböck, J. Schurz, *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 3-24.
- [77] P. J. Sides, J. Newman, J. D. Hoggard, D. C. Prieve, *Langmuir* **2006**, *22*, 9765-9769.
- [78] A. Drechsler, N. Petong, C. Bellmann, A. Synytska, P. Busch, M. Stamm, K. Grundke, O. Wunnicke, *Can. J. Chem. Eng.* **2006**, *84*, 3-9.
- [79] A. Drechsler, C. Bellmann, A. Synytska, N. Petong, K. Grundke, M. Stamma, J. Reichelt, O. Wunnicke, *Colloid. Surface. A* **2007**, *311*, 83-92.
- [80] A. Förster, A. Drechsler, O. Kobsch, A. Synytska, A. Caspari, C. Bellmann, K. Grundke, M. Stamm, M. Heller, J. Gierth, M. Voigt, L. Völkel, *Colloid. Surface. A* **2010**, *371*, 8-13.
- [81] L. Bousse, S. Mostarshed, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *302*, 269-274.
- [82] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Shoot, N. F. de Rooij, P. Gimmel, W. Göpel, *J. Colloid Interf. Sci.* **1991**, *147*, 22-32.
- [83] D. E. Packham, "Theories of Fundamental Adhesion", in *Handbook of Adhesion Technology*, L. F. M. da Silva, A. Öchsner, R. D Adams, Eds., Springer, Heidelberg **2011**.
- [84] J. Comyn, "Theories of Adhesion", in *Handbook of Adhesives and Sealants Vol. 2*, P. Cognard, Ed., Elsevier, Kidlington **2006**.
- [85] J. W. McBain, D. G. Hopkins, *J. Phys. Chem.* **1925**, *29*, 188-204.
- [86] B. V. Derjaguin, V. P. Smilga, *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 4609-4616.
- [87] S. S. Voyutskii, "Autohesion and Adhesion of High Polymers", in *Polymer Reviews*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York **1963**.
- [88] J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, London **1961**.
- [89] US 2766118 (1956), Azoplate Corporation invs.: O Süß, P. Schmidt.
- [90] F. Saimura, M. Santorelli, "Photoresists", in *Phenolic Resins: A Century of Progress*, L. Pilato, Ed., Springer, Heidelberg **2010**.
- [91] H. Ito, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *172*, 37-245.
- [92] A. Furuta, M. Hanabata, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1989**, *2*, 383-390.
- [93] M. Koshiba, M. Murata, Y. Harita, T. Yamaoka, *Polym. Eng. Sci.* **1989**, *29*, 916-919.
- [94] M. Hanabata, Y. Uetani, A. Furuta, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1989**, *7*, 640-650.

- [95] G. Willson, R. Miller, D. McKean, N. Clecak, T. Tompkins, D. Hofer, J. Michl, J. Downing, *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 1004-1011.
- [96] H. Ito, G. C. Willson, *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 1012-1018.
- [97] T. Ueno, R. D. Allen, "Chemistry of Photoresist Materials", in *Microlithography: Science and Technology*, 2nd edition, K. Suzuaki, B. W. Smith, Eds., CRC Press, Boca Raton **2007**.
- [98] F. Völklein, T. Zetterer: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*, 2. Auflage, Vieweg, Wiesbaden **2006**.
- [99] M. Quirk, J. Serda, *Semiconductor Manufacturing Technology*, Prentice-Hall Inc., New Jersey **2001**.
- [100] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer, Heidelberg **2002**.
- [101] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988-994.
- [102] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546-551.
- [103] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *J. Text. Inst.* **1945**, *36*, T67.
- [104] M. Müller, C. Oehr, *Plasma Process. Polym.* **2011**, *8*, 19-24.
- [105] S. Wu, *J. Polym. Sci. C* **1971**, *34*, 19-30.
- [106] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1977**, *59*, 272-276.
- [107] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1977**, *59*, 277-282.
- [108] C. J. van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, *Langmuir* **1988**, *8*, 884-891.
- [109] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [110] Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, *290*, L688-L692.
- [111] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1991**, *9*, 1793-1805.
- [112] T. L. Barr, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1991**, *22*, 567-635.
- [113] T. L. Barr, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1991**, *22*, 229-325.
- [114] B. D. Ratner, D. G. Castner, "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis", in: *Surface analysis - the principal techniques*, 2nd edition, J. C. Vickerman, Ed., John Wiley & Sons, Chichester **1997**.
- [115] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709-4714.
- [116] F. F. Reuss, *Mem. Soc. Imperiale de Naturalistes de Moscow* **1809**, *2*, 327-347.
- [117] K. S. Birdi, *Surface and Colloid Chemistry: Principle Applications*, CRC Press, Boca Raton **2010**.
- [118] H. Helmholtz, *Ann. Phys.* **1879**, *7*, 337-382.
- [119] G. Gouy, *J. Phys.* **1910**, *9*, 457-468.
- [120] D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **1913**, *25*, 475-481.

- [121] O. Stern, *Z. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508-516.
- [122] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York **1999**.
- [123] H.-J. Jacobasch, F. Sirnon, C. Werner, C. Bellmann, *Tech. Mess.* **1996**, *63*, 439-446.
- [124] F. Fairbrother, H. Mastin, *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 2319-2330.
- [125] H.-J. Jacobasch, F. Sirnon, C. Werner, C. Bellmann, *Tech. Mess.* **1996**, *63*, 447-452.
- [126] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *309*, 194-224.
- [127] H. J. Busscher, A. W. J. van Pelt, P. de Boer, H. P. de Jong, J. Arends, *Colloids Surf.* **1984**, *9*, 319-331.
- [128] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, M. Mozetic, *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40*, 1444-1453.
- [129] Y. Samitsu, *Nanotechnology* **1993**, *4*, 236-241.
- [130] T. L. Barr, S. Seal, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1239-1246.
- [131] J. N. Helbert, N. C. Saha, "Importance of the Interface Condition upon Photoresist Image Adhesion in Microelectronic Device Fabrication", in *Polymers for High Technology Electronics and Photonics*, M. J. Bowden, S. R. Turner, Eds., ACS Symposium Series, Washington **1984**.
- [132] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester **1998**.
- [133] W. S. Lau, *Infrared Characterization for Microelectronics*. World Scientific, Singapore **1999**.
- [134] X. Sun, Q. Lu, H. Takeuchi, S. Balasubramanian, T.-J. King Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, D89-D91.
- [135] M. Chasse, G. G. Ross, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 5872-5877.
- [136] C. Sun, J. C. Berg, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *105*, 151-175.
- [137] R. Reiteri, B. Margesin, M. Grattarola, *Sens. Actuators B* **1998**, *46*, 126-132.
- [138] M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1965-1969.
- [139] G. Kissinger, W. Kissinger, *Phys. Stat. Sol. A* **1991**, *123*, 185-192.
- [140] R. Denoyel, P. Trens, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3711-3714.
- [141] J.-H. Lee, Y.-C. An, D.-S. Choi, M.-J. Lee, K.-M. Kim, J.-H. Lim, *Macromol. Symp.* **2007**, *249-250*, 307-311.

- [142] F. W. Heinemann, W. Dölling, T. Gildenast, H. Hartung, *J. Chem. Cryst.* **1995**, *25*, 237-240.
- [143] C. M. P. Ferreira, M. F. C. Guedes da Silva, R. A. Michelin, V. Y. Kukushkin, J. J. R. Frausto da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2003**, 3751–3756.
- [144] J.-J. Bosc, I. Forfar, C. Jarry, J. Ouhabi, J.-M. Leger, A. Carpy, *ArchivPharm* **1990**, *323*, 561–566.
- [145] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-5138, Oak Ridge TN **1976**.
- [146] "Characteristic Bond Lengths in Free Molecules", in: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, D. R. Lide, ed., <<http://www.hbcernetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton **2005**.
- [147] A. F. M. Leenaars, J. A. M. Huethorst, J. J. van Oekel, *Langmuir* **1990**, *6*, 1701-1703.
- [148] D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich, *Technology of Integrated Circuits*, Springer, Heidelberg **2000**.
- [149] Fa. Krüss, *Handbuch Drop Shape Analysis DSA1 v 1.92-02 für Kontaktwinkelmess-Systeme*, Hamburg, **2001**.
- [150] D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- [151] W. Rabel, *Farbe und Lack* **1971**, *77*, 997-1005.
- [152] D. H. Kaelble, *J. Adhes.* **1970**, *2*, 66-81.
- [153] J. P. Lee, Y. J. Jang, M. M. Sung, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 873-876.
- [154] S. Y. Yang, K. Shin, C. E. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1806-1814.
- [155] K. Cho, D. Kim, S. Yoon, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7652-7660.
- [156] G. Friedbacher, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5804-5820.
- [157] A. Sze, D. Erickson, L. Ren, L. Dongqing, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 402-410.
- [158] T. Bodner, L. Ellmaier, V. Schenk, J. Albering, F. Wiesbrock, *Polym. Int.* **2011**, *60*, 1173-1179.
- [159] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for structure solution, University of Göttingen **1997**.
- [160] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure analysis, University of Göttingen **1997**.