



# Herstellung ferroelektrischer Dünnschichten mittels direkter UV-Lithografie

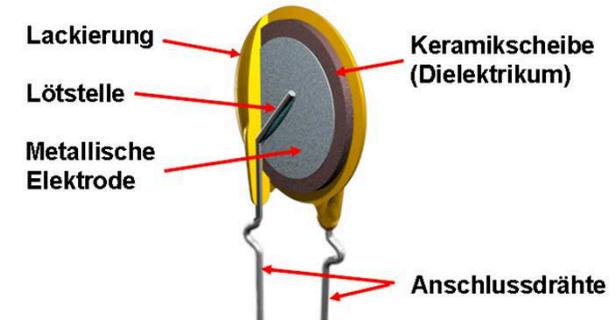
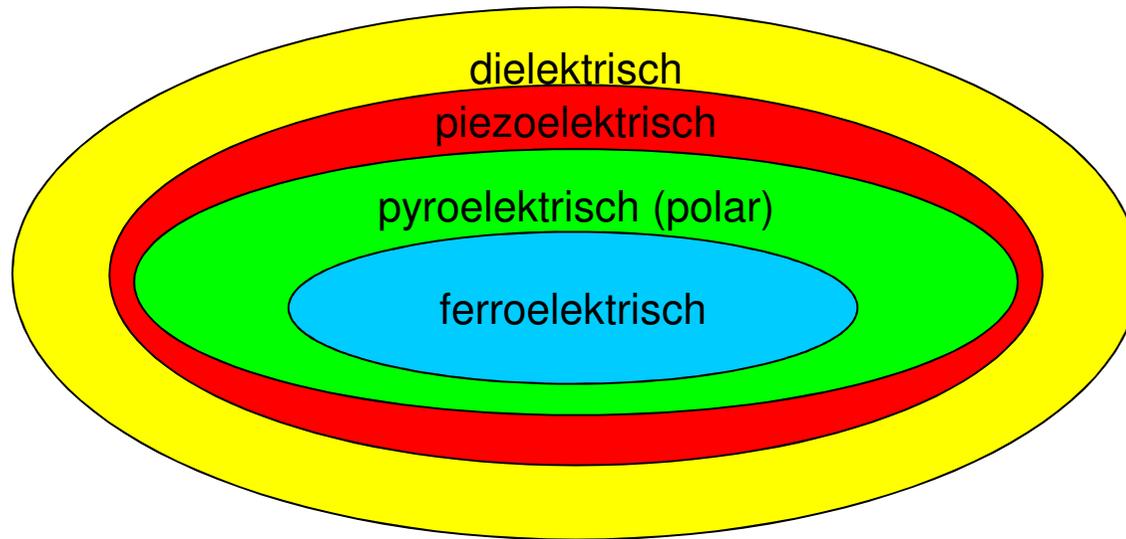
Dipl.-Chem. Manuel Benkler  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Hanemann

---

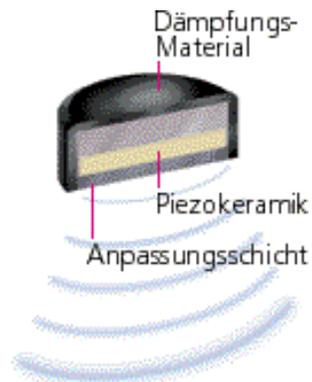
Professur für Werkstoffprozesstechnik  
Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK  
Universität Freiburg  
[manuel.benkler@imtek.uni-freiburg.de](mailto:manuel.benkler@imtek.uni-freiburg.de)

UNI  
FREIBURG

# Funktionskeramiken

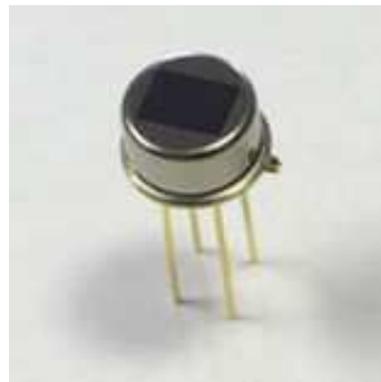


Keramischer Scheibenkondensator (Wikipedia.de)

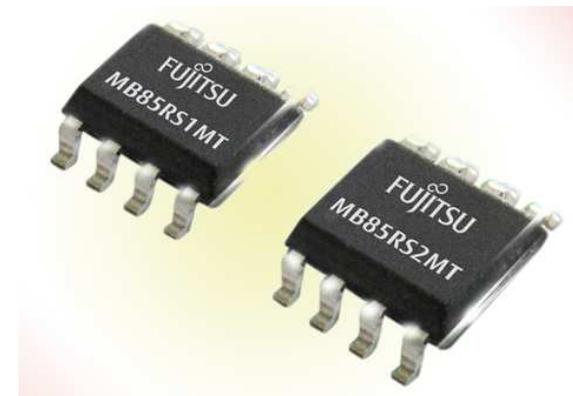


Luftultraschallsender/empfänger (ceramtec.de)

29.09.2014



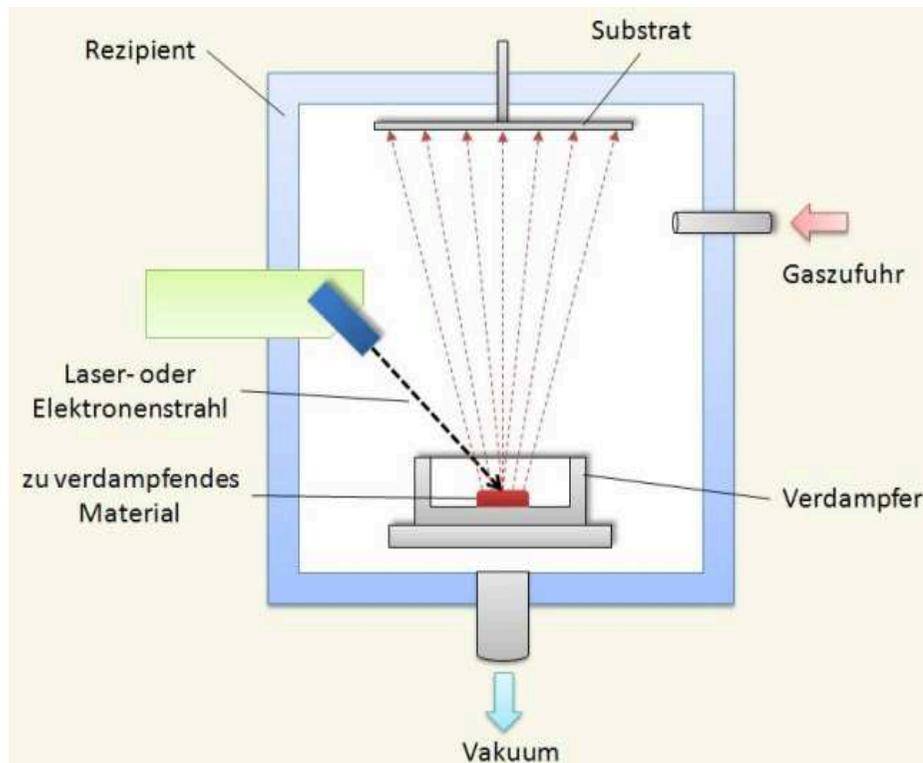
Pyroelektrischer Infrarotsensor (Nicera European Works Ltd.)



FRAM-Speicher (Fujitsu Semiconductor Europe)

# Herstellung keramischer Dünnschichten

Abscheidung piezo-, pyro- und ferroelektrischer Schichten hauptsächlich per PVD/CVD- oder CSD-Verfahren:



Physikalische Gasphasenabscheidung  
(Wikipedia.de)

## PVD/CVD-Verfahren:

- Abscheidung aus der Gasphase
- Materialzusammensetzung nicht leicht änderbar
- Aufwendige Apparaturen

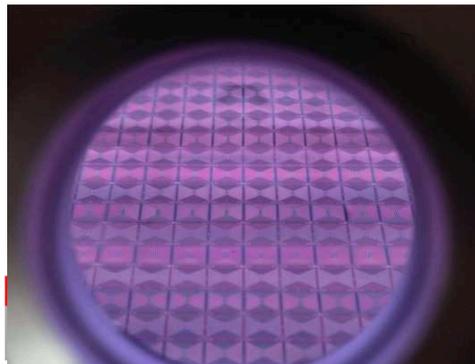
## CSD-Verfahren:

- Abscheidung von chemischen Lösungen (Dippen, Spin-Coating)
- Materialzusammensetzung leicht änderbar
- Einfach und kostengünstig

# Etablierte lithografische Strukturierungsprozesse



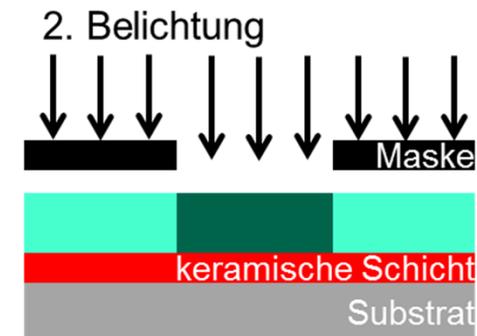
- Selektives Ätzen durch Einsatz einer Fotolackschutzschicht



Trockenätzen (z.B. Plasmaätzen, NCSU Nanofabrication Facility)  
3. Entwicklung



Nassätzen (Säurebad, ETH Lausanne)  
4. Ätzen



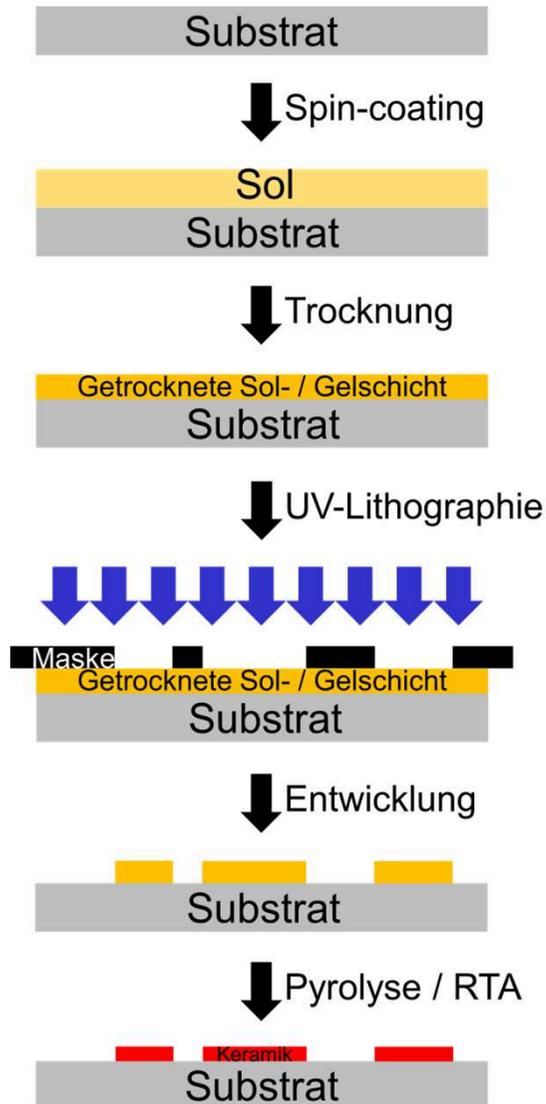
5. Entfernung des Fotolacks



- Fotolack Lift-off



# Direkte UV-lithografische Strukturierung – Prozessablauf



## Wichtige Zielgrößen:

Kontrolle der Schichtdicke

Rissfreiheit

Hohe Vernetzbarkeit des Gels

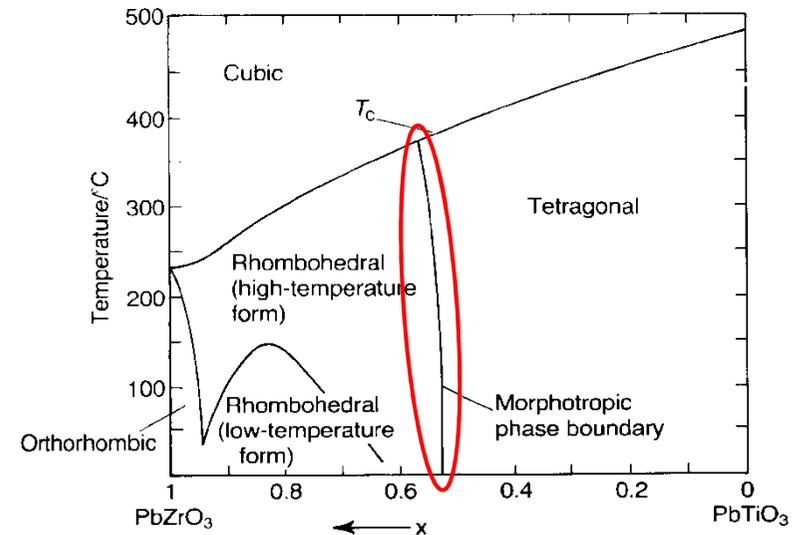
Robuster Entwicklungsschritt /  
hohe Auflösung

Riss- und Defektfreiheit

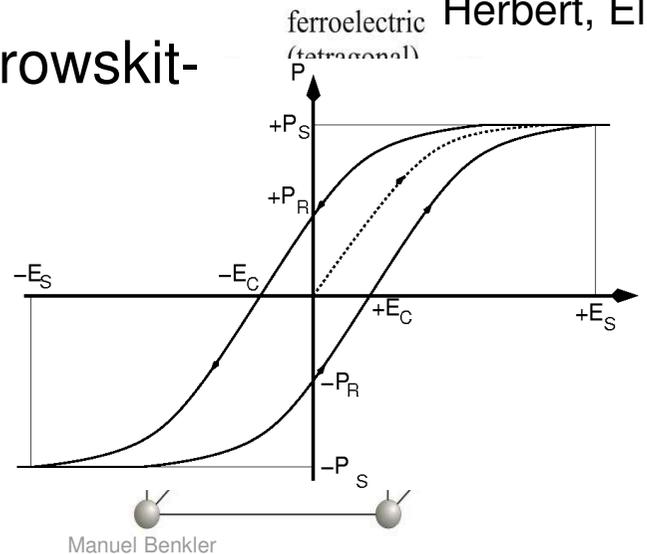
# Verwendete Ferroelektrika



- Blei-Zirkonat-Titanat PZT  
max. Piezokoeff. bei  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$
- Blei-Strontium-Titanat PST  
 $T_c(\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3) \sim 25\text{ °C}$
- Barium-Strontium-Titanat BST  
 $T_c(\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3) \sim 35\text{ °C}$
- Mischkristallsysteme
- tetragonal-verzernte Perowskit-Struktur

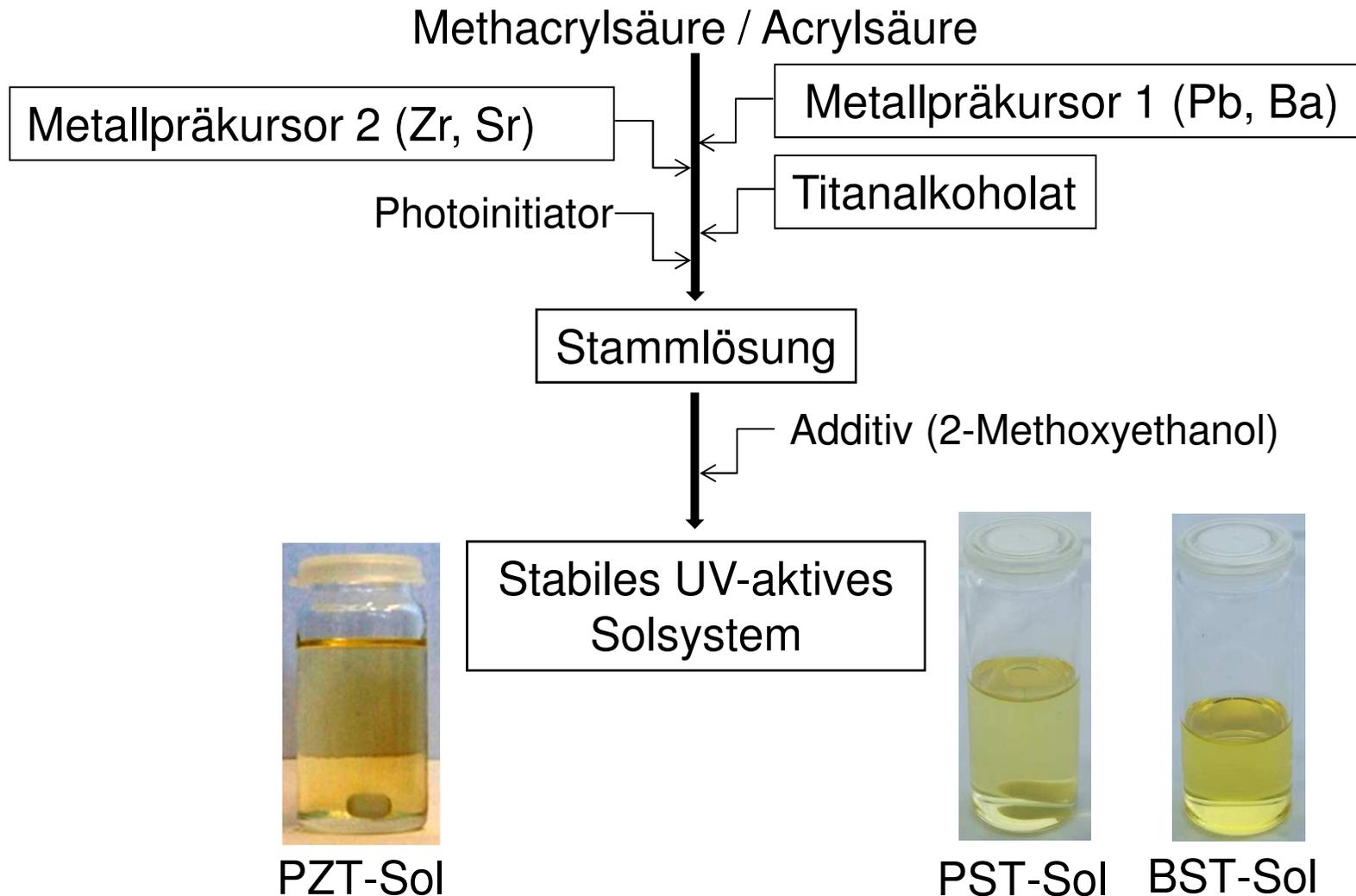


Phasendiagramm PZT (Moulson/Herbert, Electroceramics)

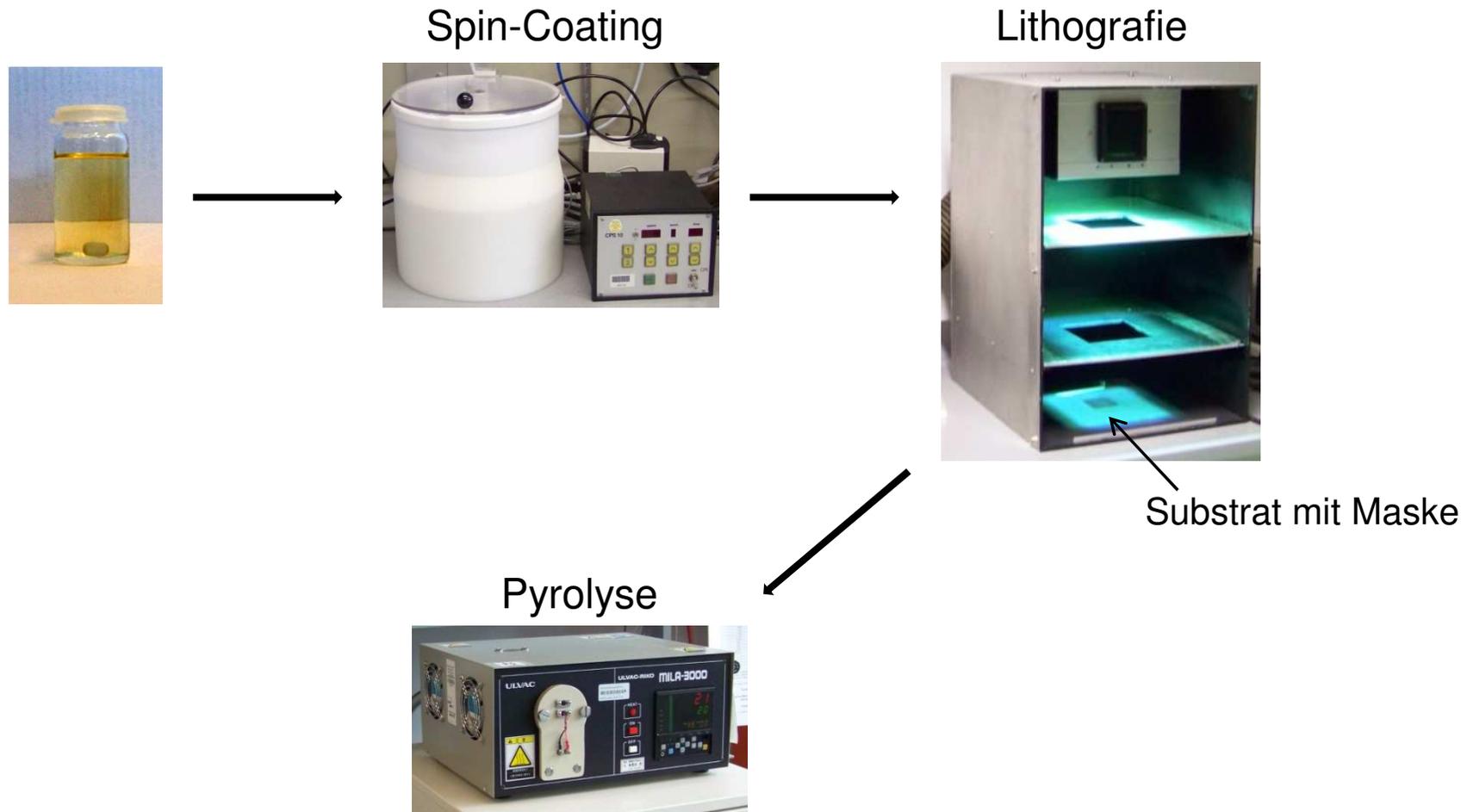


Hysteresekurve  
(<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/>)  
tetragonal-verzernte Perowskit-Struktur

# Direkte UV-lithografische Strukturierung – Solsynthese

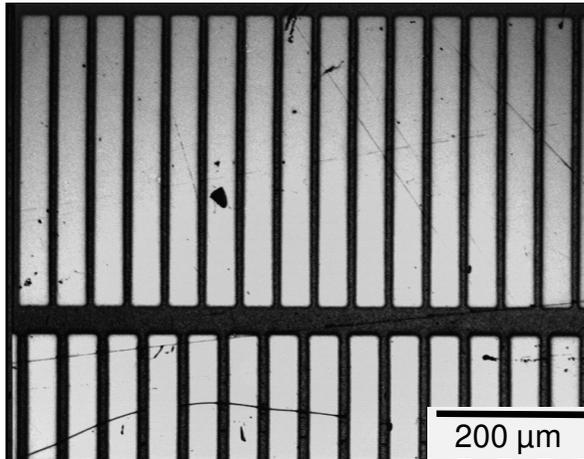


# Weitere Prozessschritte

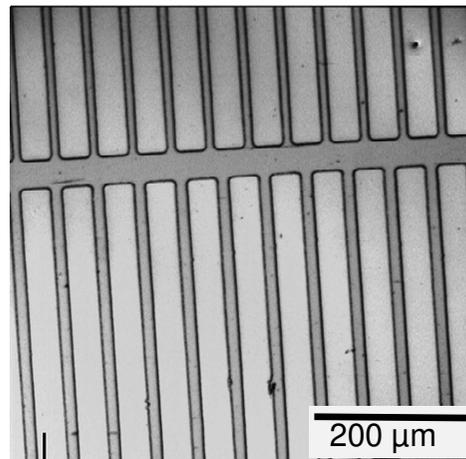


# Mikrostrukturierte PZT-Dünnschichten auf Glassubstraten

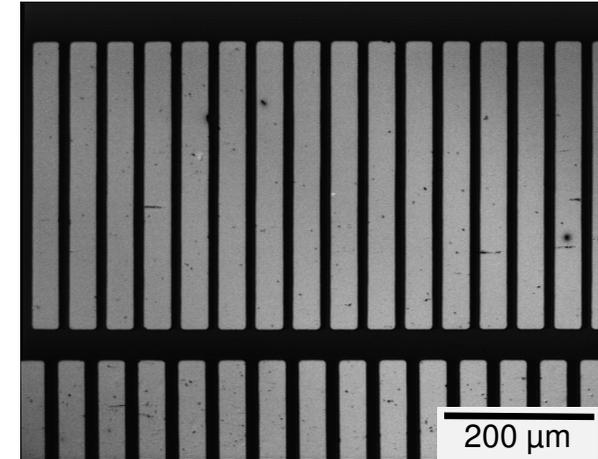
## Maske



## Grünschicht



## Pyrolysierte Schicht

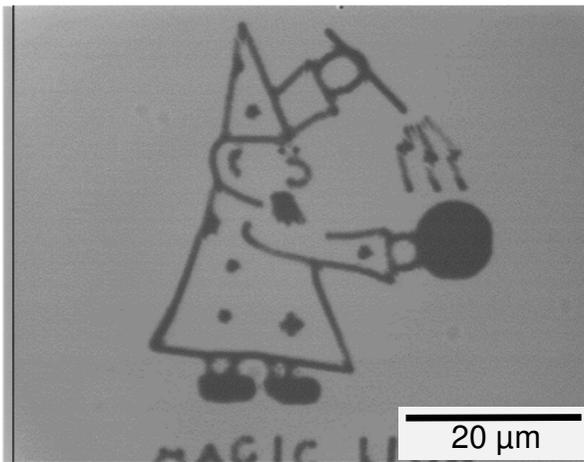


## Ergebnisse:

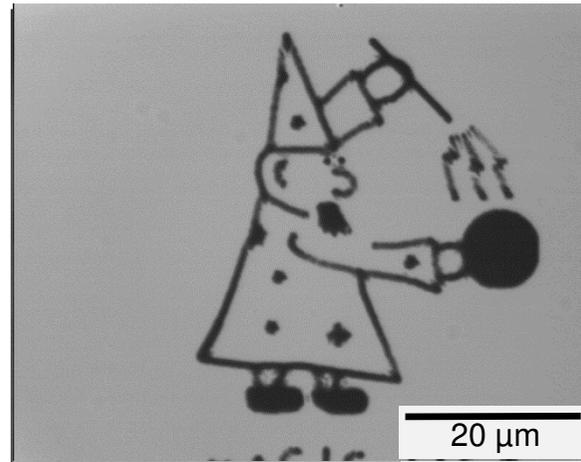
- Vollständige Entwicklung
- Hohe Abbildungstreue
- Niedrige Defektkonzentration (Prozessierung nicht im Reinraum)

# Mikrostrukturierte PZT-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten

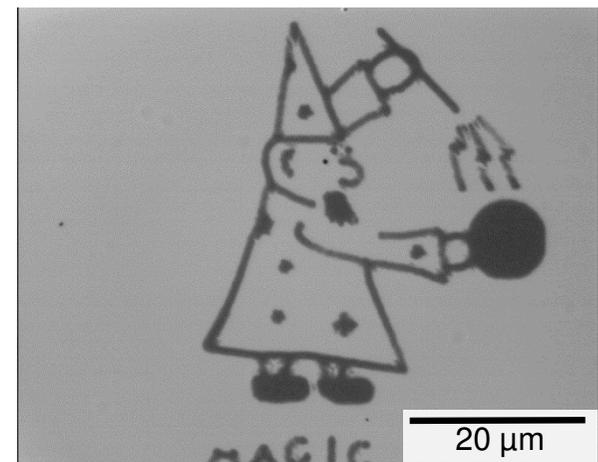
## Maske



## Grünschicht



## Pyrolysierte Schicht



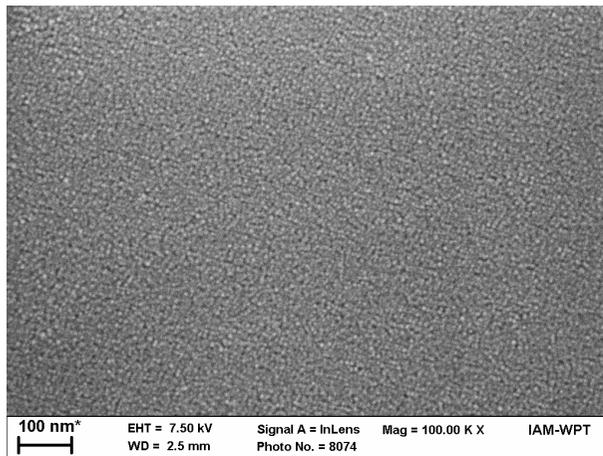
Prozessschritte im Reinraum:

- Spin-coating
- Trocknung auf Heizplatte
- UV-Belichtung
- Entwicklung

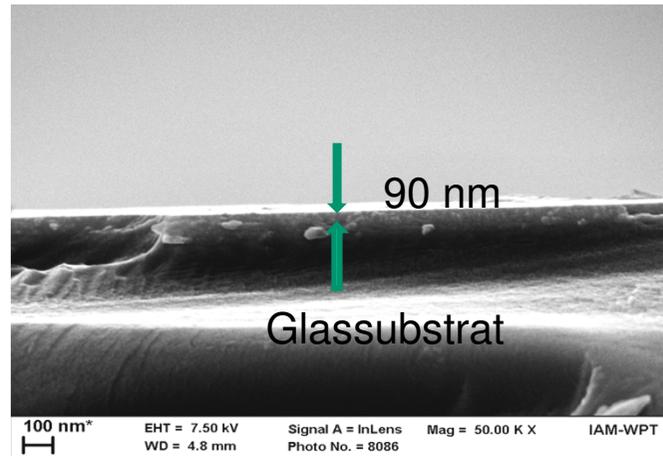
→ Hohe Auflösung (1-2 µm)

# Untersuchung der pyrolysierten PZT-Schichten

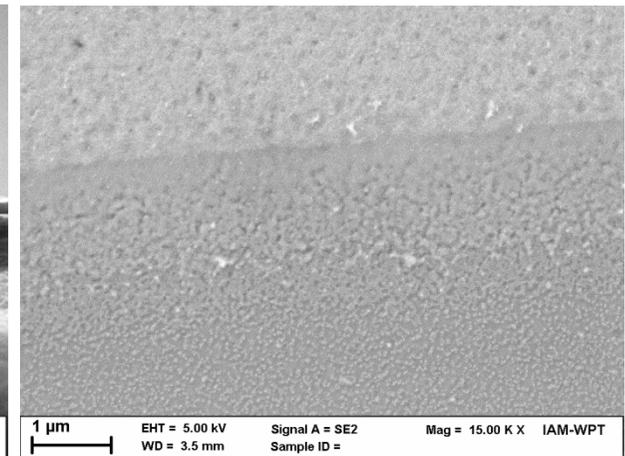
## REM-Aufnahmen:



Unstrukturierte PZT-Schicht auf Glassubstrat (Draufsicht)



Bruchaufnahme, Glassubstrat mit PZT-Schicht



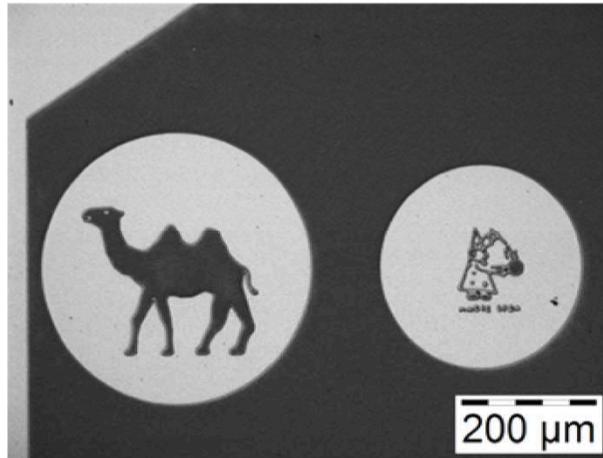
Detailaufnahme einer PZT-Schicht auf Silizium (Draufsicht)

- Polykristalline Dünnschichten
- Feinkörnig
- Dicken: 45-300 nm
- Rissfrei (Dicken < 100 nm)

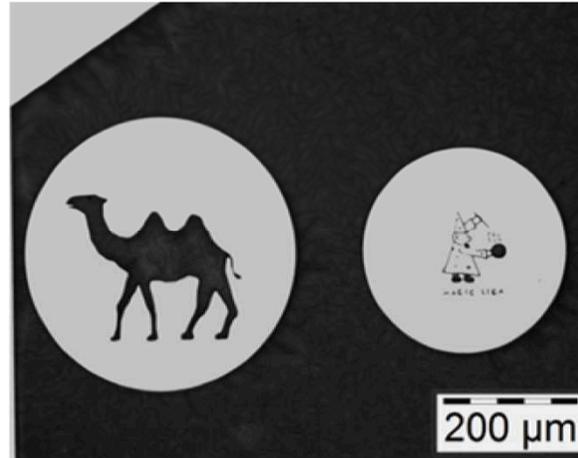
# Mikrostrukturierte PST-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten



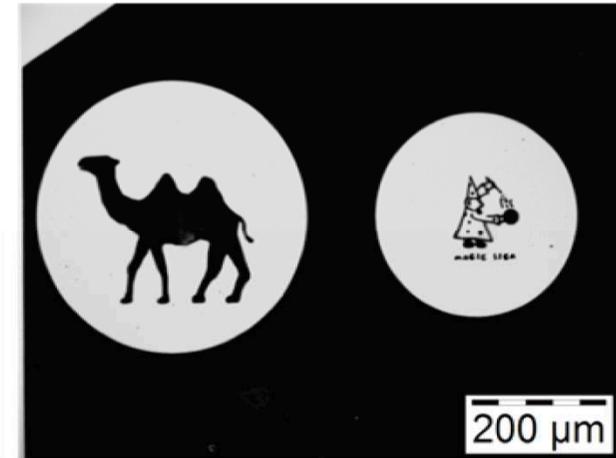
Grünschicht



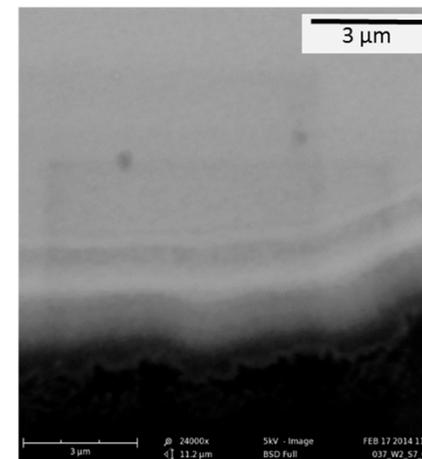
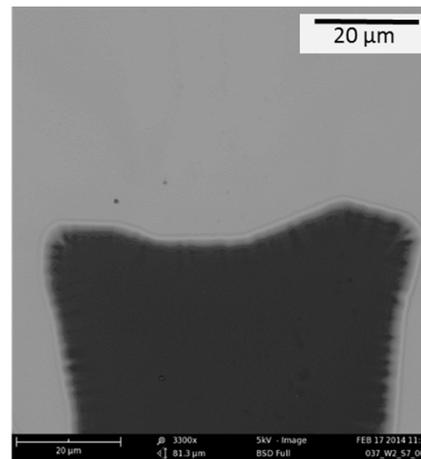
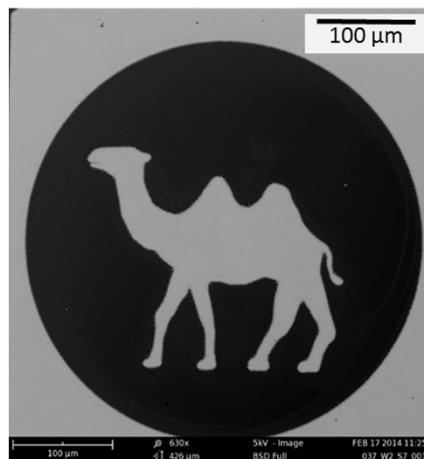
entbinderte Schicht



gesinterte Schicht

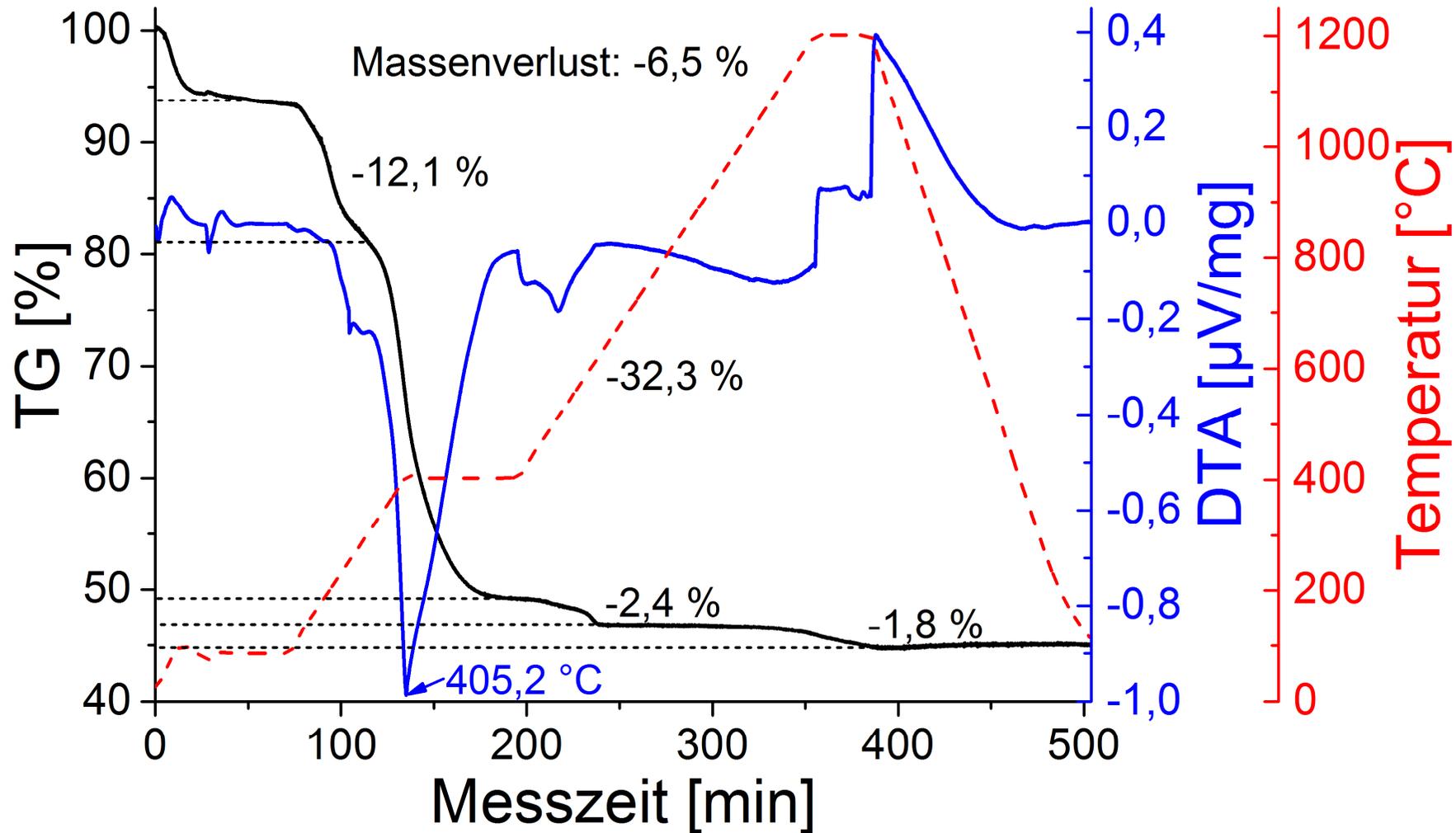


## Untersuchung der gesinterten Schicht:

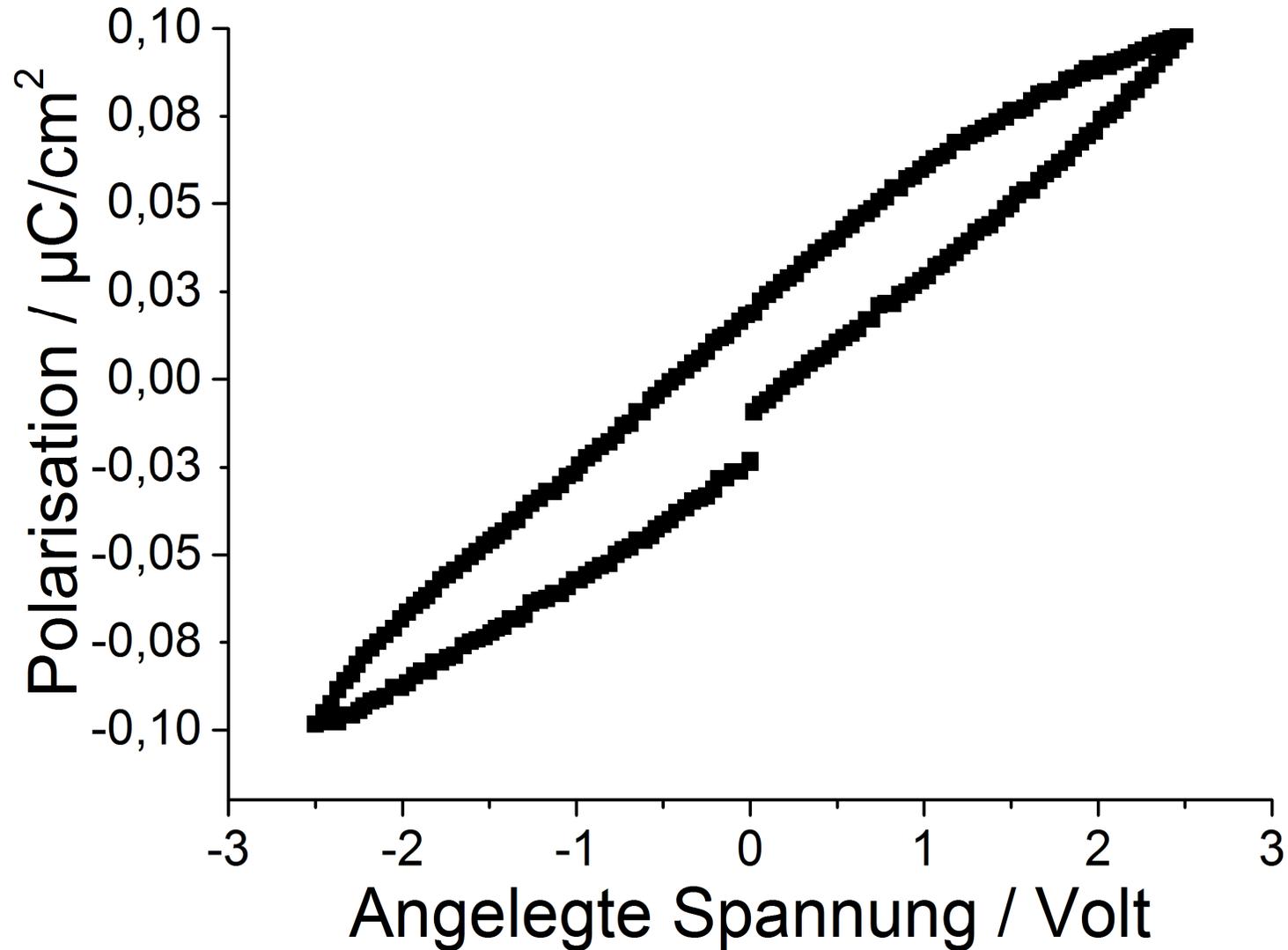


Benkler et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014

# Untersuchung des Pyrolyse- und Kristallisationsverhaltens von PST-Sol



# Erste ferroelektrische Messungen an PST-Dünnschichten

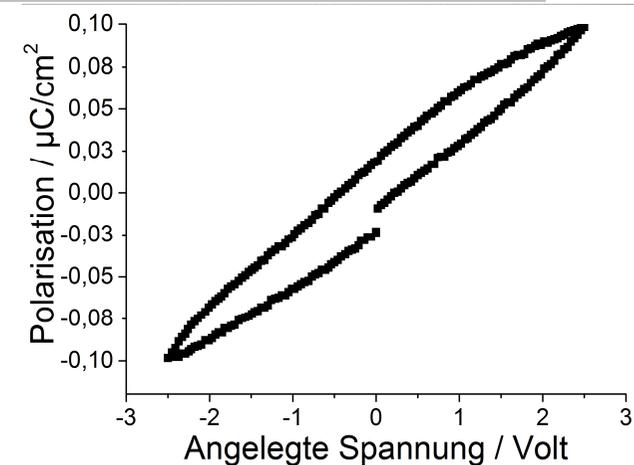


# Zusammenfassung



## Mikrostrukturierte keramische Dünnschichten:

- Direkte UV-lithografische Mikrostrukturierung möglich
- Maximale Auflösung im unteren  $\mu\text{m}$ -Bereich
- Defektarme Schichten
- Dicken: 50 – 300 nm (rissfrei < 100 nm)
- Einfache Solsynthesen
- Sole handhabbar wie bekannte Fotolacksysteme, mit Standardreinraumverfahren verarbeitbar



## Veröffentlichungen:

- Benkler et al. *Microsyst. Technol.* **2013**
- Benkler et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**

# Danksagung



- dem Land Baden-Württemberg (Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des kooperativen Promotionskollegs „Generierungsmechanismen für Mikrostrukturen-GenMik“

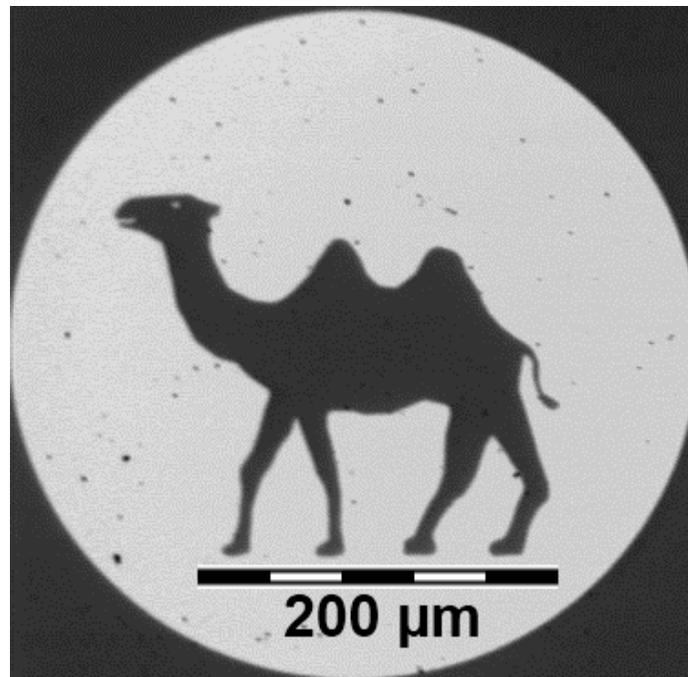


und den Kollegen an der Professur für Werkstoffprozess-technik

- den Kollegen am KIT IAM-WPT (Analytik)
  - Bianca Ehlert
  - Christian Kohler
  - Daniela Linder
  - Florian Stemme

---

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**



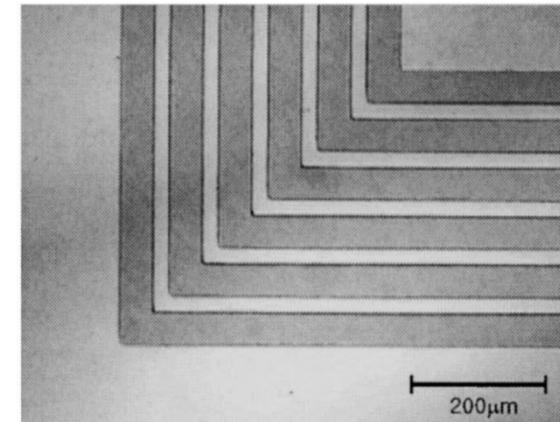
- Bae2005: Bae, S.; Hwang, J.; Kim, W.; Park, H. & Kim, T., *Integrated Ferroelectrics*, **69** (2005), pp. 83-91,
- Ha2002: H. Su-Min Ha, H. Woo Sik Kim, P. Hyung-Ho, H. Tae Song Kim, *Ferroelectrics* **273**(1), 351 (2002),
- Kololuoma2004: T. Kololuoma, J. Hiltunen, M. Tuomikoski, J. Lappalainen, J. Rantala, in *Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies VIII, SPIE*, **5355** (2004), pp. 33–39,
- Marson2004: S. Marson, R.A. Dorey, Q. Zhang, R.W. Whatmore, A. Hardy, J. Mullens, *Journal of the European Ceramic Society* **24**(6), 1925 (2004),
- Toghe1999: N. Tohge, Y. Takama, *Journal of Materials Science-Materials in electronics* **10**, 273 (1999),
- Uozumi1999: G. Uozumi, K. Kageyama, T. Atsuki, N. Soyama, H. Uchida, K. Ogi, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **38**(9B), 5350 (1999),
- Zhang2002: Zhang, W.; Zhao, G., Chen, Z., *Materials science and engineering B-solid state materials for advanced technology*, **99** (2002), pp. 168-172,
- Benkler, M., Paul, F., Schott, J., Hanemann, T., *Microsystem Technologies* 2013, <http://dx.doi.org/10.1007/s00542-013-1963-0>,
- Benkler, M., Hobmaier, J., Gleissner, U., Medesi, A., Hertkorn, D., Hanemann, T., *Journal of Applied Polymer Science* 2014, <http://dx.doi.org/10.1002/app.40901>.

# Direkte UV-lithografische Strukturierung – Stand der Forschung

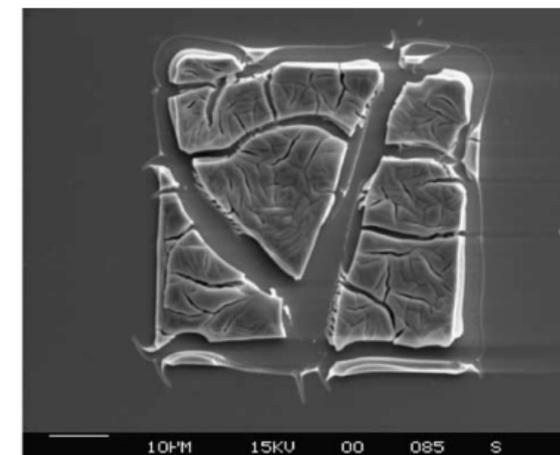


Fotosensitivität durch chemische  
Modifizierung der Lösung / des Sols

- mit fotoaktiven Chemikalien:
  - ortho-Nitrobenzaldehyd (Uozumi1999, Ha2002, Bae2005)
  - Acetyl- oder Benzoylacetone (Toghe1999, Zhang2002)
  
- mit fotopolymerisierbaren Monomeren:
  - amorphes PZT Pulver in Acrylsäure (Marson2004)
  - Methacrylsäure-Modifizierung von Lanthan-dotiertem PZT-Präkursorlösungen (Kololuoma2004)



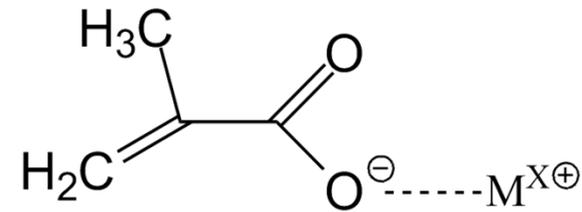
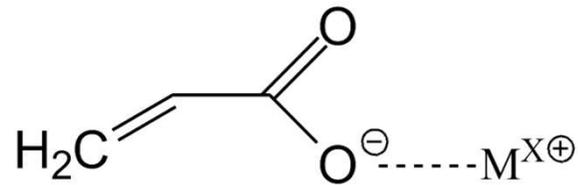
PZT-Grüenschicht (Ha2002)



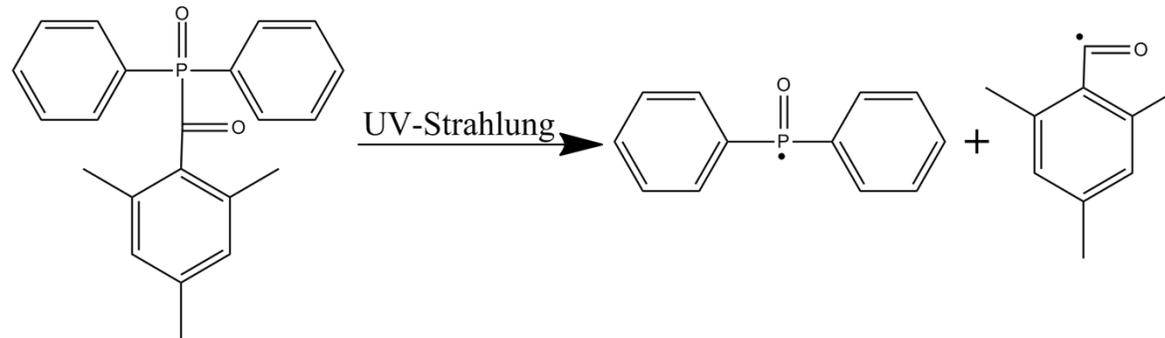
PZT-Schicht (Marson2004)

# Lithographisch strukturierbares metallorganisches Sol

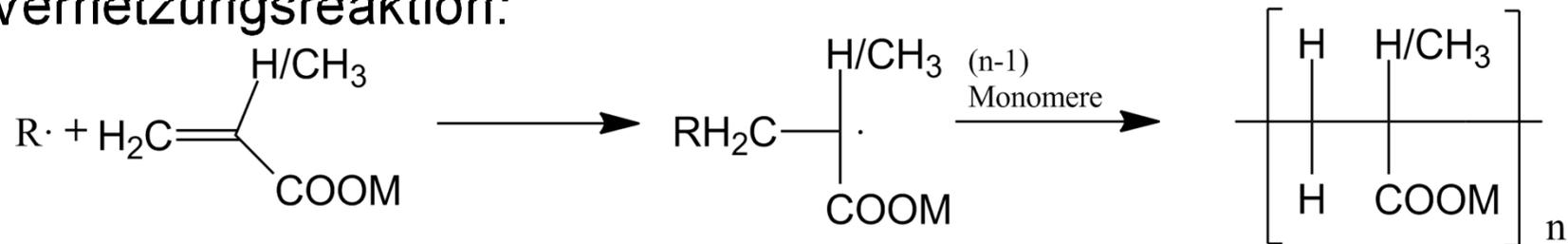
- Polymerisationsfähige Komponenten:



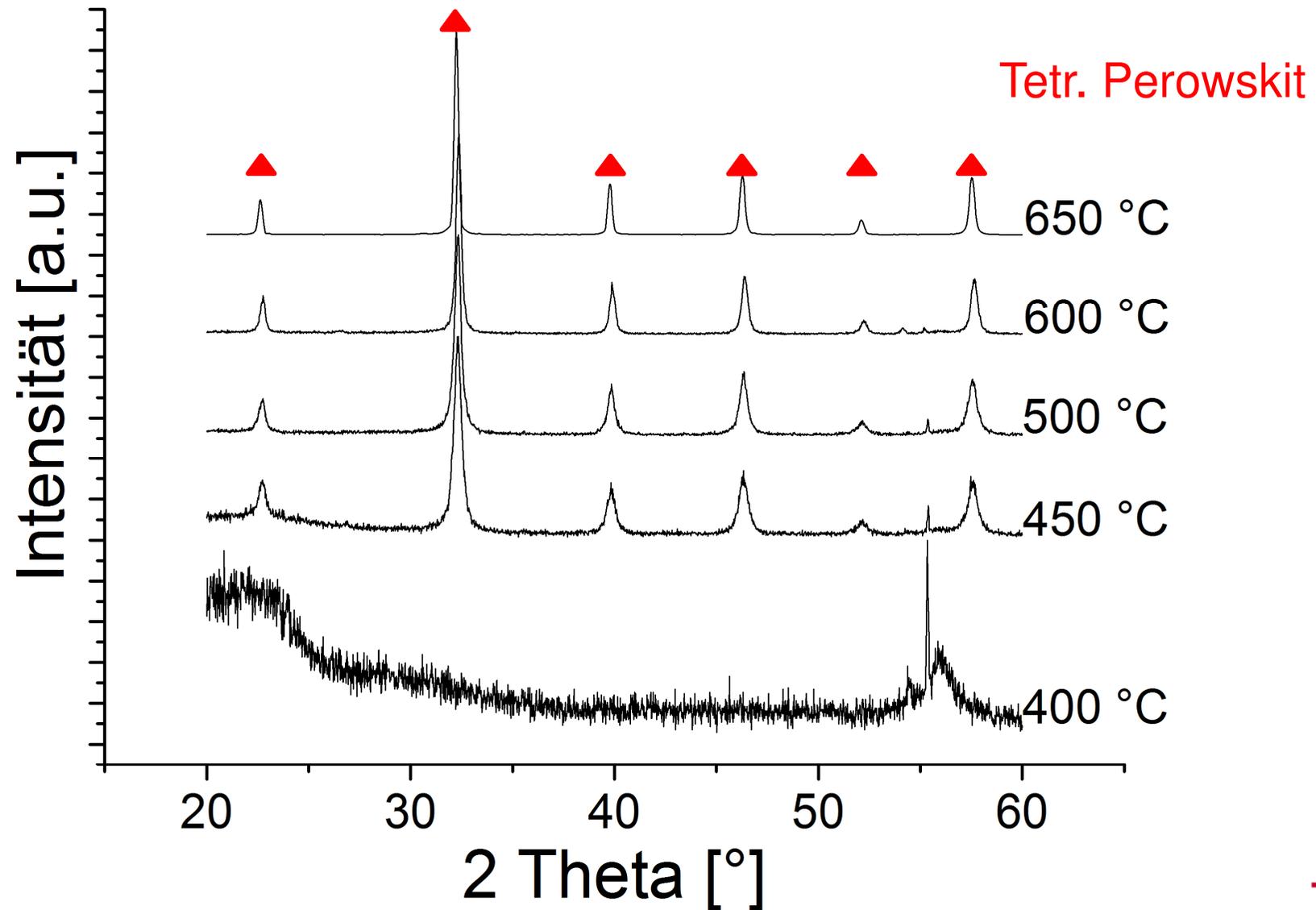
- UV-sensitive Komponente (Radikalstarter):



- Vernetzungsreaktion:

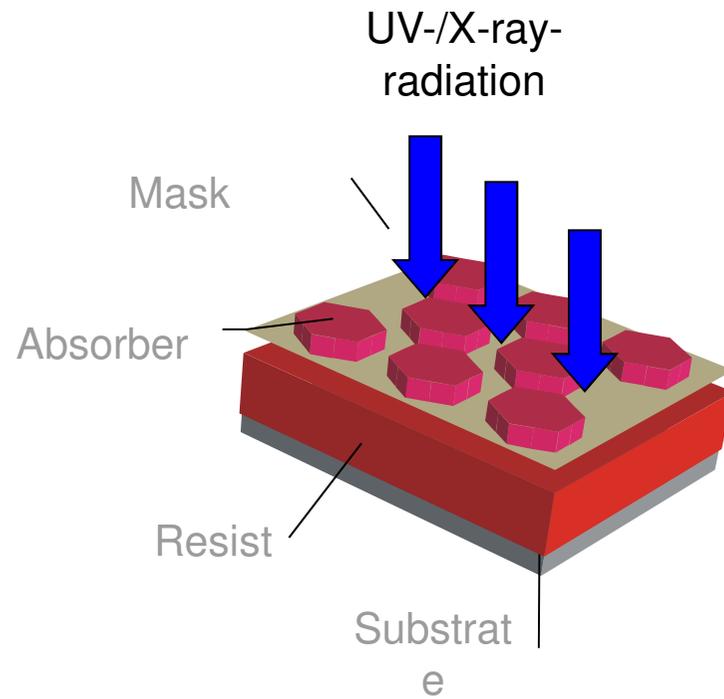


# Untersuchung des Pyrolyse- und Kristallisationsverhaltens von PST

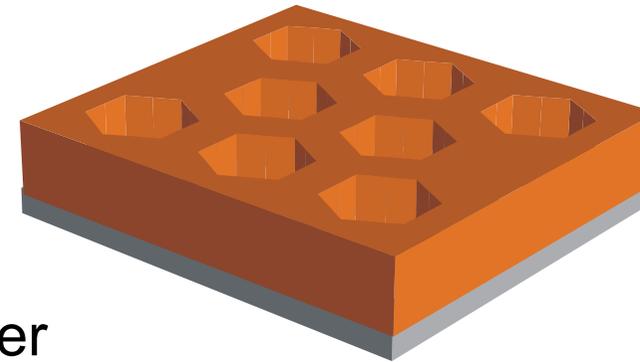
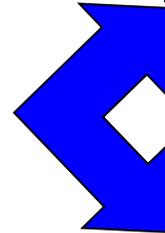


# Lithography

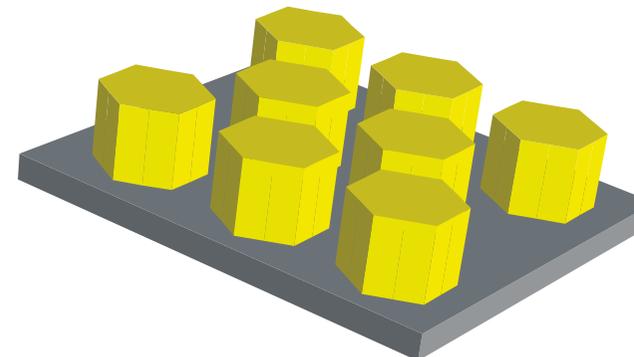
## Negative resist



Developer



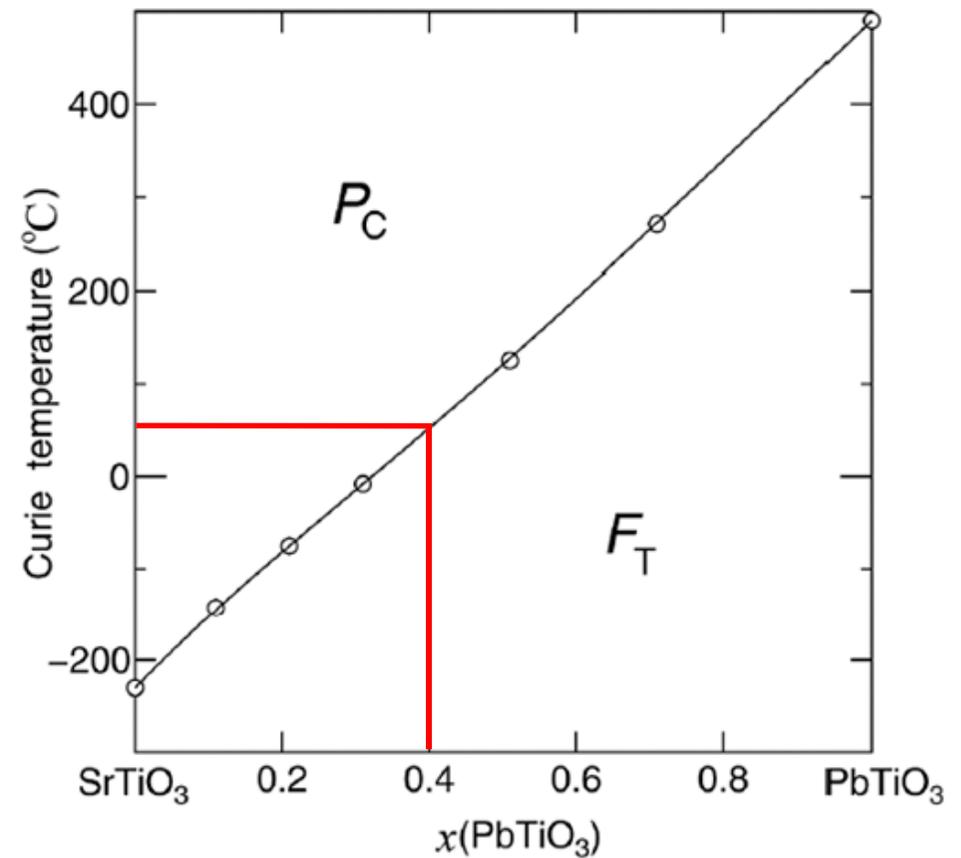
## Positive resist



# Lead Strontium Titanate PST



- mixture of  $\text{SrTiO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$
- tetragonally distorted perovskite structure
- ferroelectric
  - at room temperature  $\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$

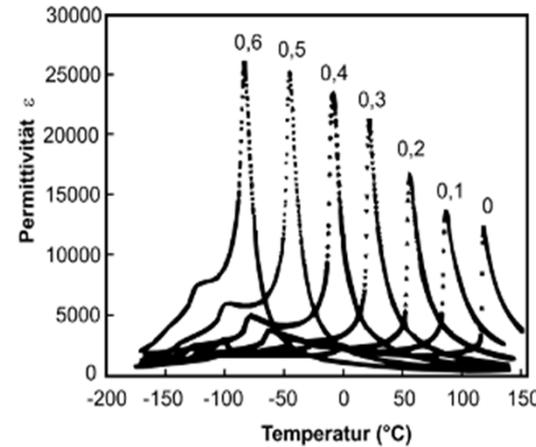


phase diagram PST (J. Korean Physical Society, Vol. 42, 2003)

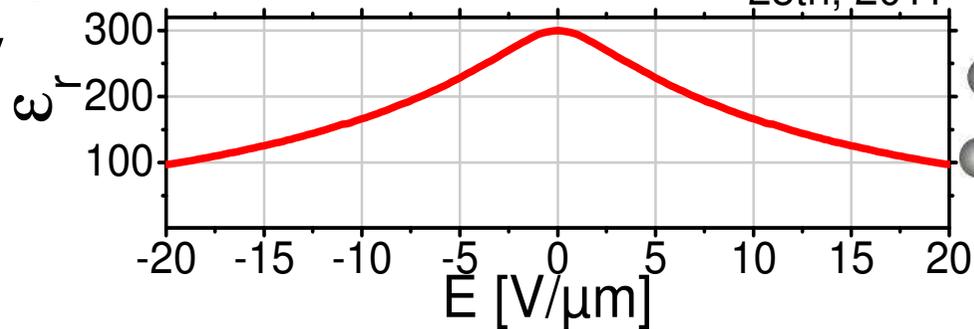
# Barium Strontium Titanate BST



- mixture  $\text{BaTiO}_3$  -  $\text{SrTiO}_3$
- tetragonally distorted perovskite structure
- ferroelectric
- paraelectric phase is used for RF applications
  - at RT:  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$
  - tunable permittivity



Jeon, J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 1045 – 1048



Talk Kohler, C. Nov. 25th, 2011

