



Institut für Festkörperforschung

Lasersinterung keramischer Dünnschichten

Karl Josef Oliver Baldus

Lasersinterung keramischer Dünnschichten

Karl Josef Oliver Baldus

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4047

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-4047

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Lasersinterung Keramischer Dünnschichten

Elektrokeramische Materialien mit Perowskitstruktur besitzen aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften ein großes Anwendungspotential in der Mikroelektronik. Daher werden Technologien erforscht, mit denen die Perowskite als dünne Schichten in die Halbleiter-Bauelemente integriert werden können. Für die Integration der elektrokeramischen Dünnschichten in die Siliziumtechnologie ist die Etablierung eines Tieftemperatur-Prozesses, mit Abscheidetemperaturen von maximal 450°C von großem Nutzen, um Grenzflächenreaktionen des Substrates mit der dielektrischen Schicht und die Ausbildung von intermetallischen Phasen im Bauteil zu vermeiden. Dem entgegen steht die Mindestkristallisationstemperatur der Titanate und verwandter Materialien von mindestens 600°C. Die Ursache für das Interesse an der Lasersinterung von oxidischen Schichten, die bei tiefen Temperaturen amorph abgeschieden werden, liegt in den zusätzlichen Freiheitsgraden im Vergleich zur Wärmebehandlung in konventionellen Diffusionsöfen. Diese umfassen Variationen in der Bestrahlungszeit (fs bis s), Bestrahlungsfläche (10nm² bis 4cm²) und Bestrahlungstemperatur (1K..Verdampfung). Hierbei kann durch die kurzzeitige Wechselwirkung zwischen der Strahlquelle und der Schicht die thermische Belastung des Substrates minimiert werden.

In dieser Arbeit werden Dünnschichten aus Barium-Strontiumtitanat (BST) und Lanthan-Calciummanganat (LCM) amorph abgeschieden und mit Nanosekunden-UV-Laserpulsen gesintert. Ziel ist es, die festkörperphysikalischen und prozesstechnischen Fragestellungen zu untersuchen, die bei der Lasersinterung amorpher, elektrokeramischer Dünnschichten auftreten. Neben der Lasersinterung wird weiterhin untersucht, unter welchen Bedingungen mit UV-Lampen eine Sinterung der Dünnschichten erreicht werden kann.

Im Experiment werden amorphe Dünnschichten nasschemisch abgeschieden und mit Hilfe von KrF oder ArF Excimerlasern oder einem Nd:YAG Laser gesintert. Durch Anpassung der Schichtdicken gelingt es, die Schädigung der keramischen Dünnschichten durch die Laserbearbeitung zu vermeiden. Planare Teststrukturen werden hergestellt und strukturell und elektrisch charakterisiert. Die Charakterisierung der BST Dünnschichten ergibt deutlich verbesserte dielektrische Eigenschaften gegenüber den amorphen Dünnschichten. Der Realteil der Dielektrizitätszahl kann bei 10kHz um das drei bis fünffache angehoben werden, während der Imaginärteil um fast eine Größenordnung sinkt. Die in der amorphen Phase isolierenden LCM Dünnschichten werden durch die Laserkristallisation halbleitend ($\sim 1\Omega\text{cm}$). Weiterhin können die Laserparameter mit Daten der elektrischen Charakterisierung korreliert werden. Die chemische Analyse ergibt, dass durch die Lasersinterung die Stöchiometrie der Dünnschichten nicht signifikant verändert wird. Die laser-induzierten Veränderungen verlaufen analog zu der Kristallisation der amorphen Schichten im Diffusionsofen. Parallel zur experimentellen Arbeit wird ein numerisches Simulationsmodell entwickelt, welches auf der Basis der Wärmeleitung, der Johnson-Mehl-Avrami Kristallisationskinetik und der Thermoelastizität den Lasersinterungsprozess modelliert. Die Simulationsrechnungen werden mit den Analyseergebnissen der laser-behandelten Proben korreliert.

Abstract

Laser Sintering of Ceramic Thin Films

Electroceramic materials have a large application potential in microelectronics due to their electrical properties. Technologies are therefore being investigated for the deposition of the ceramics as thin films into semiconductor components. The establishment of a very low-temperature process is advantageous for the integration of electroceramics into silicon technology. Deposition temperatures of at maximum 450°C are necessary in order to avoid interface reactions of the substrate with the dielectric layer and the formation of intermetallic phases in the electronic component. The minimum crystallization temperature of the titanates and related materials of at least 600°C comes into conflict with this requirement. The reason for the interest in the laser sintering of oxidic thin films, which are amorphously deposited at low temperatures, is the additional degrees of freedom in comparison to the thermal treatment in a conventional furnace. These additional degrees of freedom comprise variations in the irradiation time (fs to s), irradiated area (10nm² to 4cm²) and the temperatures achieved (1k.evaporation). The laser process thus enables the thermal load on the substrate to be reduced by minimizing the interaction time between the heating source and the ceramic layer.

In the present work, thin films of barium-strontium-titanate (BST) and lanthanum-calcium-manganite (LCM) are deposited amorphously and sintered with nanosecond UV laser pulses. The aim is to investigate fundamental aspects of the solid-state physics and process technology during the laser sintering of amorphous, electroceramic thin films. The conditions under which a sintering of the thin films can be achieved with UV lamps are also investigated.

The experimental approach consists in the wet-chemical deposition of amorphous films sintered by a KrF or ArF excimer laser or a Nd:YAG laser. Adjusting the film thicknesses avoids damage to the ceramic thin films by the laser treatment. Planar test structures are manufactured and characterized structurally and electrically. The characterization of the BST films results in clearly improved dielectric properties in contrast to the amorphous films. The real part of the dielectric constant can be raised three- to fivefold at 10kHz, while the imaginary part decreases by nearly an order of magnitude. The LCM films, which are electrically insulating in the amorphous phase, become semiconducting by laser crystallization (~1Ωcm). Furthermore, the laser parameters can be correlated with data from the electrical characterization. The chemical analysis does not indicate any significant changes in the stoichiometry of the thin films due to the laser process. The laser-induced changes proceed in a similar manner to the crystallization of the amorphous films in the furnace. Parallel to the experimental work, a numerical simulation model is developed, which, on the basis of the thermal conduction, the Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics and the thermoelasticity, models the temperature, the crystallization and the mechanical load on the thin films. The simulation calculations are correlated with the results of the analysis of the laser-treated samples.

Lasersinterung keramischer Dünnschichten

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Stand der Forschung	1
1.3 Zielsetzung	2
2 Barium-Strontiumtitanat (BST) und Lanthan-Calciummanganat (LCM) Dünnschichten	4
2.1 Überblick	4
2.2 Abscheidung der BST und LCM Dünnschichten nach dem CSD Verfahren	5
2.3 Charakterisierungsmethoden der amorphen, kristallinen und laserbearbeiteten Proben	6
2.3.1 REM, XRD	7
2.3.2 SIMS, AFM, XPS	7
2.3.3 UV/Vis Spektroskopie	8
2.3.4 Elektrische Eigenschaften	9
2.4 Physikalische Eigenschaften der amorphen Dünnschichten	11
2.4.1 Einfluss der Pyrolysetemperatur	11
2.4.2 Substrateinfluss	14
2.4.3 REM und XRD Referenzmessungen	14
2.4.4 Optische Eigenschaften	15
2.4.5 Thermophysikalische und elastische Eigenschaften	18
3 Lasertechnik für die Lasersinterung	20
3.1 Stand der Technik	20
3.1.1 Hochleistungs-UV-Laser	20
3.1.2 Laserannealing von Halbleitern	21
3.1.3 Laserkristallisation elektrokeramischer Dünnschichten	22
3.2 Laser-Grundlagen	23
3.3 Die Laserintensität	23
3.4 Pulszahl vs. Pulsfrequenz	25
3.5 ArF-, KrF-Excimerlaser	25
3.6 3 ω -Nd:YAG-Laser	27
3.6.1 Der Doppelpuls laser	28
3.7 Das Lasersinterungsexperiment	29
4 Grundlagen der Modellierung	32
4.1 Grundlagen der Modellierung der Lasersinterung	32
4.1.1 Absorption der Strahlung	32
4.1.2 Die Thermalisierung der Laserstrahlung im Phononensystem	34
4.1.3 Wärmeübertragung	37
4.1.3.1 Wärmestrahlung	37
4.1.3.2 Konvektive Wärmeübertragung	38
4.1.3.3 Wärmeleitung	39
4.1.4 Thermoelastizität	41
4.1.5 Kristallisationskinetik	42
4.1.6 Beschreibung der Finite Elemente Methode	44
4.2 Grundlagen für die Sinterung mit inkohärenter UV Strahlung	45
4.2.1 Radiometrische Größen	45
4.2.2 Die Invarianten in optischen Systemen, Einfluss der Aberrationen	46
4.2.3 UV-Lampen für die Lampensinterung	46
4.2.4 Grundlagen einfacher Abbildungssysteme	49

5 Das Lasersinterungsmodell	51
5.1 Der numerische Lösungsweg für die Wärmeübertragung.....	51
5.1.1 Die schwache Form der Wärmeleitungsgleichung	52
5.1.2 Diskretisierung der Variationsgleichung	53
5.1.3 Ansatzfunktionen	54
5.1.4 Finite Elemente Gleichungen der Wärmeleitungsgleichung	56
5.1.5 GMRES.....	57
5.2 Thermoelastizität.....	58
5.2.1 Der numerische Lösungsweg.....	58
5.2.2 Finite Elemente Gleichungen der thermomechanischen Modellgleichungen....	59
5.3 Kristallisationskinetik	60
5.3.1 Beschreibung auf der Basis der Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Gleichung	60
5.3.2 Numerische Verknüpfung mit dem Temperaturfeld.....	62
6 Sinterung mit inkohärenter UV Strahlung	63
6.1 Sinterung von BST Dünnschichten mit einer 1000W Xe-Lampe	63
6.2 Entwicklung einer UV-Sinteroptik mit großem Arbeitsabstand	64
6.3 Vorschlag für eine UV Sinteroptik mit extrem kleinem Arbeitsabstand	67
7 Laserexperimente	68
7.1 Die Lasersinterung nach Pyrolysetemperaturen von 250°C	69
7.2 Die Lasersinterung nach Pyrolysetemperaturen von 500°C und 750°C	70
7.3 Lasersinterung von dünneren Schichten nach Pyrolyse bei 450°C.....	70
7.3.1 200nm BST Schichten	71
7.3.2 130nm BST Schichten	72
7.3.3 Lasersinterung mit dem ArF-Excimerlaser.....	75
7.3.4 95nm und dünnere BST Schichten	77
7.4 BST Schichten mit 400°C Pyrolysetemperatur.....	81
7.5 BST Schichten ohne organische Bestandteile.....	83
7.6 Die Verdichtung bei der Lasersinterung	84
7.7 Analyse der thermoelastischen Spannungen	85
7.8 Kristallisation der LCM Dünnschichten	88
7.9 Kristallisation der LCM Dünnschichten mit dem Doppelpuls laser	91
7.10 Kristallisation der BST Dünnschichten mit 355nm Nd:YAG Pulsen	92
7.11 Ablationseffekte	94
7.12 Mikroskopische Analyse der BST Schichten nach der Lasersinterung	96
8 Simulationen zur Lasersinterung.....	102
8.1 Kurze Beschreibung der Programmstruktur.....	102
8.2 Simulation und Optimierung der Laserparameter.....	102
8.2.1 Vergleich zwischen rechteckiger und Gauß-förmiger Pulsform.....	102
8.2.2 Vergleich verschiedener Laserpulsenergiedichten.....	103
8.2.3 Einfluss der optischen Eindringtiefe.....	104
8.2.4 Einfluss der Schichtdicke.....	105
8.2.5 Vergleich verschiedener Substrate.....	106
8.2.6 Vergleich verschiedener Laserpulsdauern	107
8.2.7 Simulation des Doppelpulsexperimentes.....	108
9 Zusammenfassung	110
10 Literatur	112

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Forschung an dünnen Schichten und an künstlich strukturierten und modifizierten Schichtsystemen wird in Zukunft technisch und wissenschaftlich an Bedeutung zunehmen. Beschichtungen mit spezifischen Funktionen, wie z.B. optische, antikorrosive, elektronische, magnetische Schichten auf Glas, Metall, Halbleitern, Keramiken, Polymeren haben heute bereits eine außerordentlich große wirtschaftliche Bedeutung. Insbesondere bei den technologisch hochentwickelten Systemen der Informationstechnik, wie der Mikroelektronik, der Optoelektronik und der magnetischen Speicherschichttechnik wird die Beherrschung der Materialprobleme bei der Integration im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung für die Entwicklung technischer Spitzenprodukte ausschlaggebend sein [IF1, BEN].

Elektrokeramische Materialien mit Perowskitstruktur besitzen aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften ein großes Anwendungspotential in der Mikroelektronik. Speziell im Bereich der flüchtigen (Dynamic Random Access Memory, DRAM) und nicht-flüchtigen Speicher (Non-Volatile Random Access Memory, NVRAM) hat eine führende Entwicklung dieser Materialklasse bereits eingesetzt [IF2, KOT, ISA, KIM]. Daher werden Technologien erforscht, mit denen die Perovskite als dünne Schichten in die Halbleiter-Bauelemente integriert werden können.

Bei vielen Materialien wird die volle, technisch relevante Funktion der Beschichtung erst durch thermische Prozessschritte erreicht. Und obwohl die eingesetzten Abscheideverfahren (wie z.B. die MOCVD Technologie) stetig im Hinblick auf eine Reduzierung der Prozesstemperaturen hin optimiert werden, bleibt die geringe thermische Belastbarkeit der Halbleiter bzw. der Substrate ein begrenzender Faktor bei der Integration elektrokeramischer Dünnschichten in Halbleiterbauelemente. Die Integrierbarkeit in die bestehende Siliziumtechnologie ist neben guten elektrischen bzw. magnetischen Eigenschaften eine sehr wichtige Anforderung an eine neue Funktionskeramik. Die Integration der elektrokeramischen Dünnschichten in die Siliziumtechnologie erfordert die Etablierung eines Tieftemperatur-Prozesses, mit Abscheidetemperaturen von maximal 450°C, um Grenzflächenreaktionen des Substrates mit den keramischen Oxiden und die Ausbildung von intermetallischen Phasen im Bauteil selbst zu vermeiden [KIM, SWA]. Die Mindestkristallisationstemperatur der Titanate und verwandter Materialien von 600°C steht der Forderung nach einem Tieftemperaturprozess aber noch im Wege [JAN].

1.2 Stand der Forschung

Seit Mitte der achtziger Jahre wird mit wachsendem Interesse an einem Ersatz für Siliziumdioxid/-nitrid/-dioxid (ONO) Dielektrika geforscht. Barium-Strontiumtitanat (BST) besitzt eine relative Dielektrizitätszahl, die um mind. 1 Größenordnung höher ist als diejenige von ONO Dielektrika. Da die Kapazität von Speicherkondensatoren proportional zur Dielektrizitätszahl ist, kann die Speicherkapazität durch den Einsatz dieses Erdalkalititanats deutlich erhöht werden. Die Verluste durch Relaxation und Leckströme in den Funktionsschichten müssen gleichzeitig gering sein. Die Mischung von Barium-Titanat mit Strontium-Titanat ermöglicht es, den Phasenübergang von ferroelektrisch zu paraelektrisch von ca. 130°C für Barium-Titanat auf den Bereich um Raumtemperatur für $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ zu senken [LAN], so dass das Maximum der Dielektrizitätszahl der Kondensatoren bei der Arbeitstemperatur der Bauteile liegt.

Das Interesse an oxidischen, leitfähigen Materialien wächst aufgrund seiner Anwendungsmöglichkeiten als Elektrodenmaterialien in der Mikroelektronik. Darüber hinaus bietet der „Colossal Magnetoresistance Effekt“ (CMR) in keramischen Systemen Anwendungspotential für magnetische Leseköpfe oder Magnetfeldsensoren. Zu diesen Materialien gehören vor allem die $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ -Keramiken [JIN]. Das Bulkmaterial zeigt einen Übergang von metallisch-ferromagnetischem Verhalten hin zu isolierendem-paramagnetischen Verhalten [HAS]. Durch den Einsatz von Calcium (Lanthan Calciummanganat, LCM) kann die Curietemperatur in die Nähe der Raumtemperatur geschoben werden, wobei aber die magnetoresistiven Eigenschaften zurückgehen. Für die Herstellung dieses Materials als kristalline Dünnschicht wird allerdings noch eine Sintertemperatur von über 650°C benötigt [HAS].

Die Ursache für das Interesse an der Lasersinterung von oxidischen Schichten, die bei tiefen Temperaturen amorph abgeschieden wurden, liegt in den zusätzlichen Freiheitsgraden im Vergleich zur Wärmebehandlung in konventionellen Diffusionsöfen. Diese umfassen Variationen in der Bestrahlungszeit (Femtosekunden bis Sekunden), Bestrahlungsfläche ($10\text{nm}^2\text{..}4\text{cm}^2$) und Bestrahlungstemperatur (1K..Verdampfung), wodurch neben der Verbesserung üblicher Verfahren neue Prozess-Schritte möglich sind. Mit Hilfe des Laserannealing von Silizium z.B. lassen sich wesentliche Forderungen der VLSI Technologie erfüllen (näheres s. Kap. 3.1.2). Einerseits werden höhere Dotierungspegel und geringere Defektdichten erzielt, andererseits eine lokal begrenzte thermische Behandlung sowohl in vertikaler als auch in lateraler Richtung [SIN]. Damit wird eine nicht erwünschte Rückwirkung auf bereits im gleichen Substrat vorhandene Bauelemente unterbunden. So handelt es sich bei der Bearbeitung mit gepulster Laserstrahlung um einen quasikalten Prozess, d.h. tiefer liegende Schichten werden nicht erwärmt, und es findet nahezu keine Diffusion statt, so dass durch die kurzzeitige Wechselwirkung zwischen der Strahlquelle und der Schicht die thermische Belastung des Substrates minimiert wird [POA]. Als vielversprechende industrielle Anwendung der Lasersinterung von keramischen Dünnschichten mit gepulster UV-Strahlung ergibt sich daher z.B. die Kristallisation eines keramischen Speicherkondensators über einer CMOS Struktur.

In der Literatur wird über die Laserkristallisation von amorphen Indium-Zinnoxid- (ITO), Bleizirkonat-Titanat- (PZT) und Strontium-Bismuthtantalat- (SBT) Schichten berichtet (näheres s. Kap. 3.1.3). In dieser Arbeit wird zum ersten mal über die Laser-Kristallisation und -Sinterung von Barium-Strontiumtitanat (BST) und Lanthan-Calciummanganat (LCM) berichtet.

1.3 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollen Dünnschichten aus Barium-Strontiumtitanat und Lanthan-Calciummanganat amorph abgeschieden und mit UV Strahlung gesintert werden.

Ziel ist es, die festkörperphysikalischen und prozesstechnischen Fragestellungen zu untersuchen, die bei der Lasersinterung amorpher, elektrokeramischer Dünnschichten auftreten werden. Die Temperaturbelastung der Substrate soll im Hinblick auf die Integration elektrokeramischer Dünnschichten in elektronische Bauelemente gering gehalten werden, d.h. die Temperatur im Wafer in ca. 500nm Tiefe soll 450°C nicht überschreiten. Zur Schichtabscheidung soll vorrangig das Chemical Solution Deposition (CSD) Verfahren eingesetzt werden, welches aufgrund der kostengünstigen Technologie industriell interessant ist, jedoch hohe Kristallisationstemperaturen benötigt. Die typische Schichtstruktur wird in Abb. 1.1 gezeigt. Die amorphen CSD-Schichten unterscheiden sich von den Sputter-Schichten durch ihren Gehalt an Kohlenstoffverbindungen. Inwieweit die chemischen

Reaktionen bei der Kristallisation der amorphen CSD-Schichten den Lasersinterungs-Prozess positiv oder negativ beeinflussen, wurde bisher nicht analysiert.

Neben der Lasersinterung soll weiterhin untersucht werden, ob mit UV-Lampen eine Sinterung der Dünnschichten erreicht werden kann. Hierzu soll ein UV-Beleuchtungssystem entwickelt werden, welches eine lokale Erhitzung des Wafers gestattet.

Laserexperimente bilden die Grundlage der experimentellen Arbeit. Ziel dieser Experimente ist es unbeschädigte, kristalline Keramiksichten zu erhalten. Es wird untersucht, ob aus den Versuchsergebnissen eine Korrelation zwischen den Laserparametern und den Abscheidparametern der Schichten mit den Kristallisationseigenschaften hergestellt werden kann. Hierzu werden der Kristallisationsgrad und die Morphologie der Schichten analysiert. Darüber hinaus wird die Information über die Laser-gesinterten Schichten durch begleitende elektrische Charakterisierungen und mikroskopische Analysemethoden vervollständigt.

Ein weiteres Ziel der Arbeit ist es, den Temperaturverlauf in der Probe über FEM (Finite Element Methode)-Simulation zu berechnen. Hierzu muss zunächst ein physikalisches Modell für den Prozess entwickelt werden. Aus den Ergebnissen soll ein mathematisches Modell zur Keimbildung und Wachstumskinetik keramischer Dünnschichten bei der Laser-gestützten Kristallisation abgeleitet werden. Darüber hinaus sollen die thermischen Spannungen, die in der Dünnschicht auftreten, im Modell berücksichtigt werden. Das Ziel der Modellierung ist es, durch die Berücksichtigung der wichtigsten physikalischen Effekte (Wärmeübertragung, Phasenumwandlung, thermische Ausdehnung) das Modell so weit zu optimieren, dass Aussagen über experimentelle Ergebnisse möglich werden.

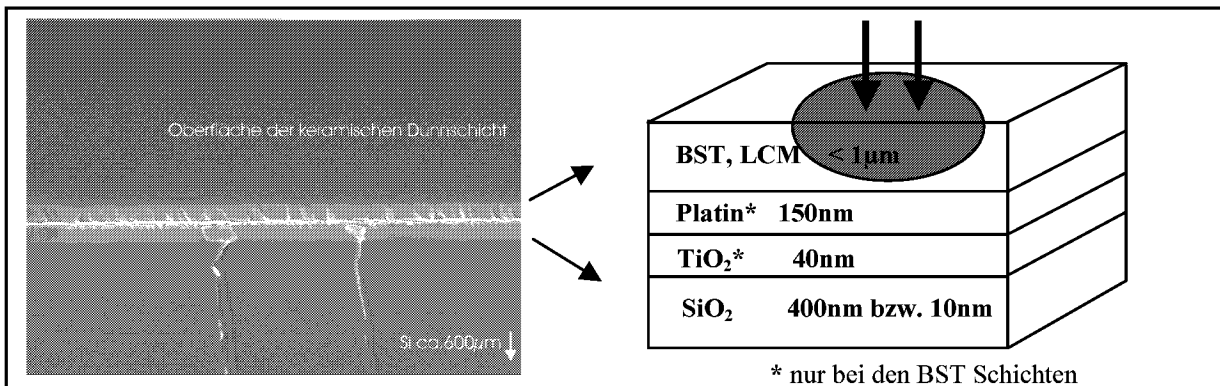


Abb. 1.1: REM Bruchkantenaufnahme (links) einer amorphen BST Dünnschicht auf dem Platin beschichteten Silizium Substrat. Der UV-Laserstrahl (rechts) wird aufgrund seiner Wellenlänge in der Oberfläche absorbiert und die Wärme dringt wegen der kurzen Pulsdauer nur wenig ins Substrat ein.

Die Arbeit hat folgende Struktur. In Kapitel 2 wird über die Abscheidung der keramischen Dünnschichten und deren Charakterisierung berichtet. Kapitel 3 enthält die Beschreibung der Lasertechnik für die Lasersinterung sowie den Stand der Technik in bezug auf das Laserannealing. Kapitel 4 erklärt die theoretischen Grundlagen des thermischen-, thermoelastischen- und kristallisationskinetischen Modells und der Modellierung inkohärenter optischer Systeme für die Sinterung mit UV-Strahlung. In Kapitel 5 wird das Lasersinterungsmodell erläutert, welches auf Finite-Elemente Gleichungen basiert. Die Ergebnisse in bezug auf die Sinterung mit inkohärenter UV-Strahlung werden in Kapitel 6 erläutert. Kapitel 7 enthält die Auswertung der Laserexperimente, welche im Mittelpunkt der Arbeit stehen. Im letzten, 8. Kapitel wird das Lasersinterungsmodell angewendet, um über das Experiment hinaus den Einfluss der wichtigsten Parameter zu studieren und den Prozess zu optimieren.

2 Barium-Strontiumtitanat (BST) und Lanthan-Calciummanganat (LCM) Dünnschichten

Nach einem kurzen Überblick über die Abscheidemethoden und die Abscheidetemperaturen (Kap. 2.1), wird die Herstellung (Kap. 2.2) und Charakterisierung (Kap. 2.4) der in dieser Arbeit verwendeten amorphen keramischen Dünnschichten beschrieben. Der Charakterisierung geht ein Überblick über die wichtigsten Analysemethoden voran (Kap. 2.3). Die Charakterisierung der Schichten, die bei Temperaturen unterhalb von 500°C pyrolysiert wurden, ist für den Lasersinterungsprozess wichtig, weil diese amorphen Dünnschichten das Ausgangsmaterial für diesen Prozess und alle Experimente darstellen. Die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens und der Kristallisation der amorphen Dünnschichten im Diffusionsofen legt die Grundlage für das Verständnis der laser-gestützten Kristallisation.

2.1 Überblick

Herstellungsmethoden für elektrokeramische Dünnschichten der Titanate und Manganate werden weltweit erforscht¹. Die meist verwendeten Abscheidemethoden für dünne Schichten sind das MOCVD (metal-organic chemical vapour deposition) Verfahren [LIT], die PVD- (physical vapour deposition) wie z.B. pulsed laser deposition [SAE] und Sputtern [OKU] sowie die CSD- (chemical solution deposition) Methode [SUS]. Zum näheren Studium der Eigenschaften elektrokeramischer Barium-Strontiumtitanat (BST) und Lanthan-Calciummanganat (LCM) Dünnschichten aus den CSD und CVD Prozessen sind jeweils Quellen angegeben.

Das Sintern bezeichnet bei Keramiken die Wärmebehandlung, die notwendig ist, um aus losen Einzelteilchen einen zusammenhängenden Festkörper herzustellen. Neben der Festigkeit steigt beim Sintern auch die Dichte; außerdem werden Größe und Form und die Verteilung der Phasen, also das Gefüge des keramischen Werkstoffs, und damit die technologische Eigenschaft eingestellt. Dies ist auch das Ziel der Temperaturbehandlung der Dünnschichten während oder nach der Abscheidung beim Chemical Solution Deposition (CSD) Verfahren und bei der Chemical Vapor Deposition (CVD) Methode. Der Heizschritt (Temper-, Sinterungs-, Kristallisationsschritt) erfolgt auf einer Hotplate oder in einem Diffusionsofen. An Luft entstehen die gewünschten oxidischen Keramiken mit Perowskitstruktur, die Atmosphäre im Diffusionsofen ist hingegen reproduzierbarer².

Im Falle des BST und LCM, wird bei der CSD Methode durch die Temperaturbehandlung einerseits eine Pyrolyse der Precursordlösung und deren organischen Bestandteile erreicht, andererseits die Energiebarriere für die Entstehung der Perowskitphase überschritten. Diese Barriere hängt von vielen Parametern ab (Ausgangsmaterial, Substrat, Precursordlösung: Carboxylate, Nitrate, Alkoholate...) und beginnt bei 450°C mit jedoch nur teilweise reproduzierbaren Ergebnissen. Ab 600°C sind die Barium-Strontiumtitanat Dünnschichten kristallin und oberhalb von 700°C die Lanthan-Calciummanganat Dünnschichten. Die dünnsten zusammenhängenden und für die Integration verwendbaren Schichten, die mit der CSD Methode abgeschieden wurden, liegen zur Zeit bei 30nm. Die Strukturen müssen planar sein, weil die Kantenbedeckung beim "Aufschleudern" ungenügend ist [CHE].

Die CVD Methode vereinigt die Abscheidung und den Kristallisationsprozess untrennbar an der Substratoberfläche bei Temperaturen oberhalb von 500°C. Die Schichtdicken können fast beliebig reduziert und zwei dimensionale Strukturen bedeckt werden [ERH, HIT].

¹ Insbesondere Strontiumtitanat, Bariumtitanat, Bleititanat und Mischphasen mit Zirkonaten sowie Lanthan-Strontiummanganat oder Strontiumruthanat

² In reduzierender Atmosphäre entstünden halbleitende Keramiken [LIE].

Im Sputterprozess entstehen im Gegensatz zu den vorhergenannten Depositionsmethoden schon ab 200°C teil-kristalline Dünnschichten. Hierfür wird z.B. ein rf-magnetron Sputter Prozess benützt. Die Morphologie und die elektrischen Eigenschaften dieser Schichten verbessern sich i.A. aber erst nach einem Post-Annealing bei erhöhten Temperaturen (mind. 500°C) [CHO].

Die Qualität dieser Schichten steigert sich bei allen Methoden mit der Abscheide bzw. Heiztemperatur³, so dass die Technologie gezwungen ist, Kompromisse zwischen akzeptablen Prozesstemperaturen und den entsprechenden elektrischen Eigenschaften zu schließen. Je nach Substrat kann die Kristallisationstemperatur sehr unterschiedlich sein. Bei den polykristallinen Substraten (Pt oder Si/SiO₂) beginnt die Kristallisation etwa bei 100°C höheren Temperaturen als bei einkristallinen oder vorteilhaft texturierten Substraten⁴. Die Abscheidetemperaturen für Manganat Dünnschichten liegen derzeit bei über 650°C [HAS, PIG]. Für Barium-Strontiumtitanat Dünnschichten werden beim CVD Prozess Temperaturen über 500°C benötigt während für CSD Methoden schon ab 100°C kristalline Schichten abgeschieden werden [CHI, JIA], die gewünschte Morphologie und elektrischen Eigenschaften stellen sich aber erst oberhalb von 600°C ein [SUS]. Ähnliche Aussagen können über die ferroelektrischen Bleizirkonat-titanat [WEI] und Strontium-Bismuthantalat Dünnschichten [UHL] gemacht werden. Allein deswegen scheint die Lasersinterung mit kurzen Laserpulsen schon eine vielversprechende Anwendung zu sein.

2.2 Abscheidung der BST und LCM Dünnschichten nach dem CSD Verfahren

Die Herstellung von Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{1,01}O₃, und La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ Dünnschichten erfolgt in dieser Arbeit nach dem CSD (Chemical-Solution-Deposition) Verfahren. Die erforderlichen Metallionen werden stöchiometrisch in einer homogenen, organischen Precursurlösung vorgelegt und diese auf einen Wafer aufgeschleudert. Die aufgeschleuderten Lösungen werden zehn Minuten auf einer Heizplatte bei Temperaturen zwischen 250°C und 450°C pyrolysiert. Dünnschichten mit 30nm bis 250nm Dicke werden hergestellt. Normalerweise würde die amorphe Dünnschicht einem Heizprozess (> 600°C) ausgesetzt, bei dem das Material kristallisiert.

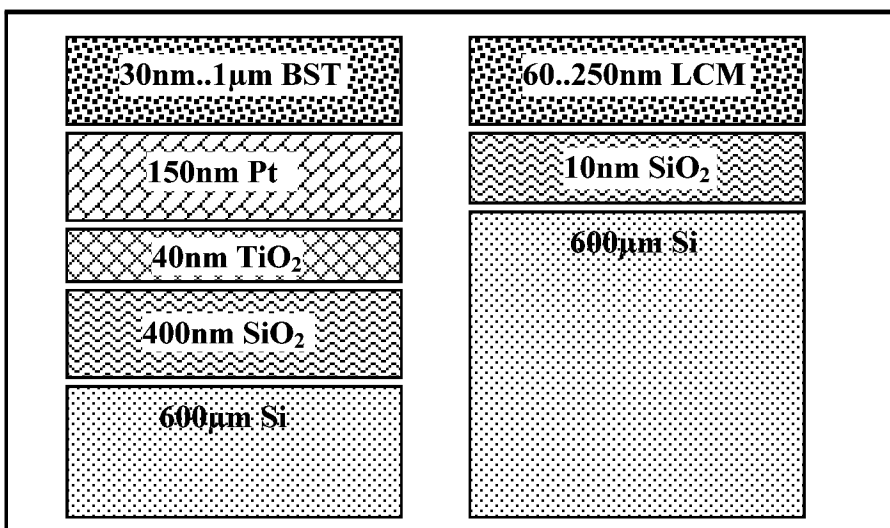


Abb. 2.1: Skizze der Substrat-Schicht-Systeme, die für die Lasersinterung verwendet werden.

³ diese Aussage beschränkt sich auf Temperaturen zwischen leicht erhöhter Raumtemperatur und höchstens der Schmelztemperatur, die für Silizium bei 1400°C liegt.

⁴ z.B. SrTiO₃, Saphir, MgO, LaAlO₃

Die Schichtdicke hängt von der Konzentration der Lösung, den Schleuderparametern, der Adhäsion auf dem Substrat und im wesentlichen von der Anzahl der Beschichtungsschritte ab. Einer einzelnen Beschichtung muss in jedem Fall ein Pyrolyseschritt (150 bis 800°C) folgen, welcher nach der Kristallisation in einer Schichtdicke von 10 bis 50nm resultiert, damit die Precursorklösung die vorherige Schicht nicht löst und beschädigt. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, wurde als Wafermaterial für BST Silizium ausgewählt. Da für eine elektrische Charakterisierung eine untere „bottom“ Elektrode benötigt wird, ist mit einer Haftschrift (hier Titandioxid) zusätzlich noch eine Platinschicht aufgesputtert. Für LCM wurde hochreines Si ohne weitere Beschichtung als Substrat verwendet [SUH, UHA].

Die Precursorklösungen

Gute Ergebnisse bei der nasschemischen Herstellung von BST und LCM Dünnschichten wurden mit den Metall-Carboxylaten (speziell Propionaten) als Ausgangsmaterialien gemacht [HAS]. Die Precursorklösungen müssen homogen und stabil sein, damit sich die verschiedenen Metallatome beim Beschichten isotrop auf dem Wafer verteilen und eine glatte, zusammenhängende Schicht bilden. In dieser Arbeit wurden die Ausgangs-Ba- bzw. Sr-, La-, Mn-, Ca-Komponenten als Hydrate zu dem entsprechenden Carboxylat mit der zugehörigen Carbonsäure umgesetzt (z.B. Strontiumhydroxid mit Propionsäure zu Strontiumpropionat). Nach der Ausfällung der Carboxylate (weißes Pulver) werden diese wieder in ihren eigenen Säuren gelöst. Zur Einstellung der richtigen Konzentration der Lösung wird z.B. Butanol verwendet. Tetrabutylorthotitanat⁵ wird stöchiometrisch mit Acetylaceton versetzt, so dass zwei Liganden (Butoxy-gruppen) gegen Acetylacetonat ausgetauscht werden können. Diese Stabilisierung bewirkt, dass der Titankomplex als Monomer vorliegt und homogen in der Lösung mit den gelösten Carboxylaten gemischt ist. Details zur Synthese und Analyse der Precursoren sind in [HAS] gegeben.

Die Stöchiometrie der Lösung wird entweder über eine Titration oder eine ICP-AES (Inductively-Coupled plasma Atom Emission Spectroscopy) Analyse überprüft. Die Stöchiometrie wird sehr genau eingehalten, wenn die benötigten Molmengen abgewogen werden. Da sich die Edukte auf molekularer Ebene in der Lösung mischen, wenn diese homogen bleibt, kann auch eine komplizierte Stöchiometrie erzielt werden.

Spincoating

Das spincoating von Photoresist wird industriell z.B. für die Beschichtung von CD's eingesetzt. Die Anwendung der Methode für die Abscheidung von anderen Funktionsschichten liegt nahe: Der zu beschichtende Wafer wird in einer Photolackschleuder auf einem Vakuumteller arretiert. Die Precursorklösung wird dann mit einer Pipette auf den Wafer getropft. Bei hoher Drehzahl (hier 4000U/min) entsteht so ein nasser, dünner Film im Gleichgewicht der Flieh- und Adhäsionskräfte mit konstanter Dicke ($\text{Dicke} \sim (1/\omega)^{1/2}$)⁶.

2.3 Charakterisierungsmethoden der amorphen, kristallinen und laserbearbeiteten Proben

Die Dünnschichtanalytik soll die chemische Zusammensetzung, die Morphologie sowie die Kristallinität der Dünnschichten aufklären. Weiterhin werden Materialeigenschaften qualitativ (Wärmeleitfähigkeit) und quantitativ (optische Eigenschaften) bestimmt. Die elektrischen Eigenschaften geben darüber hinaus Auskunft über das Verhalten der Dünnschichten als (di-)elektrische Funktionsschicht. Die wichtigsten verwendeten Methoden werden hier kurz vorgestellt.

⁵Das Titan existiert im Gegensatz zu den anderen Komponenten nicht als Hydrat.

⁶ Die Dicke ist insbesondere von der Konzentration der Precursorklösung abhängig

2.3.1 REM, XRD

REM (Raster Elektronenmikroskop)

Mit Hilfe der Streuung des Elektronenstrahls auf der Probe wird vor allem bei kristallinen Substanzen die Schichtmorphologie studiert. Neben der Schichtdicke, lassen sich zusätzlich Risse, Poren, Haftung auf dem Substrat und die Homogenität qualitativ erkennen [LYM].

Durch den Primärelektronenstrahl werden insbesondere Sekundärelektronen aus der Probe emittiert, die direkt auf dem Bildschirm abgebildet werden (Abb. 2.2).

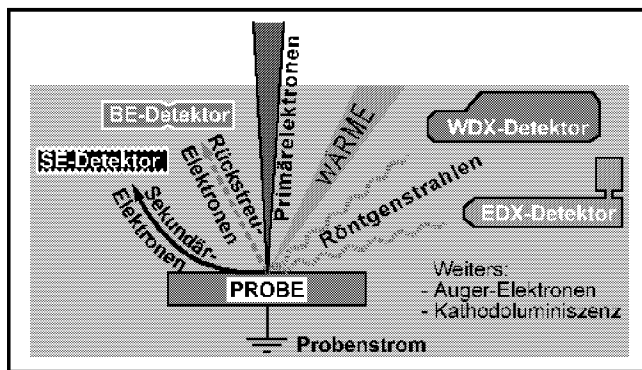


Abb. 2.2: Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich die Sekundärelektronen zur Abbildung des Topographiekontrastes benutzt. Die Austrittstiefe der Sekundärelektronen beträgt wenige Nanometer. Dadurch wird diese Methode sehr oberflächenempfindlich.

In dieser Arbeit können isolierende Schichten von wenigen Nanometern Dicke aufgelöst werden. Die Mikroskopie an den hochohmigen Keramikdünnschichten ohne Metallisierung wird durch die Verwendung kleiner Beschleunigungs-Spannungen (ca. 1kV) und der Feldemissionskathode möglich, die in Kombination mit einem "Inlens"-Detektor eine Auflösung von <10nm erlaubt (Zeiss, Gemini 982).

XRD (X-ray diffraction)

Die Röntgenbeugung wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der Kristallstruktur und des Kristallisationsgrades der kristallisierten keramischen Dünnschichten verwendet. Wenn die Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls und der Beugungswinkel bekannt sind, kann mit Hilfe der Bragg-Bedingung der Netzebenenabstand aus der Lage der Reflexe bestimmt werden. Die Größenordnung der aufgelösten Strukturen ergibt sich aus der Wellenlänge der Röntgenphotonen (Cu-K α -Strahlung, 0.154nm). Die Indizierung der Kristallebenen erfolgt über den Vergleich mit Referenzmessungen (JCPDS-Dateien). Bei fehlender Fernordnung ergibt sich im Diffraktogramm ein breiter Nahordnungshügel (bei $2\Theta=20^\circ$). Die Breite der Beugungsmaxima gibt prinzipiell Aufschluss über die Korngröße und die relative Höhe innerhalb einer Messung über die Textur. Da die Körner in den Dünnschichten dieser Arbeit meist statistisch orientiert sind, entstehen ähnlich zu einer Pulverprobe in jedem Fall Reflexe. Die Fläche des Röntgenstrahls auf der Probe beträgt bei den Messungen in dieser Arbeit $\sim 1\text{cm}^2$.

2.3.2 SIMS, AFM, XPS

Zur mikroskopischen Analyse der Schichten und der Probenoberfläche werden amorphe BST Schichten mit herkömmlichen, im Diffusionsofen gesinterten Proben und laser-gesinterten Proben verglichen (die Auswertung erfolgt in Kap. 7.12). Diese "mikroskopischen" Methoden ergeben zusätzliche Informationen zu den oben genannten Methoden über Veränderungen in der Zusammensetzung und der chemischen Umgebung in der untersuchten Substanz.

SIMS

Die Sekundär Ionen Massenspektroskopie ist wegen der kontinuierlichen Elementanalyse im Verlauf des Sputterprozesses mit Ar-Ionen sehr gut für die Tiefenprofil-Analyse der Dünnschichten geeignet. Bei der dynamischen Analyse wird die Konzentration der

chemischen Elemente (Ba, Sr, Ti, O) in der Dünnschicht kontinuierlich gemessen, während durch einen Sputterprozess eine extrem dünne Schicht von wenigen Nanometern abgetragen wird. Dadurch erhält man ein Tiefenprofil der sputter-emittierten Sekundärionen entsprechend ihrem Masse/Ladung Verhältnis [BRU].

AFM

Das Rasterkraftmikroskop (SFM, Scanning force microscope) oder AFM (Atomic force microscope) wurde 1986 von Binnig, Quate und Gerber aus dem Rastertunnelmikroskop entwickelt und kann im Gegensatz dazu auch nichtleitende Proben untersuchen [BIN]. Eine sehr feine Siliziumnitrid-Spitze wird über die Probe gerastert, wobei eine genaue Kontrolle sowohl der lateralen als auch der senkrechten Position der Spitze über der Probe wichtig ist. Im sogenannten "Noncontact Dynamic Mode" werden die Kraftgradienten zwischen Spitze und Probe in einiger Entfernung von der Oberfläche gemessen. Diese können van-der-Waals Kräfte, elektrostatische Kräfte oder Kräfte magnetischen Ursprungs sein. In dieser Arbeit befindet sich die schwingende Spitze sehr nahe an der Oberfläche, so kann auch wahre atomare Auflösung erreicht werden (Tapping-Modus) [GIE, SZO]. Die Topographie und auch die Anordnung der Atome im untersuchten Material werden durch die Messung sichtbar.

XPS

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Energieanalyse der Photoelektronen, die an der Probe durch Bestrahlung mit monochromatischen Photonen ausgelöst werden. Bei der XPS-Spektroskopie wird die Probe mit Röntgenstrahlen ($h\nu \approx 10^2$ bis 10^4 eV) angeregt. Für die kinetische Energie E_k der ausgelösten Photoelektronen gilt $E_k = h\nu - E_b^f - \Phi_{SP}$ (E_b^f -auf das Fermi-niveau bezogene Elektronenbindungsenergie, Φ_{SP} -die SpektrometerrAustrittsarbeit). Da $h\nu$ und Φ_{SP} Konstanten sind, ist E_k ein Maß für die einer bestimmten Atomart zugeordneten Bindungsenergie E_b^f . XPS ist für die Elementanalyse der obersten Atomlagen der Probe (3..9nm) besonders geeignet [KOH, BRU, MOU].

2.3.3 UV/Vis Spektroskopie

Die Fragestellung hinter der Untersuchung der optischen Eigenschaften der keramischen Dünnschichten ist, wie viel Prozent der Laserstrahlung von dem Material absorbiert werden und wie groß die optische Eindringtiefe der Strahlung ist. Diese Größen bestimmen die "Heizleistung" des Laserpulses. Falls das Material transparent ist, erfolgt in der Näherung der linearen Optik eine Wechselwirkung über inelastische Streuprozesse. Deren Beiträge zur Erwärmung können vernachlässigt werden. Makroskopisch betrachtet gibt die Beobachtung der Reflexion und Transmission Aufschluss über den absorbierten Anteil der Strahlung, weil die Summe aller Anteile eine eins ergeben muss (s.a. Abb. 4.2).

Zur Aufnahme von Spektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich (zwischen 190 und 1000nm) werden Gitterspektrometer⁷ und Ellipsometer verwendet. Der Informationsgehalt dieser Meßmethoden ist keineswegs redundant, jedoch zur Messung der Absorption einer Probe eignet sich am Besten die Transmissionsmessung, während die Ellipsometermessung lediglich eine Aufweitung der Polarisationsellipse wiedergibt und für eine gute Auflösung möglichst dicke Schichten benötigt. Falls die zu messende Probe sehr rau⁸ ist, würde bei den Reflexionen ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Intensität durch Streuung verloren gehen. Diese Streuverluste können durch die genannten Messeinrichtungen nicht kompensiert werden. Bei rauen Schichten wird deswegen die diffuse Reflexion mit

⁷ Der technische Aufwand und die Kosten machen ein Fourier-Spektrometer im UV-Vis unattraktiv.

⁸ Ist das Verhältnis $h/\lambda \ll 1$ (h -mittlere quadratische Höhe der Unebenheiten, λ -Wellenlänge) kann die Oberfläche als ideal eben angenommen werden, bzw. die Schicht als strukturlos. Da die Schichtdicke max. 250nm beträgt sind Streueffekte allenfalls bei stark beschädigten Schichten zu berücksichtigen

Hilfe der Ulbrichtkugel gemessen. Sie integriert die Lichtstärke des Messstrahls über den ganzen Raumwinkel 4π . Hierfür wird allerdings, wegen des schwachen Signals an einer kleinen Öffnung der Kugel ein Photomultiplier-Detektor benötigt.

Die Reflexionsmessungen wurden mit einer VW-Optik durchgeführt, die Transmissionsmessungen hingegen erfordern lediglich eine einfache Halterung für den Wafer. Bei der VW-Optik wird der Messstrahl zunächst (in V-Einstellung) ohne Probe durch die Optik geführt. Man misst dann in Reflexion die Gesamtheit der optischen Bauteile der Optik über den ganzen Längenwellenbereich. Diese Messkurve wird nun als Basislinie⁹ verwendet. Danach wird (in W-Einstellung) das Substrat der Probe gemessen. Der Strahl wird vom selben Spiegel, wie in der vorigen V-Einstellung wieder zurück auf die Probe geworfen und von dort ein zweites mal reflektiert (d.h. $R=\sqrt{I}$)¹⁰. So erhält man die reine Reflexion des Substrates. Dieses Spektrum wird nun wiederum als Basislinie verwendet, um die eigentliche Probe in Reflexion (wiederum in W-Stellung) zu messen.

Bei der Reflexionsmessung mit dieser Anordnung ist der Inzidenzwinkel fast senkrecht (8°), so dass ohne Beachtung der Polarisierung gemessen werden kann. Ein Nachteil dieser Methode liegt in der Probengröße, die mindestens $3 \times 2 \text{ cm}^2$ betragen muss.

Für die quantitative Analyse der Messung müssen also einige wichtige Bedingungen erfüllt werden:

- Die Proben der Reflexions- und Transmissionsmessung sollten identisch sein.
- Die Reflexions- und Transmissionseigenschaften des Substrates müssen jeweils bei der Bestimmung der Null-Linie¹¹ berücksichtigt werden.
- Die Spiegel der VW-Optik vor und hinter der Probe müssen möglichst identisch sein.
- Das Rauschen der Null-Linie, welches Auskunft über die Intensitäts-Auflösung der Messung gibt, muss kontrolliert werden
- Die Proben dürfen das Spektrometerlicht nicht signifikant streuen.
- Bei Verwendung der VW-Optik muss auf eine gleichbleibende Einstellung der Spiegel genau geachtet werden, damit die Transmittivität der Optik nicht zu schwach wird und das Messsignal dadurch nicht verrauscht.

2.3.4 Elektrische Eigenschaften

Die Kapazitätsmessung

Zur Bestimmung der Dielektrizitätszahl ϵ_r und des Verlustwinkels $\tan\delta$ wurde die Kapazität der Dünnschichtproben in Abhängigkeit einer Bias-Spannung gemessen. Für diese Charakterisierung wurden auf die Dünnschicht Platin-Kontakte der Größe 0.2 mm^2 aufgesputtert, so dass in Kombination mit der Bottom Elektrode ein Plattenkondensator entsteht (s. Abb. 2.3). Die Kapazitätsmessungen wurden mit einer LCR-Meßbrücke HP 4284 bei Raumtemperatur mit einem Signal von 10kHz und 50mV Amplitude durchgeführt.

⁹ "Basislinie" bedeutet, dass die nächste Messkurve mit der vorherigen multipliziert wird. Wenn also z.B. ein Aluminiumspiegel der Optik bei 300nm eine um 10% geringere Reflektivität besitzt, als bei 600nm, wird das Ergebnis bei der nächsten Messung bei 300nm entsprechend höher gewichtet.

¹⁰ Dies erhält man durch Multiplikation aller Reflektivitätskoeffizienten im Strahlengang. Das Wurzelziehen ist nur dann exakt richtig, wenn die Reflektivität aller Spiegel von der VW-Optik identisch (bzw. symmetrisch) ist.

¹¹ Die "Null-Linie" wird durch eine wiederholte Messung ohne Veränderung im Strahlengang erhalten, wobei die vorige Messkurve als Basislinie definiert wurde. Dadurch müsste im Idealfall jegliche Absorption entfallen und $T=1$ =konstant sein. Das "Rauschen" dieser Messkurve gibt deshalb Aufschluss über die Messgenauigkeit an der Intensitätsachse.

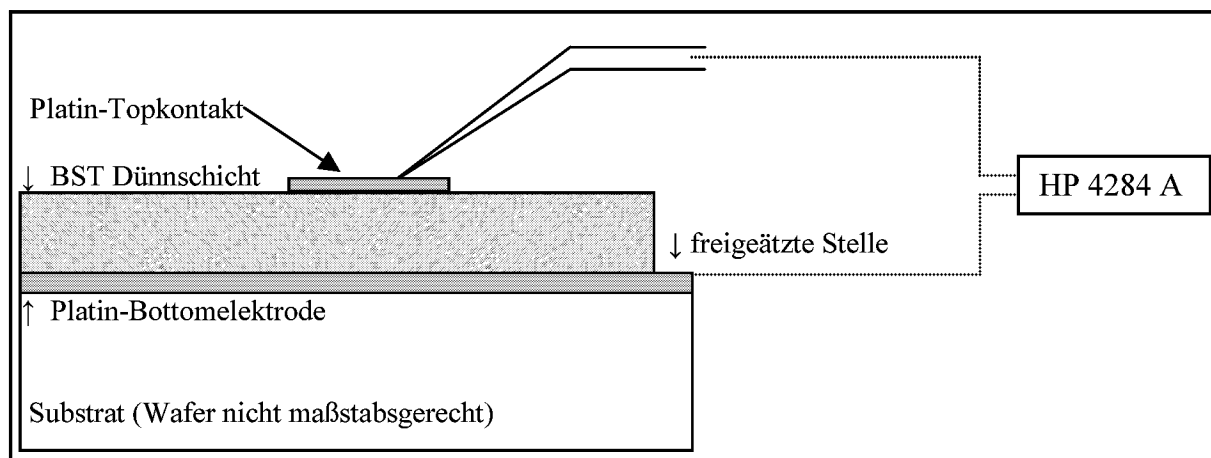


Abb. 2.3: Skizze der Kondensator-Teststrukturen, die aus den BST Dünnschichten kombiniert mit Platinelektroden hergestellt wurden. Die Abmessungen des Top-Kontaktes liegen immer um Größenordnungen über der Schichtdicke, typisch: $200\mu\text{m} \gg 100\text{nm}$. Die Schicht unter dem Topkontakt muss rissfrei sein, da sonst beim Aufbringen der Kontakte Kurzschlüsse entstehen.

Aus Betrag und Phase von Messspannung und Kompensationsstrom kann die komplexe Admittanz bzw. Impedanz berechnet werden. Aus $\underline{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r = d / (A\varepsilon_0)(C_p - i / 2\pi f R_p)$ folgt der Verlustwinkel :

$$\tan \delta = \varepsilon''_r / \varepsilon'_r = 1 / 2\pi f C_p R_p = X_{C_p} / R_p \quad \text{Gl. 2.1}$$

und die Dielektrizitätszahl :

$$\varepsilon'_r = C_p d / A\varepsilon_0 \quad \text{Gl. 2.2}$$

X_{C_p} ist die Impedanz der Kapazität C_p bei der Messfrequenz f . R_p bezeichnet einen Parallelwiderstand zur Probenkapazität C_p , der die Verluste repräsentiert.

Die laterale Ausdehnung der Probenkondensatoren liegt mehrere Größenordnungen über der Schichtdicke. Aus diesem Grund können die Proben als Plattenkondensatoren betrachtet werden. Die Messleitungen sind stromlos, ihre Impedanz kann daher nicht zu Messfehlern führen. Um eine induktive Kopplung der stromdurchflossenen Leiter zu vermeiden, fließen die Messströme jeweils durch Koaxialkabel. So heben sich die induzierten Magnetfelder gegenseitig auf.

Die Leitfähigkeitsmessung

Die Messung des spezifischen, elektrischen Widerstandes σ , der LCM Dünnschichten wurde mit der Vierpunktmethode bei Raumtemperatur ausgeführt. Bei einigen Proben wurde die Messung in einem Temperaturbereich zwischen 150K und Raumtemperatur durchgeführt. Die Dünnschichten wurden nasschemisch als Leiterbahn strukturiert, so dass mit den geometrischen Daten vom gemessenen Widerstand auf den spezifischen Widerstand geschlossen werden konnte. Dieser ergibt sich aus

$$\sigma[\Omega \cdot \text{cm}] = R[\Omega] \frac{A[\text{cm}^2]}{l[\text{cm}]} \quad \text{Gl. 2.3}$$

R ist die Messgröße, A der Querschnitt und l die Länge der Leiterbahn. Über den Film wurde mittels einer Konstantstromquelle ein Gleichstrom geschickt und die Spannung, die an den Kontaktstellen abfiel mit einem DC-Nanovoltmeter bestimmt. Um den Messfehler klein zu halten, wurden die LCM-Dünnschichten ausschließlich auf hochreinen Si-Substraten abgeschieden. Diese haben einen spezifischen Widerstand von einigen $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$.

2.4 Physikalische Eigenschaften der amorphen Dünnschichten

In diesem Kapitel werden die amorphen BST und LCM Dünnschichten charakterisiert und die Parameter für die Laserkristallisation und die Modellierung ermittelt. Im Folgenden werden zunächst die Eigenschaften der Schichten je nach Pyrolysetemperatur untersucht. Weitere Analysen von amorphen BST Dünnschichten erfolgen in Kap. 7.12 im Zusammenhang mit laserkristallisierten Proben.

2.4.1 Einfluss der Pyrolysetemperatur

Durch die Pyrolyse wird der "nasse", frisch abgeschiedene Film getrocknet und je nach Pyrolysetemperatur die Organik der Precursurlösung zersetzt und verbrannt.

Die Vorgänge beim Erhitzen der organischen, amorphen Schichten werden zunächst qualitativ durch eine DTA/TG¹² - Analyse einer BST Precursurlösung untersucht (Abb. 2.4). Dazu wird die Precursurlösung bei 150°C eingekocht und getrocknet. Das Pulver wird anschließend untersucht. Die Carboxylate bzw. das $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_2(\text{acac})_2$ setzen sich durch Eliminierungs- und Verbrennungsreaktionen zu Carbonaten (exotherme Signale von 250°C bis 500°C in Abb. 2.4, linke Kurve) bzw. Titanoxid-Verbindungen um. Die Umsetzung der Ausgangspulver der Precursurlösung, z.B. des Bariumpropionates ins Bariumoxid lässt sich auch quantitativ nachvollziehen, d.h. der Gewichtsverlust der Probe entspricht der Masse der umgesetzten organischen Gruppen.

Die Carbonatverbindungen reagieren knapp unterhalb von 700°C weiter zu den Titanaten (Nachweis durch XRD Messung). Der Masseverlust des Pulvers ist bis ca. 700°C sehr groß und nach der Umsetzung ins Titanat nicht mehr vorhanden (Abb. 2.4, rechte Kurve). Daraus folgt, dass die Umsetzung oberhalb von 700°C abgeschlossen ist.

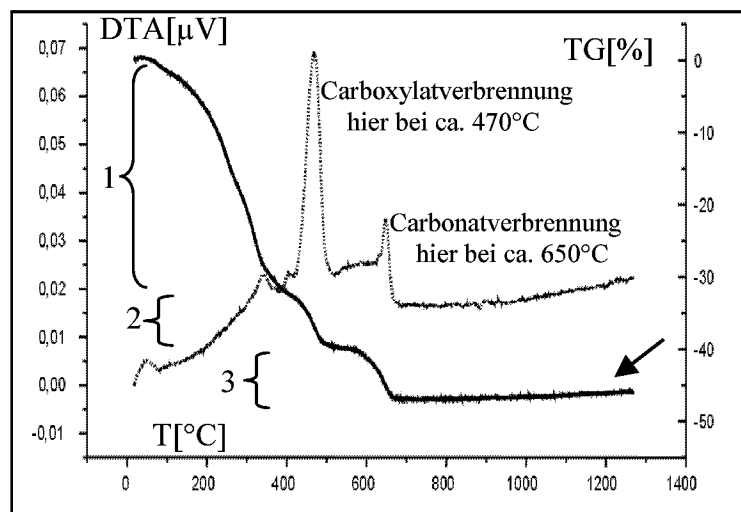


Abb. 2.4: DTA/TG-Diagramm der BST-Precursurlösung. Aus den Messkurven lässt sich ablesen, bei welcher Temperatur (linker Graph) die Phasenumwandlungen im Pulver stattfinden. Mit Hilfe des Gewichtsverlustes (rechter Graph) kann die Masse der verbrannten organischen Gruppen ermittelt werden (Ausgangsmasse 19.95mg: 1-ca. 30% aus der Lösungsmittelpyrolyse, 2-ca. 9% aus der Carboxylatzersetzung, 3-ca. 5% aus der Carbonatverbrennung).

Dieses Ergebnis korreliert mit Messungen der Schichtdicken, die von z.B. 1µm bei 250°C auf 250nm bei 750°C Pyrolysetemperatur sinken. Das Pulver aus der DTA/TG Untersuchung zeigt im XRD die erwarteten BST Reflexe. Der Gewichtsverlust sowie die Umsetzungstemperaturen des Ausgangspulvers bestätigen die Umsetzung der Precursoren ins Titanat. Die DTA/TG Analyse der LCM Precursoren ergab qualitativ die gleichen Ergebnisse. Die Mangan-Komponente zerfällt schon ab 270°C in ein Oxid, während sich das Calciumpropionat erst oberhalb von ca. 350°C in das Carbonat zersetzt.

¹²Der Gewichtsverlust (Thermo-Gravimetrie) sowie die Reaktionswärme (Differentielle Thermo Analyse) werden über der Zeit und der Temperatur festgehalten. Die Messdaten werden jeweils, in-situ mit einer Referenzsubstanz, Al_2O_3 , bekannter Masse und inert gegen Reaktionen bei der Erwärmung verglichen.

Die Lage der exothermen Signale auf der Temperaturachse ist allerdings stark von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig. Ein DTA Experiment z.B., bei dem das Aufheizen bei 400°C unterbrochen und die Temperatur für 30min gehalten wurde, zeigte ebenfalls den exothermen Peak der Carboxylat Verbrennung mit einigen Minuten Verzögerung.

Die BST Dünnschichten wiederum, welche im Diffusionsofen gesintert werden, kristallisieren schon ab 500°C. Bei den LCM Dünnschichten beginnt die Kristallisation ab 650°C. Die Ursache für die tieferen Kristallisationstemperaturen der Dünnschichten sind die höheren Aufheizgeschwindigkeiten und die große Oberfläche der Schichten. Die Erwärmung während der DTA Analyse ist in jedem Fall sehr langsam. Die Reaktionen und die Kristallisation verlaufen daher anders als im Diffusionsofen oder beim Lasersintern viel langsamer.

Die Lasersinterung erhitzt die Dünnschicht höher insbesondere aber um 12 Größenordnungen schneller (1000s vs. 10^{-9} s für 1000K) als die DTA/TG. Daher sollten die DTA/TG Ergebnisse nur für das qualitative Verständnis der Dünnschichtsinterung herangezogen werden [HAS]. Damit ist es auch verständlich, wenn die aus DTA Untersuchungen gewonnene Arrhenius-Aktivierungsenergie (Kap. 5.3) an die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen der Lasersinterung angepasst wird.

Einfluss verschiedener Pyrolysetemperaturen auf die Infrarotspektren

Zur Charakterisierung der amorphen Dünnschichten bei den verschiedenen Pyrolysetemperaturen eignet sich die FTIR-Spektroskopie ausgezeichnet¹³. Die Carboxylat- und Carbonat-Reste in den Dünnschichten können mit dieser Methode leicht nachgewiesen werden. Die Messungen mit den beschichteten Wafern, die unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ausgesetzt wurden, werden in einer Reflexionsanordnung gemacht, wobei das IR-Licht die Dünnschicht wegen der Reflexion am Substrat zweimal durchläuft und die resultierende Intensität mit einer Referenzmessung am unbeschichteten Platin- bzw. Si-Wafer korrigiert wird.

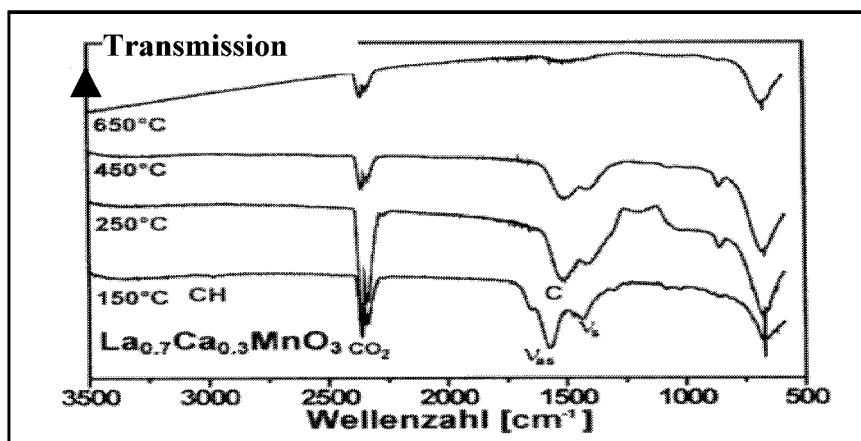


Abb. 2.5: FTIR Messungen an einer LCM Dünnschicht nach einer Pyrolyse bei 150°C..650°C.

Das elektromagnetische Spektrum zwischen den Wellenzahlen 500 und 4000cm⁻¹ wird bei Frequenzen absorbiert, die für die jeweilige funktionelle Gruppe charakteristisch sind: ~3400cm⁻¹ O-H Bindungen, ~3000cm⁻¹ C-H Bindungen, um 1500cm⁻¹ COO Bindungen, 650cm⁻¹ Ti-O (Metall-Sauerstoffoktaeder) Bindungen. Damit lassen die IR-Spektren ebenfalls deutlich zwischen den verschiedenen Phasen, die während der Pyrolyse auftreten unterscheiden. Mit steigender Pyrolysetemperatur verschwinden die organischen Reste in der Dünnschicht (O-H Bindungen, COO Bindungen), das Dünnschichtvolumen nimmt hier stark

¹³ Mit der Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie kann im mittleren Infrarot-Spektrum die charakteristische Absorption durch Valenz- und Deformationsschwingungen gemessen werden. Für Moleküle, die kein Symmetriezentrum besitzen, gilt das Alternativverbot [GUN].

ab, die Metalloxidbindungen resp. das Sauerstoffoktaeder wird gebildet und die verbleibenden organischen Reste in der Schicht liegen als Carbonatverbindungen vor (250-450°C).

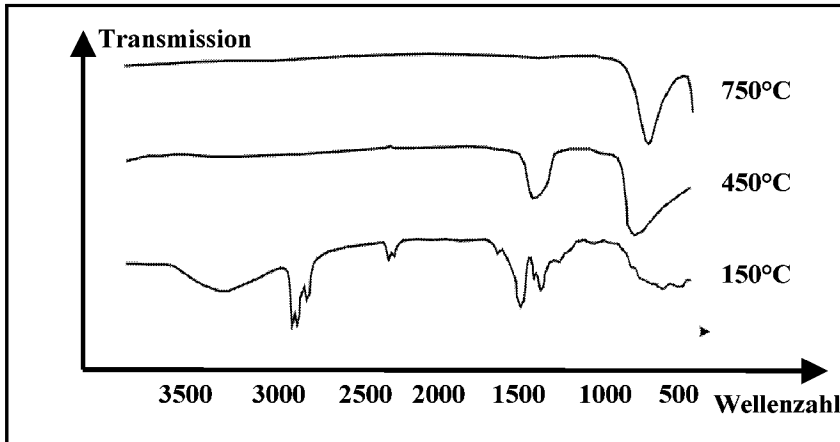


Abb. 2.6: FTIR Messungen einer BST Dünnschicht nach 150°C..750°C Pyrolyse. 150°C: Carboxylatbanden bei 1500 cm^{-1} , 450°C: Carbonatbande oberhalb 1400 cm^{-1} Ti-O Bindungen bei 700 cm^{-1} und 750°C: Titanat Absorption bei 650 cm^{-1} .

Die Umsetzung der Carboxylate erfolgt bei den BST (Abb. 2.6) und LCM (Abb. 2.5) Dünnschichten auf Platin resp. Si oberhalb von 350°C. Das hierbei entstehende amorphe Carbonat zersetzt sich beim BST oberhalb von 450°C beim LCM hingegen erst oberhalb von 600°C [HAS]. Typisch für die Kristallisation des LCM ist die höhere Umsetzungstemperatur des Calciumcarbonats oberhalb von 650°C. Hier werden also für die Sinterung ca. 150°C mehr benötigt als beim BST. Simultan zur Zersetzung der Organik in den Filmen bilden sich schon ab 250°C Titan- und Manganoxid Bindungen aus. Diese dienen vermutlich als Keime für die späteren Perowskitkristalle [SUS].

Die amorphe Ausgangsphase

Zur weiteren Analyse der anorganischen, amorphen Schichten wurden Transmissions-Elektronenmikroskopie-Untersuchungen (TEM, Abb. 2.7, links) an eingetrocknetem Pulver gemacht, das bis auf 400°C nach der Trocknung aufgeheizt wurde.

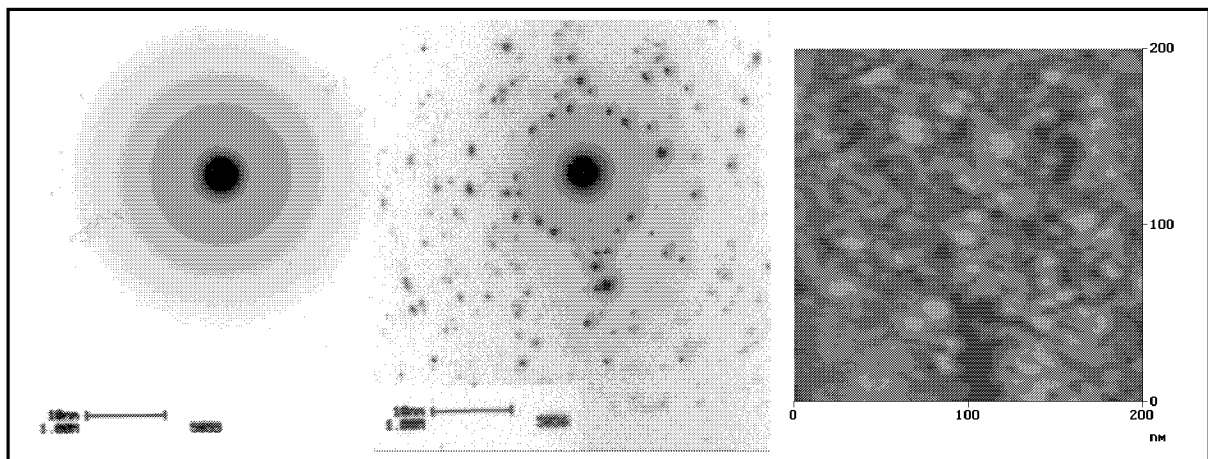


Abb. 2.7: links: TEM-Beugungsmuster von einer amorphen oder nanokristallinen (links) und polykristallinen Pulver-Probe (Mitte) aus der BST-Precursorlösung, die bei 450°C bzw. 750°C pyrolysiert wurde. rechts: AFM Aufnahme einer amorphen BST Dünnschicht (450°C Pyrolyse).

Die Elektronen-Beugungsbilder legen, ähnlich wie die AFM Untersuchung (Abb. 2.7, rechts) der entsprechenden Dünnschichten, die Vermutung nahe, dass das röntgen-amorphe Material aus Nanokristalliten mit breiten amorphen Zwischenräumen besteht [SEI]. Der Eindruck von weiteren TEM Untersuchungen bestätigt sich. Kleine kugelförmige Agglomerate von ca.

15nm Durchmesser sind in einer amorphen (lockeren) Matrix gebunden. Diese "Kügelchen" enthalten vermutlich Nanokristallite.

2.4.2 Substrateinfluss

Die kristallographischen Eigenschaften des verwendeten Substratmaterials wirken sich stark auf die Phasenbildung und das resultierende elektrische Verhalten aus. Bei der Verwendung von Substraten ohne Gitterbeziehung (Gitteranpassung) zur kristallisierenden Schicht erhält man bei der nasschemischen Abscheidung mit anschließender Temperung polykristalline Filme ohne Vorzugsorientierung. Da diese „nicht-angepassten“ Substrate, z.B. polykristallines Platin oder Silizium anwendungsnäher sind, in Bezug auf eine mögliche Verwendung in der Halbleiterindustrie, als z.B. Magnesiumoxid oder Lanthanaluminat, wurden sie für diese Experimente ausgewählt (Substrat-Schicht-System s. Abb. 2.1).

2.4.3 REM und XRD Referenzmessungen

Die Rasterelektronenmikroskopie liefert bei amorphen Proben wenig kontrastreiche Bilder. Bei Proben, die im Diffusionsofen bei 650°C kristallisiert wurden, sind deutlich die Korngrenzen und lokal die Homogenität der Schicht zu erkennen (Abb. 2.8, links). Die LCM Dünnschichten sind nach der nasschemischen Abscheidung generell sehr wellig (Abb. 2.8, rechts). Diese Welligkeit kann nur durch eine hohe Verdünnung der Precursorlösungen verhindert werden. Deutlich ist der unterschiedliche Aufbau und die unterschiedliche Morphologie der beiden Schichtsysteme zu erkennen. Bei der LCM Schicht kann auch innerhalb der Dünnschicht eine Anisotropie erkannt werden, welche für die spätere Auswertung der Laserexperimente von Bedeutung ist. Der kristalline, poröse Bereich ist durch den schwarzen Pfeil, der amorphe durch den weißen Pfeil markiert.

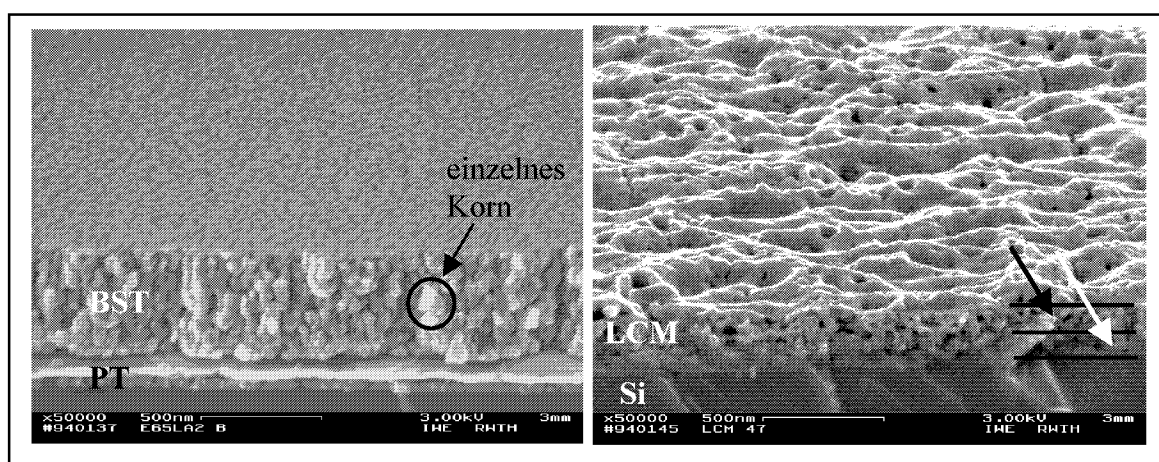


Abb. 2.8: REM-Bruchkanten-Aufnahmen. Links: 250nm BST Schicht, bei 650°C im Diffusionsofen kristallisiert. Der Winkel zwischen der Oberfläche und dem Elektronenstrahl beträgt 60°. Dies ist bei der Verwendung des Maßstabes, durch Multiplikation mit $\cos 60^\circ$ zu berücksichtigen. Die Schicht ist leicht porös und nanokristallin mit statistischer Orientierungsverteilung der Körner. Rechts: eine Laser-kristallisierte 200nm LCM Dünnschicht.

Für die Röntgenbeugungsexperimente dienen die nach der „herkömmlichen“ Methode kristallisierten Dünnschichten als Referenz bei der Beurteilung der Kristallinität der Laser behandelten Dünnschichten. Zusätzlich wird der unbeschichtete Wafer mit der amorphen, bzw. polykristallinen Dünnschicht verglichen, um Substratreflexe identifizieren zu können (Abb. 2.9). Die bei 450°C und geringeren Temperaturen pyrolysierten keramischen Dünnschichten waren alle röntgen-amorph, wie es die untere Messkurve in Abb. 2.9 andeutet. Die kristallisierten Schichten (15 min bei 750°C im Diffusionsofen geheizt) zeigen charakteristische Glanzwinkel: Der 2Θ -Winkel von $22,3^\circ$ ((100) Reflex beim BST) entspricht

(wg. der Bragg-Bedingung) einem Netzebenenabstand von $\sim 3.9\text{\AA}$. Beim LCM ist der Gitterparameter $\sim 7.7\text{\AA}$. Dies entspricht einem 2Θ -Winkel von 33° beim (220) Reflex¹⁴. Die amorphen Schichten zeigen keine Bragg-Reflexe in dem dargestellten Winkelbereich. Bei kleinen 2Θ -Winkeln ist hingegen ein typischer, breiter Nahordnungshügel erkennbar.

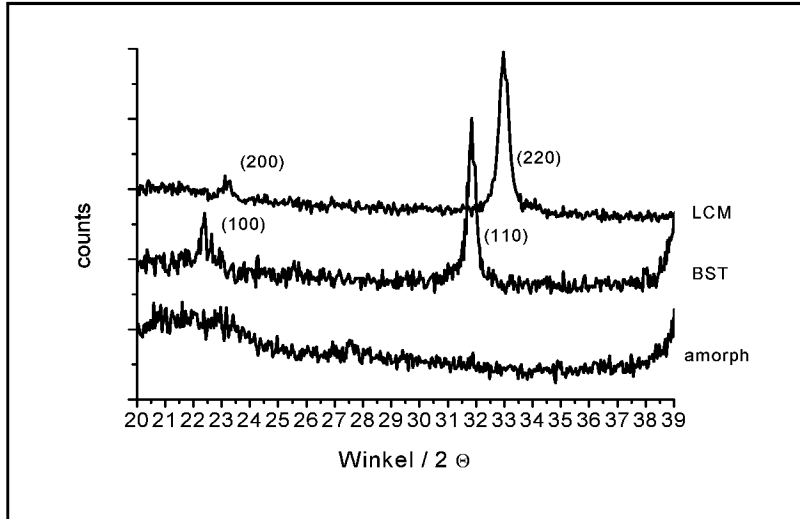


Abb. 2.9: Röntgenbeugung an einer polykristallinen BST (15min bei 750°C getempert) und LCM Dünnschicht (15min bei 850°C getempert) und einer amorphen Schicht (15min 450°C).

2.4.4 Optische Eigenschaften

Damit für die Reflexions- und Transmissionsmessungen dieselben Proben verwendet werden können, mussten die Schichten auf einem transparenten Substrat abgeschieden werden. Hierfür wurde (Herasil) Quarzglas verwendet. Dieses ließ sich bei der Beschichtung nach dem CSD Verfahren einwandfrei durch die Precursorlösungen benetzen. Die Größe des Substrates musste wegen der Strahlführung in der Reflexionseinheit $3 \times 2 \text{ cm}^2$ betragen. Die Dicke der Schichten, resp. die Anzahl der Coatings wurde so gewählt, dass auch im UV noch etwas Transmission zu erwarten ist, damit aus der Extinktion die Eindringtiefe bestimmt werden kann (30..90nm). Für die Berechnung der Reflexion und Absorption der Laserstrahlung wird davon ausgegangen, dass die Summe aus Absorption, Reflexion und Transmission eins ergibt. Es gilt:

$$A = 1 - R - T \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die optische Eindringtiefe, δ_{opt} ($1/\alpha$, α -Absorptionskoeffizient) wird definitionsgemäß aus der gemessenen Extinktion bestimmt, also dem Intensitätsabfall auf $1/e$. Hierfür wird das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz (s. Gl. 2.6) benutzt:

Mit dem komplexen Brechungsindex $n = n_R + i\beta$ eingesetzt in den elektrischen Feldvektor des Messstrahls $\underline{E} = \underline{E}_0 \exp(ink_{\text{vak}}z)$ folgt:

$$\underline{E} = \underline{E}_0 \exp(in_R k_{\text{vak}} z) \exp(-\beta k_{\text{vak}} z) \quad \text{Gl. 2.5}$$

Hier ist $\alpha = \beta k_{\text{vak}} = \beta \cdot 2\pi\lambda_{\text{vak}}$. Da $I \sim E^2$ folgt für den evaneszenten Faktor aus Gl. 2.5:

$$I = I_0' \cdot \exp(-2\alpha z) \quad \text{Gl. 2.6}$$

(I_0 sei die Intensität des Strahls, der die Probe trifft; ein Teil dieses Strahls wird reflektiert, also ist $I_0' = I_0 - R$). Daraus folgt für die Berechnung der optischen Eindringtiefe:

$$\delta_{\text{opt}} = -\text{Schichtdicke} / \ln(I / I_0') \quad \text{Gl. 2.7}$$

I/I_0' ist die Messgröße des Spektrometers und die Schichtdicke kann z.B. durch ein Profilometer bestimmt werden. Die Absorption, Reflexion und optische Eindringtiefe von

¹⁴ $2d \sin \Theta = \lambda \Rightarrow \sin \Theta = \lambda / 2d = \lambda / 2a_0(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})^{(220)} = \sqrt{2}\lambda / a_0$

BST und LCM bei den benutzten Laserwellenlängen, sind den Abbildungen und Tab. 2.1 zu entnehmen.

Die Messkurven waren gut reproduzierbar (s.a. Abb. 2.10). Oberhalb einer bestimmten Wellenlänge setzt bei den Dünnschichten die Absorption ein. Dies ist bei BST ~350nm und bei LCM ~650nm. Die amorphen Dünnschichten haben offenbar ein größeres Bandgap als die kristallinen. Die gemessene Verschiebung beträgt ca. 0.4eV (s. Abb. 2.12).

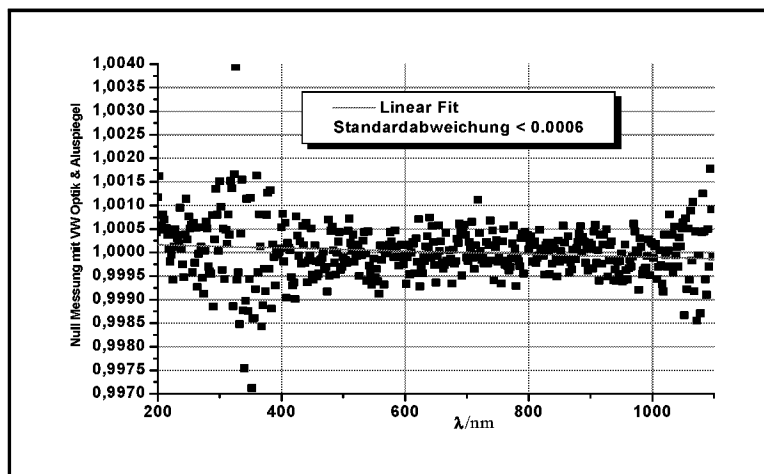


Abb. 2.10: Der Messfehler bei der Reflexionsmessung mit der VW-Optik ist geringer als 0.1%. Dies wird durch diese Nullmessung an einem Aluminiumspiegel bestätigt. Das Rauschen bei 325nm rührt von der geringen Lichtabgabe der Deuterium bzw. Halogenlampe bei dieser Wellenlänge.

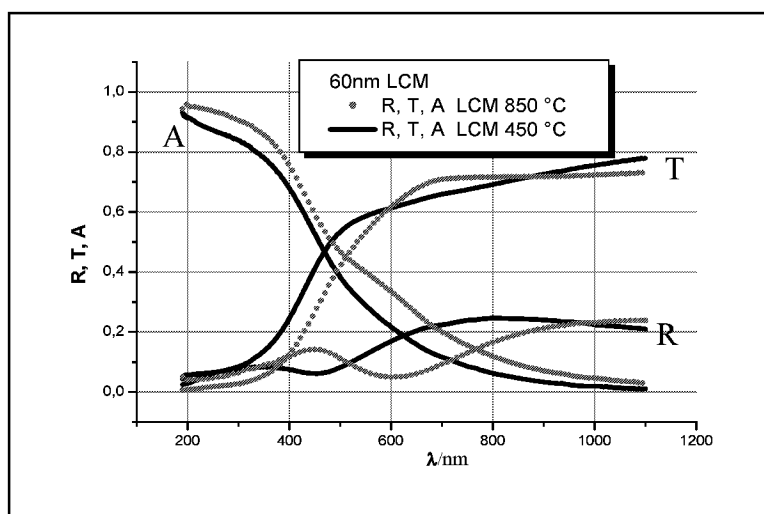


Abb. 2.11: Transmission (T), Reflexion (R) und Absorption (A) für LCM Dünnschichten. Die amorphen und kristallinen Schichten zeigen im UV kaum eine Änderung in ihrer Reflexion, während die Absorption noch ansteigt. Die Absorption beginnt bereits im nahen IR und beträgt bei dieser Schichtdicke bei $\lambda=500\text{nm}$ bereits 36%.

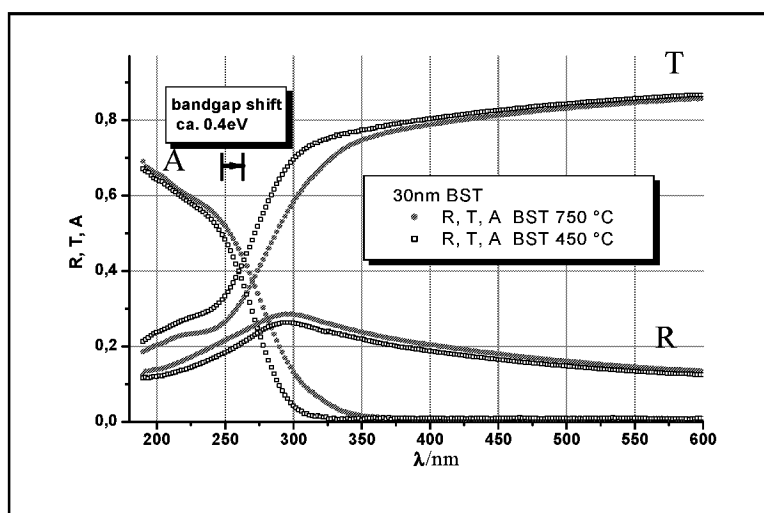


Abb. 2.12: Messkurven der Transmission (T) und Reflexion (R) bei 30nm BST Schichten auf Glas. Die Absorption (A) ist nach Gl. 2.4 berechnet. Weil die Schicht sehr dünn ist, fällt die Transmission im UV nicht auf Null.

Dieser Effekt kann mit dem Verhalten von Silizium verglichen werden, bei dem die Bandlücke des amorphen, hydrogenisierten Materials (a-Si:H) mit 1.6eV deutlich größer als die des kristallinen Materials mit 1.1eV ist [INS]. Die Ursache ist die Absättigung der "dangling bonds" des amorphen Materials durch Wasserstoff, was letztendlich das Bandgap gegenüber dem kristallinen Material um 0.5eV vergrößert. Untersuchungen zur Bandstruktur amorpher keramischer Dünnschichten wurden bislang nicht publiziert.

Die Strukturen in der gemessenen Reflektionskurve des LCM (bei 450nm, im Bereich von 3-4eV) werden im Rahmen der mikroskopischen Betrachtung der Absorption im BST und LCM in Kap. 4.1.1 qualitativ erläutert. Dort ist auch weiterführende Literatur angegeben.

Der Messstrahl des Spektrometers hat eine deutlich geringere Intensität als der Laserstrahl. Außerdem bleibt die Probe während der Sinterung nicht bei Raumtemperatur. Daher stellt sich die Frage nach der Intensitäts- und Temperaturabhängigkeit der Absorption. Die Intensitätsabhängigkeit wird in Kap. 4.1.1 qualitativ diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit wird häufig durch einen linearen Ansatz berücksichtigt. Für kristallines Strontiumtitanat wurde eine Vergrößerung des Bandgaps um $6 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ gemessen [BIE]. Dies ergibt für eine Temperaturerhöhung von 1000K 0.6eV. Die bei Halbleitern (Si, Ge) bis zum Schmelzpunkt gemessene Erhöhung des Reflexionskoeffizienten und Verringerung der Transmission [SOL] wird mit Elektron-Phonon Streuung während der Intrabandanregung erklärt [VEI]. Die Absorption (nach Gl. 2.4) ändert sich daher nur geringfügig bei Silizium. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Reflexion und optischen Eindringtiefe von BST oder LCM Dünnschichten im UV führte die Literaturrecherche zu keinem Ergebnis. Für die Simulationen wurden daher die Messwerte (Tab. 2.1) benutzt.

BST	amorph		kristallin		LCM	amorph		kristallin	
	A	δ_{opt}	A	δ_{opt}		A	δ_{opt}	A	δ_{opt}
355nm	~ 0	$>10\mu\text{m}$	1%	$>1\mu\text{m}$	355nm	86%	30nm	90%	45nm
248nm	79%	25nm	77%	22nm	248nm	94%	19nm	95%	31nm
193nm	87%	19nm	86%	18nm	193nm	95%	17nm	96%	25nm

Tab. 2.1: Die gemessenen und für die Simulationen benutzten optischen Eigenschaften der Dünnschichten.

Für sehr dünne keramische Schichten bzw. falls die optische Eindringtiefe die Schichtdicke übersteigt, müssen die optischen Eigenschaften des Substrates (Platin bzw. Silizium) berücksichtigt werden. Diese sind der Literatur entnommen [PLK]. In der Literatur werden meistens n und k des Materials angegeben. Aus diesen dimensionslosen Zahlen kann bei senkrechter Inzidenz die Reflexion und die optische Eindringtiefe berechnet werden. Aus

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \text{ und } d_{\text{opt}} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad \text{Gl. 2.8}$$

folgt für Platin und Silizium im Rahmen des Messfehlers bei 248nm und 193nm ca. 60% Reflexion und 9nm optische Eindringtiefe.

2.4.5 Thermophysikalische und elastische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Materialparameter, welche für die Modellierung (Kap. 5) benötigt werden, aufgelistet (Tab. 2.2, 2.3).

Eines der schwierigsten Probleme bei der Modellierung ist es, die Werkstoffeigenschaften des Materials, die zudem veränderliche Größen sind, richtig vorzugeben. Die Literaturwerte für die Materialparameter, die für die Modellierung benutzt werden beziehen sich auf polykristalline Substanzen. Die Ausgangssubstanz in dieser Arbeit ist jedoch amorph bzw. nanokristallin. Bei Dünnschichten können zusätzlich Oberflächeneffekte die Bulkigenschaften beeinflussen (z.B. Ferro→Paraelektrizität) [SUS]. Da die "wahren" Materialeigenschaften schwierig zugänglich sind, wird bei Simulationsmodellen i.a. über die bekannten Literaturwerte gemittelt (Tab. 2.2) [LAN,TOU, TAG].

Eine systematische experimentelle Untersuchung der amorphen und teilkristallinen BST und LCM Dünnschichten im Hinblick auf die thermophysikalischen Eigenschaften konnte im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt werden.

In bezug auf die Wärmeleitfähigkeit zum Beispiel kann ähnlich wie bei der qualitativen Beurteilung des Absorptionsprozesses (Kap. 4.1.1) durch die Einordnung des Materials in Werkstoffklassen zunächst eine Größenordnung festgelegt werden, die durch Literaturwerte an Bulk-Proben bestätigt werden. Z.B. liegt die Wärmeleitfähigkeit eines Isolators (Bariumtitanat 6W/m.K) i.a. deutlich unter der von Metallen (Platin 70W/m.K)¹⁵. Ein Polymer wiederum oder eine Flüssigkeit (Kapton 0.16W/m.K), wie auch amorphe Substanzen (a-SiO₂ 0.14W/m.K) haben eine schlechtere Wärmeleitung als Isolatoren, so dass die amorphen Keramikdünnschichten eher bei 1W/m.K liegen sollten. Bei Isolatoren wird die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung, die die Wärmeleitfähigkeit durch Streuung an Defekten bestimmt, besonders stark durch die Temperatur beeinflusst, was eine Verringerung der Leitfähigkeit mit der Temperatur bedingt. Gerade die Defektkonzentration und die Temperatur ändern sich drastisch bei der Lasersinterung. Dem entgegen stehen die wachsenden Körner in den Schichten, welche entscheidend für die freien Weglängen sind und typischerweise die Wärmeleitfähigkeit bei amorphen Gläsern z.B. erhöhen.

Die Massendichte ist insofern bekannt, als die Werte für BST und LCM für das kristalline Material angenommen werden und die Werte für die amorphen Schichten aus der Dickenabnahme der Schichten beim Sintern, welche bei 10% liegt zurück-gerechnet werden. Die Wärmekapazität erhöht sich bei BST mit der Temperatur [TOU] während die Wärmeleitfähigkeit abnimmt [STR].

Die Materialparameter der Substrate sind in Tab. 2.3 aufgelistet.

	Massen-Dichte ρ [kg/m ³]	Wärme-Kapazität c_p [J/kg.K]	Wärme-Leitfähigkeit λ [W/m.K]	Temperatur-Leitfähigkeit a [m ² /s]	E-Modul E [N/m ²]	thermischer Ausdehnungs-Koeffizient α [1/°C]
BST	4800..5800	400..700	1.1	$\sim 0.5 \cdot 10^{-6}$	$170 \cdot 10^6$	$11.0 \cdot 10^{-6}$
LCM	5000	400	2.4	$\sim 1.2 \cdot 10^{-6}$	nicht bekannt	nicht bekannt

¹⁵ Ausnahmen sind Diamant (2000W/m.K) oder Si₃N₄ (~150W/m.K), das für Wärmesenken von Prozessoren speziell entwickelt wird.

Quer-Kontraktions-Zahl	Schmelz-enthalpie $H_M[\text{J/kg}]$	Schmelzpunkt $T[^\circ\text{C}]$
0.3	708800	1400..1600
nicht bekannt	708800	1400

Tab. 2.2: Die physikalischen Eigenschaften für die Simulation. Die Literaturwerte schwanken je nach Messapparatur, und Materialpräparation.

	Platin	TiO_2	SiO_2	Silizium
Wärmeleitfähigkeit $[\text{W/m.K}]$	71	1.1	12.5	138
Dichte $[\text{kg/cm}^3]$	21500	4000	2650	2330
Wärmekapazität $[\text{J/kg.K}]$	134	703	774	678
E-Modul $[\text{N/m}^2]$	$170 \cdot 10^6$	$205 \cdot 10^6$	$73 \cdot 10^6$	$113 \cdot 10^6$
therm. Ausdehnung $[1/^\circ\text{C}]$	$9 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$7.6 \cdot 10^{-6}$
Querkontraktion	0.39	0.2	0.17	0.42

Tab. 2.3: Materialparameter der Substratmaterialien

Zusammenfassung

Eine Pyrolyse der CSD-Schichten bei Temperaturen von 250-450°C liefert amorphe bis nanokristalline Schichten, die im folgenden mittels Lasersinterung kristallisiert werden sollen. Wenn die extrem hohen Heiz- und Abkühlraten und die damit verbundenen thermischen Spannungen betrachtet werden, könnten bei geringerer Pyrolysetemperatur als 350°C durch die Nachsinterung der Organik Risse auftreten. Tatsächlich treten bei der Lasersinterung noch andere Effekte auf, die diese Pyrolysetemperatur $\geq 350^\circ\text{C}$ notwendig machen.

Im wesentlichen werden Experimente an BST und LCM Dünnschichten durchgeführt, die bei 400°C und 450°C pyrolysiert wurden. Diese Temperatur ist mit amorpher und nanokristalliner Matrix in der Dünnschicht verbunden, wobei die amorphe Phase auch noch organische Reste der Precursorlösung enthält. Aufgrund der Zersetzungs- und Verbrennungsreaktionen und Nachversinterung ist eine Verdichtung der Dünnschichten zu erwarten. Zusätzlich wurden einige Experimente an BST Dünnschichten mit 250°C und 750°C Pyrolysetemperatur durchgeführt.

Die optischen Eigenschaften der BST und LCM Dünnschichten konnten experimentell ermittelt werden. Die anderen Materialeigenschaften werden der Literatur entnommen.

3 Lasertechnik für die Lasersinterung

Für die Auswahl des Lasersystems für die Lasersinterungsexperimente sind die Wellenlänge (Kap. 2.4.4) und die Pulsenergiedichte (Kap. 3.3) von entscheidender Bedeutung. Diese bestimmen das Temperaturprofil in dem Schichtsystem, welches sich als Folge der Thermalisierung der optischen Energie im Wafer zeit- und ortsabhängig ausbildet (Kap. 4.1.3). Eine Abschätzung mit Hilfe der analytischen Berechnung der Temperatur wird zeigen (Abb. 4.5), dass mit 50mJ/cm^2 in einer halbumendlichen Keramikprobe Temperaturen erreicht werden, die für eine Kristallisation ausreichen sollten. Darüber hinaus zeigen die Experimente und weitere Berechnungen (Kap. 8) einen großen Einfluss der Pulszahl bzw. der Einwirkdauer der Laserstrahlung, während die Pulsfrequenz (Kap. 3.4) nur wenig Einfluss auf den Prozess hat.

Vor der Beschreibung der verwendeten Lasersysteme, wird ein Überblick über die derzeit kommerziell verfügbaren Hochleistungs-UV-Laser und deren Anwendungen im Bereich des Annealing und Kristallisieren gegeben. Die Laserphysik und Lasertechnik sind u.a. in der angegebenen Literatur eingehend studiert worden. Daher werden hier nur die wichtigsten Erkenntnisse für die Lasersinterung herausgearbeitet. Zum Schluss wird der experimentelle Aufbau erklärt.

3.1 Stand der Technik

3.1.1 Hochleistungs-UV-Laser

Der Laser bietet i.a. eine räumlich und zeitlich sehr exakte Strahlungsquelle (Strahldivergenz, Pulsdauer), die bei Absorption und kurzer Wechselwirkungsdauer mit dem Festkörper zu einer gezielten oberflächlichen Erwärmung des Materials führen kann. Um die für eine erfolgreiche Lasersinterung erforderliche Pulsdauer und Energiedichte, bzw. Leistungsdichte (bei Berücksichtigung der zu bearbeitenden Fläche) bereitzustellen, bedarf es eines Lasers mit großer Leistung. Darüber hinaus ist es aufgrund des Absorptionsverhaltens für Halbleiter von Vorteil und für dielektrische Materialien notwendig mit UV Lasern zu arbeiten, um die Laserenergiedichte genau an der erforderlichen Stelle zu deponieren. Die Pulslänge und Pulszahl (bzw. Einwirkdauer der Strahlung) und die Laserpulsenergiedichte gehören zu den Parametern, die an den jeweiligen Prozess angepasst werden müssen, insbesondere an die Materialeigenschaften.

Die meisten Hochleistungslaser arbeiten im IR und im sichtbaren Spektralbereich. Hierzu gehören insbesondere für die Materialbearbeitung der CO₂ Laser, dessen Wellenlänge für eine Absorption in der dielektrischen Dünnschicht zu lang ist ($10,6\mu\text{m}$); der Nd:YAG bzw. Nd:Glas Laser lässt ebenfalls keine direkte Erwärmung der Keramik zu ($1,06\mu\text{m}$). Das selbe gilt für die Diodenlaser ($1\mu\text{m}$ - 400nm) und leistungsstarke Ionenlaser. Je kleiner die Wellenlänge der Laserstrahlung ist, umso größer wird die Pumpleistung ($\sim v^4$). Alle leistungsstarken Laser im UV sind daher gepulste Systeme. Neben den stärksten UV-Lasern, den Excimer-Lasern ($>10\text{J}$ Pulsenergie@ $157..351\text{nm}$) gibt es noch frequenzverdreifachte und vierfache Nd:(YAG, YVO₄) Laser ($>1\text{J}$ @ 355nm , $>100\text{mJ}$ @ 266nm Pulsenergie).

Die Excimerlaser sind allein durch die hohen Baukosten (bzw. Anschaffungskosten) in ihrer Leistungsfähigkeit begrenzt und dementsprechend für spezielle Anwendungen designed. Auch hier zeigen sich in den letzten Jahren große Fortschritte hinsichtlich der Strahlqualität und der Pulswiederholraten, welche früher bei einigen Herz lagen, wenn die maximale Leistung abverlangt wird. Gängige Leistungsdaten sind einerseits 1J Pulsenergie bei 300Hz Wiederholrate und 29ns Pulsdauer (XeCl-Laser) mit der für Hochleistungs-Excimerlaser typischen Pulsenergieschwankung von 15% und großer Strahldivergenz $>0.3\text{mrad}$; andererseits 150mJ pro Puls bei 100Hz und 50ns Pulslänge und kleiner Strahldivergenz

$<0.1\text{mrad}$. Für die Laserfernerkundung (LIDAR) sind im Handel sogar Excimerlaser erhältlich, deren Linienbreite unter 3pm liegt, dies reduziert aber stark die maximale Ausgangsleistung [LAM].

UV-Laser mit kurzer Wellenlänge haben sehr gute Aussichten in der Lithographie und für die Anwendung bei der Chip-Herstellung. Speziell hierfür wurden KrF- und der ArF-Excimer Lasersysteme entwickelt. Deren Wellenlänge erlaubt immer kleinere ($f^{(16)}=0.13$) Strukturen und größere Integrationsdichten. Der F_2 -Excimer Laser soll diesen Trend mit einer Wellenlänge von 157nm ab 2004 fortsetzen. Für die Laserkristallisation von amorphem Silizium auf Glas wurden spezielle Systeme getestet und entwickelt. Einerseits ein röntgenvorionisierter XeCl-Excimer Laser mit 180ns Pulslänge und 600mJ/cm^2 Energiedichte auf 25cm^2 bei 1Hz [PRA] andererseits ein XeCl System mit spezieller Optik ($270\text{cm} \times 0.4\text{mm}$ Strahl) für ein rationelles scannen der Probe (Microlas-System von Lambda Physics [KAU]). Der Nd:(YAG, YVO_4) Laser hat im Vergleich zum Excimer je nach System entweder kürzere Pulsängen bei etwas geringeren Pulsenergien (Größenordnung 1J) oder viel größere Pulswiederholraten mit entsprechend geringerer Pulsspitzenleistung. Die Pulslänge ist bei allen konventionellen Systemen kurz ($<20\text{ns}$). Damit ist der i.a. kleinere und preiswertere Festkörperlaser variabler bzgl. der Pulsparameter, er erreicht aber nicht die Pulsenergien der Excimerlaser. Glas als Wirtsmaterial der Nd-Ionen führt zwar zu größeren Leistungen in der fundamentalen Linie, aber die Strahlqualität für eine effiziente Frequenzwandlung ist zu schlecht¹⁷. Der viel kleinere Strahldurchmesser als beim Excimerlaser kommt ebenfalls durch die Frequenzwandlung (bzw. die Kristalle) zustande, deren Konversionseffizienz an eine bestimmte Lage der Strahltaile im Kristall gebunden ist [POL]. Da mit den Festkörperlasern auch Pikosekunden-Laserpulse mit Pulsfrequenzen im 100MHz -Bereich generiert werden können, wäre auch eine quasi-kontinuierliche, gepulste Materialbearbeitung auf allerdings sehr kleiner Fläche möglich. Das neueste System dieser Art liefert 1W bei 266nm Wellenlänge, 160MHz Pulsfrequenz und 8ps Pulsdauer [LUM].

Laserprinzip und Strahlcharakteristik der in dieser Arbeit verwendeten Laser erfolgen in Kapitel 3.5,6.

3.1.2 Laserannealing von Halbleitern

Nachdem ursprünglich das Laserannealing "nur" zur Rekristallisation von Ionenimplantationsbedingten Strahlenschäden verwendet wurde, hat sich das Anwendungsgebiet in den letzten Jahrzehnten auf ein breites Gebiet der Oberflächenbehandlung ausgeweitet und umfasst u.a. das Legieren von Kontakten, die Bildung von Siliziden, die Einebnung von Oberflächenrauhigkeiten und das Kristallisieren von amorphen und polykristallinen Schichten [MET, MIY]. Für das Verfahren müssen nicht notwendig Laser verwendet werden, sondern praktisch jede Energiequelle, die eine rasche Aufheizung des Halbleiters erlaubt (e^- -Strahlen, Plasmaentladungslampen, fokussiertes Sonnenlicht) kann zu den gleichen Effekten führen. Aus rein physikalischer Sicht, wenn sie nur die Thermalisierung der Strahlung im Festkörper und die daraus resultierende Aufheizung, Wärmeleitung und Kristallisation berücksichtigt, sind diese Anwendungen fast identisch. Im folgenden sollen zwei der anscheinend wichtigsten Anwendungen der Laserkristallisation von Silizium erläutert werden.

Laserannealing nach der Ionenimplantation

Die Ionenimplantation dient dazu, den Halbleiter mit Elektronenakzeptoren (z.B. Si-B) bzw. Donoren (z.B. Si-P) zu dotieren. Diese Halbleiter der IV. und III./V. Hauptgruppe werden im Zuge der Ionenimplantation amorphisiert bzw. beschädigt. Die Donatoren bzw. Akzeptoren

¹⁶ f steht für "feature size" [μm], Fachbegriff für die minimale Strukturgröße in der VLSI Technik

¹⁷ Außerdem begrenzt die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Glas generell die Pulswiederholrate (beim Vanadat-Kristall ist es umgekehrt aber es mangelt an Pulsspitzenleistung)

sind außerdem zunächst elektrisch inaktiv. Das gepulste Laserannealing führt zu einkristallinen Oberflächen mit Dotierungskonzentrationen bis zu 10^{21}cm^{-3} , die die Festkörperlöslichkeit weit überschreitet, weil die hohen Heiz- und Abkühlraten (10^{11}K/s), im Gegensatz zum "gewöhnlichen" thermischen Annealing (10^3K/s) eine Diffusion der Dotierstoffe in das Material verhindern. Die hohen Diffusionskoeffizienten der Dotierstoffe verhindern beim konventionellen Heizprozess die Bildung eines beinahe rechteckigen Dotierprofils in der Halbleiterdünnschicht [POA]. Mit Hilfe dieser Technik werden CMOS Transistoren (Gatekontaktierung) mit nur 50nm physikalischer Gate Länge hergestellt. Die Transistoren dieser Strukturen benötigen größere Schaltströme und zeigen geringere "short channel" Effekte als konventionelle rapid thermal annealte (RTA) Bauteile [CHE].

Laserkristallisation von Polysilizium Dünnschichten auf Glas

Im Zuge der Kostenreduzierung für die Herstellung von TFT-LCD's verspricht die Niedrig-Temperatur-Polysilizium Technology einen technologischen Durchbruch. Das Design zukünftiger AMLCD's (Aktive Matrix Liquid Crystal Displays) mit p-Silizium sieht einfache integrierte Schaltkreise an den Rändern des Bildschirms vor (Treiber in CMOS-Technologie), die die Zahl der Interconnects um 95% reduzieren soll [PRA, KAU]. Das Laserannealing scheint die einzige Technologie zu sein, die das abgeschiedene amorphe Silizium in polykristallines Silizium umwandelt und gleichzeitig die Verwendung einfachen (billigen) Glases als Substrat erlaubt. Tatsächlich wird die Pulsenergiedichte grade so eingestellt, dass die Schmelztiefe von der Siliziumschicht an seine Schichtdicke angepasst wird und die Substrattemperatur auf Umgebungstemperatur bleibt. Mit dem XeCl Laser konnte Silizium mit hoher Mobilität ($140\text{cm}^2/\text{V.s}$) [PRA] hergestellt werden, wobei mit längeren Pulsdauern die Schichtqualität stieg (größere Körner) und das Substrat bei Raumtemperatur belassen werden konnte. Die Dicke der bestrahlten Silizium Schicht hat einen großen Einfluss auf die erforderlichen Kristallisationsparameter [BRO]. In vorigen Abschnitt ist ein System der Firma Lambda Physik vorgestellt worden, welches speziell auf diese Anwendung zugeschnitten wurde.

3.1.3 Laserkristallisation elektrokeramischer Dünnschichten

Die Literaturrecherche ergab bis zum Ende dieses Jahres insgesamt ca. 10 Veröffentlichungen zur Laserkristallisation von Titanat-Dünnschichten [DON, EST, TOM, ZHA, TAG, OTA, SRI, SEO]. Neben supraleitenden Materialien (YBCO) wurden auch ITO (Zinn-dotiertes Indiumoxid) Dünnschichten kristallisiert [HOS]. Von den Perowskiten wurden $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_3$ (SBT), $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ (PZT), SrTiO (STO), BaTiO (BTO) mit dem Excimerlaser kristallisiert. Die sehr geringe Anzahl von Veröffentlichungen zu diesem Thema zeigt, dass hier technologisch ein Nachholbedarf gegenüber der Halbleiterwelt besteht und die Übertragung des Laserannealing von Silizium auf die ternären oder quaternären Systeme der Perowskite nicht ohne weiteres gelingt. Häufig, insbesondere bei den ferroelektrischen Materialien, fehlt die elektrische Charakterisierung der Proben. Speziell zur Lasersinterung von Barium-Strontiumtitanat, oder Lanthan-Calciummanganat konnte keine Arbeit gefunden werden.

Es wird z.B. ein Kombinationsprozess von gepulster Laserabscheidung (PLD) mit in-situ Laserannealing demonstriert, womit epiktaktische BaTiO_3 -Schichten mit Dicken bis zu $2\mu\text{m}$ auf MgO -Substrat hergestellt wurden. Die Substrattemperatur konnte durch das in-situ Laserannealing auf 650°C gesenkt werden [ITO].

SrTiO_3 -Dünnschichten wurden bei 200°C auf Si-Substrat gesputtert und mit einem scannenden cw- Ar^+ -Laserstrahl bei einer Substrattemperatur von 200°C nachbehandelt. Durch das Laserannealing wurde die Kristallinität der 160nm dicken SrTiO_3 -Filme verbessert und gleichzeitig das Wachstum der SiO_2 -Schicht zwischen SrTiO_3 und Si aufgrund der instationären Erwärmung minimiert [OTA]. Aufgrund des cw-Laserstrahls und der Laserwellenlänge muss von einer großen Wärmeeindringtiefe in das Substrat ausgegangen werden. Das

Verfahren ist daher zur Kristallisation elektrokeramischer Schichten auf temperaturempfindlichen Substraten nicht geeignet. SrTiO_3 -Dünnschichten wurden aber auch erfolgreich auf YBCO durch PLD bei 460°C abgeschieden, laserkristallisiert und anschließend elektrisch charakterisiert. Die Dielektrizitätszahl wurde durch den Laserannealing Prozess deutlich angehoben, die dielektrischen Verluste allerdings auch [TAG]. Amorphe 600nm dicke PZT-Schichten wurden bei Raumtemperatur auf ein Glassubstrat aufgesputtert. Die nachträgliche Bestrahlung wurde mit einem gepulsten KrF-Excimer-Laser (248 nm) mit 50Hz bei einer Pulsdauer von 30ns durchgeführt. Bei einer Leistungsdichte von $2,3 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$ (d.h. 46 mJ/cm^2 pro Puls) für 2min wurden die Schichten bis in eine Tiefe von 120 nm zur Perowskit-Struktur kristallisiert [ZHU].

Um die Absorption von supraleitenden YBCO-Schichten für die Ar+-Laser Wellenlängen (488nm und 514,5nm) zu erhöhen, wurden organische Farbstoffe zugesetzt, die jedoch die supraleitenden Eigenschaften der Schichten verschlechterten [MAN].

3.2 Laser-Grundlagen

Die Grundlage der Physik des Lasers ist die erzwungene (induzierte, stimulierte) Emission. Sie ist das genaue Gegenteil zur Absorption. Ob die Absorption oder die erzwungene Emission überwiegt, hängt von den Anzahldichten der Quantensysteme im angeregten Zustand (n_2) und im Grundzustand (n_1) ab. Die Besetzung der Zustände wird durch die Boltzmannstatistik beschrieben ($n_2 = n_1 \cdot \exp(-h\nu/k.T)$). Im Gleichgewicht gilt $n_2 < n_1$. Hier überwiegt die Absorption. Die Emission, die sich bei normaler Besetzung durch die Selbstabsorption stark dämpft, steigt bei Überbesetzung, d.h. $n_2 > n_1$ an, bis sie alle oder fast alle angeregten Teilchen in einem sehr intensiven Strahlungspuls mitgerissen hat. Entscheidend für die erzwungene Emission ist die Phase der auslösenden Strahlung, die mit der Emissionsstrahlung übereinstimmen muss. Dies ist der wesentliche Unterschied zwischen der Laserstrahlung und der thermischen, spontanen Emission. Die Überbesetzung wird durch "pumpen" des aktiven Lasermedium erzeugt. Das aktive Medium befindet sich in einem Resonator, der die erzwungene Emission verstärkt. Da die thermische Strahlung (s. Kap. 4.1.3.1) grundsätzlich allseitig Kugelwellen abstrahlt, erlaubt ihre endliche Ausdehnung immer nur eine Fokussierung (Zusammenfassung) ihres Lichtes auf ein Bild gemäß der Beziehung $B/G = b/g$. Man kann zwar g sehr groß und damit B sehr klein machen, fängt aber nur noch sehr wenig Leistung auf (Kap. 4.2.2). Ein Laser hingegen, mit seinem streng parallelen Lichtbündel (hoher Kohärenz) aus dem Resonator, lässt sich praktisch als unendlich ferne Lichtquelle auffassen. g ist dann ∞ und die Bildgröße würde geometrisch-optisch unendlich klein (wenn die Aberrationen vernachlässigt werden), so dass die Divergenz des Laserstrahls (mit dem Durchmesser d) hoher Kohärenz nur durch die Beugung an der Aperturblende um einen Winkel λ/d zustande kommt. Dies ist für die Materialbearbeitung sehr wichtig, da bei ihr der Quotient aus Laserleistung bzw. Pulsenergie und Strahlfläche, also die Leistungs- bzw. Energiedichte für den Bearbeitungseffekt entscheidend ist¹⁸[SIG].

¹⁸ beim Studium der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Festkörpern wird i.a. von einer linearen Beziehung zwischen Feldstärke und der Suszeptibilität ausgegangen. Dies ist im Falle intensiver Laserstrahlung und im Falle kurzer Wechselwirkungszeit nur begrenzt richtig (s.Kap.2.2). Darüber hinaus werden Phasenumwandlungen, die bei der Lasersinterung beabsichtigt sind in der klassischen Theorie optischer Eigenschaften nicht betrachtet.

3.3 Die "Laserintensität"

In diesem Abschnitt wird der Begriff der Laserpulsenergiedichte definiert.

In Kapitel 4.2.1 wird mit Gl. 4.14 die Bestrahlungsstärke definiert. Synonyme für die Bestrahlungsstärke sind die Strahlungsflussdichte und die Intensität¹⁹. Bei continuous wave (cw-) Lasern bestimmt die mittlere Intensität bzw. Leistungsdichte, $\bar{P}$ den Energieeintrag und auch die Erwärmung des bestrahlten Materials. Sie wird mit thermischen Detektoren (z.B. Pyrodektor) über viele Sekunden hinweg gemittelt gemessen.

Falls die Strahlung gepulst ist wird die Pulslänge, τ_p und die Pulsfrequenz, ν entscheidend für den Temperaturverlauf (resp. die Heizrate) im Material, weil sie die zeitliche Dichte des Energieeintrages und die Relaxation des eingepprägten Temperaturfeldes bestimmen²⁰. Deswegen wird in der Praxis und der Literatur mit der Energie (-dichte) des Einzelpulses, E_{Puls} und der Pulsspitzenleistung (-sdichte), P_{Spitze} gearbeitet (Gl. 3.1). Die Periodendauer ergibt sich aus der Summe von Pulslänge und Pulspause. Die Zusammenhänge lauten zusammengefasst (s. Abb. 3.1):

$$\bar{P} = \frac{1}{\text{Periodendauer}} \int_0^{\text{Periodendauer}} P(t) dt \approx \tau_p \frac{P_{Spitze}}{\text{Periodendauer}} = P_{Spitze} \tau_p \nu,$$

$$E_{Puls} = \bar{P} * \text{Periodendauer} = \frac{\bar{P}}{\nu} = P_{Spitze} \tau_p \quad \text{Gl. 3.1}$$

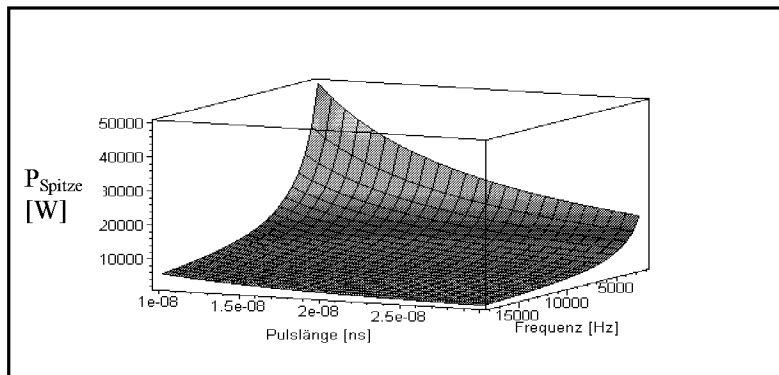


Abb. 3.1: Bei einer konstanten mittleren Leistung von 1W steigt die Pulsspitzenleistung sehr stark mit kleineren Pulsfrequenzen und kürzerer Pulslänge.

Wenn man eine für die Materialbearbeitung mit Excimerlasern typische Laserenergiedichte von $E_{Puls} = 100 \text{ mJ/cm}^2$ zugrundelegt und für ein Nd:YAG System mit deutlich größerer Pulsfrequenz aber kleinerem Strahldurchmesser umrechnen möchte, so erhält man als entsprechende Pulsspitzenleistungsdichte $P_{Spitze} = 4 \text{ MW/cm}^2$ bzw. $\bar{P} = 1 \text{ kW/cm}^2$ mittlere Leistung. Das Nd:YAG System ($\nu = 10 \text{ kHz}$, $\tau_p = 25 \text{ ns}$), muss dann bei einem kreisförmigen Pulsdurchmesser von $100 \mu\text{m}$ $\bar{P} = 78 \text{ mW}$ leisten. Wenn die Pulsdauer, wie es bei den hochleistungs- frequenzvervielfachten Nd:YAG Lasern meistens der Fall ist, z.B. nur 8 ns ($\nu = 100 \text{ Hz}$) beträgt, werden für denselben Energieeintrag 12.5 MW/cm^2 Pulsspitzenleistungsdichte aber "nur" 10 W/cm^2 mittlere Leistungsdichte benötigt.

Daher ist es bei den gepulsten Systemen sinnvoller von der Energiedichte zu sprechen, weil diese Größe den unmittelbaren Wärmeeintrag pro Puls quantifiziert und nicht die pro Sekunde. Falls die Pulspause (Periodendauer) sehr klein wird im Vergleich zur thermischen

¹⁹ Aufgrund der geringen Divergenz der Laserstrahlung werden die Größen Strahldichte und Strahlstärke, die die Winkelverteilung der Strahlung berücksichtigen, insbesondere bei der Materialbearbeitung nicht benützt. Bei Lampen hingegen erfolgt ja die Abstrahlung über den ganzen Raumwinkel 4π .

²⁰ dies gilt nur unter der Voraussetzung, dass die räumliche Pulsform immer gleich bleibt

Realisationszeit (typischerweise $<1\mu\text{s} \triangleq 1\text{MHz}$) sollte wieder die über viele Pulse integrierende, mittlere Leistungsdichte betrachtet werden.

3.4 Pulszahl vs. Pulsfrequenz

In diesem Abschnitt wird erläutert, warum bei den Lasersinterungsexperimenten an den in Kap. 2.2 beschriebenen Schichtsystemen die Pulszahl und nicht die Pulsfrequenz als Laserparameter eingeht.

Die Pulsfrequenzen der Excimerlaser sind mit 1 bis 100Hz zu klein, um eine kontinuierliche Temperaturerhöhung im Verlauf der Bestrahlung zu erzeugen. Die Ursache hierfür liegt im großen "Kältereservoir" des Silizium-Substrates. Wird zusätzlich noch eine Wärmesenke an der Probenauflagefläche berücksichtigt (bei den Experimenten in dieser Arbeit ein Aluminium Block), stellt sich bei gepulster Bestrahlung eine stationäre Hintergrundtemperatur ein, deren Betrag durch den Wärmeübergang der Probe zur Umgebung sowie durch die zugeführte mittlere Intensität gegeben ist. Eine Abschätzung für diese Temperaturerhöhung liefert einerseits die Wärmeeindringtiefe (α -Temperaturleitfähigkeit)

$$\delta_w(t) = \sqrt{2\alpha t} \quad \text{Gl. 3.2}$$

andererseits die Wärmeenergiebilanz (wird wie Gl. 3.2 in Kap. 4.1.3.3 definiert).

$$\Delta Q = \Delta T \cdot c_p \cdot \rho \cdot V \quad \text{Gl. 3.3}$$

Falls die Wärmeeindringtiefe deutlich größer als die Schichtdicke ist $\delta_w(1/\nu) \gg d$, wobei $1/\nu$ die Periodendauer ist, kann sich die Wärme homogen in der Probe verteilen. Weil das Volumen der Probe zu über 99.9% aus einkristallinem Silizium besteht, können die Materialdaten von Silizium für die Abschätzung benutzt werden. Wenn die Wärmeabgabe an die Umgebung für eine Abschätzung zu großen Temperaturen vernachlässigt (Konvektion, Wärmestrahlung) wird, ergibt sich das Temperaturprofil aus einem räumlich und zeitlich konstanten Anteil und der zeit- und ortsabhängigen Temperaturerhöhung des Einzelpulses. Bei 100Hz Pulsfrequenz beträgt die Periodendauer 10ms. Aus Gl. 3.2 folgt eine Wärmeeindringtiefe $\delta_w(t) \gg 1\text{mm}$ (Materialdaten s. Kap. 2.4.5). Daher spielt die Wärmeabgabe an die Auflagefläche eine Rolle, wenn sich der Wafer aufheizt. Aus der Energiebilanz (Gl. 3.3) folgt nun für einen $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ Laserpuls ($\sim 9\text{mJ}/0.09\text{cm}^2$) eine Temperaturerhöhung: $\Delta T = W / (c_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}} V) = 9 \cdot 10^{-3} \text{J} / (0.7 \text{J/g.K} \cdot 2.33 \text{g/cm}^3 \cdot 0.06 \text{cm} \cdot 1 \text{cm} \cdot 1 \text{cm}) \cong 0.1 \text{K}$. Für kleine Pulszahlen (≤ 100) ist diese Temperaturerhöhung immer vernachlässigbar, bei größeren Pulszahlen kann zusätzlich der Wärmeübergang (nach Newton (Gl. 4.6)) zur Auflagefläche berechnet werden, die, falls sie metallisch ist, keine nennenswerte Erwärmung des Wafers zulässt. Diese Abschätzung behält auch für 10kHz Pulsfrequenz, wie sie der Nd:YAG Laser erzeugt ihre Gültigkeit (wenn zusätzlich der kleinere Strahldurchmesser mit einbezogen wird). Somit ist die Pulszahl im Gegensatz zur Pulsfrequenz der wichtigere Parameter für die Charakterisierung der Lasersinterung. Falls die Pulsfrequenz 1MHz beträgt, wie es bei einigen modernen Festkörperlasern im UV der Fall ist, würde sich, wegen der geringeren Zeit zum Wärmeausgleich im Si-Wafer, der Wafer lokal von Puls zu Puls stärker erhitzen. Dann müsste die Pulsfrequenz des Lasers bei der Berechnung der Temperaturerhöhung durch einen Einzelpuls berücksichtigt werden.

3.5 ArF, KrF Excimerlaser

Excimer ist ein Akronym aus "excited dimer". Der Excimerlaser war der erste Laser im UV-Spektrum (1971). Excimer-Laserstrahlquellen sind gepulste Zwei-Niveau-Gaslaser, deren

angeregter Zustand durch das Excimer, das Exciplex bzw. das Trimer vorgegeben ist²¹. Das Lasermedium besteht aus einem reaktiven Gas (RX^*), das im Grundzustand ausschließlich dissoziiert vorliegt ($R+X$). Durch Stöße mit den Puffergasatomen (He, Ne) nach der Ionisierung oder durch Elektronenstöße bilden sich die Excimere (RX^*). Nach der Anregung existieren gebundene Zustände, die unter Emission eines Photons relaxieren. Beispiele für Excimere sind F_2 , Kr_2 oder Xe_2 und für Exciplexe-Verbindungen XeF , ArF , $KrCl$, KrF und $XeCl$. Die Gruppe der Trimere (z. B. Kr_2F oder Xe_2Br) wird wie die Excimere im industriell-technischen Bereich bislang als aktives Lasergas kaum eingesetzt. Die Emissionswellenlänge λ_L liegt bei den Exciplexen je nach Lasertyp zwischen 351nm und 157nm bzw. einer Photonenenergie von 3,5eV bis 7,9eV [WEH]. Der leistungstärkste Excimerlaser ist der KrF-Laser. Die Pumpleistung muss aufgrund der geringen Lebensdauer des oberen Laserniveaus groß sein, um die Laserschwelle zu erreichen ($\sim 10^{12} \text{W/m}^3$). Deswegen ist bislang ausschließlich ein Pulsbetrieb mit relativ kleinen Pulswiederholfrequenzen möglich (typisch 100Hz). Das Excimer-Gas wird entweder durch einen gepulsten Elektronenstrahl und/oder eine gepulste Hochspannungsglimmentladung gepumpt. Nach der Ionisation findet eine homogene Entladung statt, die nach einigen 10ns instabil wird und in einzelne, schmale Entladungskanäle (Filamente) zerfällt. Die kurze Entladungszeit bewirkt schlechte Kohärenzeigenschaften, insbesondere eine große Strahldivergenz (1..3mrad). Da die Photonen nur wenige Male im Resonator umlaufen können, findet kaum eine Modenselektion statt. Der Laserpuls besteht (bei den leistungsstarken Excimerlasern) also aus einer Überlagerung zahlreicher lateraler und transversaler Moden. Die Linienbreite liegt zwischen 0.5nm und 1nm.

Die für die Lasersinterung in dieser Arbeit verwendeten Strahlquellen sind zwei Excimerlaser der Firma Lumonics, die mit einer Kryptonfluoridfüllung (193nm Wellenlänge, 16ns Pulsdauer, max.400mJ, max. 100Hz) und einer Argonfluoridfüllung (248nm, 23ns, max. 500mJ, max. 80Hz) betrieben werden. Wegen dem großen Modenvolumen schwingen sehr viele Moden an und die Divergenz liegt im rechteckigen Rohstrahl bei 1x3mrad (Abb. 3.3). Die Rohstrahlenergie kann am Laser durch Einstellung der Entladungsspannung (zw. 30 und 40kV) um ca. 30% variiert werden (z.B. von 270mJ bei 30kV auf 350mJ bei 38kV).

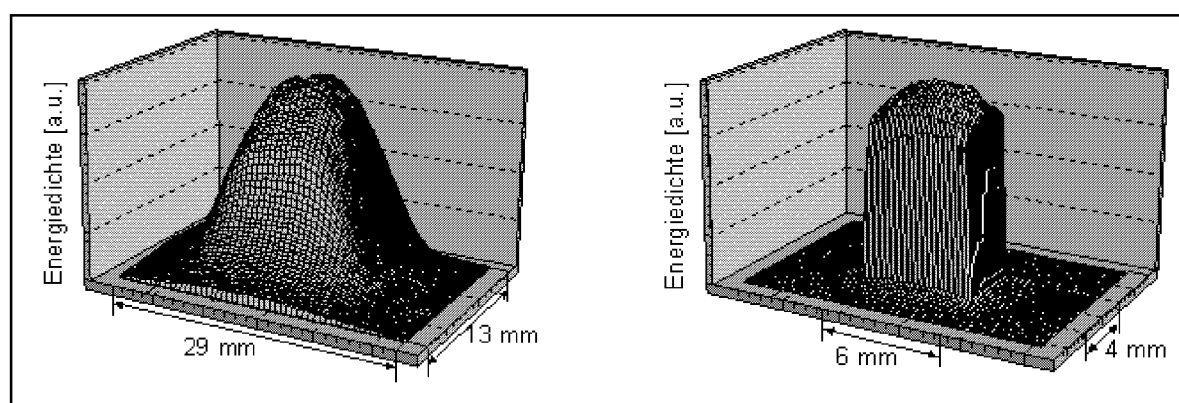


Abb. 3.3: Rohstrahlprofil und Strahlprofil in der Waferebene bei der Abbildung einer Maske im Rohstrahl (beachte die Dimensionen). Die Messungen erfolgten mit einer Strahldiagnose Fluoreszenzkamera.

Allerdings sinkt die maximale Pulswiederholfrequenz bis auf 10Hz ab, wenn die Spannung erhöht wird. Die Puls-zu-Puls Schwankung der Energiedichte liegt je nach Betriebsmodus zwischen 3% und 15%. Bei höheren Repetitionsraten nehmen die Puls-zu-Puls

²¹ Als Excimer bzw. Exciplex werden in der Regel Verbindungen aus einem homonuklearen oder einem heteronuklearen Molekül bezeichnet.

Schwankungen ab. Die Verteilung der Pulsenergie bei konstanter Frequenz lässt sich durch eine leicht asymmetrische, Gauß-ähnliche Verteilung mit einer Standardabweichung von ca. 10% beschreiben (Abb. 3.3). Die absoluten Rohstrahl-Pulsenergie-Werte sind nur mit einer Toleranz von 20% zwischen zwei Anlagen verschiedener Hersteller vergleichbar.

Die Messung der Pulsenergie hinter der Optik erfolgt durch Messung des Spannungssignals eines pyroelektrischen Elementes, dass durch den Laserstrahl erwärmt wird. Bei der Energiemessung mit diesem Messkopf treten langfristig (d.h. innerhalb von Monaten) Fehler von ca. 10% auf durch Änderung der Absorption der aktiven Fläche (schwarzes Fenster wird blank). Darüber hinaus gibt es noch einen statistischen Messfehler (ca. 5%) der sich mit der Puls-zu-Puls Schwankung überlagert [WHT, EHR].

3.6 3ω-Nd:YAG Laser

Der Nd:YAG-Laser ist ein Festkörperlaser mit Nd^{3+} -Ionen als aktivem Medium in Yttrium-Aluminium-Granat als Wirtsmaterial. Die Kohärenzeigenschaften sind gut, wenn der atomare Charakter der Ionen im Wirtsgitter weitgehend erhalten ist. Dennoch kann die Dichte angeregter Atome im Wirtskristall größer als im Gaslaser sein. Die intensitätsstärkste Laserwellenlänge liegt bei 1064nm. Dieser Übergang ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$) im 4-Niveau System der Neodyminum Laser lässt sich sehr vorteilhaft mit Diodenlasern der Wellenlänge ~804nm anregen. Aufgrund der scharfen Absorptions- und Fluoreszenzlinien muss die Pumpwellenlänge für eine hohe Effizienz möglichst gut abgestimmt sein[KOE]. Die Größenordnung der Ausgangsleistung kann im cw-Betrieb bis zu 1000W betragen. Dieser Laser gehört mit dem CO_2 -Laser zu den am meisten gebauten Lasertypen [POP].

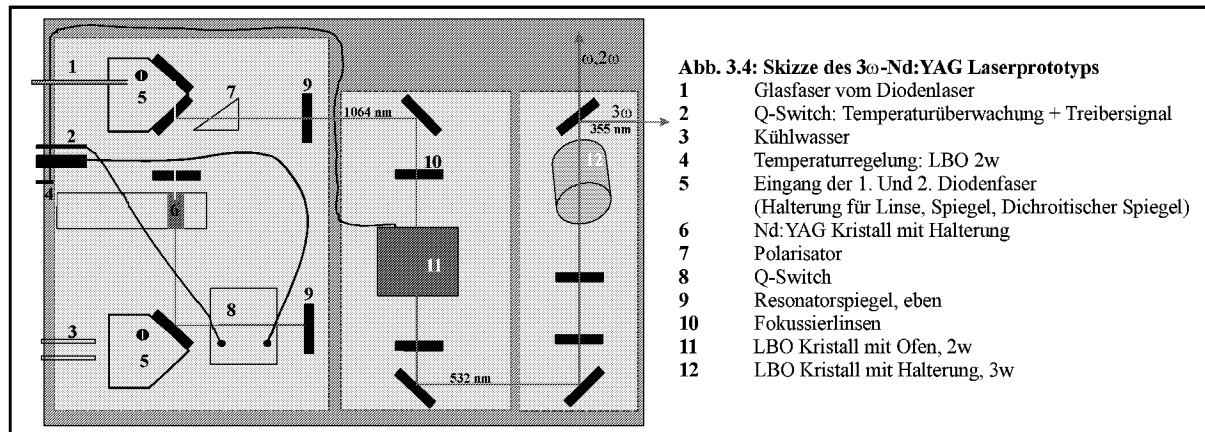
Der Nd:YAG Laser kann mit Hilfe nichtlinearer Optik auch für Lasersinterung eingesetzt werden. In passiven Medien können die optischen Oberschwingungen mit dreifacher Frequenz dazu genutzt werden, auch diesen Laser im UV-Bereich zu betreiben, bei einer Frequenz von 355nm – dann aber „nur“ im Pulsbetrieb²².

In dieser Arbeit wird ein Prototyp vom Fraunhoferinstitut für Lasertechnik, Aachen verwendet, dessen Design so ausgelegt ist, dass seine Pulsfrequenz groß wird (10..20kHz), damit ein abscannen der Probe in wenigen Minuten möglich wird mit möglichst gleichmäßiger Bearbeitung hinsichtlich der Pulsenergie (max. 0.6mJ) und Pulszahl. Die Pulslänge beträgt ca. 25ns. Dies wurde so angestrebt, weil aus der Literatur und eigenen Versuchen mit Excimerlasern die Einwirkdauer der Strahlung als ein wichtiger Parameter bekannt ist. Ein weiterer Vorteil entsteht durch den kleineren Pulsdurchmesser (ca. $80 \times 100 \mu\text{m}^2$) -verglichen mit den Excimern- im Hinblick auf die zu erwartenden thermischen Spannungen. Der Nd:YAG Laserkopf (Abb. 3.4) wird mit Laserdioden gepumpt (Wellenlänge 804nm, max. 40A, max. 35W Licht). Über ein Glasfaserkabel (600 μm , NA=0.22) und zwei Sammellinsen (+dichroitischer Spiegel) wird der Laserstrahl in das Nd:YAG Resonatorsystem eingekoppelt. Wegen der großen NA der Faser ist eine Fokussierung mit zwei Linsen notwendig. Dieser Diodenlaser wird sonst z.B. zum Schweißen von Kunststoffen verwendet.

Der hufeisenförmige Laserresonator besteht aus zwei ebenen Resonatorspiegeln, einem zylindrischen Nd:YAG Stab mit einer Fokussierlinse, einem dichroitischen Spiegel, einem Brewsterfenster und dem Q-Switch. Über den dichroitischen Spiegel wird das Pumplicht in den Resonator und damit in den Laserstab ($\varnothing 5 \times 8 \text{mm}$) eingekoppelt. Die Linse fokussiert das Pumplicht in den Kristall. Das Laserlicht des Nd:YAG Kristalls (1064nm) wird im Resonator

²² Grundsätzlich kann eine Frequenzwandlung, wobei in mehr Photonen-Prozessen Summen- oder Differenzfrequenzen entstehen können, ein nahezu kontinuierliches Frequenzband erzeugen.

verstärkt. Der Kristall fungiert zudem als thermische Linse. Das Brewsterfenster²³ polarisiert das auszukoppelnde Licht (nach Durchgang durch den Nd:YAG Kristall). Der akustooptische Q-Switch (Güteschalter) erzeugt Pulse von einigen zehn Nanosekunden. Der stabförmige (3x3x15mm), frequenzverdoppelnde Kristall ist in einem Heizofen hinter dem Resonator fixiert. Außer den Umlenkspiegeln sind noch fokussierende Linsen vor und hinter dem Kristall montiert. Wenn geeignet polarisiertes und fokussiertes Licht (Taille im Hauptachsenkreuz des Kristalls) auf den richtig temperierten Kristall (147,9°C) trifft, kann dieser grünes, 532nm Licht mit hoher Effizienz erzeugen.



Für die Frequenzverdopplung und -verdreifachung werden LithiumTriBorat (LBO) Einkristalle verwendet. Die Frequenzverdreifachung funktioniert analog zur Verdopplung. Hier ist ebenfalls ein LBO Kristall aber ohne Heizofen (Phase matching kommt durch den Schnitt des Kristalls zustande) phasenrichtig im Strahlengang montiert. Zylinderlinsen fokussieren das Licht in diesen Kristall, um die Differenz der Akzeptanzwinkel auszugleichen. Die 532nm und die 1064nm Linie werden in eine 355nm Linie gewandelt. Der Güteschalter wird von einem Treiber und einem Pulsgenerator angesteuert.

Die mittlere Ausgangsleistung des Nd:YAG Lasers steigt nicht monoton mit der Pumpleistung an. Hierfür sind einerseits Depolarisationsverluste (der Nd:YAG Kristall wird bei gewissen Pumpleistungen durch die Erwärmung doppelbrechend) und andererseits das Anschwingen höherer Moden (Mode Hopping) in bestimmten Betriebsmodi verantwortlich²⁴. Diese Effekte bewirken eine räumlich und zeitlich breitere Pulsform. Die räumliche Pulsform ist dann so stark verschieden von dem Gaussmode, dass die hierfür konstruierte Frequenzwandlung nur noch sehr uneffektiv funktioniert und somit die Leistung der 532nm Linie (resp. der 355nm Linie) stark absinkt.

3.6.1 Der "Doppelpuls"- Laser

Um das Pulslängen-Problem der konventionellen Lasersysteme zu überwinden (Kap.3.1.1), ist das Konzept zweier synchronisierter Laserquellen entstanden. Die phasenstarre Kopplung zweier Laserpulse von jeweils ca. 25ns Pulsdauer von zwei Laserköpfen mit einem zeitlichen Abstand (delay) von 0..200ns zwischen den Pulsen erzeugt einen angenäherten langen UV-Laserpuls, wie er von herkömmlichen Systemen nicht erzeugt wird (Abb. 3.5) [POL]. Die Nd:YAG Laser eignen sich wegen ihrer stabilen Strahleigenschaften im Gegensatz zu den Excimerlasern für eine Kopplung der Pulse auf einer ns-Zeitskala.

Die Puls-zu-Puls Schwankung des Pulsdelay wird hauptsächlich durch die leicht unterschiedlichen Resonatoren verursacht. Die Güte des Resonators ist nicht identisch, wenn

²³ Für eine effizientere Frequenzwandlung wird polarisiertes Licht benötigt; der Aufwand lohnt sich, auch wenn der Polarisator im Resonator einige Prozent Verlust verursacht.

²⁴ Die Deformationen des gaussischen Strahls durch Depolarisationsverluste sehen ähnlich wie die höheren Moden aus, beginnen aber erst bei etwas höheren Pumpströmen.

die Verluste an den vielen Komponenten im Resonator nicht gleich groß sind. Dieser "Resonator-Jitter" beträgt ca. 10ns. Der Jitter in der Elektronik des Q-Switch-Treibers spielt deswegen keine Rolle, weil ein Treiber beide Laserköpfe simultan steuert. Bei Verwendung von zwei Treibern würden erhebliche Schwankungen und Drift in der Q-Switch Ansteuerung erzeugt.

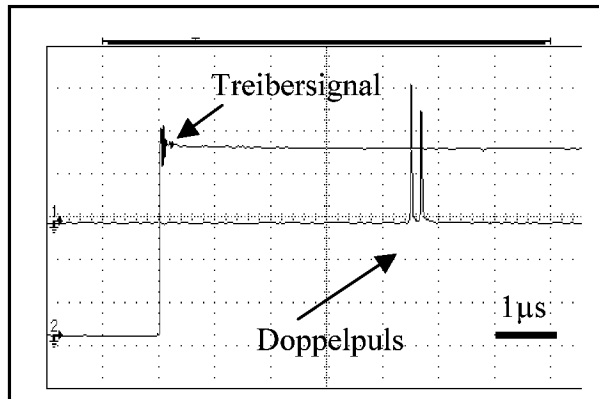


Abb. 3.5: Oszilloskopaufnahme des zeitlichen Verhaltens des Treibersignals und der Laserpulse.

Das Q-Switch-Treibersignal (Rechtecksignal) veranlasst mit der steigenden Flanke, entsprechend seiner Länge ($\sim 10\mu\text{s}$) eine Unterbrechung der Schallwelle im Güteschalter. Ca. $4.5\mu\text{s}$ später erfolgt der Laserpuls vom ersten Laserkopf. Der zweite wird hier um 200ns verzögert. Die Laserpulse werden mit einer schnellen Photodiode detektiert.

Die Verzögerungszeit der Pulse wird auf zwei Arten eingestellt: Zunächst müssen die Pulse ungefähr synchronisiert werden: Falls ein Delay von mehr als 100ns vorliegt, kann dieser durch justieren des Q-Switch senkrecht zur Strahlrichtung im Resonator fast beliebig eingestellt werden. Die Laufzeit der Schallwelle im Kristall des Güteschalters ist nämlich langsam, verglichen mit der Zeitkonstanten der Pulsverzögerung. Daher entsprechen 0.4mm Verschiebung des Güteschalters etwa einem 100ns früherem oder späterem zweitem Puls. Zur exakten Einstellung der Verzögerung des Q-Switch Signals zum zweiten Laserkopf auf $\pm 10\text{ns}$ kann zusätzlich ein Koaxialkabel mit geringer Dämpfung benutzt werden. Das Sinussignal hat ca. 60W Leistung und kann daher nicht mit einem herkömmlichen elektronischen Bauteil verzögert werden.

Dieses Lasersystem wurde auf der CLEO (2000) vorgestellt [OB1].

3.7 Das Lasersinterungsexperiment

Die Laserexperimente besitzen einen prinzipiell sehr einfachen Aufbau: Die keramische Dünnschicht befindet sich auf einem x-y-Verfahrtisch. Dieser bewegt sich schrittweise im Laserstrahl. Dadurch wird ein Punkt der Probe, je nach Pulsdurchmesser und -frequenz und Verfahrensgeschwindigkeit von einer definierten Pulszahl getroffen. Das Substrat bleibt während der Lasersinterung immer auf Raumtemperatur²⁵, obwohl in den keramischen Dünnschichten durch die UV Laserpulse Temperaturen auftreten, die deutlich über 1000°C liegen.

Die Strahlführung und -formung geschieht durch transmittive, wellenlängenangepasste Optiken. Die Aufgabe des Strahlenganges ist es, eine reproduzierbare, bestimmte Energiedichte auf eine Fläche bestimmter Größe auf dem Wafer in die Dünnschicht einzukoppeln. Für die Lasersinterungsexperimente wurden daher zwei Beleuchtungssysteme verwendet. Entweder wurde der Rohstrahl des Lasers einfach mit einer Sammellinse auf die Probenoberfläche fokussiert oder mit dem sog. Maskenprojektionsverfahren auf der Probe abgebildet. Bei der Verwendung des Excimer Lasers in der Strukturierung durch den sog. kalten Abtrag wird meistens das Maskenabbildungs bzw. -projektionsverfahren angewendet, weil die „Ziel“-Fläche so mit überall nahezu gleicher Intensität beleuchtet wird und deutlich vom nicht-bestrahlten Bereich der Probe abgetrennt ist (s. Abb. 3.6, links) [LAW]. Beim

²⁵ fast immer...einige Experimente wurden mit Substratheizung ausgeführt.

Maskenprojektionsverfahren kann über den Abbildungsmaßstab²⁶ und die Maskengröße sowie über die Abbildungslinse die Größe der zu generierenden Struktur individuell angepasst werden. Der Vorteil für die Lasersinterung ist die homogene Ausleuchtung der bestrahlten Fläche sowie die einfache Bestimmung der benutzten Energiedichte, der Nachteil ist der starke Intensitätsgradient am Rand des Pulses, wenn die hohen Temperaturgradienten berücksichtigt werden. Darüber hinaus kann die Homogenisierung der Laserintensität einerseits über ein auf unendlich eingestelltes Teleskop verbessert werden, oder es könnte noch ein Homogenisator verwendet werden. Ein weiterer Nachteil des Maskenprojektionsverfahrens ist, dass aus dem Rohstrahlprofil nur ein kleiner Ausschnitt verwendet werden kann (s. die Intensitätsschwankung in Abb. 3.3, links) und somit nur ein Bruchteil der Pulsenergie zur Lasersinterung eingesetzt wird.

Die laterale Auflösung und die Tiefenschärfe eines beugungsbegrenzten Abbildungssystems sind von der numerischen Apertur, der Lichtwellenlänge und dem Kohärenzgrad der Lichtquelle abhängig und erreichen beim Excimerlaser die Größenordnung $10\mu\text{m}$. Die Unschärfe durch chromatische Aberration ist größer (räumliche Linienbreite). Der Defokussierungsfehler²⁷ liegt bei $50\mu\text{m}$ [EHR]. Der Nd:YAG Laserstrahl hingegen (Linienbreite ca. 10GHz) kann wegen der besseren Kohärenz und dem gaussischen Strahl mit einer Auflösung von ca. $1\mu\text{m}$ abgebildet werden. Beim Excimerlaser konnte wegen des großen Pulsdurchmessers tatsächlich ein Unterschied zwischen der theoretischen Größe der Abbildung und der Größe der bearbeiteten Stelle festgestellt werden. Hierbei spielt auch die Wärmeleitung am Rand des Pulses eine Rolle. Die Wärmeeindringtiefe ist allerdings um 2 Größenordnungen kleiner als der Defokussierungsfehler.

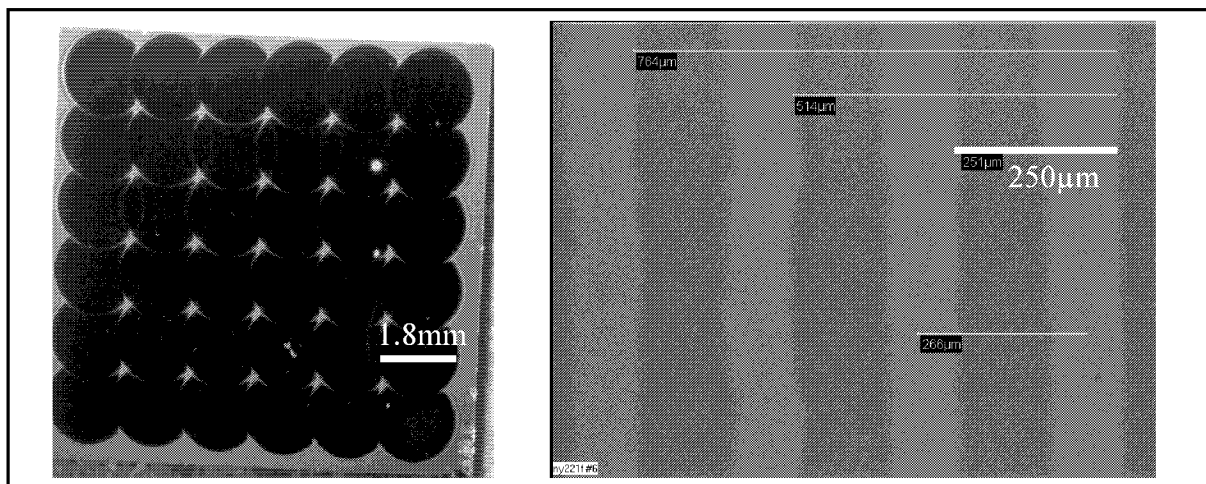


Abb. 3.6: Links: eine keramische Dünnschicht, die mit Excimerlaserpulsen bearbeitet wurde. Am Pulsrand ist eine Übergangszone zwischen bearbeitetem und unverändertem Material erkennbar. Rechts: Der Nd:YAG Laser hinterlässt Spuren beim abscannen der Probe. Am Rand der Spur ist auch hier eine Übergangszone erkennbar. Man erkennt außerdem, dass sich die Farbe der unbeschädigten Schichten ändert.

Einfache Fokussierung des Strahls

Im Gegensatz zur zeitlichen Pulsform, die im Falle von Pulslängen $>10\text{ns}$ z.B. durch eine schnelle Si-Photodiode exakt vermessen werden kann, in guter Näherung als gaussisch angenommen wird und durch ein Ansteigen der Bestrahlungsstärke auf der Detektorfläche bis zu irgendeinem Maximalwert und den darauf folgenden Abfall auf Null definiert ist, ist die

²⁶ $1/f = 1/b + 1/g$, Vergrößerung $= b/g$

²⁷ Gibt den Abstand der Punkte an, der sich bei der Abbildung eines punktförmigen Objektes zwischen der kleinsten und größten Wellenlänge im Fokus ergibt.

räumliche Pulsform bei der Lasersinterung nicht klar definiert. Zwar liegt ein Puls vor (s. Abb. 3.6, 3.7) dessen x- und y-Schnitte ähnlich wie sein zeitlicher Verlauf aussehen, jedoch ist nicht bekannt, bei welcher Koordinate die Energiedichte die Materialbearbeitungsgrenze²⁸ überschreitet. Für die Messung der Energiedichteverteilung des Laserpulses gibt es verschiedene Messverfahren, die verschiedene Resultate liefern. Wird eine CCD-Kamera verwendet, wird eine andere Energiedichteverteilung -insbesondere eine andere Pulsflächengemessen als mit einer lichtempfindlichen Folie (Abb. 3.7). Da nur der Pulsdurchmesser relevant ist, der zu einer relevanten Erwärmung der Keramikdünnschicht beiträgt wird in dieser Arbeit der Pulsdurchmesser mit Hilfe des Einbrands auf Fotopapier bestimmt (Abb. 3.7, rechts).

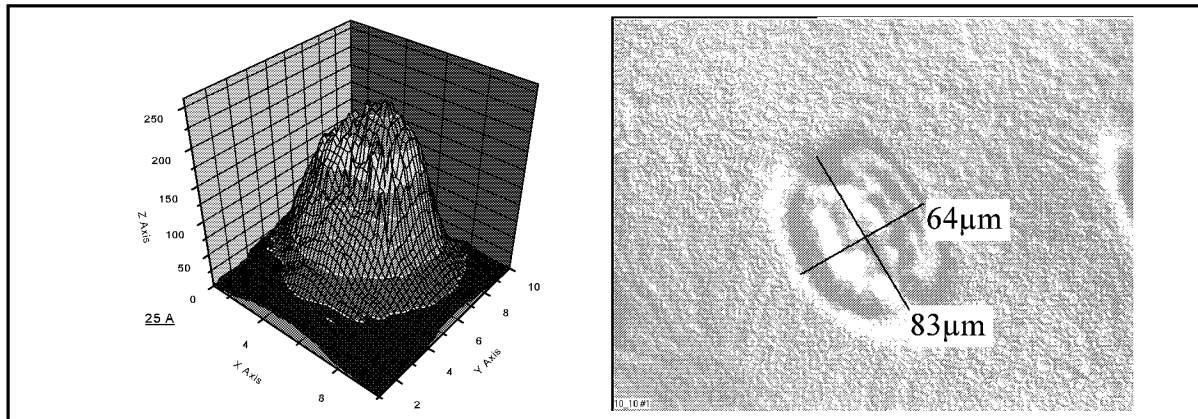


Abb. 3.7: Links: Der Nd:YAG Puls, wie er von einer CCD Kamera aufgenommen wird. Rechts: Der Nd:YAG Puls auf einer Kunststoffolie. Einzelpulse mit relativ geringer Energiedichte ($<150\text{mJ/cm}^2$) sind auf keramischen Dünnschichten nicht erkennbar. Daher wird häufig ein UV-empfindliches Material zum Ausmessen der Pulsgröße benutzt.

Da mit dem Excimerlaser nur sehr kurze Pulse ($\sim 20\text{ns}$) und außerdem kleine Pulswiederholfrequenzen (max. 100Hz) verbunden sind, führt eine dynamische („schreibende“) Bearbeitung der Dünnschicht nicht automatisch zu einem homogenen Bearbeitungsbild auf der Probe. Die Lasersinterung mit dem Nd:YAG-System ist deswegen homogener, weil die gaussische Pulsform und die vergleichsweise konstante Pulsenergiedichte zusammen mit einer exakten Positionierung des Wafers unter dem Strahl eine definiertere Bearbeitung zulässt. Eine gleichmäßige Bearbeitung, so dass jeder Punkt auf der Dünnschicht die gleiche Energiedichte und Pulszahl gesehen hat ist generell nur annähernd realisierbar –ein aus der Literatur bekanntes Problem [WHT].

²⁸ besser: Material-Veränderungsgrenze

4 Grundlagen der Modellierung

4.1 Grundlagen der Modellierung der Lasersinterung

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen für das physikalische Modell und damit zum Verständnis der Lasersinterung erarbeitet werden. Die Grundlage für die angestrebte Sinterung der keramischen Dünnschicht bildet die Erwärmung durch die Absorption des Laserstrahls. Das sogenannte thermische Modell basiert auf der ultraschnellen ($< 1\text{ ns}$) Relaxation der angeregten Elektronen nach Anregung mit kurzen Laserpulsen in das Phononensystem. Daher kann mit der klassischen instationären Wärmeleitungstheorie die Temperatur in dem Multilayersystem berechnet werden. Aus dem Temperaturfeld ergibt sich die Kristallisation und Sinterung sowie die mechanischen Spannungen der zu Beginn amorphen bzw. nanokristallinen, keramischen Dünnschicht.

Die Grundlagen der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem nichttransparenten Festkörper im Rahmen der linearen Näherung werden in den entsprechenden Lehrbüchern dargestellt [WOO]. Deswegen werden hier nur die wichtigsten Prozesse und Begriffe erläutert. Ebenso wird die nichtlineare Optik, respektive die Wechselwirkung intensiver Laserstrahlung mit dem Festkörper in speziellen Lehrbüchern und Veröffentlichungen vermittelt [YAR]. Nachdem die "Thermalisierung" der absorbierten Laserstrahlung qualitativ erläutert worden ist, setzt die Kontinuumtheorie der Wärmeübertragung an, die wie das Kristallisationsmodell und die mechanischen Spannungen ausführlich erklärt werden.

Die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Festkörper

Die Laserstrahlung kann in verdünnten Gasen genau das Gegenteil der hier geforderten Effekte bewirken, nämlich Kühlung. Die Laserkühlung von Atomen funktioniert wegen eines Netto-Impulsübertrages des Photons an das Atom, der die kinetische Energie des Teilchens verringert²⁹ (Nobelpreis 1997 [PHY]).

Der erste Wechselwirkungsprozess zwischen Licht und Materie ist hingegen immer nicht-thermisch. Wenn von Anregungen in der den Werkstoff umgebenden Atmosphäre und Adsorbaten (s.a. Kap. 7.11) abgesehen wird, spielen die elementaren Anregungen im Festkörper, die mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken, die entscheidende Rolle [ALL, BAE].

4.1.1 Absorption der Strahlung

Die grundlegenden Phänomene der Wechselwirkung des Festkörpers mit elektromagnetischer Strahlung lassen sich mittels Absorption, Reflexion, Transmission sowie inelastischer und elastischer Streuung beschreiben. Die Responsefunktion für die Wechselwirkung ist die Dielektrizitätszahl ϵ , die im allgemeinen Fall eine Funktion des Wellenvektors $\underline{k}$ und der Frequenz ω ist. Zusätzlich ist ϵ eine Funktion der Quantenzustände der Materie.

Während atomare und molekulare Substanzen (Gase, Flüssigkeiten) lokale Quantenzustände besitzen (Schwingungen, Rotationen, Elektronenorbitale) haben Festkörper zusätzlich delokalisierte Zustände, die zu Bändern und kollektiven Anregungen führen. Die Anregungen können bei allen möglichen Energien, vom Mikrowellenbereich (Molekülrotationen,

²⁹ Bewegt sich z.B. ein Atom entgegen der Richtung des Laserstrahls, erfährt es durch den Dopplereffekt eine Blauverschiebung der Strahlung. Ist diese abgestimmt auf die niederenergetische Seite der Resonanz kommt es nur für Atome mit dieser Geschwindigkeitskomponente zu einem Impulsübertrag mittels Absorption und darauffolgender spontaner Emission.

komplexe Relaxationen) bis in den Röntgenbereich (Elektronenübergänge von inneren Schalen der Atomkerne) liegen. Energetisch können drei wichtige Energiebereiche für Anregungen im Festkörper unterschieden werden, wenn die langwelligen (Mikrowellen) und die hochenergetischen (VUV, Röntgen) Bereiche außer acht gelassen werden. Dabei muss wiederum unterschieden werden, ob ein Material mit freien Elektronen (Metalle, Halbleiter) oder ein Dielektrikum vorliegt. Im Hinblick auf die Lasersinterung mit UV-Strahlung können schon eine Reihe von möglichen Wechselwirkungen für den primären Absorptionsprozess ausgeschlossen werden. Bei dielektrischen Materialien liegen im IR-Bereich im wesentlichen die Phononenschwingungen. Bei Halbleitern und Metallen existieren im Infraroten zusätzlich Intraband und Interbandübergänge der Elektronen (z.B. narrow gap Halbleiter), sowie Volumen und Oberflächenplasmonen bei Halbleitern. Die Frequenz der Plasmonen ist von der Elektronendichte abhängig. Im sichtbaren Spektralbereich liegen Elektronenübergänge niedriger Energie zwischen besetzten und unbesetzten Bändern in Halbleitern (z.B. LCM). Durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch können sich zusätzlich Excitonenzustände bilden, die in der Bandlücke liegen. Im ultravioletten Bereich existieren fast nur noch die Elektronenübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband. Diese Interbandübergänge treten in allen Materialien auf und bestimmen die Absorption der Strahlung. Grundsätzlich geschieht die Absorption also, wenn die eingestrahlte Laserenergie größer als der Interbandabstand ist ($h\nu \gg E_G$), durch Interbandanregungen in einer dünnen Oberflächenschicht der Dicke: 10^{-4} - 10^{-6} cm.

Neben den reinen Übergängen sind auch zusätzlich alle elementarerer Anregungen im Festkörper gekoppelt³⁰. Die Rekombination zwischen Elektronen und Löchern ist stark temperaturabhängig. Bei höheren Temperaturen wird die strahlende Rekombination zugunsten strahlungsloser Prozesse reduziert (z.B. bei BST [HAA]). Reflexions- und Transmissionsmessungen an BST und LCM Dünnschichten sind in Abschnitt 2.4.4 beschrieben.

Der Prozess mit dem größten Wirkungsquerschnitt ist also die Interbandabsorption, bei der jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch Paar erzeugt. Das Licht induziert Elektronenübergänge von besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie in unbesetzte Zustände oberhalb. Da der Photonenimpuls wesentlich kleiner als der Elektronenimpuls ist, ist der Beitrag des Photonenimpulses zum Übergang vernachlässigbar. Daher ist der Interbandübergang im Energie-Impulsraum senkrecht (direkter Übergang). Übergänge, die mit Impulsänderung des Elektrons im Festkörper erfolgen (indirekter Übergang), sind wesentlich unwahrscheinlicher und tragen i.A. wenig zur Absorption bei. Diese Übergänge erfolgen unter Beteiligung einer zusätzlichen Elementaranregung (z.B. Phononen) als Impulslieferant.

Der Realteil der Dielektrizitätszahl ϵ beschreibt die Dispersion der elektromagnetischen Welle im Festkörper (quantenmechanisch: virtuelle elektronische Übergänge innerhalb der Energie-Zeit-Unschärferelation). Der Imaginärteil ($\epsilon_2(\omega)$) beschreibt die Absorption. Der Realteil und Imaginärteil der Suszeptibilität sind verknüpft (Kramers-Kronig Transformation).

Die Interbandabsorption wird beschrieben durch:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int_{dk=4\pi k^2 dk} d\mathbf{k} \left| \underline{e} \cdot \mathbf{p}_{ij} \right|^2 \cdot \delta(E_{ij} - \hbar\omega) = \frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int dS \frac{\left| \underline{e} \cdot \mathbf{p}_{ij} \right|^2}{\left| \nabla_k E_{ij}(\mathbf{k}) \right|^2}. \quad \text{Gl. 4.1}$$

p_{ij} ist das (Impuls-) Übergangsmatrixelement zwischen den Blochzuständen des Leitungsbandes und des Valenzbandes. Die Delta-Funktion beschreibt die Energieerhaltung.

³⁰ z.B. die Phononen (Quanten der Gitterschwingungen), Plasmonen (Kollektivanregungen der Leitungselektronen), Magnonen (Quanten der Spinwellen), Excitonen (kombinierte Elektron-Loch Paare), Polaritonen (Photon und Phonon bilden eine hybridisierte Anregung mit Dispersion) und Polaronen (Elektron-Phonon Ww.)

Die Interbandenergie E_{ij} ist eine Funktion des Wellenvektors k . Mit der Näherung parabolischer Bänder wird die Absorption abhängig von der Zustandsdichte beschrieben (rechter Teil der Gleichung). Die Intensität eines Übergangs wird dann proportional zur kombinierten Zustandsdichte ($1/|\nabla_k E_{ij}(k)|$) der beteiligten Bänder. Die Zustandsdichte ist da maximal, wo die Bänder flach sind. Diese Punkte in der Brillouin Zone heißen kritische Punkte (van Hove Singularitäten). Es gibt verschiedene Arten von kritischen Punkten, Maxima, Minima, Sattelpunkte und symmetrische kritische Punkte. Die Absorptionsstruktur lässt Rückschlüsse auf die Art des kritischen Punktes zu. Da die Bandstruktur der elektrokeramischen Dünnschichten nur unvollständig in der Literatur beschrieben ist, lässt sich die Absorption durch Interbandanregung zur Zeit nicht berechnen.

In Strontium- und Bariumtitanat hat das Leitungsband Titan-3d-Charakter und das Valenzband Sauerstoff-2p-Charakter. Die Bänder sind durch ein Bandgap von mindestens 3eV getrennt. Die Absorption der UV Strahlung korrespondiert zu einem Ladungstransfer zwischen O^{2-} und Ti^{4+} [BLA]. Das Lanthan-Calciumtitanat ist in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur halbleitend. Der Interbandübergang liegt im Bereich von 2-4eV. Er kann beschrieben werden, als Übergang in einem Mott-Hubbard Isolator. Zusätzlich spielen charge-transfer-Übergänge eine Rolle. Diese können stattfinden vom O_{2p} -Niveau in das e_g -Leitungsband, als auch in das lokalisierte t_{2g} -Niveau [ARI, OKI].

Die Strahlungsleistung nimmt also beim Durchgang durch Materie ab, da das Licht absorbiert (und in andere Energieformen umgewandelt) oder gestreut wird (z.B. an Luftbläschen). Beide Ursachen zusammen werden Extinktion genannt. Wird die Streuung als klein erachtet, ist die Extinktion gleich der Absorption. Aufgrund der Kleinheit der Strukturen in den Dünnschichten (einige nm) gegenüber der Wellenlänge (>100nm) können Streuverluste vernachlässigt werden³¹.

Ein einfaches Maß für die Dämpfung einer elektromagnetischen Welle in einem Festkörper ergibt sich durch die Annahme, dass die Absorption linear und homogen stattfindet, also die Abnahme der Intensität $-dI$ proportional zur durchdrungenen Schicht ist $2\alpha Idz$ ⁽³²⁾. Hieraus folgt durch Integration das Absorptionsgesetz (α -Absorptionskoeffizient, z -Ortskoordinate):

$$I(z) = I_0 \exp(-2\alpha z)$$

Gl. 4.2

Die Beziehung zum Imaginärteil des Brechungsindex resultiert aus dem Koeffizientenvergleich mit dem evaneszenten Teil der das Licht beschreibenden Exponentialfunktion (s. Kap. 2.4.4).

4.1.2 Die Thermalisierung der Laserstrahlung im Phononensystem

Es existieren in der Literatur zwei verschiedene Erklärungsansätze für das Annealing mit gepulsten Lasern. Der Prozess wird meistens rein thermisch, d.h. durch Erwärmung des Gitters beschreiben; zusätzlich gibt es aber Phänomene beim Laserannealing von Silizium die anscheinend ohne eine Erwärmung des Phononensystem ablaufen [RUB, AKH]. Die Untersuchungen zur Relaxation der Anregungen, die durch die hochenergetischen Photonen des Lasers stattfinden, beziehen sich vorwiegend auf Prozesse, die über das lokale Aufschmelzen und Wiedererstarren führen. Beim thermischen Modell geschieht die Phasenumwandlung über hoch angeregte Phononen. Beim Plasmamodell geschieht der Phasenübergang über das Weichwerden von Phononen verursacht durch die starke Anregung von Elektronen aus bindenden in antibindende Orbitale.

³¹Ist das Verhältnis $h/\lambda \ll 1$ (h..mittlere quadratische Höhe der Unebenheiten, λ ..Wellenlänge) kann die Oberfläche als ideal eben angenommen werden, bzw. die Schicht als strukturlos. Da die Schichtdicke max. 1000 nm beträgt sind Streueffekte allenfalls bei stark beschädigten Schichten zu berücksichtigen.

³²Der Faktor 2 folgt aus der Freiheit, die Dämpfung der Amplitude des elektrischen Feldes oder der Intensität zu betrachten, $\langle I \rangle = \langle EE^* \rangle \sim E^2 \exp(-2\alpha z)$.

Drei Zeitbereiche können unterschieden werden, je nach Laserpulsdauer und Länge der Relaxation:

- Bei sehr kurzen Pulsen im fs-Bereich spielen Elektron-Phonon-Relaxationen noch keine Rolle. Es entsteht ein hochangeregtes Elektronengas mit einer Nichtgleichgewichtsverteilung und hoher Elektronentemperatur, während das Gitter nicht aufgeheizt wird. Mit einer Relaxationszeit von $\tau_{e-e} = 10^{-12} - 10^{-15}$ s geben die Elektronen ihre Energie durch inelastische Stöße (Intrabandstreuung) ab und relaxieren an die Unterkante des Leitungsbandes.
- Bei Anregungen mit Laserpulsen im ps-Bereich spielen zusätzlich die Elektron-Phonon-Relaxation $\tau_{e-ph} = 10^{-12}$ s und Phonon-Phonon-Relaxation $\tau_{ph-ph} = 10^{-10} - 10^{-12}$ s eine Rolle. Das Elektronengas ist dann thermalisiert bezüglich der Leitungsbandkante. Die Anregung der Phononendispersionszweige kann an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone erfolgen. Die größte Wahrscheinlichkeit besteht in der Anregung von LO-Phononen. Die direkte Übergangswahrscheinlichkeit von angeregten Elektronen in die akustischen Phononen ist wesentlich geringer [RET]. Die Diffusion der angeregten Elektronen aus dem Wechselwirkungsbereich, gegeben durch das bestrahlte Volumen, kann vernachlässigt werden. Die angeregten Phononen zerfallen kaskadenartig. TA- und LA-Phononen mit nichtthermischer Verteilung können erzeugt werden durch den Zerfall eines LO-Phonons in ein Paar von akustischen Phononen. Das angeregte Phononenbad zerfällt schließlich in makroskopische, thermische Freiheitsgrade. Bei ps- und fs-Pulsen können nichtlineare Prozesse, wie stimulierte Brillouin- und Ramanstreuung und allgemein Vierwellenmischung bei hohen Feldstärken im Bereich atomarer elektrischer Felder eine große Rolle spielen.
- Bei der Verwendung von ns-Pulsen muss die Rekombination von Ladungsträgern berücksichtigt werden. Während der relativ langen Zeiten kann (i.a.) selbst die Phonon-Phonon-Kopplung als schnell gegenüber der Pulsdauer angesehen werden. Durch Diffusion aus dem bestrahlten Volumen können Elektronen hoher kinetischer Energie für die Thermalisierung verloren gehen.

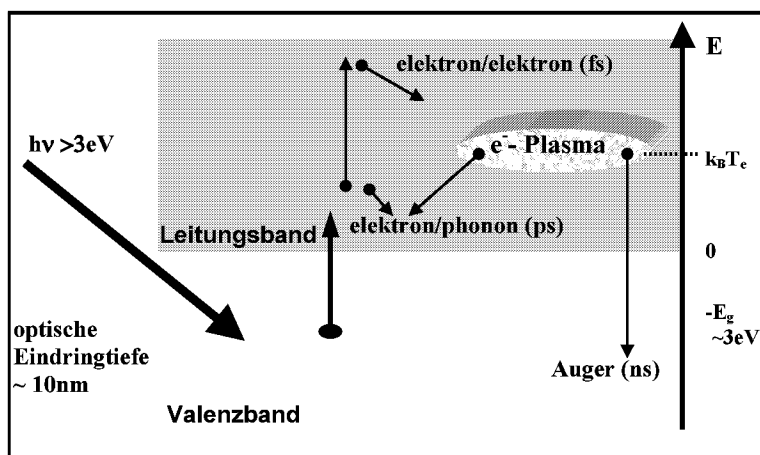


Abb. 4.1: Die Bestrahlung der Festkörperoberfläche mit hoher Leistungsdichte resultiert in einem räumlich und zeitlich lokalisierten Elektronenplasma der Temperatur $k_B T_e$, das durch Elektron-Phonon und Phonon-Phonon Wechselwirkung ins Gitterbad relaxiert, welches zunächst auf Umgebungstemperatur verbleibt.

Neben der Pulsdauer ist die Anregungsintensität, die je nach erforderlichem Prozess (Phasenübergang amorph-kristallin, strukturelle Phasenübergänge, Phasenübergang fest-flüssig) und bestrahltem Material (Metall, Halbleiter, Dielektrikum) im Bereich von $I = 10^4 - 10^{12} \text{ W/cm}^2$ Pulsspitzenleistung liegt, für die Beurteilung der Thermalisierung von wesentlicher Bedeutung; sie bestimmt die Dichte der angeregten Elektronen im Leitungsband. Ob nun die Rekombination und Relaxation der Laseranregung im elektronischen System instantan abläuft, also schneller als der Laserpuls, bestimmt die (langsame) Auger-Relaxation. Bei hoher Nichtgleichgewichtsdichte der Ladungsträger (starke Anregung) dominiert die

Auger-Rekombination gegenüber der Lumineszenz und Elektron-Phonon-Streuung, d.h. ein Elektron im Leitungsband und ein Loch im Valenzband rekombinieren und geben ihre Energie an einen dritten Ladungsträger ab ($\tau_{\text{Auger}} = 10^{-9} - 10^{-11} \text{ s}$) [RET].

Eine Elektronendichte von 10^{19} 1/cm^3 trennt die starke Anregung mit der Bildung eines Plasmas im Leitungsband von der schwachen, weil die Elektron-Elektron Kollisionsrate dann größer als die Elektron-Phonon Kollisionsrate wird, welche kaum durch die Ladungsträgerdichte beeinflusst wird. Eine Abschätzung für die Rate, mit der photoangeregte

Ladungsträger erzeugt werden, liefert $N_e(t, z, T) < \frac{\alpha(t, z, T)}{h\nu\tau_p}(1-R)Ie^{-\int \alpha dz} \approx N_0 e^{-\alpha z}$, d.h. ein

Photon erzeuge ein Elektron-Loch Paar (α -Absorptionskoef., R -Reflexion, τ_p -Pulsdauer).

Direkt an der Oberfläche ist $z = 0$. Dann ist $N_0 = \frac{\alpha(1-R)I}{h\nu\tau_p}$ Gl.4.3

Diese Näherung gilt vorzugsweise für ps- und fs-Laserpulse, da hier die gleichzeitig ablaufende Relaxation vernachlässigt wird. Beispiel³³: Bei Einstrahlung eines 1ps-pulses mit 1J Pulsenergie werden also im Leitungsband größenordnungsmäßig $10^{24} \text{ Elektronen/cm}^3$ erzeugt, wenn die gleichzeitige Relaxation vernachlässigt wird. Bei diesen hohen Ladungsträgerkonzentrationen wurde für Silizium dennoch eine instantane Thermalisierung beobachtet, weil die Zeitkonstanten der Elektron-Elektron Streuung und Auger-Rekombination, welche den langsamsten Prozess darstellt, mit ca. 0.5ns immer noch viel kleiner als die typische Pulslänge beim Laserannealing ist. Daher wird für diesen Halbleiter eine stationäre Ladungsträgerkonzentration beim Laserannealing angenommen.

Darüber hinaus besitzen die Elektronen mit Energien direkt an der Bandkante keine kinetische Energie, die hoch angeregten Elektronen im Leitungsband jedoch hohe kinetische Energie, so dass das Bandgap bzw. die eingestrahlte Laserwellenlänge ebenfalls Einfluss auf die Art der Relaxation und damit die zeitliche und räumliche Dissipation der Wärme haben.

Wenn diese instantane Thermalisierung in Betracht gezogen wird, ist die Berechnung der Laser induzierten Temperaturveränderungen mittels konventioneller Wärmeübertragung für Halbleiter gerechtfertigt und sinnvoll.

Für die keramischen Dünnschichten, die in dieser Arbeit mit ns-Laserpulsen bearbeitet werden, wird im Einklang mit den Wärmeleitungsrechnungen anderer Gruppen (s. Literaturstellen in Kap. 3.1.2, 3.1.3) ebenfalls eine vollständige und instantane Thermalisierung der Laserstrahlung ins Phononenbad angenommen.

Nichtthermische Prozesse führen generell zu anderen als den gewünschten Sintereffekten. Hierzu zählen photolytische ($\leftrightarrow$ pyrolytische) Effekte (Kap. 7.11), die durchaus eine Rolle spielen bei der Lasersinterung. Weiterhin kann bei sehr hohen Feldstärken ein dielektrischer Durchbruch die Schichten zerstören.

Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem nichttransparenten Festkörper ist für kleine und große Intensitäten qualitativ verschieden. Bei kleinen Intensitäten wird die Strahlung reflektiert, transmittiert oder absorbiert. Bei großen Intensitäten können abhängig von dem Material zusätzlich nichtlineare Prozesse und lokale Überhitzung auftreten, die bis zur Verdampfung führen. Mit steigender Intensität wächst die Temperatur der Festkörperoberfläche und einzelne Teilchen werden entfernt, das Material schmilzt und verdampft, der Dampf wird ionisiert und Plasma produziert (usw). Bei Pulsen, die kürzer als $\sim 1 \text{ ns}$ sind, können auch Phasenumwandlungen ohne nennenswerte Erwärmung des Phononensystems auftreten.

³³ mit $\lambda=355 \text{ nm}$, ($\nu \approx 10^{15} \text{ sec}^{-1}$), $I=1 \text{ Joule/cm}^2$, $\alpha=10^4 \text{ (cm)}$, $R=0.5$, $\tau_p=1 \times 10^{-12} \text{ (s)}$ folgt: $N_0 \approx 10^{24} \text{ cm}^3/\text{s}$

4.1.3 Die Wärmeübertragung

Wärme ist ungeordnete Molekülbewegung. Sie überträgt sich durch verschiedene Mechanismen von einem Ort zum anderen. Diese sind Strahlung, Konvektion (Strömung) und Leitung.

Hier sollen die wichtigen Erkenntnisse und Formeln der Wärmeübertragung für die Laserkristallisation mit kurzen Einwirkdauern der Laserstrahlung herausgearbeitet werden. Weil bei der gepulsten Laser-Kristallisation wegen der kurzen Einwirkdauer (~1..100ns) der Laserstrahlung auf die bestrahlte Fläche (Wafer) der Energietransport durch Wärmestrahlung und Wärmekonvektion an der Proben-Oberfläche vernachlässigbar klein ist, werden hier nur die wichtigsten Zusammenhänge genannt, mit denen diese Wärmeübertragungsanteile nach oben abgeschätzt werden können. Nähere Informationen zu dem physikalischen Hintergrund, sind den entsprechenden Literaturstellen zu entnehmen [WAG].

4.1.3.1 Wärmestrahlung

Bei der Wärmestrahlung handelt es sich um Wärmeenergietransport in Form von elektromagnetischer Strahlung. Der Strahlungsaustausch zwischen zwei Körpern wird durch die Eigenstrahlung der Körper und deren Reaktion auf die einfallende Strahlung bestimmt. Diese wird durch den absorbierten (A), reflektierten (R), transmittierten (T) und emittierten (E) Wärmestrahlungsanteil beschrieben (Abb. 4.2).

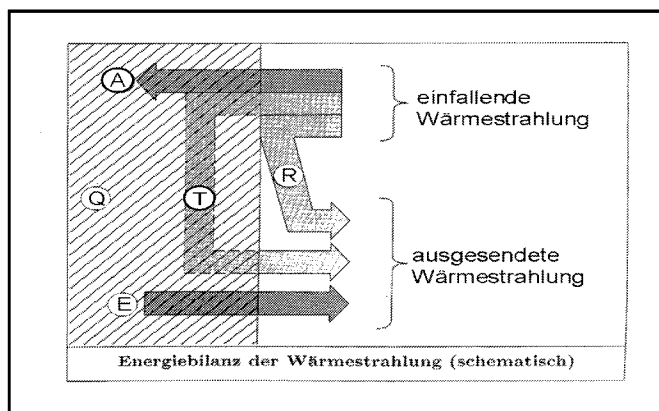


Abb. 4.2: Die Energiebilanz der Wärmestrahlung lautet: $I = A + R + T$. Diese Materialeigenschaften (A, R, T) sind Globalwerte bei festen Temperaturen, die Integrale über die jeweiligen Verteilungsfunktionen darstellen. Beim schwarzen Strahler ist Emission = Absorption.

Die Strahlungsemission ist insbesondere von der absoluten Temperatur abhängig. Sie hat eine spektrale Verteilung und ist weiterhin richtungsabhängig. Diese Informationen liegen meist in Form von Näherungen vor, welche sich auf den idealisierten Fall des schwarzen Strahlers (Hohlraumstrahlung) begründen [JON].

Mit „schwarzem Strahler“ wird in der Physik ein Körper mit dem Absorptionsgrad $A=1$ für alle Wellenlängen und Temperaturen gemeint. Alle schwarzen Körper besitzen unabhängig von Material und Form die gleiche universale spektrale Energieverteilungsfunktion, die von Max Planck (1900) unter der Voraussetzung der Energiequantisierung vollständig beschrieben wurde (Abb. 4.3):

$$u(\lambda, T) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} d\lambda \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die Energiestromdichte (Wärmestromdichte, entspricht der Fläche unter der Planck-Kurve) beträgt: $q = \sigma \cdot T^4$ - Stefan-Boltzmannsches Strahlungsgesetz

($\sigma = 4.67 \cdot 10^{-8} [\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}]$ Stefan-Boltzmann Konstante, T-Temperatur).

Um die Wärmestrahlung realer Körper quantitativ genauer zu berechnen, wird beim „grauen Strahler“ bezüglich des schwarzen Körpers lediglich ein von 1 verschiedener Absorptionsgrad angenommen, d.h. ein Reflexionsgrad größer Null zugelassen. Im Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz äußert sich dies durch die Einführung einer konstanten Emissivität ε ($0 < \varepsilon < 1$).

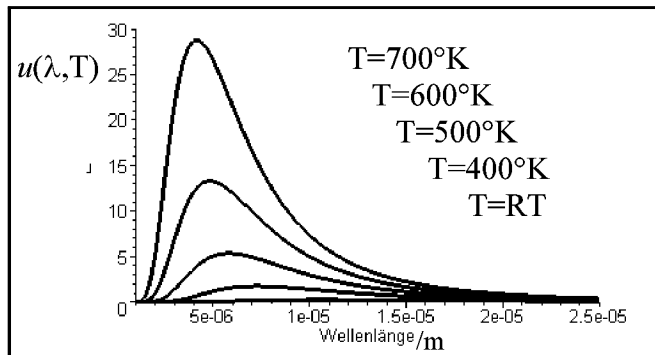


Abb 4.3: Spektrale Strahlungsdichte $u(\lambda, T)$ nach der Planckschen Formel.

Nach Wien verschiebt sich, die den maximalen Energiebetrag liefernde Wellenlänge $\lambda_{\max}$ mit steigender Temperatur zum kurzwelligeren

Bereich:
$$\nu_{\max} = \frac{2,82 \cdot k \cdot T}{h} \quad (\text{Wiensches Verschiebungsgesetz}).$$

Die spektrale und räumliche Verteilung der Wärmestrahlung wird weiter vernachlässigt:

$$q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

Gl. 4.5 Dieses

modifizierte Strahlungsgesetz lässt trotz seiner groben Vereinfachung bereits gute Abschätzungen bezüglich der Wärmeverlustleistung eines erhitzten Körpers zu. Es wird im FEM Modell auf die Oberfläche des Wafers angewendet. Bei maximaler Emissivität ($\varepsilon = 1$) ergeben sich hieraus für die Oberfläche eines 2500°K heißen Wafers Wärmeverluste durch Temperaturstrahlung von 221 W/cm^2 . Weil die Oberflächentemperatur nur äußerst kurzzeitig derart hoch ist (s. z.B. Abb. 4.5), kann nur maximal $0,1 \mu\text{s}$ lang diese Leistung abgestrahlt werden; Aus dem Strahlungsgesetz folgen somit $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ Strahlungsverluste (vgl. mit eingestrahelter Laserleistung Kap. 3.3). Bei den FEM Berechnungen werden sich durch die Berücksichtigung der Wärmestrahlung Korrekturen der Spitzentemperatur von einigen $^\circ\text{C}$ ergeben.

4.1.3.2 Konvektive Wärmeübertragung

Hierunter versteht man das Zusammenspiel von Wärmeleitung über eine allgemeine Grenzfläche Festkörper/Fluid (hier: Wafer/Luft) und einem konvektiven Transport der inneren Energie durch die Konvektionsbewegung des Fluids mit weiterhin vorhandener Wärmeleitung im Fluid. Wärme-Strömungsvorgänge werden durch lokale Temperatur- und damit Dichteunterschiede, d.h. durch den Auftrieb der wärmeren Bereiche ausgelöst. Wenn ein warmer Körper von einer kühleren Flüssigkeit oder einem Gas umströmt wird, wird der Abtransport durch Konvektion erzwungen. Falls die Strömung zu Beginn gleich Null ist, entsteht natürliche Konvektion.

Für die natürliche Konvektion an Luft ist der Wärmeenergieverlust klein und einfach abzuschätzen. Bei instationären oder stationären Strömungsfeldern, erzwungener Konvektion hingegen (z.B. Autokühler) kann der konvektive Wärmetransport bestimmend für die Temperaturen der beteiligten Körper und des umspülenden Mediums sein und die Berechnung aufwendig.

Hier wird ein empirischer Ansatz betrachtet, um die Verlustleistung abzuschätzen. Die Formel entspricht derjenigen, die für die Berechnung des Wärmedurchgangs benutzt wird (Newtonsches Abkühlungsgesetz), dann allerdings mit einem Wärmedurchgangskoeffizient anstelle des Konvektionskoeffizienten.

Die Berechnung der Wärmestromdichte durch natürliche Konvektion an der erhitzten Wafer-Oberfläche erfolgt demnach durch $q = \alpha_w \cdot \Delta T$.

Gl. 4.6

α_w ist der Wärmeübergangskoeffizient. Er beträgt bei Gasen für natürliche Konvektion zwischen 3 und $20 \text{ [W/m}^2\text{K]}$. Die Abschätzung ergibt wegen der kleinen Fläche und der kurzen Aufheizdauer mit dem Laser noch kleinere Wärmeströme als bei der Wärmestrahlung [HER].

4.1.3.3 Wärmeleitung

Die Wärmeleitung erfolgt ausschließlich in Materie und bezeichnet den Austausch von wärmeren und kälteren Zonen durch Molekülstöße. Der Ausgleichvorgang führt am Ende (asymptotisch zur Zeitachse) zu einer einheitlichen Temperatur.

Der Vorgang der Wärmeleitung wird in der Literatur oft mit der Strömung von Wasser durch Kies verglichen (s. Abb. 4.4). Demnach entspricht die stationäre Wärmeleitung der Strömung durch eine gesättigte Kiesschicht und die instationäre Wärmeleitung der Strömung durch eine trockene Kiesschicht [KLE].

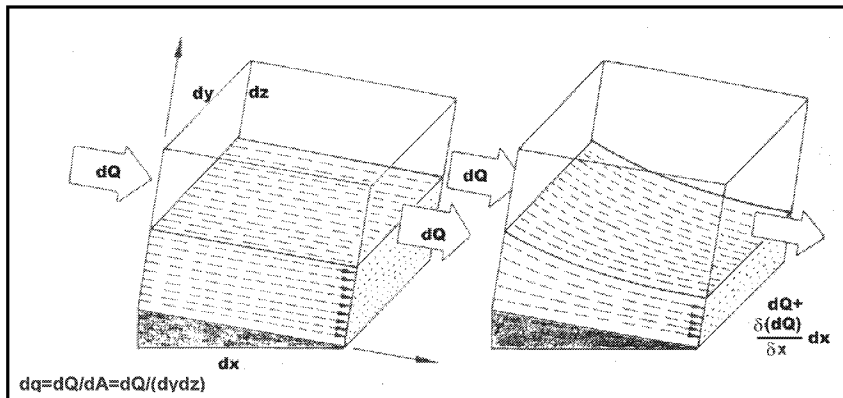


Abb. 4.4: Wärmeleitungs-Analogon in einem Körper
links: stationäre Strömung
rechts: instationäre Strömung
s.a. Herleitung der Wärmeleitungsgleichung

Die konstitutive Gleichung³⁴:

Der Fouriersche Ansatz stellt einen Zusammenhang zwischen dem Wärmestromdichtevektor und dem Temperaturfeld her [VED]:

$$q = -\lambda \cdot \text{grad } T$$

Gl. 4.7

λ [W/(mK)] ist die Wärmeleitfähigkeit, q die Wärmestromdichte ($=Q/A=P/A=\text{Wärme bzw. Leistung/Fläche}$). Der Fouriersche Ansatz reicht in einigen Fällen, als konstitutiver Ansatz nicht aus. Diese sind z.B.:

- Anisotrope Wärmeleitfähigkeit
Dieser Effekt kann durch Einführung eines Wärmeleitfähigkeitstensors berücksichtigt werden.
- Endliche Wärmeleitungsgeschwindigkeiten
Der Fouriersche Ansatz enthält die unphysikalische Annahme einer unendlich schnellen Wärmeleitung. Dies ist falsch und kann bei instationären Vorgängen, deren charakteristische Zeitkonstanten klein sind, je nach Material zu falschen Berechnungen führen. Bei organischen Substanzen z.B. darf dann nicht immer mit dem Fourierschen Ansatz gerechnet werden [VED].
- Thermodiffusion (Kopplungs- oder Kreuzeffekte) in Mehrkomponentensystemen
Dieser Effekt kann durch Einführung eines neuen Diffusionsstromdichtevektors berücksichtigt werden. Diese Kopplungseffekte sind i.a. klein gegenüber dem Haupteffekt der Fourierschen Wärmeleitung.

Herleitung der Wärmeleitungsgleichung

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass jedes thermodynamische System eine extensive Zustandsgröße U besitzt, die innere Energie. Sie wächst durch Zufuhr von Wärme und Arbeit: $\delta U = \delta Q + \delta A$, δQ – Wärme, δA – mechanische Arbeit. Wenn keine mechanische

³⁴ verknüpft Prozessgrößen mit Zustandsgrößen des betrachteten Systems und ist mathematischer Ausdruck für ein spezifisches Materialverhalten

Arbeit auftritt ist $\delta U = \delta Q$. Die innere Energie kann Bewegungsenergie der Moleküle sein, d.h. $\delta Q = \delta U = c_p M \delta T$.

Herleitung der Bilanzgleichung (s. Abb. 4.4): Dem Wärmestrom dQ wird auf der Strecke dx durch das Volumen dV der Anteil $\frac{\partial(dQ)}{\partial x} dx$ entzogen; diese Änderung in dQ sei gleich der Temperaturänderung $\delta T/\delta t$ des Massenelementes dm ($=\rho dV$) mit der spezifischen Wärmekapazität c_p , je Zeiteinheit: $\frac{\partial(dQ)}{\partial x} \cdot dx = \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \rho \cdot c_p \cdot dV$.

Mit der Beziehung $\Delta Q = \Delta T \cdot c_p \cdot \rho \cdot V$ Gl. 4.8

lässt sich bereits einfach die mittlere Temperatur beim Aufheizen eines Körpers berechnen (auch mit Berücksichtigung der Wärmestrahlung und -konvektion, z.B. mit Hilfe von numerischen Routinen wie sie MAPLE zur Lösung benutzt, s. Abb. 6.4).

Erst nach einsetzen der Materialgleichung kann nun die Bilanzgleichung herangezogen werden, um die entsprechenden Feldgrößen daraus zu bestimmen: aus $\frac{\partial(dQ)}{\partial x} \cdot dx = -\lambda \cdot \frac{\partial T^2}{\partial x^2} \cdot dy \cdot dz \cdot dx$ (Ableitung der Fourierschen Gleichung nach dx) folgt nun

die Wärmeleitungsgleichung: $\rho \cdot c_p \cdot \frac{\delta T}{\delta t} = -\lambda \cdot \frac{\delta^2 T}{\delta x^2}$ Gl. 4.9

Die linke Seite, mit der Dimension Leistung/Volumen beschreibt nun die pro Volumen und Zeiteinheit gespeicherte Energie, auf der rechten Seite stehen die Differenzen entsprechend ein- und ausfließender Wärmeströme (Wärmestromdichte/Längeneinheit).

Wenn die Eigenschaften des Körpers, in dem der Wärmeausgleich stattfindet, oder die Wärmequellen nicht von den Temperaturen abhängen, liegt ein lineares Problem vor. Sind sie hingegen temperaturabhängig, ist das Problem nichtlinear (z.B. $\lambda(T)$, Latente Wärme, Wärmestrahlung). Wärmequellen oder -senken können durch einen additiven Term berücksichtigt werden (z.B. Dissipation elektrischer oder mechanischer Energie, Laserstrahlung). Im stationären Grenzfall verschwindet der Effekt der Energiespeicherung und damit auch die Differenz ein- und ausfließender Wärmeströme. Dann gilt die Laplace Gleichung: $\Delta T = 0$ [CAR].

Lösungen für die instationäre Wärmeleitung:

Die Wärmeleitungsgleichung ist parabolisch und erfordert zur Lösung als Randbedingung die Temperaturverteilung zu Beginn der Laserbestrahlung ($T(r, z, t = 0) = T_0$) und die Randbedingungen, in denen der Wärmeaustausch mit der Umgebung festgelegt ist, bzw. die Erwärmung durch die Laserstrahlung modelliert ist.

Die homogene partielle Gleichung 4.9 lässt sich auch als gewöhnliche Differentialgleichung der Variablen ($x/\sqrt{t}$) auffassen [GRI]. Dies erlaubt, die thermische Diffusionsfront δ_w vereinfacht durch die Temperaturleitfähigkeit zu beschreiben. Über den Fourier-Ansatz ist der Wärmestrom mit dem Temperaturgradienten verknüpft. Das Maximum des Wärmestroms ($\nabla T' = 0$) zur Zeit t befindet sich im Abstand δ_w von der Oberfläche (thermische Diffusionslänge):

$\delta_w = \sqrt{2 a t}$ Gl. 4.10

Das Gausssche Fehlerintegral³⁵ (error function) bietet Lösungen für transversal unendlich ausgedehnte Quellen mit endlicher Einwirkdauer: $T = T_0 \operatorname{erf}(x/(4at)^{1/2})$. Der Ausdruck

³⁵ $\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi, \operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x, \operatorname{ierfc} x = \int_x^\infty \operatorname{erfc} \xi d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} - x \operatorname{erfc} x$

beschreibt die Temperaturverteilung in einem semi-infiniten Körper einheitlicher Temperatur T_0 , dessen Oberfläche zur Zeit $t=0$ plötzlich auf $T=0$ abgekühlt wird und auf diesem Niveau gehalten wird.

Diesen Lösungsansatz kann man zur Berechnung der Aufheizung und Abkühlung eines keramischen Halbraumes durch einen Laserpuls benutzen (Abb. 4.5). Für einen Temperaturanstieg muss die inverse, komplementäre Fehlerfunktion benutzt werden. Zum Ende des Pulses wird eine Quelle mit gleich großer negativer Intensität eingeschaltet, um die Energiezufuhr auf Null zu senken [HOF] :

$$T(z,t) = T_\infty + \frac{A \cdot P_l}{\lambda} \cdot \sqrt{4 \cdot a \cdot t_p} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4 \cdot a \cdot t_l}}\right) - \Theta(t - t_p) \cdot \sqrt{4 \cdot a \cdot (t - t_p)} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4 \cdot a \cdot (t - t_p)}}\right)$$

$$T = T_0 \text{ für } t = 0 \text{ und alle } z, \quad \dot{q} = A \cdot P \text{ für } 0 \leq t \leq t_p$$

$$\text{bei } z = 0, \quad \dot{q} = 0 \text{ für } t > 0 \text{ und } z \rightarrow \infty$$

Gl.4.11

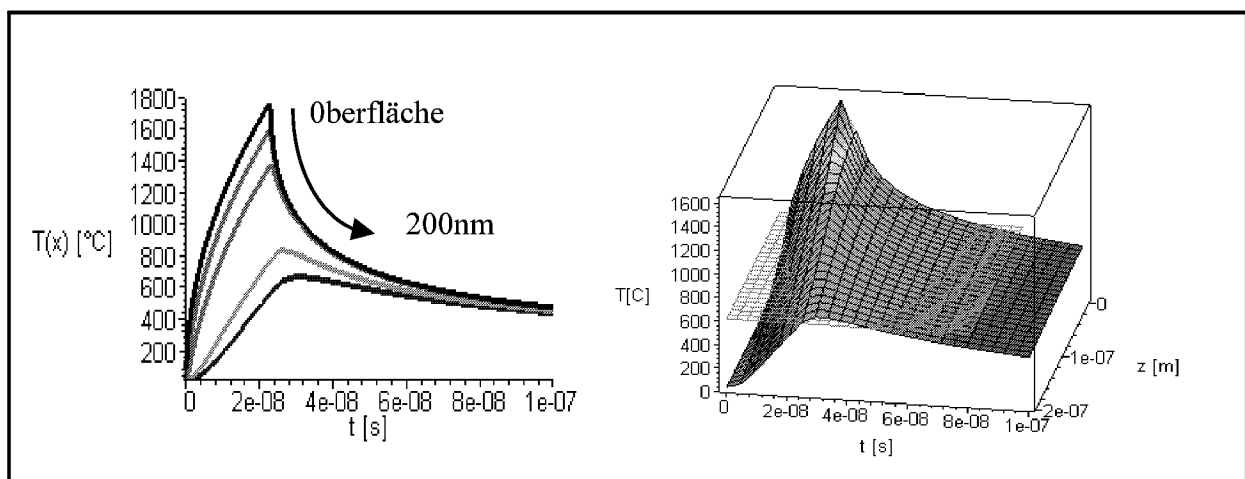


Abb. 4.5: Anwendung der Gl. 4.11: Links, die Temperatur von 0..200nm Tiefe. Rechts, die Ebene deutet die Kristallisationstemperatur von 600°C an. Hier erkennt man schon für eine Pulsenergiedichte von 50mJ/cm², dass man bei einer thermischen Einringtiefe von ca. 150nm Heiz- und Abkühlraten von 10⁹K pro Sekunde erhält.

Für analytische Lösungen der stationären Gleichung sei hier auf die Fachliteratur verwiesen [GRI, CAR].

Bei der Laserkristallisation keramischer Dünnschichten treten folgende physikalischen Effekte auf, die mit der erf-Lösung nicht erfasst werden können: Phasenübergänge (Schmelzen, Kristallisieren), temperaturabhängige Parameter, thermische Spannungen. Darüber hinaus erschweren das Multilayersystem, die zeitlich und räumlich modulierte Quelle die optische Eindringtiefe der Strahlung und Wärmestrahlungsverluste die analytische Auswertung.

4.1.4 Thermoelastizität

Grundlagen

Die phänomenologische Elast- Plasto- und Kriechmechanik sind Gebiete der Kontinuumsmechanik, in der mathematische Modelle zur Beschreibung des mechanisch thermischen Verhaltens von Werkstoffen, die als Kontinuum aufgefasst werden, aufgestellt werden. Die Thermoelastizität beschreibt die Verformung von elastischen Körpern in einem inhomogenen Temperaturfeld. Generell kann bei der Beanspruchung eines Materials zwischen den 3 Grundbeanspruchungen unterschieden werden (Abb. 4.6).

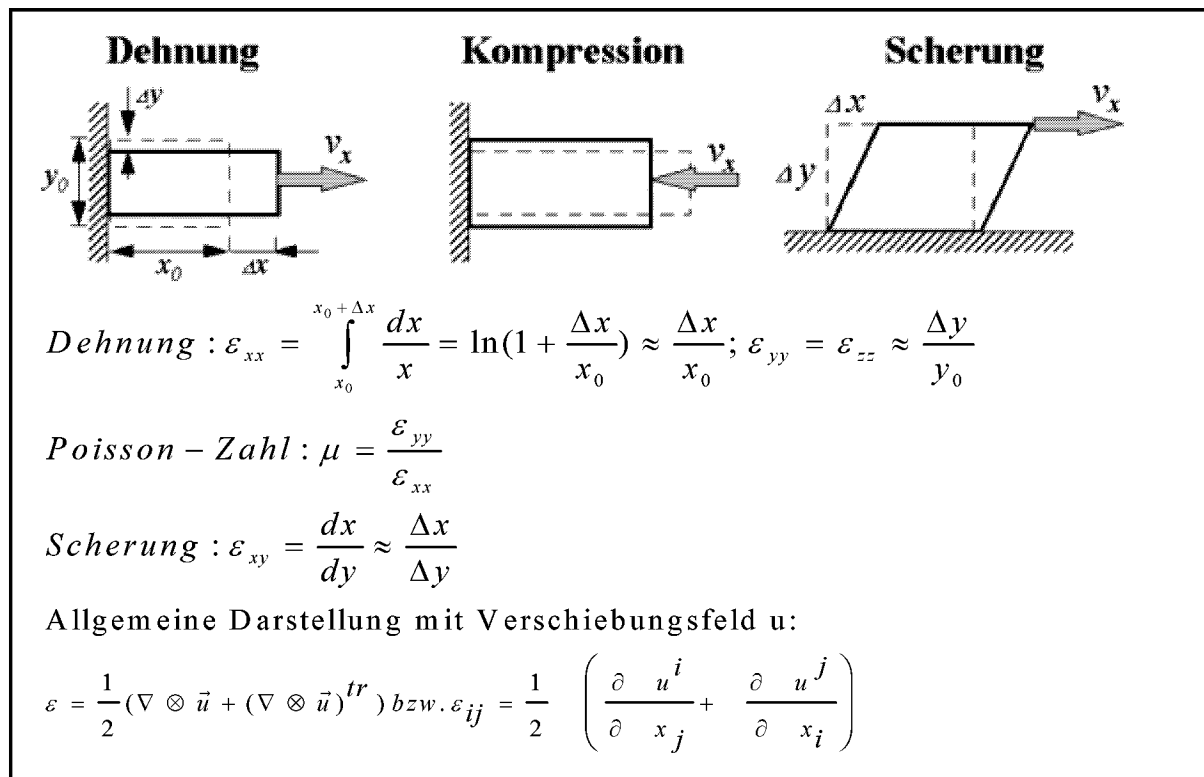


Abb. 4.6: Die wichtigsten Definitionen in der Elastizitätstheorie

Zug- und Druckbeanspruchungen wirken senkrecht auf die Oberfläche einer Probe bzw. eines Volumenelementes. Dagegen wirkt eine Schubspannung senkrecht zur Oberflächennormalen. Die Größe der Beanspruchung wird durch die Spannung σ_{ij} , d.h. die auf die Wirkfläche A_j bezogene Kraft F_i , beschrieben. Die Indizes bezeichnen jeweils die Raumrichtungen der Kraft (i) bzw. der Oberflächennormalen (j) (s. Abb. 4.6). Entsprechend bezeichnen Spannungen mit gleichen Indizes Druck- bzw. Zugbelastungen, während ungleiche Indizes auf eine Schubspannung hindeuten. Bei Betrachtung der Indizes werden die 9 möglichen Einzeldeformationen, die auf ein Volumenelement wirken können, deutlich. Diese können in einem Tensor, dem sogenannten Spannungstensor zusammengefasst werden [ALT].

Vernachlässigung des plastischen Verhaltens

Die lokalisierte und gepulste Aufheizung von Dünnschichten führt unvermeidlich zu thermischen Spannungen. Je höher der Temperaturgradient ist umso größer die induzierten Spannungen. Wenn ein Gebiet der Probe für eine Zeit t bestrahlt wird, wächst die aufgeheizte Zone mit $(a \cdot t)^{1/2}$ (s. Gl. 4.10). Wenn diese Zone klein ist gegenüber der gesamten Schichtdicke oder die Temperatur der darunterliegenden Schicht, aufgrund verschiedener Temperaturleitfähigkeit, deutlich geringer ist entstehen elastische Deformationen (korrespondierend zur Laserpulsdauer $t \approx 10^{-8}$ s) die zu Druckspannungen im Material führen [PAK, MET]. Neben der Temperatur-Eindringtiefe in z -Richtung (Koordinatensystem in Abb. 5.3) ist auch die Ausbreitung der Wärme in r -Richtung zu beachten. Keramiken sind spröde und das für Metalle häufig beschriebene Kriechen ist bei den äußerst kurzen Zeitkonstanten bei der gepulsten Lasersinterung kaum beobachtbar. Die Bruchdehnung liegt für spröde Werkstoffe unter 0.1% bei duktilen Werkstoffen hingegen bei 10% [GOT]. Daher wird in diesem Modell von einem rein elastischen Verhalten ohne plastische Anteile ausgegangen.

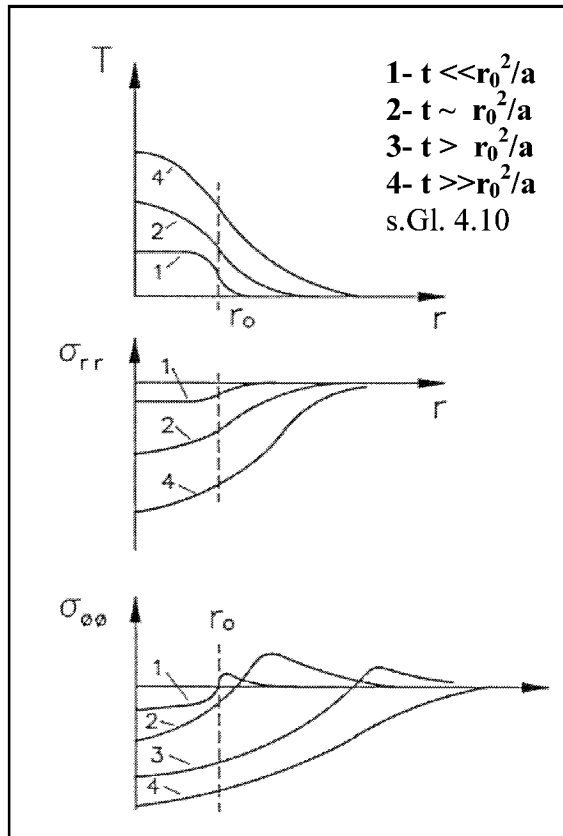


Abb. 4.7: Temperatur-Spannungsdiagramm auf der Oberfläche einer elastischen Halbraum Keramik mit endlichem Laserstrahldurchmesser r_0 zu verschiedenen Zeitpunkten t . Oberhalb der r -Achse herrschen Zugspannungen, unterhalb Druckspannungen.

Man erkennt, dass unter der Annahme von rein elastischen Deformationen die Druckspannungen überwiegen, weil der angrenzende Film die thermische Ausdehnung verhindert. Je nach Parametern während der Lasersinterung kann die Spannung in r -Richtung oder die in der dazu senkrechten ϕ -Richtung die Bruchdehnung übersteigen und zu Rissen in der Dünnschicht führen. Die Risse liegen erfahrungsgemäß in der Größenordnung der thermischen Eindringtiefe. Die ϕ -Komponente der Spannung kann außerhalb des bestrahlten Bereichs (r_0) zu Zugspannungen führen, welche in wenig duktilen Materialien die Bruchspannungen überschreiten [MET].

Anders als in Abb. 4.7 aber verhält sich die keramische Dünnschicht, wenn die mit der Pulszahl fortschreitende Verdichtung und Kristallisation berücksichtigt wird. Bei der Kristallisation verringert sich nämlich die Dichte der Keramik und dies verursacht nach dem Temperatúrausgleich Zugspannungen in r - und ϕ -Richtung. Die Untersuchungen an den Precursorlösungen und den Dünnschichten haben ergeben, dass die Dicke der Dünnschichten resp. die Massendichte je nach Schichtdicke oberhalb von 400°C Pyrolysetemperatur immer noch um etwa 10% abnehmen. Dieser Sinterungseffekt soll im Modell abhängig vom Kristallisationsgrad berücksichtigt werden.

4.1.5 Kristallisationskinetik

Die Kristallisation ist eine Phasenumwandlung auf ein energieärmeres Niveau im Gefüge eines Festkörpers in Richtung eines stabileren Zustandes. Die treibende Kraft für das Eintreten einer Kristallisation ist die Differenz der freien Enthalpie pro Volumen (ΔG_V) des amorphen bzw. flüssigen Zustandes und der kristallinen Phase. Für die in dieser Arbeit untersuchten elektrokeramischen Dünnschichten ist bei Temperaturen oberhalb ca. 550°C die Perowskit-Phase die Phase der kleineren freien Enthalpie und damit bevorzugt, gegenüber der amorphen bzw. nanokristallinen Phase (s.a. Kap. 2, Phasendiagramm in [LAN]).

Selbst durch die genaue Kenntnis der Reaktionsgleichungen und der Reaktionsenthalpien ist allerdings keine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit möglich. Diese kann mit sehr großer Affinität (stark negativer Gibbs-Reaktionsenthalpie) dennoch in ihrer Geschwindigkeit stark gehemmt sein (Beispiel: Knallgasreaktion). Mit der Geschwindigkeit physikalisch-chemischer und chemischer Vorgänge und Reaktionen beschäftigt sich die Reaktionskinetik. Bei abkühlenden Flüssigkeiten oder metallischen Gläsern erfolgt die Kristallisation durch Keimbildung und Keimwachstum/Kornwachstum. Bei polymorpher Phasenumwandlung (gegenüber der eutektischen, primären Kristallisation) hängt die Kornwachstumsgeschwindigkeit wesentlich von der Temperatur und der Aktivierungsenergie ab, die ein Atom benötigt, um die amorphe Phase zu verlassen [HEM]. Bei den keramischen

BST, und LCM Dünnschichten kann davon ausgegangen werden, dass Keime bereits vorhanden sind und diese bei entsprechender Temperatur auf Kosten der amorphen Phase wachsen (Kap. 2.4).

Die Kristallisationskinetik der amorphen/nanokristallinen Phase soll auf phänomenologische Art durch die klassische Keimbildungstheorie beschrieben werden. Dabei wird die Entstehung geordneter Bereiche und ihr anschließendes Wachstum auf Fluktuationen im atomaren und molekularen Bereich zurückgeführt. Die Annahme eines instationären, transienten Kristallwachstums (vielfach inkl. Keimbildung) bei schneller Kristallisation mit Zeitkonstanten von Millisekunden kann durch die Johnson-Mehl-Avrami Beziehung beschrieben werden [HUG]. Dieser Ansatz erweist sich bei der physikalischen Modellierung der Laserkristallisation von keramischen Dünnschichten als geeignet.

Generell wird das kristalline (Erstarrungs-) Gefüge bei schneller Kristallisation (bzw. großen Temperaturgradienten) feiner. Oberhalb bestimmter Abkühlraten bzw. Heizraten beim Sintern erstarren bzw. verbleiben schließlich selbst Metalle amorph. Ob die Abkühlgeschwindigkeiten bei der Lasersinterung noch für eine Kristallisation ausreichen, muss das Experiment zeigen. Falls die zur Kristallisation erforderliche Temperaturerhöhung nur für eine kurze Zeit, z.B. für 100ns erreicht wird, hört mit der Unterschreitung der Kristallisationstemperatur auch die Keimbildung bzw. das Kornwachstum auf und man erhält ein kristallin/amorphes Phasengemisch.

4.1.6 Allgemeine Beschreibung der Finite Elemente Methode

Die zu Grunde liegende Idee ist, einen Näherungsansatz für die unbekannte (Temperatur-, Spannungs-) Funktion zu verwenden, in der Regel ein Produktansatz, der aus vorgegebenen Formfunktionen und freien Koeffizienten besteht. Der Näherungsansatz (später die Testfunktion Ψ) wird entweder direkt von der Differentialgleichung aus (Differenzenverfahren, FDM), oder von der Integralform (Finite Elemente Methode, FEM) aus aufgestellt. Das Differentialgleichungsproblem wird dann entweder direkt in ein algebraisches Gleichungssystem überführt, oder bei Verwendung der Integralform, durch die Forderung nach einem Extremum (z.B. dem Minimum der potentiellen Energie $\rightarrow$ Ritz Verfahren) in ein algebraisches System für die unbekannten Koeffizienten umgewandelt. Durch Auflösung des Gleichungssystems werden die Koeffizienten bestimmt, dadurch ist die gesuchte Näherungsfunktion festgelegt.

Bei der FEM werden Ansatzfunktionen gewählt, die jeweils nur Teilgebiete überdecken. An den Übergängen der Bereiche schließen sie kontinuierlich an Nachbargebiete an. Die Näherungsfunktion für das Gesamtgebiet setzt sich also aus den Lösungsansätzen der Teilgebiete zusammen. Ein Teilgebiet ist ein „Element“ und ein Verbindungspunkt zwischen Gebieten ein „Knoten“. Um die Stetigkeitsanforderungen in den Knoten zu erfüllen, muß der Funktionsverlauf im Element durch die Funktionswerte in den Knotenpunkten und deren partielle Ableitungen ausgedrückt werden. Mit diesen Knotenwerten (-variablen) stellt sich die Ansatzfunktion als Linearkombination von sogenannten Formfunktionen (Basisfunktionen), mit den Knotenvariablen als Koeffizienten dar. Die Formfunktionen sind zueinander orthogonal. Die gesuchte Temperaturfunktion im gesamten Gebiet setzt sich stückweise aus den einzelnen Ansätzen aller Elemente zusammen und ist damit selbst die Vereinigung aller Ansätze über alle Elemente (s. Gl. 5.4). Bei dem Galerkinverfahren (Methode der gewichteten Residuen) wird mit den globalen Formfunktionen selbst als Ansatzfunktionen gerechnet. In einem instationären Feldproblem, eines isotropen zweidimensionalen Mediums existiert auch kein klassisches Extremalprinzip[GRO].

4.2 Grundlagen für die Sinterung mit inkohärenter UV Strahlung

Wie schon in Kapitel 3.1.2 erwähnt, ist es nicht notwendig, Laser für die Sinterung der Dünnschichten mit Strahlungsquellen zu verwenden. Neben Elektronenstrahlen [FAN] kann auch die Strahlung von Lampen, insbesondere deren UV-Anteil, für die lokale Aufheizung der keramischen Dünnschichten genutzt werden. Auch wenn die Bestrahlungszeit selbst mit den schnellsten Verfahrtschritten immer zu lang für eine kleine thermische Eindringtiefe ist, kann der lokale Charakter der Erwärmung in der gesinterten Zone des Wafers erhalten bleiben. Dies gilt in Bezug auf die Waferebene bei Verwendung eines kleinen Beleuchtungsflecks, z.B. eines strichförmigen Lichtstrahls.

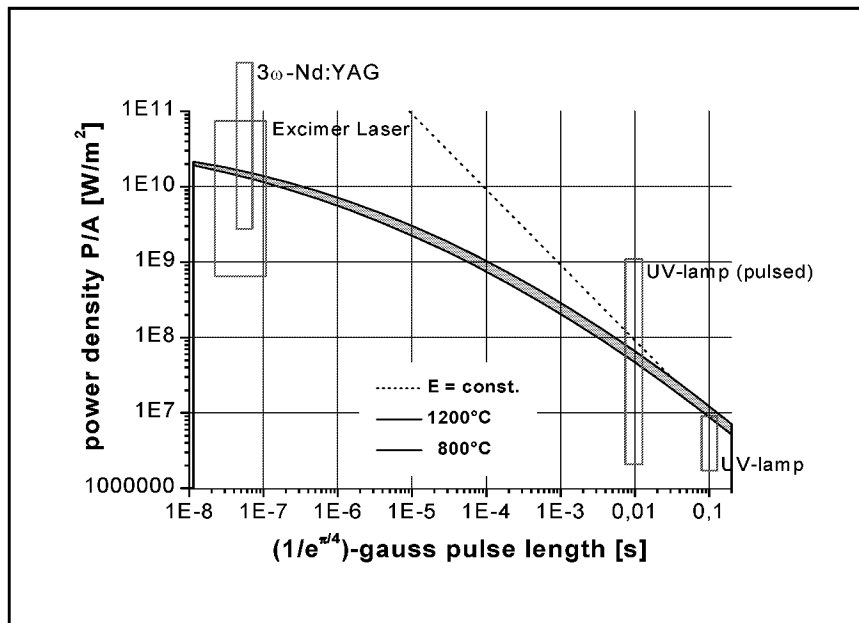


Abb. 4.8: Berechnete erforderliche Leistungsdichte über der Einwirkdauer der Strahlung (gaussisch) für eine Erwärmung einer Keramik-Dünnschicht auf $800\text{--}1200^\circ\text{C}$. Neben dem großen Abstand zwischen den UV-Hochleistungslasern und den Lampen fällt auf, wie schmal der Bereich ist, in dem die Parameter "passen".

Die Hauptschwierigkeit bei der Verwirklichung einer Lampen-Sinterung ist die Bereitstellung der notwendigen Leistungsdichte im UV. Bei Lampen wird infolge ihrer Komplexität hinsichtlich der Abstrahlcharakteristik der Strahlungstransport durch optische Systeme mittels radiometrischer Größen beschrieben.

4.2.1 Radiometrische Größen

Jeder Punkt einer Lampe ist ein Punktstrahler, der Strahlen in alle Richtungen aussendet. Die Phasen von Strahlen von verschiedenen Emissionszentren sind unkorreliert und damit inkohärent; daher ist eine Lampe ein inkohärenter Strahler. Diese Betrachtungen gelten nur in einem räumlichen Bereich, der groß gegen die Wellenlänge des Lichtes ist. Bei sehr kleinen Strahlungsquellen, z. B. wenn es gelingt, das Licht in Konzentratoren so weit zu konzentrieren, dass der Ausgang des Konzentrators die Dimension der Lichtwellenlänge besitzt, treten wieder Kohärenzeffekte auf [BOR].

Die **Strahlungsfluss** (radiant power) ist allgemein definiert als die Änderung der Strahlungsenergie mit der Zeit: $\Phi_e = dQ_e/dt$ [W].

Für inkohärente Strahlungsquellen können die Flüsse von verschiedenen Punktquellen überlagert werden (keine Interferenzeffekte):

$$\Phi_e = \oint \vec{S} d\vec{F} = \oint \sum S_i dF = \oint \sum S_i \cos \Theta_i dF.$$

$d\vec{F}$ ist das nach außen gerichtete vektorielle Flächenelement, $\vec{S}$ ist der Poyntingvektor, Θ ist der Winkel der Beobachtungsrichtung gegen die Normale des Flächenelementes.

Die differentielle Winkelabhängigkeit des Strahlungsflusses heißt **Strahldichte** (radiance):
 $L_e = dS / d\Omega = d^2\Phi_e / \cos\Theta \, d\Omega \, dA \, [W/m^2 \cdot \text{ster}]$ Gl. 4.12

$d\Omega$ ist das Raumwinkelement unter dem die Quelle von einer Optik beobachtet wird.

Eine andere wichtige Größe ist die **Strahlstärke** (strahlende Intensität, radiant intensity), die den Strahlungsfluss pro Raumwinkeleinheit angibt (ohne messende Fläche):

$$I_e = d\Phi_e / d\Omega \, [W/\text{ster}] \quad \text{Gl. 4.13}$$

Außerdem kann der Strahlungsfluss von einer Flächeneinheit definiert werden, die **spezifische Ausstrahlung** (radiant exitance): $M_e = d\Phi_e / dF \, [W/m^2]$. Gl. 4.14

Entsprechend wird die in die Bildebene fallende Strahlstärke die **Bestrahlungsstärke** (Irradiance) E_e genannt [WOL].

Spektrale Größen

Strahlung ist immer mit einer Spektralverteilung verbunden. Außerdem ist die Strahlung richtungsabhängig. Verschiedene Wellenlängen können verschiedene Richtungsabhängigkeiten besitzen. Umgekehrt kommt die Strahlung, die auf eine Fläche einfällt, von verschiedenen Richtungen, wobei wiederum für verschiedene Wellenlängen eine unterschiedliche Verteilung vorliegen kann. Die im vorigen Abschnitt definierten Größen sind deswegen zusätzlich eine Funktion der Wellenlänge (Frequenz) und sind in einem Wellenlängenintervall definiert, z.B.: $\Phi_e \rightarrow \Phi_{\lambda,e} \, [W/m \cdot \mu m]$ entsprechend die anderen radiometrischen Größen.

Photometrische Größen beziehen sich auf den sichtbaren Spektralbereich. Hierbei ist das Auge der Sensor. Die Beziehung zwischen den physikalischen (Radiometrie) und physiologischen (Photometrie) Größen stiftet die spektrale Empfindlichkeitskurve des Auges. Der Lichtstrom wird in Lumen gemessen. Die Lichtstärke ist Candela (cd) oder lumen/ster. Eine isotrope Lichtquelle der Lichtstärke 1cd strahlt den Lichtstrom $4\pi \times 1 \text{ Lumen}$ ab. Die Beleuchtungsstärke hat die Einheit $\text{Lux} = \text{Lumen}/m^2$. Die Beleuchtungsstärke entspricht der Bestrahlungsstärke in W/m^2 . Die Leuchtdichte in $\text{Lumen}/m^2 \cdot \text{ster}$ entspricht der Strahldichte im radiometrischen System in $\text{Watt}/m^2 \cdot \text{ster}$. Standard des photometrischen Einheitssystems ist die Leuchtstärke der Oberfläche eines schwarzen Strahlers beim Gefrierpunkt von Platin (2043,5K). Die Leuchtstärke ist in diesem Fall $60 \text{ cd}/cm^2$ bzw. $60 \text{ lumen}/cm^2 \cdot \text{ster}$.

4.2.2 Die Invarianten in optischen Systemen, Einfluss der Aberrationen

Das Produkt aus der Winkelvergrößerung und Lateralvergrößerung ist eine Konstante. Um ein kleines Bild zu erzeugen, erhöht man also automatisch den Winkelbereich; dadurch erhöhen sich aber auch die Aberrationen, die die Bildhelligkeit vermindern. Das Produkt aus Winkelvergrößerung und Lateralvergrößerung führt zur Sinusbedingung als Invariante und im allgemeinen Fall zum Liouvilletheorem. Die Strahldichte (Gl. 4.12) ist also immer konstant³⁶, die Strahlstärke (Gl. 4.13) und die spezifische Ausstrahlung sind dagegen nicht konstant und kann durch eine Fokussierung (z.B. Sammellinse, Konzentrator) erhöht werden. Eine wichtige Ursache für Aberrationsverluste ist die endliche Größe der optischen Komponenten. Je weiter die Strahlen vom axialen Strahl entfernt sind, umso schwieriger wird es diese "einzufangen" und je größer der Winkel des Strahls bezüglich der optischen Achse ist, umso größer sind die Aberrationen. Der Größe der optischen Bauteile sind jedoch strenge Grenzen gesetzt in Bezug auf ihre Kosten und Produzierbarkeit [WEL, WIN].

³⁶ dies gilt immer, wenn keine Absorption vorliegt.

4.2.3 UV Lampen für die Lasersinterung

Für die Kristallisation bzw. Sinterung der Keramikdünnschichten durch direkte Bestrahlung kommen nur Hochleistungs-UV Lampen in Frage. Hier reduziert sich die Auswahl an inkohärenten Lichtquellen schnell, wenn die Strahlstärke als Leistungsmaß verwendet wird. Eine Lampe besteht aus einem Quarzrohr mit zwei Elektroden (Wolfram) mit einer Gasfüllung. Das Quarzrohr kann auch als Kolben oder als Kapillare ausgebildet sein. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt unter 1mm bis über 100mm. Je höher der Strom in der Lampe ist, um so höher ist die Plasmatemperatur und um so mehr UV-Anteil erhält man. Die Plasmatemperatur in konventionellen Lampen beträgt typisch $T=5500\text{K}$. Wird der Strom in kontinuierlichen Lampen erhöht, so wird das Plasma instabil. Dies führt zur Zerstörung der Lampen. Die Hauptschwierigkeit ist die Stabilisierung der Bogenentladung. Dies geschieht im einfachsten Fall durch Kühlung der Elektroden und der Wandgefäße mit Gas oder mit Flüssigkeit.

Kurzbogenlampen

Der Abstand zwischen den Elektroden sollte so klein wie möglich sein mit einer möglichst hohen Strahlstärke. Ist der Bogen kleiner als 1mm, so kann die Lampe näherungsweise als Punktstrahler angesehen und mit Einlinsensystemen eine Abbildung der Lampe in die Bildebene erreicht werden. Bei größeren Bogenentladungen spielen die Aberrationen bei der Abbildung eine immer größere Rolle, die korrigiert werden müssen. Bogenlampen für den UV-Bereich werden im wesentlichen mit drei verschiedenen Gasfüllungen geliefert. Für den sichtbaren Spektralbereich sind andere Gasfüllungen (Metall/Halogen) effektiver.

Xenon-Kurzbogenlampen sind mit Xenon unter hohem Druck gefüllt (2 bis 20bar, der sich aufgrund der Wärmeentwicklung auf bis zu 100bar erhöht). Dadurch sind die Xenon-Emissionslinien so stark druckverbreitert, dass ein kontinuierliches Spektrum emittiert wird (Abb. 4.9). Dieses ist dem Tageslicht sehr ähnlich, und die Nutzung des kleinen Anteils, der im nahen UV emittiert wird, lohnt sich, da die Gesamtstrahlungsleistung enorm groß ist. Handelsübliche Xenonlampen nehmen Leistungen bis zu 20kW auf. Die intensive Bogenentladung strahlt bei Plasmatemperaturen von $T=6000\text{K}$. Je höher die Plasmatemperatur ist, um so höher ist der Anteil der UV-Strahlung. Wird für die Lampenstrahlung näherungsweise ein schwarzer Strahler angenommen (thermisches Gleichgewicht), so kann die spezifische Ausstrahlung in Watt/Fläche berechnet werden.

Nach dem Stefan-Boltzmanngesetz (Gl. 4.4) ist die totale Ausstrahlung bei 6000K:

$$M = \sigma T^4 = 7348 \text{ W/cm}^2 \text{ mit } \sigma = 5.670 \times 10^{-8} \left[\frac{\text{Watt}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \right] \text{ und } T = 6000 \text{ K}$$

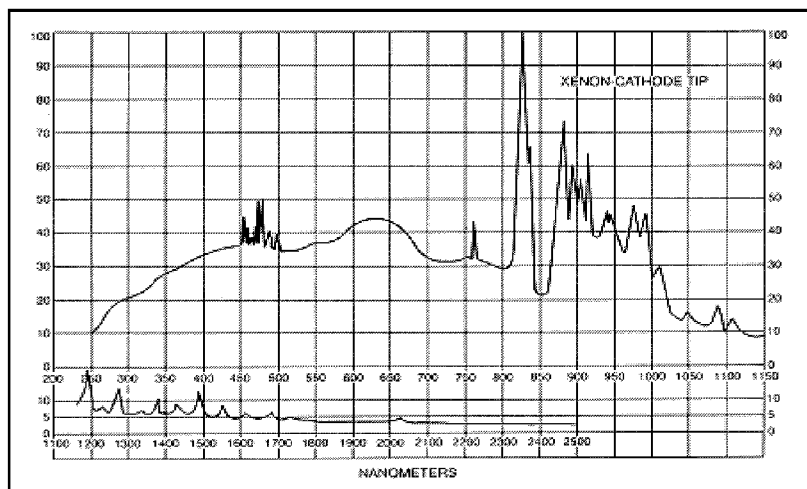


Abb. 4.9: Die Xenon-Hochdruckentladung hat im UV und im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich ein breites nahezu unstrukturiertes Spektrum, das dem Sonnenspektrum sehr ähnlich ist. Im langwelligen sichtbaren Spektralbereich und im nahen IR existieren dagegen scharfe intensive Strukturen.

Das Maximum liegt nach dem Wienschen-Verschiebungsgesetz (Abb. 4.3) in bezug auf das breite Kontinuum der Strahlung im UV/Vis bei:

$$\lambda_{\max} = \frac{2897.7}{6000} [\mu\text{m}] = 0.4830 [\mu\text{m}] = 483 [\text{nm}]$$

Quecksilberlampen enthalten Quecksilber in flüssiger Form. Außerdem eine geringe Beimischung von Startergas wie Argon oder Xenon. Die Entladung beginnt im Startergas. Wenn die Lampe heißer wird, beginnt das Quecksilber zu verdampfen und zu emittieren. Man bekommt dann nur noch das Spektrum des Hg. Je höher die Plasmatemperatur ist, um so höher ist auch der UV-Anteil der emittierten Strahlung. Wenn der Lampenstrom erhöht wird, so erhöht sich auch die Plasmatemperatur. Dadurch wird jedoch die Lebensdauer der Lampen wesentlich reduziert.

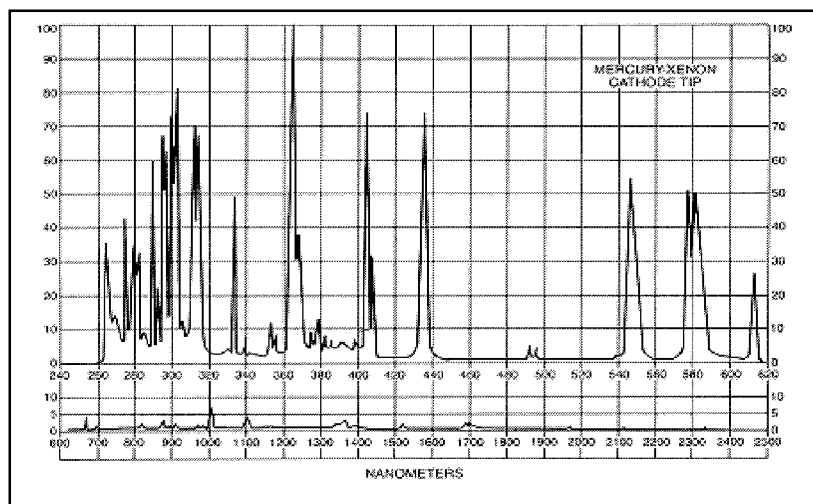


Abb. 4.10: Die Quecksilber-Kurzbogenlampe hat starke diskrete Linien im UV. Das Spektrum ist sehr inhomogen. Die weitaus stärkste Linie liegt bei 365nm.

Die Quecksilber-Xenon-Kurzbogenlampe enthält ein Gemisch aus Quecksilber und Xenon. Das Xenon liegt mit hohem Druck vor und hat nicht nur die Funktion des Startergases. Die Entladung beginnt im Xenon. Wenn die Lampe warm wird, beginnt nach Verdampfung des Quecksilbers auch die Emission im Hg. In diesem Falle ergibt sich ein überlagertes Spektrum von Hg und Xe [SPI].

Leistungsbereich

Luftgekühlte Quecksilberlampen, Xenonlampen und Hg/Xe-Lampen erhält man kommerziell von 50W bis 1kW elektrischer Leistung. Wassergekühlte Lampen können eine höhere elektrische Leistungsaufnahme von bis zu 30kW besitzen. Die Lampe mit dem kleinsten Bogen ist eine 100W-Hg-Lampe mit Bogenabmessungen von 0.25x0.25mm². Ihre UV-Leistung ist nicht spezifiziert (~10W). Diese Lampe kann näherungsweise als eine Punktquelle behandelt werden (kollimieren und fokussieren mit Einlinsensystemen). Der Strahlungsfluss im UV ist für die Hg-Lampen im allgemeinen für die stärkste UV-Linie bei 365nm spezifiziert. Er kann bis zu 90 Watt für 1000Watt-Lampen erreichen. Dieser Fluss wird über den gesamten Raumwinkel 4π abgestrahlt. Die Strahlstärke im Bereich 350-450nm liegt dann typisch bei 6W/ster. Etwas höhere Flüsse werden mit gepulsten Plasmalampen erreicht.

Langbogenlampen, Kapillarlampen

Die Kolben enthalten als strahlende Materie verschiedene Metall-Halogenide. Der Elektrodenabstand ist mit 10-100mm wesentlich höher als bei Kurzbogenlampen. Der Durchmesser der Entladung ist typisch 30mm und entspricht dem Kolbendurchmesser. Der

Gesamtstrahlungsfluss über den vollen Raumwinkel 4π liegt zwischen 30Watt und 700Watt je nach der Größe der Lampe. Dabei bleibt die Strahldichte nahezu konstant. Eine größere Lampe erfordert aber auch eine wesentlich größere Optik³⁷.

Ultrahochdruck-Kapillarlampen funktionieren analog wie Kurzbogenlampen. Durch die Kapillarform der Bogenentladung mit einem Durchmesser von ca. 1mm wird eine näherungsweise strichförmige Entladung erreicht. Die Bogenlänge liegt im Bereich von 50mm-150mm mit einer elektrischen Leistungsaufnahme von 2kW-8kW und einem Gesamtstrahlungsfluss im UV von 450W bis ca. 1kW

4.2.4 Grundlagen einfachster Abbildungssysteme

Das einfachste Abbildungssystem ist eine Linse. Die Quelle sei ein ebener Lambertscher Strahler. Diese Quelle (Lampe) werde mit der Winkelvergrößerung m auf die Bildebene abgebildet, dann gilt: $m = \sin \alpha_0 / \sin \alpha$ (α_0 -Eingangs-, α -Ausgangsaperturwinkel). Hat die Lampe die Strahldichte L , dann sammelt die Linse den Fluss $\pi L \sin^2 \alpha_0$ pro Flächenelement der Quelle.

Ein zweilinsiges System für eine möglichst homogene Beleuchtung eines Objektes ist die Köhlersche Beleuchtung. Eine erste Linse entwirft von der strahlenden Quelle ein Bild. Dieses Bild befindet sich in der vorderen Brennebene der Kondensorlinse. Durch diese Anordnung wird jeder Strahl, der von der Quelle ausgeht, hinter dem Kondensor parallel gemacht und die Beleuchtung in der Objektebene ist homogen.

Ist es erforderlich, neben der Abbildung der Lampe auch eine Strahlformung durchzuführen, so muss mit Strahlformern gearbeitet werden. Eine Zylinderlinse z.B. macht nur in einer Richtung eine Abbildung, in der anderen Richtung macht sie nur eine Parallelversetzung der Strahlen. Wenn so eine Punktlichtquelle abgebildet wird, so ergibt sich ein Strich. Mit zwei gekreuzten Zylinderlinsen (anamorphotisches Linsensystem) ergibt sich dann einen Strich endlicher Länge [SMI]. Voraussetzung ist ein Strahler mit möglichst kleiner räumlicher Ausdehnung (Punktlichtquelle). Ein Plasmabogen von 0.25x0.25mm ergab bei eigenen Versuchen eine hinreichend befriedigende Strichabbildung. Mit einer 1000Watt Xe-Lampe und einer Bogengröße von 1x3mm² konnte wegen der Aberrationen mit einem Einlinsensystem kein hinreichend guter Strich erzeugt werden. Je größer der Strahler, um so größer muss auch die Transferoptik werden. Aberrationen, verursacht durch achsenferne Strahlen und durch Strahlen mit großem Richtungskosinus, verschlechtern die Bildqualität. Günstiger sind daher Strahler mit möglichst hoher Strahldichte und kleinen geometrischen Abmessungen (s.a. Kap. 4.2.2).

Nichtabbildende Optiken für die Erhöhung der Strahlstärke

Konzentratoren wurden entwickelt für die Konzentration von Sonnenlicht. Sonnenlicht ist weitgehend parallel, da die Sonne verglichen zur Abbildungsoptik näherungsweise unendlich groß ist und außerdem unendlich weit weg ist. Das Konzentrationsverhältnis C ist gegeben durch das Verhältnis der Eintrittsfläche A und der Austrittsfläche A' des Konzentrators, $C=A/A'$ (Abb. 4.11). Ein Strahl kann in beiden Richtungen komprimiert werden (3D-Konzentrator) oder nur in einer Richtung (2D-Konzentrator). Im letzteren Fall ist der Konzentrator in einer Richtung zylindrisch und wirkt analog wie eine Zylinderlinse bzw. ein Zylinderspiegel. In beiden Fällen gilt die Invarianzbedingung des Phasenraumvolumens bei der Transformation durch das optische System. Ein Konzentrator transformiert einen parallelen Strahl in eine Strahlverteilung über alle Winkel. Ist die Strahlungsquelle nicht mehr im Unendlichen, sondern in endlicher Entfernung vom Konzentrator, kommen neben einem (kleinen) Anteil paralleler Strahlen auch Strahlen unter verschiedenen Einfallswinkeln an.

³⁷ Neben den hohen Kosten für eine an die Kapillarlampe angepasste Optik darf man nicht vergessen dass die Strahldichte immer konstant ist

Daher müssen abbildende mit nichtabbildenden Elementen kombiniert werden. Zum Beispiel kann mit einem Spiegel ein Strahler auf die Eintrittsebene eines Konzentrators und die Austrittsebene des Konzentrators auf die Oberfläche eines Wafers abgebildet werden.

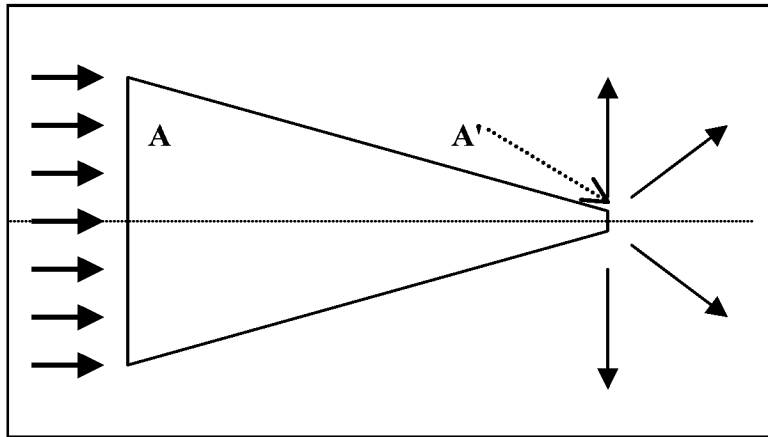


Abb. 4.11: Das Prinzip des Konzentrators ist, dass die Strahlstärke am Konzentratorausgang erhöht wird, indem paralleles Licht am Eingang des Konzentrators transformiert wird in Licht, das eine Winkelverteilung im Intervall $(-\pi/2, \pi/2)$ am Ausgang des Konzentrators besitzt.

Allgemein werden Sonnenkonzentratoren als Spiegel ausgeführt, die Reflektion am optisch dichteren Medium ist jedoch mit Verlusten verbunden, da die Reflektivität maximal 90% nicht überschreitet. Bei einer großen Anzahl von Reflektionen werden die Verluste groß. Der Vorteil der Totalreflektion ist, dass sie verlustlos ist. Deswegen wird ein Konzentrator zum Beispiel aus Quarz gefertigt. Da nur die Strahlen totalreflektiert werden, die in einem endlichen Winkelbereich auf die Oberfläche des Konzentrators treffen, ist ein möglichst hoher Brechungsindex des totalreflektierenden Mediums effizient. Ein wesentlich effektiveres Medium als Quarz ist Saphir, das insbesondere im UV einen hohen Brechungsindex besitzt. Ist n der Brechungsindex des Konzentrators, so tritt für alle Strahlen Totalreflektion auf, die im Konzentrator unter dem Winkel Θ'_i auf die Seitenfläche des Konzentrators fallen, für die

$\sin \Theta'_i \geq \frac{1}{n}$. Nach dem Brechungsgesetz sind die Strahlen im Konzentrator und außerhalb verknüpft durch: $\sin \Theta'_i = n \sin \Theta_i$, damit erhält man für die numerische Apertur: $NA = \sin \Theta_i \geq \sqrt{n^2 - 1}$ [SMI].

5 Das Lasersinterungsmodell

Nachfolgend werden das mathematische, rotationssymmetrische Modell und dessen numerische Integration nach der Finiten Elemente Methode (FEM) für die modelltheoretische Analyse der transienten, thermisch induzierten Prozesse bei der Kristallisation keramischer Dünnschichten mit Laserstrahlung beschrieben. Die grundlegenden Annahmen wurden im vorhergehenden Kapitel näher beschrieben: Die optische Energie wird instantan und vollständig in Form von Heizenergie entsprechend der linearen Optik in der Waferoberfläche deponiert. Die Wärmeleitung wird mit dem Fourierschen Ansatz beschrieben.

5.1 Der numerische Lösungsweg für die Wärmeübertragung

Die Wärmeleitungsgleichung wird nun mit einer orts- und zeitabhängigen Wärmequelle q , und thermophysikalischen Materialeigenschaften angenommen (Wärmeleitfähigkeit λ , die Dichte ρ und die Wärmekapazität c_p), deren Werte von der Temperatur und den

Phasenbestandteilen abhängen (vgl. Gl. 4.9):
$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + q \quad \text{Gl. 5.1}$$

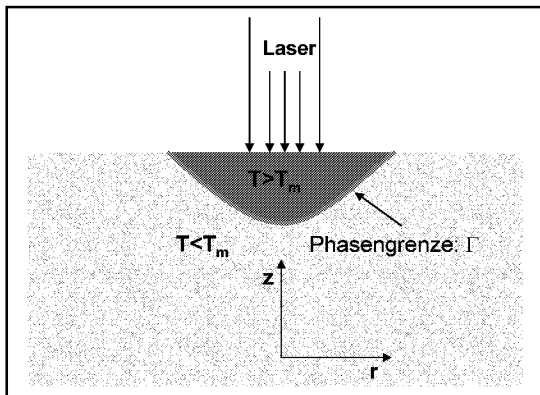


Abb. 5.1: Der Laserstrahl fällt senkrecht auf die Probe. Die Erhitzung kann zum Schmelzen des Materials führen. An der Grenze zwischen Schmelze und Festkörper entsteht eine Unstetigkeit im Wärmestrom durch die Schmelzwärme des Materials.

Für den Aufschmelz- bzw. Erstarrungsprozess ist neben dem Fourierschen Ansatz eine weitere Materialgleichung zu berücksichtigen. Die mit der Phasentransformation fest/flüssig gekoppelte latente Schmelzwärme führt zu einer Diskontinuität des Wärmestroms an der Phasengrenze (Stefan-Problem):

$$-\lambda \cdot (\vec{n}, \nabla T)_{\text{liquid}} = -\lambda \cdot (\vec{n}, \nabla T)_{\text{solid}} + \rho L_m (\vec{n}, \vec{v}) \quad \text{Gl. 5.2}$$

Beim Aufschmelzen wirkt die latente Schmelzwärme L_m als zusätzliche Wärmesenke, bei der Erstarrung als zusätzliche Wärmequelle an der Erstarrungsfront.

Das drei dimensionale Problem wird durch die vereinfachende Annahme der Rotationssymmetrie auf ein zwei dimensionales Problem in Zylinderkoordinaten reduziert. Diese Einschränkung gilt sicher ohne Verletzung der Allgemeingültigkeit der Lösung, wenn bei der Laserbearbeitung von Abbildungen eckiger Masken, wie sie bei der Strukturierung eingesetzt werden, abgesehen wird. In diesem Fall würde in den Ecken der Abbildung eine drei dimensionale Berechnung erforderlich (Abb. 5.2). Die eindimensionale Rechnung ist aufgrund des Strahlradius - thermische Eindringtiefe Verhältnis eigentlich für die meisten Teile der Probe exakt genug. Allerdings bietet die 2 dimensionale Lösung sehr anschauliche und übersichtliche Graphen und sie ist für die thermomechanische Berechnung notwendig.

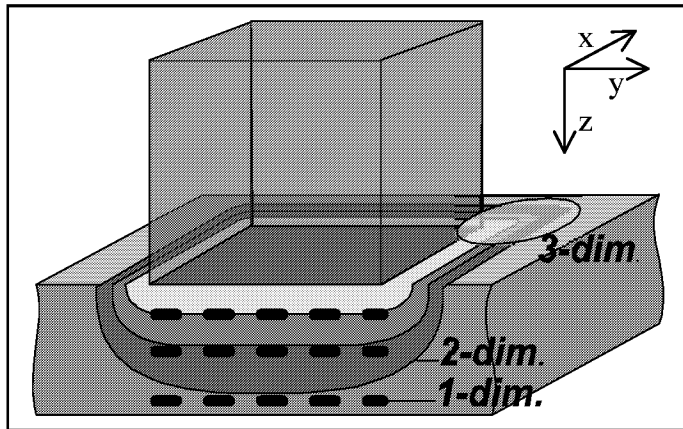


Abb.5.2: Temperaturprofil unter dem Laserpuls. Anders als in dieser Skizze ist der Strahlradius bei der Laserkristallisation keramischer Dünnschichten um mehr als 100mal größer als die thermische Eindringtiefe, wodurch die gestrichelten (1-dim, z-Richtung) Linien und die durchgezogenen Kurven (2-dim, z, y-Ebene) unter dem Puls übereinander liegen. Bei rundem Laserpuls tritt der 3-dim Fall nicht auf.

Die Wärmeleitungsgleichung ist parabolisch und erfordert zur Lösung als Randbedingung die Temperaturverteilung zu Beginn der Laserbestrahlung $T(r, z, t = 0) = T_0$, und die Randbedingungen, in denen der Wärmeaustausch mit der Umgebung festgelegt ist, bzw. die Erwärmung durch die Laserstrahlung erfasst ist. Die Annahme adiabatischer Randbedingungen ist für das Wärmeleitungsproblem zulässig, weil die geometrischen Abmessungen des Wafermodells das erwärmte Volumen um Größenordnungen übertrifft ($1\mu\text{m}^3 \ll 1\text{mm}^3$).

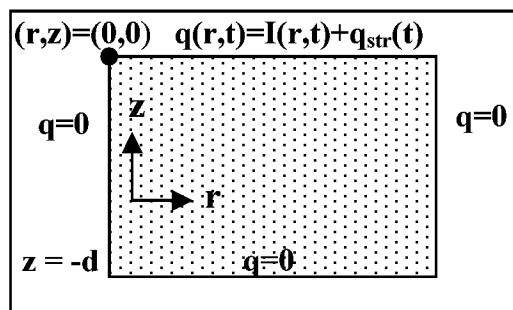


Abb. 5.3: Auf den Bauteilkanten und der Unterseite werden adiabatische Randbedingungen angenommen. Die Berücksichtigung der konvektiven Kühlung würde auf der Zeitskala, auf der der Aufschmelz- und Erstarrungsprozess abläuft, zu Korrekturen im Temperaturfeld führen, die kleiner 0.1% sind.

5.1.1 Die schwache Form der Wärmeleitungsgleichung

Die numerische Finite Elemente Methode kann als Grundgleichung zur Lösung des Wärmeleitungsproblems nicht die "strenge" differentielle Form Gl. 5.1 erzwingen; sondern sie benutzt die dazu äquivalente sogenannte schwache Formulierung über finite Volumina als Basisgleichung. Anstelle der punktwisen Gültigkeit der partiellen Differentialgleichung wird eine äquivalente Variationsgleichung für das Randwertproblem abgeleitet. Diese Variationsformulierung ermöglicht in der Regel Existenzaussagen auch unter geringeren Anforderungen an die Glattheitseigenschaften der Lösungsfunktion.

$$\underbrace{\int_G \Psi \cdot \rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} dV}_{\text{Änderung der thermischen (inneren) Energie}} = \underbrace{\int_{\partial G} \Psi \cdot \langle \lambda \nabla T, \vec{n} \rangle d\Omega}_{\substack{\text{Wärmeaustausch mit der Umgebung} \\ \text{Fourierscher Wärmestrom} \\ \text{linear} \Rightarrow T \text{ darf stückweise} \\ \text{konst. sein}}} - \underbrace{\int_G \langle \nabla \Psi, \lambda \nabla T \rangle dV}_{\text{Fourierscher Wärmestrom}} + \underbrace{\int_G \Psi \cdot q dV}_{\substack{\text{thermalisierte} \\ \text{optische Energie}}}, \quad \Psi \in F(G) \quad \text{Gl.5.3}$$

Für die Ableitung der Variationsgleichung wird zunächst die durch die Wärmeleitungsgleichung (Gl. 4.9, 5.1) gegebene klassische Randwertaufgabe für das

Temperaturfeld unter Zugrundelegung eines geeigneten Funktionenraumes $F(G)$ über dem Gebiet G als sogenannte schwache Lösung einer Variationsgleichung formuliert, d.h. es wird eine Funktion T gesucht, die der Gl. 5.3 genügt.

Die Ableitung dieser Variationsgleichung erfolgt durch Multiplikation der Wärmeleitungsgleichung mit einer beliebigen sogenannten Testfunktion Ψ aus dem Funktionenraum und einer nachfolgenden Integration über dem Gebiet unter Anwendung des Gauß'schen Integralsatzes [ABA]. Unter der Voraussetzung einer rotationssymmetrischen Lösung und adiabatischer Randbedingungen vereinfacht sich das Variationsproblem zu

$$\int_G \Psi \cdot \rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} r dr dz + \int_G \langle \nabla \Psi, \lambda \nabla T \rangle r dr dz = \int_G \Psi \cdot q r dr dz \quad \text{Gl. 5.4}$$

für alle $\Psi \in F(G)$, $G = \{(r, z) \in \mathbb{R}^2 : -D < z < 0, 0 < r < R\}$; $T(r, z, t=0) = T_u$

5.1.2 Diskretisierung der Variationsgleichung

Für die numerische approximative Lösung der Variationsgleichung für das Wärmeleitungsproblem (Gl. 5.3) wird ein endlich dimensionaler Unterraum des Funktionenraumes $F(G)$ zugrundegelegt und die Lösungsfunktion für das Temperaturfeld T als Linearkombination der Elemente aus dem Unterraum angesetzt, deren Entwicklungskoeffizienten aus der Variationsgleichung bestimmt werden:

$$\begin{aligned} T = \sum_{i=1}^n a_i \Psi_i &\Rightarrow \int_G \Phi_i \cdot \left(\rho \cdot c_p \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{j=1}^n a_j \Psi_j \right) \right) r dr dz - \int_G \left\langle \nabla \Phi_i, \lambda \cdot \sum_{j=1}^n a_j \nabla \Psi_j \right\rangle r dr dz \\ &= \int_{z=0} \Phi_i \cdot \frac{I(r, t)}{\delta_{opt}} \cdot e^{-|z|/\delta_{opt}} \cdot r dr, \text{ für alle } i, j \leq n \end{aligned} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Die für die Entwicklung verwendeten Funktionen werden als Ansatzfunktionen bezeichnet. Grundsätzlich können die Test- und Ansatzfunktionen verschieden voneinander sein. Sind die Test- und Ansatzfunktionen identisch, spricht man von einem Galerkin Verfahren. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass für eine Klasse von Differentialoperatoren die resultierenden Matrizen der Gleichungssysteme symmetrisch sind und diese Symmetrie mit Vorteil bei der numerischen Lösung des Gleichungssystems genutzt werden kann.

Bei einem transienten Problem, wie es hier vorliegt wird Gl. 5.5 nachfolgend zu einem beliebigen Zeitpunkt t über ein Zeitinkrement Δt integriert. Durch die Verwendung des Ansatzes

$$\int_{t'}^{t'+\Delta t} \left(\int_G f(\vec{x}, t) dV \right) dt = \Delta t \left(\Theta \int_G f(\vec{x}, t'+\Delta t) dV + (1-\Theta) \int_G f(\vec{x}, t') dV \right), \quad \text{Gl. 5.6}$$

mit $0 \leq \Theta \leq 1$ für die numerische Zeitintegration, erhält man für die Entwicklungskoeffizienten je nach Wahl von der reellen Zahl Θ ein explizites oder implizites Integrationsschema für die Entwicklungskoeffizienten. Die Bezeichnung explizites bzw. implizites Schema stammt aus der Methode der Finiten Differenzen. Bei dieser Methode lassen sich für die Wahl $\Theta=1$ die Temperaturwerte zum nachfolgenden Zeitpunkt explizit aus den Werten zum vergangenen Zeitpunkt berechnen. Für alle anderen Werte für Θ ist eine Matrizeninversion erforderlich, d.h. die Temperaturwerte zum nachfolgenden Zeitpunkt hängen implizit von dieser Verteilung ab, wobei diese Abhängigkeit in der Matrix M_{ij} steckt.

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^n M_{ij} a_j &= L_i, \text{ wobei} && \text{Gl. 5.7} \\
 M_{ij} &= \int_G \left(\rho' c_p \Psi_i \Psi_j \right) r dr dz + \Delta t (1-\Theta) \int_G \lambda \langle \nabla \Psi_i, \nabla \Psi_j \rangle r dr dz && \triangleq \text{MATT} \\
 L_i &= \sum_{j=1}^n \left(\int_G \left(\rho' c_p \Psi_i \Psi_j \right) r dr dz - \Delta t \Theta \int_G \lambda' \langle \nabla \Psi_i, \nabla \Psi_j \rangle r dr dz \right) a'_j && \triangleq \text{LASTT} \\
 &+ \Delta t \int_G \Psi_i \cdot \left((1-\Theta) \cdot \frac{I}{\delta_{opt}} \cdot e^{-\frac{|z|}{\delta_{opt}}} + \Theta \cdot \frac{I'}{\delta_{opt}} \cdot e^{-\frac{|z|}{\delta_{opt}}} \right) r dr dz && \triangleq \text{FLUX} \\
 &&& (\text{s.a. Kap.8.1})
 \end{aligned}$$

Die mit einem Hochkomma versehenen Größen beziehen sich auf den Zeitpunkt t' , die Größen ohne Hochkomma beziehen sich auf den nächstfolgenden Zeitpunkt $t=t'+\Delta t$. Bei einer Gleichgewichtung der Beiträge vom alten und neuen Zeitpunkt $\Theta=0.5$ wird das Zeitintegrationsschema als Crank-Nicolson Verfahren [CUV] bezeichnet. Der Einbau der Randbedingung bezüglich der Erwärmung durch die Laserstrahlung ergibt sich in natürlicher Weise bei der Variationsformulierung und findet letztendlich ihren Platz in dem Lastvektor L des Gleichungssystems für die Entwicklungskoeffizienten (Gl. 5.7).

Bisher sind bis auf gewisse Glattheitseigenschaften, die zur Durchführung der Ableitungen und Integrationen in der Variationsgleichung notwendig sind, keine weiteren Forderungen an die Test- bzw. Entwicklungsfunktionen Ψ_i gestellt worden. Im Unterschied zu Spektralverfahren bzw. klassischen Ansätzen mittels global einheitlich definierter Funktionen verwendet die Finite Elemente Methode Ansatzfunktionen, die nur auf Teilbereichen des Gebietes von Null verschiedene Werte aufweist. Die dadurch erzeugten Matrizen M_{ij} sind dünn besetzt oder weisen bei geeigneter Nummerierung der Ansatzfunktionen eine Bandstruktur auf, und es lassen sich für die numerische Lösung der Matrixengleichung angepasste Verfahren angeben.

5.1.3 Ansatzfunktionen

Bei der Konstruktion der Ansatzfunktionen wird nach der Methode der Finiten Elemente das Gebiet in einfache geometrische Teilgebiete diskretisiert. Bei zweidimensionalen Problemen geschieht dies durch eine Diskretisierung in Dreiecks- bzw. quadrilaterale Elemente (Abb. 5.4). Selbst bei der Verwendung von geradlinigen Elementen wird bei hinreichend feiner Auflösung bereits eine gute Approximation des Gebietes erreicht. Die Approximation ließe sich durch die Verwendung von krummlinig berandeten Elementen noch weiter erhöhen. Bei dreidimensionalen Problemen finden Tetraeder, Hexaeder oder andere dem Problem angepasste Elemente für die Vernetzung des Gebietes ihre Verwendung.

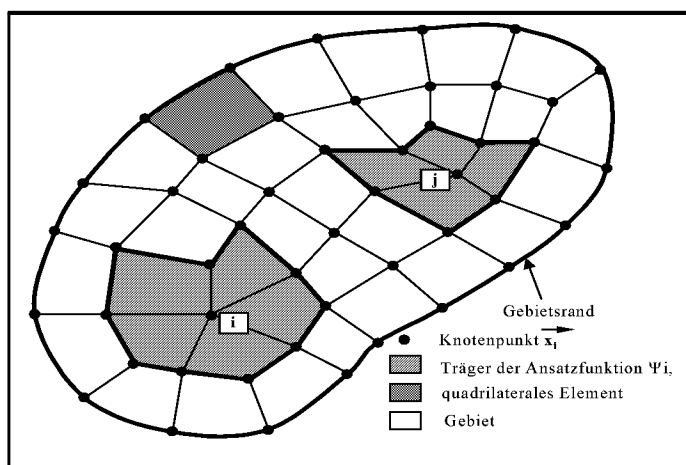


Abb. 5.4: Das Ziel der Finite Elemente Methode ist die Konstruktion von Ansatzfunktionen, die auf den Knotenpunkten konzentriert sind, d.h. die zu dem Knotenpunkt x_i gehörige Ansatzfunktion hat einen Träger, der identisch ist mit den Elementen, die den Knotenpunkt x_i als Elementknotenpunkt aufweisen.

Das vorgelegte Gebiet wird durch die approximierenden Elemente substituiert.

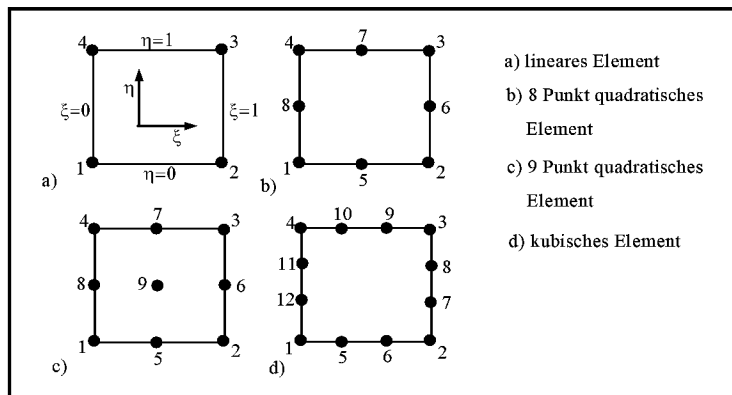


Abb. 5.5: Aus Randknoten gebildete quadrilaterale Elemente der Serendipity Klasse (a,b,d) und 9 Punkt Lagrange Element (c). In diesem Modell wird ausschließlich das 8-Punkt Element verwendet. Lineare Elemente sind für die auftretenden Spannungen zu steif.

Die Konstruktion der Ansatzfunktionen und die numerische Auswertung der Matrixintegrale erfolgt auf sogenannten Normalelementen (Abb. 5.5) über Basisfunktionen φ_i , die auf den Normalelementen definiert sind. Für die Basisfunktionen wählt man einen Polynomansatz, wobei die Polynomkoeffizienten über die Wertevorgabe der Polynome an den Knotenpunkten bestimmt werden. Beispielsweise gibt es für das lineare Element 4 Basisfunktionen. Für die Basisfunktion φ_i setzt man an dem Knotenpunkt (ξ_i, η_i) den Funktionswert zu 1 und an den verbleibenden Knotenpunkten zu Null. Durch diese Wertvorgaben sind die Polynomkoeffizienten z.B. für einen bilinearen Ansatz vollständig bestimmt. Abb. 5.6 zeigt die vier voneinander linear unabhängigen Basisfunktionen für das lineare Element, wobei die einzelnen Elemente zueinander verschoben sind und zur besseren Darstellung ein Spalt zwischen den Elementen gelassen wurde. In dieser Anordnung erkennt man erst die Ansatzfunktion, die sich für diese Anordnung der Einzelemente aus vier Basisfunktionen zusammensetzt. Die Ansatzfunktion ist stetig aber an den Elementrändern nicht stetig differenzierbar. Diese Eigenschaften weist auch die quadrilaterale Ansatzfunktion auf, die im Lasersinterungsmodell benutzt wird.

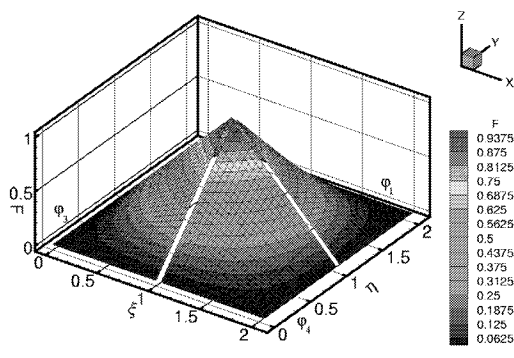
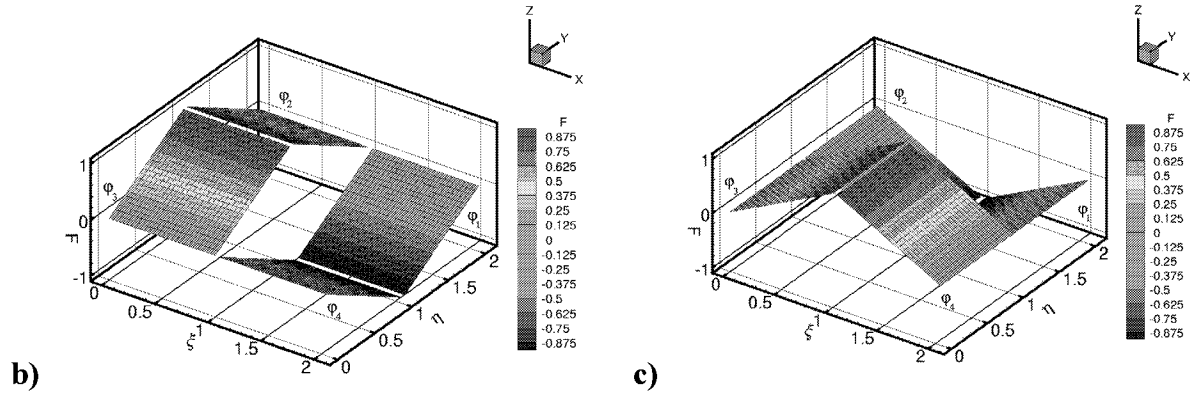


Abb. 5.6: Bilineare Basisfunktionen φ_i (a), zusammengesetzt zu einer Ansatzfunktion Ψ für den Knotenpunkt $(\xi=\eta=1)$ und die Ableitung der Basisfunktionen in ξ - (b) bzw. η -Richtung (c).



Zur Konstruktion der Ansatzfunktionen im physikalischen Gebiet werden die Normalelemente auf die physikalischen Elemente über eine Koordinatentransformation elementweise abgebildet. Verwendet man bei der Elementkoordinatentransformation die dem Element zugehörigen Basisfunktionen

$$x = \sum_{i=1}^8 x_i \cdot \varphi_i(\xi, \eta) \quad \text{und} \quad y = \sum_{i=1}^8 y_i \cdot \varphi_i(\xi, \eta), \quad \text{wobei} \quad \vec{x}_i = (x_i, y_i), \quad \text{Knotenpunkte} \quad \text{Gl. 5.8}$$

wird von einem isoparametrischen Element gesprochen. Dabei werden die auf den Normalelementen definierten Basisfunktionen entsprechend der Koordinatentransformation mittransformiert und man erhält auf diese Weise Basisfunktionen $\varphi_{i,e_j,\text{phys}}$, die auf den physikalischen Elementen definiert sind, d.h.: $\varphi_{i,e_j,\text{phys}}(x, y) = \varphi_i(\xi(x, y), \eta(x, y))$ wobei $\xi = \xi(x, y)$, $\eta = \eta(x, y)$ die Umkehrabbildung zu der Elementtransformation bedeutet. Der Index e_j weist darauf hin, dass die physikalischen Basisfunktionen von der Elementkoordinatentransformation abhängen. Die so definierten Basisfunktionen $\varphi_{i,e_j,\text{phys}}$ werden zu Ansatzfunktionen Ψ_i auf den physikalischen Elementen e_j zusammengefügt. In diesem Modell werden durch die Elementtransformationen lediglich die Länge und Breite der Normalelemente an das geometrische Modell angepasst, weil ausschließlich rechteckige 8 Punkt Elemente verwendet werden.

5.1.4 FE-Gleichungen der Wärmeleitungsgleichung

Der in der Finite Elemente Methode verwendete Ansatz lautet also für das Temperaturfeld:

$$T(x, y) = \sum_{i=1}^n T_i \cdot \Psi_i \quad \text{Dabei bedeutet } n \text{ die Anzahl der Knotenpunkte und } T_i \text{ die}$$

Entwicklungskoeffizienten für diesen Ansatz, wobei T_i dem Temperaturwert an dem Knotenpunkt $\mathbf{x}_i$ entspricht. Durch eine Zerlegung des Integrationsgebietes in eine elementweise Integration sowie der Verwendung der Transformationsregel für n-dimensionale Integrale [FOR] und der vielbenutzten Kettenregel in der Differentialrechnung mehrerer Veränderlicher [END] lässt sich die Berechnung der Matrixelemente der Wärmeleitungsgleichung (Gl. 5.7) auf folgende Form bringen:

$$M_{ij} = \sum_{e_m \in \text{Tr}(\Psi_i) \cap \text{Tr}(\Psi_j)} \int_0^1 \int_0^1 (\rho \cdot c_p \cdot \Psi_i \cdot \Psi_j) \cdot r \cdot \left| \frac{\partial (r, z)}{\partial (\xi, \eta)} \right| d\xi d\eta$$

$$+ \Delta t (1 - \Theta) \sum_{e_m \in \text{Tr}(\Psi_i) \cap \text{Tr}(\Psi_j)} \int_0^1 \int_0^1 \lambda \cdot \langle \nabla \Psi_i, \nabla \Psi_j \rangle \cdot r \cdot \left| \frac{\partial (r, z)}{\partial (\xi, \eta)} \right| d\xi d\eta \quad \text{Gl.5.9}$$

$$\text{wobei: } \nabla \Psi = \left(\frac{\partial \Psi_j}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial \Psi_j}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial r}, \frac{\partial \Psi_j}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial \Psi_j}{\partial \eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^T$$

$$\left| \frac{\partial(r, z)}{\partial(\xi, \eta)} \right| \text{ ist die Determinante der Jacobi Matrix}$$

$$\frac{\partial(r, z)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{bmatrix} \frac{\partial r}{\partial \xi} & \frac{\partial r}{\partial \eta} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \end{bmatrix}, \left(\frac{\partial(r, z)}{\partial(\xi, \eta)} \right)^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial r} & \frac{\partial \xi}{\partial z} \\ \frac{\partial \eta}{\partial r} & \frac{\partial \eta}{\partial z} \end{bmatrix} \text{ die Inverse der Jacobi Matrix}$$

und $Tr(\Psi_i) \cap Tr(\Psi_j)$ die Elemente, die jeweils zum Trägerbereich der Funktion Ψ_i und Ψ_j gehören.

Damit ist die Integration über die physikalischen Elemente auf eine Integration über das Normalelement zurückgeführt, wobei sich der Integrand für die verschiedenen physikalischen Elemente durch die Elementkoordinatentransformation verändert.

5.1.5 GMRES

Die nach der Diskretisierung der Wärmeleitungsgleichung mit der Finiten Elemente Methode resultierende „Steifigkeitsmatrix“, M_{ij} ist eine dünnbesetzte Koeffizientenmatrix, die sich effizient mit einem iterativen Verfahren invertieren lässt. Der grundsätzliche Vorteil von iterativen Verfahren gegenüber direkten Verfahren bei der Lösung linearer Gleichungssysteme liegt in dem um Größenordnungen geringeren Speicherbedarf der iterativen Verfahren.

Das von Saad und Schultz [SAA] 1986 vorgestellte GMRES-Verfahren (General Minimal Residual) ist für beliebige nicht-symmetrische reguläre Matrizen anwendbar. Formal kann das Verfahren als direktes und indirektes Verfahren aufgefaßt werden. Die Verwendung des GMRES-Verfahrens in seiner direkten Form ist aber aufgrund des erforderlichen Speicherbedarfs nicht praktikabel. Das Verfahren wird deshalb bei praxisrelevanten Problemstellungen in der Regel in einer Restarted-Version genutzt. Dies bedeutet, dass ausgehend von einer bereits bekannten Näherungslösung mit dem Verfahren eine bessere approximative Lösung bestimmt wird und mit dieser verbesserten Lösung das Verfahren iterativ solange wiederholt wird, bis das Residuum des Gleichungssystems eine vorgegebene numerische Grenze unterschreitet.

Das geometrische Modell

Das FEM Modell soll die realen Verhältnisse gut wieder geben. Das geometrische Modell besteht in den hier vorgestellten Rechnungen aus einem 2 dimensional zentralsymmetrischen Querschnitt des Wafers von ca. 13µm Dicke und 160µm Durchmesser (wenn das Modell um 360 Grad aufgeweitet wird). Die z-Achse entspricht auch der optischen Achse des Laserstrahls. Das Netz hat in z-Richtung an der Oberseite eine Auflösung (Knotenabstand) bis zu 1nm; in y- Richtung bis zu 1µm.

5.2 Thermoelastizität

5.2.1 Der numerische Lösungsweg

In der geometrisch linearen Näherung ist der Zusammenhang zwischen dem Spannungs- und Dehnungstensor bei einer elastischen Beanspruchung durch Gl 5.10 gegeben [PAR]. Der erste Beitrag in der Gleichung ist der elastische der zweite Beitrag der thermische Anteil an der Gesamtdehnung. Das E-Modul, die Poissonsche-Querkontraktionszahl ν und der Wärmeausdehnungskoeffizient α bzw. α_c sind von der Temperatur und den Phasenbestandteilen abhängig³⁸. α_c quantifiziert die vom Kristallisationsgrad X (s. Kap. 5.3) abhängige Verdichtung der Dünnschicht.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} &= \left(\frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \sigma_{kk} \delta_{ij} \right) + \alpha (T - T_{\text{Ref}}) \delta_{ij} \text{ bzw.} \\ \sigma_{ij} &= \frac{E}{(1+\nu)} \varepsilon_{ij} + \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} - \frac{\alpha E}{(1-2\nu)} (T - T_{\text{Ref}}) \delta_{ij} \\ &\quad - \frac{\alpha_c \cdot E \cdot X}{(1-2\nu)} \delta_{ij} = D_{ij,kl}^{el} \varepsilon_{kl}^{el} - \frac{E}{(1-2\nu)} \cdot \varepsilon_{ij}^{th}\end{aligned}\quad \text{Gl. 5.10}$$

Wie bei der Wärmeleitungsgleichung ist der Ausgangspunkt für die Spannungsanalyse mit der Finite Elemente Methode eine Variationsgleichung für die thermo-elastischen Modellgleichungen. Diese leitet sich aus dem Prinzip der virtuellen Arbeit ab, welches besagt, dass die virtuelle Arbeit δW zu Null wird für den Fall, dass das -sich zu einem beliebigen Zeitpunkt im mechanischen Gleichgewicht befindende- Kontinuum mit einer beliebigen Dehnung beaufschlagt wird³⁹:

$$0 = \int \delta \varepsilon_{ij} \cdot \sigma_{ij} dV \quad \text{Gl. 5.11}$$

Da sich die Dehnungen aus dem Verschiebungsfeld ableiten, ist diese Variationsgleichung eine Bestimmungsgleichung für das Verschiebungsfeld. Eingesetzt in die thermo-elastische Grundgleichung führt dies auf:

$$\int \delta \varepsilon \cdot D^{el} \varepsilon_{\text{ges}} dV = \int \frac{\alpha \Delta T E}{1-2\nu} \cdot \delta \varepsilon_{kk} dV \quad \text{Gl. 5.12}$$

Die Gl. 5.12 wird bei der Spannungsanalyse mit der Finite Elemente Methode zugrunde gelegt [ODD]. Gesucht wird ein Verschiebungsfeld $\Delta \mathbf{u}$, das der Gleichung 5.12 für alle möglichen virtuellen Dehnungen $\delta \varepsilon$ genügt.

Unter Verwendung der Rotationssymmetrie in der Darstellung des Dehnungs- und Spannungstensors in Zylinderkoordinaten [GOE] erhält man daraus zwei miteinander gekoppelte Variationsgleichungen für die Verschiebungsfunktion δu_r und δu_z :

³⁸ $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}$, $\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$ - das Hooksche Gesetz ist hier die konstitutive Gleichung. $\mathbf{C}$ ist der Tensor der elastischen Konstanten, ein Tensor 3.Stufe mit $3^4=81$ Elementen C_{ijkl} . Allerdings gibt es infolge von Symmetriebedingungen selbst im Fall geringster (trikliner) Kristallsymmetrie nur 21 verschiedene Elemente. Deshalb kann man den Tensor 3. Stufe $\mathbf{C}$ auf eine symmetrische Matrix $\mathbf{C}_{ij}$ mit den Elementen $C_{11}..C_{66}$ vereinfachen. Nur diese vereinfachte Form ist in der Literatur gebräuchlich. In elastisch isotropen Werkstoffen reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Konstanten bis auf zwei, hier das Elastizitätsmodul E und die Querkontraktionszahl ν .

³⁹ Diese Variationsgleichung lässt sich auch ähnlich wie bei der Wärmeleitung aus der Gl. 5.10 herleiten.

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\int \frac{\partial}{\partial r} \frac{\delta u_r}{\partial r} \left(f_3 \frac{\partial u_r}{\partial r} + f_2 \frac{u_r}{r} \right) + \frac{f_1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta u_r}{\partial z} \cdot \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\delta u_r}{r} \left(f_3 \frac{u_r}{r} + f_2 \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) dV}_{M_{11}} \\
 & + \underbrace{\int \frac{f_1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta u_r}{\partial z} \cdot \frac{\partial u_z}{\partial r} + f_2 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\delta u_r}{\partial r} + \frac{\delta u_r}{r} \right) \cdot \frac{\partial u_z}{\partial z} dV}_{M_{12}} = \underbrace{\int \frac{\alpha}{1-2\nu} \frac{\Delta T}{E} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{\delta u_r}{\partial r} + \frac{\delta u_r}{r} \right) dV}_{L_1} \text{ und} \\
 & \underbrace{\int \frac{f_1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\delta u_z}{\partial r} \cdot \frac{\partial u_r}{\partial z} + f_2 \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta u_z}{\partial z} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{u_r}{r} + \frac{u_r}{r} \right) dV}_{M_{21}} + \underbrace{\int \frac{f_1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\delta u_z}{\partial r} \cdot \frac{\partial u_z}{\partial r} + f_3 \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta u_z}{\partial z} \cdot \frac{\partial u_z}{\partial z} dV}_{M_{22}} \\
 & = \underbrace{\int \frac{\alpha}{1-2\nu} \frac{\Delta T}{E} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\delta u_z}{\partial z} dV}_{L_2} \quad \text{wobei: } f_1 = \frac{E}{1+\nu}, f_2 = \frac{E \cdot \nu}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)} \\
 & \text{und } f_3 = f_1 + f_2 = \frac{E}{1+\nu} + \frac{E \cdot \nu}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)} = \frac{E \cdot (1-\nu)}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)} \quad \text{Gl. 5.13}
 \end{aligned}$$

Die einzelnen Beiträge sind bereits so angeordnet, dass die spätere Struktur $\begin{pmatrix} M_{11} + M_{12} = L_1 \\ M_{21} + M_{22} = L_2 \end{pmatrix}$ der resultierenden Steifigkeitsmatrix nach einer Diskretisierung der Gleichungen mit der Finite Elemente Methode erkennbar ist. Die zwei Gleichungen sind über die Beiträge M_{12} und M_{21} miteinander gekoppelt.

5.2.2 Finite-Elemente-Gleichungen der thermomechanischen Modellgleichungen

Mit dem Ansatz $u_r(r, z) = \sum_{i=1}^n u_r^i \cdot \Psi_i$, $u_z(r, z) = \sum_{i=1}^n u_z^i \cdot \Psi_i$ Gl. 5.14

leitet man aus den Variationsgleichungen für die thermo-elastischen Modellgleichungen (Gl. 5.13) die Finite-Elemente-Matrixgleichung für die Entwicklungskoeffizienten u_r^i , u_z^i ab. Die explizite Darstellung der Matricelemente leitet sich aus Gl. 5.13 unter Verwendung von Gl. 5.14 beispielsweise für die Teilmatrix M_{11} der Gesamtsteifigkeitsmatrix ab (Gl. 5.15). Bei der Integration der thermo-elastischen Modellgleichungen muss durch geeignete Randbedingungen für das Verschiebungsfeld noch eine Rotation bzw. Translation ausgeschlossen werden. Dazu werden an der Symmetrielinie des Modells ($r=0$) das Verschiebungsfeld u_r identisch zu Null gesetzt und an einem Punkt der Symmetrielinie ($r=0, z=-d$) (Abb. 5.3) die Verschiebungskomponente u_z zu Null gesetzt. Diese Dirichlet Randbedingung für das Verschiebungsfeld lässt sich durch eine nachträgliche Manipulation der Steifigkeitsmatrix implementieren. Wird beispielsweise die Komponente u_r am Knotenpunkt x_i zu Null gesetzt, dann wird in den Teilmatrizen M_{11} und M_{12} die Zeile i , in den Teilmatrizen M_{11} und M_{21} die Spalte i und im Lastvektor L_1 die Komponente i zu Null gesetzt. Nachfolgend wird das Diagonalelement ii der Matrix M_{11} zu 1 gesetzt [GOE].

$$\begin{aligned}
 (M_{11})_{ij} &= \sum_{e_m \in \text{Tr}(\Psi_i) \cap \text{Tr}(\Psi_j)} \int_0^1 \int_0^1 \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \frac{\Psi_i}{\partial r} \cdot \left(f_3 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\Psi_j}{\partial r} + f_2 \frac{\Psi_j}{r} \right) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{f_1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\Psi_i}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \frac{\Psi_j}{\partial z} + \frac{\Psi_i}{r} \left(f_3 \frac{\Psi_j}{r} + f_2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{\Psi_j}{\partial r} \right) \right\} \cdot r \cdot \left| \frac{\partial(r, z)}{\partial(\xi, \eta)} \right| \cdot d\xi \, d\eta \\
 f_1 &= \frac{E}{1+\nu}, f_2 = \frac{E \cdot \nu}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)}, f_3 = f_1 + f_2 = \frac{E \cdot (1-\nu)}{(1+\nu) \cdot (1-2\nu)} \quad \text{Gl. 5.15}
 \end{aligned}$$

$$\text{wobei: } \begin{bmatrix} \frac{\partial \Psi_i}{\partial r} \\ \frac{\partial \Psi_i}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial r}{\partial \xi} & \frac{\partial r}{\partial \eta} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \end{bmatrix}^{-1} \circ \begin{bmatrix} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \Psi_i}{\partial \eta} \end{bmatrix}$$

5.3 Kristallisationskinetik

Die Kristallisationskinetik der Lasersinterung wird mit dem nachfolgenden Modell beschrieben. Durch die Kristallisation und durch die Nachversinterung nimmt bei der Lasersinterung auch das Volumen (bzw. die Dichte) der Dünnschicht ab. Diese Volumenabnahme ist vom kristallisierten Anteil X abhängig (s. Gl. 5.10) und wurde im thermoelastischen Modell durch den Ausdehnungskoeffizienten α_c berücksichtigt.

5.3.1 Beschreibung auf der Basis der Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Gleichung

Die JMA Beziehung geht von einer Menge der amorphen Phase $(1-X)$ und dem komplementären kristallinen Anteil X aus. Der Volumenanteil X hängt vom Keimradius über $X = A \cdot r^3$ zusammen (A -Geometriefaktor⁴⁰). Das Wachstum des Keimes erfolge durch Diffusion. Dann berechnet sich der Keimradius durch $r = B \cdot \sqrt{t}$ (B -diffusionsgesteuerter Parameter) und die Keimwachstumsgeschwindigkeit durch $\frac{dr}{dt} = \frac{C \cdot (1-X)}{\sqrt{t}}$. Der Faktor $(1-X)$

berücksichtigt den amorphen Teil des Volumens. Daraus folgt mit $\frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dr} \cdot \frac{dr}{dt}$:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3 \cdot A \cdot r^2 \cdot C \cdot (1-X)}{\sqrt{t}}. \text{ Da } r^2 = B^2 \cdot t \text{ (und } D = 3 \cdot A \cdot B \cdot C \text{) folgt } \frac{dX}{dt} = D \cdot (1-X) \cdot \sqrt{t}, \text{ also}$$

$$X = 1 - \exp\left[-(k \cdot t)^{1.5}\right] \text{ mit } k = D/1.5.$$

Das JMA Modell eignet sich, wie die Berechnungen zeigen, gut für die Beschreibung des Kristallisationsverhalten. Der Hintergrund ist, dass im wesentlichen „nur“ 3 Typen von Umsatz/Zeitverläufen unterschieden werden, welche sich durch ein einziges verallgemeinertes Zeitgesetz darstellen lassen, aus dem auch die JMA Beziehung hervorgeht [HEM]. Das JMA Modell beschreibt den sigmoidalen Zeitverlauf⁴¹ einer Reaktion (Abb. 5.7). Die langsame Induktionsperiode spiegelt sich in den Lasersinterungsexperimenten wieder.

$$\text{In allgemeinerer Form lautet das JMA Modell: } X = 1 - \exp\left[-(k \cdot t)^n\right] \quad \text{Gl. 5.16}$$

Diese Gleichung beschreibt die Gesamtkristallisation. Der Exponent wird Avramiexponent genannt und beschreibt den Kristallisationsmechanismus. Bei Diffusionsgesteuerten Reaktionen liegt er bei 1. Bei eutektischen Reaktionen kann er auch Werte bis 4 annehmen. In der Literatur wird er für die Kristallisation von nasschemisch hergestellten BST Dünnschichten aus Messungen einheitlich zu Werten zwischen 0.85 und 1.1 bestimmt. Mit diesem Wert und der "Geschwindigkeitskonstanten", $k = 440 \text{ kJ/mol}^{(42)}$ bei Temperaturen um 1200°C ergibt sich bei halblogarithmischer Auftragung der typische sigmoidale Verlauf der

⁴⁰ i.A. versucht ein Keim eine möglichst kleine Oberfläche anzunehmen, also eine Kugelgestalt.

⁴¹ s-förmiger Umsatz-Zeit Verlauf

⁴² $1 \text{ J/mol} = 5.242 \cdot 10^{18} \text{ eV/mol} \approx 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ eV pro Atom} \rightarrow 100 \text{ kJ/mol} \approx 0.9 \text{ eV pro Atom}$

JMA Kristallisation (s. Abb. 5.7). Da diese JMA Kristallisation isotherme Vorgänge beschreibt muss noch die Temperaturabhängigkeit der Kristallisation in das Modell implementiert werden. Hierzu wird der Faktor k temperaturabhängig durch einen Arrhenius Ausdruck beschrieben. Dieser Ansatz berücksichtigt die Arrhenius Aktivierungsenergie (E_A) für die Perowskit-Bildung und die Anlauffrequenz⁴³ (ν_0) für einen Übergang. Dann ist

$$k = \nu_0 \cdot e^{(-E_A / RT)}$$

Gl. 5.17

die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen/Molekül in der Sekunde, in den Perowskit-Gitterplatz „gehoben“ zu werden. Die Größen E_A und ν_0 werden experimentell aus DTA Messungen mit verschiedenen Heizraten und der Kissinger Gleichung bestimmt [WHI, HEM].

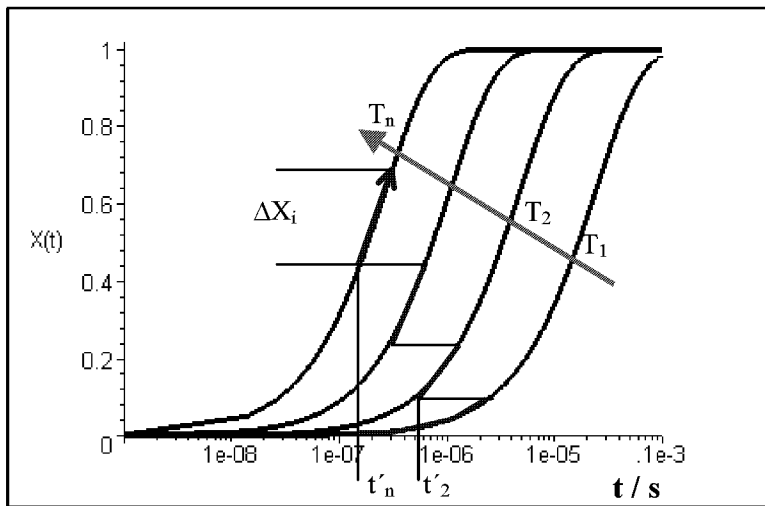


Abb. 5.7: Berechneter Verlauf der sigmoidalen JMA-Funktion. Die Umwandlungszeiten bei 1200°C liegen im μ s-Zeitbereich. Nach einer relativ langen Inkubationsperiode, verläuft das Kornwachstum, auf Kosten der amorphen Phase schnell, bis die Körner aneinander stoßen.

Eine kinetische Studie zur Bildung von nasschemisch hergestelltem kristallinem BST nach der EGMME-Route aus dem entsprechendem Xerogel ermöglichte eine Abschätzung der Aktivierungsenergie. Es wurden die Ergebnisse der DTA-Experimente (Verwendung von unterschiedlichen Aufheizraten) und die Annahme, dass das Wachstum von polykristallinem BST diffusionskontrolliert ist, zugrunde gelegt. Die Aktivierungsenergie wurde zu 440kJ/mol bestimmt. Die hieraus berechnete Halbwertszeit ergab eine Mindestkristallisationstemperatur von 600°C [JAN]. Die Ergebnisse anderer Autoren gehen in dieselbe Richtung [BAU].

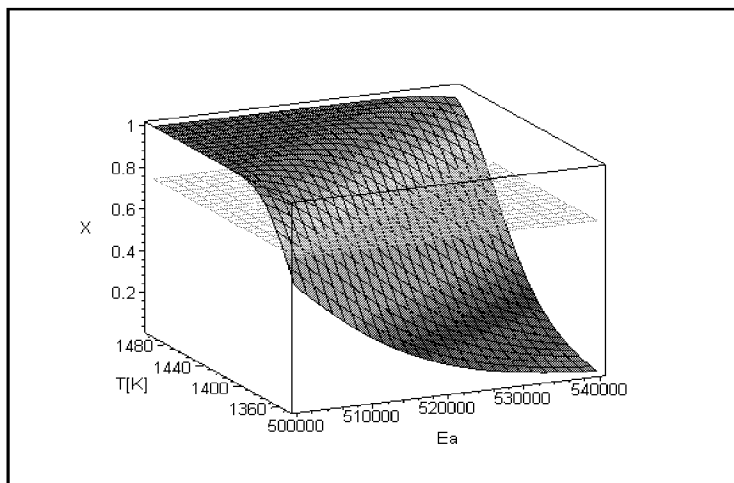


Abb. 5.8: Der kristallisierte Anteil X abhängig von Temperatur und Aktivierungsenergie. Dieser Plot wurde für einen Zeitpunkt erstellt, zu dem 21 μ s vergangen sind. Dies entspricht der Kristallisationszeit von ca. 400 Laserpulsen mit einem KrF Laser mit 100mJ/cm² Pulsenergiedichte. Die Ebene deutet an, bei welchen Parametern E_a und T 75% der Dünnschicht kristallisiert sind.

⁴³ Synonyme sind: Aktionskonstante, effektive Reaktionskonstante, Frequenzfaktor

Kompliziert aufgebaute Schmelzen kristallisieren i.a. relativ langsam. Die Dünnschichtkeramiken aus der CSD Abscheidung zeigen hingegen eine sehr schnelle Perowskitbildung ($\sim 1\mu\text{s}$). Wenn die Aktivierungsenergie als einziger variabler Parameter um ca. 90kJ/mol (0.8eV) gegenüber dem Literaturwert erhöht wird, was qualitativ mit größeren Diffusionswegen und einer großen Anzahl von Störstellen zu begründen wäre [SZO], kristallisiert die Keramik bei den in Abb. 5.8 gezeigten Temperaturen nach ca. $20\mu\text{s}$. Ein semi-quantitativer Ansatz zur Variation der Aktivierungsenergie kommt durch den Vergleich der Röntgenmessungen an Laser-gesinterten Proben mit den dabei verwendeten Pulsen zustande (Abb. 7.7,16).

5.3.2 Numerische Verknüpfung mit dem Temperaturfeld

Gemäß dem JMA-Modell lässt sich der rekristallisierte Anteil nach der Gleichung 5.16, 17 zeitabhängig beschreiben. Das anisotherme numerische Modell setzt sich wie folgt zusammen (s. hierzu Abb. 5.7): Die Zeit wird in Zeitinkremente diskretisiert, woraus sich aus der Wärmeleitungsrechnung eine Folge von Temperaturen $T_i = T(t_i) = T(i \cdot \Delta t)$ zu den diskreten Zeitpunkten ergibt. Gemäß der JMA-Gleichung wird der rekristallisierte Anteil zum ersten Zeitpunkt $t = \Delta t$ zu $X_1 = X(k_0, \Delta t)$ berechnet, d.h. die Temperatur zum vorhergehenden Zeitpunkt wird verwendet und damit beim Start die Temperatur in der Dünnschicht zu Beginn der Wärmebehandlung, $X_1 = 1 - \exp(-(k_0 \cdot \Delta t)^n)$, wobei $k_0 = k(T_0) = k(T_u)$. Zum nachfolgenden Zeitpunkt t_2 wird die fiktive Zeit t'_2 berechnet, die erforderlich gewesen wäre, wenn die Kristallisation mit der Temperatur T_1 durchgeführt worden wäre $X_2 = 1 - \exp(-(k_1 \cdot t'_2)^n)$, wobei $k_1 = k(T_1) = k(T(t_1)) \Rightarrow t'_2 = \frac{1}{k_1} \cdot (-\ln(1 - X_1))^{1/n}$. Von dem

Punkt ausgehend berechnet man den Zuwachs im kristallisierten Anteil gemäß der JMA Gleichung mit der Temperatur T_1 : $\Delta X_1 = X(k_1, t'_2 + \Delta t) - X_1 \Rightarrow X_2 = \Delta X_1 + X_1$.

Im allgemeinen Fall wird t'_i also folgendermaßen bestimmt:

$$t'_i = \frac{1}{k_{i-1}} \cdot (-\ln(1 - X_i))^{1/n} \Rightarrow \Delta X_i = X(k_{i-1}, t'_i + \Delta t) - X_{i-1}$$

$$\Rightarrow X_i = \Delta X_i + X_{i-1}$$

GL. 5.18

Zusammenfassung

Das thermische Modell bildet die Grundlage des Verständnisses der Lasersinterung. Auf dieses Modell, das mithilfe der Methode der finiten Elemente die zeitliche und räumliche Temperaturverteilung im Wafer berechnet, baut die Analyse der Reaktionskinetik auf. Diese ist zusätzlich von Literaturdaten abhängig, welche bzgl. der Aktivierungsenergie leicht modifiziert werden, um an die Experimente angepasst zu werden. Die thermisch induzierten Dehnungen resultieren ebenfalls aus dem Temperaturfeld und der Verdichtung infolge der Erwärmung resp. der Kristallisation. Aus den Dehnungen werden die Spannungen berechnet, wobei wieder Literaturwerte für die Materialeigenschaften angenommen werden. Näheres zu den Materialeigenschaften steht in Kap. 2.

6 Sinterung mit inkohärenter UV Strahlung

Zunächst wird eine experimentelle Serie mit einer einfachen Sammellinse und der 1kW-Cermax Lampe durchgeführt. Diese experimentellen Erfahrungen, sowie die theoretischen Studien aus Kap. 5.2 führen zur Modellierung und zum Aufbau eines lichtstarken optischen Systems mit großem Arbeitsabstand zwischen dem letzten optischen Bauelement und der Probenoberfläche. Weiterhin wird ein System modelliert, das einen extrem kleinen Arbeitsabstand, eine höhere Strahlstärke und eine angepasste Fleckdimension besitzt.

6.1 Sinterung von BST-Dünnschichten mit der 1000W Xe-Lampe

Amorphe Barium-Strontiumtitanat Dünnschichten (130nm dünn, s. Kap. 2) auf Platin beschichteten Siliziumwafern sollen durch die Bestrahlung mit der Cermax-1kW Lampe kristallisiert werden. Hierfür wird die Rückseite von 1x1cm² Wafern für 5 bis 15 Sekunden im Fokusbereich einer 100mm Linse, die direkt vor der Lampe positioniert ist, bestrahlt. Die Versuche wurden mit und ohne dichroitischen Spiegel ausgeführt. Der Spiegel lässt nur die UV/VIS-Strahlung der Lampe im Strahlengang passieren.

Ergebnisse (s. Abb. 6.1):

Ohne dichroitischen Spiegel begann der Wafer nach kurzer Zeit hell rot zu glühen. Um ein Schmelzen des Siliziums (Schmelzpunkt ~1400°C) zu verhindern, wurde die Probe knapp außerhalb des Fokus positioniert. Die Röntgenbeugungsanalyse liefert ausgeprägte Reflexe mit (110) Orientierung. Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt sehr große Körner (Abb. 6.1, links). Die Messung der Dielektrizitätszahl ergab sehr hohe Werte für ϵ' (850 ± 15) und Verlustwinkel von 0.015 ± 0.005 ⁴⁴.

Mit UV/VIS Spiegel begann der Wafer nach längerer Zeit schwach rot zu glühen (nach ca. 15 Sekunden). Dementsprechend erfolgte eine sehr schwache Kristallisation. Der Realteil der Dielektrizitätszahl von den Dünnschichten, die mit dem UV/VIS Anteil der Lampe geheizt wurden lag bei 100.

Die Kristallisationszeit (zw. 5 und 20s) scheint hier wenig Auswirkung zu haben, vielmehr die erreichte Maximaltemperatur.

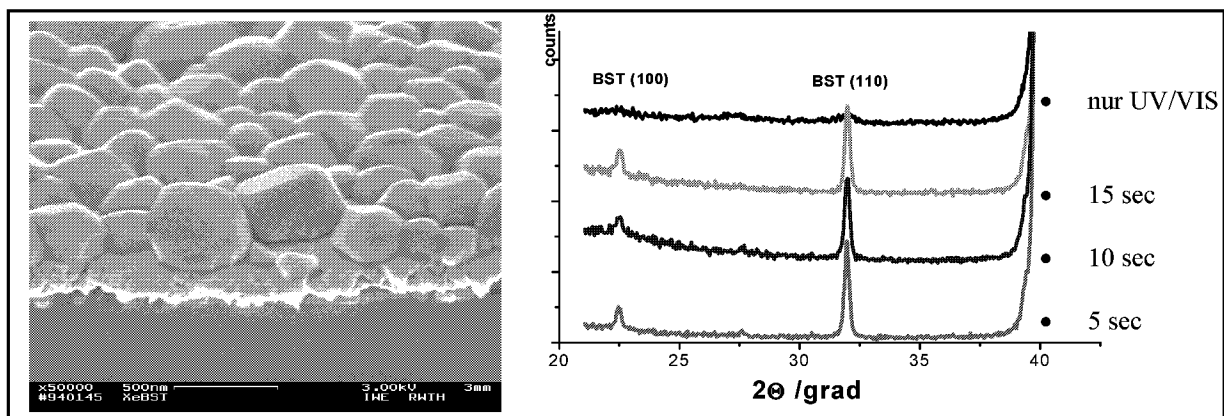


Abb. 6.1: Die REM Bruchkanten-Aufnahme und die Röntgenbeugungsmessungen an 130nm dünnen BST Schichten, die mit der 1000W CERMAX Lampe kristallisiert wurden.

⁴⁴ Diese ϵ -Meßwerte sind ungefähr doppelt so hoch, wie bei BST-Kondensatoren, die nach herkömmlichen Methoden hergestellt wurden, aber die Kristallisationstemperatur lag vermutlich auch weit über 1000°C.

Die elektrischen Charakterisierung und die Röntgenanalyse ergeben sehr hohe Dielektrizitätszahlen für die polykristallinen 130nm Dünnschichten. Diese Ergebnisse konnten aber nicht ohne den IR Anteil der Strahlung der 1000W Xe-Lampe erreicht werden. Dieser Versuch zeigt, dass für die Sinterung mit dem UV Anteil der Lampe eine Optik aufgebaut werden muss, die die Strahlstärke gegenüber der Sammellinse deutlich erhöht. Für eine stärkere Fokussierung des UV-Lichtes der Lampe reicht es nicht, einfach eine Linse mit kürzerer Brennweite zu benutzen. Dies wurde bereits in Kapitel 5.2 (insbes. Kap. 5.2.2) erläutert. Wenn zwischen der Optik und dem zu bestrahlenden Wafer ein Arbeitsabstand von z.B. einigen cm eingehalten werden muss, muss neben der Konzentration auch eine möglichst aberrationsfreie Abbildung des Lampenfokus auf der Probe erreicht werden.

6.2 Entwurf einer UV Sinteroptik mit großem Arbeitsabstand

Um allein mit dem UV Anteil der Lampenstrahlung die keramischen Dünnschichten zu erhitzen, wird ein optisches System entwickelt, dass eine definierte, möglichst homogene Strichabbildung auf der Waferoberfläche erzeugt. Im Folgenden werden die Grundlagen zum Verständnis des Systems und das optische System selbst beschrieben.

Modellierung eines optischen Systems mit 4mm Strich (s. Abb. 6.2)

Eine Marktrecherche über UV Lampen ergab, dass die 1kW CERMAX Lampe mit 25W UV Lichtleistung eine der leistungsstärksten Lampensysteme ist (s. Kap. 4.2.3). Die Xe-Lampe strahlt breitbandig (s. Abb. 4.9) Licht ab, dass durch einen parabolischen Spiegel zu ca. 55% parallelisiert wird. Die Kurzbogenlampe (1) sitzt im Brennpunkt des Parabolspiegels. Ein Zweilinsensystem(2) fokussiert das parallele Licht auf die Eintrittsfläche eines Integrators (3) (besserer Fokus als eine Einzellinse). Für die Lampenoptik wurde eine Kombination aus Konzentrator und abbildendem System gewählt, weil der Arbeitspunkt weit entfernt von dem letzten optischen Bauelement liegt (einige cm). Die Austrittsfläche des Integrators wird über ein Abbildungssystem auf die Oberfläche des Wafers abgebildet. Der Integrator wirkt auch gleichzeitig als Homogenisierer [WIN]. Es ist ein allseitig polierter Quarzstab. Da die Totalreflektion an den Seitenflächen erfolgt, darf er nur am Anfang und am Ende eingespannt sein. Andernfalls treten bei der Totalreflektion Verluste auf. Die Eintrittsfläche und die Austrittsfläche sind quadratisch $4 \times 4 \text{ mm}^2$.

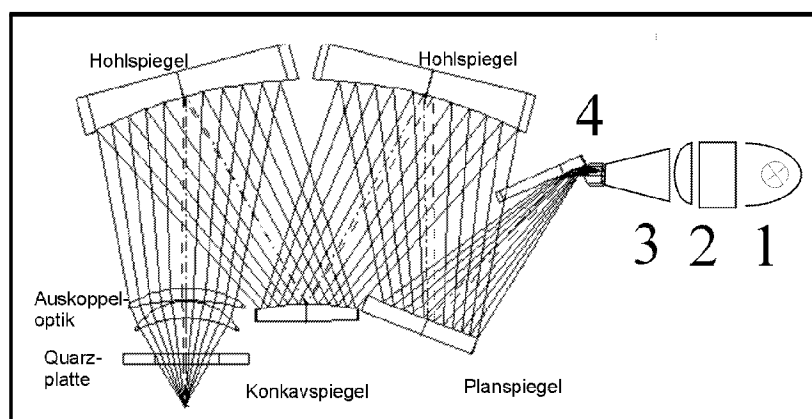


Abb. 6.2: Optik für die Lasersinterung mit der 1kW CERMAX Lampe. Das Offnersystem (Hohlspiegel, Konkavspiegel) basiert auf konzentrischen Spiegeln mit einem gemeinsamen Krümmungsmittelpunkt. Diese Symmetrie minimisiert die Aberrationen.

Die Eintrittsfläche ist angepasst, an die Fokussierungsgeometrie der einfallenden Strahlung. Um auf dem Wafer einen Strich von $1 \times 4 \text{ mm}^2$ zu erzeugen, wurde ein weiterer Integrator als Lichtleiterbündel ausgelegt, das die entsprechende Form in der Austrittsebene annimmt. Der Ausgang des Integratorstabes ist das Objekt, das mit dem Spiegelsystem auf die Oberfläche des Wafers abgebildet wird. Der Faktor, um den das Objekt verkleinert wird, ist

0.64. Durch diese Verkleinerung wird die Leistungsdichte auf der Waferoberfläche um den Faktor $1/0.65^2=2.36$ erhöht.

Die starke Linse vor dem ersten Spiegel (4) hat die Funktion der Anpassung der numerischen Apertur der Objektstrahlung an die Spiegeloptik (s. Abb. 6.3). Die numerische Apertur der Objektstrahlung ist 0.346. Sie wird durch die Linse auf 0.194 reduziert und so an die Spiegeloptik angepasst. Außerdem wirkt diese Linse als Feldlinse⁴⁵. Durch sie wird erreicht, dass der Hauptstrahl bei jeder Transformation im optischen System nahezu konstant bleibt⁴⁶. Das Abbildungssystem ist so ausgelegt, dass eine möglichst hohe numerische Apertur (>0.5) an der Bildseite erzielt wird, d.h. das Bild der Integratoroberfläche wird unter einem sehr großen Raumwinkel auf die Waferoberfläche abgebildet.

Die Aberrationen niedrigerer Ordnung sind gut korrigiert. Durch die sehr hohe numerische Apertur treten jedoch Aberrationen höherer Ordnung auf⁴⁷ (5. Ordnung). Aus diesem Grunde sind die numerischen Aperturen nicht beliebig vergrößerbar [OFF]. Der Einsatz von Quarzlinen verursacht eine chromatische Längsaberration als dominierenden Abbildungsfehler (Aberration 3. Ordnung). Die chromatische Aberration ist abhängig von der spektralen Bandbreite der Lampe. Das System ist für den Bereich 248–400nm optimiert. Bei Verwendung anderer Wellenlängenbereiche verschiebt sich die Lage des Bildpunktes. Der Arbeitsabstand ist der Abstand zwischen der Quarzplatte und der Waferoberfläche; er beträgt 40mm.

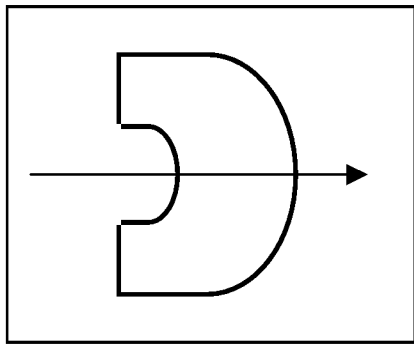


Abb. 6.3: Die Feldlinse (4) in Abb. 6.2.

Der Ursprung dieses optischen Systems ist das Offner System [OFF].

Abschätzung der UV-Strahlstärke des Systems auf der Waferoberfläche

Die CERMAX-Lampe hat eine Plasmaentladung der Größe $1 \times 3 \text{ mm}^2$. Dies ist eine Fläche von 0.03 cm^2 . Sie strahlt im UV ca. 25Watt über den gesamten Raumwinkel ab. Die spezifische Ausstrahlung ist $25 \text{ W} / 0.03 \text{ cm}^2 = 833 \text{ W/cm}^2$. Der Strahler befindet sich im Brennpunkt eines Paraboloids, der das Licht parallelisiert. Nur das parallele Licht kann fokussiert werden. Licht, das nicht auf das Paraboloid gelangt, sondern nach vorne abgestrahlt wird, wird nicht fokussiert. Das Paraboloid wird beschrieben durch die Gleichung: $y^2 = 2px = 25.4x$, mit dem Krümmungsradius des Spiegels $p=12.7 \text{ mm}$. Es definiert einen Lichtstrahlenkegel, dessen Strahlen parallelisiert werden. Nur der Raumwinkel, der durch die Randstrahlen des Kegels definiert wird, wird erfasst. Für den Raumwinkel gilt: $\Omega = \frac{A}{(2R/2)^2} \Omega_0 (\text{ster})$, A ist die Oberfläche der Kugel, $2R$ =Durchmesser der Kugel, $\Omega_0=4\pi$. γ ist der halbe Winkel, der die

⁴⁵ In die Austrittsebene jedes optischen Systems gelangen nur Strahlen mit kleinen Winkeln zur optischen Achse. Der Achse fernerliegende Strahlen und Strahlen mit größeren Winkeln gelangen nicht in die Austrittsebene. Feldlinsen bewirken die Abknickung von Strahlen in Richtung der optischen Achse, so dass sie durch das optische System bis in die Austrittsebene gelangen.

⁴⁶ Hauptstrahlen (principal rays) gehen vom Rande des Objektes aus durch den Mittelpunkt der Eintrittspupille. Ohne diese Feldlinse würde der Hauptstrahl schief durch das System laufen.

⁴⁷ Wegen der Symmetrie in der Optik treten nur Aberrationen der 3. und 5. Ordnung auf.

Kalotte bildet. Dann erhält man für den Raumwinkel: $\Omega = 2\pi(1 - \cos \gamma)\Omega_0 = 4\pi \sin^2(\gamma/2)$. Für $\gamma=120^\circ$ ist $\Omega = 4\pi \cdot 0.75 = 3\pi$ [ster]. Ohne Aberrationen werden so 18W der insgesamt 25W im parallelen Strahlengang erhalten. Wird nun berücksichtigt, dass die Reflektivität des Spiegels im Mittel breitbandig 85% beträgt, so erhält man noch 15W. Ideale Kollimierung werden nur von Punktquellen im Brennpunkt des parabolischen Spiegels erhalten. Ausgedehnte Lichtquellen in Kombination mit parabolischen Spiegeln erzeugen beträchtliche Aberrationen. Wird nach dem Strehlschen Verhältnis [BOR] die Intensität im Gaussschen Fokus vom normalisierten Wert eins auf den Wert 0.8 reduziert, so verbleiben ca. 12W. Dies ist ein realistischer Wert. Gemessen wurde am Ausgang der Lampe 11W im parallelen Strahl, mit ca. 2.5cm Durchmesser. Die Bestrahlungsstärke ist dann 0.56W/cm^2 . Diese Fläche wird über den Integrator und eine große Spiegeloptik auf die Oberfläche des Wafers gebildet. Die Fläche auf dem Wafer beträgt ungefähr 0.04cm^2 . Daraus ergibt sich eine Bestrahlungsstärke von 275W/cm^2 . Davon abgezogen werden müssen Reflektionsverluste durch Spiegel und die Verluste durch die Aberrationen der verschiedenen Spiegel und Linsen. Diese Leistungsdichte reicht bei längerer Bestrahlung aus, um einen 6"-Wafer über die Kristallisationstemperatur hinaus zu erhitzen. Die numerische Berechnung (Abb. 6.4) der Energiebilanz Gl. 4.8 berücksichtigt Strahlungsverluste (Gl. 4.5), Konvektionsverluste und den Wärmeübergang an der Waferhalterung (Gl. 4.6)⁴⁸.

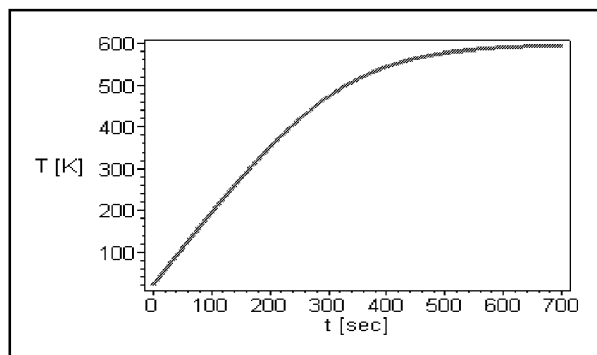


Abb. 6.4: Die mittlere Wafertemperatur über der Zeit, in der Aufheizphase. Lokal -in bezug auf die Waferebene- wird die Temperatur viel höher liegen, so dass eine lokale Sinterung mit der Lampe möglich wird. Das Substrat wird allerdings bei dieser Methode immer mitgeheizt.

6.3 Vorschlag für eine UV Sinteroptik mit extrem kleinem Arbeitsabstand

Kombiniertes Konzentratorsystem für einen Strichfokus (Abb. 6.5)

Um eine strichförmige Heizquelle (z.B. $1 \times 150\text{mm}^2$) auf einem 6"-Wafer zu erhalten, kann von einer beliebig geformten Strahlungsquelle ausgegangen und in den Strahlengang ein Strahl-formender Konzentrator eingebaut werden.

Ausgehend von einer 150mm Kapillarlampe (2) wird eine 1:1 Abbildung von dieser auf die Oberfläche eines Konzentrators (3) gemacht. Die Fläche des Konzentratoreingangs ist an die Form des Bildes (Lampe) angepasst.

48

$$\text{Bilanzgleichung: Strahlleistungsdichte} = a \frac{\partial}{\partial t} T(t) + b(T(t) - T_0)^4 + c(T(t) - T_0) + d(T(t) - T_0)$$

Parameter: Lichtleistung 275W/cm^2 , Emissivität 0.5, konv. Wärmeübergang 1.5, Wärmeleitf. (Newton) 10W/m.K , Dichte 5000kg/m^3 , Wärmekapazität 600J/kg.K , Waferfläche 0.07m^2 (6"-Wafer)

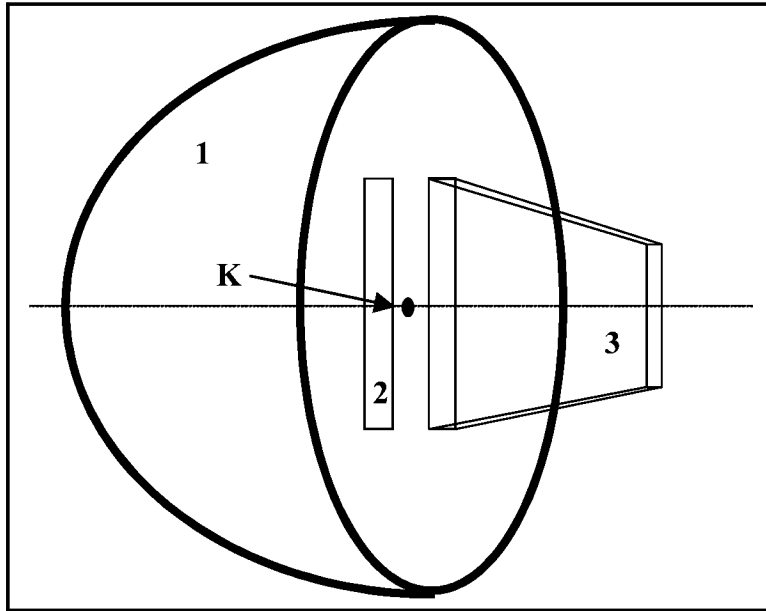


Abb. 6.5: Beleuchtungskopf für eine strichförmige Bestrahlung eines Wafers.

Ein konkaver sphärischer Spiegel (1) macht ein aberrationsfreies Bild eines Punktojektes, das im Krümmungsmittelpunkt (K) sitzt. Enthalten die Objektebene und die Bildebene den Krümmungsmittelpunkt, so sind die Aberrationen minimal. Daher wird die Kapillarlampe in einer Ebene positioniert, die senkrecht zur optischen Achse des Spiegels ist und den Krümmungsmittelpunkt enthält. Das Bild der Lampe ist ein umgekehrtes Bild gleicher Größe ebenfalls in einer Ebene, die den Krümmungsmittelpunkt enthält. Die Abbildung wird auf die Oberfläche eines Konzentrators gemacht. Ist der Krümmungsradius des Spiegels groß gegen die Größe der Bogenentladung, so sind die Aberrationen klein. Wird statt des sphärischen Spiegels einen Zylinderspiegel verwendet, so wirkt dieser nicht als 3D-Konzentrator sondern als 2D-Konzentrator. Der Konzentrator sollte als totalreflektierender Konzentrator aus einer abgestumpften Pyramide aus Quarz gefertigt werden. Eine typische Dimensionen des Quarzkonzentrators wäre $160 \times 2 \text{ mm}^2$ für die Eintrittsfläche und $150 \times 0.6 \text{ mm}^2$ für die Austrittsfläche. Günstiger ist es, den Konzentrator aus Saphir zu bauen ($n=2.66$ im UV). Ist der Arbeitspunkt in endlichem Abstand vom Konzentratorausgang, so muss mit einer lichtstarken Abbildungsoptik der Ausgang auf den Wafer abgebildet werden. Andernfalls muss die Waferoberfläche möglichst nah an die Konzentratoraustrittsfläche gekoppelt werden (0.1-0.3mm). Daher muss der Konzentrator im Vakuum positioniert sein.

Zusammenfassung

Mit dem UV-Anteil einer 1000W Xenon Lampe war es mit einem Einlinsensystem nicht möglich, an Luft eine keramische Dünnschichten hinreichend zu kristallisieren. Daher wurde ein Entwurf für optisches System modelliert und entwickelt, das auf der Waferoberfläche einen Strich von $1 \times 4 \text{ mm}^2$ mit möglichst hoher UV-Strahlstärke erzeugt. Die Strichabbildung dient zum absキャンen des Wafers. Ziel dieser Entwicklung ist die Untersuchung, welche Strahlstärke erforderlich ist, um die Kristallisationstemperatur für amorphe keramische Dünnschichten zu erreichen. Dabei soll lokal die Oberflächentemperatur der Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Druck gemessen werden. Mit diesen Erkenntnissen kann die vorgeschlagene Optik mit kleinem Arbeitsabstand und ohne abbildendes System entwickelt werden.

7 Laserexperimente

Bei den meisten Verfahren der Laser-Materialbearbeitung, wie bei dem Laser-Abtrag, Mikrobohrungen usw. [MIY] wird das bestrahlte Material so stark modifiziert, dass Schäden an der Oberfläche in Kauf genommen werden oder keine Rolle spielen. Bei der Lasersinterung soll wie beim Laserannealing hingegen die dünne Oberfläche des Wafers bzw. des bestrahlten Körpers unbeschädigt bleiben. Es wird eine Festkörperphasenumwandlung bzw. eine Kristallisation beim Erstarren der Schmelze angestrebt. Eine Schädigung in Form von Rissen oder Löchern würde bei der weiteren Beschichtung und Strukturierung zum Versagen des Bauteils führen (z.B. Kurzschluss in einem planaren Kondensator).

Parameterübersicht

Aus der bisherigen Beschreibung geht hervor, dass eine relativ große Anzahl von Parametern den Lasersinterungsprozess steuern. Diese lassen sich generell in Laserparameter und Materialparameter dividieren. Die relevanten Laserparameter sind die Laserpulsenergiedichte ($\sim 10..300 \text{ mJ/cm}^2$), die räumliche und zeitliche Pulsform ($\sim 100 \mu\text{m}..4 \text{ mm}$ □) resp. die Pulslänge ($\sim 16 \text{ ns}..25 \text{ ns}$), die Pulszahl ($2..1000$) und die Laserwellenlänge ($193..355 \text{ nm}$). All diese Parameter werden innerhalb der experimentellen Serien, je nach Möglichkeit verändert. Die Materialparameter lassen sich in optische⁴⁹, thermophysikalische⁵⁰, thermomechanische (elastomechanische⁵¹) Eigenschaften und zusätzliche makroskopische Parameter, wie der Schichtdicke und der physikalischen und chemischen Mikrostruktur⁵² unterteilen. Diese werden vor allem durch den Einsatz von BST und LCM variiert.

Wegen der großen Zahl der Parameter und der eingeschränkten experimentellen Möglichkeiten, kann nicht jeder Freiheitsgrad systematisch im Experiment untersucht werden. Daher ist eine Strategie notwendig, deren Ziel die schadungsfreie Kristallisation und Charakterisierung der untersuchten Dünnschichten ist.

Übersicht über die durchgeführten Experimente

Der Idee der Schonung der thermischen Belastung des Substrates kommt eine Pyrolysetemperatur der amorphen Schichten bei 250°C am nächsten (Kap. 2.4). Deshalb werden zuerst Experimente an BST Dünnschichten durchgeführt, die bei den niedrigsten Temperaturen vorpyrolysiert wurden. Diese und die Experimente an nanokristallinen BST Dünnschichten verifizieren zwar die Eignung des Verfahrens der Lasersinterung, eine elektrische Charakterisierung war bei diesen Schichten aber wegen der Rissbildung durchgehend nicht möglich. Danach werden spezielle Experimente zur Optimierung der Parameter präsentiert. Variiert werden dabei die Schichtdicke der bestrahlten Dünnschicht und die Laserparameter, soweit sie veränderlich sind. Zur Variation der Laserpulslänge und der optischen Eindringtiefe wird ein ArF Laser für die Sinterung benutzt. Der Einfluss der organischen Reste in den Schichten wird durch Experimente an amorphen Dünnschichten ohne Organik bzw. Kohlenstoff-Verunreinigungen aufgezeigt. Zu einer weiteren Variation der Parameter wird schließlich das Nd:YAG Lasersystem eingesetzt. Außerdem wird mit LCM ein anderes Material mit größerer Temperaturleitfähigkeit benutzt. Einige Experimente werden mit einem UV-Doppelpuls ausgeführt, um den Einfluss der Pulslänge zu verifizieren. Durch diese Modifizierung der Parameter soll sich das Bild des Lasersinterungsprozesses

⁴⁹ Reflexion, optische Eindringtiefe

⁵⁰ Wärmeleitfähigkeit, Massendichte, Wärmekapazität

⁵¹ E-Modul, Querkontraktionszahl, thermische Ausdehnung

⁵² Arrhenius-Aktivierungsenergie, effektive Reaktionskonstante, Avramiexponent, chemische Verunreinigungen, Kontamination der Oberfläche, Risse...

weiter vervollständigen. Die Auswertung der Ergebnisse fließt in die Simulationsparameter ein, wodurch das Simulationsmodell als Simulationswerkzeug etabliert werden soll.

7.1 Die Lasersinterung nach Pyrolysetemperaturen von 250°C

Diese Experimente werden an BST Dünnschichten ausgeführt, deren Schichtdicke bei 1 μm liegt. Die große Schichtdicke resultiert aus der niedrigen Pyrolysetemperatur von 250°C, bei der organische Reste aus der Precursorlösung einen großen Teil, ca. 3/4 des Dünnschichtvolumens ausmachen. Pulsenergiedichten und Pulszahlen werden von sehr kleinen Werten (10mJ/cm², 1 Puls) bis hin zu sehr großen Werten (250mJ/cm², 1000 Pulse) mit dem KrF Laser (248nm, 23ns Pulsdauer) variiert.

Trotz der großen Variation der Energiedichte und Pulszahlen kann mit dem KrF-Laser unterhalb der Pyrolysetemperatur von 350°C nicht genügend Wärme für den Sinterungsprozess in der Dünnschicht deponiert werden, weil selbst bei kleinsten Energiedichten (<20mJ/cm²) photochemische Ablationseffekte erfolgen (Abb. 7.1).

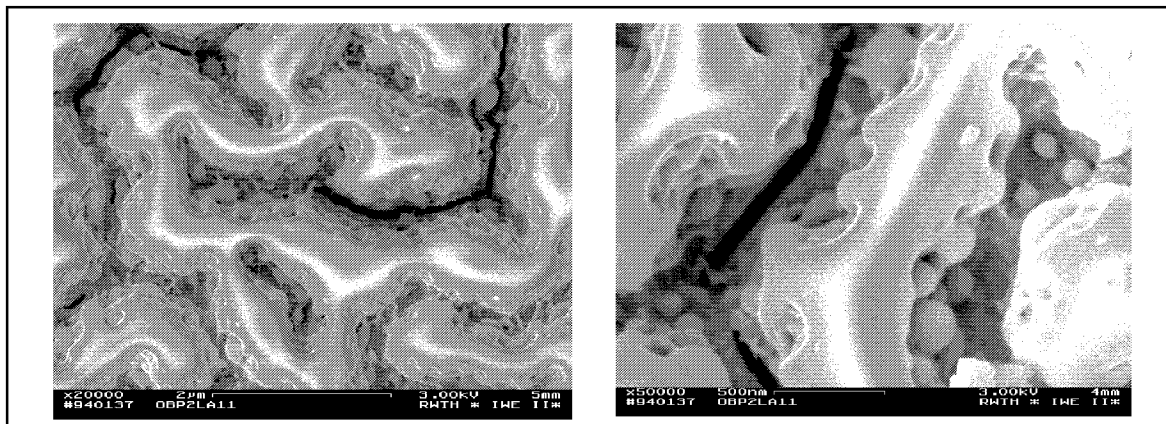


Abb. 7.1: Aufsicht auf eine BST Dünnschicht nach 250°C Vorpyrolyse, 400 KrF-Laserpulsen von 15 bis 80mJ/cm².

Photochemische Prozesse werden in Kap. 7.11 näher erklärt. Die hohe Photonenenergie der Strahlung bricht die organischen (noch nicht pyrolysierten) Bindungen auf und schädigt durch die starke Expansion der Edukte die Dünnschicht. Vernachlässigbar ist die Erwärmung, also der pyrolytische Effekt, insbesondere bei höheren Energiedichten die Ablation durch Verdampfung, allerdings nicht. Dies zeigt die Berechnung des Temperaturprofils in der Dünnschicht.

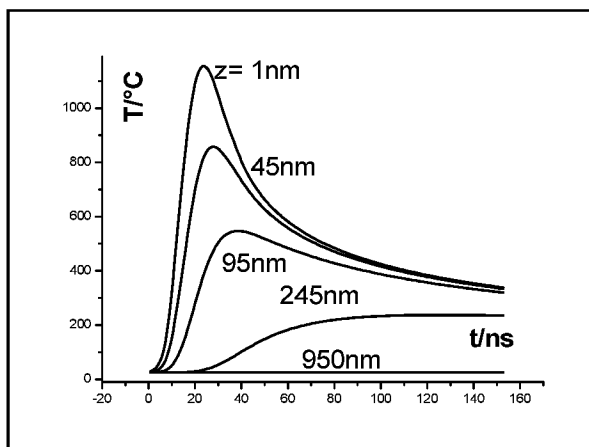


Abb. 7.2: Die berechnete Temperatur an 5 Punkten einer mit 250°C pyrolysierten BST-Dünnschicht nach der Bestrahlung mit einem 120mJ/cm² KrF-Laserpuls. Nur ein Drittel der Energiedichte wird schätzungsweise thermalisiert, zwei Drittel werden für photochemische Prozesse verbraucht (wg. Massenverhältnis organisch/anorganisch). In Substratnähe ist der Temperaturanstieg sehr schwach und zeitlich verzögert.

Unter der Annahme einer geringeren Wärmeleitfähigkeit (0.8 W/m.K), wegen dem großen Anteil an Carboxylaten in der Dünnschicht (s.a. Abb. 2.5,6) und kleiner thermalisierter Energiedichte ($\frac{1}{3} \times 120 \text{ mJ/cm}^2 = 40 \text{ mJ/cm}^2$) erreicht die Dünnschicht bis in ca. 250nm Tiefe deutlich höhere Temperaturen als die Pyrolysetemperatur von 250°C (Abb. 7.2). Diese Berechnung ist insofern ungenau als die Beschädigungen und der dadurch behinderte Wärmetransport nicht einfließen, so dass die wahren Temperaturen noch höher liegen.

Wie im REM Bild in Abb. 7.1 erkennbar ist, reicht die Schädigung der BST Schicht bis zum Substrat, wo aber die Temperatur kaum ansteigt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den photochemischen Prozess. Trotz der großen Schädigung, sind die mit höherer Energiedichte behandelten Schichten röntgenographisch teilkristallin, wie Abb. 7.3 zeigt. Die Schicht in Abb. 7.3, links wurde in mehreren Schritten mit zunächst kleinen (45 mJ/cm^2), danach mit etwas größeren Energiedichten bestrahlt (135 mJ/cm^2). Diese Energiedichten lagen immer noch unter der Schädigungsschwelle von ca. 140 mJ/cm^2 von kristallinen BST Schichten, bei entsprechender Pulszahl und Schichtdicke.

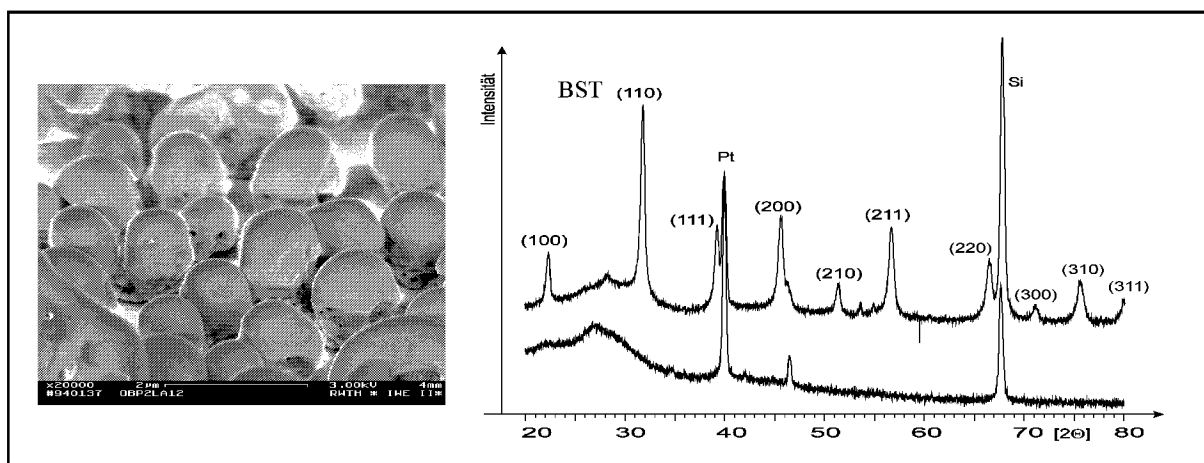


Abb.7.3: Im REM erkennt man starke Schädigung bis hin zur Tröpfchenbildung. Das Röntgen-Diffraktogramm dieser Schicht zeigt im Vergleich zur unbehandelten, amorphen Schicht (untere Kurve) erst nach ca. 400 Pulsen deutliche Reflexe, die kristallinem BST zugeordnet werden können.

Da der photolytische Prozess unvollständig abläuft, findet also auch eine Erwärmung der allerdings schon stark beschädigten Schicht statt, die zu einer Verbrennung der organischen Bestandteile in der Schicht (Eliminierung und Umsetzung) führt und zu der Bildung der Perowskit-Phase. Oberflächlich wird darüber hinaus die Schicht lokal geschmolzen, wodurch sich Tröpfchen bilden. Daher kann in der bei 250°C pyrolysierten Dünnschicht mit ausreichender Pulszahl ein kristallines Gefüge entstehen.

Fazit: Die Kristallisation der "grünen" Schicht ist mit den 23ns Pulsen des KrF-Lasers möglich. Hierbei muss aber auf die Schädigung durch photolytische und pyrolytische Effekte geachtet werden. Diese führen zu einer Zerstörung der Dünnschicht. Es ist nun zu beobachten, wie sich die amorphen, anorganischen Karbonat-haltigen und kristallinen Schichten bei der Lasersinterung verhalten.

7.2 Die Lasersinterung nach Pyrolysetemperaturen von 500°C und 750°C

Zur Vermeidung photochemischer Effekte werden an anorganischen, röntgen-amorphen und kristallinen BST Dünnschichten mit 250nm Dicke Lasersinterungsexperimente mit dem KrF-Laser durchgeführt. Die amorphen Schichten können kristallisiert werden. Bei den kristallinen Dünnschichten wird an der Oberfläche ein Kornwachstum beobachtet. Die Laserexperimente

fürten aber immer noch weitgehend zu Rissen in der bestrahlten Zone, die eine Verwendung der Dünnschichten als Kondensatoren nicht zuließen. Anders als im vorhergehenden Abschnitt wird die Schädigung nicht von einer Ablation begleitet. Sie äußert sich vielmehr durch Risse in der teilweise kristallisierten Dünnschicht (Abb. 7.4). Die Tendenz der Rissbildung nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur und ebenso bei Verwendung einer Substratheizung von 300-400°C deutlich ab [OB2, OB3].

Fazit: Als Ergebnis dieser Versuchsreihe bleibt festzuhalten, dass trotz Verbrennung und Zersetzung der Organik und erfolgreicher Kristallisation der Dünnschichten nach 550°C Vorpyrolyse die Schichten durch Rissbildung unbrauchbar wurden.

Da es bei dem Lasersinterungsprozess für dielektrische und halbleitende Funktionsschichten unbedingt erforderlich ist, glatte unversehrte Schichten zu erhalten und gleichzeitig eine Substrattemperatur von 450°C nicht zu überschreiten, werden nun die Schichten mit 450°C vorpyrolysiert und nach Parametern gesucht, bei denen Schädigungen während der Sinterung ausbleiben.

7.3 Lasersinterung von dünneren Schichten nach Pyrolyse bei 450°C

7.3.1 200nm BST Schichten

Diese Experimente werden wiederum mit dem KrF Laser und BST Dünnschichten durchgeführt. Die 200nm „dicken“ BST Schichten, zeigten ab 50mJ/cm² ebenfalls Rissbildung. Die Sinterung konnte deshalb nicht bis zur Kristallisation fortgesetzt werden, wenn die Schicht rissfrei bleiben soll. Wie die Vorversuche gezeigt haben, werden etwa 400 Pulse des KrF-Laserpulses mit ausreichender Energiedichte für eine Kristallisation benötigt. Wie in Abb. 7.4 zu sehen ist, erschienen jedoch schon bei geringeren Pulszahlen vereinzelt Risse. Der an den Rissen behinderte Wärmetransport führt mit weiter steigender Pulszahl, bzw. steigender Pulsenergiedichte zum Abtrag. Wegen dieses Effekts konnten auch hier keine reproduzierbaren Kapazitätsmessungen vorgenommen werden. Die Temperatur-Berechnung in Abb. 7.4 zeigt, dass bei der verwendeten Energiedichte nur der obere Teil der Dünnschicht über die Kristallisationstemperatur von 600°C hinaus geheizt wird, während der untere Teil der Dünnschicht weit darunter bleibt. Dieser Temperaturverlauf lässt weiterhin vermuten, dass hohe thermische Spannungen in dieser Schicht auftreten. Die Tendenz zur Rissbildung mit steigender Pulszahl wird mit der Berechnung der thermischen Spannungen in den Dünnschichten in Kap. 7.7 erklärt. Zugspannungen ergeben sich aus der Schrumpfung der Schichten mit der Kristallisation und Sinterung nach dem Temperatenausgleich eines Pulses in der Probe, also nach mehr als ca. 300ns. Die Vorversuche haben ergeben, dass eine Substratheizung diese Rissbildung herabsetzen kann. Dies geht allerdings auf Kosten des lokalisierten Charakters der Lasersinterung [OB3].

Ohne jede Schädigung, bis zu einer viel höheren Pulsenergie (ca. 300mJ/cm²) verlief die Bestrahlung mit dem Nd:YAG Laser. Hier konnte aber wegen der viel größeren optischen Eindringtiefe der Strahlung (Tab. 2.1) die Kristallisationstemperatur nicht erreicht werden. Durch die Erwärmung der Grenzschicht zwischen dem BST und dem Platin ergab sich allerdings ein positiver Effekt auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht. Dieses Postannealing wird in Kap. 7.10 beschrieben.

Eine Reduktion der Rissbildung konnte durch die Verwendung einer anderen Strahlführung erreicht werden (Kap. 3.7). Die Rissbildung war stärker, wenn das Maskenprojektionsverfahren verwendet wurde, als wenn der Rohstrahl auf den Wafer abgebildet wurde. Dessen Gauß-ähnliches Profil bewirkt anscheinend am Pulsrand einen kleineren Temperaturgradient und daher geringere thermische Spannungen (vgl. der Pulsformen in Abb. 3.3).

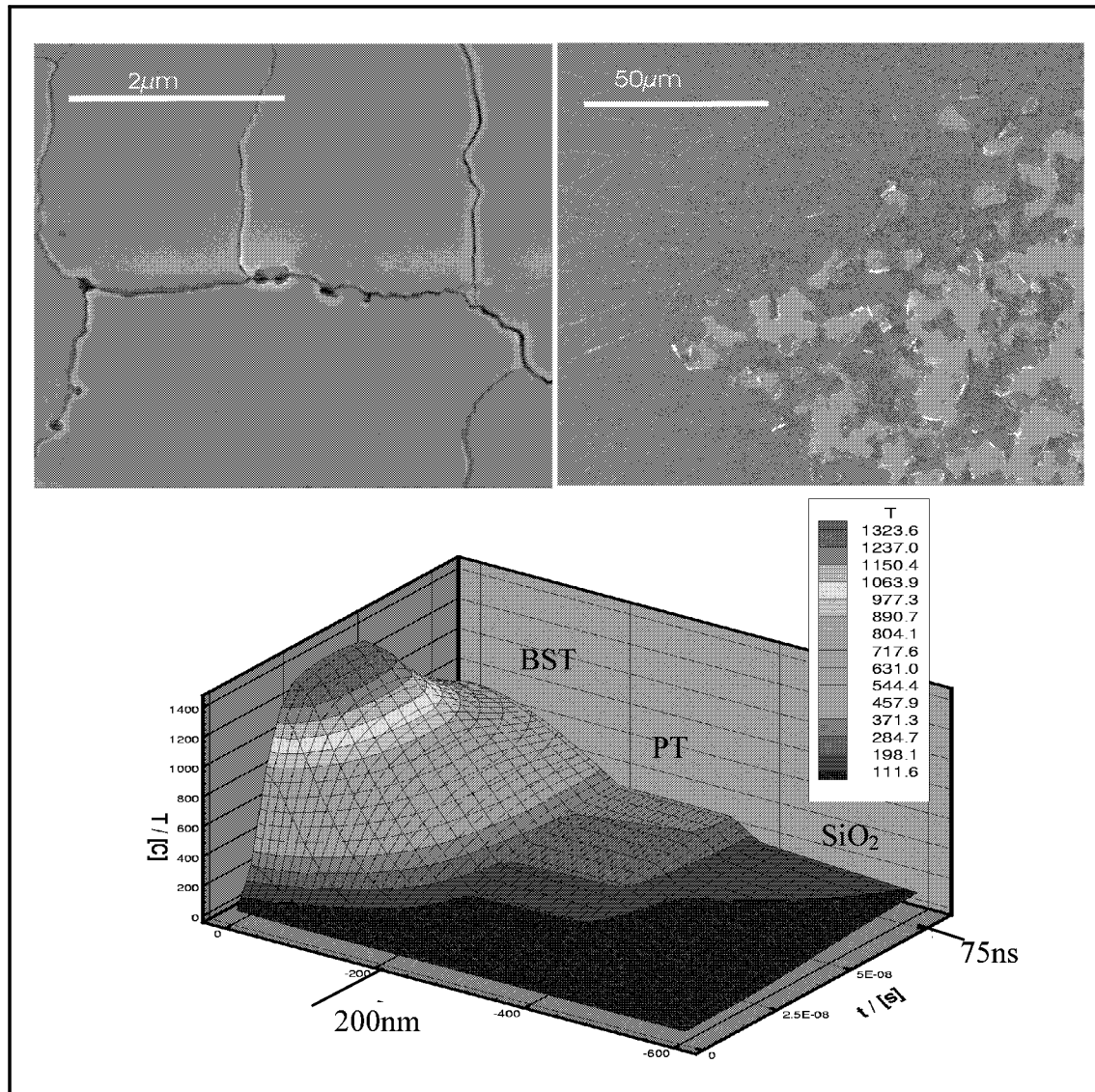


Abb. 7.4: REM Aufnahme einer 200nm BST-Dünnschicht prozessiert mit 50mJ/cm² und 100 bzw. 500 Pulsen. Der ArF- und KrF-Laserpuls verursacht Risse, die zur Zerstörung der Schicht führen. Das 3D-Modell eines 80mJ/cm²-Pulses zeigt, dass der substratnahe Teil der Schicht nicht über 600°C hinaus erhitzt wird.

7.3.2 130nm BST Schichten

In dieser experimentellen Serie werden 130nm dünne BST Schichten mit dem KrF Laser bearbeitet. Weil bei Verwendung des fokussierten Rohstrahls, während der Lasersinterung der 200nm Schichten, die Rissbildung geringer war, wird diese Optik im Folgenden gegenüber dem Maskenprojektionsverfahren bevorzugt.

Bei dieser Schichtdicke konnte keine Rissbildung, wie bei den dickeren Schichten beobachtet werden. Die Schädigungsschwelle liegt erst bei Energiedichten von ca. 260mJ/cm² bei max. 10 Pulsen. Mit steigender Pulszahl verringert sich die Energiedichteschwelle bei der eine Schädigung auftritt. Der Schädigungsmechanismus scheint wieder ein anderer als der im Abschnitt 7.1 beschriebene zu sein (wird im Kap. 7.11 weiter diskutiert). Abbildung 7.5 A zeigt die REM-Aufnahme von einer Dünnschichtkeramik, die mit 100mJ/cm² Pulsenergiedichte und 500 Pulsen bearbeitet wurde und als planarer Kondensator für die elektrische Charakterisierung mit einer gesputterten Pt-Topelektrode präpariert wurde.

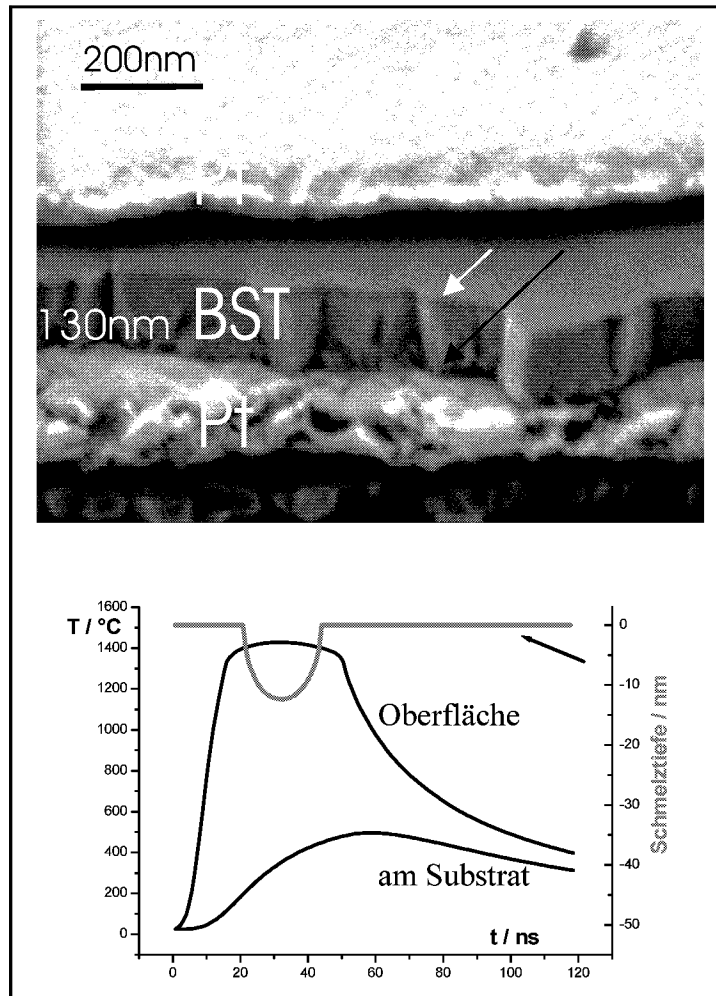


Abb. 7.5 A: Die REM-Bruchkantenaufnahme eines fertig strukturierten planaren BST Kondensators. Es gab fast keine Kurzschlüsse bei der elektrischen Charakterisierung.

Die Parameter sind: 500 Pulse, $100\text{mJ/cm}^2 \pm 10\text{mJ/cm}^2$ mit dem Rohstrahlprofil.

Abb. 7.5 B: FEM Berechnung der Temperatur über der Zeit an zwei Punkten der Schicht aus Abb. 7.5 A und die korrespondierende Schmelztiefe.

Die Temperatur nach einem Puls überschreitet nur wenig die Schmelztemperatur (Abb. 7.5 B). Die Schmelztiefe beträgt 12,9nm. Die Inhomogenität im Wärmestrom durch die Schmelzenthalpie des Materials wirkt sich deutlich auf den Temperaturverlauf aus (s.a. Gl. 5.2 und Abb. 8.2). Die Abkühlphase wird länger und es steht mehr Zeit für das Kornwachstum zur Verfügung (s.a. Simulationsstudie zur Laserpulsenergiedichte in Kap. 8.2.2). Bei dieser Schicht wurde das höchste ϵ' mit dem kleinsten Verlustwinkel relativ zu den anderen Schichten gleicher Dicke gemessen. Innerhalb einer Versuchsreihe, bei der sich lediglich die Pulsenergiedichte änderte, konnte damit eine optimale Pulsenergie für die Lasersinterung an diesen Schichten gefunden werden (Abb. 7.12). Der Film ist sehr glatt ($\sim 1\text{nm rms}$), wie auch die AFM Aufnahme bestätigt (s. Abb. 7.34). Die Morphologie der Schicht ist anscheinend unterschiedlich an der Oberfläche (weißer Pfeil in Abb. 7.5) und am Substrat-nahen Teil (schwarzer Pfeil). Die Temperatur überschreitet an der unteren Elektrode knapp die 500°C , während gleichzeitig im SiO_2 die 450°C Marke nicht überschritten wird (s.a. Abb. 7.14). Daher können hier schon drei wesentliche Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Das Kristallisationsgebiet –bezogen auf die Kristallisationstemperatur von ca. 600°C – wandert beinahe durch den gesamten Film. Der unterste Teil der Schicht kristallisiert aufgrund der wesentlich geringeren Temperaturen während der Laserbearbeitung langsamer, woraus auch die unterschiedliche Morphologie am Platin resultiert.
2. Die Oberfläche besteht vermutlich aus geschmolzenem und geringfügig beim Erstarren kristallisiertem Material.
3. Die Heizzeit eines Einzelpulses ist offenbar zu kurz für eine Kristallisation der Schicht.

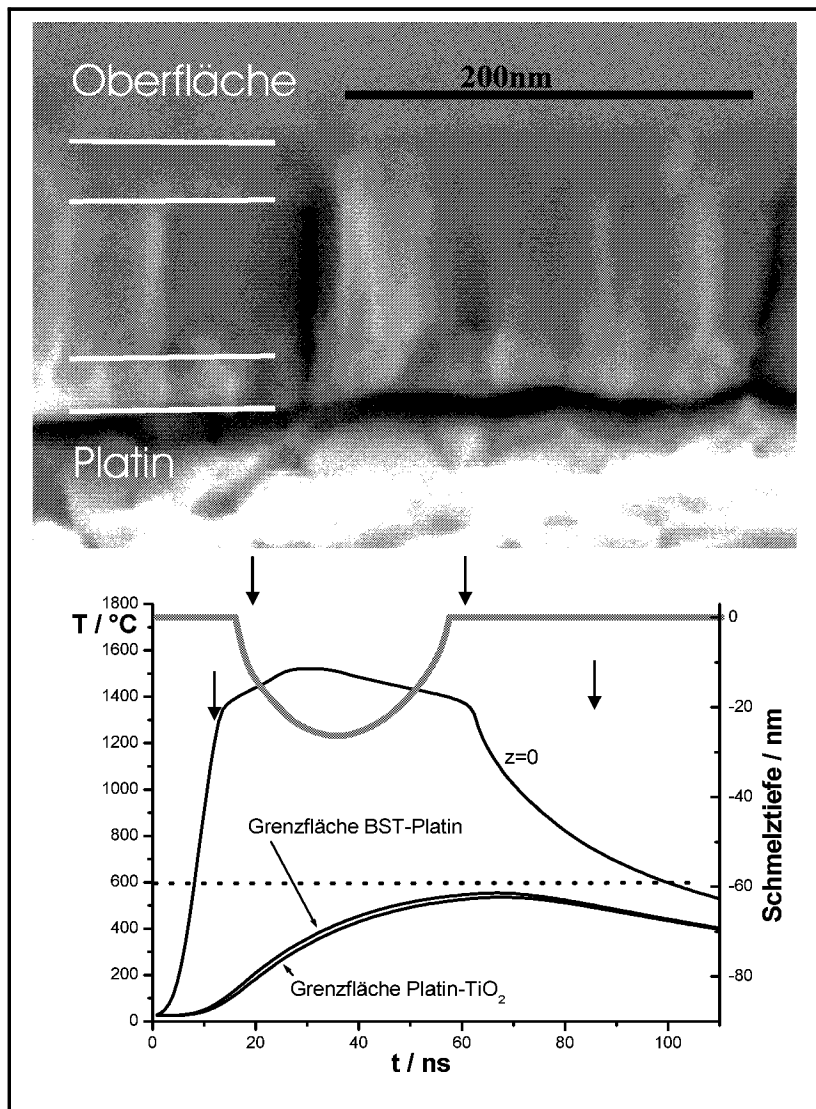


Abb. 7.6 A: REM Aufnahme einer 130nm BST Dünnschicht, die mit 500 23ns langen $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ Pulsen bearbeitet wurde. Die weißen Linien kennzeichnen die 3 Bereiche, die bei Verwendung konstanter Pulsenergiedichte besonders deutlich hervortreten.

Abb. 7.6 B: Die berechneten Temperaturen zeigen, wie empfindlich die Schmelztiefe (27nm) von der Pulsenergie abhängt. Die Pfeile begrenzen die Zeiten, in denen die Schicht kristallisiert. In der Aufheizphase für etwa 10ns, in der Schmelzphase nur unterhalb der Schmelztiefe und nach der Erstarrung ca.30ns an der Oberfläche.

Diese Schlussfolgerungen werden durch die weiteren Ergebnisse bestätigt. Abbildung 7.6 zeigt die BST Dünnschicht nach 500 Pulsen mit $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ Energiedichte und die entsprechende Temperaturverteilung an der Oberfläche. Zusätzlich zur vorigen Abbildung ist die Temperatur im Platin aufgetragen. Dieser Vergleich verdeutlicht den hohen Temperaturgradienten in der Keramik, der sich entsprechend bei der Kristallisationskinetik auswirkt und die kleinen Gradienten im metallischen Platin.

Die Röntgenbeugungsmessungen (Abb. 7.7, 7.8) haben ergeben, dass der Kristallisationsgrad mit steigender Pulsenergiedichte nicht linear ansteigt. Bei den BST Dünnschichten, die mit geringer Energiedichte (zw. 40 und $60\text{mJ}/\text{cm}^2$) bearbeitet wurden, ergibt die Röntgenbeugung keine kristallinen Reflexe. Die relativ lange Anlaufzeit der Kristallisationskinetik, die in dieser Arbeit mit der sigmoidalen Avramikristallisation beschrieben wird (Kap. 5.3), erklärt warum bei geringeren Pulsenergiedichten die Röntgenreflexe ausbleiben. Ähnlich verhält es sich mit dem Einfluss der Pulszahl (Abb. 7.8). Dieses "träge" Kristallisationsverhalten bei geringen Pulszahlen war der Anlass für die Verwendung der JMA-Kinetik und konnte auch bei den Experimenten an LCM Schichten beobachtet werden (Abb. 7.24). Die untere Pulsenergie-Schwelle für die Kristallisation beträgt beim BST $\sim 50\text{mJ}/\text{cm}^2$. Die obere Schädigungsschwelle bei 500 Pulsen ist $\sim 150\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Bei der höchsten Energiedichte wurde aber nicht die höchste Dielektrizitätszahl (Abb. 7.12) gemessen. Dies wird verständlich, wenn die Schmelztiefe als wichtiger Parameter für die Schichtqualität berücksichtigt wird: Die amorphe Phase der BST Dünnschichten scheint

bereits kristalline Keime in einer amorphen Matrix zu enthalten. Dies wurde in Kap. 2.4 diskutiert. Wenn nun der obere Teil der Schicht während der Lasersinterung aufgeschmolzen wird, wird dadurch jegliche Fernordnung, die sich durch die Erwärmung durch die vorherigen Pulse gebildet hat aufgelöst. Bei der Erstarrung, solange die Schicht noch die 600°C-Schwelle überschreitet (Abb. 7.6 B), muss dann die Kristallisation neu starten. Damit beschränkt die Schmelztiefe die Kristallisation im geschmolzenen Teil der Schicht und damit auch das ε' des planaren Kondensators. Die Simulationsrechnungen in Kap. 8.2.2 bestätigen diese Vermutung. Das insgesamt kristallisierte Volumen steigt mit der Pulsenergiedichte nach einem Laserpuls. Der darauffolgende Puls wird aber im geschmolzenen Teil kein weiteres Kornwachstum bewirken, unterhalb der Schmelzschicht hingegen kann die Kristallisation weiter fortschreiten.

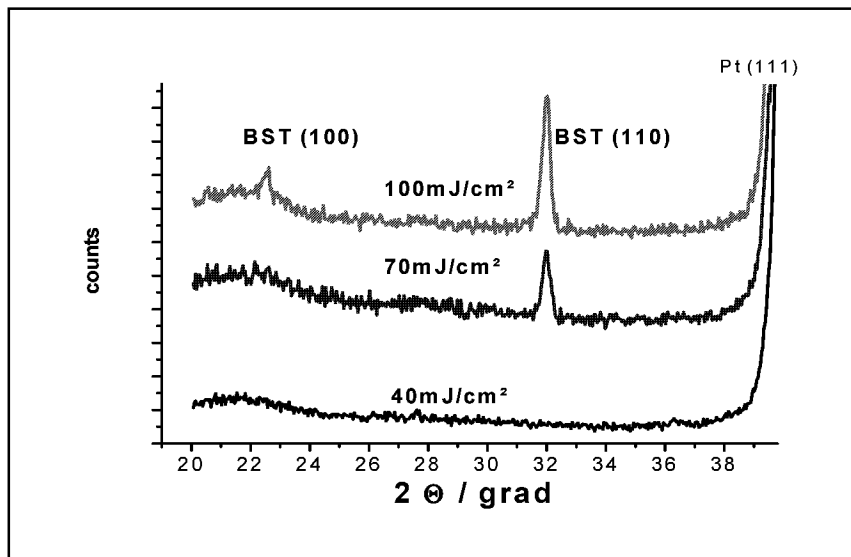


Abb. 7.7: Θ - 2Θ Scan von 130nm BST Dünnschichten, die mit verschiedenen Pulsenergiedichten und konstant 500 Pulsen bearbeitet wurden. Es traten keine Risse auf, weder bei Anwendung des 16ns Pulses noch beim 23ns Puls.

Eine höhere Pulsenergie, bewirkt einerseits höhere Temperaturen, andererseits eine längere Erwärmung. Beide Parameter wirken sich stark auf die Kristallisationskinetik aus (Abb. 5.7). Das Schmelzen hat zusätzlich noch den positiven Effekt der Verlängerung der Heizzeit. Dies kommt durch den verhältnismäßig langsamen Schmelz und Erstarrungsvorgang zustande. Dadurch wird die Kristallisation unter der Schmelzschicht verbessert. Ob der Schmelzprozess zu einer Segregation auf mikroskopischer Ebene führt, wird in Kap. 7.12 untersucht.

7.3.3 Lasersinterung mit dem ArF-Excimerlaser

An den BST Dünnschichten werden zusätzlich Experimente mit dem ArF-Laser durchgeführt. Die optische Eindringtiefe (s. Tab. 2.1) und die Pulsdauer sind verschieden vom KrF-Laser, so dass nach der erfolgreichen Lasersinterung mit der KrF Laser nun evtl. Unterschiede aufgrund der veränderten Laserparameter gemessen werden können. Die Simulation verschiedener optischer Eindringtiefen (Kap. 8.2.3) ergibt nur geringe Unterschiede für 248nm und 193nm Laserstrahlung. Da die Reaktionskinetik bei den hohen Temperaturen empfindlich auf die Heizzeit reagiert (Abb. 5.7) sollte bei geringer Pulszahl ein Unterschied zwischen den Pulslängen 23ns (KrF-Laser) und 16ns (ArF-Laser) erkennbar sein.

Generell wird durch die Anwendung höherer Pulszahlen der Einfluss der Kristallisationszeit auf die Phasenumwandlung im XRD erkennbar (Abb. 7.8, 7.16, 7.17).

Die Ergebnisse mit dem ArF-Laser sind sehr ähnlich zu den korrespondierenden Ergebnissen mit dem KrF-Laser. Bei kleinen Pulszahlen konnten aber, anders als bei den längeren KrF-Pulsen überhaupt keine Röntgenreflexe gemessen werden (Abb. 7.8). Dies ist ein Effekt der kürzeren Pulsdauer, weil die optische Eindringtiefe sich nicht wesentlich bzgl. der Schichtdicke und der Wärmeeindringtiefe ändert.

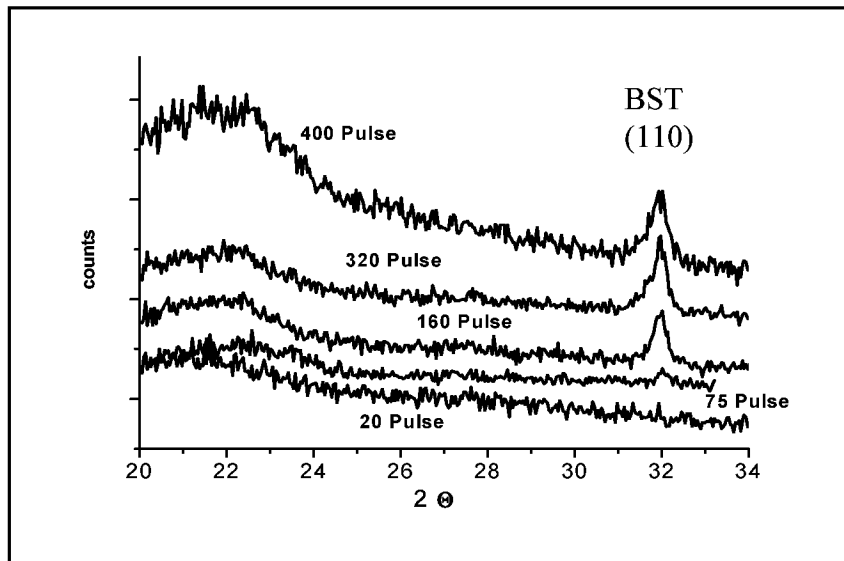


Abb. 7.8: XRD Analyse einer Pulszahlserie mit dem ArF Laser. Hier lag die Pulsenergiedichte bei ca. 90 mJ/cm^2 . Die ungenaue Bestimmung der Energiedichte bestimmt den Fehler bei dieser Pulszahlanalyse, weil wenige mJ/cm^2 bereits die Höhe des kristallinen Reflexes beeinflussen (s. a. Abb. 7.5, 6).

Bei der Anwendung von 90 mJ/cm^2 Pulsenergiedichte ist also der Kristallisationsgrad mit den kürzeren ArF Pulsen geringer. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass dieser Effekt durch die Verwendung größerer Pulsenergiedichten wieder aufgehoben wird.

Die Berechnung der Kristallisationskinetik in Abb. 7.9 zeigt die tiefenabhängige Kristallisation nach einem Puls für verschiedene Pulsdauern (näheres zu der Rechnung in Kap. 8.2.6). An der geschmolzenen Oberfläche ($<10 \text{ nm}$) kommt es erst nach der Erstarrung des Schmelze zur Kristallisation. Da das kristallisierte Volumen, X der Dünnschicht für einen 16 ns und einen 23 ns Puls nur sehr geringfügig unterschiedlich ist, sind bei dieser Simulationsrechnung für die Kristallisationskinetik Pulsdauern von 10 , 30 , 60 und 180 ns zugrundegelegt worden.

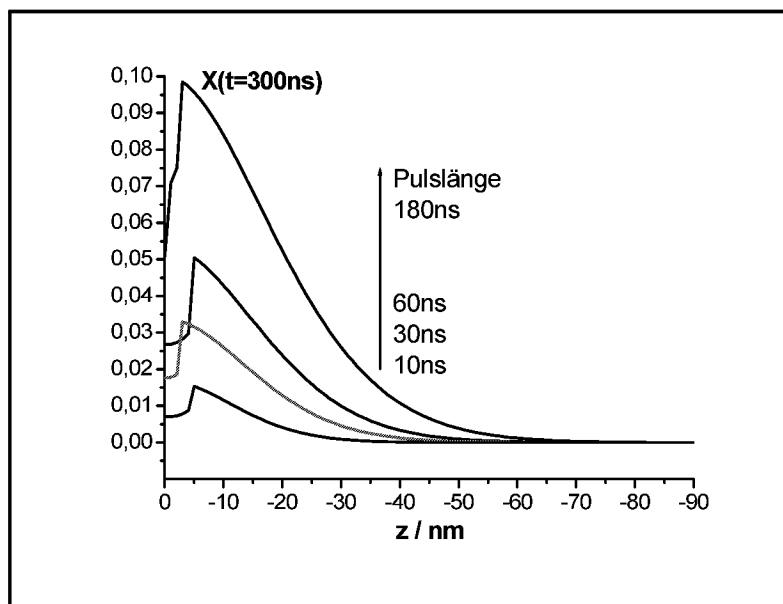


Abb. 7.9: Die Berechnung des kristallinen Anteils, X in der BST Dünnschicht. Durch einen 10 ns Puls werden hier unter der Schmelzschicht ca. 1.6% des amorphen Materials kristallisiert, nach einem 30 ns Puls sind es 3.4% . Nach 100 Pulsen führte diese Differenz zu einen signifikanten Unterschied bei der XRD Analyse.

Mit den verfügbaren Parametern des ArF- und KrF-Lasers (Pulsenergiedichte, Wellenlänge resp. optische Eindringtiefe, Pulslänge) läuft die Lasersinterung oberhalb einer bestimmten Pulszahl in eine Sättigung, weil die Wärmeeindringtiefe einerseits für eine Verbesserung der Schichtqualität nicht ausreicht, andererseits eine Schädigungsschwelle die Pulszahl begrenzt. Oberhalb einer bestimmten Pulszahl, die gut reproduzierbar ist und mit steigender Energiedichte fällt, platzen die Dünnschichten plötzlich vom Substrat ab. Dieser und ähnliche Effekte sollen in Kap. 7.11 diskutiert werden.

Fazit: Die Kristallisation der BST Dünnschichten ohne Schädigung mit kurzen UV Pulsen ist möglich. Bei geringerer Schichtdicke werden deutlich höhere Schädigungsschwellen erreicht. Auch die kurzen ArF-Laserpulse führen zu einer Kristallisation und nicht zu einer glasartigen Erstarrung.

7.3.4 95nm und dünnere BST Schichten

Die Schichtdicke der BST Dünnschichten wird nun weiter verringert. Hierbei wurde neben dem KrF-Laser auch der ArF-Laser verwendet.

Die 95 und 65nm dünnen BST-Schichten können ebenfalls kristallisiert und verdichtet werden. Die Risse, die bei den dicken Schichten beobachtet werden konnten, sind hier nicht vorhanden und die Schichten können daher weiter zu planaren Kondensatoren verarbeitet werden. In Abb. 7.10 A ist gut die Schmelztiefe zu erkennen (weißer Pfeil). Die Dicke beträgt, gemäß der Modellierung 56nm. Die gute Übereinstimmung der berechneten Schmelztiefen für verschiedene BST-Schichtdicken und Laserparameter mit den im REM beobachteten Dicken bestätigt das thermische Modell. Die Temperaturkurve zeigt eine Erhitzung weit über die Kristallisationstemperatur von 600°C hinaus. Wegen dieser hohen Temperaturen, die durch die Energiedichte von 140mJ/cm² verursacht werden, konnte trotz der Verwendung des kürzeren ArF-Laserpulses die Heizperiode gegenüber einem KrF-Laserpuls mit 100mJ/cm² auf der 130nm Schicht verlängert werden (Abb. 7.10 B).

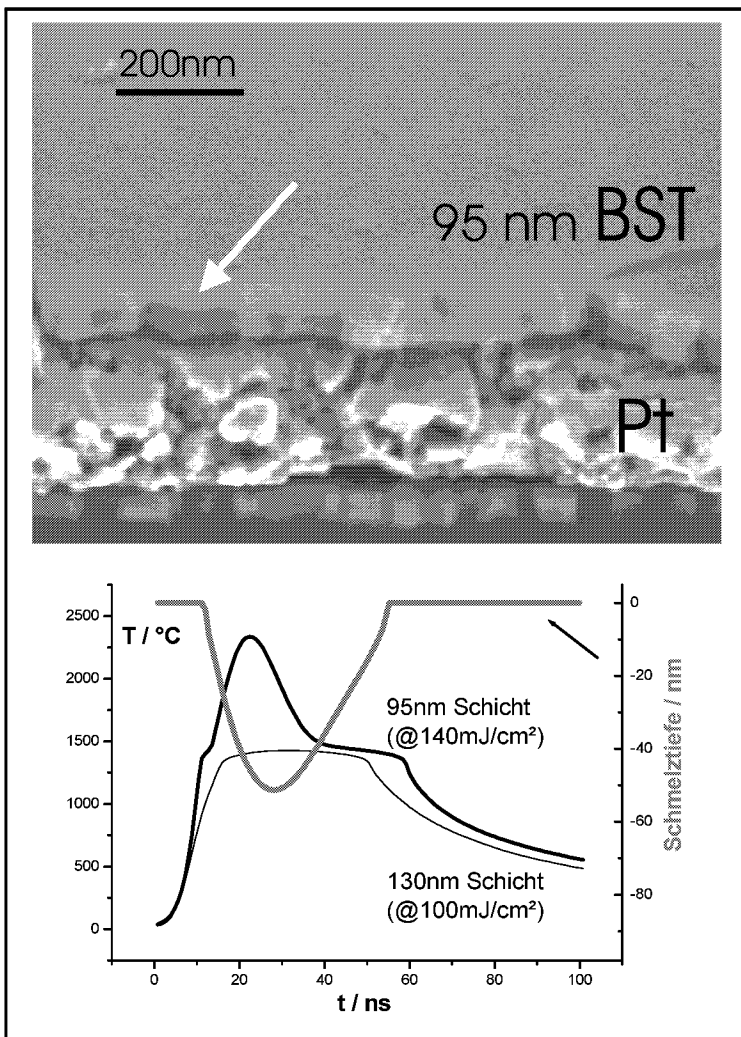


Abb. 7.10 A: REM Aufnahme einer 95nm dünnen BST Schicht. Trotz der hohen Pulsenergiedichte und Schmelztiefe hat der Wafer eine glatte und rissfreie Oberfläche.

Abb. 7.10 B: Temperaturberechnung an der Oberfläche. Die Maximaltemperatur in der Dünnschicht erreicht ca. 2300°C. Diese hohen Temperaturen bewirken, dass die Heizzeit und damit auch die Kristallisation unter der Schmelze schneller voranschreitet als bei Anwendung des KrF-Pulses (dünne Linie). Diese Rechnung ergibt nur dann einen Sinn, wenn die Schicht unbeschädigt bleibt, was durch die REM Aufnahmen gezeigt wird.

Die Temperatur fällt langsamer ab, während die Schmelztemperatur überschritten bleibt. Dennoch wurden auch hier mehr als 100 Pulse benötigt für die Herstellung einer röntgen-

kristallinen Schicht. Die Schädigungsschwelle lag mit 270mJ/cm^2 bei max. 10 Pulsen noch höher als bei den 130nm Schichten. Der Grund für die höhere Schädigungsschwelle ist der Einfluss der unteren Platin-Elektrode. Durch die gute Temperaturleitfähigkeit des Metalls, muss die Laserenergiedichte angehoben werden, um gleich hohe Temperaturen in der Dünnschicht zu erreichen, wie bei den dickeren Schichten. Der Schädigung hat bei diesen Schichten die einfache Ursache, dass die Schmelztiefe größer als die Schichtdicke wird (Abb. 7.11).

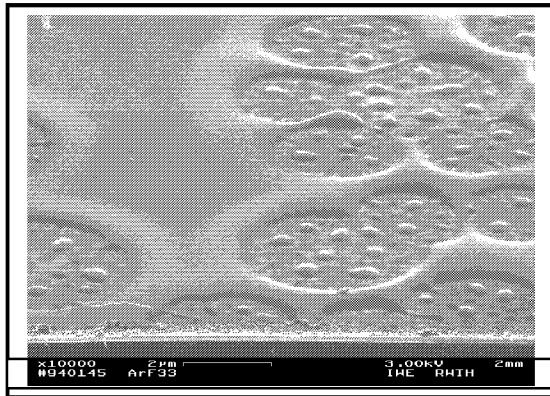


Abb. 7.11: REM Aufnahme einer 90nm BST Dünnschicht, die mit 270mJ/cm^2 (ArF-Laser) und 300 Pulsen bearbeitet wurde. Die Schmelztiefe (berechnet: 78nm) ist durch Schwankungen in der räumlichen Intensitätsverteilung bei den Excimerlasern und durch die Schmelzdynamik inhomogen und führt lokal zum Aufschmelzen der gesamten Schicht. Offenbar benetzt das flüssige BST unter diesen Bedingungen nicht mehr das amorphe Material bzw. das Platin.

In diesem Fall bilden sich Tröpfchen auf dem Platin, welches infolge dessen nicht mehr vollständig benetzt wird. Dies konnte besonders gut an den 30nm Schichten beobachtet werden (Simulationsstudie verschiedener Schichtdicken Kap. 8.2.4).

Bei der Dünnschicht in Abb. 7.10 konnten die höchsten Werte für die Dielektrizitätszahl gemessen werden. Dies wurde durch eine Anpassung der Laserpuls-Energiedichte erreicht: Zunächst wird mit kleiner Energiedichte und wenigen Pulsen die Probe gereinigt. Dieser Effekt (Lasercleaning) wird in Kap. 7.11 erläutert. Die Energiedichte ist zu klein für eine Erwärmung oder Sinterung der Schicht aber sie reicht aus für die photolytische und pyrolytische Ablation von Verunreinigungen an der Oberfläche. Dieser Vorgang kann beim Excimerlaser mit seinem großen Strahldurchmesser deutlich gesehen (kurzes Aufleuchten) und gehört (Knall) werden. Je älter die Proben waren umso deutlich war der Effekt zu beobachten. Die Energiedichte lag hier bei 50mJ/cm^2 und die Pulszahl bei mindestens 5 Pulsen.

Im nächsten Schritt wird die Probe erneut bestrahlt, wobei aber die Energiedichte auf 140mJ/cm^2 erhöht wurde. Dieser Prozess entspricht dem für die 130nm dicken Schichten beschriebenen Verfahren.

Im letzten Bearbeitungsschritt wurde die Energiedichte wieder gesenkt, so dass die Schmelztemperatur der Dünnschicht nicht überschritten wird. Dadurch kann im schlecht kristallisierten Teil an der Oberfläche das Kornwachstum weiter fortschreiten. Der untere Teil der Dünnschicht bleibt nun wieder unbeeinflusst. Die Pulszahlen müssen hierbei über 100 liegen.

Elektrische Charakterisierung der 130nm und 95nm BST Dünnschichten

Die elektrische Charakterisierung zeigt BST typische Eigenschaften bei einigen Schichten. Andere Schichten, deren Röntgenbeugungsanalyse schon deutliche BST Reflexe zeigen, hatten hingegen sehr hohe Verlustwinkel und wenig verbesserte Dielektrizitätszahlen. Im Zusammenhang mit der REM und XRD Analyse wird deutlich, dass es notwendig ist die gesamte Schichtdicke zu kristallisieren, um gute elektrische Eigenschaften zu erzielen.

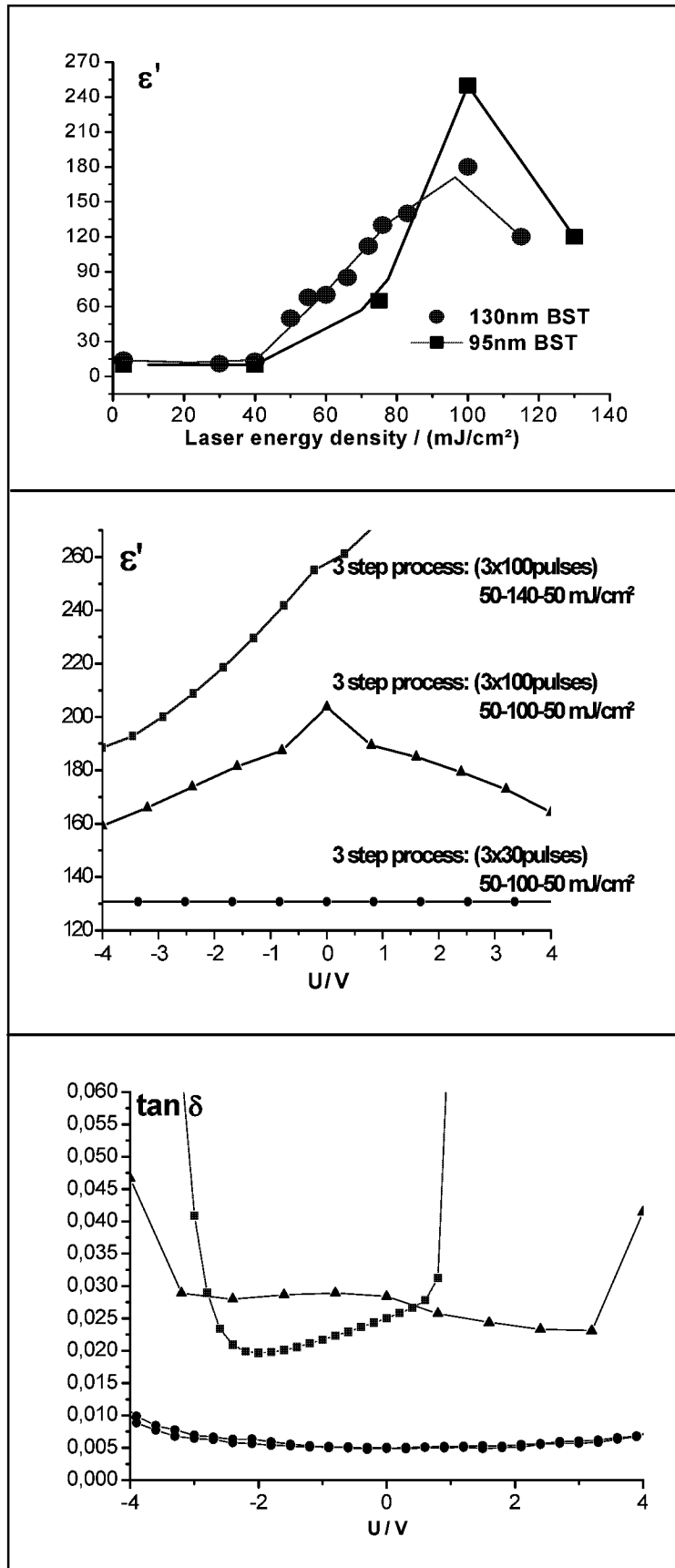


Abb. 7.12: Kapazitätsmessungen an BST Dünnschichten, die mit dem Laser gesintert wurden. Mit der Laserpulsenergiedichte steigt auch der Kristallisationsgrad (Abb. 7.7) bzw. die Polarisierbarkeit bis zu einem Maximalwert, der mit der Schmelztiefe gekoppelt ist (s. Kap. 8.3.2). Die 95nm dünnen Schichten zeigen höhere ϵ' -Werte als die 130nm dünnen Schichten. In Kap. 8.2.4 wird der Einfluss der Schichtdicke auf die Kristallisation und damit auf ϵ erklärt.

Abb. 7.13 A: Bei der $C(V)$ Messung der 95nm Schichten werden je nach Energiedichte und Pulszahl sehr verschiedene Kurvenverläufe erhalten. Nur bei wenigen Dünnschichten konnte der typische, für abstimmbare Resonatoren gewünschte, glockenförmige Verlauf gemessen werden. Häufig zeigen die Messung keine ausgeprägte Spannungsabhängigkeit (untere Kurve).

Abb. 7.13 B: Die Messung des korrespondierenden Verlustwinkels ϵ'' zu den ϵ' -Werten aus Abb. 7.13 A. Die Schichten mit dem größeren ϵ' degradieren schon bei niedrigeren Spannungen. Der Verlustwinkel steigt oberhalb einer bestimmten Spannung (hier zwischen +/-2 und +/-4V) um 1-2 Größenordnungen an.

Die Absolutwerte der Dielektrizitätszahl bei 10kHz sind ähnlich groß, wie die bei CSD und MOCVD Dünnschichten, die bei Temperaturen über 500°C hergestellt wurden. Deren elektrische Eigenschaften verbessern sich deutlich, hin zu größerem ϵ' und kleinerem ϵ'' , nach

einem "Postannealing"-Schritt bei gleicher oder höherer Temperatur, als bei der Abscheidung. Dieses Postannealing wird i.A. mit einer rapid-thermal-annealing (RTA) Anlage durchgeführt. Wegen der Randbedingung, das Substrat nicht höher als max. 450°C zu erwärmen, entfällt bei der Lasersinterung dieser Arbeitsschritt. Einige Experimente mit Laserstrahlung, für die die Keramik transparent ist, zeigten das ein "Postannealing" ebenfalls mit dem Laser durchgeführt werden kann (s. Kap. 7.10).

Die Temperaturberechnung in Abb. 7.14 gibt weiterhin Aufschluss über die Temperaturbelastung im Substrat. Bei 140mJ/cm² Pulsenergiedichte mit dem ArF-Excimerlaser, die zu Spitzentemperaturen von 2300°C führen, bleibt die Substrattemperatur unterhalb von 450°C.

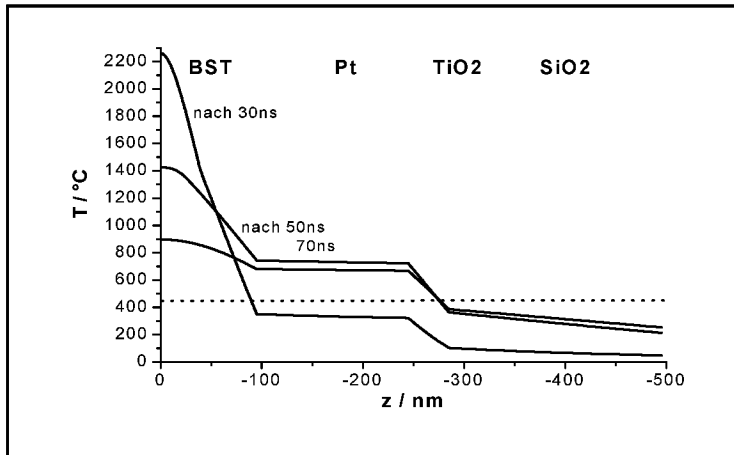


Abb. 7.14: $T(z)$ für drei verschiedene Zeiten für die Schicht aus Abb. 7.10. Die 450°C werden schon in ca. 300nm Tiefe unterschritten. Bedenkt man hinsichtlich der Temperaturbelastung des Substrates, dass es zwischen zwei Schichten immer einen Temperaturübergang mit einem gewissen Wärmeverlust gibt, der hier nicht berücksichtigt wird, dann ist diese Temperatur im SiO₂ eine Abschätzung zu hohen Temperaturen.

Weitere Lasersinterungsexperimente wurden an 65nm dünnen BST Schichten durchgeführt. Die Energiedichte wurde simultan zu den 95nm Schichten variiert. Die Schädigungsschwelle lag hier aber wieder bei deutlich geringeren Pulsenergiedichten unabhängig von der Wellenlänge des Lasers (max. 200mJ/cm² bei 10 Pulsen).

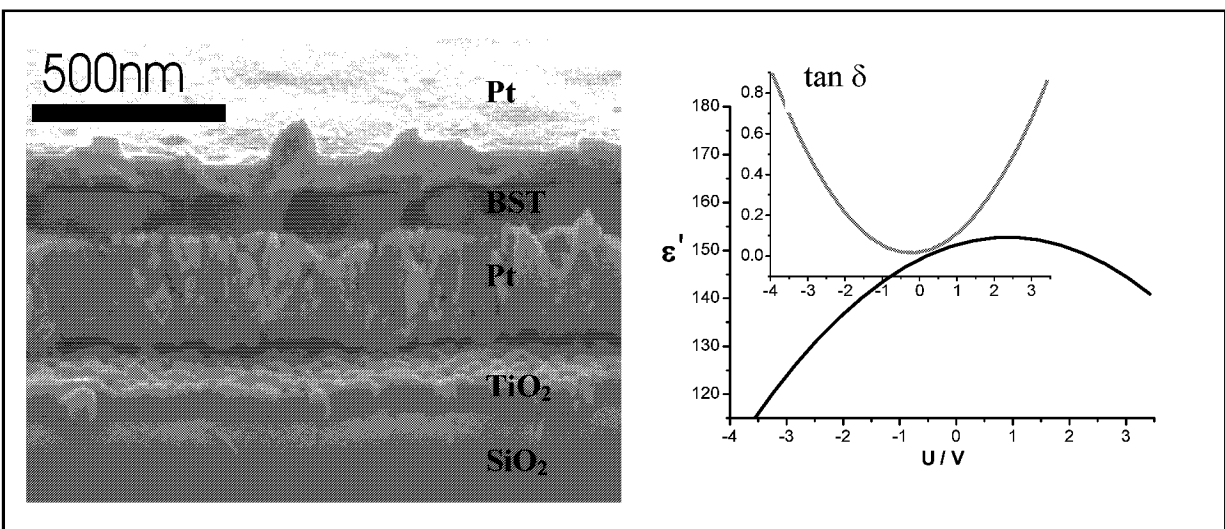


Abb. 7.15: links: REM-Bild einer lasergesinterten 65nm dünnen BST Schicht, die für die elektrische Charakterisierung mit einer Platin-Topoelektrode versehen wurde. Die Laserparameter sind: 30 Pulse 50mJ/cm², 300 Pulse 110mJ/cm², 30 Pulse 70mJ/cm² mit dem ArF-Laser. rechts: Ergebnis der elektrischen Charakterisierung. Die Kurvenform ist konform zu den Messungen in Abbildungen 7.13. Die Absolutwerte der Permittivität sind etwas geringer und der Verlustwinkel größer, als bei den 95 und 130nm Schichten.

Experimente mit 30nm Dünnschichten ergaben eine weiter sinkende Schädigungsschwelle. Die maximal verwendbare Energiedichte lag bei nur 150mJ/cm² bei kleiner Pulszahl, so dass nur schwache kristalline Reflexe gemessen wurden. Die elektrische Charakterisierung dieser Schichten ergab fast ausschließlich Kurzschlüsse. Vermutlich kann dies auf die Abscheidemethode der amorphen Schichten zurückgeführt werden, welche für wenige Beschichtungsschritte keine porenfreie Schichten liefert.

Fazit: Neben der Pyrolysetemperatur, welche größer als ca. 350°C für diese Abscheidemethode betragen muss, ist bei Verwendung von KrF- und ArF-Excimerlasern mit ihrer typischen Pulsdauer von 15-25ns offenbar eine Schichtdicke von weniger als 200nm für eine Vermeidung der Rissbildung während der Sinterung notwendig. Bei dünneren BST Schichten gelingt die Lasersinterung. Der Prozess wird durch zwei Schwellen begrenzt: Zu kleinen Energiedichten und Pulszahlen durch die Reaktionskinetik, zu großen Energiedichten und Pulszahlen durch die Schädigungsmechanismen. Ein dreistufiger Laserprozess mit unterschiedlichen Laserpulsenergiedichten brachte die besten Schichten hervor. Die entscheidende Größe für die Lasersinterung ist die zeitliche und räumliche Temperaturverteilung. Die inhomogene Temperaturverteilung sorgt für eine in Strahlrichtung inhomogene Kristallisationskinetik, welche mit dem Simulationsmodell beschrieben wird.

7.4 Lasersinterung an BST Schichten mit 400°C Pyrolysetemperatur

Wie schon in Kap. 2.4 erwähnt, sollte sich für eine Pyrolysetemperatur von 400°C kein wesentlicher Unterschied zu der mit 450°C pyrolysierten Dünnschicht ergeben. Hierzu werden entsprechende Laserexperimente mit dem ArF-Laser an 95nm dünnen BST Schichten durchgeführt.

Die Experimente ergaben unbeschädigte, kristalline Schichten. Die Bearbeitung mit zwei Pulsenergiedichten bringt deutlich größere Röntgenreflexe hervor (Abb. 7.16). Es werden erst oberhalb von ca. 125 Pulsen kristalline Reflexe im XRD beobachtet. Da diese Schichten mit der um 50°C geringeren Pyrolysetemperatur mehr Verunreinigungen enthalten als die Schichten, die bei 450°C pyrolysiert wurden, verläuft die Kornwachstumskinetik vermutlich langsamer (s. a. Abb. 7.8).

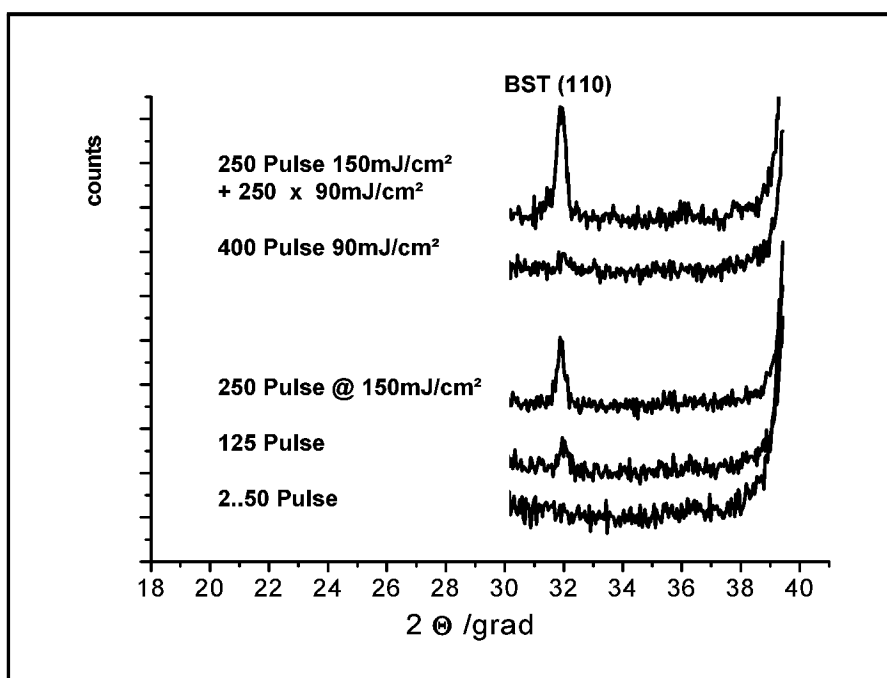


Abb. 7.16: XRD Spektren nach der Lasersinterung von BST Proben.

Die Kapazitätsmessungen ergaben bei der "besten" Dünnschicht aus der Röntgenanalyse eine Permittivität (ϵ') von 140 (+/- 10) bei Verlustwinkeln (ϵ'') um 0.005 (+/- 0.001). Diese Werte sind geringer als bei den 450°C vorpyrolysierten Dünnschichten, sind aber immer noch um eine Größenordnung über dem "Startwert" der amorphen Ausgangsphase.

Darüber hinaus wurde bei einigen Schichten, während der nasschemischen, lithographischen Aufbringung der Topkontakte der Laser-bestrahlte Teil vom Platin-Substrat abgelöst, so dass keine elektrische Charakterisierung möglich war. Dieser Effekt wird durch die größere Nachversinterung, wegen der geringeren Pyrolysetemperatur, im thermo-mechanischen Modell (Kap. 7.7) erläutert. Die Schädigungsschwelle während des Laserexperiments war im Rahmen der Genauigkeit der Messung der Energiedichte gleich groß, wie bei den vorangegangenen Experimenten.

Fazit: Diese experimentelle Serie zeigt, dass eine Kristallisation der CSD Dünnschichten durch gepulste Laserstrahlung möglich ist, wenn das Substrat nicht über 400°C erwärmt wurde. Damit ist eine Grundlage für einen Niedrig-Temperatur-Prozess zur Integration der Dünnschichtkeramik auf temperaturempfindlichen Substraten geschaffen.

7.5 BST Dünnschichten ohne organische Bestandteile

Um den Einfluss der organischen Reste auf die Lasersinterung zu studieren, wird eine Versuchsreihe mit amorphen BST Dünnschichten durchgeführt, die keine Reste der Precursorlösung und keinen Kohlenstoff mehr enthalten. Die Ergebnisse sollen den vorangegangenen Experimenten gegenübergestellt werden. Hierzu wurde eine CSD Dünnschicht im Diffusionsofen auf 750°C geheizt. Diese kristalline Schicht enthält aufgrund der hohen Pyrolysetemperatur keinen Kohlenstoff mehr, da dieser oberhalb von 700°C vollständig verbrennt [LID]. Mithilfe einer Sauerstoff-Ionenimplantation wurde die Schicht daraufhin wieder amorphisiert, was deutlich an den Röntgenbeugungsmessungen und den elektrischen Eigenschaften zu erkennen war. Dieser Effekt der Amorphisierung durch Ionenimplantation ist aus der Halbleitertechnik wohlbekannt. Die Charakterisierung derart präparierter BST Dünnschichten durch Liedtke [LID] zeigte eine um 100°C frühere Kristallisation bei der quasi-stationären Erhitzung des Wafers im Diffusionsofen. Liedtke berichtete in seiner Arbeit, die elektrischen Eigenschaften nach der Rekristallisation seien durch die Bildung viel kleinerer Körner schlechter als die der herkömmlich kristallisierten Schichten.

Die Lasersinterungsexperimente mit dem KrF-Laser verliefen ohne eine Schädigung durch Rissbildung, wenn die Pulsenergiedichte unterhalb der Ablationsschwelle lag (10Pulse @ 250mJ/cm²). An der geringen Farbänderung der Schichten ist schon zu erkennen, dass der Verdichtungsgrad geringer ist. Aufgrund des geringeren Verdichtungsgrades der Schichten konnten mehr Laserpulse angewendet werden, bevor Schäden auftraten. Die amorphen Dünnschichten mit Restorganik wären bei 150mJ/cm² schon nach ca. 150 Pulsen vom Substrat abgeplatzt. Hier war hingegen eine Charakterisierung dieser Proben möglich (Abb.7.17, 7.18). Dieser Effekt kann mit Hilfe der thermomechanischen Analyse begründet werden (Kap. 7.7).

Die Kristallisation erfolgte schon bei geringeren Pulszahl. Dies führt am Ende zu höheren Reflexen bei der Röntgenanalyse (Abb. 7.17). Die Ursache hierfür ist vermutlich eine geringere mittlere Aktivierungsenergie für die Kristallisation dieser Schichten, weil die Anzahl der Punktdefekte durch Fremdatome -hier Kohlenstoff- deutlich reduziert wird.

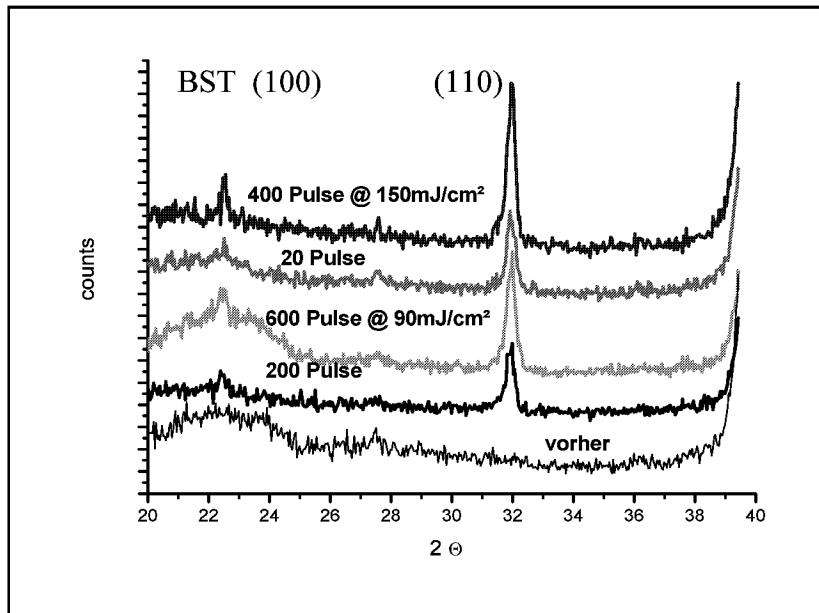


Abb. 7.17: Röntgenbeugungsreflexe der amorphisierten CSD-BST Dünnschichten vor und nach der Lasersinterung. Die Kristallisation wächst mit der Pulszahl und der Pulsenergiedichte.

Die Laser-rekristallisierten BST Dünnschichten zeigen geringere Dielektrizitätszahlen als die Schichten aus Kap. 7.3.4, obwohl die SEM Analyse glatte und homogene Schichten, wie in Kap. 7.3 zeigt (Abb. 7.18). Damit geben die Experimente an diesen amorphisierten BST Dünnschichten bezüglich der elektrischen Charakterisierung die Erfahrungen mit der Kristallisation im Diffusionsofen wieder. Mit hoher Pulszahl (400) und hoher Pulsenergiedichte (150mJ/cm^2) können die besten elektrischen Eigenschaften erzielt werden. Die Korrelation zwischen Laserparametern und Charakterisierungsparametern verläuft daher analog zu den in Kap. 7.3 beschriebenen Schichten.

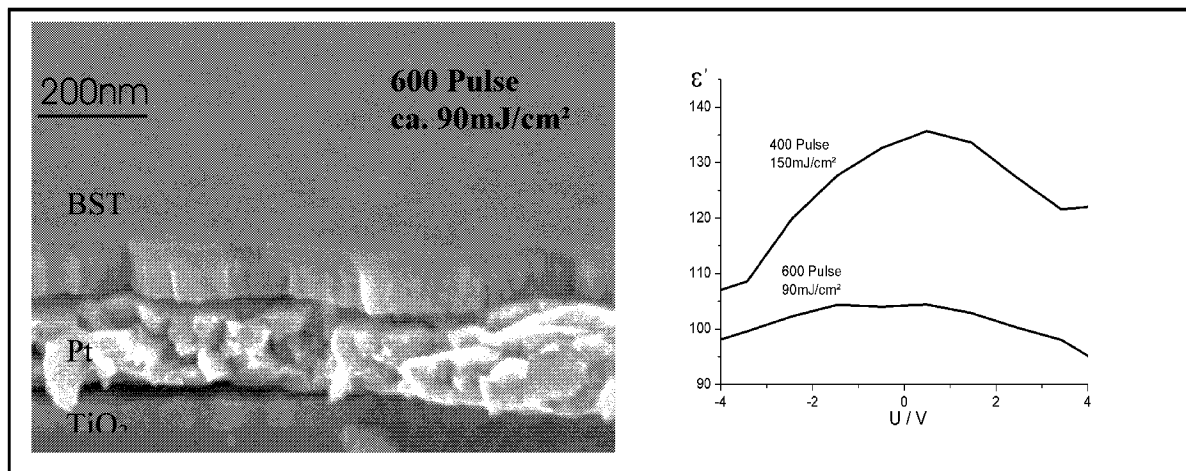


Abb. 7.18: links: Die Morphologie der laser-rekristallisierten Dünnschicht. rechts: Die elektrische Charakterisierung der Dünnschicht mit dem höchsten (110) Reflex ergab kleinere ϵ' -Werte als für eine lasergesinterte Probe mit Restorganik.

Die bisherigen Ergebnisse der Lasersinterung werden bestätigt. Dies ist wichtig, weil hier deutlich wird, dass die organischen Bestandteile der Schichten aus den vorigen Kapiteln nicht für den physikalischen Prozess entscheidend sein können. Sie wirken sich dennoch auf sämtliche Parameter aus, da die Schädigungsschwelle (max. Pulszahl), die Kristallisationskinetik (XRD) und ϵ' (C-V-Messung) von den aus der Pyrolyse bei 450°C noch organisch-verunreinigten Schichten abweichen. Diese Abweichungen können qualitativ begründet werden: Die Schädigungsschwelle steigt, weil der Verdichtungsgrad geringer ist.

Die Kristallisationskinetik verläuft schneller, weil weniger Verunreinigungen die Anordnung der Atome zum Perowskit behindern. Die geringere Dielektrizitätszahl dieser Filme kann allerdings nicht wie bei [LIE] auf die Morphologie zurückgeführt werden, so wie sie im SEM erscheint. Aufgrund der Arbeit von K. Szot [KSZ] muss von einer Modifikation der Oberfläche durch den Sauerstoff-Ionen Beschuss ausgegangen werden, wodurch sich die elektrischen Eigenschaften verschlechtern⁵³.

Fazit: Die Laserkristallisation von amorphen BST Dünnschichten ohne organische Bestandteile gelingt, wobei die Prozessparameter leicht von den 450°C pyrolysierten CSD Schichten abweichen. Da diese Abweichungen gering sind, ist der negative Einfluss der Precursororganik auf den Lasersinterungsprozess als nicht signifikant einzustufen. Qualitativ wird bestätigt, dass mit steigendem Gehalt an Kohlenstoffverbindungen die Lasersinterung im Hinblick auf die Vermeidung morphologischer Schädigung schwieriger wird.

7.6 Die Verdichtung bei der Lasersinterung

In Kap. 7.2 und 7.3 wurde von Laserexperimenten berichtet, bei denen in den Dünnschichten, ohne erkennbare Veränderung im XRD, deutlich Risse auftraten. Die Vermutung liegt daher Nahe, dass die Rissbildung nicht mit der Kristallisation, sondern mit der Verdichtung bzw. Nachversinterung zusammen hängt. Diese Verdichtung soll hier beschrieben werden.

Bei allen Experimenten wird im Verlauf der Laserbearbeitung eine Farbänderung der Schicht beobachtet, die durch eine Verdichtung der Dünnschicht verursacht wird. Bei den LCM Schichten wird die Farbänderung zusätzlich durch den Übergang zum halbleitenden Zustand verursacht.

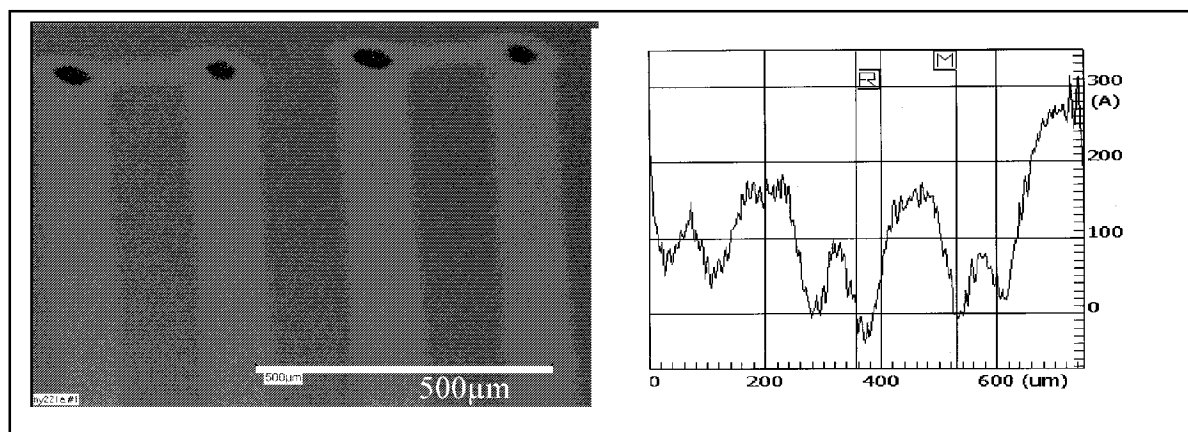


Abb. 7.19: Mikroskopbild und entsprechende Profilometer Aufnahme einer BST-Dünnschicht, die mit dem Nd:YAG Laser verdichtet wurde.

Der Verdichtungs- und der Kristallisationsprozess sind anscheinend nicht identisch. Die Verdichtung scheint vor allem infolge der Zersetzung der organischen Reste aus dem CSD Prozess abzulaufen. Diese schreitet temperaturabhängig oberhalb von der Abscheidetemperatur der Dünnschicht von Puls-zu-Puls voran. Die Abscheidetemperatur beträgt hier 450°C, während die Mindest-Kristallisationstemperatur bei 600°C liegt. Der Massenverlust führt zu einer Abnahme der Schichtdicke.

⁵³ Für Sauerstoffionen ist der Wirkungsquerschnitt der Alkalimetalle beim sputtern deutlich größer als für Ti, so dass sich lokal die Stöchiometrie ändern kann und Fremdphasen möglicherweise bevorzugt sind.

Die Farbänderung der Schicht erfolgt wegen der Dickenabhängigkeit der Interferenz vielfach reflektierter Strahlen an der Schichtoberfläche und dem Platin. Im Profilometer lässt sich die Verdichtung nachweisen. Die Abb. 7.19 zeigt die Verdichtung im BST durch die Spuren des Nd:YAG Lasers, der wegen seinem kleinen Strahldurchmesser hier die Analyse mit dem Profilometer einfacher macht (s.a. Abb. 7.22, links).

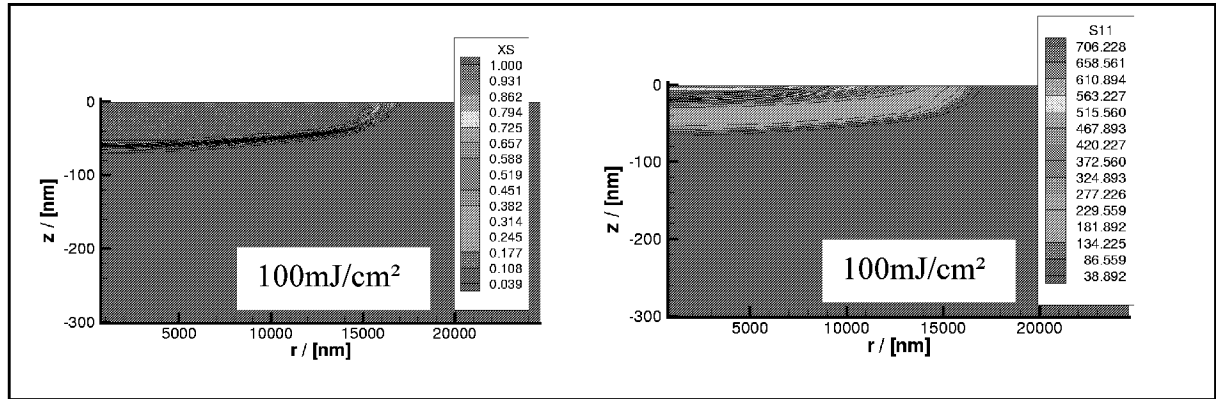


Abb. 7.20: Berechnung der Verdichtung (XS) nach einem $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ Puls und der zugehörigen Zugspannungen in BST (σ_r in N/mm^2)⁵⁴ nach dem Temperatúrausgleich in radialer Richtung. Wenn die Verdichtung entsprechend der Beobachtung im Experiment deutlich schneller als die Kristallisation verläuft (hier nach 1 Puls), führt sie schon nach einem Puls zu sehr hohen Zugspannungen in der Dünnschicht.

Die Verdichtung kann bei allen Experimenten oberhalb einer Energiedichteschwelle beobachtet werden. Diese markiert die untere Grenze für die Laser-Materialbearbeitung bei diesen Schichten. Sie liegt für die BST Dünnschichten bei ca. $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ und für die LCM Dünnschichten bei ca. $40\text{mJ}/\text{cm}^2$. Durch die Berücksichtigung dieser Nachversinterung durch den Laserbearbeitungsprozess im Simulationsmodell, entstehen nach dem Temperatúrausgleich (also nach mehr als ca. 200ns) verhältnismäßig große Zugspannungen im Material (Abb. 7.20, s. nächstes Kapitel).

Bei den Lanthan-Calciummanganat Schichten liegt neben der Verdichtung der Phasenübergang vom isolierenden zum halbleitenden Material der Änderung des Brechungsindex zu Grunde. Daher ist bei diesem Material die Farbänderung noch viel deutlicher (Abb. 3.6).

Fazit: Bevor die keramischen Dünnschichten kristallisieren, werden sie durch die Laserstrahlung verdichtet. Die Verdichtung ist vermutlich die Ursache für die Rissbildung, über die in Kap. 7.3.1 berichtet wurde.

7.7 Analyse der thermoelastischen Spannungen

In den keramischen Dünnschichten entstehen während der Lasersinterung thermische Spannungen aufgrund des Wärmeausdehnungskoeffizienten α (s. Gl. 5.10). Die Sinterung bewirkt eine zusätzliche Verdichtung der Keramik, welche durch einen Kompressionskoeffizienten α_c im Modell berücksichtigt wird. Während der Aufheiz-Phase entstehen Druckspannungen durch die behinderte thermische Ausdehnung (Abb. 7.21, links). Nach der Abkühlung und Temperaturhomogenisierung verbleibt eine Zugspannung durch die Verdichtung in der Dünnschicht, die zur Rissbildung führen kann (Abb. 7.21, 7.20, rechts).

⁵⁴ $1\text{Pa}=1\text{N}/\text{m}^2 \Rightarrow 1\text{MPa}=1\text{N}/\text{mm}^2$

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Multilayersystem können darüber hinaus zu Spannungen an den Grenzflächen führen. Weil in dem hier modellierten System die Ausdehnungskoeffizienten vom Platin und BST nur geringfügig verschieden sind ($9 \cdot 10^{-6}$ vs. $11 \cdot 10^{-6}$) und die Temperatur am Platin verglichen mit der Oberflächentemperatur gering ist, sind auch die Spannungen in der Aufheizphase an dieser Grenzfläche gering. Wegen der extrem kurzen Heiz- und Abkühlraten wird plastisches Verhalten vernachlässigt [MOD].

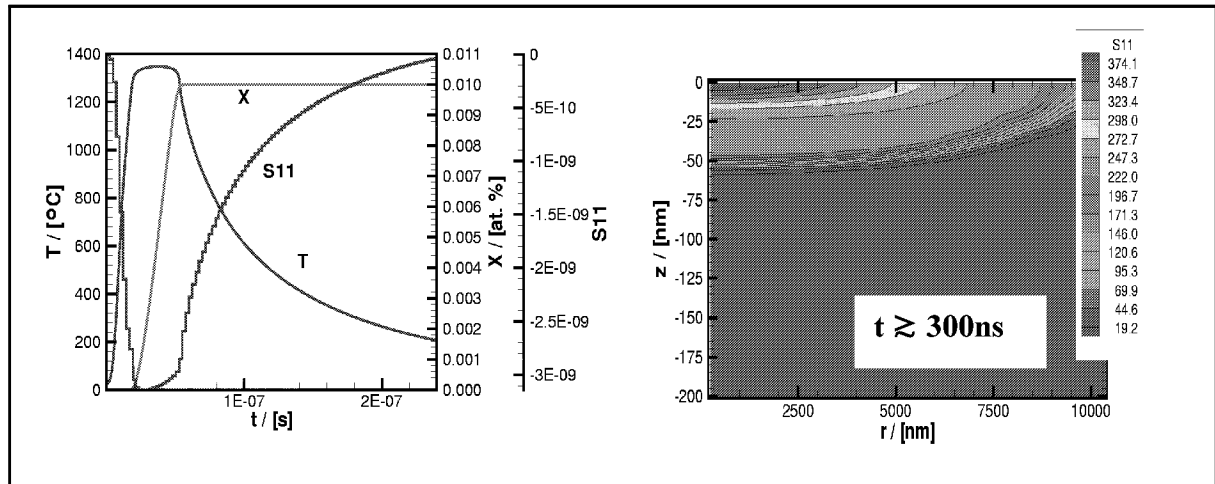


Abb. 7.21: Die Temperatur (T), die kristallisierte Phase (X) und die radialen Spannungen S_{11} [N/mm²] sind zeitabhängig aufgetragen (200nm Dünnschicht, 80 mJ/cm^2 , ArF-Laser). Nach mehr als 300ns werden die Spannungswerte negativ, so dass Zugspannungen in der Schicht verbleiben (rechts).

Zugspannungen führen bei wenig duktilen Werkstoffen sehr schnell zu Rissen. Gerade die Zugfestigkeit ist für Keramiken schlecht. Hohen Druckspannungen, wie sie Abb. 7.21, links zeigt, haben Keramiken hingegen eine hohe Druckfestigkeit entgegenzusetzen (i.a. 1-2 Größenordnungen über der Zugfestigkeit⁵⁵) [TOS].

Die Betrachtung der radialen, σ_r Komponente der thermischen Spannungen zeigt qualitativ kaum Unterschiede zu der tangentialen Komponente (s.a. Abb. 8.1).

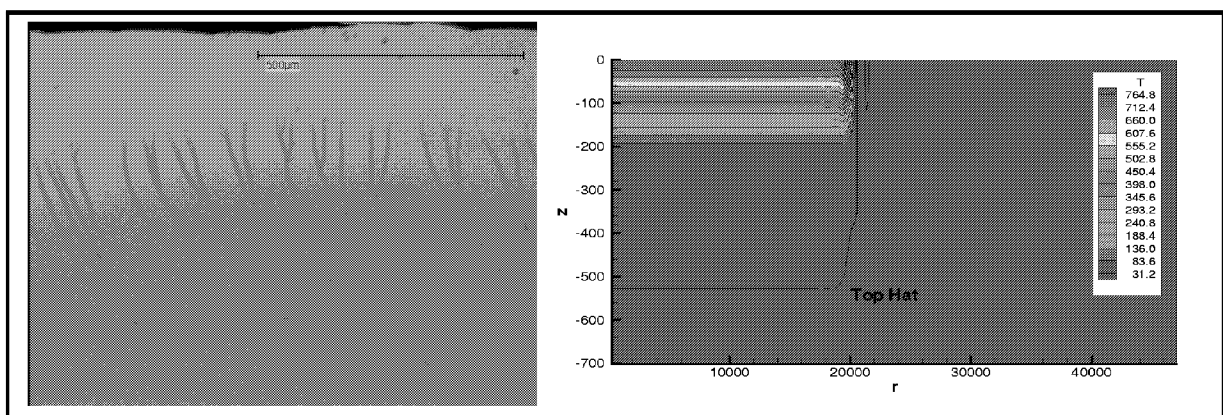


Abb. 7.22: Die Mikroskopaufnahme der Risse in den dicken BST Dünnschichten zeigt Risse in radialer Richtung. Die Simulation des Temperaturprofils für den entsprechenden Laserpuls mit rechteckiger Laserpulsenergie-Verteilung zeigt die riesigen Temperaturgradienten schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (Laserparameter, wie in der nächsten Abbildung).

⁵⁵ Bei Glas z.B. liegt die Zugfestigkeit bei nur 30MPa während die Druckfestigkeit ca. 900MPa beträgt.

Wie in Abb. 7.22 zu sehen ist, verlaufen gerade bei den dickeren BST Dünnschichten die Risse in radialer Richtung. Entsprechend der experimentellen Beobachtung dieser Risse in den dickeren BST Schichten, wird daher nun die radiale Komponente der Zugspannung näher betrachtet.

Offenbar sind am Pulsrand, wo die verdichtete und unverdichtete Phase aneinander grenzen, die Materialinhomogenitäten respektive die Festigkeit so verschieden, dass hier bevorzugt Risse entstehen.

Abb. 7.23 zeigt den Anstieg der kristallisierten Phase mit der Pulszahl an der Oberfläche der 200nm Schicht und die entsprechend wachsenden Zugspannungen.

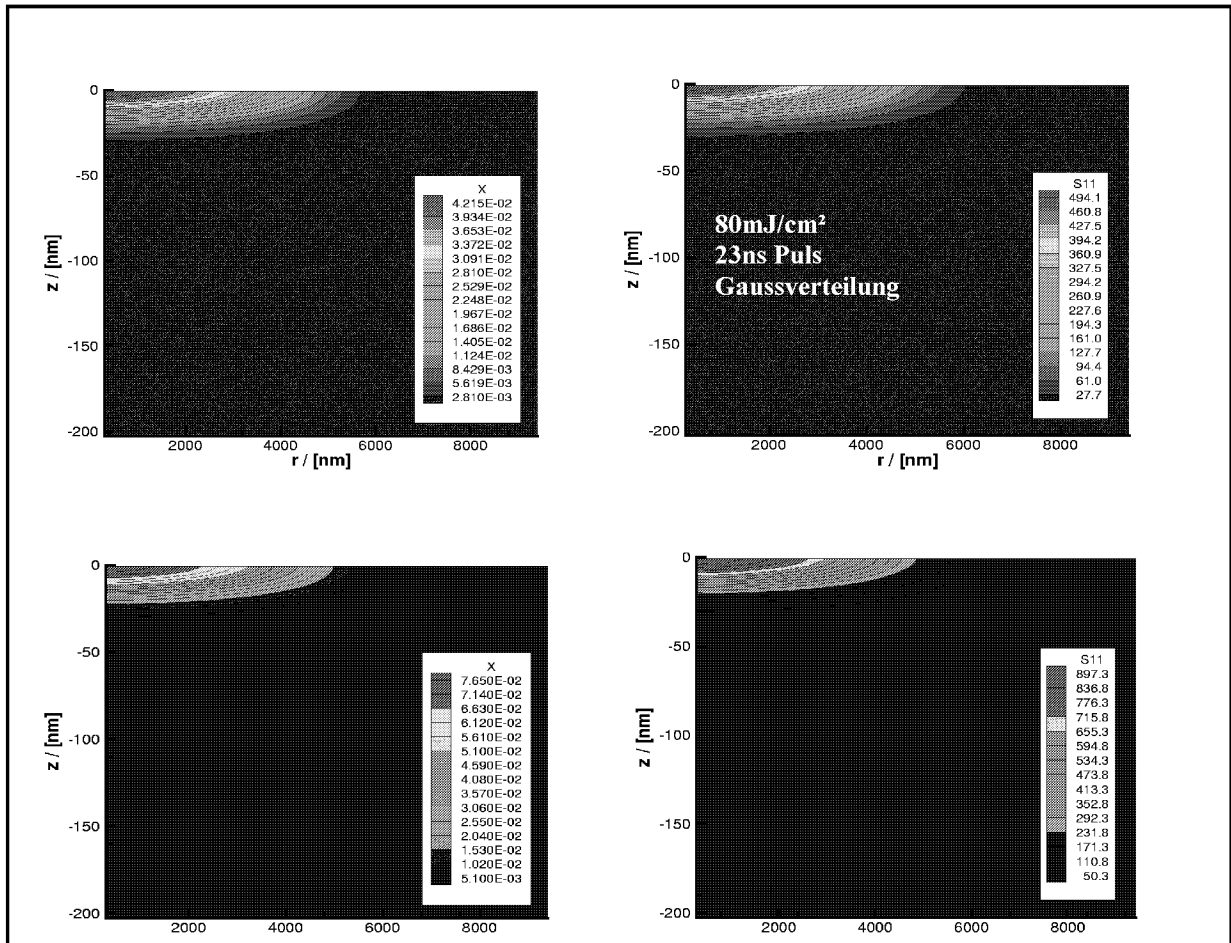


Abb. 7.23: Berechneter Kristallisationsgrad (X , links) und zugehörige Zugspannungen, (S_{11} [N/mm²], rechts) nach dem Temperatenausgleich nach 3 (oben) und nach 7 Pulsen (unten) für eine 200nm BST Dünnschicht. Wenn man, wie hier geschehen, die Verdichtung mit der langsam verlaufenden Kristallisation koppelt, steigen die verbleibenden Spannungen fast linear mit der Pulszahl an.

Die Berechnungen zeigen, dass die Zugspannungen mit der Pulszahl zunehmen, weil die Sinterung und Kristallisation nur Schrittweise (bzw. Pulsweise) ablaufen. Je stärker die Verdichtung ist, um so größer wird die Zugspannung nach dem Temperatenausgleich. Dieses Ergebnis deutet die Neigung der Dünnschichten zur Rissbildung mit steigender Pulszahl an. Entgegen der Beobachtung ergibt die Analyse der Spannungen zwischen den 200nm und den dünneren Schichten keine signifikanten Unterschiede in den auftretenden Zugspannungen. Dieser Effekt kann mit Hilfe der Annahme erklärt werden, dass die Schichten zu Beginn des Prozesses nicht spannungsfrei sind. Verschiedene Autoren berichten über eine Dickenabhängigkeit der Verspannungen in den nasschemisch präparierten Dünnschichten [DES, MEZ, CHN]. Daher kann, da die nasschemisch hergestellten Dünnschichten generell sehr stark schrumpfen bei der Pyrolyse der Precursorlösung, qualitativ von Zugspannungen in

den Schichten vor der Lasersinterung ausgegangen werden, zumal die Pyrolyse bei den Schichten in dieser Arbeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist (Kap 2.4).

Der Unterschied zwischen den dickeren ($>200\text{nm}$) und den dünnen ($<130\text{nm}$) Schichten ergibt sich dann, aufgrund wachsender Zugspannungen mit der Schichtdicke, durch die nasschemische Präparation. Wie die Simulation zeigt, kristallisieren die 200nm Dünnschichten durchaus an der Oberfläche. Die steigenden Zugspannungen führen im Experiment aber schon bei kleinen Pulszahlen zu Rissen, bevor die Schichtqualität entscheidend verbessert wird.

Die Experimente mit dem Nd:YAG Laser unterscheiden sich u.a. durch den ca. 20 mal kleineren Strahlradius deutlich vom Excimer Experiment (ca. $100\mu\text{m}$ gegenüber ca. 2mm , s.a. Abb. 3.6). Die Modellierung der thermischen Spannungen ist wegen der großen Verzerrung der Elemente nur für einen Strahldurchmesser von $40\mu\text{m}$ ausgelegt⁵⁶. Eine Rechnung mit einem Strahldurchmesser von $30\mu\text{m}$ ergab hinsichtlich der auftretenden Spannungen im Vergleich zum $40\mu\text{m}$ Strahl geringere Druck- und Zugspannungen. Insbesondere die Druckspannungen sind bei dem kleineren Strahldurchmesser um ca. 3% geringer. Dies bedeutet, dass die Spannungen am Pulsrand durch den Excimerlaser vermutlich deutlich größer sind als beim Nd:YAG Laser und damit die Rissgefahr entsprechend ansteigt.

Eine Simulationsstudie, die die Gaußförmige Pulsform mit der zylindrischen vergleicht, ist in Kap. 8.2.1 zu finden.

Fazit: Aus der Modellierung der thermisch induzierten Spannungen folgen zwei Ursachen für die Rissbildung: 1. Die Verdichtung ist Pulszahlabhängig, sie führt zu hohen Zugspannungen in radialer Richtung 2. Die Druckspannungen wachsen mit dem Strahlradius deutlich an. Weiterhin kann mit Hilfe der Annahme, dass die Verspannungen in den Schichten vor dem Laserprozess Schichtdickenabhängig sind und mit wachsender Schichtdicke ansteigen die Rissbildung bei den dickeren Schichten erklärt werden.

In Kapitel 7.11 werden weitere Schädigungseffekte erläutert.

Nachdem die bisherigen XRD- und REM-Ergebnisse mit den Prozessparametern korreliert werden konnten, kann nun der Einfluss der anderen Wellenlänge sowie des kleineren Strahldurchmessers des 3ω -Nd:YAG Lasersystems und einer Dünnschichtkeramik mit anderen Materialeigenschaften auf die bislang beobachteten Lasersinterungseffekte untersucht werden.

7.8 Kristallisation der LCM Dünnschichten

Lanthan-Calciummanganat Dünnschichten verschiedener Dicken, werden mit dem KrF-Excimerlaser und dem 3ω -Nd:YAG Laser bearbeitet. Die Schichten wurden bei 450°C pyrolysiert. Bei der Laserwellenlänge von 355nm sind die LCM-Dünnschichten undurchsichtig mit einer optischen Eindringtiefe von ca. 30nm (s. Tab. 2.1). Daher ist ein ähnlicher Erwärmungsprozess wie bei den BST Schichten zu erwarten, allerdings mit einer um den Faktor zwei höheren Wärme- und Temperaturleitfähigkeit. Die Temperaturleitfähigkeit des Substrates (reines Silizium mit dünner Oxidschicht) ist deutlich höher, dieser Effekt senkt weiter die Temperatur gegenüber den BST Schichten. Also sollten die Temperaturgradienten größer werden und entsprechend die benötigte Laserpulsenergiedichte, insbesondere wenn die höheren Kristallisationstemperaturen der Manganate beim Diffusionsofenprozess berücksichtigt werden. Die Modellierung dieses

⁵⁶ Hieraus resultiert immerhin ein Seitenlängenverhältnis der rechteckigen Elemente von 1:1000.

Materials mit der Genauigkeit des BST-Systems ist nur beschränkt möglich, weil die Materialdaten, insbesondere die mechanischen Eigenschaften nicht bekannt sind.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die amorphen LCM Dünnschichten ebenfalls durch die kurzen UV-Laserpulse kristallisiert werden; im Unterschied zu den BST Schichten werden die Manganate auch durch den 3 ω -Nd:YAG Laser kristallisiert (Kap. 7.10). Mit der Kristallisation dieser Schichten ist ein Farbwechsel verbunden, der den Übergang vom amorphen, isolierenden zum halbleitenden Material andeutet. Die Verdichtung geht mit der Kristallisation einher. Wie aus den Ergebnissen der BST-Experimente her erwartet, zeigt sich, dass mehr als 100 Pulse für eine Kristallisation der LCM Schichten notwendig sind. Die Dünnschicht in Abb. 3.6 wurde z.B. mit vierzig 150mJ/cm² Pulsen bearbeitet. Dort ist zwar deutlich eine Verdichtung und eine Farbänderung zu beobachten, die Röntgenanalyse zeigt jedoch keine kristallinen Strukturen. Die SEM Analysen zeigen keine Risse (Abb. 7.24, rechts). Die nach der CSD Route abgeschiedenen sehr rauhen amorphen LCM Dünnschichten weisen im SEM im oberen, durch die Laserstrahlung stark erhitzten Teil, kristalline Kontraste auf. Dieser Teil der Dünnschichten ergibt vermutlich die kristallinen Reflexe im XRD (8.24, links). Der substratnahe Teil der Dünnschicht (Abb. 7.24, weißer Pfeil) bleibt amorph, bzw. nanokristallin. Diese Beobachtung entspricht im Vergleich zu den BST Schichten dem größeren Temperaturgradienten in dem LCM System, welcher entsprechend unterschiedliche Morphologien verursacht. Im Laserexperiment werden folgende Unterschiede zum dielektrischen BST beobachtet.

- Die typische Rissbildung für BST Schichten über 200nm Dicke konnte bei 250nm dicken LCM Dünnschichten nicht beobachtet werden.
- Die Schädigungsschwelle der LCM Dünnschichten bezüglich der Pulszahl (bei konstanter Pulsenergie) und auch der Pulsenergiedichte liegt hingegen etwas niedriger als bei den BST Dünnschichten.
- Die LCM Dünnschichten kristallisieren schon ab 40mJ/cm²

Die Abkühlraten während der Lasersinterung der LCM Dünnschicht sind deutlich größer als beim BST (Abb. 7.26, rechts, Abb. 8.5). Dies ist eine Folge des Siliziumsubstrates, das im Gegensatz zum BST-Multilayer direkt unterhalb der Keramik die Wärme abführt. Eine weitere Folge der hohen Wärmeleitfähigkeit vom Silizium ist auch die deutlich geringere Temperatur im substratnahen Teil der Dünnschicht.

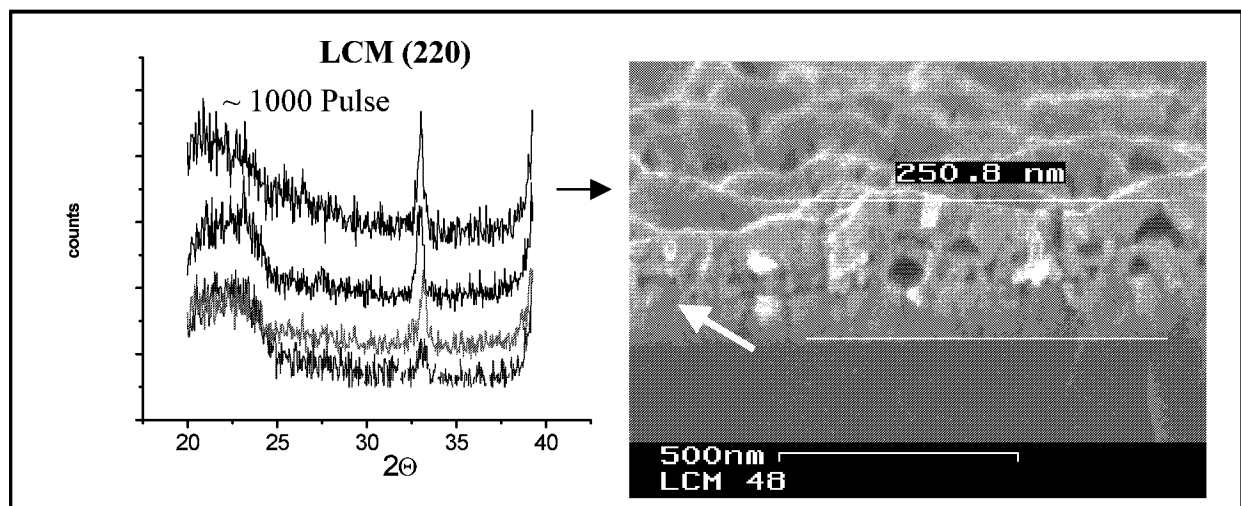


Abb. 7.24: XRD und SEM Analyse von LCM Dünnschichten, die mit dem Nd:YAG System bearbeitet wurden. Der kristallisierte Anteil in der Dünnschicht steigt mit der Pulsenergiedichte (links), von ca. 40 bis 160mJ/cm². Die Körner in der kristallisierten LCM-Dünnschicht scheinen kolumnar zu wachsen.

Der Temperaturverlauf wird in Kap. 8.2.5 für verschiedene Substrate simuliert. Diese geringe Aufheizung zwischen 40mJ/cm^2 und 150mJ/cm^2 ist die Ursache für die höhere Pulszahl, die für eine Kristallisation notwendig ist als bei den BST Schichten (Abb. 7.24, links).

Ein deutlicher Unterschied besteht in der Schädigungsschwelle je nach benutztem Lasersystem. Da die Angabe der Pulsenergiedichten für den gaussischen Strahl des Nd:YAG Lasers nur ungefähr möglich ist (s. Kap. 3.7), wird der Vergleich mit den Proben, die mit dem Excimerlaser bearbeitet wurden ungenau. Die Tendenz ist aber unabhängig vom Lasersystem eindeutig. Die Energiedichteschwelle -für eine Schädigung- bei dem Nd:YAG Laserstrahl ist höher als bei der Bearbeitung mit dem Excimerlaser. Dies ist im Hinblick auf den kleinen Strahldurchmesser und die von Puls zu Puls konstantere Energiedichte verständlich. Beim Excimerlaser kann die Pulsenergie zwischen zwei Pulsen um mehr als 10% schwanken, so dass eine Probe stärker als beabsichtigt belastet wird. Außerdem ist der Strahldurchmesser um mind. 1 Größenordnung größer als beim Nd:YAG Laser, wodurch die radialen Druck- und Zugspannungen entsprechend ansteigen. Der Schädigungsmechanismus scheint ebenfalls mit dem Nd:YAG Strahl ein anderer zu sein. Nicht Rissbildung sondern die Schmelztiefe bzw. der Schmelzvorgang scheinen die Schädigungsschwelle zu bestimmen.

Oberhalb einer bestimmten Pulsenergiedichte, beim Excimerlaser ca. 40mJ/cm^2 , beginnt die Kristallisation der LCM Dünnschichten. Sie schreitet mit der Pulszahl resp. der Kristallisationszeit schnell voran bis zu einer zweiten Schwelle, oberhalb der die Schichtqualität nur wenig zunimmt. Die Schädigungsschwelle begrenzt die Pulszahl und die Pulsenergiedichte abrupt und für jede Probencharge reproduzierbar (z.B. für die Excimerpulse bei 80nm Schichtdicke 10Pulse @ 150mJ).

Die elektrischen Eigenschaften der amorphen und kristallinen Schichten unterscheiden sich drastisch. Als Merkmal für die Phasenumwandlung wird deshalb der spezifische Widerstand gemessen. Er sinkt durch die Kristallisation um 3 Größenordnungen.

An den Schichten, die mit dem Excimerlaser kristallisiert wurden, konnte ein spezifischer Widerstand zwischen 16 und $1\Omega\text{cm}$ gemessen werden (Abb. 7.25). Damit war die Leitfähigkeit ebenso gut wie bei den herkömmlich getemperten LCM Dünnschichten⁵⁷. Der Widerstand nimmt ab mit steigender Pulszahl und Energiedichte. In der Literatur wurden z.T. noch wesentlich kleinere Widerstände bei Raumtemperatur für LCM-Dünnschichten gemessen⁵⁸. Dies hängt davon ab, ob diese Mangante einen ferromagnetischen Phasenübergang haben oder nicht.

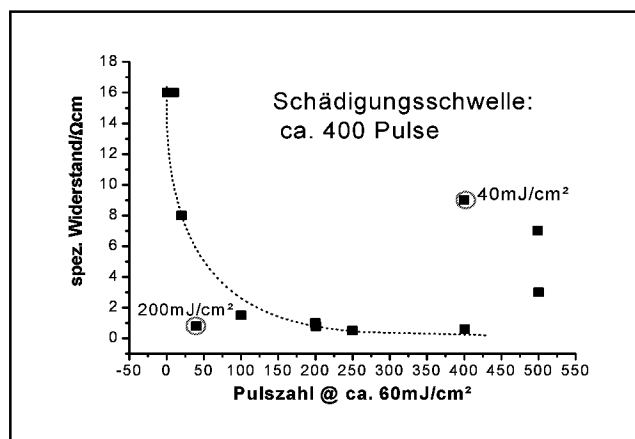


Abb. 7.25: Spezifischer Widerstand an lasergesinterten LCM Dünnschichten. Die Messung ergibt bei den besten lasergesinterten Proben Werte, die geringfügig kleiner als die Messwerte für die Proben waren, die in der RTA-Anlage 10min bei 850°C geheizt wurden, $1\Omega\text{cm}$ gegenüber $0.8\Omega\text{cm}$. Die beiden Messwerte jenseits der Schädigungsschwelle kommen durch eine "Restleitfähigkeit" der schon beschädigten Dünnschicht zustande.

⁵⁷ Hierzu wurde die LCM Dünnschicht 15 Minuten bei 850°C im RTA-Ofen geheizt.

⁵⁸ Dies geht bis zum metallischen Verhalten auf Gitter-angepassten Substraten mit Hilfe optimierter Abscheidemethoden.

Bei Tieftemperaturmessungen hat sich herausgestellt, dass die elektrischen Eigenschaften sehr stark vom Substrat beeinflusst werden [HAS]. Die hier gewählte Stöchiometrie hat im Falle dichter Schichten mit großen Körnern einen Phasenübergang ferroelektrisch-paraelektrisch bei ca. 250K gezeigt. Bei den polykristallinen Dünnschichten in dieser Arbeit konnte aber kein Phasenübergang beobachtet werden. Die Ursache hierfür könnte in der höheren Konzentration der Precursorlösung liegen, welche nicht zu einem kolumnaren Wachstum der Körner in den Dünnschichten führte.

Einige röntgenographisch kristalline Dünnschichten zeigten einen verhältnismäßig hohen Widerstand (3 bis 6Ωcm). Dieser Effekt ist ebenfalls aus den BST Experimenten heraus verständlich: Im Gegensatz zu den BST Dünnschichten, die bei einem Kurzschluss unbrauchbar sind, ergibt sich bei dem halbleitenden LCM trotz Schädigung ein Messwert, weil die Leitfähigkeit nicht vollständig unterbrochen wird (Messpunkte ganz rechts in Abb. 7.25). Die Morphologie einiger Schichten zeigt Risse durch die hohe Schmelztiefe und entsprechende Auswirkungen auf die Leitfähigkeit.

Fazit: Zum ersten mal werden diese leitenden Oxiddünnschichten mit dem Laser erfolgreich gesintert. Die Lasersinterung führt zu einer Kristallisation und einem elektrisch halbleitenden Verhalten. Mit dem 3ω-Nd:YAG Laser wird keine Rissbildung beobachtet.

7.9 Kristallisation der LCM Dünnschichten mit dem Doppelpulslaser

Zur Variation der Pulslänge werden bei dem 3ω-Nd:YAG Laser zwei Laserpulse mit fester Verzögerung von wenigen Nanosekunden aneinandergehängt. Das Doppelpulsexperiment (Kap. 3.6.1) erweist sich bei der experimentellen Durchführung als schwierig. Die phasenstarre Kopplung zweier Laserpulse im ns-Bereich erfordert einen großen Aufwand bezüglich der Justage im Laserresonator, weil der Resonatorjitter unter gewissen Umständen zu groß wird. Außerdem muss der elektronische Jitter unterdrückt werden, indem die Q-Switch-Ansteuerung von einem einzelnen leistungsstarken Treiber erfolgt, anstelle von zwei mit unterschiedlichem elektronischem Jitter behafteten. Im Endeffekt konnten die Pulse mit einer Genauigkeit von ca. 10ns aneinander gekoppelt werden. Mindestens genauso schwierig gestaltet sich die räumliche Pulsüberlagerung, weil der Pulsdurchmesser des Lasers "nur" ca. 100μm beträgt. Eine hier praktizierte Möglichkeit führt beide Laserstrahlen getrennt unter fast senkrechtem Winkel auf die Probe, wo sie sich auf der Oberfläche des Wafers überlagern. Die Überlagerung wird mit einem Fernrohr kontrolliert und die Strahlen durch eine empfindliche Justage der Umlenkspiegel aufeinandergelegt.

Aus den Experimenten mit dem Excimerlaser ist bereits bekannt, dass eine Kristallisation dieses Materialsystems ohne Schädigung möglich ist. Da bei der Widerstandsmessung aber nicht durch die Dünnschicht hindurch, sondern zwischen zwei Punkten an der Oberfläche gemessen wird, fällt ein Rest amorpher Phase nahe dem Substrat nicht so deutlich auf, wie bei der Kapazitätsmessung an den BST Dünnschichten. Hier sollte sich der Doppelpuls im Experiment durch eine größere Kristallisationstiefe bemerkbar machen. Dies wird in Kap. 8.2.7 simuliert.

Zum Vergleich eines Doppelpulsexperiments mit einem Einzelpulsexperiment wurden 300nm und 80nm Dünnschichten verwendet. Sie wurden mit ca. 280 bzw. 550 Pulsen bearbeitet, so dass die Gesamtpulszahl etwa gleich groß blieb. Die mittlere Leistung der Laser betrug 0.9W und 0.6W, also hatte der zweite Puls etwa 65% der Leistung des ersten Pulses. Entscheidend bei der Pulsverzögerung ist das transiente Verhalten des Temperaturprofils Abb. 7.26, s.a. die Simulationsrechnungen in Kap. 8.2.7).

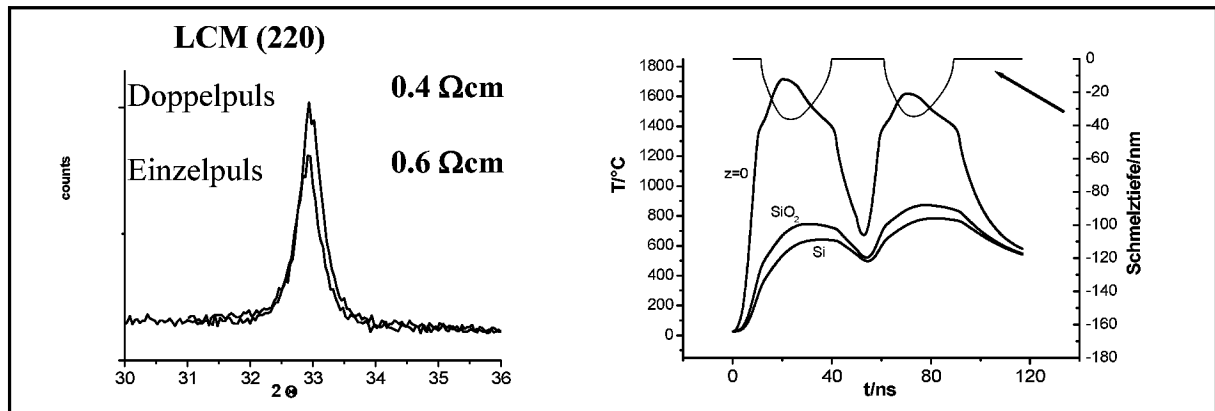


Abb. 7.26: links: (220) Röntgenreflex des Manganatgitters, das mit Einzelpuls und Doppelpuls (mit halber Pulszahl des Einzelpulses) kristallisiert wurde. rechts: Berechnung des transienten Temperaturprofils. Die Pulspause muss weniger als ca. 60ns betragen, damit die Temperatur zwischen den Pulsen nicht unter die Kristallisationstemperatur von mind. 650°C abfällt.

Daher wurde die Pulsverzögerung auf 50ns +/- 10ns eingestellt. Die Fokusgröße auf einem lichtempfindlichen Material betrug ca. 115 μm , so dass sich am Maximum des Gauss-Pulses eine Pulsenergie-dichte von ca. 220mJ/cm² ergibt. Die Nd:YAG Pulse führten bei allen bearbeiteten Proben zu halbleitenden Schichten mit einem spezifischen Widerstand von 0.4 Ωcm bis 1.6 Ωcm . Die Werte für die "Doppelpuls-Proben" liegen unter denen der "Einzelpuls-Proben". Ebenso konnte bei der Röntgenbeugung ein Unterschied zwischen der Doppelpuls und Einzelpuls Materialbearbeitung festgestellt werden, Abb. 7.26, der sich durch die Simulation der Kristallisationskinetik bestätigt findet (Abb. 7.27, 8.9).

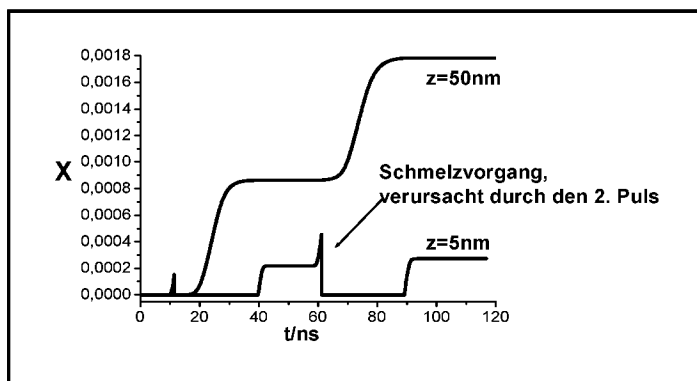


Abb. 7.27: Kristallisierter Anteil X über der Zeit. Es wurde mit den Parametern des BST für das Doppelpulsexperiment an LCM Dünnschichten gerechnet. Temperaturverlauf s. Abb. 7.26. In der Mitte der Schicht ($z=50\text{nm}$) steigt der kristallisierte Anteil mit der Heizdauer stark an. An der Oberfläche ($z=5\text{nm}$) amorphisiert die Schmelze das Material. Durch den Schmelzvorgang fällt dort der kristallisierte Teil auf Null.

Die Berechnung des kristallisierten Teils der Dünnschicht, X in Abb. 7.27 verdeutlicht den geringen Kristallisationsgrad für die geschmolzene Oberfläche ($z=5\text{nm}$). Die Schmelztiefe beträgt ca. 40nm (Abb. 7.26). In 50nm Tiefe addiert sich das kristallisierte Volumen vom ersten und zweiten Puls. Die Berechnungen in Kap. 8.2.7 verifizieren, dass die Kristallisation mit dem Doppelpuls schneller verläuft als mit zwei Einzelpulsen.

Fazit: Die Pulsverlängerung durch zwei Einzelpulse führt zu einer schnelleren Kristallisation, bei absolut gleichen Pulszahlen.

7.10 Kristallisation der BST Schichten mit 355nm Nd:YAG Pulsen

Die Lasersinterung von BST Dünnschichten mit dem Nd:YAG Laser verläuft unter anderen Voraussetzungen als bei den bisherigen Versuchsreihen. Das dielektrische Material ist bei der

Wellenlänge des 3ω -Nd:YAG Lasers noch transparent, so dass der Laserstrahl die Dünnschicht mit extrem geringer Absorption ($<1\%$) durchläuft und an der Platin-Elektrode reflektiert wird.

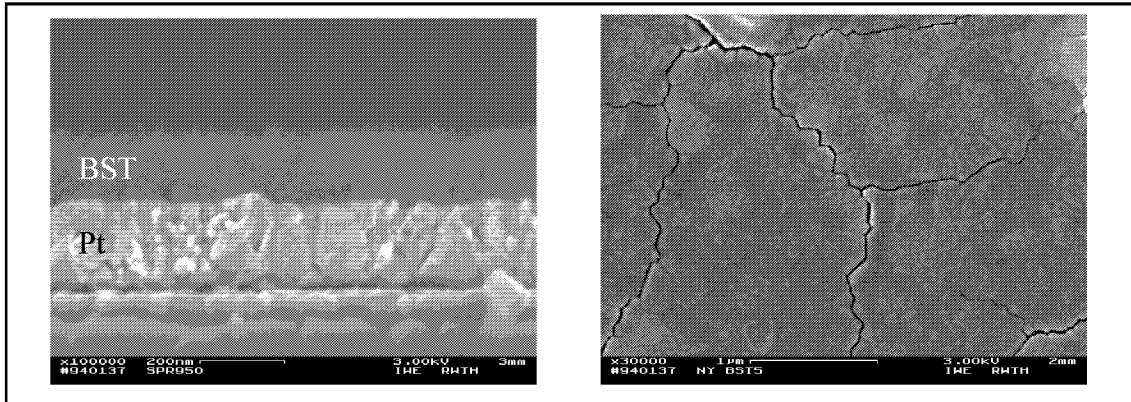


Abb. 7.28: REM Bruchkantenaufnahme links, Aufsicht rechts. Die Schichtmorphologie der Nd:YAG bestrahlten BST-Dünnschicht unterhalb (links) und oberhalb der Schädigungsschwelle (rechts). Die homogene Kristallisation beginnt erst, wenn schon Schäden vom Substrat her auftreten.

Das Platin absorbiert ca. 40% der Strahlung [PLK] und erwärmt sich dadurch. Die obere Grenze für die Erwärmung des Platins wird nicht durch dessen Schmelzpunkt (ca. 1700°C) gegeben, sondern durch die thermische Stabilität des Platins auf der darunterliegenden TiO_2 -Haftschicht. Versuche im Diffusionsofen ergaben für die Haftung eine obere Temperatur von $\sim 950^{\circ}\text{C}$. Für diese Delamination des Platins liegen leider keine Literaturdaten vor. Bei der Lasersinterung dieser Schichten wurde eine Schädigungsschwelle festgestellt, die bei ca. $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ an der Pulsspitze lag. Die Temperatur und Kristallisation für einen $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ Laserpuls sind in Abb. 7.29 simuliert.

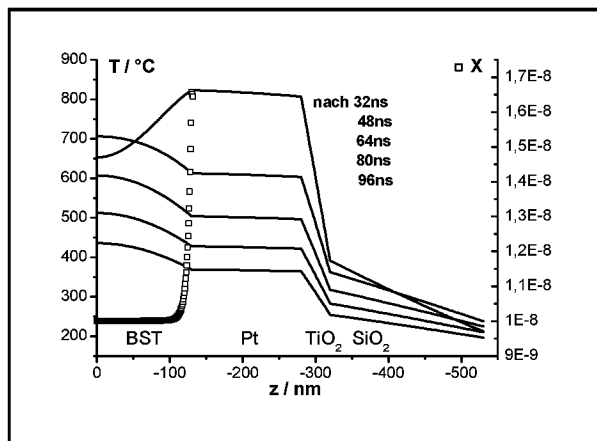


Abb. 7.29: Die Temperaturverteilung im Schichtsystem für einen $\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$, 25ns langen Nd:YAG Puls. Die BST Dünnschicht wird von unten geheizt und kristallisiert allmählich (rechte Achse) vom Platin ausgehend. Die Kristallisation verläuft wegen der geringen Temperaturen nur sehr langsam.

Der kristallisierte Teil X ist trotz der hohen Pulsenergiedichte nur sehr gering. Unterhalb dieser Schwelle konnte nur eine minimale Kristallisation der Dünnschichten erreicht werden, auch wenn die Verdichtung durch die Lasersinterung schon weit fortgeschritten war (s. Abb. 3.6, rechts). So konnten bei der Röntgenbeugung nur kleine Reflexe beobachtet werden. Die Pulszahl bei diesen Experimenten lag zwischen 1000 und 10000 Pulsen.

Diese "träge" Reaktionskinetik für den Kristallisationsprozess ist bereits aus den vorangegangenen Experimenten bekannt. Die elektrische Charakterisierung zeigte einen interessanten Effekt, solange die Pulsenergie unterhalb einer Schwelle von ca. $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ blieb (s. nächster Abschnitt), darüber hinaus konnten keine Veränderungen an den Dünnschichten festgestellt werden, wenn man die Schädigungsschwelle nicht überschreitet.

Postannealing an der unteren Elektrode mit dem Nd:YAG Laser

Einige BST Proben dieser Versuchsreihe konnten elektrisch charakterisiert werden, wenn die Pulsenergiedichte unterhalb der Schädigungsschwelle für das Platin lag. Die elektrische Charakterisierung dieser Proben zeigte einen "Annealing-Effekt" durch die Lasersinterung an der Bottom-Elektrode. Dieser äußerte sich durch eine Reduktion des Verlustwinkels um eine Größenordnung. Der Verlustwinkel sank von 0.05 (+/- 0.01) auf 0.0015 (+/- 0.0005).

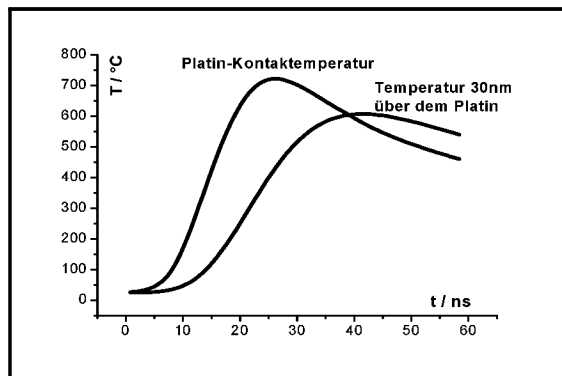


Abb. 7.30: Temperaturverteilung für einen 250mJ/cm² Nd:YAG Puls, über der Zeit. Die maximale Kontakttemperatur des BST Films zum Platin liegt ca. 150°C über der maximalen Temperatur im BST Film, 30nm über der Grenzfläche.

Vermutlich kommt die Senkung des Verlustwinkel durch ein "Nachannealen" der Bottom-Elektrode zustande. Die Pulsenergie darf aber nicht das Platin schädigen (vgl. vorige Abb.). Der keramische Layer wird kurzzeitig, d.h. für wenige Nanosekunden, an der Bottom-Elektrode auf 600°C erhitzt. Dies reicht nicht für eine Phasenumwandlung aus. Oberhalb einer Pulsenergieschwelle, die bei 300mJ/cm² lag stieg der Verlustwinkel drastisch und nicht reproduzierbar an, vermutlich weil das Platin überhitzt wurde (Abb. 7.29). Das Annealing der Elektroden wird i.a. bei sämtlichen keramischen Teststrukturen mittels eines einige Minuten langen RTA Prozesses bei 500-600°C durchgeführt [FIT].

Dieser Laserannealing Effekt könnte genutzt werden um das "Post Annealing" im RTA Ofen, bei dem der gesamte Wafer auf eine Temperatur über 550°C erhitzt wird [BAN], durch einen Laserprozess zu ersetzen, der lediglich die Kontaktierung selbst aufheizt.

7.11 Ablationseffekte

Neben der Erwärmung und Sinterung bzw. Kristallisation, können eine Reihe anderer Prozesse bei der Laser-Bearbeitung der elektrokeramischen Dünnschichten auftreten. Bei der Auswertung der Experimente an den bei niedrigen Temperaturen pyrolysierten Dünnschichten wurde das Phänomen des "kalten Abtrags" bereits erwähnt (Kap. 7.1). Ebenso wurde von der „reinigenden Wirkung“ der ersten Laserpulse bei der Bearbeitung berichtet (Kap. 7.3.4). Bei stärkerer Verschmutzung der Probenoberfläche führt derselbe Effekt zur schnellen Zerstörung der Dünnschicht. Außerdem kann die Verdichtung der Dünnschicht im Verlaufe der Bearbeitung wegen der langsam anwachsenden Zugspannung in der Dünnschicht zu Rissen führen (Kap. 7.7). Letztendlich hat jedes Material eine begrenzte Temperaturwechselbeständigkeit (in der Lasertechnik: Thermoschockbeständigkeit), die ein bestimmtes Material immer nach der selben Anzahl eines definierten Temperaturzyklus mechanisch degradieren lässt. Diese Thermoschockbeständigkeit gab bei den meisten Experimenten eine obere Schwelle für die Pulsenergiedichte und Pulszahl vor.

Photochemische Prozesse

Der Begriff photolytische- bzw. photochemische Materialbearbeitung wird benutzt, wenn die chemischen Reaktionen schneller verlaufen als die Ausbreitung der Wärme im Material erfolgt. Wegen der starken Anregung im Strahl ist die Laser-Photochemie i.a. sehr verschieden von der Standard Photochemie mit Lampen [BAE].

Für eine photolytische Dissoziation kommen die C-C Bindungen in den amorphen Keramikdünnschichten, die unterhalb von 350°C pyrolysiert wurden, in Frage. Diese befinden sich in funktionellen Gruppen oder Verzweigungen, welche die Bindungsenergie an diesen Punkten senken; Außerdem sind Doppelbindungen durch Photonen leicht anzuregen (Abb. 7.31). In dem gewählten Beispiel würde die Aufspaltung der Carboxylgruppe zu einer Bildung von CO₂ führen, was energetisch begünstigt ist.

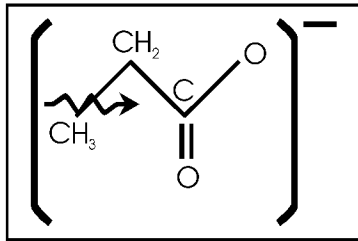


Abb. 7.31: Lichtsensitive Bindungen im Propionat-Ion, Endprodukte sind CO₂, Aceton, Sauerstoff. C-C, C-H, CH₂-H Bindungen werden durch die UV-Laser Strahlung oberhalb von 3eV aufgebrochen [CAI].

Die in der Literatur zur photolytischen Ablation angegebenen SEM-Aufnahmen zeigen eine große Ähnlichkeit mit Bildern aus der Versuchsreihe in Kap. 7.1 (Abb. 7.1). Ebenso die Tatsache, dass sehr kleine Energiedichten schon charakteristische Ablationseffekte verursachen, die deutlich mit bloßem Auge beim Experiment erkennbar waren, weisen auf photolytische Prozesse bei den 250°C vorpyrolysierten Dünnschichten hin. Qualitativ verständlich wird der Prozess, wenn man die Bindungsenergien organischer Bindungen, die bei 3eV liegen, mit den Photonenenergien der UV-Laser vergleicht, die zwischen 3.4eV (355nm) und 6.4eV (193nm) liegen. Die "Photodissoziation" spaltet diese vorwiegend kovalenten Bindungen auf und führt im bestrahlten Gebiet zu einer plötzlichen Volumenzunahme mit geringem Wärmeeintrag, was schließlich zum "kalten Abtrag" führt [KAT, OCC, ZHG].

Wechselwirkung mit Adsorbaten

Adsorbierter Schmutz aus der den Wafer umgebenden Atmosphäre kann anscheinend ohne Beeinträchtigung der keramischen Dünnschicht durch den intensiven Laserpuls abgetragen werden. Die Methode des laser cleaning ist in der Literatur theoretisch und experimentell in einigen Veröffentlichungen beschrieben worden. Sie ergibt sich vor allem als eine Folge photolytischer Prozesse [SON]. Adsorptionen lassen sich natürlich durch Arbeiten im Vakuum vermeiden.

Im Verlauf dieses Reinigungsschrittes werden Kontaminationen auf der Festkörperoberfläche beseitigt ohne Schäden zu hinterlassen. Die Reinigungseffizienz steigt i.a. mit der verwendeten Pulsenergiedichte, Photonenergie und Pulszahl, ist aber unabhängig von der Pulsfrequenz. Es existiert, wie bei allen beobachteten Prozessen bei der Lasersinterung eine untere Schwelle der Pulsenergiedichte, mit der die Ablation der Oberflächen-Kontamination beginnt. Diese kann durch den Vergleich von Abtragskräften mit den Adhäsionskräften ermittelt werden. Physikalisch modelliert wurde der Effekt in der Literatur durch Adhäsionskräfte, wie die Van der Waals Wechselwirkung und Kapillarkräfte und den Abtragskräften. Die bei dem trockenen Abtrag wirkenden Kräfte werden durch sehr schnelle thermische Expansion ("photodecomposition") von Partikeln und/oder der Oberfläche durch den Laserstrahl bewirkt, während bei nassen Oberflächen die Verdampfung des Films den Abtrag und die Reinigung bewirken [PAR]. Der photolytische Charakter der laser cleaning Prozesse mit UV Lasern wurde experimentell beobachtet und theoretisch untersucht [STA].

Bei den Lasersinterungsexperimenten konnte leicht sichtbar und hörbar ein Leuchten und ein Knall (wie z.B. vom Abtrag her bekannt) vom bestrahlten Material her beobachtet werden. Dieser Effekt verschwand nach wenigen Pulsen (max. 5) und konnte bei Drosselung der Pulsenergiedichte nur unterhalb von 20mJ/cm² deutlich geschwächt werden. Die Untersuchung von keramischen Proben die mit Energiedichten von 50mJ/cm² und mehr als 10 Pulsen bearbeitet wurden, ergab hingegen keine Änderung der Morphologie oder Phase. Dies

deutet im Zusammenhang mit der Literaturstudie darauf hin, dass hier ein Abtrag der Kontamination durch die Handhabung der Proben an Luft stattfindet. Darüber hinaus wurde an keramischen Dünnschichten, die länger als ein Monat aufbewahrt wurden eine niedrigere Schädigungsschwelle bei der Lasersinterung mit 150mJ/cm^2 festgestellt, wenn sie nicht zuvor einem "Reinigungsschritt" unterzogen wurden. Vermutlich führen die extremen Drücke beim Abtrag von Kohlenstoffbindungen auf der Oberfläche zu leichten Schädigungen an der Dünnschicht, wenn die Pulsenergie oberhalb von ca. 70mJ/cm^2 liegt.

Falls die Probenoberfläche zu Beginn der Bearbeitung grob verunreinigt ist (durch Staub z.B.) bzw. falls sich im Laufe der Bearbeitung durch den Austrieb von Material aus der Schicht ein trüber Film auf der Oberfläche der Dünnschicht bildet, führt dies bei weiterer Bestrahlung durch den gepulsten UV-Laserstrahl schnell zur Zerstörung der Dünnschicht. Diese Ablation läuft innerhalb weniger Pulse ab und kann vermutlich auf die erwähnten photochemischen Prozesse zurückgeführt werden.

Temperaturwechselbeständigkeit (TWB)⁵⁹

In der Werkstoffkunde wird jedem Material eine bestimmte Festigkeit bzgl. wiederholter, großer Temperaturunterschiede zugeschrieben. Die sogenannten "Wärmerisse" hängen ab von der kritischen Temperaturdifferenz und der kritischen Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit. Die TWB wird nicht nur vom Werkstoff, sondern besonders auch von der Bauteilgröße und -geometrie beeinflusst. Die Temperaturbelastung wird z.B. bei elektronischen Bauteilen aus den Stromdichten und den dissipierten Energiedichten ermittelt und die thermische Stabilität durch das Zellendesign modifiziert [KHA]. Der Lasersinterungsprozess zeigt deutlich eine Grenze, die bislang als Schädigungsschwelle bezeichnet wurde, bei der die Dünnschichten innerhalb von 1 bis 3 Pulsen vom Substrat abplatzen. Diese Schwelle hängt von der Energiedichte und der Pulszahl ab und ist, falls die Schmelztiefe deutlich kleiner als die Schichtdicke bleibt, als Folge der extremen Temperaturzyklen zu sehen. Die Schädigung äußert sich durch kleine, zahlreiche Risse, zwischen denen der keramische Film die Haftung auf dem Substrat verliert (Abb. 7.32, links). Die "Alterung" der Keramikdünnschicht infolge der starken Aufheizung durch einen Laserstrahl wurde in der Literatur bislang noch nicht näher untersucht.

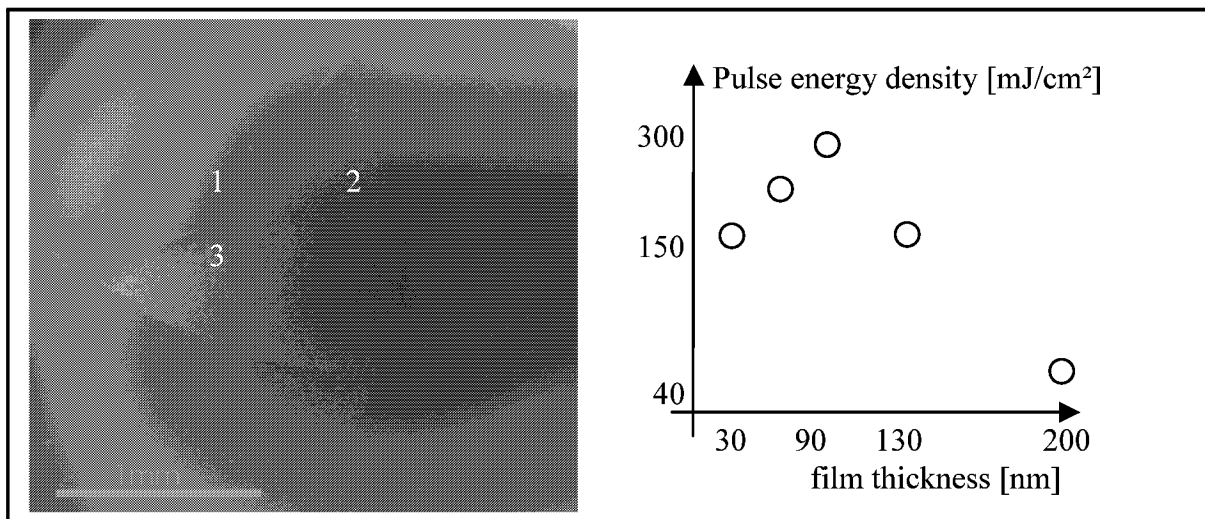


Abb. 7.32: links: Mikroskop Aufnahme überlappender Excimerlaserpulse auf der Dünnschichtkeramik (10..30 Pulse). Oberhalb einer bestimmten Pulszahl (hier ca. 10) wird die Dünnschicht zerstört. rechts: Die Schädigungsschwelle ist stark Schichtdickenabhängig.

⁵⁹ Die Temperaturwechselbeständigkeit (Thermoschockbeständigkeit) ist die Fähigkeit eines Werkstoffs, wiederholt ablaufende Temperaturänderungen ohne Gefügeschädigungen zu ertragen.

Ein wichtiger Parameter für die TWB ist der thermische Ausdehnungskoeffizient. Vermutlich ändern sich die mechanischen Eigenschaften infolge der kurzen Heizzyklen ungünstig in bezug auf die Festigkeit des Materials.

Die in Abbildung 7.32 gezeigten Schädigungsschwellen sind rein experimentell ermittelte Werte, für die Strahlung des KrF-Lasers mit Gauß-ähnlichem Strahlprofil. Die physikalischen Ursachen für diese Schwellen sind bei den dickeren Schichten allein die Spannungen in den Dünnschichten (Abb. 7.4), bei den ca. 100nm dicken Schichten vermutlich die Thermoschockbeständigkeit (Abb. 7.32, links) und bei den dünnen Schichten bei Benutzung hoher Energiedichten zusätzlich die große Schmelztiefe (Abb. 7.11).

7.12 Mikroskopische Analyse der BST Schichten nach der Lasersinterung

Für die mikroskopische und chemische Analyse werden jeweils 3 Proben verwendet. Eine amorphe Probe, eine kristalline Probe und eine laser-gesinterte Probe. Eine Beschreibung der amorphen bzw. nanokristallinen Phase erfolgte bereits in Kap. 2.4. Der Vergleich soll Aufschluss über die Abweichungen der Laser gesinterten Proben von den herkömmlich im Diffusionsofen gesinterten Proben in der Zusammensetzung und Phase geben, die mit den bisherigen Analysemethoden nicht erfasst werden. Insbesondere ist die Frage zu klären, ob die Lasersinterung zu einer Phasentrennung oder einer signifikanten Veränderung der Stöchiometrie führt.

SIMS (Sekundärionen-Massenspektroskopie, Abb. 7.33)

Drei BST Proben wurden unter 450°C vorpyrolysiert. Eine Probe wurde mit dem ArF Laser kristallisiert ($250 \times 100 \text{ mJ/cm}^2$), eine andere im RTA-Ofen 15min bei 750°C in Sauerstoffatmosphäre gesintert. Die Dicke der RTA Probe beträgt 65nm. Die lasergesinterte Probe ist geringfügig dünner.

Die Selektivität des Sputtervorganges mit Ar-Ionen wird durch die Benutzung der amorphen Probe als Referenz berücksichtigt. Zu Beginn der Messung (bis zu 100s) muss sich ein Gleichgewicht im Sputterprozess einstellen. Über die Oberfläche gibt die XPS Messung Aufschluss. Die Abtragrate in diesem Experiment betrug $\sim 0.046 \text{ nm/s}$. Da die Laserprobe dünner als die RTA Probe ist, ist das jeweilige Signal oberhalb von 900s Sputterzeit bei den Laserproben nicht auswertbar. Die daraus resultierende Dickendifferenz entspricht ca. 4nm. Die Verdichtung wurde bereits in den Abschnitten zuvor beschrieben.

Weil die Sputterausbeute der jeweiligen Atomart zum einen von der Konzentration des Elements und zum auch von der Matrix (chemischen Umgebung) in der sich das Atom befindet abhängt, ist die SIMS-Methode im Gegensatz zum XRD bezüglich der chemischen Umgebung, also der Nahordnung empfindlich. Die lasergesinterte Probe zeigte den BST (110) Reflex bei der Röntgenbeugung. Die Pulszahl betrug 250 Pulse mit 100 mJ/cm^2 , so dass ca. 18nm des Materials geschmolzen wurde. Obwohl die 3 Proben so extrem unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt wurden, konnten nur geringe Unterschiede durch die SIMS Analyse festgestellt werden:

Die gemessene Häufigkeit an Titan (nicht abgebildet) und Strontium Atomen zeigt bei allen drei Proben ein nahezu analoges Tiefenprofil (unterste Abb.). Eine leichter Knick im Kurvenverlauf der Sr-Teilchen konnte in der Mitte der Schicht nach 600s beobachtet werden (also ca. 27nm). Dieser Verlauf korreliert mit der Messung der Bariumatome (mittlere Abb.), die negative Steigungen für die kristallinen Proben liefert. Dies ist durch die Pfeile angedeutet. Diese Segregationstendenz an der Oberfläche der Titanate ist in der Literatur bereits diskutiert worden [SZT]. Aufgrund des hohen Diffusionskoeffizienten von Barium im Prowskit, reichert sich dieses an der Oberfläche an. Dies ist auch der Grund für das hohe Barium-Signal zu Beginn der Messung. Somit kann das Signal der Laserprobe bei dieser

Analyse mit den aus der Literatur bekannten Argumenten für kristallines BST verstehen. Der Barium-Kurvenverlauf in substratnähe, also nach ca. 800s, fällt für die Laserprobe stärker ab, als für die RTA Probe. Die amorphe bis nanokristalline Matrix beeinflusst hier vermutlich zusätzlich das Messsignal relativ zur kristallinen Probe.

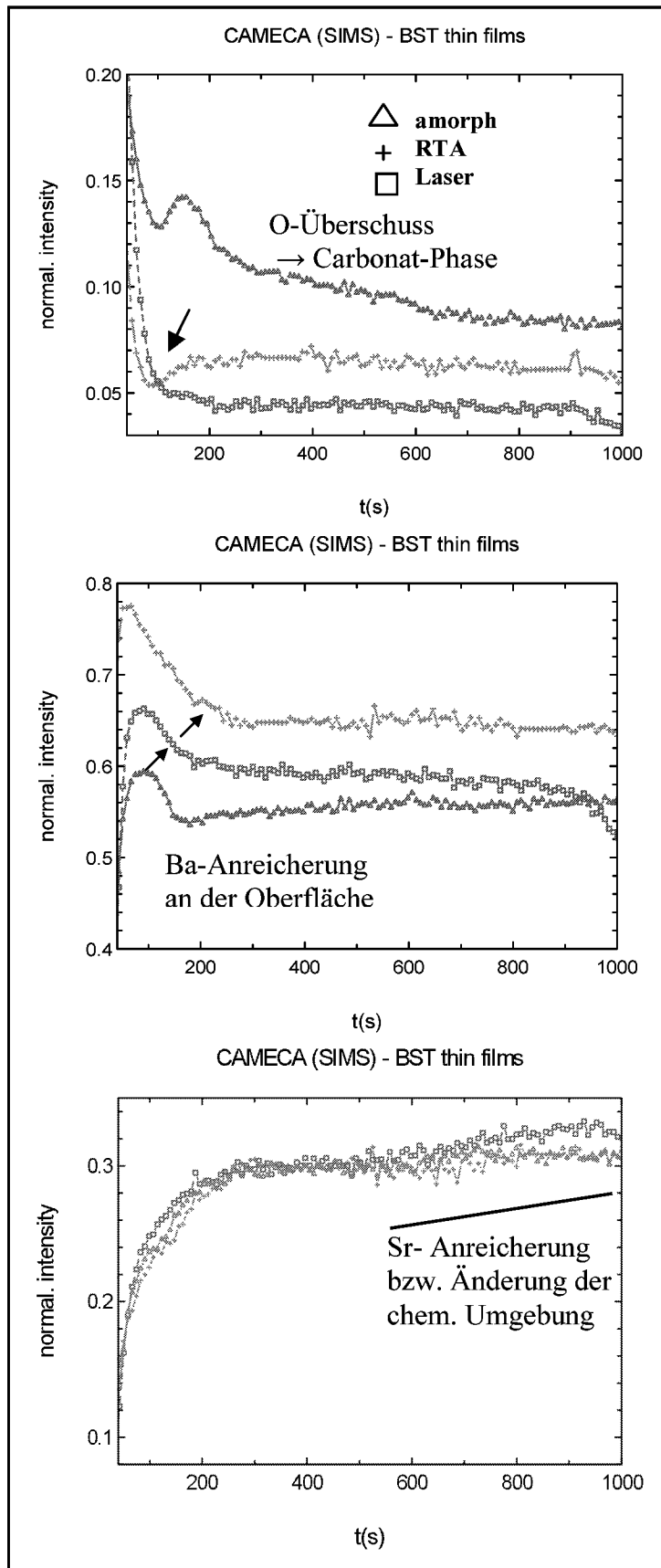


Abb. 7.33: Auf die gesamte Ausbeute normalisierte SIMS-Spektren für Sauerstoff (oben), Barium (Mitte), Strontium (unten).

Als Referenz dienen eine amorphe und eine "herkömmlich" bei 750°C geheizte Probe.

Die Sauerstoff-Konzentration (oben) ist in der amorphen Dünnschicht viel größer.

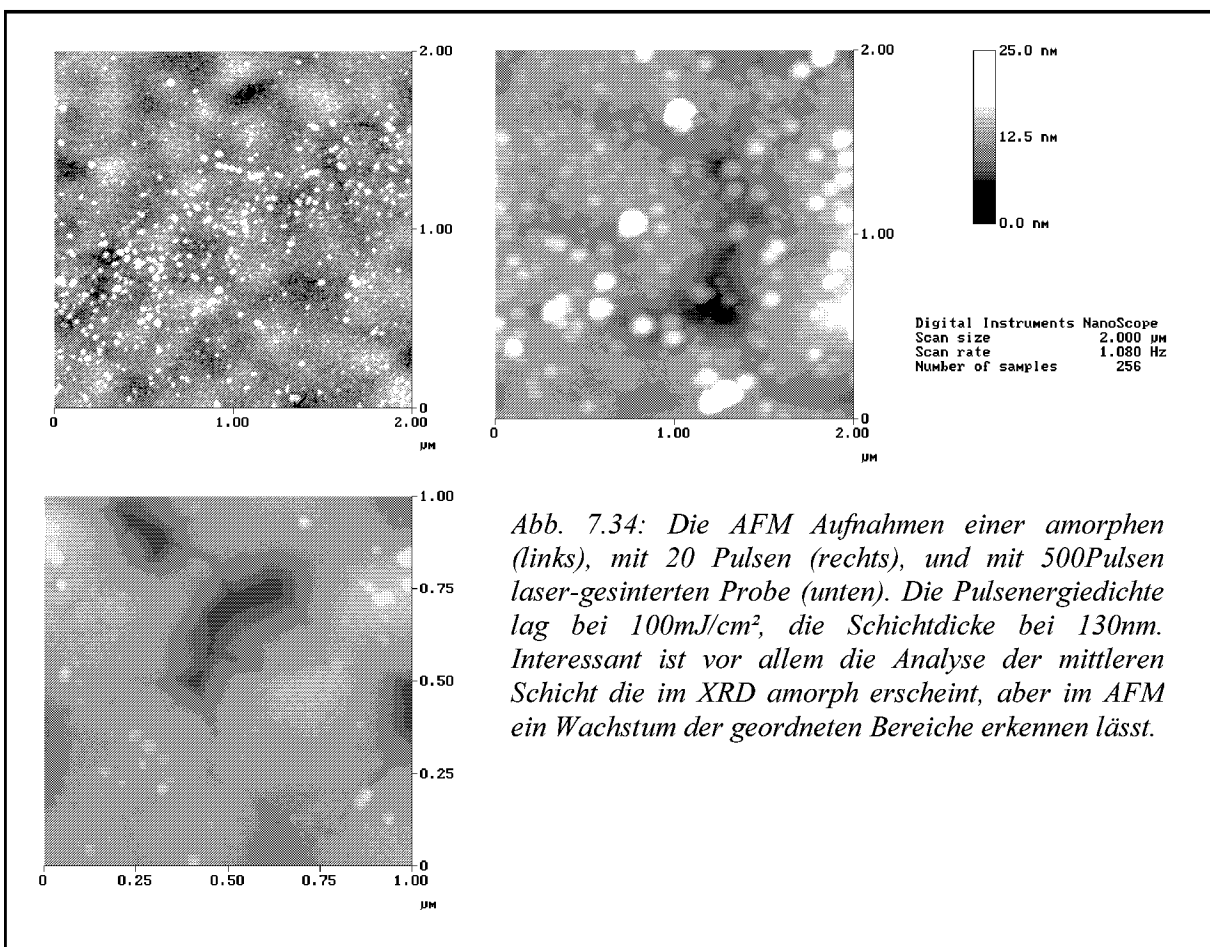
Beim Barium (Mitte) ist eine Tendenz zur Anreicherung an der Oberfläche vom amorphen bis zum ofengeperten Material erkennbar.

An der Verteilung der Strontiumatome im Film (unten) lässt sich eindeutig eine Tiefe (~600s Sputterzeit) bestimmen, bei der die Ausbeute deutlich ansteigt. An dem Anstieg der Strontium-Konzentration lässt sich möglicherweise die Kristallisations-tiefe ablesen.

Weiterhin ist eine Einstufung der Laserprobe zwischen der amorphen und kristallinen Phase durch die Barium- und Sauerstoffmesskurve (oberste Abb.) erkennbar. Hier liegen die Messkurven der laserkristallisierten Probe in der Mitte. Der Sauerstoffgehalt nimmt vom amorphen Zustand hin zum rein kristallinen deutlich ab. Dies deutet auf die Carbonatphasen in den amorphen Schichten hin. Der unterschiedliche Verlauf der Sauerstofflinie (Pfeil) deutet möglicherweise auf die veränderte chemische Umgebung in der geschmolzenen Oberfläche des laserkristallisierten BST an. Die Sauerstoff-Konzentrationen in der Laser- und Diffusionsofen-Schicht sind im weiteren Verlauf nahezu konstant.

AFM (Abb. 7.34)

Die AFM Aufnahmen an den BST Dünnschichten geben die durch die Kontinuumsmechanische Beschreibung berechnete Phasenumwandlung wieder und bestätigen die Morphologiestudien am SEM. Die Ausgangs-Phase enthält geordnete, kugelförmige Bereiche. Es existiert vermutlich eine Nahordnung in kleinen Bereichen, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind (Abb. oben links). Durch die Lasersinterung mit 20 Pulsen wachsen diese geordneten Bereiche aufeinander zu (oben rechts). Im XRD ist diese Probe noch amorph. Die Oberfläche wird durch den Schmelzprozess glatter. Bei der Probe, die mit 500 Pulsen bearbeitet wurde (Abb. unten) sind deutlich große Körner an der Oberfläche zu erkennen, die bei der Lasersinterung aus der amorphen Phase gewachsen sind. Ein SEM Bild dieser Probe ist in Abb. 7.5 zu sehen.



Die mittlere Rauigkeit sinkt von 1.5 nm RMS bei den amorphen Proben auf 0.3 nm RMS bei den laser-gesinterten Proben. Bei den Proben die im XRD und bei der elektrischen Charakterisierung gute Ergebnisse zeigten waren auch an der Oberfläche große Körner im AFM zu erkennen. Hier wurde offenbar die vielfach geschmolzene Phase auch kristallisiert.

Die Analyse der Korngröße zeigt, dass der durchschnittliche Korndurchmesser ca. 500nm beträgt (vgl. Abb. 7.1).

XPS (Abb. 7.35)

Aus den XPS Spektren soll Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der BST Dünnschichten vor und nach der Lasersinterung gewonnen werden. Es wurden zwei verschiedene Laser-behandelte Proben untersucht. Zur Kalibrierung der Energieachse wird der von den Proben adsorbierte Kohlenstoff (C-1s, Bindungsenergie 284,6eV) verwendet, um die gemessenen Bindungsenergien der Barium-, Strontium- und Titanelektronen den Literaturwerten (in der Abb. jeweils oben) zuzuordnen zu können. Die C-1s Linie im Experiment war um 0,5eV vom Literaturwert zu höherer Energie verschoben.

Auf der Basis der Messung der Ti-2p Bindungsenergien ergibt sich, dass die Umgebung des Titan der oktaedrischen Bindung sehr ähnlich ist (Abb. 7.35 A). Bei den lasergesinterten Proben ist die Bindungsenergie etwas geringer als bei den beiden Referenzproben. Dies deutet auf eine Abschwächung der Oktaeder Bindung hin. Da die TiO_2 (Rutil) Phase eine höhere Bindungsenergie besitzt als die Titanat Phase (BaSrTiO_3), scheinen im Mittel die lasergesinterten Proben also mehr Titanat als die herkömmlich geheizte Probe zu besitzen. Die Sauerstoff O-1s Linien weisen auf komplexe Bindungen bei den amorphen und laserkristallisierten Proben hin, verglichen mit der Probe, die im Diffusionsofen kristallisiert wurde. Nähere Einsicht erlaubt die Messung der Strontium- und Barium-3d Dubletts (5/2, 3/2, Abb. 7.35 B, C).

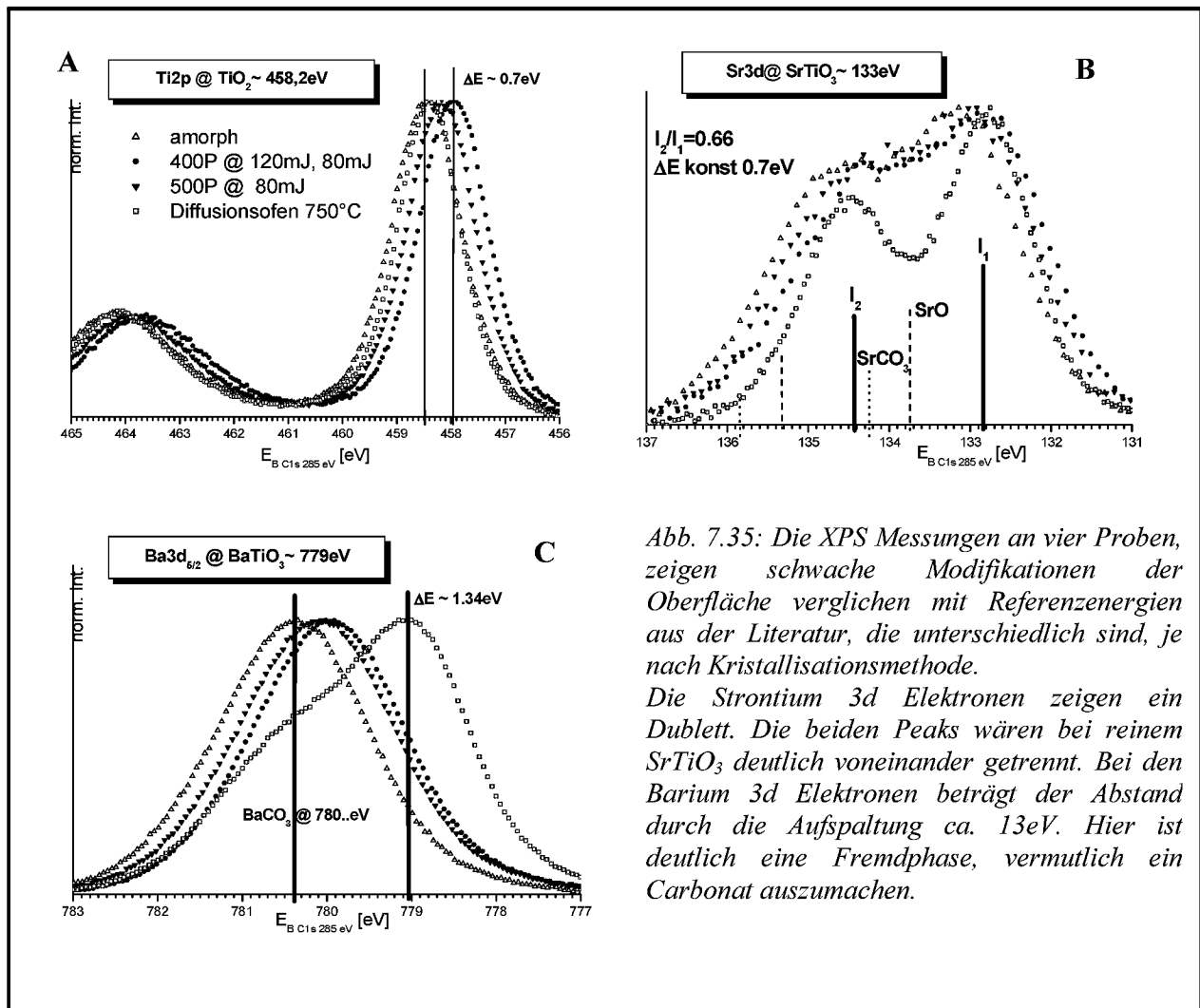


Abb. 7.35: Die XPS Messungen an vier Proben, zeigen schwache Modifikationen der Oberfläche verglichen mit Referenzenergien aus der Literatur, die unterschiedlich sind, je nach Kristallisationsmethode.

Die Strontium 3d Elektronen zeigen ein Dublett. Die beiden Peaks wären bei reinem SrTiO_3 deutlich voneinander getrennt. Bei den Barium 3d Elektronen beträgt der Abstand durch die Aufspaltung ca. 13eV. Hier ist deutlich eine Fremdphase, vermutlich ein Carbonat auszumachen.

Hier wird deutlich, dass sich in der Ausgangs-Phase und ebenso bei den Laser behandelten Proben neben der Titanat-Phase mindestens zwei andere Phasen in den oberen Atomlagen befinden, die als Sr- bzw. BaO und den entsprechenden Carbonaten angenommen werden: Die Messkurven der laser-behandelten Proben liegen zwischen den Kurven der amorphen und diffusionsofen-kristallinen Proben. Die Probe, welche mit Pulsen höherer Energiedichte bearbeitet wurde, liegt wiederum näher zur kristallinen Probe (Abb. 7.35 C). In Abb. 7.35 B ist ein unterschiedlicher Kurvenverlauf erkennbar. Die Strontium 3d Bindungsenergie des Titanates von 132,8eV wird durch die Messung an der Diffusionsofen Probe bestätigt. Die Kurven der anderen Proben lassen sich qualitativ durch zusätzliche Bindungsenergien von 133,8eV und 134,2eV mit kleineren Intensitäten verstehen. Diese Energien sind Literaturwerte für Sr3d Bindungen des Strontiumoxides und -carbonates.

Zusammenfassung der mikroskopischen Analyse

Für eine quantitative Auswertung der SIMS und XPS Messungen sind weitere Messreihen erforderlich. Qualitativ wird zuzüglich der XRD Messungen aus Kap. 7.3 deutlich, dass die Lasersinterung zu teilkristallinen Schichten führt, die zumindest in der oberflächennahen Zone kristalline Perowskitstruktur besitzen. Die Bestrahlung der keramischen Dünnschichten mit intensiver UV-Laserstrahlung bewirkt keine signifikanten Veränderungen der Stöchiometrie in den Schichten. Das Tiefenprofil lässt auf leichte Modifikationen in der Zusammensetzung der Dünnschichten schließen, welche gering ausfallen, verglichen mit den Veränderungen, die die Temperung im Diffusionsofen nach sich zieht. Die Oberflächenanalyse (XPS) bei den lasergesinterten Proben ergeben Fremdphasen-Einfluss (vermutlich binäre Oxide). Die AFM Analyse verifiziert die von vorneherein angenommene Kristallisation durch Kornwachstum aus bestehenden Nanokristalliten und die Glättung der Oberfläche durch die Lasersinterung.

8 Simulationen zur Lasersinterung

Die Simulationsrechnungen auf der Basis der in Kap. 5 erläuterten Gleichungen sind nicht, wie die experimentelle Arbeit, in der Variation der Parameter beschränkt. Sie modellieren die Lasersinterungsexperimente auf der Basis eines thermischen Modells. Da die derzeitigen Hochleistungslaser in ihren Strahleigenschaften nur bestimmte Parameterbereiche (Wellenlänge, Pulslänge) abdecken, werden alternative Lasersinterungs-Prozesse hier numerisch simuliert. Um die abgeschiedenen amorphen Schichten vollständig durchzukristallisieren und gleichzeitig die maximal zulässige Substrattemperatur nicht zu überschreiten, ist eine genaue Einstellung des Temperaturgradienten in der Schicht erforderlich. Aus den experimentellen Ergebnissen ist bekannt, dass ein teilweises Aufschmelzen der Dünnschicht nicht unbedingt zur Schädigung führt, sondern sogar die Sinterzeit günstig beeinflusst. Daher wird in einigen Rechnungen bewusst ein Schmelzen der Keramik berücksichtigt. Die Simulationsrechnungen werden hier überwiegend mit den Materialdaten von Barium-Strontiumtitanat durchgeführt. Der Einfluss der beschriebenen Parameter ist für andere Materialien ähnlich [OB4].

8.1 Kurze Beschreibung der Programmstruktur

Das FEM Modell ist in einem Fortran-Programmcode im Fortran90 Format implementiert. Zunächst wird das geometrische Modell, wie bei jedem kommerziellen FEM-Preprozessor, durch die Definition der Knoten und Elemente definiert (Subroutine Mesh).

Nach der Initialisierung der Variablen wird die Gesamt-Steifigkeitsmatrix berechnet (Subroutine $MATT \triangleq M_{ij}$, Gl. 5.9 und Gl. 5.15). Hierbei wird für die Integration über den einzelnen Elementen [SCH] und für die Integration des Wärmestroms an der Oberfläche [CUV] die Gauß-Integrationsformel verwendet. Danach wird der Lastvektor berechnet. (Subroutine $LASTT + FLUX \triangleq L_i$, Gl. 5.7 und Gl. 5.13). Zur Lösung der Matrixgleichung wird ein iteratives Verfahren verwendet (Subroutine GMRES, Kap. 5.1.5). Mit Hilfe der Temperatur ($T(z,r,t)$) kann nun der kristallisierte Anteil (Kap. 5.3.2) und die Dehnungen berechnet werden. Die Berechnung der Dehnungen und der resultierenden Spannungen (Gl. 5.15) erfolgt durch den Aufruf der entsprechenden Subroutinen. Die Steifigkeitsmatrix Gl. 5.15 wird durch ein direktes Verfahren (Subroutine CROUT [PAR]) gelöst.

8.2 Simulation und Optimierung der Laserparameter

8.2.1 Vergleich zwischen rechteckiger und gauß-förmiger Pulsform:

Experimentell zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Lasersinterung mit dem "gauß-ähnlichen" Rohstrahl des Excimerlasers und dem fast zylindrischen Strahl aus der Maskenprojektion (Abb. 3.5). Die Schädigungsschwelle nach mehreren Pulsen lag mit dem Rohstrahl höher. Bei der Modellierung ergibt sich allein durch die unterschiedliche Pulsform bei gleicher Laserpulsennergiedichte ein unterschiedliches Temperaturprofil (Abb. 8.1). Für den Gauß-förmigen Puls sind die Temperaturen, aufgrund der anderen Intensitätsverteilung, im Pulszentrum ungefähr doppelt so hoch. Die Druckspannungen aufgrund der thermischen Ausdehnung verhalten sich ähnlich. Deutlich fällt der extreme Temperatur- und Spannungsgradient am Pulsrand des zylindrischen Strahls auf. Da im Experiment am Pulsrand erst nach vielen Pulsen Risse entstehen (Abb. 7.22), scheint dies ein Materialermüdungseffekt zu sein. Weil die Dünnschichten im Experiment bei der Anwendung eines 80mJ/cm^2

Laserpulses zum Zeitpunkt der Maximaltemperatur nicht beschädigt wurden, muss außerdem die Druckfestigkeit der Schichten sehr hoch liegen. Berücksichtigt man, dass die resultierenden Zugspannungen nach dem Temperatúrausgleich ebenfalls hohe Werte erreichen (Abb. 7.21), die Schichten aber nach einem Puls unbeschädigt bleiben, muss die Bearbeitung mit mehreren Pulsen für die Schädigung verantwortlich sein, wie es auch im Experiment beobachtet wurde (s. Thermoschockbeständigkeit in Kap. 7.11). Da die Vernachlässigung plastischen Verhaltens nur für sehr kurze Zeiten gerechtfertigt ist, müsste für die Analyse vieler Pulse evtl. die plastische Verformung berücksichtigt werden.

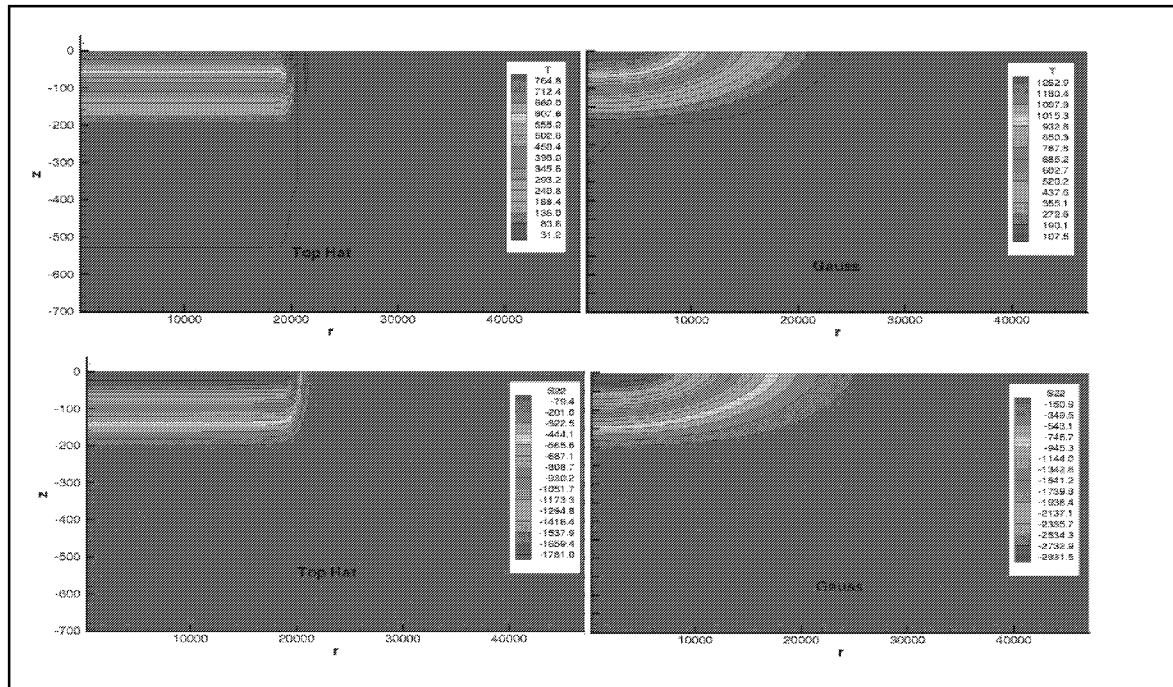


Abb. 8.1: Die Temperaturverteilung (oben) und die thermisch induzierten Spannungen ($\sigma_{\phi\phi}$, unten) zur Zeit der Maximaltemperatur in einer 200nm BST Dünnschicht nach einem 80mJ/cm² KrF-Laserpuls für zwei verschiedene räumliche Pulsformen. Rechteckpuls links, Gauß-förmiger Puls rechts.

8.2.2 Vergleich verschiedener Laserpulsenergiedichten

Bei den Lasersinterungsexperimenten erwies sich die Energiedichte als wichtigster Parameter, unter der Voraussetzung ausreichender Pulszahlen. Der Effekt der Energiedichte kann in Abb. 8.2 studiert werden. Mit wachsender Pulsenergiedichte wird mehr Wärme innerhalb der optischen Eindringtiefe im Material deponiert. Unterhalb der Schmelztemperatur wirkt sich eine Erhöhung deutlicher an der Oberfläche aus, oberhalb der Schmelztemperatur wächst die Heizdauer deutlich an. Dies ist ein Effekt der Schmelzenthalpie. Die Temperatur im Substrat wird vergleichsweise minimal angehoben, auch wenn die Wärme mehr Zeit für eine Diffusion ins Material hat (vgl. Abb. 7.14). Der kristallisierte Anteil, X , in der Dünnschicht wächst ebenfalls mit der Energiedichte. Bei 100mJ/cm² befindet sich ein Maximum. Hier wird nur wenig Material aufgeschmolzen, bis zum Substrat staut sich gleichzeitig die Wärme durch die schlechte Temperaturleitfähigkeit der Keramik. Erst nach der Erstarrung der Schmelze kann auch die Oberfläche kristallisieren. Der Schmelzvorgang erlaubt vielmehr als z.B. eine größere Pulslänge (s. Abb. 8.6,7) auch die tieferen Regionen der Schicht in der kurzen Heizzeit über die Kristallisationstemperatur hinaus zu erwärmen. Das Experiment zeigte dies ebenfalls (Abb. 7.10) mit der Einschränkung, dass bei vollständigem Aufschmelzen der Dünnschicht eine Schädigung auftritt (Abb. 7.11). Unterhalb der Schmelztemperatur (80mJ/cm²) wird nur sehr wenig Material an der Oberfläche kristallisiert.

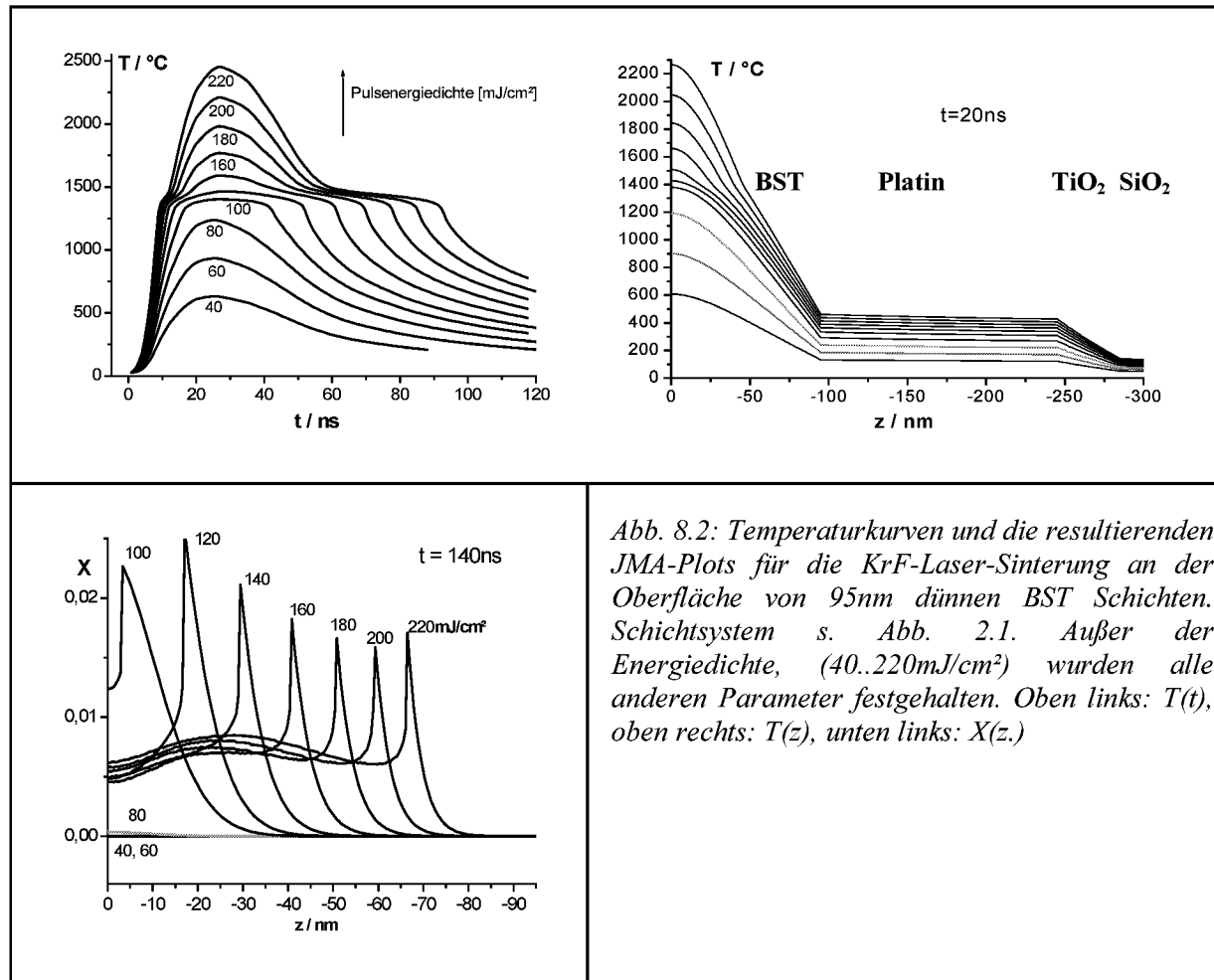


Abb. 8.2: Temperaturkurven und die resultierenden JMA-Plots für die KrF-Laser-Sinterung an der Oberfläche von 95nm dünnen BST Schichten. Schichtsystem s. Abb. 2.1. Außer der Energiedichte, (40..220 mJ/cm^2) wurden alle anderen Parameter festgehalten. Oben links: $T(t)$, oben rechts: $T(z)$, unten links: $X(z)$.

8.2.3 Einfluss der optischen Eindringtiefe

Die optische Eindringtiefe ist ein Materialparameter. Wenn aber die Wellenlänge bzw. die Photonenenergie des eingestrahnten Lichts geändert wird, lässt sich der Einfluss dieses Parameters experimentell an einem bestimmten Material untersuchen. Da es im UV-Bereich im wesentlichen die Excimer Laser (ArF-193nm, KrF-248nm, XeCl-308nm) und die frequenzvervielfachten Festkörperlaser (3 ω -, 4 ω -Nd:YAG, YVO₄-355nm, 266nm) als Hochleistungslaser gibt, wird hier für die Wellenlängen dieser typischen Laser untersucht, wie sich die Temperaturen und die Kristallisationskinetik in der Keramik verhalten. Aus den Messungen in Kap. 2.4.4 sind die spektrale Reflexion und die optische Eindringtiefe für BST bekannt (s. Abb. 8.3). Die Energiedichte wurde so variiert, dass die Maximaltemperatur an der Oberfläche am Erweichungspunkt von 1400 $^{\circ}\text{C}$ liegt. Bei 355nm wurde die experimentell ermittelte Schädigungsschwelle benutzt, weil die Maximaltemperatur der Keramik mangels Absorption deutlich niedriger liegt.

Die berechneten Kurven (Abb. 8.3) ergeben einen sehr geringen Unterschied für Laser mit Wellenlängen $< 266 \text{ nm}$. Der XeCl-Laser (308nm) hingegen erwärmt ein deutlich größeres Volumen der Keramik, was auch an der erforderlichen Pulsenergiedichte erkennbar ist. Die Substrattemperatur steigt daher um fast 200 $^{\circ}\text{C}$ auf ca. 400 $^{\circ}\text{C}$ an. Bei 355nm Wellenlänge wird nur noch der Platinlayer geheizt (Kap. 7.10). Die Unterschiede in der Kristallisationskinetik sind entsprechend ausgeprägt. Während mit 355nm Strahlung fast keine Kristallisation erreicht wird, ist der kristallisierte Anteil an der Oberfläche mit dem XeCl Laser doppelt so hoch (ca. 5%) und die Kristallisationstiefe mehr als doppelt so tief (ca. 100nm) wie bei den

anderen UV Lasern. Entsprechend geringer wären vermutlich die notwendigen Pulszahlen im Experiment, für eine vollständige Sinterung der Dünnschicht.

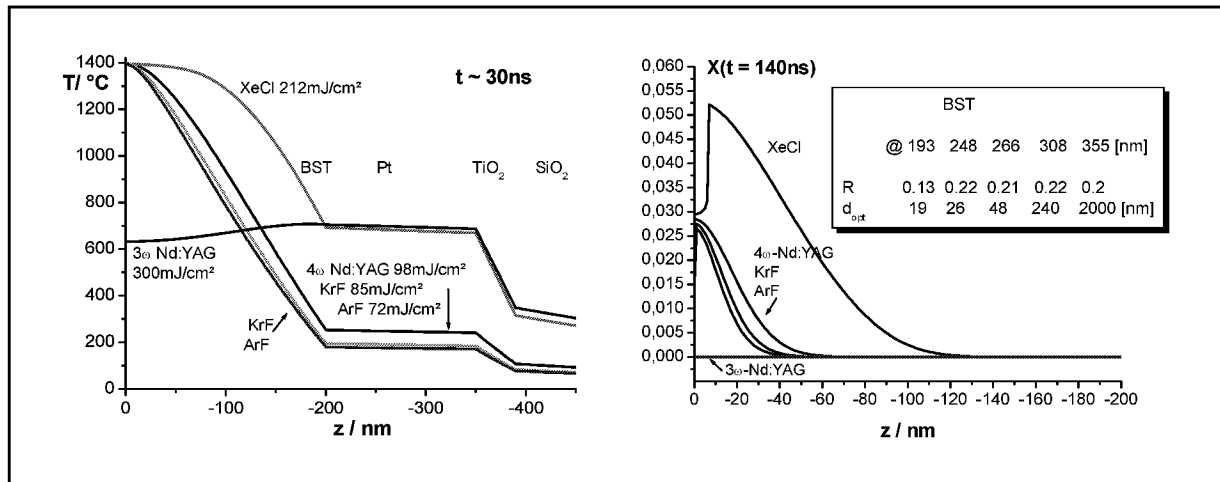


Abb. 8.3: Temperaturen und kristallisierter Anteil für verschiedene Laserwellenlängen. Die Reflexion, die optische Eindringtiefe und die Pulsenergiedichte (für eine Normierung der Maximaltemperatur) wurde gemäß der Tabelle oben rechts variiert.

Das homogenere Temperaturprofil des XeCl-Lasers bringt einerseits vermutlich eine geringere mechanische Belastung im Material mit größeren Pulszahlen, während die Zugspannungen nach dem Temperatúrausgleich eines Pulses durch die Lasersinterung anwächst. Andererseits kann die Energiedichte im Hinblick auf die Temperaturbelastung des Substrates nicht so weit erhöht werden, wie bei den kürzeren Pulsen. Hierbei ist vor allem die Kontakttemperatur zum Platin wichtig, welches oberhalb von 900°C delaminieren kann. Die 355nm Wellenlänge kann hingegen gezielt für eine Manipulation der Grenzfläche des Metalls zur Keramik genutzt werden.

8.2.4 Einfluss der Schichtdicke

Im Experiment wurden abhängig von der Schichtdicke verschiedene Effekte gesehen, die nur zum Teil auf das hier benutzte thermische Modell zurückgeführt werden. Hierzu zählen z.B. die photochemischen Effekte und die Rissbildung bei den 200 und 250nm BST Schichten. Die Schichtdicke beeinflusst die Temperatur in der Keramik, weil das Substrat deutlich verschiedene thermophysikalische Eigenschaften besitzt und somit mehr Wärme aufnimmt (Wärmesenke). Dies ist in Abb. 8.4 links an der fallenden Maximaltemperatur für dünnere Schichten bei sonst gleichen Parametern zu erkennen. Die obere Kurvenschar zeigt die Temperaturen an der Oberfläche, die untere Kurvenschar die Temperaturen am Platin. Der Temperaturgradient in der Schicht, der aus dem Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und der unteren Grenzfläche resultiert, ist größer bei den "dicken" Schichten. Die Spitzentemperatur an der Oberfläche steigen bei den größeren Schichtdicken, wegen der Schmelzwärme kaum noch an, während die Spitzentemperatur an der Grenzfläche zum Platin stark abfällt. Wenn die entsprechende Kristallisationskinetik zeitabhängig betrachtet wird, fällt das Maximum bei den 95nm Schichten ins Auge. Zunächst beginnt bei allen Schichtdicken die Kristallisation oberhalb von ca. 600°C, d.h. nach wenigen Nanosekunden. Wenn die Schmelztemperatur erreicht wird, fällt der kristallisierte Anteil auf Null. Erst nach dem Erstarren beginnt wieder das Kornwachstum. Da die 95nm Dünnschicht länger über 1200°C heiß ist, ohne dabei den Schmelzpunkt zu überschreiten als die dickeren Schichten, ist an der Oberfläche der kristallisierte Anteil deutlich größer (s. Abb. 8.4 kleiner Graph). Die dickeren Schichten halten die Temperaturen um 900°C länger, wo die Kristallisationskinetik aber schon viel langsamer verläuft, so dass in größerer Tiefe der kristallisierte Teil dieser

Schichten etwas höher liegt. Die 65nm Schicht schmilzt nicht, so dass ein monotoner Verlauf der Kristallisationskurve (ein langgestrecktes "S") folgt. Bei der 30nm Schicht kristallisiert lediglich $2 \cdot 10^{-6}$ % des Volumens an der Oberfläche.

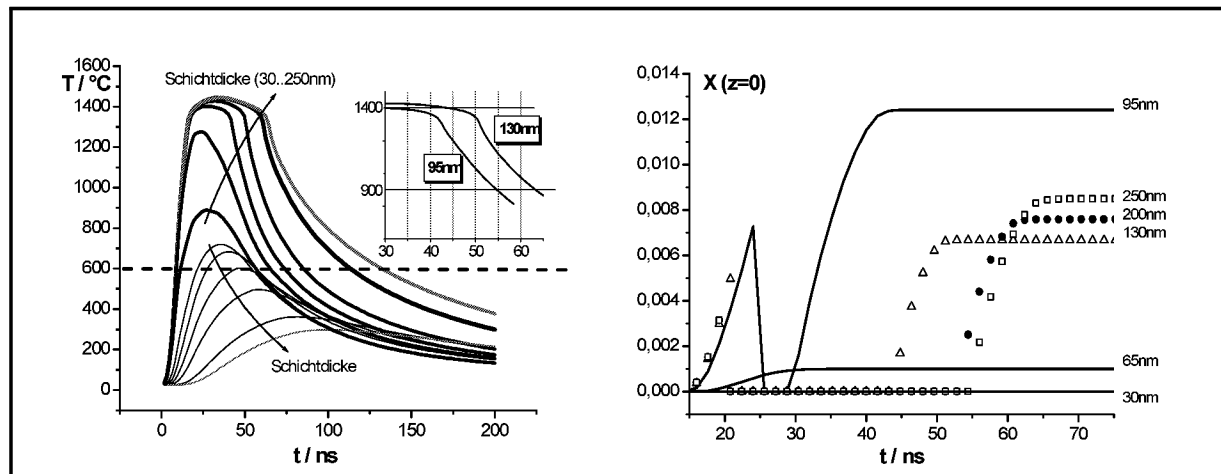


Abb. 8.4: Temperatur (bei $z=0$ und $z=\text{Schichtdicke}$) und Kristallisation (bei $z=0$) nach einem $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ KrF-Laserpuls für BST Schichtdicken von 30, 65, 95, 130, 200 und 250nm.

8.2.5 Vergleich verschiedener Substrate

Im Experiment wurden verschiedene Substrate benutzt. Der Einfluss des Substrates auf die Temperaturen in der Dünnschicht und im Substrat selbst kann durch die Modellierung veranschaulicht werden. Dazu werden 90nm LCM Dünnschichten auf beiden, in dieser Arbeit verwendeten Substraten modelliert (Abb. 2.1). In Abb. 8.5, rechts ist der "bremsende" Einfluss der Oxidschichten auf den Wärmestrom abzulesen. Das große Temperaturgefälle in den Oxidschichten ist proportional zur Temperaturleitfähigkeit. Im Platin bzw. im einkristallinen Silizium, welches ein sehr guter Wärmeleiter ist, fällt die Temperatur nur geringfügig ab. Die Auswirkungen auf den Lasersinterungsprozess sind daher geringere Wärmehaltezeiten (hier ca. 40ns weniger, also ca. 50%), niedrigere Temperaturen (hier 300-400°C) und größere Temperaturgradienten (hier ca. 200°C), wenn die Temperaturleitfähigkeit des Substrates zunimmt.

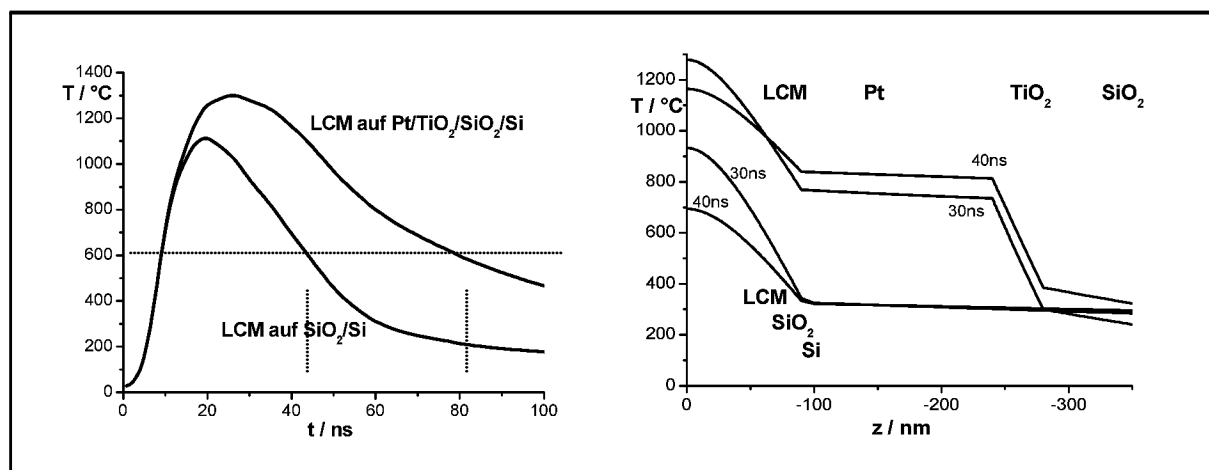


Abb. 8.5: Temperaturen im Multilayersystem über die Zeit (an der Oberfläche) und die Schichttiefe aufgetragen. Die Temperatur eines $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ KrF-Laserpulses ist im rechten Bild nach 30ns und nach 40ns berechnet.

8.2.6 Vergleich verschiedener Laserpulsdauern

Die Laserpulsdauer ist bei den kommerziellen Lasersystemen nur sehr geringfügig verstellbar. Sie beträgt bei den Lasersystemen in dieser Arbeit ca. 16ns, 23ns und 25ns. Mithilfe des Lasersinterungsmodells können die Auswirkungen längerer Pulse untersucht werden. Dazu werden ein 10ns Puls (typisch für Hochleistungs-Nd:YAG Systeme) ein 30 und 60ns Puls (mittlere Pulslängen, ähnlich wie in dieser Arbeit) und ein 180ns Puls (einzelne Labor-Excimerlaser, Kap. 3.1.1) gegenübergestellt. Die Laserwellenlänge sei 248nm (KrF-Laser). Die Pulsenergie wird auf eine Maximaltemperatur von 1400°C normiert. Die Berechnungen ergeben unter diesen Voraussetzungen, dass die resultierenden Aufheiz- und Abkühlraten mit der Pulsdauer fallen (Abb. 8.6). Aus den entsprechend der Pulsdauer verschiedenen Heizzeiten folgt, dass der 180ns Puls ca. 7 mal so viel amorphes Material kristallisiert, wie ein 10ns Puls. Die Kristallisationstiefe wächst von ca. 25nm auf 50nm. Sie ist damit immer noch geringer als bei Verwendung hoher Energiedichten mit kurzen Pulsen (Abb. 8.2).

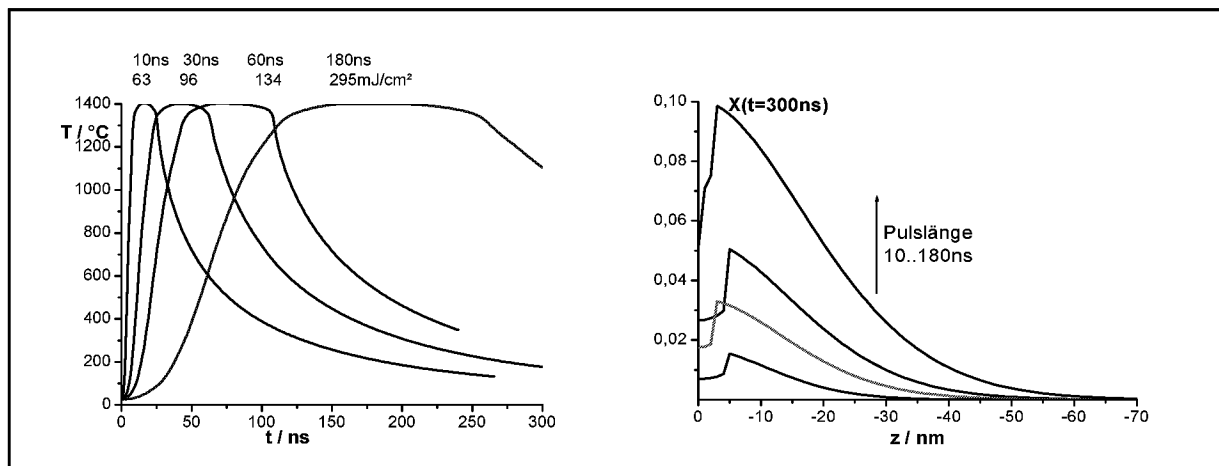


Abb. 8.6: Die Temperaturen und Kristallisation für verschiedene Pulslängen in einer amorphen 200nm BST Keramikschicht.

Bei der Betrachtung des räumlichen Temperaturverlaufes (Abb. 8.7, die unteren 4 Kurven) fällt auf, dass die Substrattemperatur (bezogen auf das SiO₂) trotz der langen Pulsdauer kaum die 400°C Grenze überschreitet.

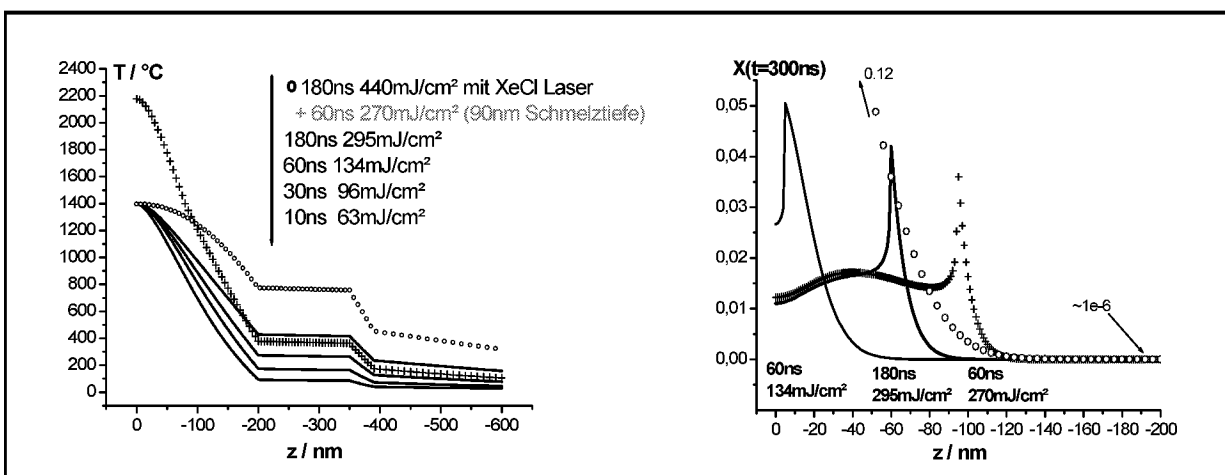


Abb. 8.7: Temperaturen und Kristallisation für verschiedene Pulslängen und Energiedichten und (gepunktete Linie) für die Wellenlänge des XeCl-Lasers.

Wegen dem Zeitpunkt der Berechnung (Zeitpunkt der Maximaltemperatur an der Oberfläche) steigt allerdings ca. 50ns später die Substrattemperatur noch einmal um etwa 150°C an. Zusätzlich wurden die Pulsenergiedichten für den "kurzen" 60ns Puls erhöht, um zu sehen, ob mit einer größeren Schmelztiefe der breite Temperaturverlauf des 180ns Pulses erreicht werden kann. Dies funktioniert tatsächlich, wie in Abb. 8.7 (graue Kurven) zu sehen ist, allerdings mit einem kleineren Kristallisationspeak unterhalb der Schmelztiefe. Wenn nun die optische Eindringtiefe des XeCl-Lasers (308nm, s. Abb. 8.3, rechts) mit dem Vorteil eines längeren Pulses kombiniert wird, erhält man (Abb. 8.7, gepunktete Kurven) neben dem schon von Abb. 8.6 bekannten hohen kristallisierten Anteil auch eine große Kristallisationstiefe. Die Schmelztiefe beträgt nur 10nm. Problematisch wird nun diese Schmelztiefe, welche bei der, verglichen mit der Schichtdicke, großen optischen Eindringtiefe von 240nm sehr empfindlich von der Pulsenergiedichte abhängt. Ein weiteres Problem mit den langen XeCl-Pulsen würde die Temperaturbelastung des Substrates darstellen. Im SiO₂ steigt die Temperatur für ~50ns auf ca. 600°C, die Platintemperatur steigt über 800°C.

8.2.7 Simulation des Doppelpulsexperiments

Das Doppelpulsexperiment stellt eine Alternative zur Verwendung längerer Laserpulse dar, welche kommerziell bislang nicht erhältlich sind. Die Simulation der Laserpuls-kopplung wird entsprechend dem Experiment in Kap. 7.9 für eine 250nm dicke LCM Schicht auf Silizium, die mit dem Nd:YAG System bearbeitet werden berechnet. Die Pulsdauer beträgt 25ns und die Pulsform ist annähernd gaussförmig. Es zeigt sich, dass die transiente Temperaturverteilung in der Keramikschicht von der Pulspause und der Pulsenergie der Pulse bestimmt wird. Ob der zweite Puls für die Kristallisationskinetik eine Verlängerung des ersten Pulses oder "nur" eine Pulswiederholung darstellt, wird vor allem durch die Pulspause reguliert (Abb. 8.8, links).

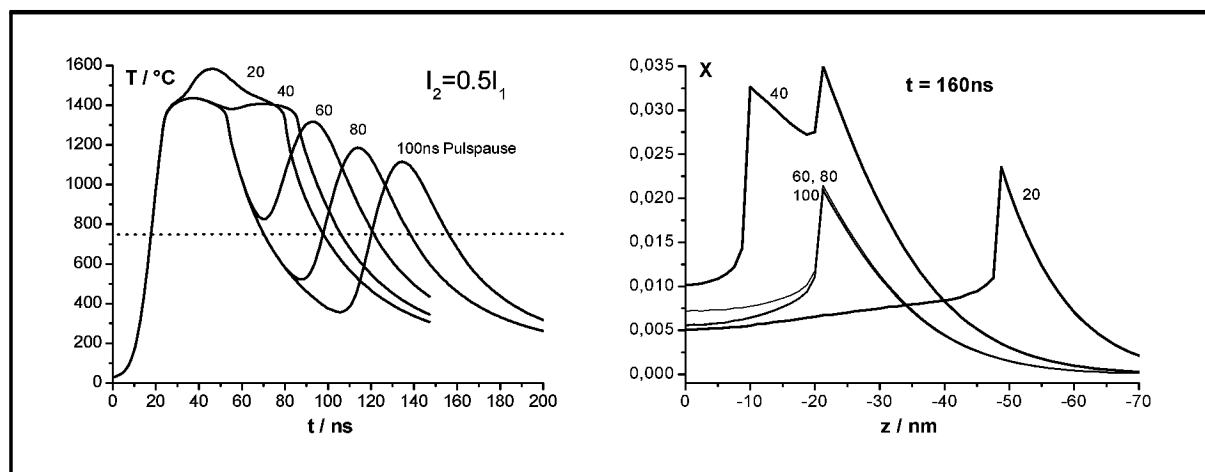


Abb. 8.8: Die Temperatur und Kristallisation an der Oberfläche für Pulspausen zwischen 20 und 100ns. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die niedrigste Kristallisationstemperatur bei LCM von ca. 700°C. Die Pulsenergiedichte des 1. Pulses, I_1 beträgt 110mJ/cm².

Wenn die Pulspause länger als 60ns wird, kühlt das Material unter die minimale Kristallisationstemperatur ab und der zweite Puls "sieht" lediglich eine vorgewärmte Schicht. Im Falle einer Pulspause von nur 40ns hat die Temperaturkurve die Form eines einzelnen langen Pulses (vgl. Abb. 8.6). Die entsprechende Kristallisationskinetik wurde mit den Materialdaten vom BST berechnet, mangels Literatur zum LCM. Für die 40ns Pulspause ergibt sich ein deutlich größerer kristallisierter Teil als für die anderen Parameter. Im Experiment wurde der Unterschied zwischen 250 Doppelpulsen mit 50ns Pulspause und 500 Einzelpulsen untersucht (Kap. 7.9). Im XRD und in der elektrischen Leitfähigkeit war ein

Unterschied messbar, der nach der Modellierung der Doppel- und Einzelpulse (Abb. 8.9) auf einen größeren kristallisierten Anteil in der Schicht zurückzuführen ist.

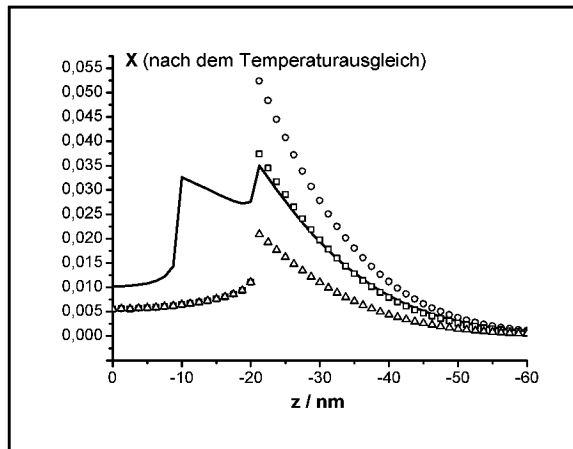


Abb. 8.9: Simulation der Kristallisation nach Johnson-Mehl-Avrami in einer LCM Dünnschicht. Die durchgezogene Kurve simuliert einen Doppelpuls (s. vorige Abbildung). Die gepunkteten Linien 1..3 Einzelpulse.

Die Anwendung der Doppelpulse ist somit geeignet die Gesamt-Pulszahlen zu verringern, so dass auch Materialien mit geringerer Temperaturwechselbeständigkeit mit dem Laser gesintert werden können. Die Temperaturbelastung im Substrat erhöht sich nur sehr geringfügig (s. der 60ns Puls in Abb. 8.7).

Zusammenfassung:

Aus dem Lasersinterungsmodell folgen für einen Gauss-förmigen Laserpuls höhere Druck- und Zugspannungen nach dem Temperatúrausgleich als für eine zylindrische Pulsform. Vermutlich sind die höheren Temperatur- und Druckgradienten am Pulsrand des zylindrischen Pulses für die experimentell beobachtete geringere Schädigungsschwelle verantwortlich. Bei der Anwendung hoher Pulszahlen sollte das plastische Verhalten des Materials im Modell berücksichtigt werden.

Die Berechnung verschiedener Pulsenergiedichten zeigt für den KrF-Laser, dass die Heizzeit signifikant mit steigender Pulsenergie anwächst. Dies gilt auch für den kristallisierten Anteil. Über eine große Schmelztiefe erreicht man auch große Kristallisationstiefen. Die Temperaturbelastung des Substrates wächst nicht mit steigender Pulsenergie, sondern mit der größeren Wellenlänge des XeCl Lasers erheblich, mit dessen Pulsen die Kristallisation deutlich schneller abläuft. Das erwärmte Volumen der Dünnschicht wächst entsprechend der größeren optischen Eindringtiefe. Daher muss auch die Pulsenergie deutlich angehoben werden, um mit dem XeCl Laser gleich hohe Temperaturen, wie mit den anderen Lasern zu erreichen.

Die Dicke der bestrahlten Dünnschicht und das Substrat-Schicht-System haben einen großen Einfluss auf die Temperaturen an der Oberfläche der Dünnschicht und am Substrat.

Die Laserpulsdauer kann für alle UV-Lasersysteme bis auf 180ns angehoben werden, ohne das Substrat über 450°C zu erhitzen. Lediglich bei dem XeCl Laser müsste die Maximaltemperatur an der Oberfläche über eine Senkung der Pulsenergie reduziert werden, um den lokalisierten Charakter der Lasersinterung zu bewahren. Die Pulszahl für eine vollständige Kristallisation der amorphen Dünnschicht, kann mit keinem der modellierten Lasersysteme auf einen Puls reduziert werden. Der Doppelpuls verringert generell die, für die Kristallisation benötigte Pulszahl, wenn die Pulspause und die Intensitäten der beiden Pulse aufeinander abgestimmt sind.

9 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war die Kristallisation von Barium-Strontiumtitanat und Lanthan-Calciummanganat Dünnschichten mit kurzen UV-Laser Pulsen, wobei die Temperaturbelastung des Substrates 450°C nicht überschreiten sollte. Weiterhin muss eine Schädigung der Morphologie im Hinblick auf die Verwendung der Dünnschichten in der Halbleitertechnik vermieden werden.

Dieses Ziel wurde erreicht, indem amorphe Dünnschichten nasschemisch abgeschieden wurden und mit Hilfe von KrF oder ArF Excimerlasern oder einem 3 ω -Nd:YAG Laser gesintert wurden. Es gelang planare Teststrukturen herzustellen, an denen eine strukturelle und elektrische Charakterisierung vorgenommen wurde. Die Charakterisierung dieser Schichten ergab deutlich verbesserte dielektrische Eigenschaften bei den laserkristallisierten BST Dünnschichten. Gegenüber den amorphen Dünnschichten konnte der Realteil der Dielektrizitätszahl bei 10kHz um das drei bis fünffache erhöht werden, während der Imaginärteil um fast eine Größenordnung sank. Die in der amorphen Phase isolierenden LCM Dünnschichten wurden durch die Laserkristallisation halbleitend ($\sim 1\Omega\text{cm}$). Sogar die Rauigkeit der Schichten kann mit dem Lasersinterungsprozess gegenüber den herkömmlichen Tempermethoden verbessert werden. AFM Untersuchungen an den erfolgreich gesinterten Proben zeigten Rauigkeiten von weniger als 1nm RMS.

Gleichzeitig wurde ein FEM Modell aufgestellt, welches auf 3 Modellen basiert, die jeweils umfangreich dokumentiert und in Veröffentlichungen beschrieben sind. Mit dem FEM Modell wird auf der Basis der Wärmeleitung, der Johnson-Mehl-Avrami Kristallisationskinetik und der Thermoelastizität der Lasersinterungsprozess beschrieben.

Eine weitere Grundlage der Modellierung besteht in der Kenntnis der Materialeigenschaften. Zur chemischen und physikalischen Charakterisierung der amorphen und kristallinen Dünnschichten wurden unterschiedliche Analysemethoden eingesetzt (SEM, XRD, AFM, SIMS, XPS). Dabei wurde u.a. herausgefunden, dass trotz der extremen Erwärmung bei der Lasersinterung das kristalline Material chemisch homogen und weitgehend einphasig ist..

Für die Durchführung eines Doppelpulsexperimentes und für die Lasersinterung mit 355nm Wellenlänge wurde in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ein frequenzverdreifachter Nd:YAG-Laser neu konzipiert. Das System leistet je nach Pumpquelle mehr als 1W im UV, wobei die Pulslänge mind. 25ns beträgt und die Pulsfrequenz über 10kHz liegt. Die Pulsverzögerung zwischen den Pulsen kann phasenstarr zwischen 0 und 500ns $\pm 15\text{ns}$ eingestellt werden.

Für die Sinterung mit leistungsstarken UV-Lampen wurden zwei lichtstarke Abbildungsoptiken mit extrem großer numerischer Apertur entwickelt, die entweder für einen großen Arbeitsabstand oder einen extrem kleinen Arbeitsabstand ausgelegt sind. Es sind kombinierte abbildende und nichtabbildende Systeme. Das System mit großem Arbeitsabstand befindet sich im Stadium des Aufbaus. Das System mit dem extrem kleinen Arbeitsabstand befindet sich in der Planung.

Auf der experimentellen Ebene konnte eine Zuordnung zwischen Laserparametern und elektrischen Eigenschaften der Schichten hergestellt werden. Für die gegebenen Laser- und Materialparameter konnte eine optimale Laserpulsenergiedichte gefunden werden. Zusammenfassend konnten folgende Erkenntnisse für die Lasersinterung von keramischen Dünnschichten gewonnen werden:

- Die Laserpulsenergiedichte bestimmt den physikalischen Prozess der Sinterung (photochemisch, rein thermisch, nicht thermische Prozesse)
- Das Material wird durch die UV Laserpulse bei hohen Pulsenergiedichten (Größenordnung 100mJ/cm²) geschmolzen.

- Das Überschreiten der Schmelztemperatur ist ähnlich wie bei dem Laserannealing von Silizium notwendig für eine Kristallisation der Schichten.
- Die Substrattemperatur in 500nm Tiefe überschreitet erst bei 180ns Pulsen deutlich 450°C.
- Die Kristallisationszeit der BST und LCM Dünnschichten bei Temperaturen über 1000°C beträgt einige μ s.
- Weil die Laserpulse die Dünnschichten nur im Nanosekundenbereich erhitzen, wird die Pulszahl für den Sinterungsprozess entscheidend.
- Für jede Schicht kann eine reproduzierbare max. Pulszahl bestimmt werden, bei der eine Schädigung auftritt.
- Die Schichtdicke hat einen großen Einfluss auf den Schädigungsmechanismus bei der max. Pulszahl.
- Der Nd:YAG Laser verursacht mit seinem kleinen Strahldurchmesser ebenso wie durch eine Gauß-ähnliche räumliche Pulsform geringere thermische Spannungen in der Dünnschicht.
- Das thermische Modell konnte für die Lasersinterung keramischer Dünnschichten verifiziert werden und stellt die Basis der Sinterung und Kristallisation dar.

Für eine Erweiterung des Simulationsmodells ist es sinnvoll, die Materialdaten der keramischen Dünnschichten weiter zu untersuchen. Gerade die mechanischen Eigenschaften haben nicht nur auf den Lasersinterungsprozess Auswirkungen, indem sich Risse bilden können, sondern auch auf die späteren elektrischen Eigenschaften. Ebenso wäre für eine bessere Anpassung der Materialparameter im thermischen Modell eine transiente Temperaturmessung mit Hilfe der Temperaturstrahlung der kurzzeitig erhitzten Probe sehr hilfreich.

Zum Verständnis der Rissbildung bei dickeren BST Dünnschichten sollten diese Schichten auf anderen Substraten oder mit anderen Methoden hergestellt werden, um den Einfluss der Verspannung der Dünnschicht auf die Rissbildung näher zu studieren.

Zu der Verifizierung der Eignung der Lasersinterung für die industrielle Anwendung sollten planare Strukturen über temperaturempfindlichen Schaltungen oder Substraten abgeschieden und mit dem Laser bearbeitet werden. Ein Niedertemperatur-MOCVD-Abscheideprozess für amorphe keramische Dünnschichten (z.B. 400°C) ist die Voraussetzung für die Lasersinterung konform abgeschiedener Schichten. Diese könnten mit kurzen UV-Laserpulsen kristallisiert werden, ohne darrunterliegende Schaltungen über 400°C zu erhitzen. Die Laser-gestützte Kristallisation von CSD-Schichten hat den weiteren interessanten Aspekt, dass neben der geringen thermischen Belastung des Substrates eine in-situ Strukturierung möglich wird. Mit dem Laserstrahl könnten Strukturen nachgefahren werden, die anschließend als kristalline Perowskitphase vorliegen, während die umgebende, organische Rückstände enthaltende, amorphe Schicht durch kalten Abtrag mit demselben Laser leicht abzulösen ist.

Literatur

- [ABA] Hibbit, Karlson & Sorensen INC, ABAQUS Theory Manual Vers.5.8, 1998
- [AKH] Akhmanov S. A.: Interaction of strong laser-radiation with solids and nonlinear optical diagnostics of surfaces, Teubner-Leibzig, 1990
- [ALL] von Allmen, M. und A. Blatter: Laser-Beam Interactions with Materials, Springer-Verlag, 1994
- [ALT] Altenbach J., Altenbach H., Einführung in die Kontinuumsmechanik, Teubner Studienbücher, 1994
- [ARI] Taka-hisa Arima, Yoshinori Tokura, J. Phys. Soc. Jap. **64**, 7, pg: 2488, 1995
- [BAE] Bäuerle D., Laser processing and chemistry, Springer-Verlag, 1996
- [BAN] Baniecki J.D. et.al., J. of the Europ. Ceram. Society **19**, pg: 1457, 1999
- [BAU] Baumert B.A., Chang, L-H, J.Mat.Res. **13**, 1, 1998
- [BEN] Bengisu M., Engineering Ceramics, Springer-Verlag 2001
- [BIE] Bieger T., Maier J., Waser R., Solid State Ionics, **53-56**, pg: 578, 1992
- [BIN] Binnig G., Quate C.F., Gerber C., Phys. Rev. Lett. **56**, pg: 930, 1986
- [BLA] Blasse G., Dirksen G.J., Brixner L.H., Mat. Res. Bull. **20**, pg:989, 1985
- [BOR] Born, Wolf, Principles of optics, Pergamon Press New York, 1987
- [BRO] Brotherton S.D., Ayres J.R., Trainor M., Thin Solid Films **337**, pg:188-195, 1999
- [BRU] Brune D., Hellborg R., Witlow H.J., Hunderi O., Surface Characterization, Wiley-VCH, 1997
- [CAI] Cain S., Burns F.C., Otis C.E., J.Appl. Phys. **71**, 9, 1992
- [CAR] Carslaw H. S. und J. C. Jaeger: Conduction of Heat In Solids, Oxford, 1959
- [CHE] Cheolmin Park, Kim S.D., Wang Y., 2001 Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers (IEEE Cat. No.01 CH37184), 2001
- [CHI] Chien, A.T., Speck J.S., Levi C.G., J. Mat. Res. **10**, 7, 1784, 1995
- [CHN] San-Yuan Chen, I-Wei Chen, J. Am. Ceram. Soc., **78**,11,pg: 2929, 1995
- [CHO] Massoud H.Z., Iwai H., Claeys C., Fair R.B, Proc. of the Sixth International Symposium on Ultralarge Scale Integration Science and Technology. ULSI Science and Technology 1997
- [CHN] Cheng J.G., Meng X.J., Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. (Germany), **A70**, 4, pg: 411, 2000
- [GRI] Grigull U., Sandner H., Wärmeleitung, Springer-Verlag, 1979
- [GRO] Groth C., Müller G., FEM für Praktiker Band 3, Expert-Verlag, 2000
- [CUV] Cuvelier C., Segal A., Finite Element Methods and Navier Stokes Equations, Publishing Company, 1986
- [DES] Desheng Fu et.al., Applied Physics Letters, **77**,10pg: 1532, 2000
- [DON] Donohue P.P., Todd M.A., Integrated Ferroelectrics, **30**, 2000
- [EHR] Ehrlich D. J. und J. Y. Tsao: Laser Microfabrication: Thin Film Processes and Lithography. Academic Press, London, 1989
- [END] Endl K., Luh W., AnalysisII, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, 1981
- [ERH] P. Ehrhart, F. Fitsilis, S. Regnery , C. L. Jia, H.Z. Jin, R. Waser, F. Schienle, M. Schumacher, H. Juergensen, Material Research Society Symposium Proceedings **655**, CC9.4.1, 2001
- [EST] Estler R.C., Nogar N.S., Materials Letters, **9**, 9, pg:342,1990
- [FAN] Fan J.C.C., Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. (USA), **668**, pg:90, 1986
- [FIT] Fitsilis F., Waser R., Journal of the European Ceramic Society, **21**, 10-11, 2001
- [FOR] Forster O., Analysis 3, Vieweg, 1983
- [GIE] Giessibl F.J., Science, **267**, pg:68, 1995
- [GOE] Göldner H., Höhere Festigkeit Band 2, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1985
- [GUN] Günzler und Böck: IR-Spektroskopie, 1990
- [GOT] Gottstein G., Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer, 2001
- [HAA] De Haart L.G.J., De Vries A.J., Blasse G., J. of solid state Chem. **59**, pg:291, 1985
- [HAS] Hasenkox U., Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 9, Nr.306, 1999
- [HEM] Hemminger, W.F., Cammenga H.K., Methoden der thermischen Analyse, Springer Verlag, 1989
- [HER] Herwig H., Wärmeübertragung, Springer, 2000
- [HIT] Hitchmann M.L., Jensen K.F., Chemical Vapour Deposition, Academic Press, 1993
- [HOF] Hoffmann, C: Untersuchung des Wärmetransports beim Härten und Schneiden mit Laserstrahlung, Dissertation RWTH Aachen, 1993
- [HOS] Hosono H., Kurita M., Kawazoe H., Thin Solid Films **351**, pg: 137, 1999
- [HUG] Hug W.K., Keimbildung und Kristallisation in rasch erstarrten Eisen-Bohr-Basislegierungen, Dissertation RWTH-Aachen, 1985
- [IF1] 26. IFF Ferienkurs 1995, Elektrokeramische Materialien, FZ Jülich GmbH, 1995
- [IF2] 32. IFF Ferienkurs 2001, Neue Materialien für die Informationstechnik, FZ Juelich GmbH, 2001
- [INS] INSPEC, Properties of amorphous silicon, Second Edition, The Gresham Press, England, 1989
- [ISA] R. D. Isaak IBM J. Res. Develop. **44**, 3, 2000

- [ITO] ITO, A. und A. Machida, M. Obara, Jap. J. Appl. Phys. Part 2: Letters, **36** (6B), pg: 805, 1997
- [JAN] Jang S.I., Choi B.C., Jang H.M. J.Mat.Res., **12**,5, 1997
- [JIA] Jiaming Zeng et. al., Philos. Mag. Lett. (UK), **80**, 2, pg: 119, 2000
- [JIN] Jin S., Tiefel H., Science **264**, pg: 413, 1994
- [JON] Jones H.R.N. Radiation Heat Transfer, Oxford University Press, Oxford 1997
- [KAT] Kautek W., Krüger J, SPIE **2991**, pg:40, 1997
- [KAU] Kauf M., Endert H., High Power Excimer -Laser for low-temperature poly-Si annealing ,SID 99 Digest, ISSN 0099-0966X/99/3001-0294
- [KIM] Kim K., Hwang C.G., IEEE Transactions on electron devices, **45**, 3, 1998
- [KHA] Khanna V.K., Kumar A., Phys. Status Solidi A (Germany) **185**, 2, pg: 309, 2001
- [KLE] Klein B., FEM-Grundlagen und Anwendungen, Vieweg, 1990
- [KOE] Koehnner W., Solid-State Laser Engineering, Springer 1996
- [KOH] Kohlrausch F.: Praktische Physik 2, 24. Auflage, Teubner-Verlag, 1996
- [KOT] D. E. Kotecki et al. IBM J. Res. Develop. **43**, 3, 1999
- [KSZ] Szot K, Breuer U., Berichte des FZ Jülich,ZCH, JÜI-3821,ISSN 0944-2952, 2000
- [LAM] www.lambda.com
- [LAN] Landolt und Börnstein, Teilband a: Oxide (16), III. Springer-Verlag, 1981
- [LAW] Lawes R.A., IEE Colloquium on 'Microengineering - the Future!', Digest No.1993/182, pg: 7/1, 1993
- [LIE] Liedtke R., Grossmann M., Waser R., Appl.Phys.Lett., **77**, 2045, 2000
- [LID] Liedtke R., Hoffmann S., Waser R., J.Am.Ceram.Soc., **83**, 2, pg: 436, 2000
- [LIT] Li T., Hsu S.T., J. Phys. IV, Proc. (France), **11**, 3, pg: Pr3, 2001
- [LUM] www.lumera-laser.com
- [LYM] Lyman C. E., Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis and analytical electron microscopy XI, New York (Plenum), 1990
- [MAN] Mantese J. V. und A.B. Calatan, A. M. Mance, A. H. Hamdi, A.L. Micheli, Appl. Phys. Lett. **53**, 14, 1988
- [MET] Metev M.S., Veiko V.P., Laser-Assisted Microtechnology, Springer, 1998
- [MEZ] Mezin A. et.al., Thin solid films, **172**, pg:197, 1989
- [MIY] Miyamoto I., Sugioka K., Sigmon T.W., Symp. on Laser Precision Microfabrication, Proc. of SPIE, **4088**, Japan 2000
- [MOD] Modest, M.F., Mallison T.M., Transactions of the ASME, Journal of Heat Transfer, **123**, 1, pg:197, 2001
- [MOU] Moulder F., Stickle F., Handbook of XPS, ed. by Jill Chastain, Perkin Elmer Corp., USA, 1992
- [OB1] Falter S., Baldus O., Poprawe R., Waser R., Conference on lasers and electrooptics (CLEO-Europe), Nizza , 2000
- [OB2] Baldus O., Hoffmann S., Waser R., Proc. Electroceramics VI – ISAF XI – ECAPD IV Conf., Montreux, 1998
- [OB3] Baldus O., Waser R., Kreutz E.W., Integrated Ferroelectrics, **30**, pg:129, 2000
- [OB4] Pirch N., Baldus O., Kreutz E.W., Modelling and Simulation of Microsystems, Puerto Rico 4.2002, www.cr.org/MSM2002/program
- [OCC] Occiello E.,Garbassi F., J.Mat. Science **24**, pg: 569, 1989
- [ODD] Oddy A.S., Lindgren L.E. Mechanical Modeling and residual stresses, ed.Karlsson L., ASM International, Ohio, 1997
- [OFF] Offner A.,New concepts in projektion mask aligners, Optical engineering **14**, pg:130, 1975
- [OKI] Okimoto Y., Katsufuji T., Phys. Rev. B, **55**, 7, pg: 4206, 1997
- [OKU] Okuyama M., MHS'98. Proceedings of the 1998 International Symposium on Micromechatronics and Human Science, pg: 29, IEEE, 0 7803 5130 4, 1998
- [OTA] Otani S., Kimura M., Sasaki N., Appl. Phys. Lett. **63**, 14, 1993
- [PAK] Parkus H., Thermoelasticity, Springer-Wien, 1976
- [PAR] Park, H.K.; Grigoropoulos, C.P.; Leung, W.P.; Tam, A.C. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A, **17**, pg: 631, 1994
- [PHY] Physikalische Blätter, **53**, Dez. 1997
- [PAR] Park M.S.,Computer and Structures, **54**, 4, pg: 731, 1995
- [PIG] Pignard S., H. Vincent, J. P. Sénateur, K. Fröhlich, and J. Šouc, Appl. Phys. Lett., **73**, 7, pg. 999, 1998
- [PIR] Pirch N., Weidenhof V., Wuttig M., J.Appl.Phys. **88**, 2, pg:657, 2000
- [PLK] Palik E.D., Handbook of optical constants of solids, Academic Press, 1998
- [POA] Poate J.M., Mayer W.J., Laser annealing of semiconductors, Academic Press, 1982
- [POL] www.polytec.com
- [POP] Poprawe R., Lasertechnik, RWTH-Aachen, Lehrstuhl für Lasertechnik, 1999

- [PRA] Prat C., Stehle M., Zahorski D., Excimer-Laser Development for FPD Applications, SID 99 Digest, ISSN0099-0966X/99/3001-0298
- [RET] Rethfeld B.C., Mikroskopische Prozesse bei der Ww von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich, Dissertation TU Braunschweig, 1999
- [RUB] Rubahn H.G., Laser Applications in Surface Science, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
- [SAA] Saad Y., Schultz M.H., SIAM J. Sci. Stat. Comput., **7**, 3, 1986
- [SAE] Saenger K.L., Process. Adv. Mater. (UK), **3**, 1, pg:1, 1993
- [SCH] Schwarz H.R., Methode der finiten Elemente, B.G. Teubner, Stuttgart, 1983
- [SEI] Seifert A., Lange F., Speck J.S., J. Mat. Res., **10**, 3, pg:680, 1995
- [SEO] Seol K.S., Hiramatsu H. Choi H.I., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **541**, 1999
- [SIG] Siegmann A.E., Lasers, University Science Books, 1986.
- [SIN] Singh R., Cumar G.G., Taylor K.C., Proceedings of the Third International Symposium on Very Large Scale Integration Science and Technology. VLSI Science and Technology, pg: 349, 1985
- [SMI] Smith W.J., Modern optical engineering, McGraw Hill NY, 1990
- [SOL] Solis, J, Afonso, C.N, J. Appl. Phys., **72**, 6, pg: 2125, 1992
- [SON] Lu, Y.F., Song, W.D., Hong, M.H., Ren, Z., Zheng, Y.W. Proceedings of the SPIE, **4088**, pg.371, 2000
- [SPI] SPIE, Optical Society of America, **1**, Handbook of Optics, ed. Blass M.
- [SRI] Srivastava A., Craciun V., Singh K., Appl.Phys. Let., **75**, 19, pg: 3002, 1999
- [STA] Stauter, C., Fontaine, J., Engel, Th., Biernaux, A. Conference Title: Proceedings of Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition (ISBN 0 7923 3901 0), pg: 881, 1996
- [STR] Strukov B.A., Lemanov V.V., Fizika Tverdogo Tela, **42**, 10, 2000
- [SUH] Hoffmann-Eifert S., R. Waser Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **474**, 1997
- [SUS] Hoffmann-Eifert S., Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 9, Nr. 288, 1998
- [SZO] Szot K., Hoffmann S., Waser R., Integrated Ferroelectrics, **33**, pg: 303, 2001
- [SZT] Szot K., Speier W., Appl. Phys. A, **64**, pg:55, 1997
- [SWA] Swapan K. Bhattacharya, Rao R. Tummala, J. Mat. Sci.: Materials in Electronics **11**, pg. 253, 2000
- [TAG] Taga M., Miyake H., Kobayashi T., Jpn. J. Appl. Phys., **33**, pg:1534, 1994
- [TOM] Tomita H., Niomiya Y., Ito A. Obara M., LEOS '95. IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1995 Annual Meeting. Conference Proceedings (Cat. No.95CH35739) **1**, pg: 304, 1995
- [TOS] Toshio Tanimoto, Kiyoshi Okazaki, Jpn.J.Appl.Phys., **32**, pg: 4233, 1993
- [TOU] Touloukian Y.S., Purdue University (Lafayette, Ind.) Thermophysical Properties Research Center (Lafayette, Ind.), New-York, NY : IFI/Plenum , 1973
- [UHA] U. Hasenkox, R. Waser J. Sol-Gel Science a. Techn. **12**, pg: 67, 1998
- [UHL] Uhlmann D.R., Dawley J.T., J. Sol-Gel Sci. Technol., **19**, 1-3, pg:53, 2000
- [VED] Vedavarz A., Mitra K, Kumar S., J. Appl. Phys. **76**, 9, pg:5014, 1994
- [WAG] Wagner W., Wärmeübertragung, Vogel-Verlag, 1981
- [WEH] Wehner M., Werkstoffbearbeitung mit Excimerlaser Strahlung, ISBN: 3860730029, 1992
- [WEI] Weixiao Zhang, Jpn. J. Appl. Phys. 1, Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. (Japan), **35**, 9B, pg: 5084, 1996
- [WEL] Welford W.T., Aberrations of the symmetrical optical system, Academic Press NY, 1974
- [WIN] Winston R., Welford W.T., High collection nonimaging optics, Academic Press NY, 1984
- [WHI] White W.B., Dachille F., Roy R., J.Am.Ceram.Soc. **44**, pg:170, 1961
- [WHT] White, C. W. und P. S. Peercy: Laser and Elektron Beam Processing of Materials, New York, 1980
- [WOL] Wolfe E., The infrared Handbook, Environmental Research Institute of Michigan, 1985
- [WOO] Wooten F., Optical Properties of solids, Academic Press Inc NY, 1972
- [YAR] Yariv A., Quantum Electronics, John Wiley and sons, 1967
- [ZHA] Zhang Z., Zhu J., Liu J., Wang Y., Kang L., Thin solid films, **375**, pg:172, 2000
- [ZHG] Zhang Y.J., Kogelschatz U., Emig G., Appl.Surf. Sci. **69**, pg:299, 1993
- [ZHU] Lu X. M. und J. S. Zhu, X. F. Huang, C. Y. Lin, Y. N. Wang, Appl. Phys. Lett. **65**, 16, 1994

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrum Jülich. Für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Waser für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Festkörperforschung durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. M. Wuttig danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Meinen Kollegen Herrn Dr. W. Krasser, Herrn Dr. K. Szot, Frau Dr. S. Hoffmann-Eifert und Herrn Dr. N. Pirch vom Fraunhofer-Institut für Lasertechnik danke ich für die gute Unterstützung, die ständige Hilfsbereitschaft und die vielen fruchtbaren Diskussionen. Dem Lehrstuhl für Lasertechnik in Aachen danke ich für die Bereitstellung der Excimer-Lasersysteme.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung und Zuspruch während der gesamten Zeit dieser Arbeit.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4047
März 2003
ISSN 0944-2952