

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
21. September 2017 (21.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/157362 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G01N 27/22 (2006.01) H01L 21/66 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2017/000040

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Februar 2017 (17.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 003 108.5 15. März 2016 (15.03.2016) DE

(71) Anmelder: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH
GMBH [DE/DE]; 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder: WÖRDENWEBER, Roger; Austraße 49,
52382 Niederzier (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

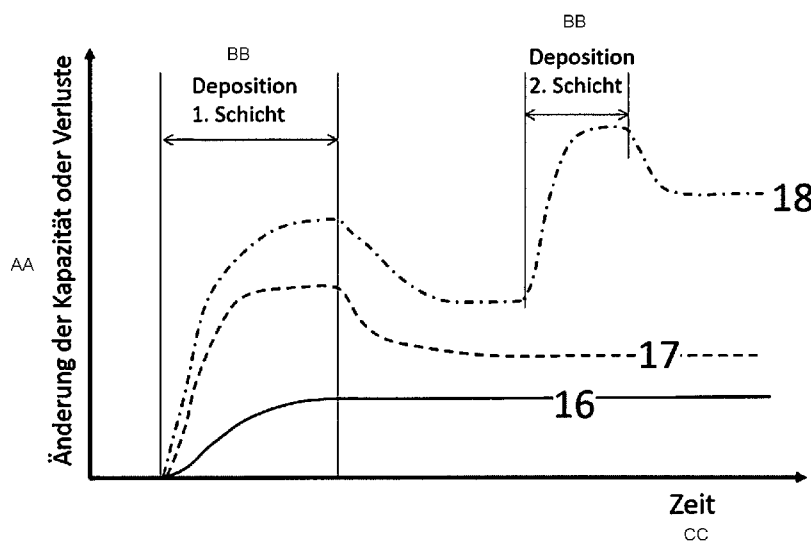
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR THE IN SITU CHARACTERIZATION OF A LAYER THAT IS TO BE DEPOSITED ON A
SUBSTRATE, AND SENSOR ARRANGEMENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR IN-SITU CHARAKTERISIERUNG EINER AUF EINEM SUBSTRAT
ABZUSCHIEDENDEN SCHICHT UND SENSORANORDNUNG



Figur 3

AA Change in capacitance or losses
BB Deposition
Layer
CC Time

(57) Abstract: The invention relates to a method for the in situ characterization of a layer that is to be deposited on a substrate, wherein: the layer (3) is deposited between two electrodes (2) of a capacitive sensor on a substrate (1) and at least one electronic property of the deposited layer is determined by the capacitive sensor during the growth of the layer on the substrate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht, wobei: die Schicht (3) zwischen zwei Elektroden (2) eines kapazitiven Sensors auf einem Substrat (1) abgeschieden wird und mindestens eine elektronische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht während des Wachstums der Schicht auf dem Substrat durch den kapazitiven Sensor bestimmt wird.

WO 2017/157362 A1

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht und Sensoranordnung.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht und eine Sensoranordnung hierzu.

5 Stand der Technik

Organische Schichten spielen eine Schlüsselrolle in der Beschichtungstechnik für Anwendungen im Bereich der Oberflächenmodifikation bis hin zur komplexen organischen Elektronik. Beispiele für elektronische Bauelemente reichen von existierenden organischen LEDs (OLED) und unterschiedlichsten Sensoren bis hin zu organischer Photovoltaik. Bei der Oberflächenmodifikation und -vergütung sind z. B. umweltverträgliche funktionelle Oberflächenbeschichtung bis hin zu biokompatiblen Beschichtungen zu nennen.

Organische Schichten können mit unterschiedlichen Verfahren aufgebracht werden. Die einfachsten Verfahren sind die mechanischen Verfahren, z. B. das sogenannte „Spin coating“. Bei diesen Verfahren werden relativ dicke und auch ungeordnete Schichten auf das Substrat aufgebracht.

Für viele Anwendungen ist es allerdings wichtig, dünne und oft auch geordnete organische Schichten auf dem Substrat zu erzeugen. Als Beispiel seien hier die sogenannten Self-Assembling Monolayers (SAM) genannt, also selbstorganisierte molekulare Monolagen. Diese extrem dünnen Monolagen mit einer typischen Dicke im nm- und sub-nm-Bereich, werden üblicherweise durch einen Strom von Molekülen 3, der über ein Verdampfungsverfahren mittels Gastransport (11, 12) über das Trägermaterial (19) geleitet wird, auf dem Träger abgeschieden.

Der Stand der Technik hierzu ist in der Figur 1 gezeigt. Dabei bezeichnet das Bezugszeichen 19 das Substrat, die Bezugszeichen 3, 4 und 5 verschiedene, abzu-

scheidende Moleküle und die Bezugszeichen 11, 12 den Zuführenden und Abführenden Gasstrom in und aus der Abscheidekammer 10.

Üblicherweise werden die aus diesen Abscheidungsprozessen resultierenden Schichten nach der Abscheidung, also ex-situ, charakterisiert. Hierbei können die Schichteigenschaften, wie z. B. die Dicke oder die Morphologie der Schicht unter anderem mittels optischer Verfahren, wie z. B. der Ellipsometrie oder der TIRF oder mechanischer Verfahren wie z. B. Atomkraftmikroskopie bestimmt werden. Regelmäßig werden dabei die erwünschten Eigenschaften, insbesondere elektronische oder optische Eigenschaften der Schicht bestimmt, und daraus dann abgeleitet, ob die resultierende Schicht den Anforderungen genügt oder nicht.

Kompliziertere Rastertunnelmikroskopische Messungen können in den Fällen von leitfähigen Molekülschichten auch einen lokalen Aufschluss auf die Schichteigenschaften liefern. In den meisten Fällen sind diese Verfahren jedoch recht kompliziert und aufwendig, so dass sie oft nur an einzelnen Proben durchgeführt werden können.

Nachteilig ist es mit den Verfahren gemäß Stand der Technik nicht möglich eine in-situ Charakterisierung der Schicht während des Aufwuchses auf dem Substrat vorzunehmen. Dadurch ist eine Kontrolle des Abscheideprozesses nicht möglich.

Als ein in-situ Verfahren bietet sich lediglich die klassische Quarzkristall-Mikrowaage (englisch Quartz Crystal Microbalance, QCM) an. Dies sind Mikrowagen, deren Sensorik auf einem Schwingquarz basiert. Die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes ist abhängig von der Masse des auf der Oberfläche adsorbierten Materials (Günter Sauerbrey, 1959. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. Zeitschrift für Physik 155, 206-222.)

Die Quarzkristall-Mikrowaage kann als Sensor (9) in der Nähe des Trägers (19) im Rezipienten (10) angeordnet sein und somit bei einer Deposition die Masse des deponierten Materials in-situ wiedergeben. Nachteile des Verfahrens, das insbesondere bei der Abscheidung von anorganischen dickeren Schichten zur Anwendung kommt, sind:

- (i) die zu geringe Auflösung, da die Masse einer molekularen Lage meist zu gering ist, um von der Quarzkristall-Mikrowaage erfasst werden zu können,
- (ii) die molekularen Schichten wachsen meist anders auf dem Schwingquarz, als auf dem Träger, da in der Regel unterschiedliche Materialien vorliegen,
- 5 (iii) oft ist auch die Wachstumsmode, und damit die Art und Weise, wie die Schicht wächst, z. B. geordnet oder ungeordnet, entscheidend für die Schichtqualität,
- (iv) schließlich lassen sich anschließende Änderungen, komplexere Schichten, z. B. gemischte molekulare Schichten oder die Abscheidung weiterer Schichten, gegebenenfalls mit anderen Molekülen, nicht unterscheiden, da die Quarzkristall-
- 10 Mikrowaage lediglich die Masse der Moleküle erfasst.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es eine Sensoranordnung bereit zu stellen, die die Nachteile aus dem Stand der Technik nicht aufweist. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur in-situ Charakterisierung abgeschiedener Schichten mit einer
15 derartigen Sensoranordnung bereit zu stellen.

Lösung der Aufgabe

Die Aufgabe wird gelöst gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 und der Sensoranordnung gemäß dem Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausgestaltungen hierzu ergeben sich jeweils aus den hierauf rückbezogenen Patentansprüchen.

Beschreibung der Erfindung

Das Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zwischen zwei Elektroden auf einem Substrat einer kapazitiven Struktur abgeschieden und mindestens eine elektronische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht während des Wachstums der
25 Schicht auf dem Substrat bestimmt wird.

Die beiden Elektroden sind derartig auf dem Substrat zueinander angeordnet, dass sie einen kapazitiven Spalt ausbilden. Dann kann das Material der abzuscheidenden Schicht z. B. während einer Gasphasendeposition in die Abscheidekammer geleitet

werden und die elektrischen Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht in-situ, das heißt während des Wachstums bestimmt werden.

Mit anderen Worten wird das Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht, wie folgt gekennzeichnet durch die Schritte:

- 5 - Es wird eine kapazitive Struktur bzw. eine Sensoranordnung, mit zwei planar zueinander auf einem Substrat angeordneten Elektroden und einem kapazitiven Spalt zwischen den Elektroden auf einem Substrat in einer Abscheidungskammer angeordnet,
- 10 - Es wird in die Abscheidungskammer ein abzuscheidendes Material im Gasstrom eingeleitet,
- Das abzuscheidende Material bildet eine Schicht zwischen den Elektroden im kapazitiven Spalt auf dem Substrat,
- Eine elektrische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht wird während des Wachstums, das heißt in-situ bestimmt.
- 15 Dadurch wird vorteilhaft bewirkt, dass eine direkte Kontrolle des Abscheideprozesses in-situ, das heißt noch während des Wachstums der Schicht ermöglicht wird.

Es handelt sich erfindungsgemäß somit um ein in-situ kontrolliertes Abscheidungsverfahren einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht.

- 20 Hierzu liefert die Erfindung die Möglichkeit, über eine kapazitive Messung die Schichtabscheidung und das Schichtwachstum direkt während der Abscheidung in-situ zu charakterisieren und somit zu kontrollieren.

Hierzu kann besonders vorteilhaft neben dem Substrat mit der Sensoranordnung auch die Probe ohne Sensoranordnung mit identischem oder zumindest ähnlichem Substrat in der Abscheidungskammer angeordnet werden.

- 25 Als Material für das Substrat bzw. die Probe ist z. B. aber nicht ausschließlich verwendbar:

Si, Si-Oxyd, Glass, Borsilikat, unterschiedliche Oxyde wie z. B. Al_2O_3 und nichtleitende Träger mit einer Oberfläche aus ersteren Materialien. Vorteilhaft ist die Wahl einer kapazitiven Struktur mit Elektroden auf einem nicht leitenden oder schwer leitenden Substrat.

5 Als Material für die Elektroden ist z. B. aber nicht ausschließlich verwendbar:

metallische Schichten, z. B. aus Au, Pt, Al, Cu. Diese Schichten sollten ca. 5nm bis 50nm dick sein, vorzugsweise 10-15nm.

Der Abstand s der Elektroden sollte im Bereich von 100nm bis $5\mu\text{m}$ liegen, vorzugsweise etwa bei $1\mu\text{m}$. Bei dem vorgestellten Bauteil handelt es sich entsprechend
10 seiner Ausführung um eine Kondensatoranordnung bzw. kapazitiven Sensor.

Zur Erhöhung der Sensitivität sollte der Spalt zwischen den Elektroden möglichst lang sein. Hierbei ist es sinnvoll von einer einfachen kapazitiven Struktur mit planar zueinander angeordneten Elektroden auf eine interdigitale Struktur auszuweichen. Die Spaltlängen hängen von der gewählten Form und der Größe des Trägers ab. Sie
15 können vorzugsweise im Bereich von 1mm bis 100mm gewählt werden, vorzugsweise etwa 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 mm.

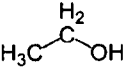
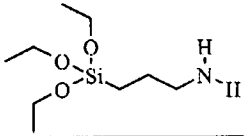
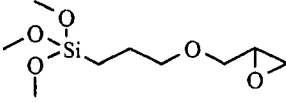
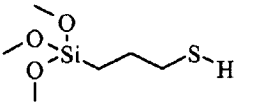
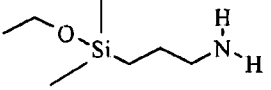
Es versteht sich, dass die verwendete Sensoranordnung Mittel zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaft aufweisen muss. Als Mittel bzw. Messgerät zur Messung der Kapazität bzw. des Verlusts als eine beispielhafte elektrische Eigenschaft der
20 abgeschiedenen Schicht kann z. B. ein einfaches LCR-Meter genutzt werden. Dies wird über elektrische Leitungen mit den beiden Elektroden verbunden. Es versteht sich somit, dass die erfindungsgemäße Abscheidungskammer eine Zuleitung zur Auslese an das Mittel aufweisen kann.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Abscheidung und Bestimmung der elektronischen Eigenschaften einer abgeschiedenen organischen Schicht und zwar insbesondere eines Organosilans. Diese haben in der Vergangenheit besondere Attraktion durch Funktionalisierung auf SiO-Substrate oder andere oxidische Substrate
25 erlangt.

Alternativ können allerdings auch Träger (SiO-Substrate oder andere oxidische Substrate) mittels molekularen Lagen (vorzugsweise SAM, z. B. Silane) funktionalisiert werden, um auf diesen funktionalen molekularen Lagen dann seinerseits wiederum molekulare Schichten abzuscheiden und deren elektronische Eigenschaften in-situ zu bestimmen.

Insbesondere aber nicht ausschließlich können die in der Tabelle angezeigten Moleküle verwendet werden.

Tabelle 1: Beispielhaft abgeschiedene Moleküle, Flüssigkeiten und Organosilane.

Moleküle / Flüssigkeit	Struktur	ϵ_{liquid} (T=300 K, 1 kHz)	h_{mol} [nm]	l_{mol} [nm]
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		24.3	---	---
(3-Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$		6	0.75 ± 0.05	0.8 ± 0.1
(3-Glycidyloxypropyl)-trimethoxysilan (GLYMO) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$		8.8	0.2 ± 0.05	---
(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPTES) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$		5.5	0.55 ± 0.05	0.5 ± 0.1
3-(Ethoxydimethylsilyl)-propylamin (APDMES) $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{NOSi}$		6	0.45 ± 0.05	0.65 ± 0.01 0.36 ± 0.01

Die Abscheidung und Bestimmung der elektrischen Eigenschaft einer Monolage während des Wachstums als abgeschiedener Schicht ist besonders vorteilhaft mit dem Verfahren möglich. Das Verfahren eignet sich somit insbesondere dazu eine Monolage auf einem Proben-Substrat abzuscheiden.

Diese Schichten fallen unter die sogenannten SAM-Schichten (engl. self-assembled monolayers). Es ist entsprechend möglich, das Verfahren zu nutzen, um gezielt eine

Abscheidung einer Monolage vorzunehmen. Das Verfahren kann beispielweise gestoppt werden, sobald die Monolage gebildet ist, erkennbar am in-situ gemessenen C_{mol} als elektrischer Eigenschaft.

5 Das Verfahren wird insbesondere genutzt um die Standard Gasphasendeposition von abzuscheidenden Schichten zu kontrollieren und deren Wachstum auf dem Substrat zu optimieren.

Als elektrische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht kann insbesondere der Verlustwinkel $\tan\delta_{\text{Molekül}}$, der Widerstand, die Kapazität C_{mol} und/oder die Permittivität ϵ_{mol} während des Wachstums der abgeschiedenen Schicht bestimmt werden.

10 Der kapazitive Sensor besteht hierzu aus dem Träger-Substrat, das nicht- oder schlechtleitend sein sollte. Des Weiteren ist es vorteilhaft, wenn das Wachstum der Moleküle auf dem Sensor gleich oder ähnlich verläuft, wie auf der eigentlichen Probe. Daher sollte auf ein ähnliches Material für das Substrat des Sensors zurückgegriffen werden, so wie es für das eigentliche Experiment vorgesehen ist. Soll das Wachstum
15 beispielweise auf einem Silizium-Substrat mit dem erfindungsgemäßen Verfahren optimiert und kontrolliert werden, so sollte eine erfindungsgemäße Sensoranordnung mit einem Silizium- oder Glas-Substrat genutzt werden.

Auf dem Sensor-Substrat bilden die beiden Elektroden einen kapazitiven Spalt aus. Bei der Abscheidung lagern sich gleichzeitig in ähnlicher Anordnung und ähnlich
20 dicht die abzuscheidenden Moleküle auf dem Träger im Spalt zwischen den Elektroden bzw. auf dem Sensor an, wie auf der Probe, auf dem die Abscheidung erfolgen soll. Hierzu kann vorteilhaft ein identisches oder ähnliches Substrat für die Sensoranordnung und für die Probe gewählt werden.

25 Vor der Abscheidung kann die Oberfläche der Substrate gereinigt und/oder funktionalisiert werden.

Das kapazitive Signal der Sensoranordnung setzt sich aus den drei Beiträgen des elektrischen Felds oberhalb des Sensors, im Träger selbst und in der molekularen abgeschiedenen Schicht in Form von parallelen Kapazitäten zusammen:

$$C_{\text{total}} = C_{\text{Luft}} + C_{\text{Träger}} + C_{\text{Molekül}} \quad (\text{Formel 1})$$

Es ist möglich, die Bestimmung der Kapazität C_{mol} der abgeschiedenen Schicht gemäß der Formel 1 mit $C_{\text{total}} = C_{\text{Luft}} + C_{\text{Träger}} + C_{\text{Molekül}}$ vorzunehmen.

In etwas komplizierterer Art und Weise lassen sich auch die kapazitiven Verluste $\tan\delta$ beschreiben:

$$\tan\delta_{\text{total}} = \tan\delta_{\text{Luft}} [C_{\text{Luft}}/C_{\text{total}}] + \tan\delta_{\text{Träger}} [C_{\text{Träger}}/C_{\text{total}}] + \tan\delta_{\text{Molekül}} [C_{\text{Molekül}}/C_{\text{total}}] \quad (\text{Formel 2})$$

Da bei der Beschichtung die kapazitiven Beiträge vom Träger und von der Luft unverändert bleiben, lässt sich aus der Änderung der Kapazität bzw. der kapazitiven Verluste direkt auf die Änderung der molekularen Schicht schließen. Im Falle der Kapazität ist dies einfach:

$$\Delta C_{\text{total}} = C_{\text{Molekül}} \quad (\text{Formel 3})$$

Eine entsprechende Gleichung lässt sich für die Verluste aufstellen.

Vor der Deposition ergibt sich ein Verlust $\tan\delta_{\text{ref}}$ und eine Kapazität C_{ref} . Somit ergibt sich:

$$\tan\delta_{\text{Molekül}} = (\tan\delta_{\text{total}} C_{\text{total}} - \tan\delta_{\text{ref}} C_{\text{ref}}) / \Delta C \quad (\text{Formel 4}).$$

Es ist möglich, die Bestimmung der Kapazität C_{mol} ($=\Delta C$) und/oder des Verlustfaktor der abgeschiedenen Schicht gemäß der Formel 4 vorzunehmen.

Es wurde erkannt, dass die Kapazität $C_{\text{Molekül}}$ (bzw. C_{mol}) direkt abhängig ist von der Dicke der molekularen Schicht d_{mol} und der Permittivität ϵ_{mol} . Bei entsprechender Wahl des Spaltabstandes s zwischen den beiden Elektroden ist der Zusammenhang gegeben durch:

$$C_{\text{Molekül}} = \epsilon_{\text{mol}} \epsilon_0 d_{\text{mol}} / s \quad (\text{Formel 5})$$

Wobei ϵ_0 die Vakkumpermittivität und l die Länge des Spaltes (in Figur 2 in die Bildebene) darstellt.

ϵ_{mol} wird gemäß der Formel 5 beispielweise durch eine ex-situ Kalibration mit ellipsometrischer Bestimmung von d_{mol} ermittelt oder aber kann aus der Literatur entnommen werden, sofern dieser Wert bekannt ist.

Da die Elektrodenabmessungen bekannt sind, kann bei Kenntnis der Permittivität der Moleküle ϵ_{mol} aus den kapazitiven Messungen direkt die Dicke der molekularen Schicht abgelesen werden.

Alternativ kann bei Abscheidung einer Lage (z. B. SAM) bei Kenntnis der Moleküllänge und damit der Schichtdicke die Permittivität in der vorgegebenen Konfiguration der Moleküle abgeleitet werden.

Die Messung der kapazitiven Änderung oder alternativ hierzu die Änderung und Bestimmung der Verluste führt also zu einer direkten Messung der Schichtdicke, bei der die Konfiguration der Moleküle und der Art der Moleküle z. B. bei Abscheidung unterschiedlicher Moleküle eine Rolle spielt.

Die Empfindlichkeit der in-situ Messung kann durch entsprechende Auslegung der Elektroden derart erhöht werden, dass sie mit gängigen Messgeräten z. B. einem Standard LCR-Meter einzelne molekulare Schichten detektiert werden können.

Besonders vorteilhaft kann die kapazitive Struktur, bzw. die Sensoranordnung nach der Abscheidung der Schicht rekonditioniert werden. Sie hat dazu gedient, das Wachstum unter realistischen Bedingungen auf der Probe zu kontrollieren und kann ohne weiteres durch ein Sauerstoffplasma wieder in den ursprünglichen Zustand, das heißt ohne die abgeschiedene Schicht überführt werden. Sie steht dann vorteilhaft für weitere Abscheidungen zur Verfügung.

Die Dicke der abgeschiedenen Schicht kann vorteilhaft auch ex-situ, z. B. ellipsometrisch und/oder durch die AFM (engl. Atomic Force Microscopy) bestimmt werden. Das Verfahren ist somit auch vorteilhaft ausführbar mit einer zusätzlich durchgeführten Kalibration. Hierzu kann die in-situ bestimmte elektronische Eigenschaft mit einer

ex-situ bestimmten Dicke der abgeschiedenen Schicht kalibriert werden. Dadurch wird vorteilhaft bewirkt, dass die abgeschiedene Schicht im Wachstum noch besser charakterisiert und optimiert werden kann.

5 Die erfindungsgemäße Sensoranordnung, ist gekennzeichnet durch zwei planar zueinander angeordnete Elektroden auf einem Substrat. Die Elektroden bilden einen kapazitiven Spalt zwischen den Elektroden aus. Die Sensoranordnung weist Mittel zur Auslese einer elektrischen Eigenschaft einer im Spalt abgeschiedenen Schicht während des Wachstums der abgeschiedenen Schicht, in-situ, auf.

10 Die Sensoranordnung kann vorteilhaft ein rekonditionierbarer Bestandteil einer Abscheidekammer sein. Die Anordnung ist somit als wiederverwertbarer Bestandteil einer Abscheidekammer insbesondere geeignet zur wiederholten in-situ Charakterisierung einer auf dem Substrat abgeschiedenen Schicht. Die Sensoranordnung kann hierzu ein LCR-Meter als Mittel aufweisen.

Die Eigenschaften des in-situ Sensors sind:

- 15 1. Wiederverwendbar bei organischen Schichten, da organisches Material durch ein einfaches Sauerstoffplasma entfernt werden kann.
2. Relative Messungen immer möglich, da $C_{mol} \propto \epsilon_{mol} d$
3. Absolute Messungen möglich wenn:
- a. Dicke bekannt ist:
- 20 i. im Falles von SAMs (self-assembled monolayers) bilden sich Monolagen, deren Dicke oft bekannt ist, $d = d_{mol}$, z. B. auch aus der Literatur oder gemessen.
- ii. Messung der Dicke ex-situ, z. B. mittels AFM oder Ellipsometrie
- b. Kalibrierungsmessungen zur Bestimmung von ϵ_{mol} durchgeführt wurden.
- 25 4. Die Abscheidung weiterer Schichten kann gemessen werden (ΔC ist dann das neue C_{mol}). Dies ist grundsätzlich unbegrenzt (2., 3., 4. ... Lage).

Die Erfindung schafft darüber hinaus bei bisher nicht gelösten Problemen bei Abscheidungsverfahren Abhilfe, da

- (i) in-situ gemessen wird,
- (ii) die Abscheidung bei vergleichbaren Substraten für die Sensoranordnung und für die Probe von der elektrischen Eigenschaft des kapazitiven Sensors auf das Wachstum der abgeschiedenen Schicht der Probe geschlossen werden kann,
- (iii) durch die Bestimmung einer physikalischen Größe insbesondere der Kapazitäts- oder Verluständerung die aufwachsenden Moleküle eigenschaftsselektiv vermessen werden können.

Die erfindungsgemäße Abscheidekammer kann vorteilhaft zwei Halterungen aufweisen. Ein erster Substrathalter hält das Substrat der Probe, auf der die Schicht abgeschieden werden soll. Ein zweiter Substrathalter hält das Substrat, auf dem die Sensoranordnung, also der kapazitive Sensor angeordnet ist.

Das Verfahren wird gestartet, wobei von der in-situ gemessenen elektrischen Eigenschaft der Sensoranordnung unmittelbar auf das Wachstum der abgeschiedenen Schicht auf der Probe geschlossen werden kann und dieses optimiert wird, z. B. Beendigung sobald die SAM ausgebildet ist oder Abfuhr zusätzlicher deponierter Moleküle durch Variation des Prozessdrucks.

So ist es möglich, das Abscheidungsverfahren bei hohem Druck zu starten, indem das Ventil geöffnet wird. Nachdem eine Zunahme von C_{mol} gemessen wird, wird der Druck reduziert und das Verfahren durch Schließen des Ventils gestoppt sobald C_{mol} in die Sättigung fällt. Die Sättigung von C_{mol} ist der Indikator für die Ausbildung der Monolage. Diese ist erkennbar daran, dass C_{mol} nicht weiter abfällt, siehe unten Figur 7.

Der Prozessdruck während des Abscheidungsverfahrens kann erfindungsgemäß wie folgt eingestellt werden:

- Start mit einem Basisdruck und Beginn der Abscheidung der Moleküle auf dem Substrat, nachweisbar durch Zunahme von gemessenem C_{mol} ,

- Reduzierung des Drucks, bis C_{mol} in die Sättigung abfällt, nachweisbar, dass der Wert für C_{mol} , nicht weiter abfällt. Ungeordnet abgeschiedene Moleküle auf der Monolage werden dadurch wieder entfernt (Desorption).

Die Sättigung von C_{mol} zeigt die Ausbildung der Monolage an.

- 5 Das Verfahren zur Abscheidung von Monolagen kann dann beendet werden, beispielsweise indem das Ventil geschlossen wird.

Ausführungsbeispiele

10 Im Weiteren werden die Erfindungen an Hand von Ausführungsbeispielen und den beigefügten Figuren näher erläutert, ohne dass es hierdurch zu einer Beschränkung der Erfindungen kommen soll.

Es zeigen:

Figur 1: Stand der Technik, Gegenüberstellung des Substrats 19 mit einer QMC 9. Die Modifikation zu einer Abscheidekammer 10 im Sinne der Erfindung erfolgt, indem an Stelle der QMC 9 eine erfindungsgemäße Sensoranordnung aus Substrat und kapazitiver Struktur angeordnet wird. 19 ist in diesem Fall entsprechend die Probe, auf der die Schicht deponiert werden soll und 9 die Sensoranordnung wie auch in der Figur 2 und in der Figur 4 dargestellt. Durch in-situ Messen einer elektronischen Eigenschaft, z. B. C_{mol} , der abgeschiedenen Schicht auf der Sensoranordnung kann der Wachstumsprozess auf der Probe optimiert werden, wie weiter unten gezeigt wird.

15

20

Figur 2: Prinzip unterschiedlicher Abscheidungsprozesse von (a) ungeordneter Abscheidung, (b) geordnete Abscheidung einer Lage (z.B. SAM), (c) gleichzeitige geordnete Abscheidung unterschiedlicher Moleküle (hier kann durch die Messung das Dichteverhältnis der beiden Moleküle mitbestimmt werden) und (d) Abscheidung von mehreren geordneter Lagen gleicher oder unterschiedlicher Moleküle.

25

Das elektronische Äquivalent ist in 15 in Figur 2e) gezeigt.

Figur 3: Schematische Darstellung von drei unterschiedlichen Messkurven. Es kann entweder die Änderung der Kapazität oder der Verluste aufgetragen sein. Bezugszeichen 16 zeigt eine Abscheidung einer molekularen Schicht. Im Gegensatz zu

Bezugszeichen 16 wird bei der Messung, gekennzeichnet durch Bezugszeichen 17, mit einer hohen Abscheiderate gearbeitet, so dass zusätzliche Moleküle adsorbiert werden, die nicht gebunden sind und sich nach der Deposition, üblicherweise noch bei niedrigen Druck, das heißt vor Entnahme der Probe aus dem Rezipienten von der Schicht wieder lösen, siehe die Moleküle 4, bzw. Desorption 5 gemäß der Figur 2). Mit Bezugszeichen 18 ist der Verlauf einer Messung für einen Zweilager für den Fall hoher Abscheideraten skizziert. Es wird deutlich, dass der Abscheideprozess sehr stark von den gewählten Prozessparametern, insbesondere der Abscheiderate, abhängt. Die stabile Schicht stellt sich dann meist mit einiger Verzögerung nach der Abscheidung ein. Die Erfindung ermöglicht ein in-situ Monitoring und eine Optimierung dieses gesamten Abscheidevorgangs.

Figur 4: Schematische Darstellung von zwei möglichen Ausführungsbeispielen zur Sensoranordnung. Diese werden in einer erfindungsgemäßen Abscheidekammer 1 angeordnet. Nicht dargestellt ist zu diesem Zweck die Probe in der Abscheidekammer 1.

Verwendet werden können für das Substrat 1 grundsätzlich z. B.: Si, Si-Oxyd, Glass, Borsilikat, unterschiedliche Oxyde (z.B. Al_2O_3) und nichtleitende Träger mit einer Oberfläche aus ersteren Materialien.

Verwendet werden können für die Elektroden 2 grundsätzlich z. B.: Mögliches Elektrodenmaterial sind metallische Schichten z. B. Au, Pt, Al, Cu. Die Schichten sollten ca. 5nm bis 50nm dick sein (z. B. 10-15nm), der Abstand s der Elektroden sollte im Bereich 100nm bis 5µm liegen (z. B. 1µm). Zu Erhöhung der Sensitivität sollte der Spalt möglichst lang sein. Hierbei ist es sinnvoll von einer einfachen kapazitiven Struktur (Figur 4a) aus eine interdigitale Struktur (Figur 4b) auszuweichen. Spaltlängen hängen von der gewählten Form und der Größe des Trägers 1 ab, sollte aber im Bereich von 1mm bis 100mm gewählt werden (z. B. 10,8mm).

Die Angaben zu Substrat und/oder Elektroden sind allgemein gültig und damit zur erfindungsgemäßen Sensoranordnung zugehörig.

Messgerät 13: Zur Messung der Kapazität bzw. der Verluste kann ein einfaches LCR-Meter genutzt werden mit Zugang und/oder Zuleitung in die erfindungsgemäße Abscheidungskammer. Dies wird über elektrische Leitungen 14 mit den beiden Elektroden 2 verbunden.

5 Figur 5: Erfindungsgemäßes Abscheideverfahren. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Dicke der abgeschiedenen Schicht im kapazitiven Spalt von der Depositionsdauer (a), die schematische Illustration der Teilkapazitäten (b) und die kapazitive Struktur des Sensors (c).

10 Figur 6: Mit dem Sensor während der Abscheidung (in-situ) gemessene Kapazität C_{mol} in Abhängigkeit vom Prozessdruck (a) und Vergleich mit der ex-situ ermittelten Schichtdicke am Beispiel von APTES.

Figur 7: Kontrolle des Abscheideverfahrens, hier am Beispiel von APTES.

15 Als Substrat wird ein Boro-Silikatglas (Präzisionsglas und Optik) für den erfindungsgemäßen in-situ Sensor verwendet. p-dotiertes Silizium (Si(111)) mit einer 100 nm dicken Siliziumoxydterminationsschicht wurde für die ex-situ Ellipsometrie verwendet. Dies hat vorteilhaft die Wirkung, dass beide Arten an Substraten für biologische Anwendungen und kompatibel für elektronische Messung und vor allem vergleichbar im Sinne der Erfindung sind.

20 Es werden Moleküle mit einer Silankopfgruppe, insbesondere 3-Aminopropyl-Triethoxysilan (APTES) für die Gasphasenabscheidung verwendet. Vorteilhaft sind die Substrate mit einer vernachlässigbaren Leitfähigkeit und einer kleinen dielektrischen Permittivität ϵ ausgestattet.

Reinigungsprozedur:

25 Da die Abscheidung von Monolagen SAM auf dem Substrat von der Qualität der Oberfläche des Substrats abhängig sein kann, wurde dieses gereinigt. Das Substrat wurde hierzu zunächst in Aceton für 5 Minuten im Ultraschallbad (25 °C bei 320 W Leistung und 37 khz Frequenz) sodann in Isopropyl-Alkohol (2-Propanol, 99,8 %,

KMF) und außerdem in einem Ultraschallbad (5 min bei 25 °C und 320 W Leistung und 37 kHz Frequenz) gereinigt und abschließend mit Stickstoff getrocknet. Für die Messung der Dicke der abgeschiedenen Schicht im ex-situ-Verfahren wurde eine Referenzmessung auf Siliziumoxid terminierten Silizium mit Ellipsometrie direkt nach der Reinigungsprozedur durchgeführt. Die elektrischen Eigenschaften aus der Literatur zu einigen der abgeschiedenen Molekülen ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Moleküle:

Die verschiedenen Moleküle sind der Tabelle 1 zu entnehmen (siehe oben). h_{mol} wurde experimentell ermittelt. Die Länge l_{mol} wurde der Literatur entnommen.

Die in der Tabelle genannten Moleküle wurden von der Firma Sigma-Aldrich erworben. Zum Austesten des Sensors wurde zunächst Ethanol (99 %) verwendet.

Die Moleküle wurden in einer Glove-Box aufbewahrt. Vor der Deposition auf den Sensor wurden sie in einer Menge von etwa 0,2 ml in ein kleines vakuumdichtes Gläschen überführt, welches mit der Abscheidungskammer über ein Ventil verbunden wurde. Vor der Deposition ist das Ventil geschlossen, sodann für die Deposition geöffnet worden.

Oberflächenfunktionalisierung:

Nach dem Reinigungsprozess und der ex-situ Ellipsometrie wurden die Silizium-Substrate in der erfindungsgemäßen Abscheidungskammer nahe des Sensors für die in-situ-Messung der kapazitiven Eigenschaften platziert. Die Abscheidungskammer wurde evakuiert, sodann mit reinem Sauerstoffgas (99,9 %) bei einem Druck von 1 mbar und RF-Leistung für 3 Minuten mit aktiviertem Sauerstoff gereinigt. Die Aktivierung mit Sauerstoff ist ein wichtiger Schritt der Oberflächenmodifikation für den Silanisierungsprozess. Dies fand sowohl auf der Probe als auch auf der Sensoroberfläche statt. Dadurch wurden organische Reste abgeführt. Außerdem kann durch das Sau-

erstoffplasma eine unmittelbare Aktivierung der Oberfläche der Probe und des Sensors erzielt werden und sogenannte dangling bonds angeordnet werden.

Abscheideverfahren, Deposition:

Nachdem das Sauerstoffplasma aus der Abscheidungskammer entfernt wurde, wurden die Abscheidungsparameter stabilisiert. Dies beinhaltete die Stabilisierung der Substrattemperatur bei Raumtemperatur und des jeweils gewählten Gasdrucks. Als Arbeitsgas wurde Stickstoff verwendet und zwar bei unterschiedlichen Drücken und Zeitprofilen, wie in dem Experimenten beschrieben und den Figuren 5ff gezeigt.

Für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurde der kapazitive Sensor wie folgt eingesetzt.

Kapazitiver Sensor für das in-situ-Monitoring der Abscheidung, bzw. der Deposition:

Der kapazitive Sensor wurde für die Messung der dielektrischen Permittivität, des dielektrischen Verlustfaktors und der Leitfähigkeit der wachsenden Schicht verwendet. Insbesondere die kapazitiven Daten sollen im Weiteren betrachtet werden.

Ein SEM-Image einer Interdigitalstruktur ist im Inneren der Figur 5 gezeigt. Die Struktur wurde mit Elektronenstrahlolithographie und Lift-off-Technologie hergestellt. Die Elektroden bestehen hierzu aus Titan 5 nm Dicke und Platin 10 nm Dicke, so dass die Elektroden insgesamt 15 nm dick sind. Der Spalt zwischen den Elektroden beträgt 1 µm. Die effektive Länge des Kondensators beträgt 10,8 mm bei 73 Fingern und einem Overlap von 150 µm.

Danach ergibt sich die gemäß Formel 6 zusammengesetzte totale Kapazität des Sensors durch die Teilkapazitäten, wobei die experimentell bestimmte Kapazität C_{total} durch die Einzelkapazitäten von C_{Luft} , $C_{Substrat}$ und C_{mol} zusammengesetzt werden.

$$C_{total} = C_{air} + C_{sub} + C_{mol} = C_{ref} + C_{mol} \quad (\text{Formel 6})$$

Durch Messen der totalen Kapazität vor der Deposition wird C_{ref} erhalten. Eine Änderung der Kapazität während der Abscheidung bzw. Deposition rührt insofern von der aufwachsenden Schicht. Die Änderung ist gegeben durch:

$$C_{mol} = \varepsilon_0 \varepsilon_{mol} \frac{l}{\frac{4}{\pi} \ln 2 + \frac{s}{h_{mol}}} \quad (\text{Formel 7})$$

- 5 Mit ε_0 =Permittivität im Vakuum, ε_{mol} und h_{mol} = Permittivität und Dicke der Schicht. Da der Spalt s zwischen den Elektroden erheblich größer ist als die Dicke der Schicht h_{mol} gilt:

$$C_{mol} = \varepsilon_0 \varepsilon_{mol} \frac{l \cdot h_{mol}}{s} \quad (\text{Formel 8})$$

- 10 Eine Demonstration eines Sensors ist in der Figur 5 dargestellt, wobei als deponiertes Molekül, ohne eine stabile Schicht auszubilden, Ethanol verwendet worden ist. Dieses Molekül hat eine hohe Dampfdichte, daher wurde ein hoher Arbeitsdruck von 30 mbar mit Stickstoff verwendet. Nach der Stabilisierung des Stickstoffdrucks wurde das Ventil geöffnet und die Deposition in der Kammer gestartet. Figur 5 zeigt, dass nach einer kurzen instabilen Phase durch das Öffnen des Ventils die Dicke der abgeschiedenen Schicht nahezu linear wächst. Ethanol-Moleküle adhären also auf dem Trägersubstrat mit einer konstanten Rate und füllen die Lücke zwischen den Elektroden auf. Nach einem gewissen Punkt wurde die Dicke der Elektroden von 15 nm überschritten und das Ethanol begann eine kontinuierliche Schicht auch auf den Elektroden zu bilden. Dies führte offensichtlich zu einem höheren Anstieg der Kapazität, die in der Figur 5 durch den steileren Anstieg dargestellt ist. Nichts desto trotz ist für dieses Regime bereits eine sehr gute Abschätzung der Dicke der Schicht ermöglicht. Für die Deposition von Organosilanen wurde dieses Regime allerdings nicht gewählt. Nach Schließen des Ventils wurde die weitere Deposition von Ethanol-Molekülen gestoppt und der Desorptionsprozess der Moleküle dominierte den Wachstumsprozess. Als Konsequenz hieraus nahm die abgeschiedene Schicht konstant wieder in ihrer Dicke ab, wodurch gezeigt werden kann, dass keine kontinuierliche Schicht zwischen den Elektroden abgeschieden wurde. Damit ist das Potential des Sensors bewiesen.
- 15
- 20
- 25

Figur 6 zeigt die Abhängigkeit von C_{mol} von der Depositionszeit am Beispiel von APTES und die Abhängigkeit der Kapazität C_{mol} zur Schichtdicke.

Für APTES wurde typischerweise ein Prozessdruck von 0,1 – 7 mbar verwendet, siehe Figur 6a. Nach der Deposition und dem Schließen des Ventils wurde die Abscheidungskammer evakuiert auf 0,001 mbar um überschüssige Moleküle aus der Abscheidungskammer zu entfernen.

Die Änderung von C_{mol} in Abhängigkeit von der Zeit ist in der Figur 6a bei verschiedenen Prozessdrücken gezeigt.

Die Dicke der Schicht wurde im Nachgang ellipsometrisch, das heißt ex-situ bestimmt (Figur 6b). In allen Fällen stimmt die gemessene Dicke mit der Länge von Monolagen von APTES überein und beträgt 0,7 nm. Die Dicke der abgeschiedenen Schichten, gemessen durch Ellipsometrie stimmt dabei mit den in-situ gemessenen Kapazitätsänderungen durch den Sensor überein und korreliert mit dieser.

Daher ist der erfindungsgemäße Sensor auch ein Sensor zur Bestimmung der Dicke der abgeschiedenen Schicht nach erfolgter Kalibration und kann für die Kontrolle des Abscheideverfahrens in-situ genutzt werden.

Der Abscheidungsprozess wurde wie folgt modifiziert. Um die Instabilität des Prozesses durch das Öffnen des Ventils zur Quelle des abzuscheidenden Moleküls zu verhindern, wurde der Start und der Stopp des Abscheidungsprozesses unter hohem Druck, hier 18 mbar Stickstoff, durchgeführt. Bei diesem Druck ist keine Verdampfung des Moleküls möglich.

Figur 7 zeigt, dass nach Öffnen des Ventils (Nr. 1 in Figur 7, Zeitpunkt T0) nur eine kleine Druckspitze aufgrund des Druckunterschiedes zwischen Quelle und Abscheidungskammer vorhanden ist, bei der keine Abscheidung, dargelegt durch eine stabile Kapazität des Sensors, erfolgt.

Etwa 2 Minuten nach der Stabilisierung wurde der Stickstoffdruck kontinuierlich verringert. Bei etwa 8 mbar (Nr. 2 in Figur 7) startet die Verdampfung und wird durch

eine schnelle Zunahme der Kapazität C_{mol} des Sensors detektiert. Mit abnehmendem Druck steigt der Verdampfungsdruck des Moleküls. Die Zunahme der Kapazität zeigt an, dass die Filmdicke ebenfalls ansteigt. Nach 30 Minuten mit einem Stickstoffdruck von etwa 0,5 mbar ist das Sensorsignal der abgeschiedenen Schicht in der Spitze erreicht. Zu diesem Zeitpunkt wird der Druck erneut erhöht (Nr. 4 in Figur 7). Gleichzeitig hierzu sinkt die Kapazität. Dadurch wird angezeigt, dass die Desorption den Abscheidungsprozess überwiegt. Bei hohem Druck (Nr. 5 in Figur 7) wird die Quelle von der Abscheidungskammer durch Schließen des Ventils abgetrennt und Stickstoff der Abscheidekammer kontinuierlich abgepumpt. Abschließend wird der Stickstofffluss gestoppt (Nr. 6 in Figur 7) und der Druck sinkt auf einen Basisdruck von etwa $1,5 \times 10^{-3}$ mbar. Die Kapazität sinkt hierbei kontinuierlich bis zu einer Absättigung von 3,7 fF (Nr. 7 in Figur 7).

Hierdurch wird angezeigt, dass die Deposition bei etwa 8 mbar (Nr. 2 in Figur 7) beginnt, was mit dem maximalen Druck, bei dem APTES-Moleküle in der Literatur verdampfen, übereinstimmt.

Nach der Ausbildung der SAM-Monolage (Nr. 2 bis 3 in Figur 7) folgt eine weitere Deposition (Nr. 3 bis 4 in Figur 7). Das weitere Deponat ist nicht stabil gebunden und diese Moleküle werden sodann von der abgeschiedenen Schicht durch Druckerhöhung (Nr. 4 bis 5 in Figur 7) bzw. danach durch das Schließen der Quelle und Abpumpen (Nr. 5 bis 7 in Figur 7) entfernt.

Die Dicke der abgeschiedenen Schicht, nachgewiesen durch Ellipsometrie, beträgt 0,7 nm, was ebenfalls mit den Literaturwerten für die Länge von APTES-Molekülen übereinstimmt. Hierdurch wird nachgewiesen, dass tatsächlich APTES-Moleküle als Monolage abgeschieden wurden.

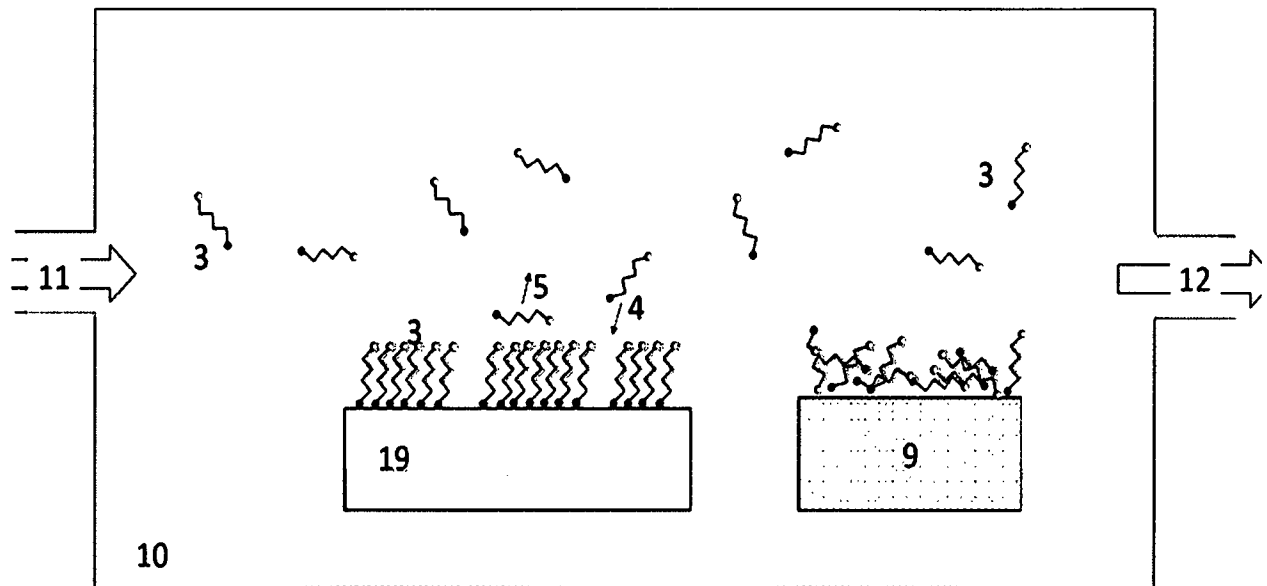
Mit dem erfindungsgemäßen Sensor und Abscheideverfahren ist es also möglich, den Beginn und das Ende der Abscheidung der Monolage in-situ genau zu charakterisieren, wie es aus der Figur 7 und den unterschiedlichen Regimen für die Kapazität der abgeschiedenen Schicht ersichtlich ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

-
1. Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht,
dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 die Schicht (3) zwischen zwei Elektroden (2) eines kapazitiven Sensors auf einem Substrat (1) abgeschieden wird und mindestens eine elektronische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht während des Wachstums der Schicht auf dem Substrat durch den kapazitiven Sensor bestimmt wird.
2. Verfahren zur in-situ Charakterisierung einer auf einem Substrat abzuscheidenden Schicht,
- 10 gekennzeichnet durch die Schritte:
- Es wird ein kapazitiver Sensor mit zwei planar zueinander auf einem Substrat angeordneten Elektroden (2a, 2b) und kapazitiven Spalt zwischen den Elektroden in einer Abscheidekammer angeordnet,
 - 15 - In die Abscheidekammer wird ein abzuscheidendes Material eingeleitet, und als Schicht zwischen den Elektroden im kapazitiven Spalt auf dem Substrat angeordnet,
 - Eine elektrische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht wird während des Wachstums bestimmt.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch die Wahl eines kapazitiven Sensors mit Elektroden auf einem nicht leitenden oder schwer leitenden Substrat.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
- 25 gekennzeichnet durch die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften einer abgeschiedenen organischen Schicht.

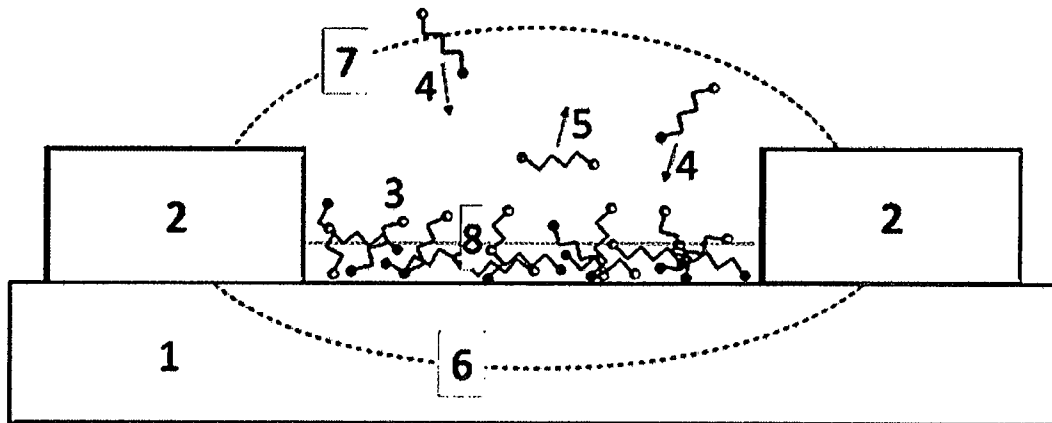
5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
gekennzeichnet durch,
die Abscheidung eines Organosilans und Bestimmung einer elektrischen Eigenschaft der aus dem Organosilan gebildeten Schicht.
- 5 6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
gekennzeichnet durch
Abscheidung und Bestimmung der elektrischen Eigenschaft einer Monolage
während des Wachstums als abgeschiedener Schicht.
- 10 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
als elektrische Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht der Verlustwinkel $\tan\delta_{\text{Molekül}}$, der Widerstand, die Kapazität C_{mol} und/oder die Permittivität ϵ_{mol}
während des Wachstums der Schicht bestimmt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Dicke der abgeschiedenen Schicht zusätzlich ex-situ bestimmt wird.
9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die kapazitive Struktur nach der Abscheidung der Schicht rekonditioniert wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
gekennzeichnet durch
die Bestimmung der Kapazität C_{mol} der abgeschiedenen Schicht (3) gemäß der
Formel 1: $C_{\text{total}} = C_{\text{Luft}} + C_{\text{Träger}} + C_{\text{Molekül}}$.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
gekennzeichnet durch
die Bestimmung der Kapazität C_{mol} und/oder des Verlustfaktors der abgeschiedenen Schicht (3) gemäß der Formel 4:
$$\tan\delta_{\text{Molekül}} = (\tan\delta_{\text{total}} C_{\text{total}} - \tan\delta_{\text{ref}} C_{\text{ref}}) / \Delta C$$

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die in-situ bestimmte elektronische Eigenschaft mit der ex-situ bestimmten Dicke der abgeschiedenen Schicht kalibriert wird.
- 5 13. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
eine Probe mit identischem Substrat zum Substrat des Sensors in der Abscheidemkammer angeordnet wird und aus dem in-situ gemessenen elektronischen
Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht auf dem kapazitiven Sensors die
10 Dicke der abgeschiedenen Schicht auf der Probe abgeleitet wird.
14. Sensoranordnung,
gekennzeichnet durch
zwei planar zueinander angeordnete Elektroden (2) auf einem Substrat (1),
welche einen kapazitiven Spalt zwischen den Elektroden ausbilden und mit Mit-
15 teln zur Auslese einer elektrischen Eigenschaft einer im Spalt abgeschiedenen
Schicht in-situ während des Wachstums der Schicht.
15. Sensoranordnung nach einem der vorherigen Ansprüche,
gekennzeichnet durch
ein LCR-Meter als Mittel.

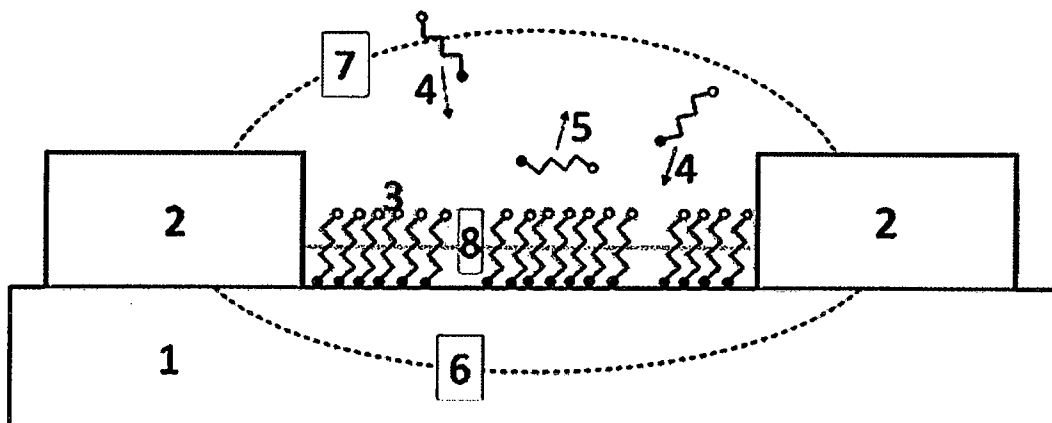


Figur 1

a)

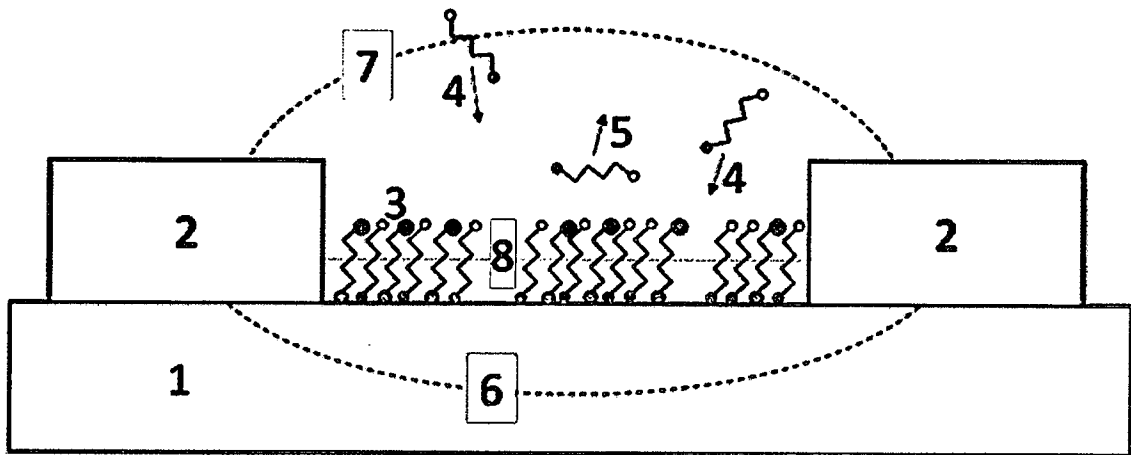


b)

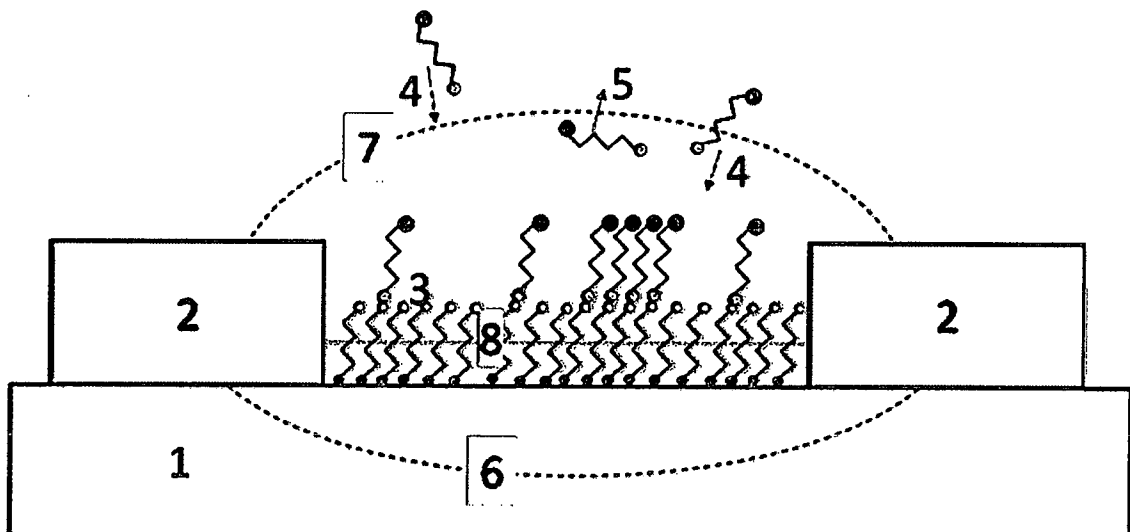


Figur 2

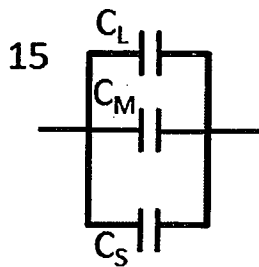
c)



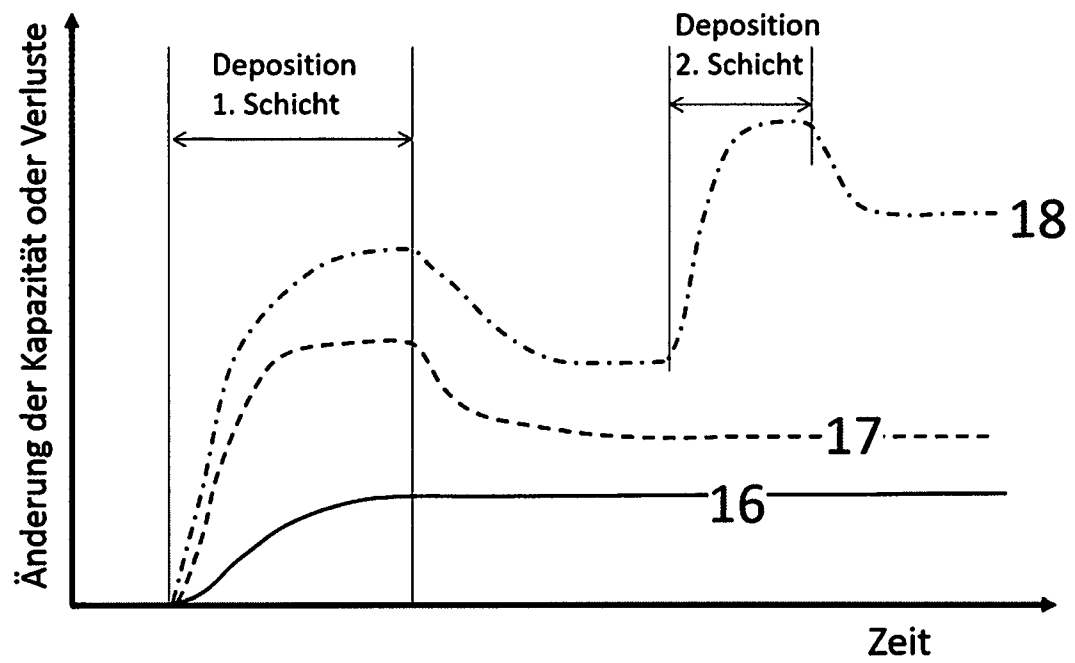
d)



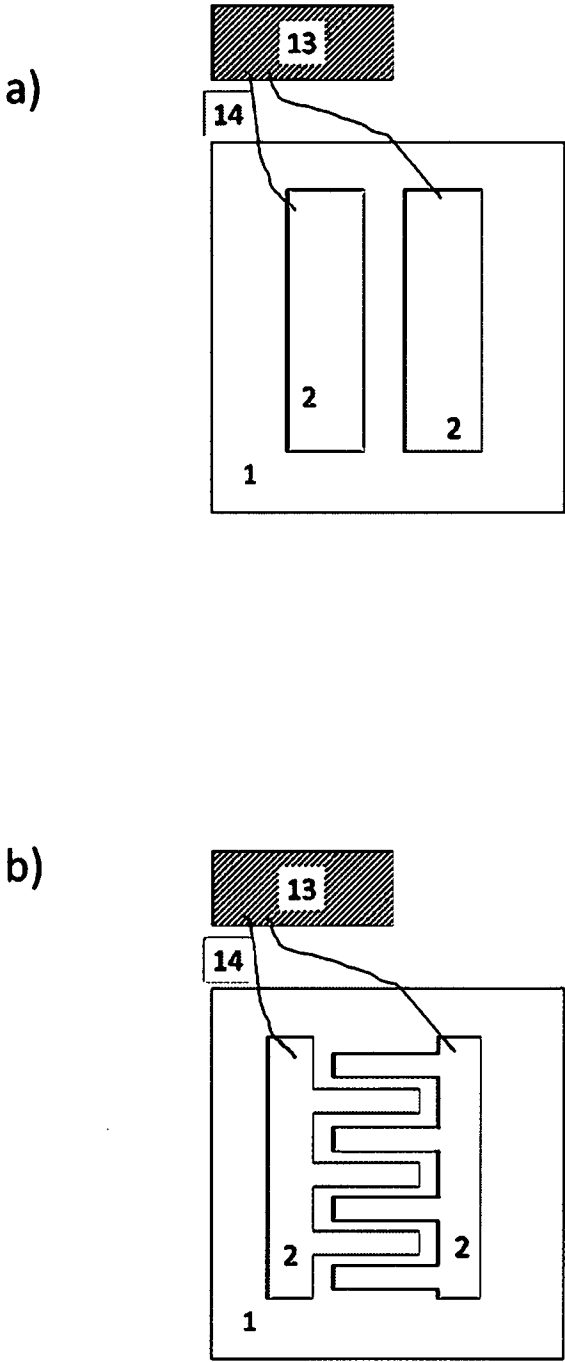
e)



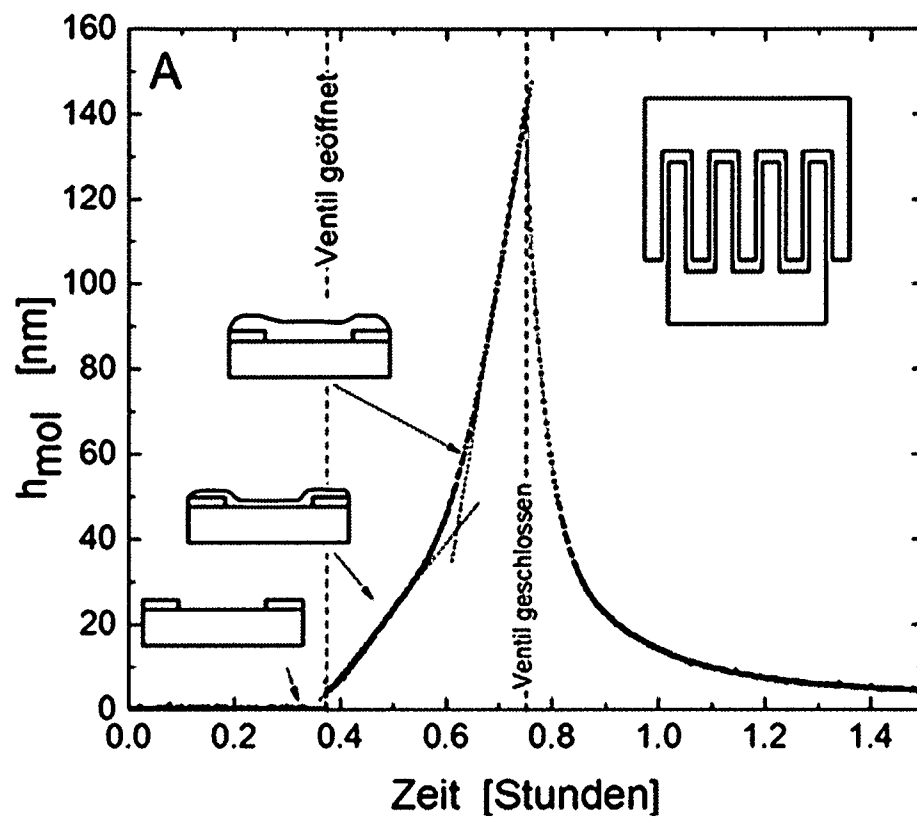
Figur 2 (Fortsetzung)



Figur 3

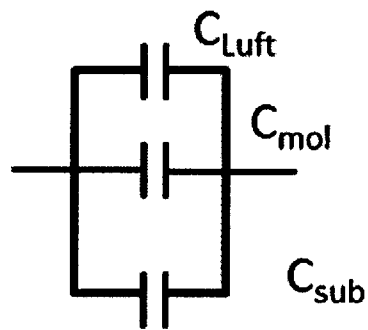


Figur 4

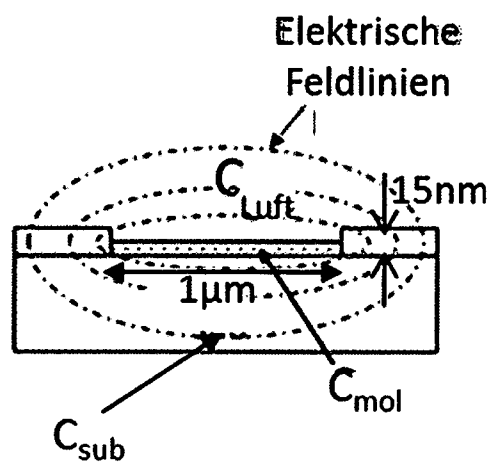


Figur 5

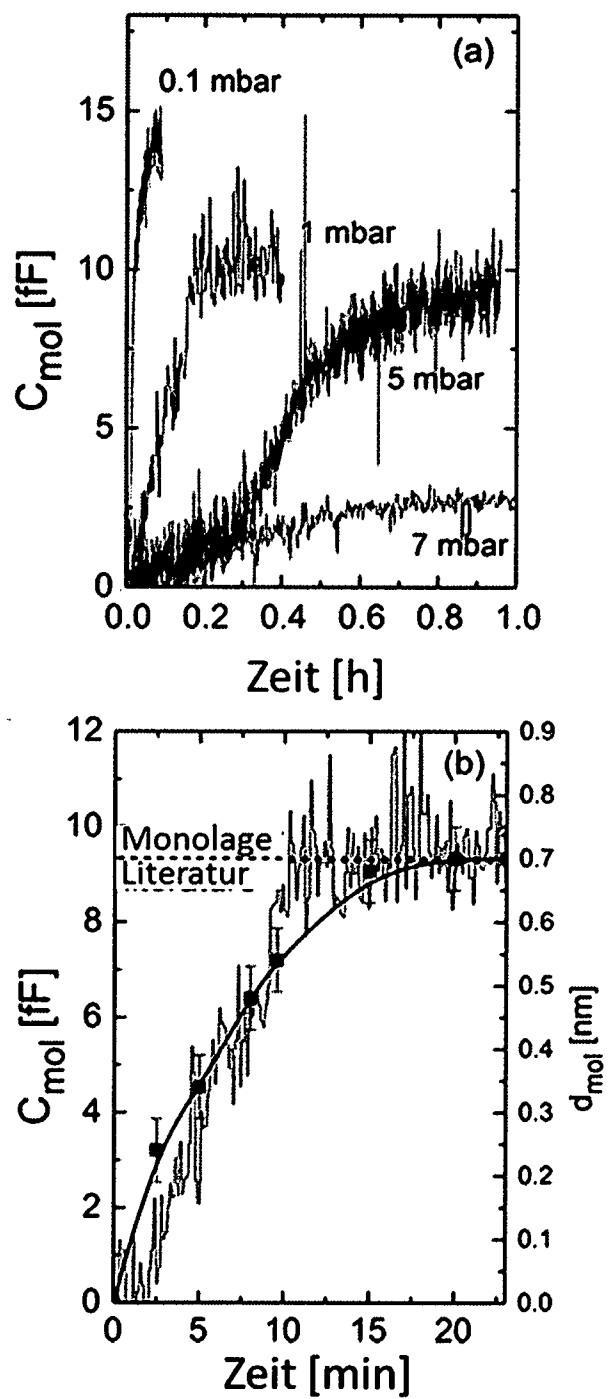
B



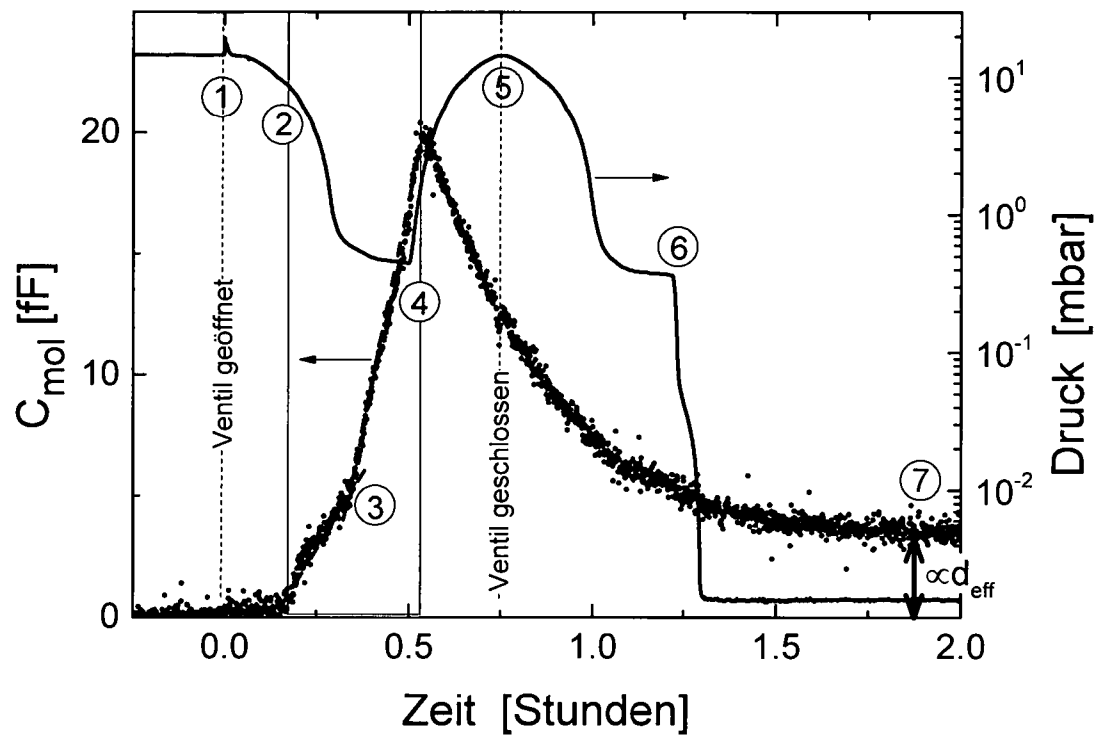
C



Figur 5 (Fortsetzung)



Figur 6



Figur 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2017/000040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N27/22 H01L21/02 H01L21/66
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G.-G. ZHOU ET AL: "A capacitance sensor for on-line monitoring of ultrathin polymeric film growth", IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, HYBRIDS AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, vol. 11, no. 2, 1 June 1988 (1988-06-01), pages 184-190, XP055367534, US ISSN: 0148-6411, DOI: 10.1109/33.2985 paragraphs [0001], [0004], [0005] -----	1-15
X	US 5 296 255 A (GLAND JOHN L [US] ET AL) 22 March 1994 (1994-03-22) column 1, lines 51-58 column 2, lines 12-16 column 4, lines 18-20; claim 1 ----- -/-	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2017

Date of mailing of the international search report

10/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stussi, Elisa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2017/000040

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2013 216227 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 19 February 2015 (2015-02-19) abstract; figures 1,2,4 -----	14,15
X	RUI IGREJA ET AL: "Capacitance Response of Polysiloxane Films with Interdigital Electrodes to Volatile Organic Compounds", MATERIALS SCIENCE FORUM, vol. 455-456, 15 May 2004 (2004-05-15), pages 420-424, XP055368114, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.420 the whole document -----	14,15
X,P	ALEKSANDR MARKOV ET AL: "In Situ Analysis of the Growth and Dielectric Properties of Organic Self-Assembled Monolayers: A Way To Tailor Organic Layers for Electronic Applications", ACS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES, vol. 8, no. 25, 29 June 2016 (2016-06-29), pages 16451-16456, XP055368111, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.6b04021 the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2017/000040

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5296255	A	22-03-1994	NONE

DE 102013216227	A1	19-02-2015	DE 102013216227 A1
			19-02-2015
		WO 2015022167	A1
			19-02-2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N27/22 H01L21/02 H01L21/66
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	G.-G. ZHOU ET AL: "A capacitance sensor for on-line monitoring of ultrathin polymeric film growth", IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, HYBRIDS AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, Bd. 11, Nr. 2, 1. Juni 1988 (1988-06-01), Seiten 184-190, XP055367534, US ISSN: 0148-6411, DOI: 10.1109/33.2985 Absätze [0001], [0004], [0005]	1-15
X	US 5 296 255 A (GLAND JOHN L [US] ET AL) 22. März 1994 (1994-03-22) Spalte 1, Zeilen 51-58 Spalte 2, Zeilen 12-16 Spalte 4, Zeilen 18-20; Anspruch 1 ----- -/-	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. April 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/05/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stussi, Elisa

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2013 216227 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 19. Februar 2015 (2015-02-19) Zusammenfassung; Abbildungen 1,2,4 -----	14,15
X	RUI IGREJA ET AL: "Capacitance Response of Polysiloxane Films with Interdigital Electrodes to Volatile Organic Compounds", MATERIALS SCIENCE FORUM, Bd. 455-456, 15. Mai 2004 (2004-05-15), Seiten 420-424, XP055368114, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.455-456.420 das ganze Dokument -----	14,15
X,P	ALEKSANDR MARKOV ET AL: "In Situ Analysis of the Growth and Dielectric Properties of Organic Self-Assembled Monolayers: A Way To Tailor Organic Layers for Electronic Applications", ACS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES, Bd. 8, Nr. 25, 29. Juni 2016 (2016-06-29), Seiten 16451-16456, XP055368111, US ISSN: 1944-8244, DOI: 10.1021/acsami.6b04021 das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2017/000040

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5296255 A	22-03-1994	KEINE	

DE 102013216227 A1	19-02-2015	DE 102013216227 A1	19-02-2015
		WO 2015022167 A1	19-02-2015
