



Institut für Schicht- und Ionentechnik

***Spektroskopische Charakterisierung
von Schichten und Schichtsystemen
aus porösem Silicium im Hinblick
auf optische und optoelektronische
Anwendungen***

Markus Thönissen

***Spektroskopische Charakterisierung
von Schichten und Schichtsystemen
aus porösem Silicium im Hinblick
auf optische und optoelektronische
Anwendungen***

Markus Thönissen

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3628
ISSN 0944-2952
Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3628
D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium im Hinblick auf optische und optoelektronische Anwendungen

Markus Thönissen

In der vorliegenden Arbeit wurden Einzelschichten und Schichtsysteme aus porösem Silicium mit Hilfe von spektroskopischen, gravimetrischen, diffraktometrischen und topographischen Methoden sowie REM und TEM untersucht.

Der Schwerpunkt der Untersuchung lag dabei auf der Optimierung von Einzelschichten und Schichtsystemen im Hinblick auf Applikationen und grundlegenden Untersuchungen zur industriellen Verwendbarkeit in optischen und optoelektronischen Bauelementen.

Mit Hilfe der vorgestellten Ergebnisse wurden neue Applikationen unter Verwendung von porösem Silicium wie z.B. elektrisch steuerbare Filter auf der Basis von Flüssigkristallen, Beugungsgitter aus porösem Silicium und spektral sensitive Photodioden untersucht.

Spectroscopic Characterization of Layers and Layer Systems of Porous Silicon with a View to Applications in Optics and Optoelectronics

Markus Thönissen

Investigations were made on both, single layers and layer systems of porous silicon, using optical spectroscopy, gravimetry, diffractometry and topographic methods, and REM and TEM as well.

Main emphasis of the investigations was concentrated to the optimization of single layers and layer systems with a view to application and basic studies, aiming at an industrial applicability in optical and opto-electronic components.

The results of the investigations presented here show new ways of applications by using porous silicon, e.g., electrically controllable filter structures on the basis of liquid crystals, diffraction gratings of porous silicon and spectral sensitive photodiodes.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Poröses Silicium	3
2.1	Grundlagen	4
2.2	Elektrochemie	4
2.2.1	Halbleiter-Elektrolyt Kontakte	4
2.2.2	Chemische Reaktionen	5
2.2.3	Strom-Spannungscharakteristik	6
2.3	Chemische Zusammensetzung	7
2.4	Mikrostruktur	8
2.5	Strukturbeeinflussung	9
2.5.1	Dotierung	10
2.5.2	HF-Konzentration	11
2.5.3	Porosität	11
2.5.4	Ätzrate	12
2.5.5	Alterung	13
2.5.6	Brechungsindex	14
2.6	Modelle zum Bildungsprozeß	15
2.6.1	Beale-Modell	15
2.6.2	Diffusionsbegrenztes-Modell	16
2.6.3	Raten-Modell	17
2.6.4	Quanten-Modell	17
2.6.5	Diffusionsbegrenztes Quantenmodell	18
2.7	Lumineszenz	18
3	Grundlagen der Meßmethoden	21
3.1	Reflexionsspektroskopie	21
3.1.1	Beschreibung im Infraroten	22
3.1.2	Effektiv-Medium Theorie	22
3.1.3	Ellipsometrie	24
3.2	Raman-Spektroskopie	24
3.2.1	Makroskopische Theorie	25
3.2.2	Mikroskopische Theorie	27
3.2.3	Raman-Streuung an Nanokristalliten	28
3.2.4	Numerische Anpassung	29
3.3	Röntgenphotoemissionsspektroskopie	30

4 Experimentelle Grundlagen der Charakterisierung und Herstellung	33
4.1 Raman-Spektroskopie und PL-Messungen	33
4.1.1 Aufbau des Messplatzes	33
4.1.2 Meßbedingungen für poröses Silicium	35
4.2 Photoemissionsspektroskopie (XPS)	36
4.3 Röntgenbeugung und Synchrotron-Topographie	36
4.3.1 Meßanordnung Röntgenbeugung	36
4.3.2 Meßanordnung Röntgen-Synchrotron-Topographie	37
4.3.3 Auswahl des Reflexes	38
4.3.4 Meßbedingungen für poröses Silicium	38
4.4 Reflexionsmessungen	38
4.5 Herstellung von porösem Silicium	39
4.5.1 Substratpräparation	40
4.5.2 Herstellung von Einzelschichten	45
4.5.3 Herstellung von Schichtsystemen	45
4.5.4 Herstellung von Proben unter Beleuchtung	46
4.5.5 Nachbehandlung	47
4.5.6 Gravimetrie	47
5 Optimierung der Herstellung von Einzelschichten	49
5.1 Tiefenhomogenität von Schichten aus porösem Silicium	49
5.1.1 Untersuchung der tiefenabhängigen Mikrostrukturänderung	51
5.1.2 Quantitative Bewertung des Tiefengradienten	61
5.1.3 Vermeidung von Gradienten durch Ätzstromkorrektur	67
5.1.4 Vermeidung von Gradienten durch Ätzpausen	77
5.1.5 Abhängigkeit der Tiefenhomogenität von Elektrolytmenge und Elektrolyt- bewegung	80
5.2 Bestimmung der Diffusionskonstanten von HF	86
5.3 Beleuchtungseinfluß auf poröse Schichten	89
5.3.1 Die Änderung der Mikrostruktur durch die Beleuchtungswellenlänge . . .	90
5.3.2 Die Änderung der Mikrostruktur durch den Beleuchtungszeitpunkt . . .	94
5.3.3 Diskussion der Ergebnisse	95
5.3.4 Lateral auf der Probe begrenzte Beleuchtung	95

6	Optimierung der Herstellung von Schichtsystemen aus porösem Silicium	99
6.1	Gradienten im Schichtübergangsbereich	99
6.1.1	Rauhigkeit und Welligkeit bei Einzelschichten aus porösem Silicium . . .	99
6.1.2	Bestimmung der Gradientenschichtdicke im Strukturübergangsbereich . .	100
6.1.3	Bestimmung der minimalen Schichtdicke eines Mehrschichtsystemes mit- tels XRD	104
6.1.4	Zusammenfassung	106
6.2	Laterale Homogenität	107
6.2.1	Reflexionsmessungen von Übergittern – Reproduzierbarkeit	107
6.2.2	Gezielte laterale Änderung der Reflexion	109
6.3	Stabilisierung von Schichtsystemen durch Oxidation	114
6.3.1	Natürliche Alterung	115
6.3.2	Anodische Oxidation	116
6.3.3	Thermische Oxidation	117
6.3.4	Klimakammer	122
6.4	Exkurs: Variation von Brechungsindexverhältnis und Schichtzahl in diskreten Filtern	127
6.5	Komplexe Filterstrukturen	128
6.5.1	Theorie	129
6.5.2	Realisierung in porösem Silicium	130
7	Applikationen	135
7.1	Benachbarte Filter	135
7.1.1	Mehrfachfilter	135
7.1.2	Freilegung einzelner Filter	137
7.2	Elektrisch veränderbare Interferenzfilter	139
7.2.1	Grundidee zur Realisation	140
7.2.2	Allgemeines zu Flüssigkristallen	141
7.2.3	Wahl des geeigneten Flüssigkristalles	144
7.2.4	Untersuchung an porösen Schichten	145
7.3	Herstellung von Beugungsgittern	147
7.3.1	Arten von Beugungsgittern	148
7.3.2	Realisierung von Beugungsgittern in PS	148
7.4	Rückseitenreflektoren aus porösem Silicium	156
7.4.1	Integration von PS-Reflektoren in Bolometer	157
7.4.2	Rückseitenreflektoren in Solarzellen	157
8	Zusammenfassung und Ausblick	161
A	Symmetrierauswahlregeln für die Ramanstreuung	I

B	Zeit–Tiefen–Relation der Diffusionskonstanten	III
C	Ermittlung der Stromdichte und Ätzzeit	V
C.1	Dotierung $0,17 \Omega cm$	V
C.2	Dotierung $0,1 \Omega cm$	V
C.3	Dotierung $0,01 \Omega cm$	VI
D	Bestimmung der Dicke von $\lambda/4$–Schichten	VII
E	Umrechnung Vol % in wt %	IX
	Patentanträge	XI
	Literaturverzeichnis	XIII
	Index	
	Danksagung	

Abbildungsverzeichnis

2.1	TEM-Aufsichtsaufnahme einer Schicht aus porösem Silicium	3
2.2	Schematischer Aufbau der Grenzfläche Elektrolyt-Halbleiter	5
2.3	Strom-Spannungskennlinie für p -PS und n -PS	7
2.4	Klassifizierung von PS nach der Dotierung mittels TEM-Aufnahmen	8
2.5	Kristallitgrößenverteilung von 73 %-PS verschiedener Dotierung	11
2.6	Abhängigkeit der Schichtporosität von der Elektrolytkonzentration	12
2.7	Kristallitgrößenverteilung von p^+ -PS verschiedener Porosität	13
2.8	Porosität als Funktion der Ätzstromdichte	14
2.9	Ätzrate als Funktion der Ätzstromdichte	15
2.10	Brechungsindices als Funktion der Ätzstromdichte für p - und p^+ -PS	16
2.11	Schematische Darstellung unterschiedlicher Ätzmodelle	17
3.1	Feynman- und Energiediagramm für die Ramanstreuung	27
3.2	Darstellung der Modellierung des Raman-Spektrums für Nanokristallite	29
4.1	Schematischer Aufbau des Raman-Meßplatzes	34
4.2	Schematische Anordnung der Röntgen-Topographie	37
4.3	Schichtwiderstandshomogenität des Substrates	41
4.4	Homogenitätsuntersuchung von porösen Schichten in Abhängigkeit des verwendeten Substratmaterials	43
4.5	Schematische Darstellung der Ätzzelle	46
4.6	Schematische Darstellung der Herstellung von Schichtsystemen aus porösem Silicium	47
5.1	Ätzrate und Porosität für p und p^+	52
5.2	Gravimetrisch bestimmte Porositätsänderung mit zunehmender Schichtdicke	53
5.3	Imaginärteil der pseudodielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Probendicke	54
5.4	Mit XRD bestimmter Mismatch bei Änderung der Probendicke	55
5.5	Mit Hilfe von XPS bestimmte Suboxidverhältnisse für Schichten unterschiedlicher Dicke	56
5.6	Mit Hilfe von Reflexion bestimmte Eindringtiefe in poröse Schichten	57
5.7	Schwerpunktverteilung der Kristallitgrößen für verschiedene Ätzzeiten	58
5.8	Schwerpunktverteilung der Kristallitgrößen für verschiedene Ätzzeiten auf p^+ -PS	58
5.9	Schwerpunktverteilung der Kristallitgrößen für Anregungswellenlängen Ätzzeiten	59
5.10	Schwerpunktverteilung der Kristallitgrößen für freitragende p und p^+ -Filme	60
5.11	Auswirkung des Tiefengradienten auf Rugate-Filter	62

5.12	Schematische Darstellung der Schichtanordnung zur qualitativen Analyse des Strukturgradienten	63
5.13	Reflexion an Mehrschichtsystemen zur Bestimmung des qualitativen Tiefengradienten	64
5.14	Porositätsänderung von p -Si durch Strukturinhomogenitäten	65
5.15	Änderung der optischen Dicke als Funktion der Ätzzeit und Elektrolytkonzentration	66
5.16	Schematischer Aufbau für in-situ Reflexionsmessungen	68
5.17	Oszillationen in der Reflexion während der Schichtformation einer porösen Schicht	69
5.18	Frequenzänderung der Schichtdickenoszillationen bei Herstellung von p -PS . . .	70
5.19	Frequenzänderung der Schichtdickenoszillationen bei Herstellung von p^+ -PS . .	71
5.20	Stromverlauf zur Korrektur des Tiefengradienten	72
5.21	Exponentielle Anpassung des Stromverlaufes mit zunehmender Schichtdicke . . .	73
5.22	Lineare Anpassung des Stromverlaufes mit zunehmender Schichtdicke	73
5.23	Lateraler HXRD-Scan Proben mit tiefenangepaßter Struktur	75
5.24	Röntgentopographie an PS	76
5.25	REM Bild einer mit Ätzpausen hergestellten Einzelschicht	78
5.26	Änderung der Gesamtporosität als Funktion des Verhältnisses von Ätzzeit zu Pausenzeit	79
5.27	Änderung der Gesamtporosität bei konstanter Ätzzeit von 1 s	80
5.28	Mit Ätzstops hergestellter Bragg-Reflektor	81
5.29	Änderung der Reflexion bei geändertem Elektrolytvolumen	83
5.30	Änderung der Reflexion bei gerührtem Elektrolyten	85
5.31	Ermittlung der Elektrolytrelaxationszeit	88
5.32	Bandgap in Abhängigkeit von der Kristallitgröße	91
5.33	Beleuchtungseinfluß auf n -PS	92
5.34	Suboxidverhältnisse von laserbeleuchtetem n -PS	92
5.35	Kristallitgrößenverteilung von laserbeleuchtetem p -PS	93
5.36	XPS-Spektren von laserbeleuchtetem p -PS	94
5.37	Integrale Schwerpunkte von zu verschiedenen Zeiten beleuchtetem p -PS	96
5.38	Tiefenprofile bei lateral limitiertem, beleuchtungsunterstütztem Ätzen	97
5.39	Lateral limitiertes, beleuchtungsunterstütztes Ätzen	97
6.1	Schematische Darstellung unterschiedlicher Modellansätze zur Porositätsumschaltung	101
6.2	Rechnerisch ermitteltes Porositätsprofil eines Übergitters	102
6.3	Porosität von Übergittern mit variiertem Schichtdickenverhältnis	103
6.4	Röntgendiffraktogramm eines strommodulierten Übergitters	104
6.5	Intensitätsverhältnis von nullter zu erster Ordnung	105
6.6	TEM-Querschnittsbilder zwecks Untersuchung der minimalen Schichtdicke . . .	106
6.7	Reproduzierbarkeit der Reflexion auf einem Wafer	108

6.8	Reproduzierbarkeit der Reflexion auf einem Wafer II	109
6.9	Schematischer Zellenaufbau zur beidseitigen Ätzung	110
6.10	Lateraler Farbverlauf durch Feldänderung	111
6.11	Feldverlauf bei lateraler Farbänderung	112
6.12	Temperaturabhängigkeit der Ätzrate	113
6.13	Beleuchtung eines Bragg-Reflektors mit Graustufenkeil	114
6.14	Filterfrequenzshift durch natürliche Alterung	115
6.15	Brechungsindices für anodisch oxidierte Proben im IR	116
6.16	RTA-Oxidationszeit und -temperaturabhängige Brechungsindices	117
6.17	Brechungsindexänderung durch RTA	118
6.18	<i>Si</i> – <i>O</i> Banden in der dielektrischen Funktion von oxidierten Proben	119
6.19	<i>Si</i> – <i>H</i> Banden in der dielektrischen Funktion von oxidierten Proben	120
6.20	Langzeitbeobachtung im IR bei verschiedenen Oxidationsmethoden	121
6.21	Temperaturstabilität von Schichtsystemen nach RTO Zwei-Stufen-Prozeß	122
6.22	Spektrum einer durchoxidierten Einzelschicht PS	122
6.23	Reflexionsspektren von unoxidierten Bragg-Reflektoren	123
6.24	Reflexionsspektren von oxidierten Bragg-Reflektoren	124
6.25	Temperatur- und Feuchteprofil in der Klimakammer	124
6.26	Reflexionsspektren von Bragg-Reflektoren vor und nach Klimakammer Lagerung	125
6.27	IR-Spektren von Proben aus der Klimakammer	126
6.28	Änderung der Reflexion eines Bragg-Reflektors mit der Schichtanzahl	128
6.29	Änderung des Reflexionsspektrums eines Bragg-Reflektors mit geändertem Brechungsindexverhältnis	128
6.30	Rugate-Filter aus porösem Silicium	130
6.31	Optimierter Rugate-Filter aus porösem Silicium	131
6.32	Rugate-Doppelpeak-Filter	132
7.1	Ausschnitt aus einer schematischen Darstellung eines Photodiodenarrays	136
7.2	Querschnittsansicht von Mehrfachfiltern	137
7.3	Reflexionsspektren von Mehrfachfiltern	138
7.4	Reflexionsspektren von freigelegten Mehrfachfiltern	139
7.5	Simulation des Brechungsindexverlaufes für einen elektrisch steuerbaren Filter	141
7.6	Simulation des Reflexionsspektrums für einen elektrisch steuerbaren Farbfilter	142
7.7	Typische Molekularstruktur eines Flüssigkristalls	142
7.8	Anbindung von Flüssigkristallen an Oberflächen	144
7.9	Reflexionsspektren von PS mit Flüssigkristall <i>MLC6080</i>	146
7.10	Reflexionsspektren von PS mit Flüssigkristall <i>M349</i>	147
7.11	Schematische Herstellung von Beugungsgittern	149
7.12	REM-Aufsichtsansicht eines lateralen Beugungsgitters aus PS	150
7.13	REM Querschnittsansicht einer selektiv geätzten Probe	150
7.14	REM Querschnittsansicht eines lateralen Beugungsgitters aus PS	151
7.15	Defekte in Beugungsgittern aus PS	152
7.16	Beugungsbild eines lateralen Übergitters aus PS	153
7.17	Intensitätsverteilung der Beugungsordnungen	154
7.18	REM Querschnittsansicht eines <i>2d</i> -Beugungsgitters	154
7.19	REM Querschnittsansicht eines <i>2d</i> -Beugungsgitters mit verschiedenen Periodizitäten	155
7.20	Beugungsbild eines <i>2d</i> -Beugungsgitters	156
7.21	Reflexionsspektren von Rückseitenreflektoren in Solarzellen	158

Tabellenverzeichnis

3.1	Relative Energie der Silicium-Oxidationsformen des <i>Si</i> 2 <i>p</i> -Niveaus	30
4.1	Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Silicium-Substrate	40
5.1	Ätzparameter der für die Tiefenhomogenität verwendeten Proben	53
5.2	Abweichung in der optischen Dicke für verschiedene HF-Konzentrationen	66
5.3	Aus Anpassung ermittelte optische Daten von mit unterschiedlichem Elektrolyt- volumen hergestellten Proben	84
5.4	Anpassungsparameter der $t(d)$ -Relation	87
5.5	Herstellungsparameter zur beleuchtungsunterstützten Anodisation	95
6.1	Simulationsparameter zur Optimierung von Bragg-Reflektoren	127
7.1	Ätzparameter der Einzelfilter im Mehrfachfilter	136
7.2	Spezifikationen der Flüssigkristalle	144
A.1	Symmetrierauswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung 1. Ordnung	I
D.1	Parameter für die Berechnung der geometrischen Schichtdicke von $\lambda/4$ Schichten	VIII

Kapitel 1

Einleitung

„Interesting things were going on at Murray Hill in the mid 1950s, including of course transistor development. The first porous silicon was discovered in room 2B102 which was just around the corner from where Matthias, Remeika and Corenzwit were busily discovering new superconductors. More important, this room had a sink and hood.“¹

Poröses Silicium (PS) wurde im Jahre 1956 durch Uhlir [1] zufällig entdeckt, als er beim Elektropolieren von Silicium-Wafern in einer Flußsäurelösung an Stelle einer glatten Oberfläche einen rötlich-braunen Film beobachtete. Es dauerte daraufhin bis zum Jahre 1990, bis Canham mit der Entdeckung einer starken, bei Raumtemperatur deutlich sichtbaren Photolumineszenz dieser Schichten den Grundbaustein für ein neues Forschungsgebiet legte [2].

Zwischenzeitlich war das Interesse an diesem neuartigen Material eher gering. Es wurde jedoch für die sog. SOI (Silicon on Insulator) Technologie zur elektrischen Trennung von Schaltkreisen auf einem Silicium Wafer eingesetzt [3]. Diese Isolation wurde durch die FIPOS (Full Insulation by porous oxidised silicon) Technologie erweitert [4]. Es wurde ausgenutzt, daß auf dem porösen Silicium epitaktisch kristalline Silicium Schichten aufgewachsen werden konnten, die zur Herstellung von Bauelementen wie z. B. Dioden oder Transistoren dienten und das poröse Silicium anschließend nach der Herstellung der Bauelemente durch eine Oxidation elektrisch isoliert wurde.

Aufgrund der großen Oberfläche des porösen Siliciums (bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, [5]) mit einer Vielzahl von mikroskopisch kleinen Poren im kristallinen Wafer ist der poröse Film in Kontakt mit KOH - oder NaOH -Lauge leicht ablösbar, was ihn im Bereich der Mikrosystemtechnik und Mikromechanik zu einer idealen Opferschicht machte. Es konnten somit Mikrozahnräder [6], Bolometer [7, 8] und andere Komponenten hergestellt werden.

Durch Canhams Entdeckung im Jahre 1990 wurden völlig neue, z. T. interdisziplinäre Forschungsbereiche erschlossen. Die Entdeckung einer starken, roten Photolumineszenz bei Beleuchtung des porösen Films mit ultraviolettem Licht ergab einen rasanten Anstieg der Forschungsaktivitäten sowohl im Bereich der Grundlagenforschung der Struktur von porösem Silicium als auch im Bereich von Bauelementen, die die Erkenntnisse der Photolumineszenz auf den Bereich der Elektrolumineszenz (EL) zu übertragen versuchten. Die Intention war, die momentan hauptsächlich auf $\text{III} - \text{V}$ Halbleitern hergestellte Optoelektronik in Silicium-Basis zu integrieren, aus der mehr als 90 % aller Bauelemente zur Zeit hergestellt werden.

Die Modellvorstellungen zur Bildung von porösem Silicium und zur Entstehung der Photolumineszenz wurden daraufhin intensiv und kontrovers diskutiert. Ein Überblick ist in Kap. 2 zu finden. 1991 konnten erste Bauelemente auf der Basis von porösem Silicium vorgestellt werden, bei denen eine Elektrolumineszenz beobachtet werden konnte [9, 10, 11, 12]. Durch verschiedene Herstellungsprozesse und Kontaktierungen konnte bisher die Quanteneffizienz der EL bis auf 10^{-3} gesteigert werden [13], jedoch blieb die Stabilität der Dioden mit einigen Stunden weit hinter

¹Ausschnitt aus dem Vorwort von Arthur Uhlir und Ingeborg Uhlir zum Buch „Properties of Porous Silicon“, emis datareview series No. 18, ISBN 0 85296 932 5

den Erwartungen zurück. Die Schwierigkeit der Kontaktierung und Langzeitstabilität aufgrund der Oxidation lassen diese Anwendungen daher fraglich erscheinen.

Weitere Anwendungsgebiete des porösen Siliciums wurden in passiven Applikationen gefunden, in denen das PS selbst nicht aktiv luminesziert. Zu nennen sind hier z. B. Gassensoren [14], ionensensitive Sensoren (ISFET = Ion Sensitive Field Effect Transistor) [15, 16] und Kondensatoren [17], die alle die große Oberfläche des porösen Siliciums ausnutzen. Auch durch die Untersuchungen von Canham im Bereich der Biokompatibilität mit Untersuchungen des Aufwachsens von Knochenzellen auf porösem Silicium [18] und der Nutzung von porösem Silicium als Trägermaterial von Enzymen zur Verwendung als Biosensor basierend auf der ISFET-Technology [16] zeigen die Vielfältigkeit dieses Materiales auf.

Ein umfangreiches und neues Anwendungsgebiet im Rahmen dieser passiven Anwendungen wurde 1993 durch die Herstellung von Schichtsystemen aus porösem Silicium im Einsatz als optische Komponenten – im besonderen Filterstrukturen – erschlossen [19, 20, 21]. Diese Schichtsysteme bieten die Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungen wie z. B. Reflexionsfilter [21] und Wellenleiter [22]. Vorteile dieser Technologie sind neben der Integrationsfähigkeit in die bisherige Silicium Technologie und Prozeßlinie vor allem die leichte, schnelle und kostengünstige Herstellung, die die Produktion auch in kleineren Firmen ermöglicht.

In dieser Arbeit werden Einzelschichten und Schichtsysteme auf der Basis von porösem Silicium im Hinblick auf ihre industrielle Verwendbarkeit im Bereich der Optik und Optoelektronik untersucht. Nach einer kurzen Beschreibung der Struktur (Kap. 2) und der Herstellung (Kap. 4) von porösem Silicium wird zunächst die Homogenität der porösen Struktur in der Tiefe der Schicht spektroskopisch und gravimetrisch untersucht (Kap. 5). Es werden Möglichkeiten der Prozeßkontrolle und Rezepte zur Vermeidung von Strukturgradienten durch Anpassung der Ätzparameter während der Herstellung angegeben. Weiterhin werden für die Herstellung wichtige Umgebungsbedingungen wie Temperatur-, Beleuchtungseinfluß und Einfluß der Elektrolytmenge auf die Schichtstruktur untersucht, die gerade für eine kontrollierte Serienproduktion von Interferenzfiltern oder weiteren mikrooptischen Komponenten aus porösem Silicium von Bedeutung sind (Kap. 5.1.3).

Bei den Schichtsystemen werden vor allem laterale Homogenität, Reproduzierbarkeit und die Grenzen der Herstellung wie z. B. die minimal mögliche Schichtdicke und der Strukturübergangsbereich zwischen den Schichten eines Schichtsystemes untersucht (Kap. 6). Für die Verwendung der optischen Komponenten ist zudem die Langzeitstabilität nach der Herstellung von Interesse, wie sie für industrielle Anwendungen benötigt wird. In Kap. 6.3 werden daher Methoden der Stabilisierung untersucht sowie die Stabilität der Interferenzfilter unter veränderten klimatischen Bedingungen analysiert. Auf die Optimierung von komplexen Interferenzfiltern aus porösem Silicium mit einer graduellen Variation des Brechungsindex mit zunehmender Schichttiefe wird in Kap. 6.5 eingegangen.

Aufgrund der in den vorstehend aufgeführten Kapiteln durchgeführten Untersuchungen werden in Kap. 7 Applikationen unter Verwendung von z. T. neuen Techniken vorgestellt. Zu nennen sind hier vor allem integrierte Filter, die durch keine strukturierungsabhängigen Nachteile beeinflusst werden (Abschn. 7.1), Voruntersuchungen zu elektrisch steuerbaren Interferenzfiltern unter Verwendung von Flüssigkristallen (Abschn. 7.2), die beleuchtungsunterstützte Strukturierung von PS ohne aufwendige Photolithographie (Abschn. 7.3) und schließlich die Integration von Filtern in Solarzellen zur Effektivitätssteigerung (Abschn. 7.4.2).

Die im Rahmen dieser Arbeit eingereichten Erfindungsmeldungen bzw. erteilten Patente sind im Anhang auf Seite XI aufgelistet.

Kapitel 2

Poröses Silicium

Über 2000 Veröffentlichungen alleine aus den letzten drei Jahren, die sich sowohl mit den Grundlagen des Bildungsprozesses, verschiedenen Analysetechniken und schließlich den Applikationen selber beschäftigen, belegen ein großes Interesse an dem Material poröses Silicium (PS) und dem damit verbundenen, eigenen Forschungsgebiet. Die folgenden Abschnitte sollen nun einen kurzen Überblick über das Material, dessen Herstellung und Eigenschaften geben. Einen weiterführenden Überblick erhält man in Übersichtsartikeln und Lehrbüchern [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von porösem Silicium findet sich in Kapitel 4.5.

Aufgrund der Bedeutung für Applikationen ist in Abschnitt 2.7 der aktuelle Stand im Gebiet Photolumineszenz und Elektrolumineszenz auf Basis von porösem Silicium zusammengefaßt.

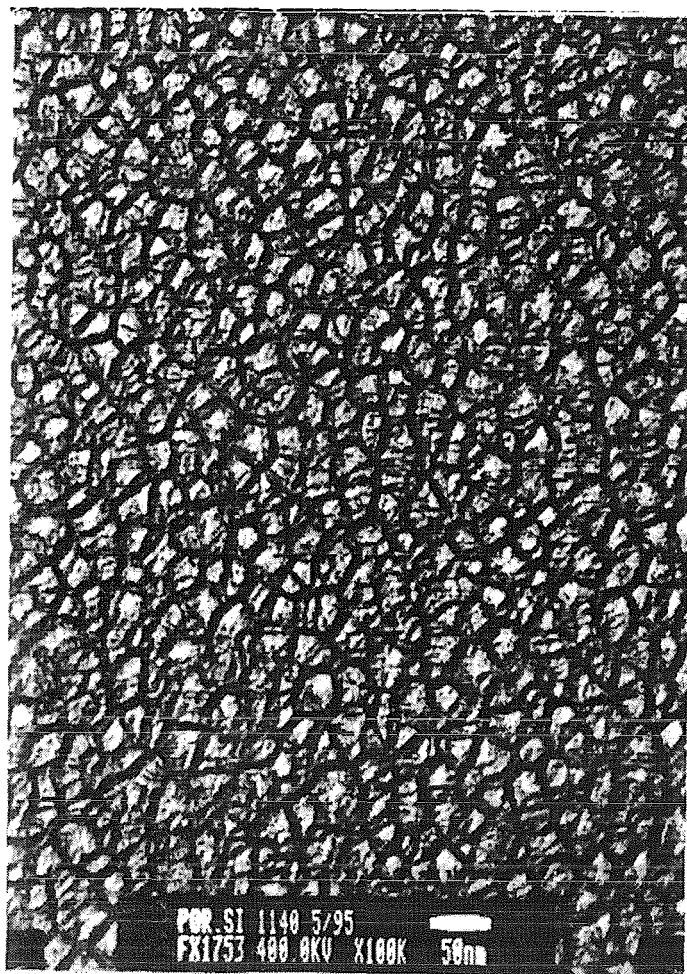


Abb. 2.1: TEM-Aufsichtsaufnahme einer elektrochemisch hergestellten Schicht aus porösem Silicium unter Verwendung von *p*-dotiertem Substratmaterial. Deutlich sind in der Abbildung die Poren (helle Bereiche) und das Silicium-Skelett (dunkle Stege) zu erkennen.

2.1 Grundlagen

Das poröse Silicium besitzt eine schwammartige Mikrostruktur mit einer je nach Präparationsbedingungen unterschiedlich ausgeprägten Vernetzung des verbleibenden Skelettes aus kristallinem Silicium (dunkle Stege in Abb. 2.1). Charakteristisch für eine Probe ist die Dimension der stochastisch verteilten Ätzkanäle (sog. Poren, in Abb. 2.1 als helle Bereiche erkennbar), deren Durchmesser durch die Herstellungsparameter von 10 Å bis zu einigen μm variierbar ist. Sie resultieren aus einer selektiven Ablösung einzelner Silicium-Atome in einem elektrochemischen Ätzprozeß. Die Struktur dieses Materiales wird eng mit den besonders für Applikationen interessanten Eigenschaften einer intensiven, spektral breitbandigen Lumineszenz bei Raumtemperatur im sichtbaren Spektralbereich verknüpft [2, 30], wodurch poröses Silicium (PS) in den letzten fünf Jahren sehr stark in den Vordergrund des Interesses gerückt ist. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen beschäftigt sich bereits ausschließlich mit den Applikationsmöglichkeiten, wobei allerdings die grundlegenden physikalischen Mechanismen der Lumineszenz immer noch Gegenstand interdisziplinärer Forschung und Diskussion sind.

Zusätzlich zu den Lumineszenzeigenschaften sind die weiteren, optischen Eigenschaften des porösen Siliciums von Interesse: Die mikroskopische Struktur bewegt sich in einer Größenordnung, die kleiner als die Lichtwellenlänge ist und somit für das Licht ein sog. *effektives Medium* bildet. Die optischen Eigenschaften dieses Materiales lassen sich dabei durch das mit den Ätzparametern steuerbare Verhältnis von Poren zu Silicium-Skelett verändern [21, 20, 31]. Dies wird im nächsten Kapitel näher beschrieben und diskutiert.

Zum tieferen Verständnis der Herstellung, der Eigenschaften und natürlich der Optimierung von z. B. Katalysatoren [32, 33], Leuchtdioden [34, 35, 36, 37] und optischen Komponenten wie z. B. Wellenleitern [38], Photodetektoren [39, 40] und Filtern [21] auf der Basis des porösen Siliciums ist die grundlegende Kenntnis der verschiedenen Modellvorstellungen zum Bildungsmechanismus von PS eine wichtige Voraussetzung.

Bevor jedoch detaillierter auf unterschiedliche Bildungsmodelle eingegangen wird, werden im folgenden kurz das Halbleiter-Elektrolyt-System und die hinter der Bildung von PS stehenden, elektrochemischen Reaktionen erläutert und anschließend eine Übersicht der morphologiebeeinflussenden Parameter zur Bildung von PS gegeben.

2.2 Elektrochemie

Der folgende Abschnitt soll im wesentlichen die Grundlagen des Halbleiter-Elektrolyt-Systems erläutern und die ablaufenden chemischen Reaktionen beschreiben. Weiterhin folgt eine kurze Diskussion der Kennlinien des Systems Silicium/Elektrolyt.

2.2.1 Halbleiter-Elektrolyt Kontakte

Um die ablaufenden chemischen und elektrochemischen Reaktionen besser zu verstehen, soll im folgenden kurz das Halbleiter-Elektrolyt-System behandelt werden. Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte zeigen mit ihrem dotierungsabhängigen, gleichrichtenden Verhalten eine dem Schottky-Kontakt ähnliche Strom-Spannungscharakteristik. Bei Kontakt von zwei verschiedenen Materialien stellt sich ein Potentialausgleich ein. In dem vorliegenden System bildet sich daher auf der Elektrolytseite eine Doppelschicht von geladenen Ionen analog der Ansammlung von freien Elektronen in einem Metall [41, 42]. Diese Ansammlung von Ladungen wird auf der Halbleiterseite durch eine Raumladungszone kompensiert. Wird diese Kompensation nicht durch

Majoritäts- oder Minoritätsladungsträger erreicht, so bilden ortsgebundene Dotieratome die Raumladungszone, wodurch sie mehrere μm dick sein kann. Ein Ladungsaustausch zwischen den Oberflächenzuständen und den Ionen in der Lösung führt zur Ausbildung von verschiedenen Ladungsrandschichten an der Halbleiteroberfläche. Ein einfaches, schematisches Modell eines solchen Kontaktes ist in Abb. 2.2 vorgestellt: Die Helmholtz(doppel)schicht reicht von der Festkörperoberfläche bis zu der sog. äußeren Helmholtzebene. Die der Festkörperoberfläche zugewandte Ladungsträgerschicht besteht aus überschüssigen Ladungen in den Oberflächenzuständen des Halbleiters. Diese Ladungen kommen im Fall nicht entarteter Halbleiter durch eine Adsorption von Ionen aus der Lösung zustande. Die Ladung auf der äußeren Helmholtzebene wird von Ionen aufgebaut, die aufgrund der Anziehungskraft der überschüssigen Ladungen auf der Festkörperoberfläche zum Festkörper driften. Die Lage der äußeren Helmholtzebene ist damit definiert als der nächstmögliche Abstand freier beweglicher Ionen zur Halbleiteroberfläche. Die der Helmholtzschicht folgende Gouy-Chapmann-Schicht ist eine Raumladungszone im Elektrolyten, die Ladungen auf der äußeren Elektrode kompensiert, wenn die Ionen auf der äußeren Helmholtzebene dazu nicht ausreichen. In konzentrierten Lösungen, wie im vorliegenden Fall, ist diese Schicht jedoch extrem dünn und kann sogar vernachlässigt werden.

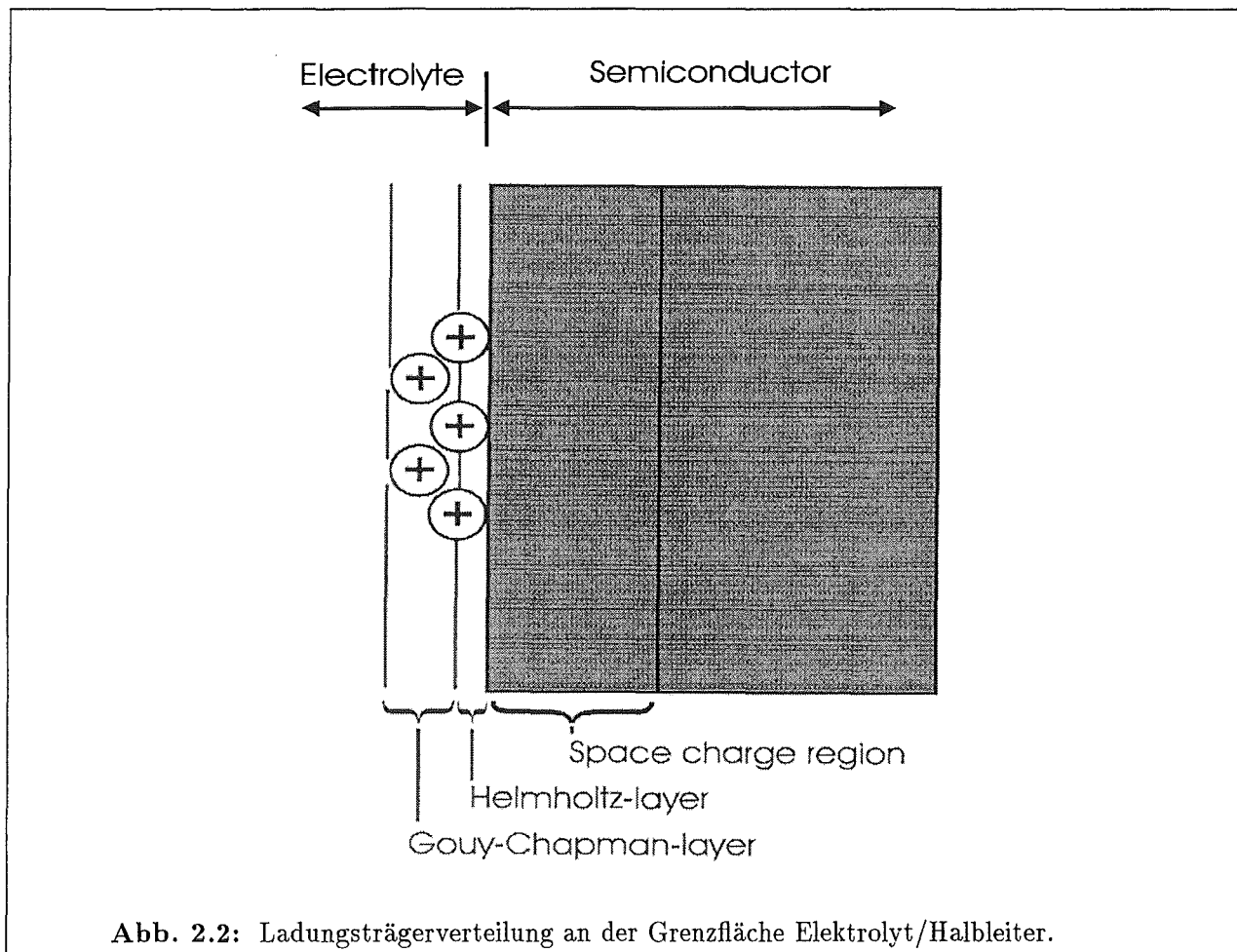
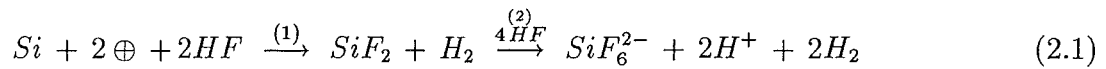


Abb. 2.2: Ladungsträgerverteilung an der Grenzfläche Elektrolyt/Halbleiter.

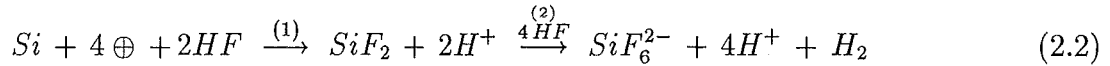
2.2.2 Chemische Reaktionen

Poröse Siliciumschichten werden in einem elektrochemischen Ätzprozeß in konzentrierter HF -Lösung hergestellt, wobei das Si -Substrat die Anode und ein im Elektrolyt befindliches Platingitter die Kathode bilden. Dabei erfolgt kein globaler Abtrag der Oberfläche (sog. Elektropolieren),

sondern es werden aufgrund der chemischen Reaktionsgleichungen

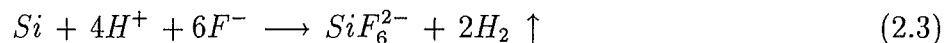


bzw.



werden unter Beteiligung von Löchern ($\oplus$) lokal einzelne Si -Atome in die Lösung überführt [30, 43]. Als stabiles Endprodukt geht in beiden Fällen SiF_6^{2-} in Lösung. Die Anzahl der beteiligten Löcher gibt Aufschluß über die Valenz des ablaufenden Prozesses. Außer den beiden aufgeführten Reaktionsgleichungen des rein *divalenten* (Gl. 2.1) und des rein *tetravalenten* (Gl. 2.2) Prozesses gibt es je nach Präparation der Proben eine unterschiedliche Wichtung beider Reaktionsabläufe, so daß die resultierende Valenz zwischen 2 und 4 liegen kann (d. h. , daß 2 bis 4 Löcher für die Ablösung eines Si -Atomes gebraucht werden, vergl. Abb. 2.3). Reaktionsteil (1) der Gleichungen benötigt für die Reaktionskinetik eine Zufuhr von Ladungsträgern zum Ort der Reaktion, es handelt sich also um den elektrochemischen Anteil, wobei Teil (2) einen rein chemischen Prozeß darstellt. Eine differenzierte Darstellung der immer noch in Diskussion stehenden, ablaufenden Reaktionsprozesse ist in [25] zu finden.

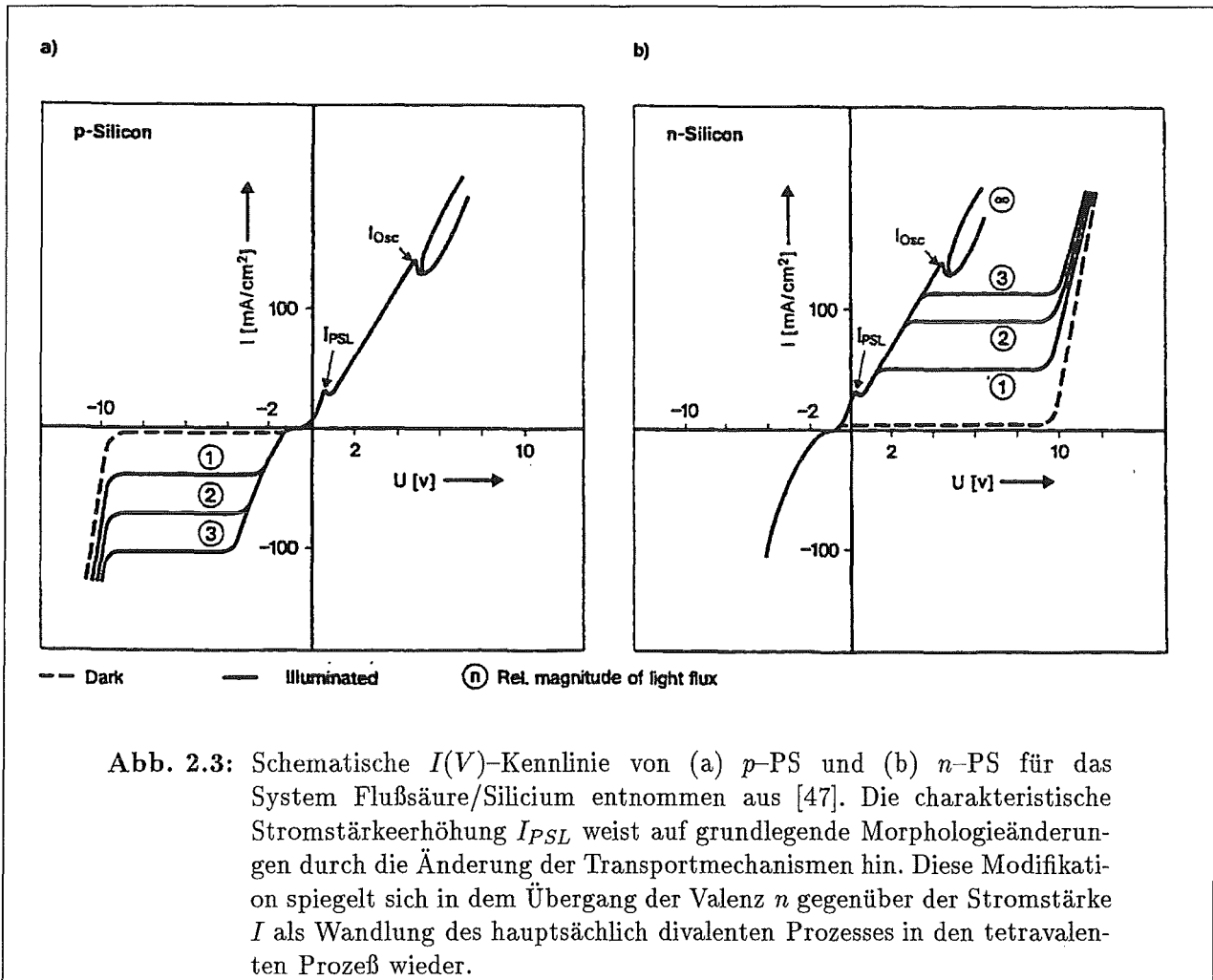
Außer dem elektrochemischen Reaktionsprozeß könnten aufgrund der entstehenden großen Oberfläche des PS (je nach Wahl der Herstellungsparameter von $10\text{ m}^2/\text{cm}^3$ bis über $1000\text{ m}^2/\text{cm}^3$ [44]) rein chemische Prozesse durch Bildung und anschließende Ablösung eines Oxides eine Rolle spielen. Diese chemische Auflösung setzt voraus, daß lokal Kreisströme fließen, die die zur Reaktion benötigten Ladungen bereitstellen [45]. Die dann ablaufende chemische Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



Die Ätzrate für das rein chemische Ätzen von kristallinem Silicium in konzentrierter Flußsäure ist sehr gering (ca. $0,3\text{ Å}/\text{min}$) [46]. Bisherige Untersuchungen an PS zeigen, daß die Gesamtporosität durch das chemische Ätzen erhöht wird. Die Ätzrate des chemischen Ätzens konnte bei einer $5\mu\text{m}$ dicken Schicht auf p -Substrat bei einer Porosität von 70 % zu $0,055\text{ Å}/\text{min}$ berechnet werden [31].

2.2.3 Strom–Spannungscharakteristik

Messungen der Strom–Spannungscharakteristiken an dem System Elektrolyt/Silicium deuten an, daß es sich sowohl bei Verwendung von p -dotiertem als auch bei n -dotiertem Substrat um ein modifiziertes Schottky–Dioden–Verhalten des Systemes handelt [43, 47, 48, 49]. Unter kathodischen Bedingungen entsteht gasförmiger Wasserstoff ohne Bildung einer porösen Schicht, im Bereich anodischer Spannung schreitet die Bildung einer Schicht unter einer hauptsächlich divalenten Auflösung von Si bis zu einem charakteristischen Peak I_{PSL} in der Strom–Spannungs–Kennlinie voran (Abb. 2.3). Dieser Peak wird einer für die Bildung des gasförmigen Wasserstoffs benötigten Spannungsüberhöhung zugeschrieben [43]. Die Lage dieser Überhöhung ist besonders für n -PS mit der Substratorientierung verknüpft [49]. Höhere anodische Spannungen bewirken den vornehmlich tetravalenten Prozeß des Elektropolierens ($I_{PSL} < I < I_{Osc}$). Eine weitere Überhöhung der Kennlinie mit anschließenden Oszillationen zu höheren Spannungen ($I > I_{Osc}$)



weist auf den Übergang des tetravalenten zum chemischen Prozeß der Auflösung eines anodisch gebildeten Oxides hin [43, 49] (siehe auch 2.3. Die Unterteilung der Kennlinien kann durch die unterschiedlichen Transportphänomene bei der Bildung von PS erklärt werden. Bis zur charakteristischen Stromstärke I_{PSL} bestimmt der Ladungsträgertransport vom Substrat zur Oberfläche als langsamster Schritt den Reaktionsablauf, für $I > I_{PSL}$ jedoch dominiert der Massentransport im Elektrolyten, so daß ein Überangebot an Löchern ($\oplus$) einen ganzflächigen Abtrag der Oberfläche ermöglicht. Auf die besonderen Effekte dieser Mechanismen für die Bildung von n -PS wird in Kapitel 5.3 eingegangen. Für p -PS wird eine analoge $I(V)$ -Kennlinie beobachtet, lediglich im Bereich kathodischer Spannungen ist eine diodentypische Sperrcharakteristik meßbar [25, 47].

2.3 Chemische Zusammensetzung

Der in den Gleichungen (2.1) bzw. (2.2) als Reaktionsprodukt in die Lösung überführte Wasserstoff ermöglicht eine Wasserstoffpassivierung der Si -Oberfläche durch $Si-H$ Bindungen, also eine Absättigung der freien Si -Bindungen (*dangling bonds*) des Si durch Wasserstoffatome [50]. Mit Hilfe von Infrarotspektroskopie (IR) und Photoakustik-Spektroskopie (PAS) können deutliche, in Abhängigkeit der Probenpräparation verschiedene $Si-H_x$ Moden und $Si-O$ Banden beobachtet werden [51, 52]. Der Sauerstoff wird bevorzugt in die rückseitigen Bindungen von Si -Oberflächenatomen (*back-bonds*) eingebaut [53]. Andere Verunreinigungen wie Fluor und

Kohlenstoff wurden in geringen Mengen durch Photoemissionsspektroskopie [54, 55] bzw. Sekundärionenmassenspektroskopie [56] nachgewiesen.

2.4 Mikrostruktur

Da die Herstellung von PS über die Auflösung einer einkristallinen Probe verläuft, bleibt auch in der porösen Struktur die Kristallinität des Ausgangsmaterials erhalten, was XRD-Studien von Barla et al. mittels Doppelkristall-Röntgendiffrakometrie belegen [57]. Neben dem Substrat-peak läßt sich der Peak der an den Netzebenen der porösen Schicht gebeugten Röntgenstrahlen mit seiner geringen Verbreiterung der Halbwertsbreite gegenüber dem perfekten *Si*-Einkristall erkennen. Aufgrund der Winkelseparation aus den Messungen symmetrischer und asymmetrischer Reflexe wurde festgestellt, daß parallel zur Oberfläche nur eine geringfügige Änderung des Netzebenenabstandes im Vergleich zu ungestörtem *Si* vorliegt, wohingegen die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche mit abnehmendem Volumenanteil, d.h. höherer Porosität des verbleibenden Siliciums, zunimmt [58, 59, 60]. Dies spricht für eine im porösen Material größere Gitterkonstante in der zur Oberfläche parallelen Richtung gegenüber dem Substrat, die aufgrund der Verbindung zu diesem auf dessen Gitterkonstante festgelegt wird, so daß es infolge fehlender Relaxation in die neue Gleichgewichtslage zu Strain in der porösen Schicht kommt. Dies führt zu einer konvexen Krümmung des Substrates nach der Herstellung der porösen Schicht [61].

Ursachen dieser Verspannung sind weiterhin Kräfte an den inneren Oberflächen der porösen Struktur [62] durch Oberflächenrekonstruktion und Bildung einer dünnen *SiO₂*-Schicht an der Oberfläche und den Porenwänden.

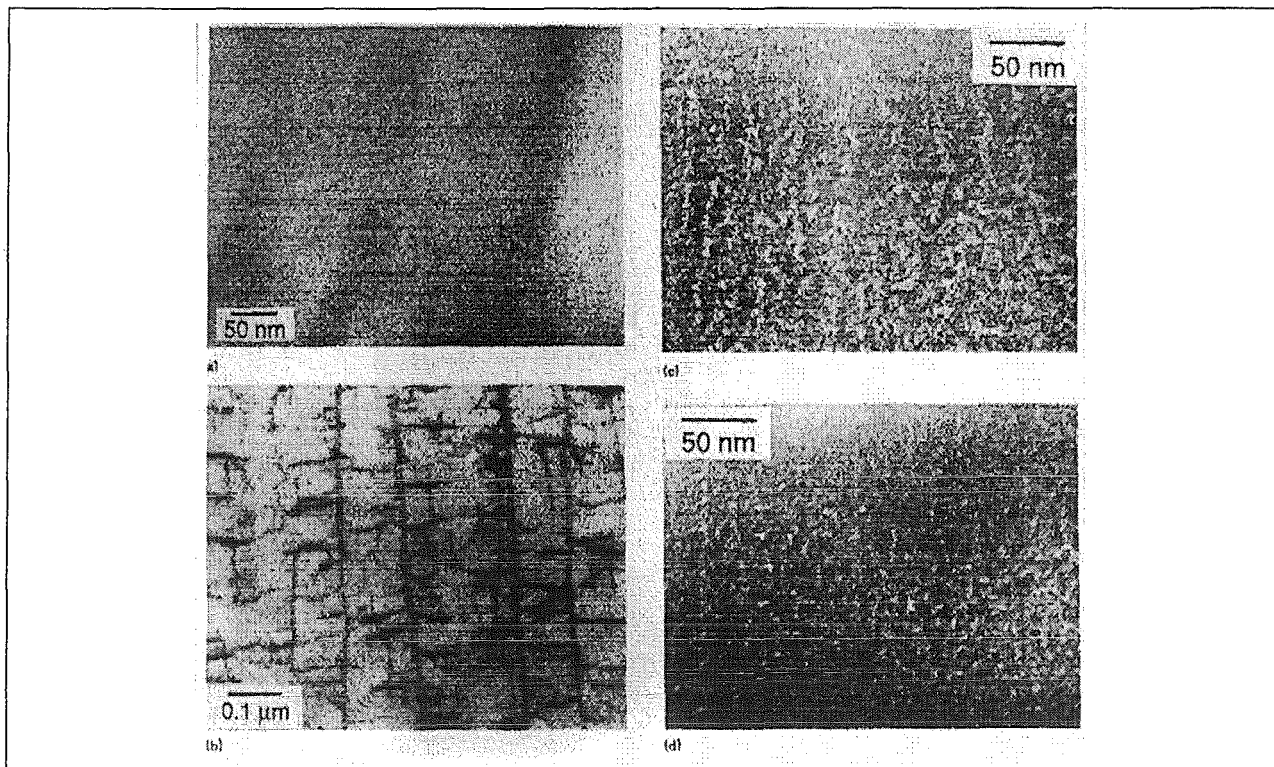


Abb. 2.4: Querschnitts-TEM-Aufnahmen zeigen die grundsätzlichen Unterschiede in der Morphologie von PS auf unterschiedlich dotierten Substraten: *p* (a), *n* (b), *p*⁺ (c), *n*⁺ (d) [25]. Die Schichten werden von oben nach unten in das Substrat geätzt.

Zusätzlich deuten winkelabhängige ESR (Electron-Spin-Resonance)-Messungen auf eine dem Substrat gleiche Kristallinität der porösen Struktur hin [63]. Eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionskante [30, 64, 65] und fehlende Strukturen der Spin-Bahn-Aufspaltung des PS lassen größere Anteile von amorphem Si ($a-Si$) im Material unwahrscheinlich erscheinen, wie auch durch Röntgenabsorptionsmessungen gezeigt werden konnte [66].

Vor einer Diskussion möglicher Strukturbeeinflussungen sollen jedoch zunächst die unterschiedlichen Begriffsbildungen zur Beschreibung der Morphologie an Hand von vier typischen TEM-Querschnittsaufnahmen verdeutlicht werden (Abb. 2.4).

Die Klassifizierung der unterschiedlichen Strukturen erfolgt üblicherweise nach der Größe der Poren in dem betreffenden Material [67] und soll hier zum besseren Verständnis der in der Literatur verwandten Begriffe erläutert werden: Während man bei p -Material mit seiner stark vernetzten isotropen Struktur von sog. *Mikro-PS* (Porengröße $< 2\text{ nm}$) spricht, bezeichnet man das anisotrope p^+ - und n^+ -Material mit seinen deutlichen Ätzkanälen und einer Porengröße von 2 nm bis zu 50 nm als *Meso-PS*. Das hier abgebildete n -Material mit den deutlich gerichteten, einigen Mikrometer langen Ätzkanälen klassifiziert man mit einer Porengröße $> 50\text{ nm}$ als *Makro-PS*.

Neben den hier durch die Dotierung des Substratmaterials vorgegebenen, groben Klassifizierungen läßt sich weiterer Einfluß auf die Morphologie durch die Wahl der Ätzparameter während der Herstellung ausüben. Ein Überblick wird im folgenden Abschnitt gegeben.

2.5 Strukturbeeinflussung

Die Struktur von porösem Silicium kann durch eine Vielzahl von Parametern gezielt beeinflusst werden:

- Zum einen ist dies der für den Ablauf der Reaktion angelegte *Strom* bzw. die angelegte *Spannung*. Für die Herstellung des PS haben sich galvanostatische Bedingungen aufgrund der besseren Prozeßkontrolle bewährt. Mit Hilfe der Stromdichte läßt sich in bestimmten Grenzen die Porosität, also das Verhältnis der Volumenanteile von abgelöstem Si zum Gesamtschichtvolumen, einstellen. Allerdings üben auch die nachfolgenden Parameter z. T. entscheidenden Einfluß auf die Porosität aus [44, 68] (siehe auch Kapitel 5.5.3).
- *Dotierungsgrad* und *-art* haben wie bereits erwähnt einen wesentlichen Einfluß auf die Morphologie des PS. Es müssen z. B. bei n -dotiertem Material durch Beleuchtung der Probe photogenerierte Ladungsträger zur Verfügung gestellt werden, bestimmte Vorstrukturierungen mit einer für Ladungsträgerdurchbrüche infolge erhöhter Felder geeigneten Geometrie ermöglichen aber auch die Bildung von sog. Makroporen ohne Beleuchtungseinfluß [44].
- Die *HF-Konzentration* im Elektrolyten nimmt einen merklichen Einfluß auf die Morphologie. Mit ansteigender *HF-Konzentration* erfolgt bei gleicher Stromstärke eine Abnahme der Porosität bei gleichzeitiger Reduktion der mittleren Porenradien [69, 70]. Diese Ergebnisse wurden indirekt durch Gasadsorptionsmessungen verifiziert [44, 69]. Der zur Verwendung der Schichtherstellung benutzte Elektrolyt setzt sich normalerweise aus wässriger *HF-Lösung* und Ethanol (zur besseren Benetzung der Oberfläche aufgrund des hydrophoben Verhaltens von PS) zusammen. Eine Variation der Elektrolytkomposition beeinflusst zudem das chemische Ätzen, die dadurch hervorgerufene, geänderte Diffusion die Struktur der porösen Schicht (siehe Kapitel 5).

- Die *Ätzzeit* bestimmt die Schichtdicke der porösen Schicht. Einflüsse der Verweilzeit im Elektrolyten mit und ohne Ätzstrom auf die Mikrostruktur und damit ein rein chemisches Ätzen werden in Kapitel 5 diskutiert.
- Eine *Beleuchtung* der Proben führt eine zusätzliche Auswahl von variierbaren Parametern mit sich. Sowohl Porosität als auch Schichtdicke und Morphologie werden von Beleuchtungswellenlänge und -art (monochromatisch oder spektral breitbandig), Beleuchtungsstärke, -dauer und schließlich auch vom Zeitpunkt (Beleuchtung während oder nach der Herstellung) beeinflusst. Diese Punkte werden in Abschnitt 5.3 noch eingehend behandelt.
- Die Geometrie der Ätzzelle, d. h. Größe, Form und Abstand des Platindrahtes von der Anode, anderer Elektrodengeometrien und die Umgebungstemperatur führen zu weiteren möglichen Variationsparametern, die im wesentlichen die Homogenität der Probe beeinflussen [71]. Auch zu diesem Parametersatz finden sich in der Literatur nur sehr wenige, vereinzelte Angaben. Sie sollen in Kap. 5 untersucht werden.
- Schließlich ist vorstellbar, daß auch die Elektrolytmenge in den zumeist verwendeten geschlossenen Systemen aufgrund des Verbrauches von Fluoratomen für den Herstellungsprozeß bedeutend ist. Die Auswirkungen werden in Kap. 5 näher untersucht.
- Weitere Parameter wie z. B. Ätzen im Magnetfeld [72] oder überlagertem elektrischen Feld oder ein Temperatureinfluß auf die ablaufende chemischen Reaktionen [73] sind nur vereinzelt zu finden. Sie sind hier der Vollständigkeit halber aufgelistet.

Der Einfluß der wichtigsten der zuvor aufgezählten Parameter auf die Mikrostruktur wird nun an Hand von porösen Proben aus *p*-Substrat erläutert. Aufgrund des komplexen Aufbaus und der vielfältigen Anzahl variierbarer Parameter bei der Herstellung des PS ist es schwierig, umfassende Meßmethoden zu seiner Charakterisierung zu finden. In der Literatur sind neben abbildenden Verfahren wie TEM vor allem spektroskopische und nukleartechnische Untersuchungsmethoden zur Klärung des Einflusses von Substratdotierung, Porosität, Alterung und chemischer Zusammensetzung anzutreffen, von denen auf die erstgenannten in diesem Abschnitt kurz eingegangen werden soll.

Die Verwendung der Spektroskopie in ihren verschiedenen Formen beinhaltet vielschichtige und umfangreiche Auswertungen mit Hilfe modelltheoretischer Ansätze, die im Hinblick auf die diese Arbeit betreffenden Meßmethoden in Kapitel 3 noch näher erläutert werden.

2.5.1 Dotierung

Zu der Auswertung der mit Raman-Spektroskopie an PS aufgenommenen Spektren existiert ein komplexes Modell [74], das in Kapitel 3.2.3 kurz erläutert werden wird. Zum Verständnis in diesem Zusammenhang soll nur erwähnt werden, daß sich der zu niedrigen Wellenzahlen verschobene und asymmetrische Raman-Peak von PS mit Hilfe des Modelles aus überlagerten Streubeiträgen synthetisiert, die charakteristisch für Nanokristallite unterschiedlicher Größe sind [74]. So lassen sich durch Anpassung an die Ramanspektren Kristallitgrößenverteilungen und somit Aussagen über die Mikrostruktur gewinnen. Untersuchungen (Abb. 2.5) zeigen eine merkliche Dotierungsabhängigkeit in der Mikrostruktur [52]. Mit abnehmender Dotierung ist ein deutlicher Trend zu kleineren Kristalliten zu erkennen, der sich auch in den TEM-Aufnahmen (Abb. 2.4) wiederfindet.

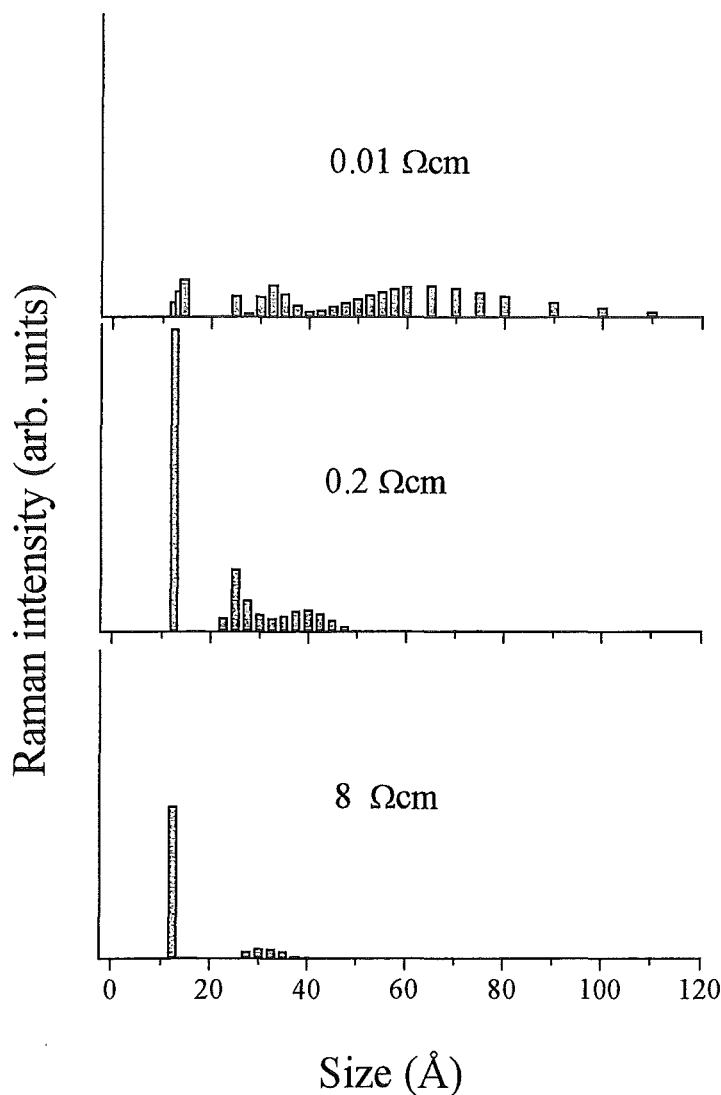


Abb. 2.5: Kristallitgrößenverteilung von 73 %-PS für verschiedene Dotierungen, ermittelt aus einer Anpassung von Raman-Spektren (entnommen aus [52]).

2.5.2 HF-Konzentration

Eine zunehmende HF-Konzentration ist bei gleichbleibender Anodisierungsstromdichte für eine Abnahme der Porosität verantwortlich (Abb. 2.6). Bei HF-Konzentrationen von unter 10 % beginnt das Elektropolieren der Schicht (großflächiger Abtrag) [69].

2.5.3 Porosität

Untersuchungen der durch die unterschiedliche Porosität gegebenen Morphologiemodifikationen (Abb. 2.7) zeigen, daß mit steigender Porosität für hochdotiertes PS eine Reduktion von großen Kristalliten beobachtet wird. Diese Tendenz wird auch in TEM-Bildern [51] wiedergefunden, die mit wachsender Porosität eine Dünningung der im PS befindlichen Stege und eine damit einhergehende Ausweitung der Poren zeigen, wobei aufgrund präparativer Bedingungen eine direkter Vergleich nicht möglich ist [75]. Weiterhin korreliert eine Erhöhung der Porosität

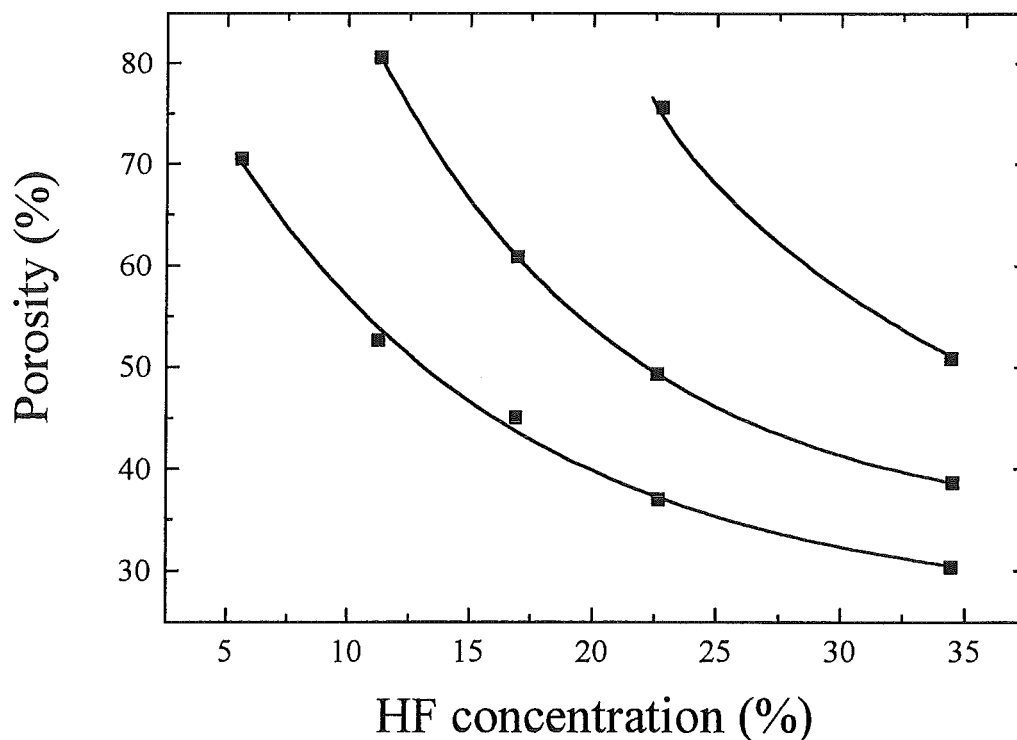


Abb. 2.6: Abhängigkeit der gravimetrisch bestimmten Porosität von der HF-Konzentration auf *p*-Substraten mit $0,01 \Omega\text{cm}$. Die Stromdichten nehmen von links nach rechts von 20 mA/cm^2 über 80 mA/cm^2 bis hin zu 240 mA/cm^2 zu. Daten entnommen aus [69]

in dem untersuchten Material sowohl mit einer verstärkten Modulation der gemessenen Fabry-Perot-Schichtdickeninterferenzen [51] als auch mit einer Verringerung des Imaginärteiles der pseudodielektrischen Funktion [76], was für eine grundlegende Änderung der Topologie des PS in Abhängigkeit des Materialanteiles spricht.

Systematische Untersuchungen des Zusammenhanges von Porosität und Ätzstromdichte wurden in [20] und [31] zusammengetragen. In Abb. 2.8 ist die Porosität als Funktion der Ätzstromdichte aufgetragen.

Zu erkennen sind vor allem zwei Trends: Mit zunehmender Anodisierungsstromdichte steigt für alle Dotierungen die Porosität nahezu linear an. Lediglich in Bereichen niedriger Porosität kann nach dem überproportionalen starken Abfall der Porosität ein deutlicher Anstieg beobachtet werden [52] (in Abb. 2.8 nicht dargestellt). Weiterhin ist die Zunahme der Porosität mit zunehmender Dotierung nicht linear. Sowohl der Anstieg zu kleinen Porositäten als auch die Nichtlinearität lassen sich durch die unterschiedlichen Valenzen der chemischen Reaktionen begründen. Die aus eigenen Untersuchungen und Untersuchungen in [31] angepaßten, funktionalen Zusammenhänge von Porosität und Stromdichte sind in Anhang C zu finden.

2.5.4 Ätzrate

In Abb. 2.9 ist die Ätzrate als Funktion der Anodisierungsstromdichte aufgetragen. Die Ätzrate wurde mittels Tiefenprofiler nach Ablösen der porösen Schicht bzw. mittels Raster-Elektronen-Mikroskop bestimmt. Analog zu dem Zusammenhang Porosität-Dotierung ist auch zwischen der Ätzrate und der Dotierung kein linearer Zusammenhang feststellbar. Grund ist auch hier wieder die den einzelnen chemischen Reaktionen zugrunde liegende, unterschiedliche Valenz.

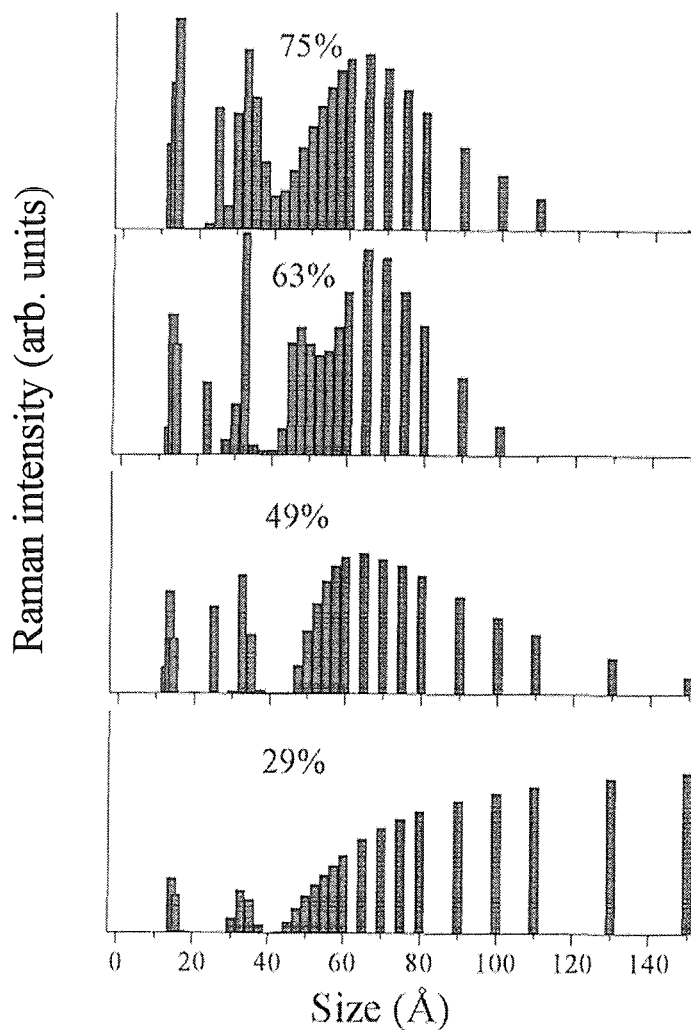


Abb. 2.7: Kristallitgrößenverteilung von hochdotiertem PS für verschiedene Porositäten, entnommen aus [52]

2.5.5 Alterung

Durch Zuordnung der $Si-H$ und $Si-O$ Oszillatoren zu bestimmten Schwingungsmoden konnte mit Hilfe der Reflexionspektroskopie gezeigt werden, daß bei Lagerung des PS an Luft eine deutliche Erhöhung der Sauerstoffmoden auftritt [52, 77, 78]. Im Einklang dazu befinden sich Photoemissionsspektroskopie-Messungen (XPS), die belegen, daß durch diese Lagerung in Abhängigkeit der Dotierung eine Zunahme der Si^{+1} und Si^{+4} Oxidationszustände beobachtet wird [52]. Dies wird mit der unterschiedlichen Ausbildung von Suboxiden aufgrund der dotierungsabhängig nicht ideal rekonstruierten $Si(100)$ Oberfläche von p -Material bzw. $Si(111)$ Oberfläche von p^+ -Material begründet. Eine weitere Betrachtung der Reflexionsmessungen bedarf eines tieferen Verständnisses der zur Auswertung benötigten Effektiv-Medium-Theorien. Photolumineszenzmessungen weisen eine drastische Abhängigkeit von Dotierung und Porosität und Alterung auf: Mit ansteigender Porosität bei gleicher Substratdotierung und auch mit sinkender Dotierung bei gleichbleibender Porosität nimmt die Photolumineszenz (PL)-Intensität zu [52]. Gerade diese Messungen verdeutlichen, daß für Anwendungen die Charakterisierung der Mikrostruktur bzw. die Vorhersage der gewünschten Eigenschaften durch Beeinflussung der Mikrostruktur eine wichtige Rolle spielen wird. Für die Alterung gibt es keine eindeutige Ten-

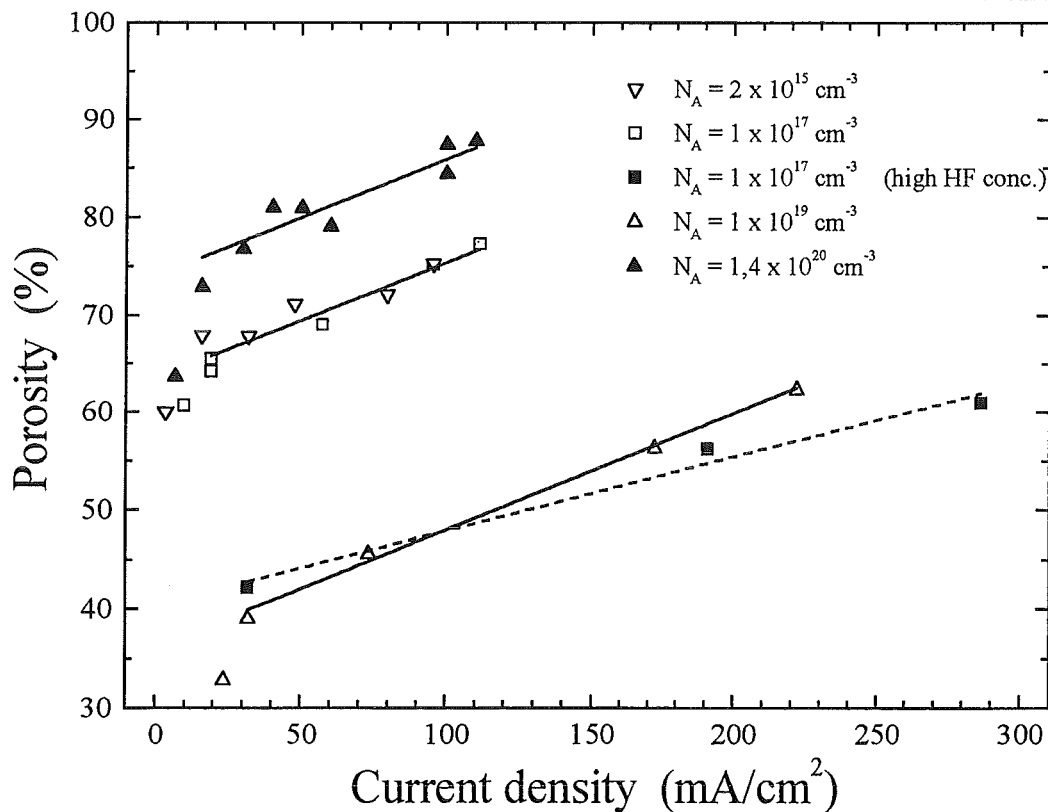


Abb. 2.8: Gravimetrisch bestimmte Porosität als Funktion der Ätzstromdichte für verschiedenen Dotierungen. Die Daten sind aus [20] und [31] entnommen.

denz des Verhaltens der PL-Intensität, sie hängt vielmehr von Ausgangszustand und Art der Alterung (natürliche Oxidbildung [52, 77], Oxidbildung durch thermische [77, 79, 80] bzw. chemische Prozessschritte [81, 2]) ab. Als Grund für dieses Verhalten wird eine unterschiedliche Oberflächenpassivierung in Abhängigkeit der Oxidationsprozesse angegeben. Photolumineszenz- und Elektron-Spin-Resonanz (ESR)-Messungen weisen eine eindeutige Abhängigkeit der PL-Intensität von dieser Passivierung auf [63], da vor allem die radiativen Zerfallskanäle durch nichtstrahlende Rekombinationszentren beeinträchtigt werden.

2.5.6 Brechungsindex

Dem Brechungsindex des porösen Materiales kommt für Anwendungen in der Optik eine zentrale Bedeutung zu. Vor allem den auch in dieser Arbeit untersuchten Schichtsystemen (siehe auch [19]) aus porösem Silicium und deren Einsatz liegt die genaue Bestimmung des Brechungsindex einer Schicht in Abhängigkeit der Ätzparameter zugrunde. Zur Bestimmung des Brechungsindexes ist es notwendig, das Medium poröses Silicium in seine Bestandteile Poren (Vakuum) und Skelett (Silicium) aufzuteilen und aus den einzelnen dielektrischen Funktionen mittels eines geeigneten Modelles ein Gesamtmedium, ein sog. effektives Medium, zu konzipieren. Auf die detaillierte Vorgehensweise wird – da diese Grundlagen auch für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wichtig sind – in Kap. 3 näher eingegangen. Mit Hilfe der so gewonnenen dielektrischen Funktion läßt sich nun der Brechungsindex bzw. die optische Dicke einer porösen Schicht für bestimmte Ätzstromdichten und Substratdotierungen bestimmen. Die in [31] durchgeführten Untersuchungen führen zu den in Abb. 2.10 dargestellten Bereichen, in denen der Brechungsindex für die unterschiedlichen Dotierungen variiert werden kann.

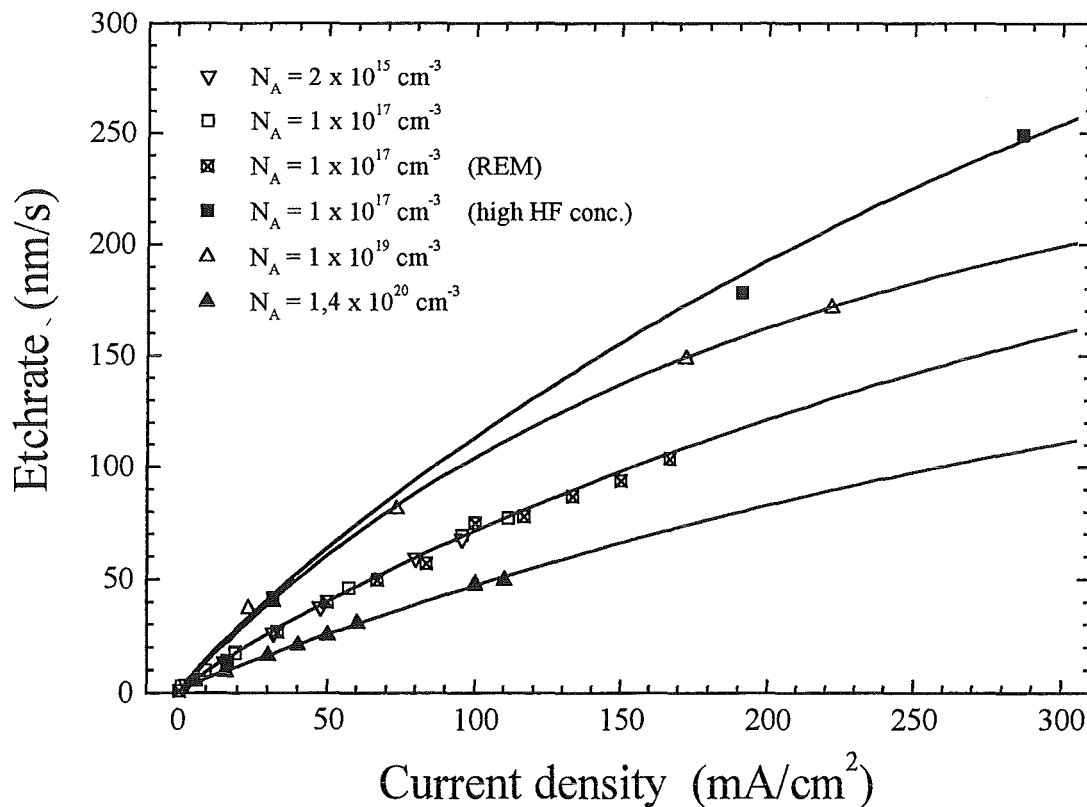


Abb. 2.9: Mittels Tiefenprofiler und REM bestimmte Ätzrate als Funktion der Anodisierungsstromdichte für verschiedene Dotierungen. Die Daten wurden aus [20] und [31] entnommen.

Ein wichtiges Resultat aus Abb. 2.10 ist, daß der Brechungsindexbereich bei dem höher dotierten p^+ Material einen weitaus größeren Spielraum läßt als beim p -PS und einen anderen Bereich von Brechungsindex-Werten abdeckt. Bei z. B. 15.000 cm^{-1} ist der Wertebereich der Brechungsindizes bei p -PS auf den Bereich 1,36 bis 1,75 beschränkt, bei p^+ -PS dagegen auf 1,7 bis 3. Je nach Anwendung muß somit eine geeignete Substratwahl erfolgen. Die Berechnung des Brechungsindex zu der jeweils angelegten Stromdichte und die zur Erstellung von Bragg-Reflektoren notwendigen Schichtdicken läßt sich gemäß Anhang D durchführen.

2.6 Modelle zum Bildungsprozeß

Die nun im folgenden vorgestellten Modelle zur Bildung von PS versuchen auf recht unterschiedliche Weise, die eben erläuterten Strukturunterschiede zu erklären. Allen Modellen gemeinsam ist jedoch eine häufig nicht näher spezifizierte Initialphase des Ätzprozesses an Oberflächenverunreinigungen bzw. -rauigkeiten und/oder Dotieratomen [25, 82, 83, 49].

2.6.1 Beale-Modell

Das historisch wohl älteste Modell ist das Beale-Modell [84, 85, 86]. Es ist eine elektrostatische Beschreibung der Porenbildung und postuliert eine aufgrund von Oberflächenzuständen verursachte Ausbildung einer Raumladungszone. Eine damit verbundene Verarmung von Ladungsträgern im oberflächennahen Bereich (Abb. 2.11 links) konnte unabhängig von diesem

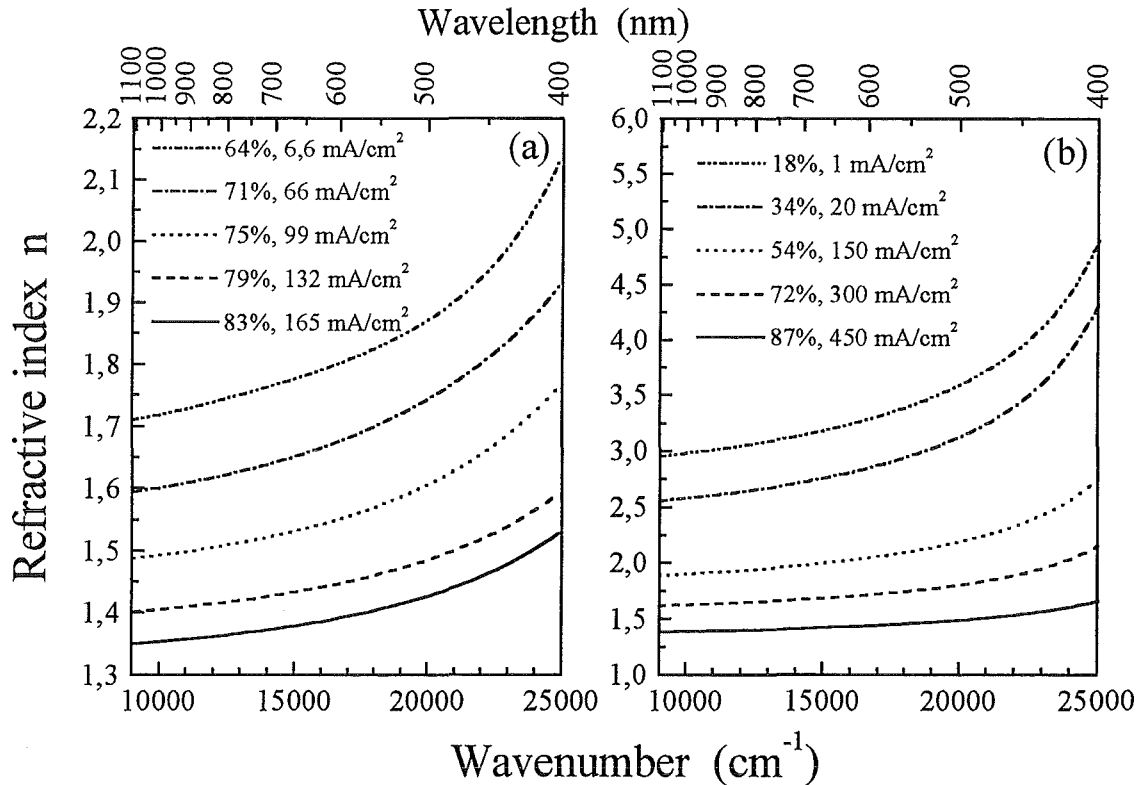


Abb. 2.10: Brechungsindices in Abhängigkeit der Anodisierungsstromdichte für (a) p -PS und (b) p^+ -PS mit der Porosität bzw. Ätzstromdichte als Parameter. Die Daten sind aus [31] entnommen.

modelltheoretischen Ansatz durch Messungen der Oberflächenzustandsdichte am verbleibenden Material nachgewiesen werden [87]. Die Geometrie der Poren bewirkt nun eine Konzentration der elektrischen Feldlinien am Porenboden, so daß dort auch vermehrt Ladungsträger der elektrochemischen Reaktion zur Verfügung gestellt werden können. Somit wird die Bildung von PS fortgesetzt. Die Entstehung einer mikroporösen Schicht auf den Ätzkanälen des makroporösen n -Materialies kann nicht erklärt werden. Das für dieses Modell zur Erklärung poröser Schichten auf n - und p -Material benötigte Fermi-level-pinning in der Mitte der Bandlücke gilt als problematisch [32].

2.6.2 Diffusionsbegrenztes-Modell

Mathematisch ähnlich dem Beale-Modell geht das diffusionsbegrenzte Modell von einer stochastischen Diffusion der Löcher ($\oplus$), vom Substrat zur Oberfläche aus [33, 88]. Ein charakteristisches Merkmal dieses Modells ist die Diffusionslänge des Materials, die den aus Geometrie-Gründen zu den Porenspitzen hin verstärkten Transport der Löcher beschreibt. Der Ätzprozeß setzt vornehmlich an diesen Porenspitzen ein, wobei der Rest des Materials an freien Ladungsträgern verarmt ist. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Passivierung der Porenwände gegenüber dem Ätzprozeß [49]. Rechnungen zu diesem Modell liefern dem PS ähnliche fraktale Strukturen. Obwohl damit eine Unterscheidung von n - und p -Material ermöglicht wird, versagt die Beschreibung bei der Differenzierung von p - und p^+ -Material, wobei letzteres der höheren Dotieratomkonzentration wegen eine weitaus feinere Struktur aufweisen sollte [32].

2.6.3 Raten-Modell

Das Raten-Modell ist im wesentlichen eine Beschreibung der Porenbildung durch konkurrierende Prozesse der Oxidfilmbildung und anschließender Auflösung durch den Elektrolyten. Eine Beschreibung erfolgt durch die zu diesen Reaktionen gehörenden Ratengleichungen und ist infolge der großen Anzahl freier Parameter eine komplexe und unhandliche Darstellung [32].

2.6.4 Quanten-Modell

Das wohl bekannteste Modell ist das Quanten-Modell. In diesem Zusammenhang wird oft der von Canham geprägte Begriff *Quantum wire* verwendet [89]. Er stellt bildhaft die durch die Quantisierung hervorgerufene Änderung des Bandabstandes gegenüber perfektem *Si* dar. Ein Nachweis dafür fanden Lehmann und Gösele durch den in optischen Absorptionsmessungen bestimmten Bandabstand von 1.5 eV in *p*-Material [30]. Mit Hilfe von theoretischen Rechnungen

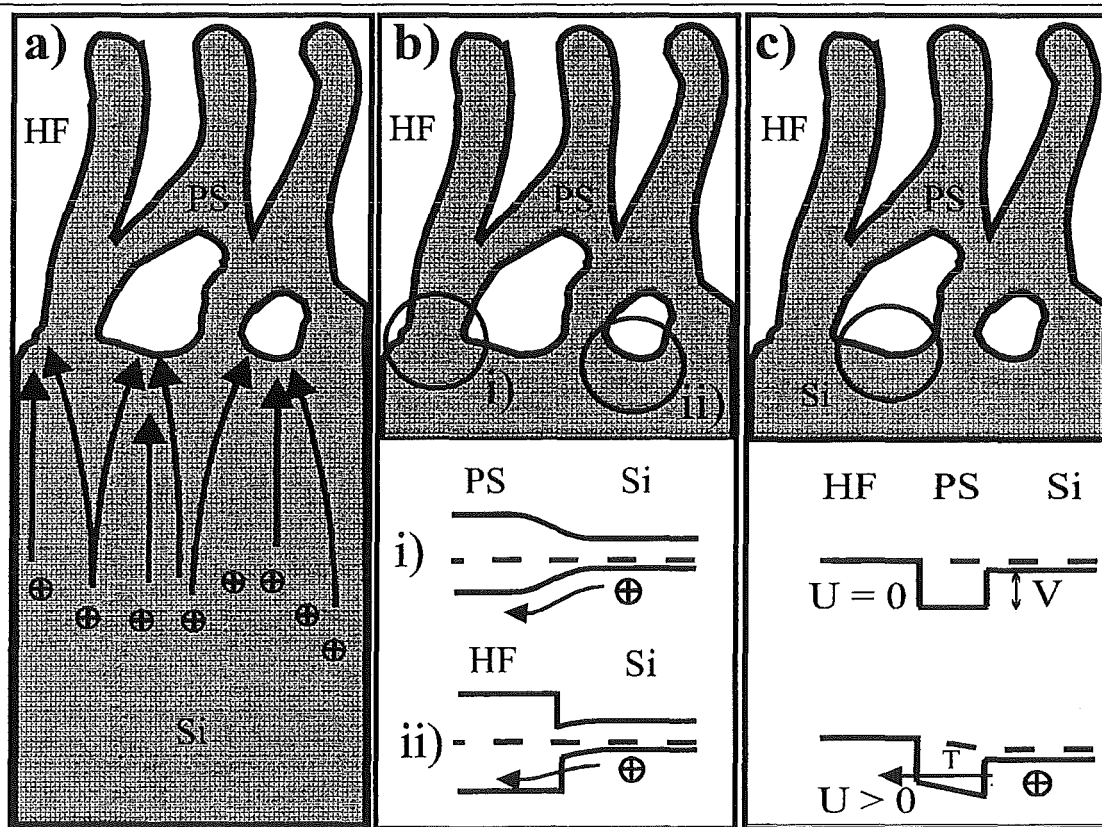


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Beale-Modells, des Quantenmodells (Bildmitte) und des Diffusionsbegrenzten Quantenmodells. Beim Beale-Modell wird der Ladungsträgertransport durch eine elektrostatische Beschreibung erklärt, das Quantenmodell erläutert den Ätzprozeß mit Hilfe der Bandstruktur in Abhängigkeit der Kristallitgröße: Im Fall a) ist kein Löchertransport durch vorhandene Kristallite möglich, so daß das PS an Ladungsträgern verarmt ist, Fall b) zeigt die aufgrund der Bandstruktur mögliche Ätzung am Interface *Si*-Elektrolyt. Das Diffusionsbegrenzte Quantenmodell postuliert ab einer bestimmten Kristallitgröße ein Tunneln der Ladungsträger durch schon gebildete Kristallite bei vorhandener, äußerer Vorspannung (c)).

zur elektronischen Bandstruktur konnten mittels Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) unter Annahme von sphärischen Kristalliten gute Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Daten des Bandabstandes erzielt werden [90, 91]. Auch eine Blauverschiebung der Peaklage der Photolumineszenz mit Abnahme des Durchmessers der *Quantendrähte* unterstützt diese These.

Der fortschreitende Ätzprozeß sorgt für eine zunehmende Reduktion der Kristallitgröße bzw. des Quantendrahtes (Abb. 2.11 b)), bis schließlich eine Verarmung an freien Ladungsträgern weitere elektrochemische Reaktionen verhindert (Abb. 2.11 a)). Das Quanten-Modell ist aber nicht in der Lage, die unterschiedliche Porenstruktur von *n*- und *p*-Material zu erklären [33].

Häufig zu finden ist auch die Beschreibung des Aufbaus von PS aus *Kristalliten* verschiedener Größe und somit auch aus abgrenzbaren Bausteinen mit unterschiedlichem Bandabstand. Dieses Modell wird im Rahmen des nächsten Abschnittes näher erläutert.

2.6.5 Diffusionsbegrenztes Quantenmodell

Das diffusionsbegrenzte Quantenmodell gliedert sich im wesentlichen in zwei Teile [52]: Es beschreibt zum einen makroskopisch den Ladungsträgertransport für Kristallite mit einem Durchmesser $> 60 \text{ \AA}$ mit Hilfe des bekannten diffusionsbegrenzten Modells [33, 88]. Stellt man sich nun zum anderen die mikroskopische Struktur des PS aus einzelnen Kristalliten aufgebaut vor, so kann man leicht erkennen, daß je nach deren Größe die Löcher ($\oplus$) durch die Kristallite tunneln müssen, um zum Elektrolyten zu gelangen und den durch obige Reaktionsgleichungen beschriebenen Ätzprozeß in Gang zu setzen (Abb. 2.11 d)). Aufgrund des aus theoretischen Rechnungen ermittelten Zusammenhanges zwischen Bandabstand und Kristallitgröße und der analogen Behandlung der Tunnelbarriere *Si*-Kristallit-Elektrolyt mit der Barriere einer Schottky-Diode unter Zuhilfenahme der thermischen Emissionstheorie ergeben sich die folgenden Effekte [52, 92]: Summiert man die durch die berechnete Tunnelwahrscheinlichkeit ermittelten Ströme durch die Kristallite zum Gesamtstrom auf und wichtet diesen mit dem Kristallitvolumen, so erhält man eine Modulation des Stromes in Abhängigkeit der Kristallitgröße und der an dem Kristalliten abfallenden Spannung. Die Maxima der Strommodulation ermöglichen ein Fortschreiten des Ätzprozesses und somit eine weitere Reduktion in der Größe der betroffenen Kristallite. Ab einer gewissen Größe bzw. ohne äußere Spannung ist kein Tunneln mehr möglich (Abb. 2.11 c)), so daß eine Verarmung an Ladungsträgern auftritt. Besonders im Hinblick auf die in den folgenden Kapiteln durch Raman-Messungen gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen gewinnt dieses Modell an Bedeutung, da es zunächst das einzige ist, welches Modulationen in der gewonnenen Kristallitgrößenverteilung beschreiben kann. Sicherlich ist es noch auf seine Anwendbarkeit im Hinblick auf *n*- und *p*-Material unter dem Einfluß des morphologiebeeinflussenden Parameters der Beleuchtung zu überprüfen.

Gewiß konnte hier nur ein Ausschnitt der über vierzig modelltheoretischen Ansätze zur Erklärung der Bildung von PS gegeben werden. Jedoch ermöglicht dieser Einblick ein tieferes Verständnis der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Verfahren zur Strukturbestimmung.

2.7 Lumineszenz

Aufgrund der anfänglichen Bedeutung der Lumineszenz für das Forschungsgebiet poröses Silicium [2] soll an dieser Stelle eine kurze Übersicht über die Lumineszenz- bzw. Elektrolumineszenzeigenschaften des porösen Siliciums gegeben werden.

Die Lumineszenz von porösem Silicium umfasst im wesentlichen drei beobachtete Lumineszenzbanden, die infrarote ($0,8 - 1,3 \text{ eV}$) [84, 93, 94], die rote (S-Bande, $1,0 - 2,0 \text{ eV}$) [2] und die blaue (F-Bande, $2,0 - 3,0 \text{ eV}$) [95]. Sie unterscheiden sich neben dem Energiebereich deutlich in Quanteneffizienz und Lebensdauern und vor allem in der Erklärung der Mechanismen der Lumineszenz, die ebenso vielfältig wie die Modelle zur Bildung von porösem Silicium sind ([28, 27]).

Untersuchungen der Elektrolumineszenz gehen auf eine Vielzahl von unterschiedlich hergestellten porösen Schichten ein, wobei die Problematik in der Kontaktierung der porösen Schicht zu suchen ist. Es werden für unterschiedliche Materialsysteme (Übersicht siehe [28]) Quanteneffizienzen von $10^{-6} \%$ ([96]) bis zu $0,2 \%$ ([13]) angegeben. Bei letzterem wurde eine *pn*-Diode als Substrat verwendet und mit ITO (Indium-Tinn-Oxide) kontaktiert. Die Spannung liegt in diesem Fall bei 3 V , so daß die Verwendung als Leuchtdiode auf Siliciumbasis mit akzeptablen Effizienzen bei CMOS kompatiblen Spannungen möglich scheint. Problematisch ist momentan nur die Lebensdauer der Leuchtdiode, die mit mehreren Stunden angegeben wird. Höhere Effizienzen im Bereich von 1% werden durch Verwendung von Flüssigkontakten erzielt [97], wobei die Lebensdauer durch ein Ausfällen von Bestandteilen des Flüssigkontaktes auch auf wenige Stunden begrenzt ist [28].

Kapitel 3

Grundlagen der Meßmethoden

In dem folgenden Kapitel sollen einige Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden kurz beschrieben werden. Vor allem soll dabei auf die spektroskopischen Meßmethoden und deren anschließenden Auswertung eingegangen werden. Für eine detaillierte Darstellung der Sachverhalte sei aber auf weitere Literatur verwiesen.

Zunächst wird aufgrund ihrer zentralen Bedeutung in dieser Arbeit die Reflexionsspektroskopie und die dahinter stehenden Modellvorstellungen zu porösem Silicium veranschaulicht. Es folgen in Abschnitt 3.2 Ausführungen zu Raman-spektroskopischen Untersuchungen an porösem Silicium und die dabei verwendete Streuung an Nanokristalliten sowie kurze Erläuterungen zur Photolumineszenzspektroskopie, Röntgenphotoemissionsspektrometrie und Röntgenbeugung.

3.1 Reflexionsspektroskopie

Die Reflexionsspektroskopie bietet eine zerstörungsfreie Bestimmung der dielektrischen Funktion eines zu untersuchenden Materiales. Je nach betrachtetem Spektralbereich können damit unterschiedliche Informationen der chemischen Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften gewonnen werden. Die dielektrische Funktion ϵ stellt dabei die Antwort des zu untersuchenden Materiales auf eine Anregung in einem äußeren Feld $\vec{E}$ dar. Mit ihrer Hilfe berechnet sich die Polarisation des Materiales $\vec{P}$ in dem elektrischen Feld $\vec{E}$ mit der Suszeptibilität χ zu

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (3.1)$$

mit $\epsilon = 1 + \chi$. Die dielektrische Funktion ϵ ist abhängig von der jeweiligen Frequenz des reflektierten Lichtes ω und läßt sich aufgrund der vorhandenen Absorption in einen Real- ($\epsilon'(\omega)$) und Imaginärteil ($\epsilon''(\omega)$) gemäß

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \cdot \epsilon''(\omega) \quad (3.2)$$

zerlegen. Zur vollständigen Bestimmung der dielektrischen Funktion muß daher sowohl das Reflexions- als auch das Transmissionsvermögen gemessen werden, was aufgrund der präparativen Gegebenheiten bei PS sehr problematisch ist.

Im Infraroten (IR) kann durch eine Erweiterung des Modelles unter Berücksichtigung von harmonischen Oszillatoren die Suszeptibilität zur Bestimmung der chemischen Komposition dienen, im sichtbaren (VIS) und ultravioletten Spektralbereich (UV) müssen auf das jeweilige Material abgestimmte Modelle herangezogen werden. Beide Ansätze sollen im folgenden kurz erläutert werden.

3.1.1 Beschreibung im Infraroten

Im Infraroten werden Frequenzbanden sichtbar, die durch mikroskopische Bewegungen von Atomen und Atomgruppen zustande kommen. Die Resonanzfrequenzen dieser Schwingungen sind charakteristisch für die beteiligten Species und können somit hinsichtlich der Zusammensetzung als qualitative Analyse der untersuchten Stoffe dienen. Im Infraroten läßt sich die Suszeptibilität demzufolge durch eine Überlagerung von harmonischen Oszillatoren beschreiben gemäß

$$\chi_{\text{harmonic}} = \frac{\Omega_S^2}{\Omega^2 - f^2 - i f \Omega_\tau}. \quad (3.3)$$

Hierbei ist Ω_S^2 die Oszillatorstärke, Ω_τ die Dämpfung und Ω die Resonanzfrequenz. Diese Resonanzfrequenzen sind in [98, 99] für die in dieser Arbeit wichtigen Moden aufgelistet bzw. tabelliert.

Eine Erweiterung dieses Modelles wurde von Brendel [100] vorgeschlagen, um verschiedene Bindungswinkel und Variationen von Ladungsträgerkonzentrationen zu berücksichtigen. Ausgehend von Abweichungen um die mittlere Resonanzfrequenz Ω_0 läßt sich die Suszeptibilität χ_{Brendel} durch eine Gaußverteilung der Breite σ der einzelnen Resonanzfrequenzen gemäß

$$\chi_{\text{Brendel}} = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi} \sigma} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x - \Omega_0)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \frac{\Omega_S^2}{x^2 - f^2 - i \cdot f \Omega_\tau} dx \quad (3.4)$$

beschreiben. Der Ansatz von Brendel ist daher nichts anderes als eine Überlagerung von harmonischen Oszillatoren mit einer Gauß-förmigen Frequenzverteilung um Ω_0 herum. Dieses Modell wird im folgenden für die Auswertungen im Infraroten verwendet.

Neben der Beschreibung der Oszillatoren wird die dielektrische Funktion mit Hilfe der Fresnel-Formeln zur Reflexion an einer Grenzfläche aus den Reflexionsspektren bestimmt. Die Intensitäten des reflektierten bzw. transmittierten Lichtes R_{ab} bzw. T_{ab} ergeben sich als

$$R_{ab} = |\rho_{ab}|^2 \quad T_{ab} = |\tau_{ab}|^2 \quad (3.5)$$

wobei ρ_{ab} und τ_{ab} die Amplitudenreflexions- bzw. Amplitudentransmissionskoeffizienten sind. Die Koeffizienten sind nach den oben genannten Fresnel-Formeln bei senkrechtem Einfall des Lichtes von einem Medium a mit komplexem Brechungsindex n_a in ein Medium b mit komplexem Brechungsindex n_b definiert als

$$\rho_{ab} = \frac{n_a - n_b}{n_a + n_b} \quad \tau_{ab} = \frac{2n_a}{n_a + n_b}. \quad (3.6)$$

Bei dünnen Schichten und Schichtsystemen muß zusätzlich zur Einrechnung der phasenrichtigen Überlagerung von Teilstrahlen die Amplituden- und Phasenänderung beim Durchgang durch dieses Medium berücksichtigt werden. Details dazu sind in [98] zu finden.

3.1.2 Effektiv-Medium Theorie

Im sichtbaren bzw. im ultravioletten Spektralbereich bedient man sich zur Beschreibung des porösen Siliciums der effektiv-Medium Theorien. Effektiv-Medium Theorien finden dann Verwendung, wenn das zu beschreibende Medium aus einem Gemisch von verschiedenen Komponenten besteht. Im Falle des porösen Siliciums wären dies das in den Poren befindliche Vakuum und das Silicium im verbleibenden Silicium-Skelett. Zusätzlich ist für die Gültigkeit des Modelles

erforderlich, daß die Strukturgrößen in dem Medium kleiner als die Lichtwellenlänge sind. Auch dies ist im Falle des porösen Siliciums für die hier verwendeten mikroporösen Schichten gegeben. Für alle Theorien und die damit durchzuführenden Simulationen der gemessenen Reflexion ergibt sich die Auswertung in einem immer gleich ablaufenden Drei-Schritte-Prozeß: Nach der Ausarbeitung einer dielektrischen Funktion der Einzelmaterialien, im Idealfall also von der dielektrischen Funktion ϵ des Si-Skelettes und der der umgebenden Luftmatrix ϵ_M , erfolgt die Mittelung dieser beiden Funktionen unter Berücksichtigung der Mikrostruktur zu einer effektiven dielektrischen Funktion ϵ_{eff} . Im Anschluß an diese Mittelung kann das Reflexionsspektrum der gesamten Schicht berechnet werden.

Die Aufgabe der Effektiv-Medium Theorien besteht nun in der Art der Mischung der Medien unter Einbeziehung der topologiecharakterisierenden Faktoren wie Perkolation¹ und Füllfaktor²

Einfachere Modelle wie das Maxwell-Garnett Modell [101] benutzen nur den Füllfaktor zur Beschreibung der Topologie, während z. B. das Bruggemann-Modell [102] und das Looyenga-Modell [103] zusätzlich die Perkolation mit einbeziehen. Den allgemeinsten Ansatz jedoch bietet die Bergman-Darstellung [104, 105]. Auf die beiden letzteren Modelle soll kurz eingegangen werden, da sie in dieser Arbeit Verwendung finden.

Bergman-Theorie

Die Bergman-Theorie bietet den allgemeinsten Ansatz einer Effektiv-Medium Theorie. Sie ist auf strukturell analoge Systeme (z. B. poröse Gläser) und andere Materialeigenschaften (z. B. thermische Leitfähigkeit) übertragbar. Dies geschieht durch die Einführung einer alle topologischen Details umfassenden Funktion, der sog. spektralen Dichte $g(n)$ mit $n \in [0, 1]$ und $\int_0^1 g(n) dn = 1$ [106, 107].

Diese Größe $g(n)$ beschreibt die durch die Geometrie ohne Einfluß eines äußeren Feldes vorgegebene Polarisation der Teilchen, die als geometrische Resonanzen bezeichnet werden. Die effektive dielektrische Funktion ϵ_{eff} kann somit beschrieben werden als

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_M \left(1 - f \int_0^1 dn \frac{g(n)}{t - n} \right) \quad (3.7)$$

mit $t = \epsilon_M / (\epsilon_M - \epsilon)$.

Looyenga-Theorie

In der Praxis hat sich für die Berechnung der dielektrischen Funktion die Berechnung nach der Looyenga Theorie [103] als vorteilhaft herausgestellt. Während die in 3.7 enthaltene spektrale Dichte physikalisch sinnvoll, in der Anwendung aber schwer zu bestimmen ist, stellt die Looyenga Darstellung eine Sonderform der Gleichung 3.7 dar. In ihr bestimmt sich die effektive dielektrische Funktion zu

$$\epsilon_{eff}^{1/3} = f \epsilon^{1/3} + (1 - f) \epsilon_M^{1/3} \quad (3.8)$$

¹Perkolation = Grad der Vernetzung des Si-Skelettes

²Füllfaktor f : $f = 1 - P$ mit P als Porosität, d. h. des Volumenanteiles der Luft mit der dielektrischen Funktion ϵ_M in Bezug auf das verbleibende Si mit ϵ

Man erkennt, daß als einziger freier Parameter und somit auch als ein die Geometrie berücksichtigender Parameter der Füllfaktor f eingeht. Diese Tatsache erleichtert es auch schließlich, aus einer Simulation des Meßspektrums den Füllfaktor und damit die Porosität zu bestimmen. Nachteilig wirkt sich bei dieser Beschreibung aus, daß es eine von 0 verschiedene Perkolation für alle Porositäten gibt. Der Geltungsbereich der Beschreibung muß sich damit auf hohe Porositäten und damit niedrige Perkolationen einschränken.

Mit Hilfe des Programmpaketes SCOUT [108], in dem diese Berechnungen implementiert sind, können die gemessenen Spektren angepaßt und ausgewertet werden.

3.1.3 Ellipsometrie

Prinzipiell unterscheidet sich die Ellipsometrie von den vorhergehenden Methoden der Reflexionsspektroskopie darin, daß eine direkte Bestimmung der dielektrischen Funktion aus der Änderung des Polarisationszustandes des reflektierten bzw. transmittierten Lichtes möglich ist. Das eingestrahlte, monochromatische und linear polarisierte Licht wird nach der Reflexion an der Probe mittels Photomultiplier in Abhängigkeit der Analysatorstellung detektiert [109]. Es ergeben sich die sog. *Fresnel-Koeffizienten* $r_p := E_{rp}/E_{ip}$ und $r_s := E_{rs}/E_{is}$ aus dem Verhältnis in der Einfallsebene senkrechten und parallelen Komponenten der elektrischen Feldvektoren des einfallenden (E_{ip} und E_{is}) bzw. reflektierten Lichtes (E_{rp} und E_{rs}) [110, 111]. Aus ihnen ergibt sich unter Einbeziehung des Einfallswinkels ϕ_0 im sog. *Halbraummodell* die dielektrische Funktion ϵ zu

$$\langle \epsilon \rangle = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \quad (3.9)$$

mit $\rho = r_p/r_s$ [112]. Der apparative Aufbau ist in [113] näher beschrieben.

Die in 3.9 beschriebene Funktion wird aufgrund der Mittelung verschiedener dielektrischer Funktionen z. B. in einem Schichtsystem oder aber auch durch verschiedene Anteile von Oberflächen- und Volumenbeiträgen als *pseudodielektrische* Funktion bezeichnet.

3.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie, optische Analyse-Methode. Als Raman-Streuung bezeichnet man den von C. V. Raman und K. S. Krishnan [114] sowie von G. Landsberg und L. Mandelstam [115] gleichzeitig entdeckten Effekt der inelastischen Lichtstreuung. Bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie kommt es zu elementaren Anregungen im Festkörper und somit zur Erzeugung oder Vernichtung von z. B. optischen und akustischen Phononen, Plasmonen, Polaritonen und Magnonen [116, 117, 118, 119, 120]. Im Experiment lassen sich daher neben dem elastisch gestreuten Rayleigh-Licht in der Frequenzlage geschobene Strukturen beobachten, deren Energie gerade um die der Elementaranregungen oder einer Kombination derer verschoben ist.

Mit Hilfe der Raman-Streuung lassen sich nicht nur Halbleiterdotierungen, Materialzusammensetzungen und -konzentrationen, sondern auch Verspannungen, Orientierungen und Materialtemperaturen bestimmen (siehe [118, 119, 120]). Im vorliegenden Fall des porösen Siliciums wird die Untersuchung auf die Form und Lage des optischen Phononpeaks beschränkt.

Eine Beschreibung des Raman-Effektes kann sowohl durch eine mikroskopische als auch durch eine makroskopische Theorie erfolgen.

3.2.1 Makroskopische Theorie

Die makroskopische Theorie der Raman-Streuung schildert phänomenologisch die Wechselwirkung von Licht mit Materie in einer Dipolnäherung mit linearer dielektrischer Suszeptibilität [121]. Dadurch entsteht eine durch ein zeitabhängiges elektrisches Feld erzeugte Polarisation

$$\mathbf{P}_S(\omega_s) = \epsilon_0 \cdot \chi(\omega_i, \omega_s) \cdot \mathbf{E}_i(\omega_i) \quad (3.10)$$

die eine Verschiebung der Valenzelektronen gegenüber den Atomrümpfen verursacht. Hierbei ist $\chi(\omega_i, \omega_s)$ ein Tensor 2. Stufe und stellt die Übergangssuszeptibilität bzw. den Ramantensor dar, ϵ_0 ist die dielektrische Feldkonstante, ω_i und ω_s sind die Frequenzen des einfallenden und des gestreuten Lichtes.

Die durch die inelastische Lichtstreuung erzeugten elementaren Anregungen wie z. B. Phononen bedingen zeitliche und räumliche Suszeptibilitätsfluktuationen, die in einer Taylor-Reihe nach den Normalkoordinaten der Anregung entwickelt werden können.

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} &= \chi_{\alpha\beta}^0 + \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j} u_j + \frac{\partial^2 \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j \partial u_{j'}} u_j u_{j'} + \dots \\ &= \chi_{\alpha\beta}^0 + \chi_{\alpha\beta}(j) u_j + \chi_{\alpha\beta}(j, j') u_j u_{j'} + \dots \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die orts- und zeitabhängigen Normalkoordinaten eines Phonons sind durch

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_{j0} \cdot e^{i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j \cdot t)} \quad (3.12)$$

gegeben. Während der Term 0. Ordnung mit $\omega_i = \omega_s$ in Gl. 3.11 das Verhalten ohne Fluktuationen und somit die Rayleigh-Streuung beschreibt, gibt die Ordnung der weiteren Terme die Anzahl der an der Anregung beteiligten Phononen wider. Die Erzeugung eines Phonons wird als Stokes-Prozeß (Frequenz des gestreuten Lichtes für einen Ein-Phononen-Prozeß $\omega_{\text{Stokes}} = \omega_i - \omega_j$) und die Vernichtung der Elementaranregung als Antistokes-Prozeß ($\omega_{\text{Antistokes}} = \omega_i + \omega_j$) bezeichnet.

Außer der hier vorgestellten mechanischen Verzerrung des Kristallgitters durch Phononen, der sog. *Deformationpotentialstreuung* tritt bei polaren Halbleitern wie z. B. *GaAs* die *Fröhlich-Wechselwirkung* auf, bei der die Modulation der dielektrischen Suszeptibilität durch ein mit dem Phonon verbundenes elektrisches Feld erfolgt.

Unter der Voraussetzung eines unendlich ausgedehnten Kristalles kann wie für alle Streuprozesse gezeigt werden, daß die Erhaltung des Quasiimpulses und der Energie

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_j \quad (3.13)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j \pm \mathbf{G} \quad (3.14)$$

mit $\mathbf{G}$ als reziprokem Gittervektor gültig ist. Auf die Störung der Translationssymmetrie durch Streuung an endlich ausgedehnten Kristalliten wird in Kapitel 3.2.3 eingegangen. Für die Raman-Streuung 1. Ordnung kann überdies durch einfache Abschätzung für typische $\mathbf{k}$ -Vektoren des sichtbaren Lichtes nachgewiesen werden, daß nur Phononen aus dem Zentrum der Brillouinzone an einem Streuprozess beteiligt sind. Bei Beteiligung mehrerer Phononen bestimmt die Zustandsdichte der Phononen den spektralen Verlauf.

Streuquerschnitt

Als differentiellen Streuquerschnitt bezeichnet man die auf die eingestrahlte Leistung normierte, in einem bestimmten Frequenzintervall $d\omega$ und Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlte Leistung. Diese ergibt sich unter Zuhilfenahme der Dipolnäherung und Berücksichtigung des Fluktuations-Dissipations-Theorems [122] zu

$$\frac{d\sigma_s^2}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_s^4 V}{(4\pi c^2)^2} |\mathbf{e}_s \cdot \chi(j) \cdot \mathbf{e}_i|^2 (n(\omega_j) + 1) \delta(\omega_j - \omega) \frac{\hbar}{2\omega_j} \quad (3.15)$$

Eine wichtige Konsequenz von Gl. 3.15 ist zum einen die Proportionalität von Streuquerschnitt zum Streuvolumen V und zum anderen die durch den Suszeptibilitätstensor $\chi(j)$ gegebene Polarisationsabhängigkeit. Durch das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators für die Linienform des Phononenpeaks ergibt sich für die Beschreibung des Spektrums eine einfache Lorentzfunktion, deren Halbwertsbreite durch die Dämpfung des Phonons bestimmt wird. Somit ist die Lebensdauer eines Phonons umgekehrt proportional zur gemessenen Halbwertsbreite des Raman-Signales.

Mit Hilfe der in Gl. 3.15 benutzten Beschreibung der thermischen Besetzung $n(\omega_j)$ der Phononzustnde durch die Bose-Einstein-Verteilung lässt sich in guter Näherung durch das Verhältnis der Stokes-Zu-Antistokes Intensitäten

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = C \cdot \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \quad (3.16)$$

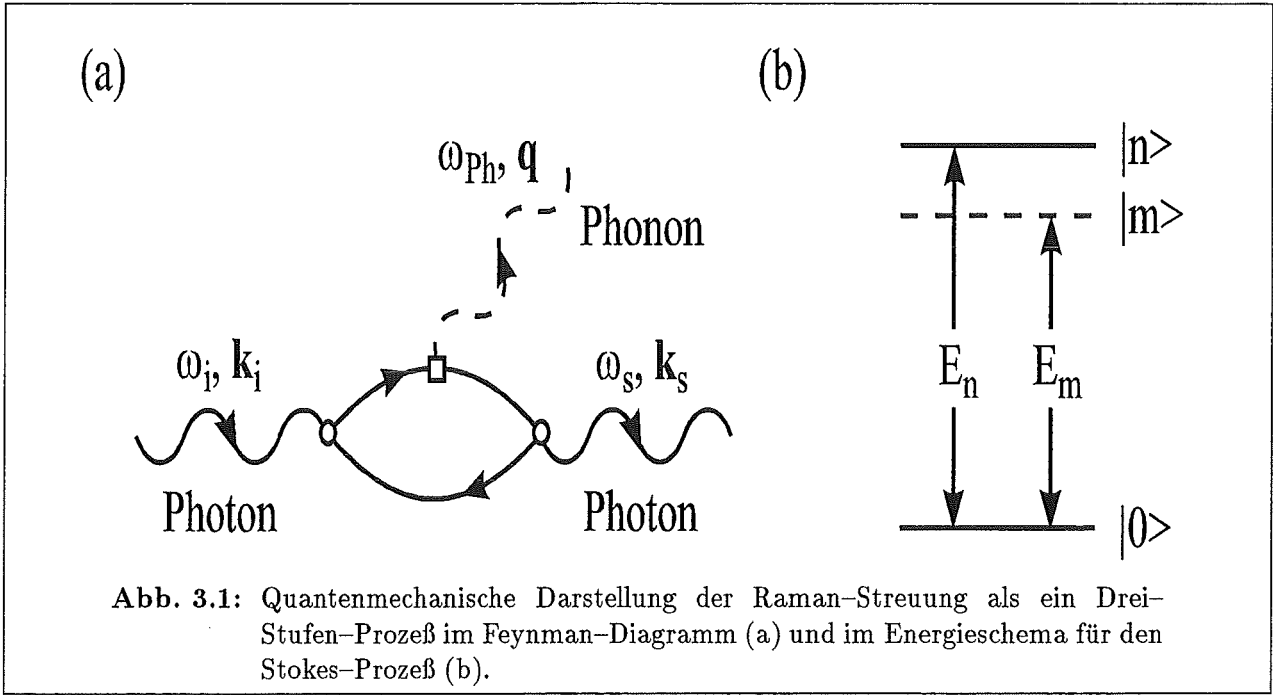
mit

$$C = \frac{t_S}{t_{AS}} \left(\frac{\omega_S}{\omega_{AS}}\right)^3 \frac{\sigma_S}{\sigma_{AS}} \cdot \frac{\alpha_i + \alpha_{AS}}{\alpha_i + \alpha_S}$$

die Probertemperatur bestimmen [123]. Der Korrekturfaktor C mit der darin enthaltenen Transmission des Spektrometers für Stokes- (t_S) und Antistokesstreulicht (t_{AS}), den zugehörigen Streuquerschnitten σ_S und σ_{AS} und den Absorptionsdaten α der Probe für die entsprechenden Frequenzen berücksichtigt eine Abweichung aufgrund der in der Probe definierten Streuquerschnitte von der außerhalb der Probe gemessenen Intensität. Für einkristallines *Si* wurde der Faktor C für Energien des einfallenden Lichtes in ausreichend großem Abstand des niedrigsten, direkten Übergangs im *Si* (3.4 eV) zu annähernd 1 bestimmt.

Auswahlregeln

Der in Gl. 3.15 enthaltene Term $|\mathbf{e}_s \cdot \chi(j) \cdot \mathbf{e}_i|^2$ bestimmt unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie, ob für eine gewählte Streukonfiguration ein Phonon *symmetrieerlaubt* oder *symmetrieverboten* ist. Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich für die Punktgruppe des betreffenden Kristalles (*Si* gehört zur Punktgruppe T_d) in Abhängigkeit der Streugeometrie die betreffenden Auswahlregeln für die erlaubte Raman-Streuung 1. Ordnung angeben. Angaben hierzu sind im Anhang A zu finden. Ein Verstoß gegen diese Auswahlregeln wird z. B. durch Störung der Kristallsymmetrie auf Grund von Streß oder Verletzung der k -Erhaltung bei kleinen Kristalliten herbeigeführt.



3.2.2 Mikroskopische Theorie

Die mikroskopische Theorie beschreibt die Raman-Streuung mit Hilfe eines Quantenmechanischen Drei-Stufen-Prozesses unter Berücksichtigung der Energieerhaltung für den Gesamt- und der Impulserhaltung für die jeweiligen Teilprozesse wie folgt [123]:

- Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_i$ und Anregung eines Elektron-Loch-Paares in den Zustand $|n\rangle$.
- Wechselwirkung des Elektron-Loch-Paares mit dem Gitter und Übergang unter Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons der Energie $\hbar\omega_j$ in den Zustand $|m\rangle$.
- Rekombination des Elektron-Loch-Paares aus dem Zustand $|m\rangle$ unter Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega_s$ in den Ausgangszustand.

Da es sich bei diesen drei Prozessen sowohl um reale als auch virtuelle Zustände handeln kann, ist keine konkrete Reihenfolge des Ablaufes vorgegeben. Die Übergangssuszeptibilität 1. Ordnung ergibt sich durch Permutation dieser Beiträge in 3. Ordnung der zeitabhängigen Störungsrechnung mit dem Hamilton-Operator $\hat{H}_{el}$ der Elektron-Phonon-Kopplung und den polarisations-abhängigen Dipoloperatoren $\hat{p}_\alpha$ und $\hat{p}_\beta$ zu [123]:

$$\chi(j) \sim \sum_{m,n} \left(\frac{\langle 0|\hat{p}_\beta|m\rangle \langle m|\hat{H}_{el}|n\rangle \langle n|\hat{p}_\alpha|0\rangle}{(E_m - \hbar\omega_s)(E_n - \hbar\omega_i)} + 5 \text{ weitere Terme} \right) \quad (3.17)$$

Da die Dipoloperatoren in Gl. 3.17 ungerade Operatoren sind, läßt sich für Kristalle mit Inversionszentrum relativ einfach anhand der Vektoren $|m\rangle$ bzw. $|n\rangle$ abschätzen, welche Moden Raman-aktiv sind, denn nur gerade Moden (und somit Moden mit geradem Hamilton-Operator) sind Raman-aktiv.

Der erste, ausgeschriebene Term der Übergangssuszeptibilität besitzt als einziger einen sog. doppelten Resonanznenner, was zur Konsequenz hat, daß durch gezielte Wahl der einfallenden Laserwellenlänge und damit verbundener Resonanzüberhöhung der Suszeptibilität eine *resonante* Raman-Streuung erzielt werden kann. Auf Grund von Gl. 3.17 bedeutet dies eine Zunahme der Streuintensität.

3.2.3 Raman–Streuung an Nanokristalliten

In Kapitel 3.2.1 wurde die Problematik eines endlich ausgedehnten Kristalls für die Raman–Streuung schon angedeutet. Sowohl die Annahme des verschwindenden Impulsübertrages auf ein Phonon am Γ -Punkt der Brillouinzone als auch die Einhaltung der Auswahlregeln für die erlaubte Raman–Streuung können nicht mehr gelten. Der Impulsvektor der Phononen wird jetzt nur noch durch die Geometrie bzw. die Größe L der Kristallite vorgegeben. Als Ansatz zur Beschreibung dieses Verhaltens dient eine ortsabhängige Beschreibung der Phononamplitude mit Hilfe einer Funktion $W(\mathbf{r}, L)$ [124, 125], so daß die geänderte Phononwellenfunktion ausgedrückt werden kann als:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L) \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \Phi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \quad (3.18)$$

Hierbei ist $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ die durch die Modulation mit der gitterperiodischen Bloch–Funktion $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ gebildete Wellenfunktion des Phonons in einem unendlich ausgedehnten Kristall und $\mathbf{q}_0$ der zugehörige Wellenvektor des Phonons. Die Wichtungsfunktion $W(\mathbf{r}, L)$ kann dabei in diesem Modell als ein physikalisch sinnvoller Ansatz an den Rändern des jeweiligen Kristalliten zu null gesetzt werden ($\sin(\alpha r)/\alpha r$ Verteilung mit $\alpha = 2\pi/L$ [74, 125]). Dieser Ansatz steht damit in Analogie zur Wellenfunktion eines Elektrons im Potentialkasten mit unendlich hohen Wänden. Durch die integrale Darstellung von $\Phi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ vollzieht man den Übergang von Orts– zu Impulsraum und erhält die Raman–Streuintensität als Superposition der durch die Fourier–Komponenten $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ gegebenen lorentzförmigen Streubeiträge mit der Intensität $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$ gemäß [74]:

$$I(\omega) \sim \int d\mathbf{q} \frac{|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (3.19)$$

Infolge der Dispersionsbeziehung wird eine asymmetrische Verbreiterung des Phonons und eine Frequenzverschiebung zu niedrigen Wellenzahlen hin in diesem Modell vorhergesagt (Abb. 3.2).

Obwohl im Zusammenhang mit diesem Modell nicht explizit der Grund für die Verwendung der Dispersionrelation für die longitudinal–optischen Phononen (LO) erwähnt wird (die fehlende $\mathbf{k}$ -Vektor Erhaltung ermöglicht die Verwendung sowohl der longitudinal– als auch der transversal–optischen Dispersionrelation), vermag die bildhafte Vorstellung der Expansion und anschließender Kontraktion der Kristallite durch die elementaren Anregungen bei Verwendung der LO–Dispersionrelation ein besseres Modell des physikalischen Sachverhaltes geben, da dort im Gegensatz zu gegeneinander bewegten Kugelschalen die koaxiale Expansion und Kontraktion der Kugelschalen ermöglicht wird (siehe [29], Kap. 14).

Durch Variation der Kristallitgrößen erfolgt die Berechnung eines aus den verschiedenen Beiträgen unterschiedlicher Kristallitgrößen synthetisierten Modellspektrums. Aus dessen numerischer Anpassung an ein gemessenes Spektrum mit Hilfe der Beziehung

$$I_L(\omega) \sim \int d\mathbf{q} \frac{4L^4}{(2\pi)^4} \frac{\sin^2(qL/2)}{q^2(4\pi^2 - q^2L^2)^2} \frac{1}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (3.20)$$

läßt sich nun der Streubeitrag der Kristallite mit Größe L im Verhältnis zu anderen Streubeiträgen berechnen. Dieses Verfahren wird vor allem für die Untersuchungen in Kapitel 5.3 wichtig sein und im nächsten Abschnitt noch näher untersucht. Es ist leicht vorstellbar, daß die Verteilung der Kristallitgrößen von dem geometrischen Modell der Kristallite abhängig ist. Eine Verwendung zylinderförmiger Kristallite im Gegensatz zu den in diesem Modell und auch in dieser Arbeit verwendeten sphärischen Nanokristallite führt zu einer Verschiebung der Kristallite mit Schwerpunkt um 22 Å zu ca. 10 Å kleineren Kristalliten hin, während die Gestalt der Verteilungsfunktion – bis auf die nicht auflösbaren Umgewichtungen zwischen benachbarten

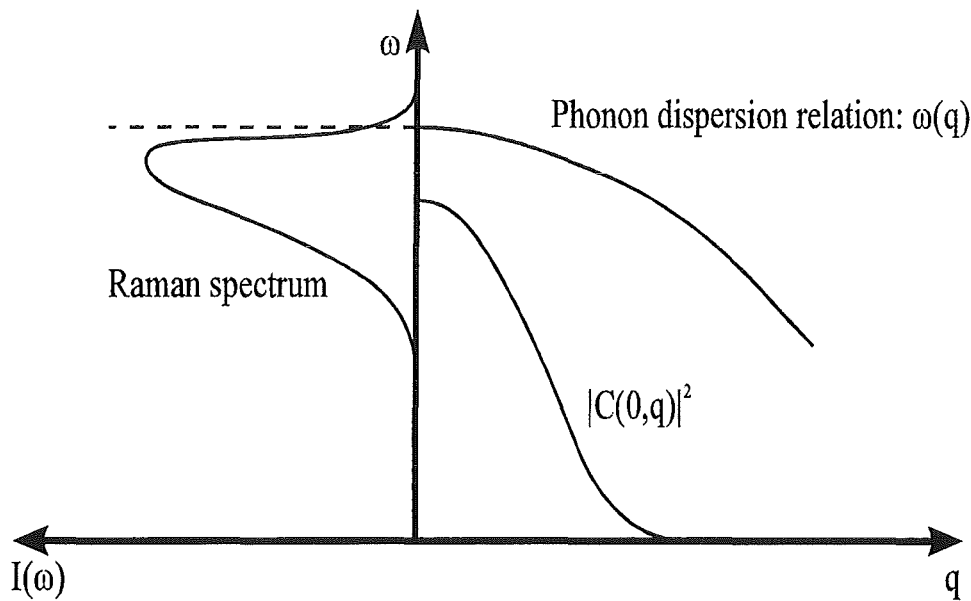


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Modellierung des Raman-Spektrums für Nanokristallite. Die Funktion $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$ bestimmt die Intensität des Streubeitrages mit dem Wellenzahlvektor $\mathbf{q}$. Das Raman-Spektrum $I(\omega)$ ist eine Überlagerung von lorentzförmigen Streubeiträgen, deren Frequenz durch die Dispersionsbeziehung $\omega(\mathbf{q})$ bestimmt wird.

Stützstellen – unverändert bleibt [20]. In Zylindern ist zusätzlich eine geringere Beschränkung der Phononwellenfunktion und somit ein geringeres confinement aufgrund der Ausbreitungsmöglichkeit in Richtung des Zylindermantels möglich, was eine geringere Raman-Intensität für größere Zylinder zur Folge hat.

3.2.4 Numerische Anpassung

Bei der numerischen Anpassung der Ramanspektren werden zu vorgegebenen Kristallitgrößen Modellspektren mit einer für alle Kristallitgrößen konstanten, natürlichen Halbwertsbreite Γ_0 berechnet. Diese Halbwertsbreite ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer der Phononen in einem Kristallit. Rechnungen mit einer zu der Größe der Nanokristallite umgekehrten Halbwertsbreite zeigten keine nennenswerten Änderungen der Verteilungen [52]. Als weiterer freier Parameter wird ein digitalisiertes Spektrum von amorphem Silicium $a-Si$ [126] berücksichtigt, das der unzureichenden Unterscheidbarkeit von sehr kleinen Nanokristalliten ($< 12 \text{ \AA}$) zu $a-Si$ Rechnung tragen soll. Untersuchungen haben nun gezeigt, daß eine Wahl von 32 Stützstellen und Kristallitgrößen im Bereich von $12,5 \text{ \AA}$ bis $150 \text{ \AA}$ einen sinnvollen Kompromiß von Anpassung der Raman-Spektren und Auflösung in der Kristallitgrößenverteilung darstellen [52]. Umgewichungen von Anteilen benachbarter Stützstellen verhindern letzteres. Eine zweckmäßige Auswahl der Stützstellen wird durch den Zusammenhang der Kristallitgröße mit dem Frequenzshift vorgegeben [74]. Aus Konvergenzgründen des Fitalgorithmus müssen als Startparameter schließlich noch die Halbwertsbreite Γ_0 und die Frequenzlage ω_0 vorgegeben werden, die die Güte der Anpassung entscheidend beeinflussen. Die vorhandene Software [74] berechnet hieraus neben der Kristallitgrößenverteilung die Standardabweichung innerhalb eines frei definierbaren Bereiches um den vorgegebenen Startwert ω_0 herum. Eine Überprüfung der Simulation ergab durch

Oxidationsform	chemical shift bzgl. Si^{+0} (eV)	Oxidtyp (stöchiometrisch)
Si^{+1}	1.0	Si_2O
Si^{+2}	1.8	SiO
Si^{+3}	2.6	Si_2O_3
Si^{+4}	3.5	SiO_2

Tabelle 3.1: Relative Energie der Silicium-Oxidationsformen des Si 2p-Niveaus, wie sie für die numerische Anpassung angenommen wurden [134].

Auswertung des Anpassungsfehlers, daß nicht nur ein lokales, sondern ein absolutes Minimum gefunden wurde [20].

3.3 Röntgenphotoemissionsspektroskopie

Das Meßprinzip der Röntgenphotoemissionsspektroskopie [127, 128, 129] beruht auf dem von Einstein entdeckten Photoeffekt. Durch Bestrahlung der Probe mit Röntgenlicht werden auf Grund der hohen Energie des Lichtes Elektronen aus besetzten Zuständen, so z. B. auch Rumpfelektronen aus sog. *core levels* der Atome, in leere Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt und können schließlich unter Überwindung der Austrittsarbeit nach ihrer kinetischen Energie

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.21)$$

analysiert werden. Laut Gl. 3.21 ist damit aus Gründen der Energieerhaltung die kinetische Energie E_{kin} die um die Bindungsenergie³ E_B und die Detektoraustrittsarbeit Φ verminderte Energie des eingestrahlteten Röntgenquants $h\nu$. In [130] sind die Bindungsenergien verschiedener Elemente für häufig verwendete Röntgenlinien aufgeführt. Weitere Effekte wie z. B. inelastische Streuprozesse der Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche, Verschiebung der Rumpfniveaus (*chemical shifts*) durch Adsorbate, Multiplett-Aufspaltungen und Satellitenpeaks auf Grund von Zweielektronenprozessen haben Einfluß auf die Struktur der XPS-Spektren. Die geringe Ausdringtiefe der Elektronen (im Bereich von bis 3 nm für Si bei der $MgK\alpha$ Linie [131]) ist der Grund für die Oberflächensensitivität der Photoemissionsspektroskopie.

Auswertung der XPS-Spektren

Die Auswertung der Photoemissionsdaten erfolgt durch eine numerische Anpassung. Eine rechnerische Separation ermöglicht die bei Verwendung einer nicht monochromatisierten Röntgenquelle nicht auflösbare Spin-Bahn-Aufspaltung und Oxidationsstufen darzustellen: Sie erfolgt mit Hilfe einer Linienformanalyse basierend auf einem Fitalgorithmus nach der Levenberg-Marquardt-Methode [132, 133] und ist in [52] beschrieben.

Für eine Abgrenzung einer eventuellen Oxidation der Proben von chemisch nicht gebundenem Sauerstoff (physisorbiert Sauerstoff) muß neben einer Betrachtung des Sauerstoffgehaltes die

³ E_B wird im Festkörper üblicherweise vom Fermi-Niveau aus betrachtet, d. h. : $E_B = E_F - E$

Beeinflussung des $Si2p$ - Niveaus untersucht werden, welches Aufschluß über eine chemische Bindung des Sauerstoffes an Si gibt. Die hier untersuchte Aufspaltung des $Si2p$ -Niveaus in unterschiedliche Oxidationsformen erfolgt unter zu Hilfenahme der in Tab. 3.1 aufgeführten sog. *chemical shifts*, d. h. der Energieverschiebung des $Si2p$ -Niveaus bezüglich des ungestörten Si^{+0} -Zustandes. Der relative Energieunterschied wird bei der numerischen Anpassung vorgegeben, die absolute Lage der Bindungsenergie kann jedoch durch den Algorithmus variiert werden.

Die Anpassung des $O1s$ Zustandes erfolgt in analoger Weise.

Kapitel 4

Experimentelle Grundlagen der Charakterisierung und Herstellung

In diesem Kapitel erfolgt zunächst eine kurze Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Meßverfahren und der dazugehörigen Meßapparaturen. Im besonderen werden dabei jeweils auch die speziellen Meßbedingungen, die zur Charakterisierung von porösem Silicium notwendig sind, erläutert. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Falle der Raman-Streuung in [135], für die an der RWTH-Aachen vorgenommenen Reflexionsmessungen im sichtbaren (VIS) und infraroten (IR) Spektralbereich in [106, 98].

Anschließend folgt eine Erläuterung des Herstellungsprozesses von Einzelschichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium. Dabei wird auf die Präparation der Substrate und auf den elektrochemischen Ätzprozeß eingegangen. Danach wird die beleuchtungsunterstützte Herstellung von porösen Schichten beschrieben werden.

4.1 Raman-Spektroskopie und PL-Messungen

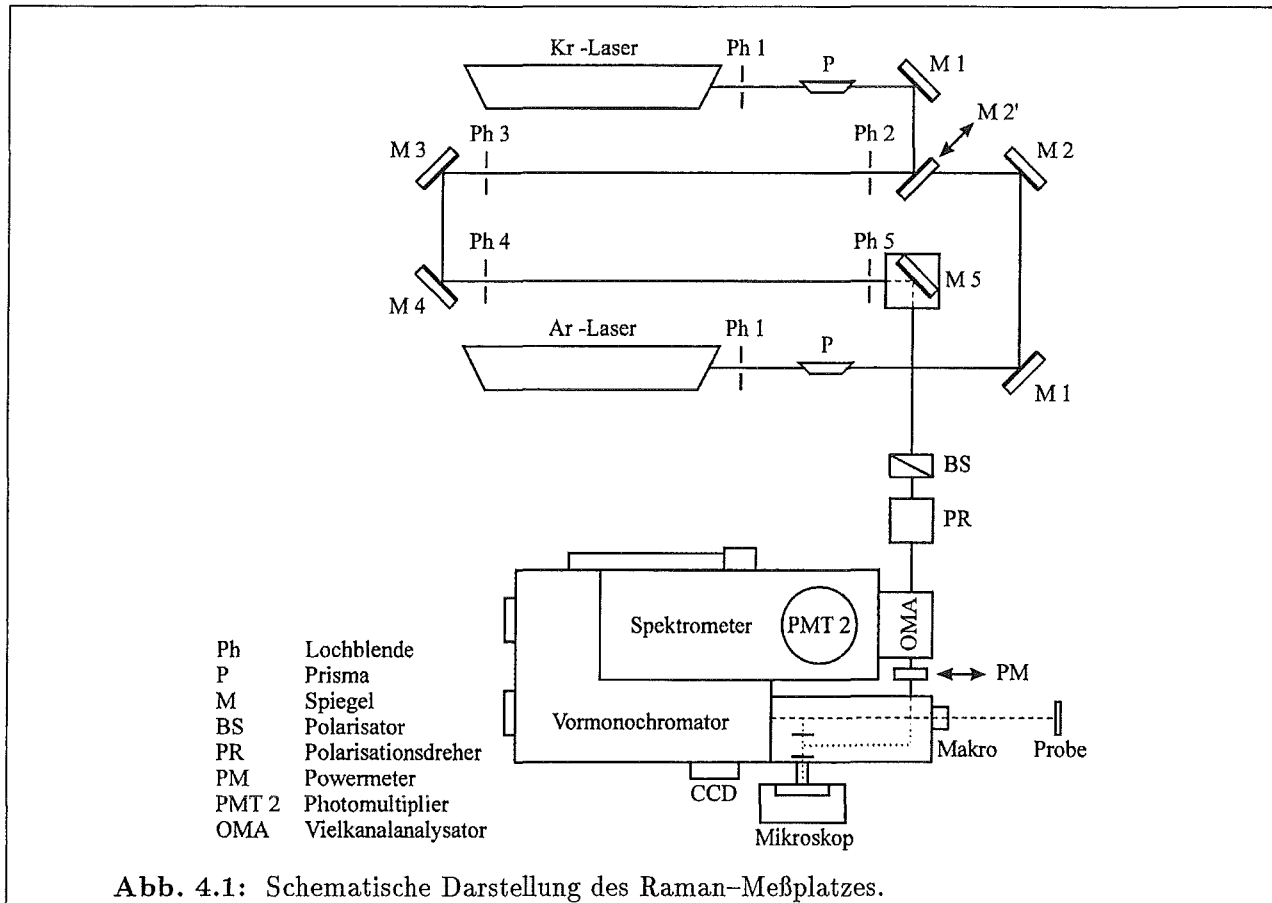
Raman und Photolumineszenzmessungen wurden an der gleichen Meßapparatur durchgeführt. Dieser Meßplatz soll im folgenden kurz beschrieben werden. Im Anschluß daran wird auf die für die Messungen am porösen Silicium notwendigen Meßbedingungen kurz eingegangen.

4.1.1 Aufbau des Messplatzes

Eine schematische Übersicht über die verwendete Meßanordnung ist in Abb. 4.1 wiedergegeben. Der Raman-Meßplatz kann in die im folgenden kurz beschriebenen Komponenten Eingangsoptik, Spektrometer und Detektor aufgeteilt werden.

Eingangsoptik

Die Anregung der inelastischen Lichtstreuung und der Photolumineszenz (PL) erfolgt durch Argon- bzw. Krypton-Ionen-Laser (Typ: Coherent, INNOVA 90 – 5 bzw. INNOVA 200 – K2). Zur spektralen Kalibrierung für hochauflösende Raman-Spektren werden die durch die nicht-lasenden elektronischen Übergänge in den Gasen erzeugten Plasmalinien verwendet. Sie können bei Bedarf für PL-Messungen zur Vermeidung von intensitätsstarken Störpeaks in den Meßspektren durch ein Geradsichtprisma unterdrückt werden. Eine Einkopplung des Lasers in eine Ultrahochvakuumkammer mit einem Basisdruck von $p < 10^{-8} \text{ Pa}$ ermöglicht eine Untersuchung der Proben ohne Einfluß atmosphärischer Umgebung. Das zu detektierende Signal kann sowohl durch ein Mikroskop (*Mikro-Raman*) als auch durch ein Makro-Objektiv (Brennweite 50 mm, Öffnungswinkel 47°) auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet werden, für Messungen von in der UHV-Kammer befindlichen Proben steht nur das Makro-Objektiv zur Verfügung.



Für die Messungen am PS mit seiner geringen Wärmeleitfähigkeit wird aufgrund eines größeren Laserspots von $100\ \mu\text{m}$ und den damit verbundenen geringeren Leistungsdichten nur das Makro-Objektiv verwendet [136]. Die Messungen wurden in exakter Rückstrahlgeometrie durchgeführt, wobei das von der Probe ausgehende Licht durch ein Linsensystem auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet wird.

Spektrometer

Der für die Messungen verwendete Tripelmonochromator (Dilor XY) ist mit holographisch angefertigten Gittern (1800 Striche pro mm) in Czerny-Turner-Anordnung ausgestattet und kann sowohl im *Normal*- als auch im *HD-Modus* betrieben werden. Im Normal-Modus sind die beiden ersten Gitter im sog. Vormonochromator zu einem Bandpaß zusammengeschaltet, was vor der endgültigen spektralen Zerlegung im Spektrographen eine bessere Streulichtunterdrückung gewährleistet. Für eine höhere spektrale Auflösung sorgt die im HD-Modus weitere Zerlegung des im Vormonochromators aufgespaltenen Signales, so daß sich die dispersiven Wirkungen von Vormonochromator und Spektrograph addieren. Aufgrund der für die Auswertung des Raman-Signales benötigten hohen Auflösung wurden die Raman-Messungen an porösem Silicium im HD-Modus, die Photolumineszenzmessungen jedoch im Normal-Modus durchgeführt.

Detektor

Das Dilor-Spektrometer ist sowohl mit einem Vielkanalanalysator (Optical Multichannel Analyser, OMA) als auch mit einem Einkanal-detektor (GaAs-Photomultiplier, Typ: Hamamatsu

R943-02) ausgestattet. Der für Raman-Messungen wegen der deutlich geringeren Meßzeiten benutzte Vielkanalanalysator besteht im wesentlichen aus einer Micro Channel Plate (MCP) als Verstärkerstufe und einem linearen Silicium-Photodioden-Array (1024 Dioden, EG&G Reticon S 1024/W/IV/G). Rauschen und unterschiedliche Diodenverstärkung machen eine zusätzliche Messung eines Dunkelspektrums notwendig. Die bei Messungen mit dem Vielkanalanalysator auftretenden Störpulse werden Software-mäßig entfernt [52].

Für Photolumineszenzmessungen wird ausschließlich der Photomultiplier verwendet, so daß durch ein Verfahren des Vielkanalanalysators über den für PL Messungen notwendigen weiten spektralen Bereich der sog. *vignetting* Effektes [135, 137] vermieden wird. Alle in dieser Arbeit gezeigten PL-Spektren wurden auf die Charakteristik des Detektors und der Gitter korrigiert.

4.1.2 Meßbedingungen für poröses Silicium

Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit mit typischen Werten von $1,5 \text{ W/mK}$ (ca. 100 mal kleiner als bei kristallinem Silicium, [138]) und der großen Oberfläche müssen sowohl bei der Raman-Spektroskopie als auch bei Photolumineszenz-Messungen Erwärmung bzw. photostimulierte Oxidation berücksichtigt werden. Die unerwünschte Probenerwärmung führt zu einer spektralen Verschiebung und einer Zunahme der Halbwertsbreite des Phononpeaks, wodurch die Auswertung der Raman-Spektren unmöglich wird. Leistungsabhängige Raman-Messungen an hochdotiertem *p*-PS mit einer Porosität von 75 % im UHV zeigen aus Bestimmung der Proben-temperatur durch die Auswertung der Frequenzverschiebung eine deutliche Probenerwärmung mit zunehmend eingestrahelter Leistung [52]. Anharmonische Effekte spielen nun für die Gitterschwingungen eine zunehmend größere Rolle, so daß höhere Ordnungen in der Reihenentwicklung des Kristallpotentials berücksichtigt werden müssen [139] und somit die Auswertungen wesentlich erschweren. Die Leistung des anregenden Lasers für die in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungen beträgt für *p*-PS 1 mW , so daß eine Erwärmung in Anbetracht der aus dem Stokes-Zu-Antistokes-Intensitätsverhältnis bestimmten Proben-temperatur von $300 \pm 30 \text{ K}$ ausgeschlossen werden kann.

Für *n*-Material konnte die maximale Anregungsleistung aufgrund des Stoke-Zu-Antistokes Intensitätsverhältnisses zu $0,5 \text{ mW}$ bestimmt werden [20].

Infolge der Sensitivität der Photolumineszenz auf die Wasserstoffpassivierung müssen auch für Photolumineszenzmessungen Photooxidation und eine thermische, photostimulierte Desorption des Wasserstoffs berücksichtigt werden [140]. Photolumineszenzuntersuchungen an im UHV geheizten Proben demonstrieren einen Abfall in der Signalstärke mit steigender Proben-temperatur und einen deutlichen Einbruch nach etwa 300°C [141]. Eine laserleistungsabhängige Messung der PL einer 75 % *p*-Probe unter der 457 nm Linie zeigte durch Verhältnissbildung von eingestrahelter Leistung zu der über der Meßzeit (ca. 45 min) aufintegrierten Countrate des Photomultipliers eine deutliche Abnahme von der PL-Intensität mit zunehmender Anregungsleistung [20]. Die schlechtere Effizienz kann durch eine Degradation infolge zu hoher Leistungsdichten verstanden werden. Für PL-Messungen wurde daher in dieser Arbeit die Leistung der anregenden Laserlinie infolge der auch unter UHV-Bedingungen deutlichen Degradation bei 1 mW der PL-Intensität auf $0,01 \text{ mW}$ reduziert und der Laserfokus auf der Probenoberfläche auf die Größe des Eintrittspaltes defokussiert, was einer Leistungsdichte von 127 mW/cm^2 entspricht.

Untersuchungen der Raman-Streuung unter atmosphärischen Bedingungen zeigen deutliche, zeitliche Veränderungen des Raman-Signals durch photostimulierte Oxidation [52]. Sowohl eine durch diese Oxidation bedingte Zunahme des Streß als auch eine Reduktion in der Signalintensität machen eine anschließende Auswertung sinnlos. Raman- so wie Photolumineszenz-Messungen in dieser Arbeit wurden daher ausschließlich im UHV durchgeführt.

4.2 Photoemissionsspektroskopie (XPS)

Die Photoemissionsspektroskopie–Untersuchungen können in der oben erwähnten UHV–Kammer durchgeführt werden.

Meßplatz

Zur Verfügung steht eine nicht monochromatisierte Doppelanoden–Röntgenquelle (Typ: XR2E2, VG) mit der hier verwendeten $Mg K_{\alpha_{1,2}}$ –Linie ($\hbar\omega = 1253.6 \text{ eV}$, Halbwertsbreite $\Delta\hbar\omega = 0.68 \text{ eV}$ [127]). Die Röntgenquelle bietet eine maximale Leistung von 300 W. Die laterale Auflösung wird durch den hemisphärischen Analysator (Typ: CLAM 2, VG) gegeben und beträgt ca. 5 mm. Die Messungen erfolgten bei einer Durchgangsenergie von 50 eV im Modus gleichbleibender Analysator–Energie (CAE) mit konstanter, absoluter Energieauflösung. Die Detektion der Elektronen erfolgt in einem Channeltron.

Meßbedingungen für PS

Die Proben wurden direkt nach der Herstellung zur Vermeidung einer natürlichen Oxidation in die UHV–Kammer eingebaut, wofür eine Zeit von ca. 5 min veranschlagt werden muß. Für das Abpumpen bis auf einen Druck von 10^{-2} Pa werden ca. 10–15 min einberechnet.

Infolge der Struktur des PS ist die Ausdringtiefe der Elektronen höher als die für perfektes Si (siehe auch Kapitel 3.3). Eine Abschätzung kann über die Porosität gemäß $\lambda_{PS} = \lambda_{Si}/(1 - P)$ erfolgen und liefert Werte von ca. 5–10 nm für 75 %–p–Material. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, daß unter Einfluß der Röntgenbestrahlung im UHV eine deutliche Reduktion der PL–Intensität zu beobachten ist [52]. Aus diesem Grunde finden Raman– und PL–Messungen grundsätzlich vor XPS–Untersuchungen statt.

4.3 Röntgenbeugung und Synchrotron–Topographie

Die Röntgenbeugung (XRD) ermöglicht eine einfache und schnelle Bestimmung von Schichtqualität und der in der Probe inhärenten Verspannung [142], wohingegen die Röntgen–Synchrotron–Topographie geeignet ist, Informationen über die Lateral– und Tiefenverteilung von Gitterdefekten zu bestimmen.

In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden, experimentellen Gesichtspunkte behandelt werden.

4.3.1 Meßanordnung Röntgenbeugung

Für die Röntgenbeugungsexperimente wurde ein 5–Kristall–Diffraktometer der Firma Philips mit einer Long–Fine–Focus–Röhre benutzt. Eine Kupferanode mit einer maximalen Betriebsleistung von 2,2 kW diente dabei als Strahlquelle. Germanium–Einkristalle ermöglichen bei dieser Apparatur eine starke Monochromatisierung der $Cu - K_{\alpha_1}$ –Linie ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und damit ein Auflösungsvermögen von bis zu 5". Die reflektierte Intensität wird mittels eines Detektors in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Röntgenstrahlen auf der Probe gemessen.

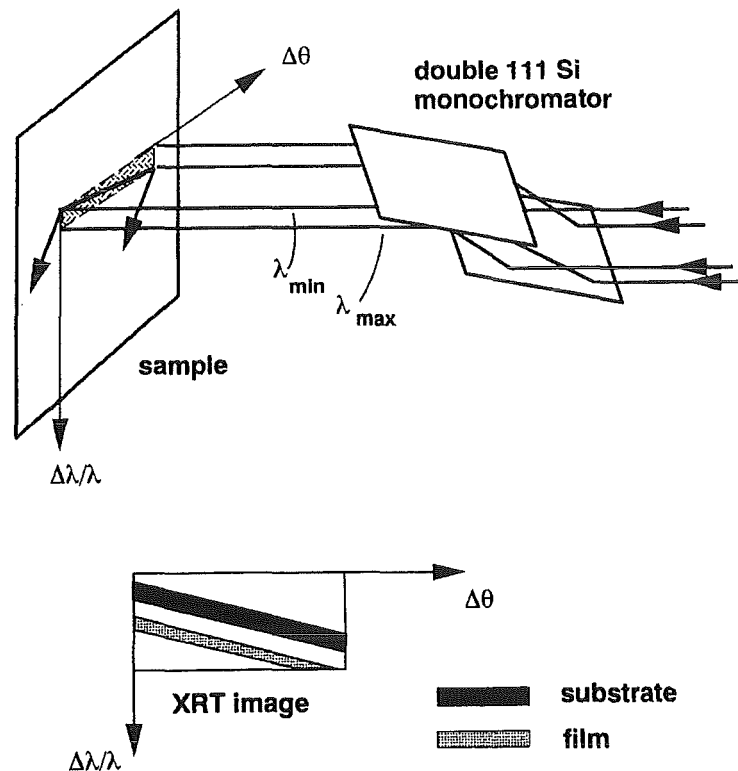


Abb. 4.2: Schematische Anordnung der Röntgenbeugung. Aufgrund der Wellenlängendispersion hinter dem Silicium 111 Doppelmonochromator findet Beugung der Strahlung für mehrere Netzarstände der zu untersuchenden Probe statt. Aus diesem Grund ergibt sich das im unteren Teil der Abbildung gezeigte X-ray Topographie (XRT) Bild als Streifenbild entlang des Winkels $\Delta\theta$

4.3.2 Meßanordnung Röntgen-Synchrotron-Topographie

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde monochromatische Röntgen-Topographie benutzt, um eine sehr hohe Sensitivität gegenüber auch kleinen Bereichen von Verspannungen zu gewährleisten. Es wurde eine Energie von 17 keV der Synchrotronquelle des ESRF in Grenoble für die Untersuchungen benutzt. Der Monochromator bestand aus einem vertikalen Silicium (111) Doppelkristall laut Abb. 4.2. Zur Analyse können zwei verschiedene Geometrien verwendet werden:

1. Die Beugungsebene der Probe stimmt mit der Polarisationsrichtung des Monochromators überein, d. h. es liegt σ -Streugeometrie vor.
2. Die Beugungsebene der Probe ist senkrecht zur Polarisationssebene des Monochromators. Es handelt sich um π -Streugeometrie.

Im Falle der π -Streugeometrie ist die optische Auflösung und daher auch die Sensitivität auf Gitterfehler höher.

Im Gegensatz zu den Röntgen-Diffraktometer-Spektren, bei denen die laterale Auflösung durch den Strahlquerschnitt auf der Probenoberfläche gegeben ist und somit die Informationen über diesen breiten Bereich integriert werden, bietet die Topographie die Möglichkeit, sich ein Bild

von den in dem ausgeleuchteten Bereich liegenden Defekten mit einer Auflösung von wenigen μm zu machen.

Aufgrund der am ESRF vorliegenden Erfahrungswerte und Messungen können den einzelnen Strahlgeometrien bei genauer Betrachtung des Aufbaus Empfindlichkeiten zur Bestimmung der senkrechten Gitterfehlانpassung $m_{\perp}$ von $2 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-4}$ für π bzw. σ -Geometrie zugeordnet werden [143].

4.3.3 Auswahl des Reflexes

Zur Untersuchung wurden die Rocking-Kurven des (004) Reflexes ausgewertet. Die Begründung hierfür liegt für PS auf (100)-orientierten Substraten in dem biaxialen Feld von Verspannungen parallel zum Interface PS/Substrat (siehe 2.4). Dieses Feld induziert eine tetragonale Verzerrung der kubischen Zelle von PS mit einer c -Achse parallel zur Oberflächennormalen der Probe. Daraus folgt, daß die symmetrischen Reflexe mit einem Beugungsvektor senkrecht zur Oberfläche nur auf diese Verzerrung sensitiv sind.

In den Experimenten sind in den Rocking-Kurven Substrat- und Schichtpeak voneinander getrennt zu beobachten. Die Auswertung der Verspannung erfolgt durch die Auswertung des Abstandes des Schicht- vom Substratpeak.

4.3.4 Meßbedingungen für poröses Silicium

Bei Röntgenbeugungsexperimenten an porösem Silicium ist zu beachten, daß auch hier die Oxidation durch die Aussetzung der Probe mit Röntgenstrahlen deutlich beschleunigt wird und so das Ergebnis verfälscht. Untersuchungen haben gezeigt [20], daß z. B. bei Bestrahlung einer 75 % porösen und $5 \mu\text{m}$ dicken Probe mit der $\text{Cu} - K_{\alpha_1}$ -Linie die Verspannung in den ersten 10 min linear mit der Bestrahlungszeit zunimmt. Nach ca. 20 h Bestrahlung hat die Verspannung um ungefähr 20 % zugenommen. Es ist also auf kleine Bestrahlungszeiten zu achten.

Weitere Ausführungen, vor allem zur Röntgenbeugung an Schichtsystemen aus porösem Silicium, sind in den entsprechenden Kapiteln aufgeführt (siehe z. B. Kap. 6.1.3).

4.4 Reflexionsmessungen

Reflexionsmessungen sind eine einfache und schnelle Möglichkeit, Aufschluß über die optischen Eigenschaften und damit über die Struktur von porösem Silicium zu bekommen. Sie sind zerstörungsfrei über einen breiten Spektralbereich. Nachteilig ist bei den verwendeten Proben, daß diese nur aufgrund der Herstellung auf kristallinem Substrat im Infraroten durchlässig sind, so daß ohne großen präparativen Aufwand nur Reflexionsmessungen möglich sind. Die Messungen können zunächst in drei Hauptgruppen eingeteilt werden: Intensitätsabhängige Reflexionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich (VIS), intensitätsabhängige Messungen im infraroten Spektralbereich (IR) und polarisationsabhängige Messungen (Ellipsometrie). Auf die apparativen Aufbauten soll im folgenden kurz eingegangen werden.

Reflexionsmessungen im VIS und UV

Für Reflexionsmessungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich steht ein Gitterspektrometer (Perkin Elmer Lambda 2) mit einem nutzbaren Wellenlängenbereich von 9000 cm^{-1} bis 50.000 cm^{-1} zur Verfügung. Das Gitter ist dabei ein Konkavgitter mit 1055 Strichen/mm . Als Lichtquellen werden zwei verschiedenen Lampen verwendet: Unterhalb von 30.000 cm^{-1} wird eine Halogenlampe, oberhalb eine Deuterium-Lampe eingesetzt. Als Detektoren dienen Photodioden. Die absolute Reflektivität wird mit Hilfe eines Aluminium-beschichteten Referenzspiegels gemessen.

Reflexionsmessungen im IR

Im infraroten Spektralbereich werden die Reflexionsspektren mit Hilfe eines Fourier-Spektrophotometers (Bruker IFS 45) aufgenommen. Das Spektrometer läßt sich in einem Wellenzahlbereich von 500 cm^{-1} – 5000 cm^{-1} verwenden. Gemessen wird das Signal durch einen pyroelektrischen Detektor.

Das Meßprinzip läßt sich kurz wie folgt erklären: Die Fourier-Spektroskopie erlaubt die Messung von intensitätsarmen Signalen, da nicht die Intensität als Funktion der Frequenz aufgezeichnet wird, sondern ein Interferogramm, welches zu jedem Zeitpunkt die vollständige, spektrale Information enthält. Die den Detektor erreichende Intensität $I(x)$ ist somit gegeben durch

$$I(x) = I_0 \int_0^{\infty} R(\omega) d\omega + I_0 \int_0^{\infty} R(\omega) \cos(2\omega \frac{x}{c}) d\omega \quad (4.1)$$

Hierbei ist $R(\omega)$ die gemessene, frequenzabhängige Reflexion und c die Lichtgeschwindigkeit. Die Integration und damit die Fouriertransformation wird von einem Rechner ausgeführt. Die maximale Auflösung $\delta\omega$ dieser Meßmethode ist durch die maximale Spiegelverschiebung x_0 gegeben zu $\delta\omega/c \approx x_0^{-1}$.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird in s-Polarisation bei einem Einfallswinkel von 30° bei einem Spotdurchmesser von 5 mm gemessen. Damit wird eine maximale Auflösung von 4 cm^{-1} erreicht. Als Referenz diente eine Goldspiegel.

Ellipsometrie

Das für die Ellipsometrie-Messungen verwendete Spektrometer wurde an der TU-Berlin konzipiert und aufgebaut. Es besteht im wesentlichen aus einer Xenon-Hochdrucklampe als Lichtquelle, einem Jobin-Yvon HUV10 Monochromator und einem Photomultiplier EMI 95558QB als Detektor. Detaillierte Beschreibungen des Aufbaus und der Signalverarbeitung finden sich in [109].

4.5 Herstellung von porösem Silicium

Die Herstellung von porösem Silicium ist recht einfach und preisgünstig. Dennoch müssen aus Gründen der Reproduzierbarkeit die Präparationsschritte auf das empfindlichste genau eingehalten werden, da Verunreinigungen oder geringfügige Abweichungen zu nicht nachvollziehbaren Fehlern führen. Aus diesem Grunde soll der Herstellungsprozeß an dieser Stelle detailliert beschrieben werden.

Bezeichnung in dieser Arbeit	Widerstand [$\Omega\text{ cm}$]	Dotierung [cm^{-3}]	Dicke [μm]	$\emptyset$ [Zoll]	Hersteller	Kristall- Ziehverfahren
n	0.5 – 1	2×10^{15}	375 ± 20	3	HEK-MCP	Cz
p	0.17 – 0.23	1×10^{17}	381 ± 25	3	Wacker	FZ
p^+	0.005 – 0.020	1×10^{19}	525 ± 25	4	Wacker	Cz
p^+	0.007 – 0.015	1×10^{19}	500 ± 25	4	VSI	Cz

Tabelle 4.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Silicium-Substrate. In der Spalte für das Kristallziehverfahren steht Cz für CZOCHRALSKI Verfahren [144] und FZ für *float zone* Verfahren [145]. Die angegebene Dotierung wurde aus den gemittelten Widerstandswerten des Herstellers gemäß [146] berechnet.

4.5.1 Substratpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate waren Bor- und Phosphor dotierte, $\langle 100 \rangle$ -orientierte Silicium-Wafer der Qualitätsklasse *prime*. Eine Übersicht über die verschiedenen Substrate gibt Tabelle 4.1. Die Bezeichnung der Substrate erfolgt in dieser Arbeit nach der aus den Widerstandsangaben des Herstellers berechneten mittleren Dotierung.

Homogenität des Substrates

Der Homogenität der Substratdotierung kommt hinsichtlich der Herstellung von porösem Silicium eine entscheidende Bedeutung zu. Daher soll an dieser Stelle detailliert auf die damit verbundene Problematik eingegangen werden:

Der elektrochemische Ätzprozeß zur Herstellung von Schichten aus porösem Silicium ist abhängig von der Substratdotierung und somit sehr sensitiv auf Dotierungsschwankungen innerhalb des Substrates [20, 31]. Wie im Kapitel 2 gezeigt wird, ist die Mikrostruktur deutlich durch die Dotierung beeinflussbar. Von entscheidender Bedeutung ist die Dotierungsselektivität des Ätzprozesses nicht nur für die Herstellung von homogenen Einzelschichten, sondern vielmehr auch für Schichtsysteme aus porösem Silicium (siehe Kap. 6). Diese Dotierungsschwankungen können zu ungewünschten Ätzraten- und Porositätsschwankungen führen. Laterale Dotier-Inhomogenitäten wirken sich bei Filterstrukturen aus porösem Silicium nachteilig auf die laterale Homogenität der Filtereigenschaften aus, was sich z. B. in Farbänderungen über die Probe äußert. Schwankungen der Dotierung in der Tiefe können mit Hilfe des in Kapitel 5 vorgestellten Verfahrens kompensiert werden und sollen hier zunächst nicht betrachtet werden.

Aus der Literatur ist es bekannt, daß die Dotierung über einen Wafer im allgemeinen von der Wafermitte zum Rand hin abnimmt [147]. Weiterhin werden je nach Kristallziehverfahren mehr oder weniger große radialsymmetrische Schwankungen der Dotierung beobachtet [147], die in der Englisch-sprachigen Literatur als *striations* [148] bekannt sind. Die Inhomogenität der Dotierstoffkonzentration scheint weiterhin sehr sensitiv auf das jeweilige Kristallziehverfahren zu sein, was Widerstandsmessungen mit einer sehr hohen Ortsauflösung über einen Wafer belegen [149]. Deutliche, regelmäßige Variationen über einen Bereich von wenigen Millimetern sind vor allem beim *float zone* (FZ) Verfahren [145] aufgrund der sich wiederholenden Aufschmelzungsvorgänge bei jeder Kristallrotation im Ziehprozeß zu sehen. Die Streuung des Schichtwiderstandes kann hierbei je nach Orientierung um einen Faktor drei höher sein als beim

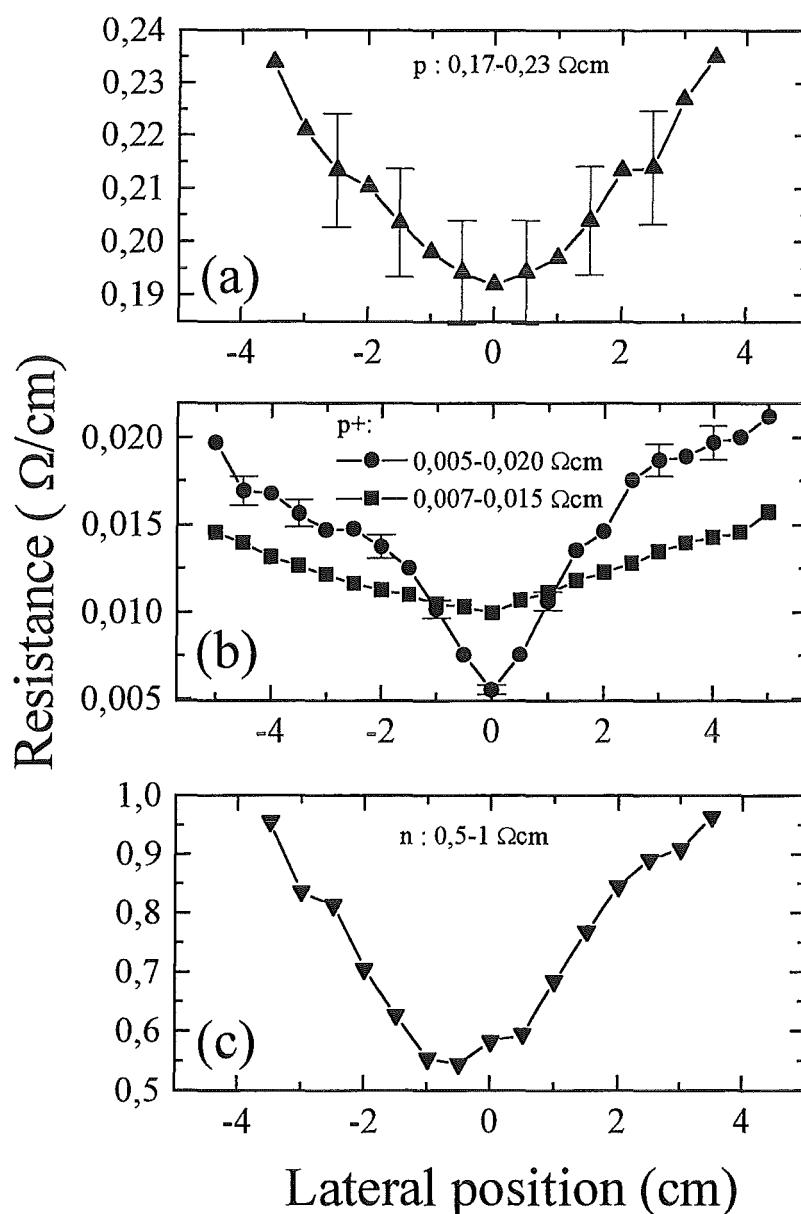


Abb. 4.3: Lateral Verlauf des Widerstandes auf den verschiedenen Substraten vom Flat aus gesehen.

Czochralski-Wachstumsverfahren [144], bei dem der Kristall aus der Schmelze gezogen wird und somit Verunreinigungen dort zurückbleiben. Ausgangsmaterial, das mit dem Czochralski-Wachstumsverfahren hergestellt wurde, ist daher vorzuziehen.

Unabhängig davon sind die vom Hersteller gelieferten Substrate üblicherweise durch die prozentuale Abweichung der Dotierung über einen Wafer in drei Gruppen klassifiziert: Prime-Qualität (hier: n -Material) signalisiert minimale Widerstandsschwankung und ist die bestmögliche Qualität kommerziell erhältlicher Wafer. Monitor- bzw. Testwafer (hier: p^+ -Material) unterscheiden sich zum einen durch den weiten Schwankungsbereich des Schichtwiderstandes und zum anderen durch die deutliche Schwankung des Widerstandes über *einen* Wafer.

Aufgrund der oben genannten Bedeutung der lateralen Dotierungshomogenität wurden die Dotierungsschwankungen für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate überprüft. Zu diesem Zweck

wurden die Substrate nach Entfernung des Oxidfilmes durch eine Ammoniumfluorid-Ätzmischung (Firma Riedel-de Haën, AF 91-9(48)) mit dem Resistivity Meßgerät (Firma Veeco Instruments, Automatic Resistivity Probe AP-150) untersucht. Das Meßgerät bestimmt zunächst in einer spiralförmigen Bahn von der Probenmitte bis zum Rand hin durch Vier-Punkt-Messungen die Leitfähigkeit und durch Umrechnung dieser den spezifischen Widerstand an der betreffenden Stelle. Die Art der Messung bietet den Vorteil, daß sie unabhängig vom Kontaktwiderstand zwischen Meßspitze und Probe arbeitet. Der spezifische Widerstand ist somit abhängig vom Kehrwert der Schichtdicke, die dem Meßgerät vorgegeben werden muß. Aus diesen Werten wurde nun exemplarisch der laterale Widerstandsverlauf vom Flat des Wafers bis zur gegenüberliegenden Seite vermessen und in Abb. 4.3 für die verschiedenen Substrate aufgetragen. In Abb. 4.3 (a) und (b) ist jeweils noch der aufgrund der Meßungenauigkeit der Substratdicke und des Widerstandes auftretende Fehler eingetragen. Deutlich ist aus den Messungen zu erkennen, daß zumeist – auch bei *prime* Wafern – der gesamte von den Herstellern angegebene Widerstandsbereich über einen Wafer hinweg ausgeschöpft wird. Das in der Literatur [147] angegebene Profil der abnehmenden Dotierung von der Mitte zum Rand hin wird hier deutlich bei allen untersuchten Substraten wiedergefunden. Die Abweichungen betragen beim *p*-dotierten Substrat der Firma Wacker sogar über 10%.

Um Schlüsse auf die vorhandene Mikrostrukturänderung bzw. Porositätsänderung aus den vorhandenen Daten zu ziehen, müssen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- Bei Substraten mit niedriger und mittlerer Dotierung ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ist im Rahmen des Meßfehlers keine eindeutige Abhängigkeit der gravimetrisch bestimmten Gesamtporosität von der Substratdotierung feststellbar (siehe [31]).
- Die gravimetrisch bestimmte Porosität gibt eine mittlere Porosität über die gesamte poröse Schicht an. Gradienten bleiben dabei zunächst unberücksichtigt.
- Es gibt keine allgemeine monotone Abhängigkeit der Porosität von der Substratdotierung für verschiedene Dotierungen. Grund dafür ist, daß mit zunehmender Dotierung die Valenz n zunimmt. Die Valenz gibt dabei die Anzahl der im Mittel pro gelöstem Silicium-Atom geflossenen Elementarladungen an. Da sowohl Porosität als auch Ätzrate von der Valenz abhängen (siehe auch Gln. 5.4), kann eine Porositätsänderung bei gleichbleibender Valenz durch eine Ätzratenänderung kompensiert werden.

Diese Punkte verdeutlichen, daß zunächst keine Faustregel für die mit der Dotierungsänderung verbundene Mikrostrukturänderung gegeben werden kann.

Aus diesem Grunde wurden Reflexionsmessungen im sichtbaren ($10.000 - 50.000 \text{ cm}^{-1}$) und infraroten ($500 - 5.000 \text{ cm}^{-1}$) Spektralbereich an den Proben durchgeführt, um anhand des Reflexionsspektrums Aussagen über den Trend des Strukturverlaufes lateral über eine Probe zu treffen. Eine genaue Beschreibung des dafür verwendeten Aufbaus findet sich in Abschnitt 4.4.

Vorteilhaft ist die Betrachtung in beiden Spektralbereichen, um die unterschiedlichen Detektionstiefen zu berücksichtigen und sowohl Effekte im oberflächennahen Bereich als auch in der porösen Schicht selber zu betrachten.

Bei der Herstellung wurden die porösen Schichten beginnend beim Flat des Wafers bis zum anderen Ende des Wafers geätzt, womit ca. 5 Proben pro Wafer bei einem 3' und 6 Proben bei einem 4' Wafer der Größe $0,71 \text{ cm}^2$ für einen Vergleich herangezogen werden konnten. Die Anodisierungsstromdichte betrug für das *p*-dotierte Substrat 30 mA/cm^2 , die Ätzzeit betrug $40,2 \text{ s}$ (entsprechend einer Schichtdicke von ca. $1 \mu\text{m}$). Für die Proben auf *p*-Wafern waren die Ätzparameter 244 mA/cm^2 und $27,5 \text{ s}$ (Schichtdicke ca. $5 \mu\text{m}$). Die Proben wurden anschließend in Stickstoff-Umgebung eingeschweißt und zum Meßplatz transferiert.

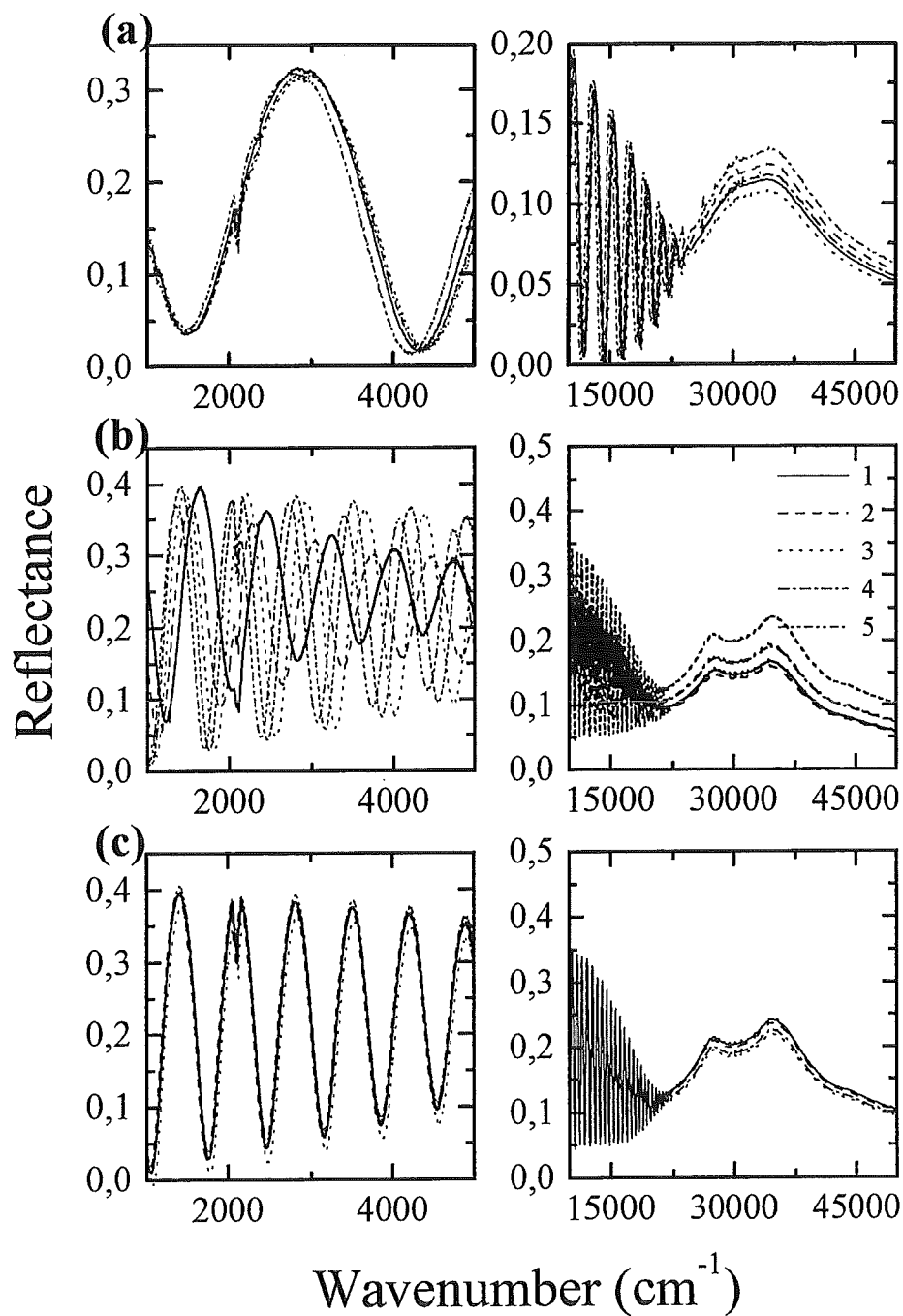


Abb. 4.4: Reflexionsspektren im infraroten (linke Spalte) und sichtbaren Spektralbereich (rechte Spalte) von porösen Schichten auf unterschiedlichen Substraten. (a) p-PS auf Substraten der Firma Wacker, (b) p+-PS auf Substraten der Firma Wacker und (c) p+-PS auf Substraten der Firma VSI. Die genauen Daten sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Zur Überprüfung der Dotierungsselektivität des Ätzprozesses wurden vom Flat des jeweiligen Wafers weg Proben präpariert und das Reflexionsvermögen gemessen. Die Zahlen in der Legende geben die Reihenfolge der Messungen vom Flat weg an. Details der Herstellung sind im Text angegeben.

Abhängig vom untersuchten Wellenzahlbereich äußert sich eine Änderung der Porosität und/oder Ätzrate ohne weiterführende Auswertung der aufgenommenen Spektren an verschiedenen Stellen: Im infraroten Spektralbereich (IR) verschieben sich durch diese Änderungen die Schichtdickeninterferenzen. Diese Schichtdickeninterferenzen sterben bei ca. 26.000 cm^{-1} aufgrund der Absorption in der porösen Schicht aus. Ab ca. 26.000 cm^{-1} ist aufgrund der Eindringtiefe des Lichtes, die laut [31] in diesem Wellenlängenbereich $< 100\text{ nm}$ ist, nur die dielektrische Eigenschaft der porösen Struktur im oberflächennahen Bereich für den Verlauf des Reflexionsvermögens verantwortlich. Hiermit können Aussagen über die vor allem bei *p*-Material gefundene, dünne Deckschicht [150], die häufig deutlich andere Porositätswerte als die darunterliegende Schicht aufweist, getroffen werden. Die Strukturen in Abb. 4.4 (c) und (d) in der Reflexion können mit Hilfe der Gaplagen des kristallinen Siliciums erklärt werden: Bei den beiden Strukturen handelt es sich um die bei hohen Dotierungen üblichen verschobenen $E'_0 + E_1$ -Gaps des kristallinen Siliciums und das E_2 Gap, wobei ersteres bei niedrigen Substratdotierungen fehlt.

In Abb. 4.4 sind die Reflexionsspektren für verschiedene Dotierungen aufgetragen, wobei die *n*-Dotierung aufgrund ihrer inhomogenen Mikrostruktur (siehe [20]) nicht betrachtet wurde. In Abb. 4.4 (a) erkennt man, daß im IR eine leichte Verschiebung der Interferenzen zu beobachten ist. Im UV ab 26000 cm^{-1} wird der Unterschied im Reflexionsspektrum deutlicher sichtbar, die Spektren unterscheiden sich vor allem in der Höhe ihres Reflexionsvermögens. Bei genauer Betrachtung läßt sich feststellen, daß vom Wafer-Rand bis hin zur Mitte das Reflexionsvermögen ab und anschließend zur gegenüberliegenden Seite hin wieder zunimmt. Analoges Verhalten war beim Schichtwiderstand in Abb. 4.3 zu beobachten. Bei den Proben auf den beiden *p*-dotierten Substraten lassen sich hingegen deutliche Unterschiede erkennen. Während in Abb. 4.4 (b) merkliche Differenzen der Spektren vergleichbar hergestellter Proben im IR und VIS zu beobachten sind – wobei der Trend im VIS analog zu Abb. 4.4 (a) von größerem Reflexionsvermögen zu kleinerem und wieder zurück verläuft – lassen sich in Teil (c) für das Material mit dem geringsten Widerstandsbereich kaum Änderungen feststellen. Nicht nur im oberflächennahen Bereich, sondern auch über den ganzen Wafer sind die Dotierungsänderungen und die damit verbundenen Ätzraten- bzw. Porositätsänderungen feststellbar. Effekte, die ausschließlich durch ein geändertes Reflexionsvermögen im oberflächennahen Bereich durch Oberflächenrauigkeiten (diffuse Lichtstreuung) und Absorption in der Schicht beeinflusst werden, können somit ausgeschlossen werden. Vielmehr ist die Änderung in der gesamten porösen Schicht sichtbar. Aus den Spektren lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

Eine höhere Absorption und damit eine geringere Reflexion ist somit verbunden mit einer höheren Porosität der hergestellten, porösen Schicht. Dies bedeutet, daß die Porosität vom Rand hin bis zur Mitte des Wafers ab und danach wieder zunimmt. Dieser aus dem Reflexionsspektrum gewonnene Befund konnte auch experimentell verifiziert werden, wenn man auf einem solchen *p*-Wafer in Nähe des Substratrandes hochporöse und somit mechanisch instabile Probenätzt: Beim Trocknungsprozeß platzen die Proben zumeist an der dem Waferrand zugewandten Seite halbmondförmig ab.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, daß der Dotierungsbereich des Substrates möglichst klein sein sollte, vor allem bei der technisch etwas schwerer zu kontrollierenden höheren Dotierungen. Für die weiteren Versuche wurde schließlich nur noch *p*-Material der Firma VSI (Virginia Semiconductors) benutzt.

Kontaktierung

Die in Tabelle 4.1 als *p*, *p* und *n* bezeichneten Wafer besitzen eine durch den Hersteller elektrochemisch polierte Vorderseite. Die poröse Schicht wird auf den polierten Seiten hergestellt.

Für den niederohmigen p -Wafer und für das n -Material wurde auf die unpolierte, rauhe Rückseite nach Entfernung des natürlichen Oxides mit Hilfe einer Ammoniumfluorid-Ätzmischung (Firma: Riedel-de Haën, AF 91-9(48)) ein Rückseitenkontakt für eine Verbesserung der Leitfähigkeit zu einer darunterliegenden Kontaktplatte aufgedampft. Ohmsche Kontakte werden bei p -dotiertem Material sowohl durch die Metallisierung mit 40 nm Titan (zur Haftvermittlung) und anschließendem Aufdampfen einer 40 nm Platinschicht gefolgt von 100 nm Gold als auch durch eine Metallisierung mit 200 nm Aluminium und anschließender Einlegierung bei 400° C für 50 s erzielt [52]. Für das n -dotierte Material hat sich ein Kontakt aus einem Metallisierungssystem bestehend aus 5 nm , 150 nm Gold/Antimon (Konzentration des Antimon-Dotierstoffes im Granulat: 12%) und 20 nm Gold als Deckschicht bewährt [20]. Eine anschließend erforderliche Einlegierung wird in einem RTP-Ofen bei 350° C für drei Minuten in Stickstoffumgebung durchgeführt.

Für p^+ -Substrate ist keine Kontaktierung der Rückseite notwendig, da ein hinreichend guter Stromfluß durch das Tunneln der Ladungsträger durch die Verarmungsrandschicht gewährleistet wird. Dennoch muß unmittelbar vor dem Ätztvorgang die natürliche Oxidschicht des Wafers mittels der Ammoniumfluorid-Ätzmischung entfernt werden.

Reinigung der Proben

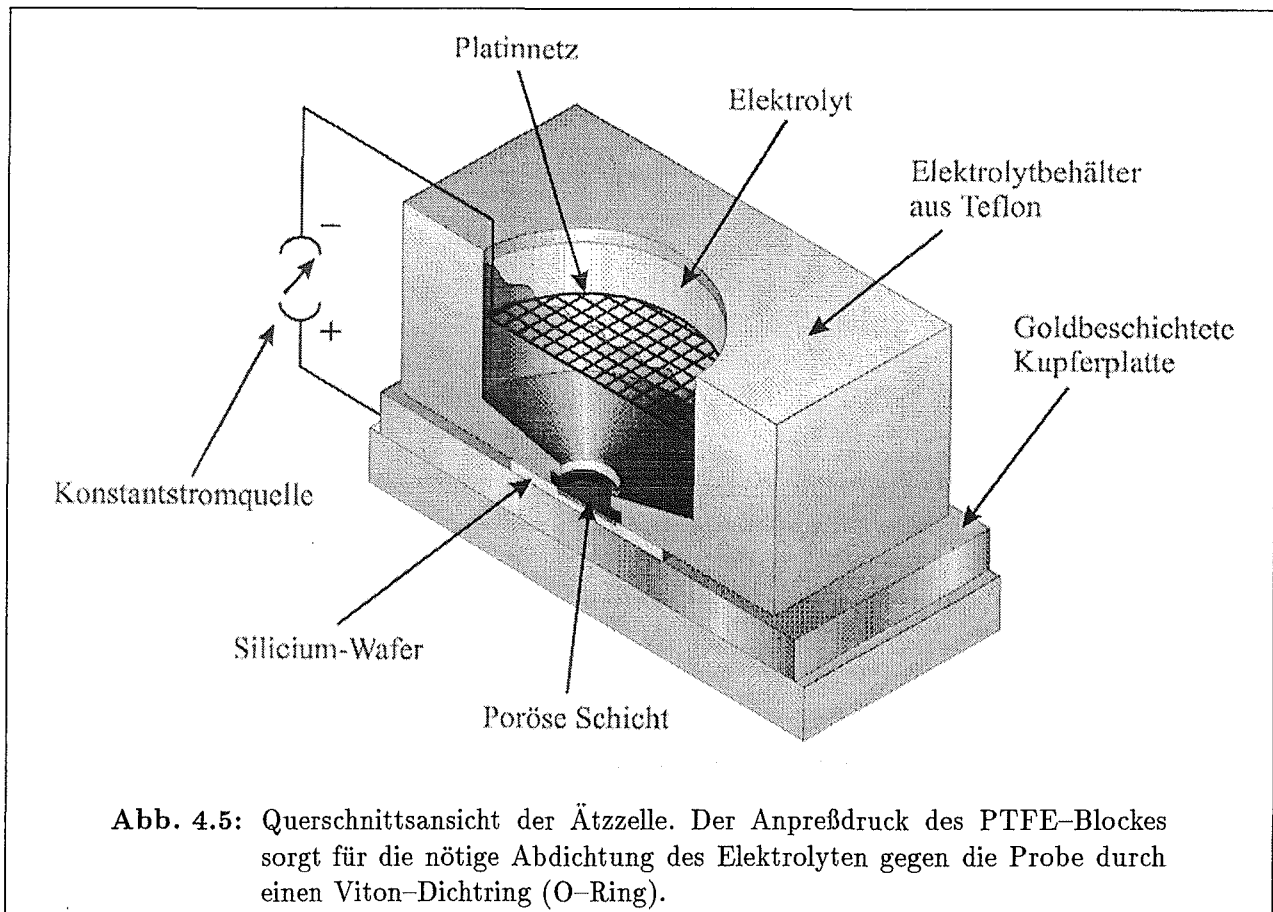
Nach erfolgter Kontaktierung bzw. nach dem Entfernen des Oxides bei hochohmigen Substraten werden die Proben – sofern nicht ganze Wafer geätzt werden – entlang der kristallographischen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen in Teilstücke gespalten. Danach werden die Waferstücke bzw. der Wafer in einem Ultraschallbad in Propanol (MOS-Puranal, Teilchenklasse 0) für mindestens 3 min gereinigt. Das Propanol wird durch Abspülen des mit deionisiertem Wasser entfernt. Anschließend wird der Wafer mit trockenem Stickstoff abgeblasen.

4.5.2 Herstellung von Einzelschichten

Nach dem Reinigungsprozeß im Anschluß an den Aufdampfprozeß werden die porösen Si -Schichten in der in Abb. 4.5 schematisch dargestellten Anordnung hergestellt. Auf den auf einer vergoldeten Cu -Platte liegenden Wafer wird eine Zelle aus Teflon (PTFE) gesetzt. Die in der Größe der herzustellenden Probe geöffnete Unterseite (Durchmesser variiert je nach der verwendeten Zelle von ca. $0,9\text{ cm}$ über 2 cm bis hin zu 6 cm) wird mit einem O-Ring aus Viton gegenüber der Probe abgedichtet. Nach dem Auffüllen der Zelle mit dem Elektrolyten (bis auf spezielle Untersuchungen ausschließlich eine $1 : 1$ Mischung aus 50% HF (MOS-Selectipur, Staubklasse 0) und Ethanol absolut (MOS-Puranal, Teilchenklasse 0) wird ein durch einen Teflonring stabilisiertes Platinnetz in die Zelle als Gegenkathode zu dem auf anodischem Potential liegenden Wafer eingelassen. Zur Herstellung wird eine Konstantstromquelle des Typs Keithley 238 benutzt (genaue Spezifikationen siehe [151]). Mit einem für diesen Zweck geschriebenen Programm können nach dem Herstellungsprozeß Spannungs- und Stromstärke zeitabhängig protokolliert werden. Änderungen zu diesem Aufbau zwecks Probenbeleuchtung und/oder doppelseitigem Ätzen werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.5.3 Herstellung von Schichtsystemen

Die Herstellung von Schichtsystemen unterscheidet sich im experimentellen Aufbau nicht von der der Einzelschichten. Für die in Abb. 4.6 dargestellte automatische Modulation der Stromstärke und gleichzeitiger Spannungsauslesung kann in einem dafür geschriebenen Programm die Anzahl,



Stromstärke und Ätzdauer für die einzelnen Schichten vorgegeben werden. Die materialspezifischen Grenzen für die Werte Anzahl, Stromstärke und Ätzdauer werden in den Kapiteln 5 und 6 untersucht. Zu beachten ist zudem hierbei, daß die Stromquelle innerhalb von 0,3 ms die Werte umzuschalten vermag (siehe [20]).

Die gemäß den obigen Parametern hergestellte Art von Schichtsystemen repräsentiert nur eine von insgesamt zwei verschiedenen Typen von Schichtsystemen [19]: Im wesentlichen können die Ätzparameter (wie z. B. die Anodisierungsstromdichte oder die Beleuchtungsintensität) während der Schichterstellung geändert werden (Typ I) oder es wird ein schon vor dem Beginn der Ätzung dotierungsmoduliertes Substrat mit konstanten Ätzparametern anodisiert (Typ II). Da in dieser Arbeit nur Schichtsysteme vom Typ I mit geänderter Anodisierungsstromdichte behandelt werden, wird für weitere Details der Typ II Übergitter auf [20, 31] und für eine Erläuterung der Auswirkung der Änderung der Beleuchtungsintensität auf [20] verwiesen.

4.5.4 Herstellung von Proben unter Beleuchtung

Die beleuchtungsunterstützte Herstellung von porösem Silicium ist experimentell lediglich eine Erweiterung zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Anordnung zur Herstellung von Einzelschichten. Die Probenbeleuchtung findet senkrecht von oben statt. Das Platingitter wird durch eine runde Platinschleife zur Vermeidung der direkten Abbildung des Gitters auf der Probenoberfläche ersetzt. Als Beleuchtungsquellen dienten verschiedene Laserlinien eines Argon-Ionenlasers (Coherent INNOVA 90-5) und eines Krypton-Ionenlasers (Coherent INNOVA 200-K2) und ein HeNe ($< 5 \text{ mW}$) Laser. Leistungen und verwendete Laserlinien werden in den jeweiligen Kapiteln gesondert aufgeführt. Die Laserleistung wurde wiederum auf der Probenoberfläche unter Berücksichtigung der Absorption des diffusen Streuers durch ein Power-Meter bestimmt.

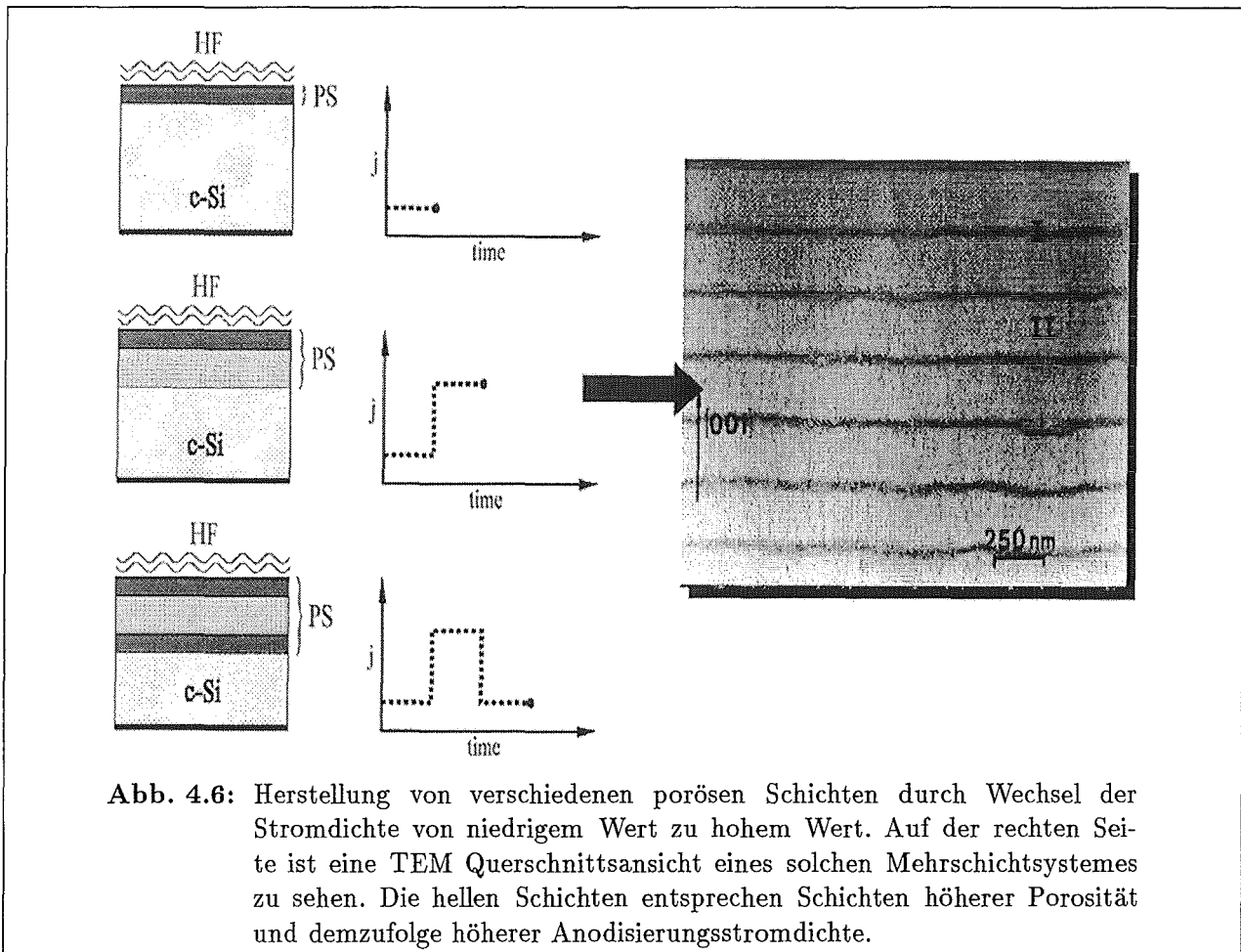


Abb. 4.6: Herstellung von verschiedenen porösen Schichten durch Wechsel der Stromdichte von niedrigem Wert zu hohem Wert. Auf der rechten Seite ist eine TEM Querschnittsansicht eines solchen Mehrschichtsystems zu sehen. Die hellen Schichten entsprechen Schichten höherer Porosität und demzufolge höherer Anodisierungsstromdichte.

4.5.5 Nachbehandlung

Nach der Herstellung der Proben nach einem der in den vorherigen Abschnitten angegebenen Verfahren wird der Elektrolyt aus der Ätzzelle mit einer Pipette abgesaugt bzw. nach dem doppelseitigen Ätzen wird die Probe direkt aus der PTFE-Wanne genommen. Die Proben werden mehrmals mit reinem Ethanol gespült und danach mit trockenem Stickstoff abgeblasen. Gerade bei letzterem Prozeßschritt ist – vor allem bei hochporösen Proben – größte Sorgfalt geboten, da die Proben aufgrund ihres großen inhärenten Stresses [58, 62, 60] leicht abplatzen können. Ein Ausweg aus dieser Problematik bietet das überkritische Trocknen der Proben [152], auf welches hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

4.5.6 Gravimetrie

Die Gravimetrie beinhaltet die Möglichkeit, die Porosität, also das Volumenverhältnis von Poren zu umgebenden Silicium-Skelett zu bestimmen. Dies bedeutet, daß die Proben sowohl vor (m_1) als auch unmittelbar nach der Herstellung (m_2) und anschließend nach einem Ablösen (m_3) der porösen Schicht durch 1-molare $NaOH$ -Lauge gewogen werden (Präzisionswaage Fa. Mettler, Typ: UM3) und die Porosität mittels

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (4.2)$$

bestimmt wird. Fehlerquellen der gravimetrischen Bestimmung sind neben den Wiegefehlern selber vor allem verbleibender Elektrolyt in den Schichten, nicht abgelöste poröse Schichtteile und eine schon direkt nach der Herstellung beginnende Oxidation (siehe [31]), so daß der systematische Gesamtfehler für die hier verwandten typischen Schichtdicken ($10\mu m$) aus den Einzelfehlern insgesamt zu $\pm 2\%$ abgeschätzt werden kann.

Kapitel 5

Optimierung der Herstellung von Einzelschichten

Aufgrund der wachsenden Zahl von Applikationen aus porösem Silicium, sei es nun für aktive oder passive Anwendungen, kommt der homogenen, reproduzierbaren Herstellung der Schichten große Bedeutung zu. War in den vergangenen Jahren noch das Material an sich Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, so stehen nun auf Anwendungsfragen optimierte Herstellungsprozesse im Vordergrund. In den folgenden Abschnitten sollen Untersuchungen diskutiert werden, die sich auf die Homogenität der Proben sowohl lateral als auch in der Tiefe beziehen sowie bewußte Änderungen dieser Homogenität für bestimmte Applikationen implizieren. Aus den durchgeführten Untersuchungen soll die Diffusionskonstante der Flußsäure-Moleküle bestimmt werden (Abschn. 5.2).

Als Hilfsmittel zur bewußten Steuerung der Gradienten dient die Kontrolle und Nachsteuerung der Ätzparameter, wobei Herstellungsparameter wie Temperatur und Beleuchtung eingeführt werden. Auch neue Methoden, die bewußt die laterale Charakteristik der porösen Schicht ändern, werden vorgestellt (siehe auch 7.3).

5.1 Tiefenhomogenität von Schichten aus porösem Silicium

Der Tiefenhomogenität von porösem Silicium ist bisher für nano- und mesoporöses Silicium in der Literatur wenig Bedeutung beigemessen worden. Sie ist jedoch essentiell für die erfolgreiche Herstellung von Schichtsystemen, gerade wenn mehrere μm dicke Einzelschichten z. B. für Infrarotfilter oder mehrere Wiederholungen der Schichtabfolgen [HL] zur Verbesserung der Reflexionscharakteristik notwendig werden.

Aus den Untersuchungen zur Herstellung von makroporösem Silicium [17, 153] ist bekannt, daß zur Erhaltung eines konstanten Porendurchmessers mit zunehmender Schichtdicke die Beleuchtung des Substrates nachgeregelt werden muß, um eine Spannungserhöhung an den Porenspitzen zu kompensieren. Im Gegensatz dazu ist für nano- und für mesoporöse Schichten weder für unter Beleuchtung hergestellte Proben noch für unbeleuchtet hergestellte Schichten auf p -dotiertem Substrat eine solche on-line Kontrolle durchgeführt worden. Sie soll im folgenden vorgestellt werden.

Vor der Untersuchung einer möglichen Korrektur der Ätzparameter sollen zunächst jedoch die Ursachen für Schichtinhomogenitäten erörtert werden. Folgende Ursachen können bei konstanter Anodisierungsstromdichte und der Ätzung ohne Beleuchtungseinfluß für die Änderung der Mikrostruktur bzw. Ätzrate der porösen Schicht in der Tiefe angegeben werden:

- Chemisches Ätzen ohne Stromfluß
- Transportlimitierung des Elektrolyten aufgrund des diffusiven Transportes in den Poren

- Verbrauch des Elektrolyten bei geschlossenen Systemen
- Änderung des Ladungsträger- und damit des Löcher-Transportes in der porösen Struktur

Im einzelnen soll an dieser Stelle nur auf die beiden ersten Punkte eingegangen werden, in Abschnitt 5.1.5 wird der Verbrauch des Elektrolyten in geschlossenen Systemen diskutiert.

Chemisches Ätzen

Die Grundlagen des chemischen Ätzens sind in Kapitel 2 vorgestellt worden. Insbesondere wird die chemische Reaktion durch Gl. 2.3 beschrieben. Es wird erwartet, daß diese Reaktion als Funktion der Lagerungszeit im Elektrolyten und der Oberfläche der schon geätzten Struktur auftritt. Im folgenden soll der Begriff des chemischen Ätzens erweitert werden, so daß auch der Ätzprozeß an schon verarmten Strukturen während der fortschreitenden Ablösung von Silicium-Atomen am Porenboden unter Stromfluß darunter verstanden wird.

Diffusionsgradienten im Elektrolyten

In diesem Modell des Diffusionsgradienten sei angenommen, daß der Ätzprozeß maßgeblich am Porenboden stattfindet. Der übrige Bereich ist durch Verarmung an Ladungsträgern nicht mehr am Ätzprozeß beteiligt, was natürlich nur in erster Näherung stimmt (siehe 5.1.2 und 6.1.2). Demnach wird das Ätzverhalten an dem Porenboden nicht nur durch die Ätzstromdichte, sondern auch durch die Temperatur und die Elektrolytkonzentration bestimmt.

$$I_{HF} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial d} \quad (5.1)$$

wobei I_{HF} der Teilchenstrom, D die (temperaturabhängige) Diffusionskonstante für HF-Moleküle und c die Konzentration der HF-Moleküle in einer Tiefe d ist. Der Strom der HF-Moleküle I_{HF} ist proportional zur angelegten Anodisierungsstromdichte j . Für den Fall des Gleichgewichtes der HF-Konzentration innerhalb einer Pore und der Annahme eines konzentrationsabhängigen Teilchenstromes ist in Anhang B der Zusammenhang von Molekülstrom I_{HF} und Ätzstrom $I = j \cdot A$ über die Diffusionskonstante D berechnet worden.

Die Diffusion in den Poren ist damit und mit den Ergebnissen aus Anhang B von der angelegten Stromdichte und der durch die Dotierung vorgegebenen Mikrostruktur abhängig. Eine Erweiterung dieses Modelles ist in der zusätzlichen Berücksichtigung der Diffusion der Reaktionsprodukte (SiF_6^{2-}) zu suchen, die aber an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden soll.

In den folgenden Unterabschnitten soll zunächst qualitativ die Tiefenhomogenität der durch die vorhergehenden Ursachen beschriebenen Herstellungsprobleme anhand von Mikrostrukturänderungen gravimetrisch und spektroskopisch untersucht werden. Zu diesem Zwecke werden verschiedene Methoden angewandt, die eine unterschiedliche Detektions- und Informationstiefe besitzen:

- Gravimetrie: Mit Hilfe der Gravimetrie können Gesamtänderungen in der Porosität beobachtet werden. Sie dient damit als erste Methode, einen möglichen Unterschied in der Porosität festzuhalten, ist jedoch ungeeignet, kleinere Änderungen sowie eine Tiefen-Auflösung der Änderung zu ermitteln.

- Ellipsometrie: Die Ellipsometrie bietet aufgrund ihres wellenlängenabhängigen Signales spektroskopische Tiefeninformationen über Änderungen der optischen Eigenschaften, jedoch ist bei Änderungen in tieferen Schichten auch immer die Information der darüberliegenden Schichten enthalten und kann nur in Simulationen separiert werden.
- XRD: Aufgrund ihrer großen Eindringtiefe bieten die Röntgenstrahlen eine sehr große Informationstiefe und geben Auskunft über die integrale Änderung des Netzebenenabstandes. Diese Änderung muß nicht mit der Änderung der optischen Eigenschaften korreliert sein.
- XPS: Die Photoemissionspektroskopie ist eine sehr Oberflächen-sensitive Technik und gibt Auskunft über Änderungen der chemischen Zusammensetzung im Bereich von einigen 10 Å. Sie ist damit geeignet zur Analyse von Kompositionsänderungen durch z. B. Änderungen wie chemisches Ätzen an der Probenoberfläche.
- Raman: Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie können tiefenaufgelöste Informationen über die Struktur erhalten werden, jedoch ist auch hier die Information eine integrale Information über den gesamten Detektionsbereich. Mit Hilfe der Verwendung einer gezielten Anregungswellenlänge läßt sich der Informationsbereich jedoch durch die Lichteindringtiefe bestimmen.

Die Ergebnisse dieser unterschiedlichen Untersuchungsmethoden werden sodann verglichen.

Anschließend folgt die Untersuchung dieser Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften von Schichten. Anhand der durchgeführten Experimente soll in Abschnitt 5.1.3 abschließend ein quantitatives Maß für eine mögliche Korrektur, z. B. durch Stromdichteänderung während des Herstellungsprozesses, gegeben werden.

5.1.1 Untersuchung der tiefenabhängigen Mikrostrukturänderung

Aufgrund der oben getroffenen Unterscheidung der Ursache möglicher Schichtinhomogenitäten zwischen chemischem Ätzen und Diffusionsproblemen stellt sich zunächst die Frage, welche Effekte unter gegebenen Umständen für eine mögliche Tiefenabhängigkeit der Mikrostruktur dominant sind. Zur Orientierung soll zunächst Abb. 5.1 einen Überblick über den Zusammenhang von Porosität und Ätzrate zum Herstellungsparameter Anodisierungsstromdichte geben.

Aus der Abbildung kann entnommen werden, daß z. B. für die gleiche Porosität der porösen Schicht von 70% für p -Material eine Stromdichte von 50 mA/cm^2 , bei p^+ -Material eine Stromdichte von 275 mA/cm^2 angelegt werden muß, also eine um einen Faktor 5 größere Stromdichte. Dagegen ist bei den gewählten Werten die zugehörige Ätzrate bei p -PS ca. 45 nm/s und bei p^+ -PS ca. 180 nm/s , so daß für die Herstellung von PS auf p^+ -dotierten Schichten bei dieser Porosität eine ca. 4 mal geringere Zeit benötigt wird. Dies bedeutet also, daß bei p mit geringeren Stromdichten länger geätzt wird als bei p^+ -PS. Effekte wie z. B. das chemische Ätzen, die durch längere Lagerung im Elektrolyten forciert werden, sollten demnach bei p -PS zum Tragen kommen. Effekte wie z. B. Probleme im diffusiven Transport sollten aufgrund der Proportionalität von Ätzstrom und Teilchenstrom bei hohen Stromdichten, also hauptsächlich bei p^+ -PS auftreten.

Im folgenden werden nun verschiedene Meßmethoden vorgestellt, um diesen Gradienten zunächst qualitativ an p - und p^+ -PS dotierten Proben zu erfassen. Daran schließt sich die Diskussion der Ergebnisse und ein Vergleich der Resultate für die verschiedenen Meßmethoden an.

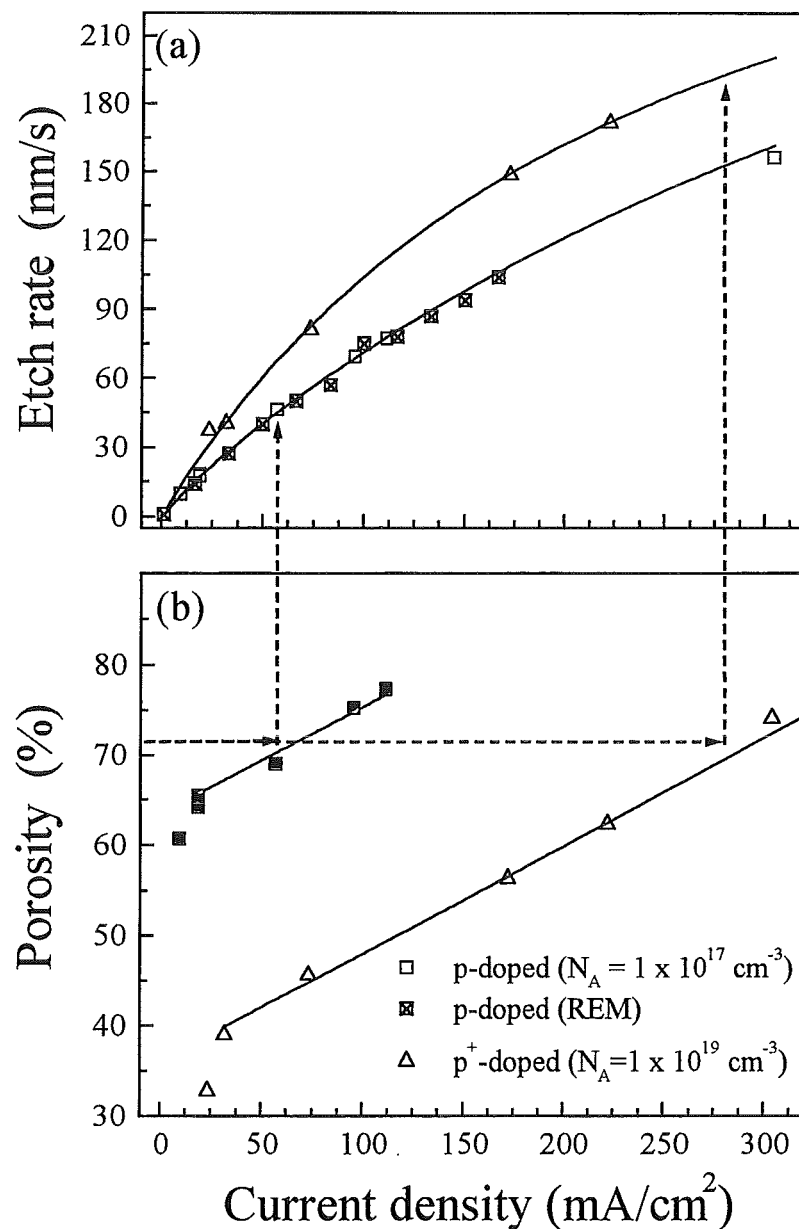


Abb. 5.1: (a) Ätzrate und (b) Porosität für p und p^+ . Die Daten wurden aus Gravimetriemessungen bzw. aus Messungen der Schichtdicke mittels Tiefenprofiler und REM bestimmt.

Analyse der Homogenität durch Gravimetrie

Zunächst wurden Proben der beiden Dotierungen mit Hilfe der Gravimetrie analysiert. Zu diesem Zweck wurden Schichten mit den Anodisierungsstromdichten von $12,6 \text{ mA/cm}^2$ auf p -dotiertem Substrat und $50,42 \text{ mA/cm}^2$ auf p^+ -dotiertem Substrat mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Ätzzeiten bzw. Dicken hergestellt. Die Soll-Schichtdicken wurden dabei zunächst aus der Extrapolation der gemessenen Schichtdicken von $1 \mu\text{m}$ dicken Proben berechnet.

Wie in Kap. 4.5.6 beschrieben, wurde die Porosität der Proben gravimetrisch bestimmt. Nach dem Ablösen der Schicht wurde mit Hilfe eines Tiefenprofilers (Typ: Sloan Dektak) die Dicke der zuvor auf dem Substrat befindlichen porösen Schicht bestimmt. Die Werte sind ebenfalls

Schichtdicke soll in [μm]	Ätzzeit für p [s]	Schichtdicke ist für p [μm]	Ätzzeit für p^+ [s]	Schichtdicke ist für p^+ [μm]
0,1	8,51	0,11	1,61	0,09
1	85,12	0,98	16,16	1,02
2	170,23	2,02	32,32	2,01
5	425,58	4,91	80,83	4,98
10	851,16	9,51	161,66	9,87
20	1702,32	19,27	323,32	19,88
70	5958,12	66,21	1131,62	68,98
100	8511,63	94,24	1616,67	98,15

Tabelle 5.1: Übersicht über die Ätzparameter

in Tab. 5.1 eingetragen. Aus Vergleich zu Messungen der Dicke mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes kann ein Fehler in der Schichtdickenbestimmung zu 3% abgeschätzt werden. Beim Vergleich der Soll- und Ist-Schichtdicken ist auffällig, daß die Ist-Schichtdicke – vor allem bei hohen Schichtdicken – geringer ist als eingestellt. Dieses Verhalten wird in Abschn. 5.2 zur Bestimmung der Diffusionskonstanten herangezogen. Dabei läßt sich beobachten, daß dieser Effekt bei Proben auf p -dotiertem Substrat deutlicher ausgeprägt ist. In Abb. 5.2 wurden die gravimetrisch bestimmten Porositäten der Proben aufgetragen. Für große Schichtdicken platzt beim hochdotierten Substrat die Schicht beim Trocknen an Luft ab, so daß hier keine Werte zur Verfügung stehen.

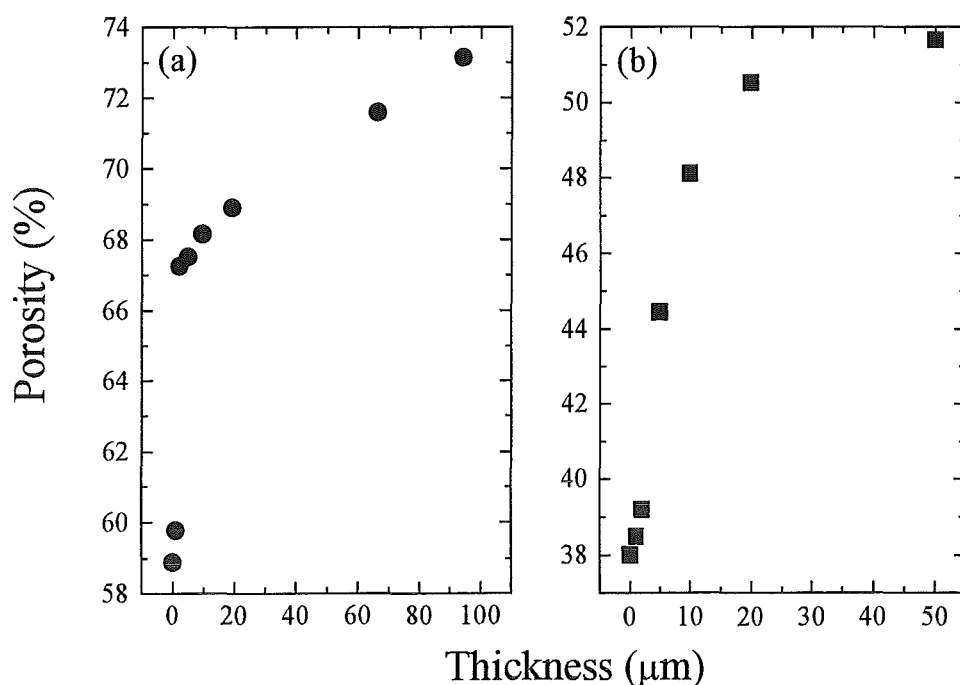


Abb. 5.2: Änderung der gravimetrisch bestimmten Gesamtporosität für poröse Schichten auf (a) p - und (b) p^+ -dotiertem Substrat. Die Ätzstromdichte betrug bei allen Proben auf p -Substrat $12,6 \text{ mA/cm}^2$, für die Schichten auf p^+ -Substrat $50,42 \text{ mA/cm}^2$.

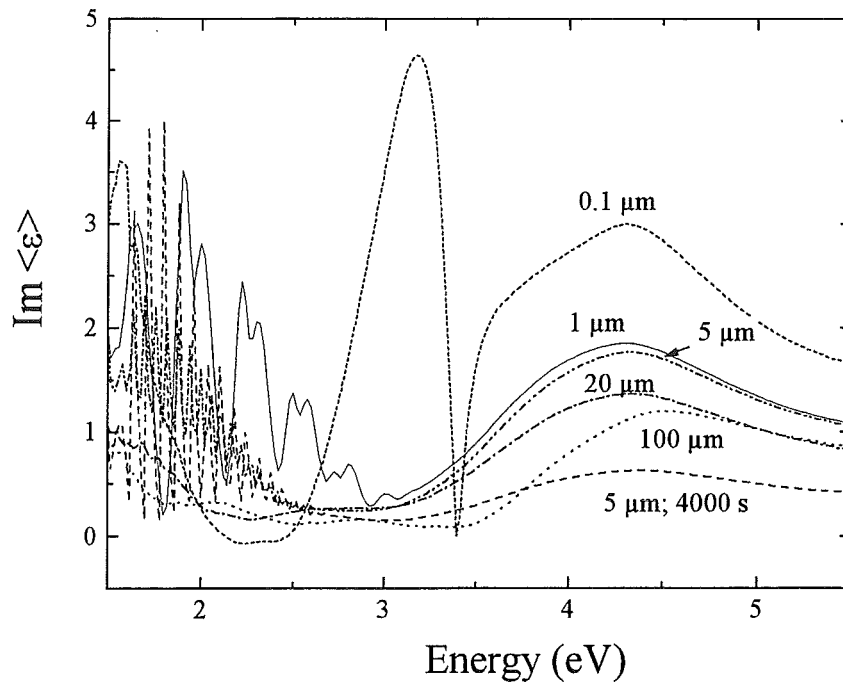


Abb. 5.3: Aus Ellipsometriemessungen bestimmte Imaginärteile der dielektrischen Funktion $Im < \epsilon >$ von Proben unterschiedlicher Schichtdicke bzw. Lagerungszeit im Elektrolyten. Bis ca. 3,5 eV sind Schichtdickeninterferenzen zu beobachten.

Analyse der Homogenität mit Reflexionsspektroskopie

Für die Bestimmung der pseudodielektrischen Funktion von Einzelschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke stehen Einzelschichten auf *p*-dotiertem Substrat der Dicke 0,1 μm, 1 μm, 5 μm, 20 μm und 100 μm zur Verfügung. Weiterhin wurde eine 5 μm dicke Schicht nach ihrer Herstellung für 4000 s im Elektrolyten belassen, was von der Lagerungszeit der Herstellungszeit einer 100 μm dicken Probe entspricht.

Aus Ellipsometrie-Messungen wurde der Imaginärteil der dielektrischen Funktion ($Im < \epsilon >$) für die unterschiedlichen Schichtdicken bestimmt. Da das der Auswertung zugrunde liegende Halbraummodell für geringe Schichtdicken an seine Grenzen stößt, werden die Spektren demzufolge nur für Energien oberhalb von 3 eV interpretiert. Mit zunehmender Schichtdicke ist aus Abb. 5.3 eine deutliche Verringerung des $Im < \epsilon >$ bei einer gleichzeitigen Verschiebung zu höheren Energien zu beobachten.

Analyse der Homogenität mit XRD

XRD-Messungen geben Aufschluß über Verspannungen in der Probe gegenüber einkristallinem Silicium. Für sehr dicke Proben ($> 100 \mu\text{m}$) wird diese Auswertung jedoch erschwert, da die geringe Substratintensität die Auswertung der aus der Winkelseparation gemessenen Verspannung nahezu unmöglich macht. Die Verbreiterung des Substratpeaks ist daher auf eine zusätzliche Krümmung des Substrates zurückzuführen.

Bei beiden Dotierungen ist eine – wenn auch unterschiedliche – Zunahme des Mismatches mit zunehmender Probendicke zu beobachten. Während bei Schichten auf *p*-dotiertem Substrat (Abb. 5.4(a)) der Mismatch im Bereich von 3360 bis 3780 ppm nahezu linear zunimmt, ergibt

sich auf p^+ -dotiertem Substrat (Abb. 5.4(b)) eine überproportionale Abnahme auf einem breiteren Bereich der Verspannung. Leider konnten auch hier für größere Schichtdicken aufgrund des Abplatzens der Probe direkt nach der Herstellung keine Messungen durchgeführt werden.

Analyse der Homogenität mit XPS

XPS ist eine oberflächensensitive Technik. Mit ihrer Hilfe sollen Änderungen im oberflächennahen Bereich in den Oxidationszuständen als Funktion der Schichtdicke beobachtet werden. Da die Proben direkt nach der Präparation in die UHV-Kammer eingeschleußt wurden, ist eine Kontamination nur durch den kurzen Transport von Präparationsraum zur UHV-Kammer gegeben. Änderungen der Oberflächenbindungen mit zunehmender Schichtdicke sind nicht nur auf die von der Probenoberfläche ab beginnenden Oxidation zurückzuführen, sondern spiegeln auch eine Änderung der Mikrostruktur und damit veränderte Bindungsverhältnisse wieder. In Abb. 5.5 sind die Suboxidverhältnisse von unterschiedlich dicken Proben für p - und p^+ -Material dargestellt. Auf beiden Substraten sind die Si^{+1} Suboxide dominant, so daß eine nichtstöchiometrische Oxidformation vorliegt. Im Vergleich zu p^+ -dotiertem Material sind bei p -PS deutlich höhere, mit zunehmender Schichtdicke abnehmende Anteile der Si^{+1} Suboxide zu beobachten, wohingegen diese Anteile bei der höheren Dotierung nahezu konstant sind. Die Ausbildung des Si^{1+} -Zustandes für die 0,1 μm -Probe liegt immer noch unter der für perfektes p -Si bei Lagerung an Luft (vergl. [52]), doch läßt sich eine merkliche Änderung in Abhängigkeit der Schichtdicke beobachten, die ein Hinweis auf eine geänderte Orientierung der oberflächennahen Bindungen sein könnte [154, 155].

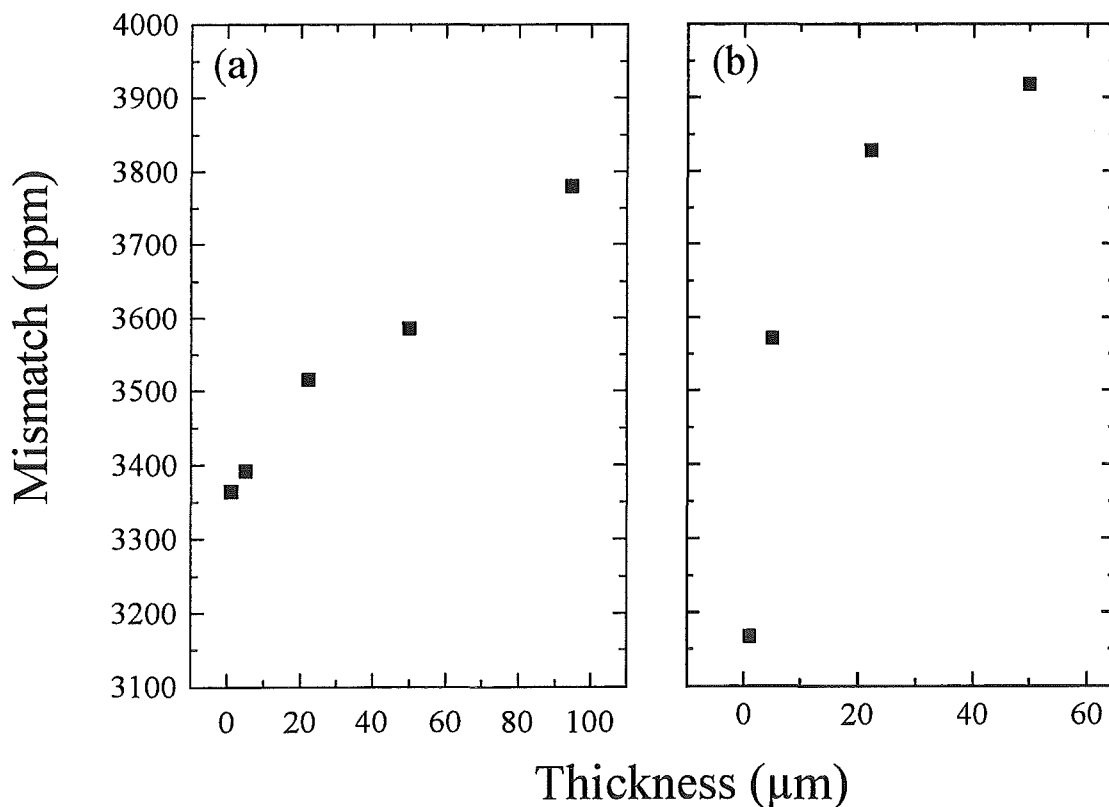


Abb. 5.4: Mit Hilfe von XRD bestimmter Mismatch in den porösen Schichten auf p - (a) und p^+ -dotierten (b) Substraten.

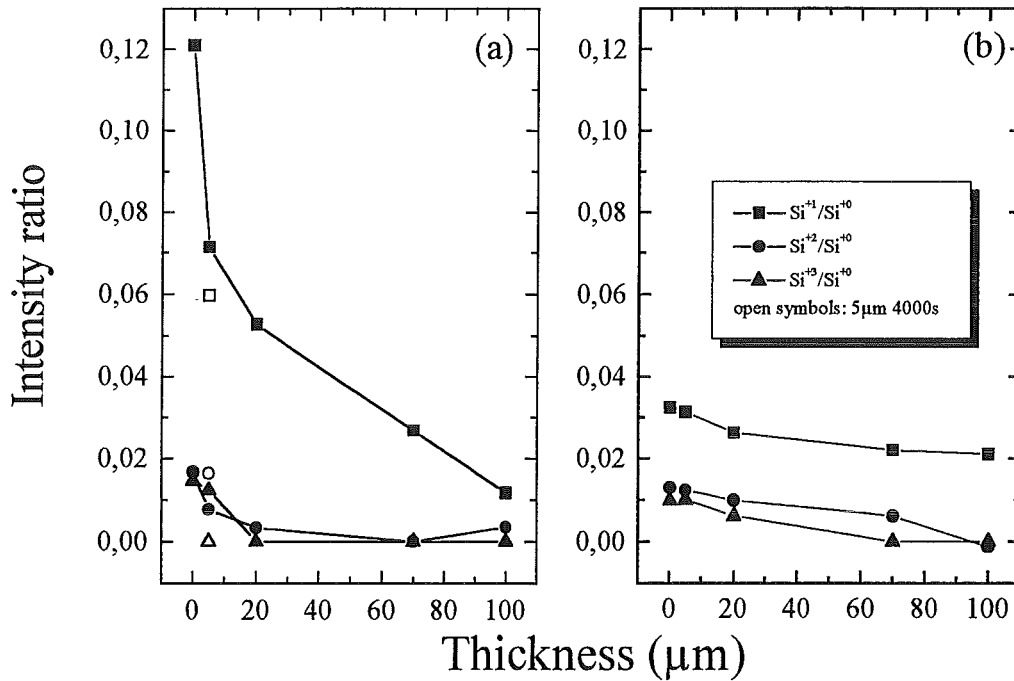


Abb. 5.5: Aus den XPS-Spektren ermittelte Suboxidverhältnisse von Proben unterschiedlicher Schichtdicke, aber konstantem Anodisierungsstrom. (a) auf p - und (b) auf p^+ -dotiertem Substrat.

Analyse der Homogenität mit Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie beinhaltet eine integrale Mikrostrukturanalyse über einen Bereich, der durch die Eindringtiefe der jeweiligen Anregungswellenlänge vorgegeben ist. Zunächst einmal wird die Kristallitgrößenverteilung für einige der Proben aus Tab. 5.1 bei der für Raman-Experimente typischen Anregungswellenlänge von 457 nm ermittelt.

Anschließend soll durch eine Anregung mit unterschiedlichen Laserlinien von 413 nm bis 647 nm eine unterschiedliche Eindring- und somit Detektionstiefe erreicht werden, so daß tiefenaufgelöste Aussagen über die Mikrostruktur möglich sind.

Aus diesem Grunde ist es zunächst wichtig, die Eindringtiefen und somit der Informationstiefen der jeweiligen Wellenlängen zu kennen. Es wurden daher für eine p -Probe ($45\text{ }\mu\text{m}$ dick, Ätzstromdichte $12,6\text{ mA/cm}^2$) und eine p^+ -Probe ($20\text{ }\mu\text{m}$ dick, Ätzstromdichte $50,42\text{ mA/cm}^2$) die Eindringtiefen für die jeweilig verwendeten Laserlinien bestimmt. Dies erfolgt durch eine Anpassung des Reflexionsspektrums der Probe im sichtbaren Bereich mit Hilfe des Forouhi-Bloomer Modells [156], bei welchem durch Variation verschiedener in die Anpassung einfließender Bandabstände von Valenz- und Leitungsband und Intensitäten eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum erzielt wird. Man gelangt damit zu einer funktionalen Darstellung des Meßspektrums. Geht man davon aus, daß die Lichteindringtiefe als Dicke der Probe bezeichnet werden kann, bei der die Lichtintensität auf $1/e$ abgefallen ist, so ergibt sich aus der Betrachtung des zeitunabhängigen elektrischen Feldes (vergl. [157]) die Lichteindringtiefe d mit κ als Imaginärteil der komplexen Brechzahl zu

$$d = \frac{c}{\kappa \cdot \omega} \quad (5.2)$$

mit dem physikalisch einzig sinnvollen Wert

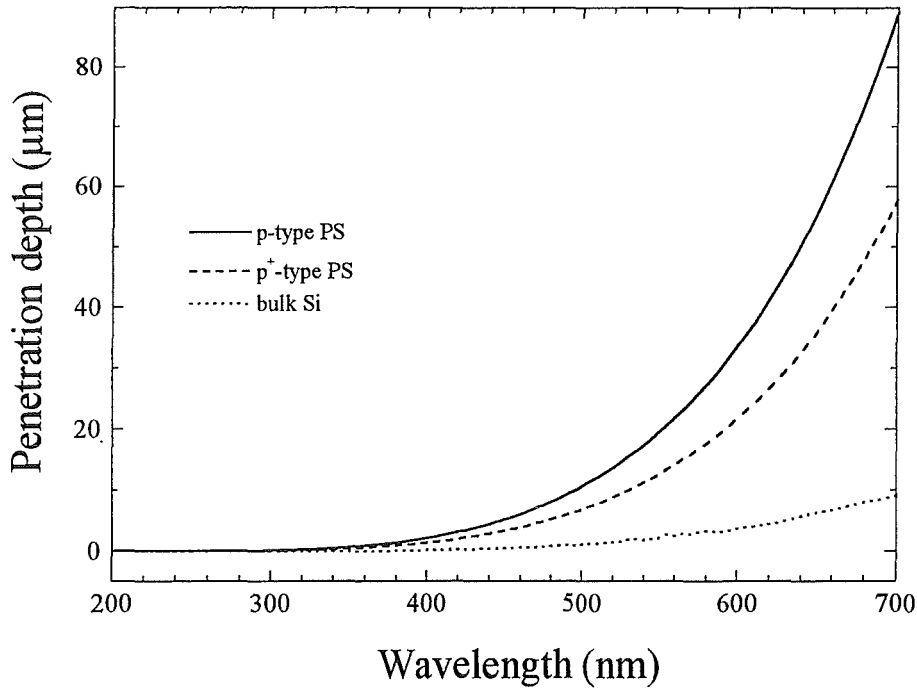


Abb. 5.6: Eindringtiefen in p - und p^+ -Material für die verschiedenen Wellenlängen. Die Daten wurden bestimmt aus Reflexionsspektren an einer $45\ \mu\text{m}$ dicken p -Probe (Stromdichte $12,6\ \text{mA}/\text{cm}^2$) und an einer $20\ \mu\text{m}$ dicken p^+ -Probe (Stromdichte $50,4\ \text{mA}/\text{cm}^2$).

$$\kappa = \sqrt{-\frac{\epsilon_1}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2}{4} + \frac{\epsilon_2^2}{4}}}, \quad (5.3)$$

wobei ϵ_1 der Real- und ϵ_2 der Imaginärteil der dielektrischen Funktion sind. Anhand dieser Gleichungen und der aus den Reflexionsdaten ermittelten dielektrischen Funktion ergibt sich die in Abb. 5.6 dargestellte Lichteindringtiefe. Im Vergleich dazu sind die aus [158] entnommenen Daten für perfekt kristallines Si eingetragen. Aufgrund des Anteiles an größeren Kristalliten ([20, 52]) beim höher dotierten Material ist dort die Lichteindringtiefe aufgrund des größeren Beitrages der Silicium-Komponente zum gesamten Medium geringer.

Aufgrund der Daten aus Abb. 5.6 beträgt die Eindringtiefe für eine Anregungswellenlänge von $457\ \text{nm}$ für Schichten auf p -Si ca. $5,8\ \mu\text{m}$ und für p^+ -Si $3,7\ \mu\text{m}$. Gerade bei den dickeren Proben werden nur Änderungen im oberflächennahen Bereich analysiert.

Für die Auswertung mußte zunächst auf die dünnen Proben bis $2\ \mu\text{m}$ verzichtet werden, da die Schichtdicke zu gering war, um ein Raman-Signal mit einem verwertbaren Signal-Zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen.

Betrachtet man nun den Verlauf der integralen Schwerpunkte der Kristallitgrößenverteilung zunächst für p -Material (Abb. 5.7), so läßt sich die Zunahme des amorphen Anteiles unter Reduktion vor allem größerer Kristallite feststellen. Die für längere Zeit im Elektrolyten belassene Probe zeigt dagegen eher eine Verringerung des amorphen Anteils und dafür eine Erhöhung der Schwerpunkte um $15\ \text{\AA}$ bzw. $25\ \text{\AA}$. Die zunehmende Amorphisierung wird durch ein Anstieg der aus der Anpassung gewonnenen Halbwertsbreiten und Frequenzshifts gegenüber perfektem Si unterstrichen. Die länger im Elektrolyt belassene $5\ \mu\text{m}$ -Probe weist gegenüber einer direkt

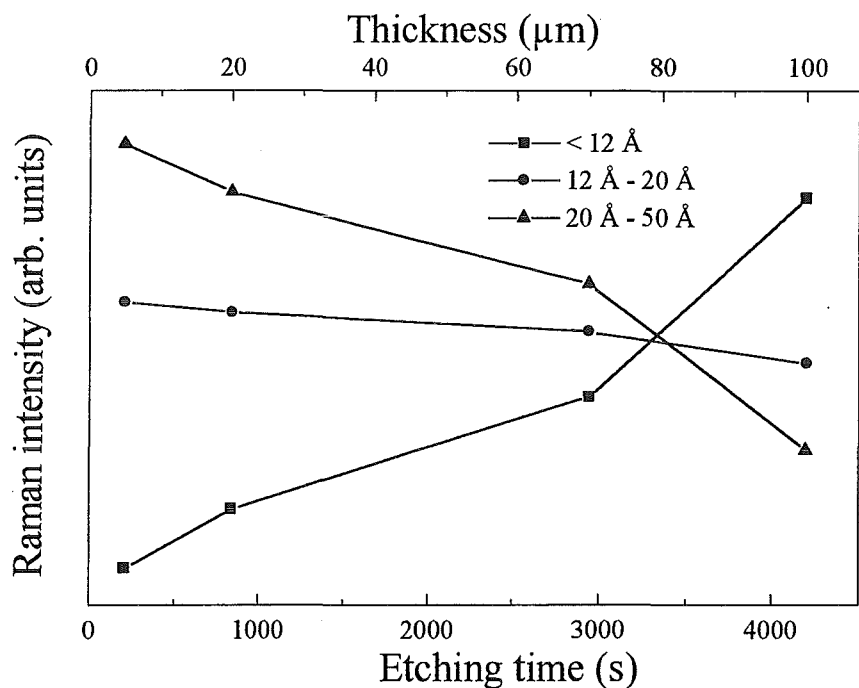


Abb. 5.7: Integrale Schwerpunktsverteilung der Kristallitgrößen für verschiedene Ätzzeiten

nach dem Ätzprozeß aus der Zelle entnommenen eine geringfügige Erhöhung von Halbwertsbreite ($0,2 \text{ cm}^{-1}$) und eine deutliche Erhöhung des Phononshiftes ($0,6 \text{ cm}^{-1}$) auf, wobei diese Werte noch merklich unterhalb denen der $20 \mu\text{m}$ -Probe liegen.

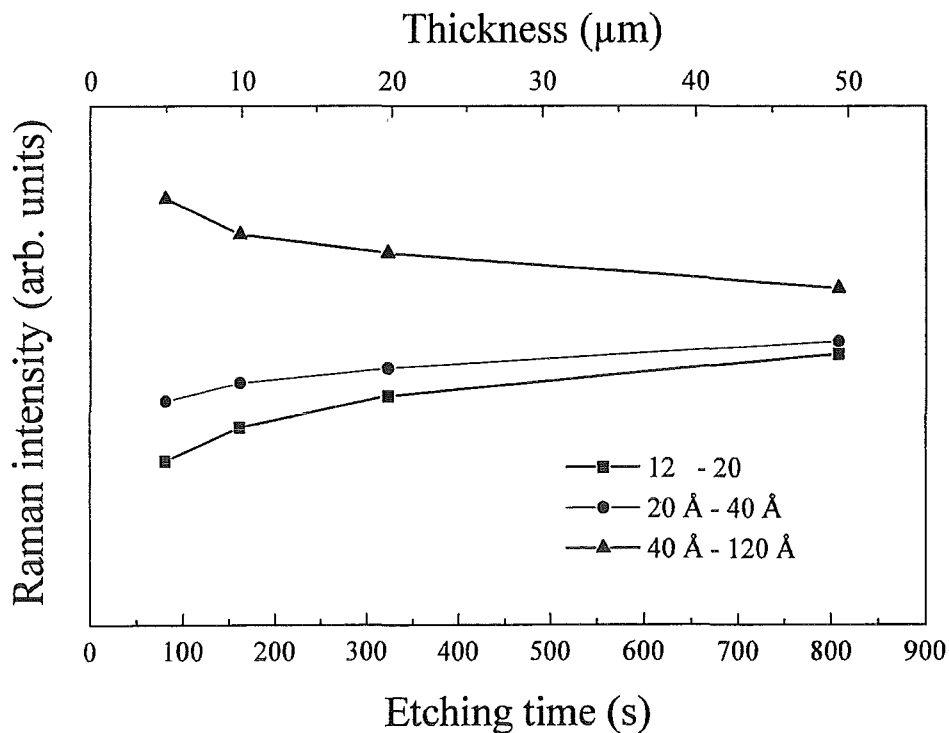


Abb. 5.8: Integrale Schwerpunktsverteilung der Kristallitgrößen für verschiedene Ätzzeiten auf p^+ -PS.

Für p^+ -Si liegen die Schwerpunkte der Verteilung aufgrund der anderen, makroporösen Mikrostruktur zu größeren Kristallitgrößen verschoben, wie schon aus Kap. 2 deutlich wurde. Weiterhin ist aus Abb. 5.8 ein Anstieg der relativen Häufigkeit von kleineren Kristalliten mit zunehmender Probendicke bei gleichzeitiger Reduktion der größeren Kristallite festzustellen, doch ist dieser Trend lange nicht so deutlich wie bei dem niedriger dotierten Material.

Durch die Messung des Reflexionspektrums und der anschließenden, in Kap. 3.2.3 beschriebenen Auswertung der Kristallitgrößen konnten nun Anregungswellenlängen-abhängige Verteilungen gewonnen werden. In Abb. 5.6 ist der Verlauf der Schwerpunkte in der Verteilung dargestellt. Mit zunehmender Eindringtiefe lassen sich größere Kristallite beobachten, der Schwerpunkt der Beiträge um 25 Å verschiebt sich bis zu 60 Å. Eine Auswertung der 647 nm-Linie zeigt merkbare Beiträge für noch größere Kristallite, wobei die fehlende Schwerpunktsbildung für diese Kristallite auf eine Durchsicht auf das Substrat schließen läßt, was anhand der Eindringtiefe bestätigt wird. Eine Betrachtung des relativen amorphen Anteiles durch Bildung des Verhältnisses der Streuintensitäten von amorphem Si ($< 12,5$ Å) mit den restlichen Beiträgen der Verteilung belegt zu höheren Anregungswellenlängen einen Abfall des amorphen Anteiles.

Freitragende Schichten

Um die Trends der aus den vorhergehenden Untersuchungen ermittelten Ergebnisse zu bestätigen, wurden vom Substrat abgelöste, sog. freitragende, poröse Schichten, analysiert. Zunächst wurden Schichten mit 120 mA/cm^2 für 423 s auf p^+ -PS (ca. $35 \mu\text{m}$) und mit 30 mA/cm^2 für 1790 s auf p -PS (ca. $25 \mu\text{m}$) hergestellt. Nach dem Herstellungsprozeß wurden die Proben im Elektrolyten belassen und jeweils kurzzeitig für 4 s einem Strom von 3 A/cm^2 ausgesetzt. Dieser hohe Strom sorgte am Interface PS/Substrat für eine solch hohe Porosität, daß die Schichten vom Substrat abgelöst und auf einen Objekträger aufgeschwemmt werden. Nach dem vorsichtigen Trocknen konnten sie weiter untersucht werden.

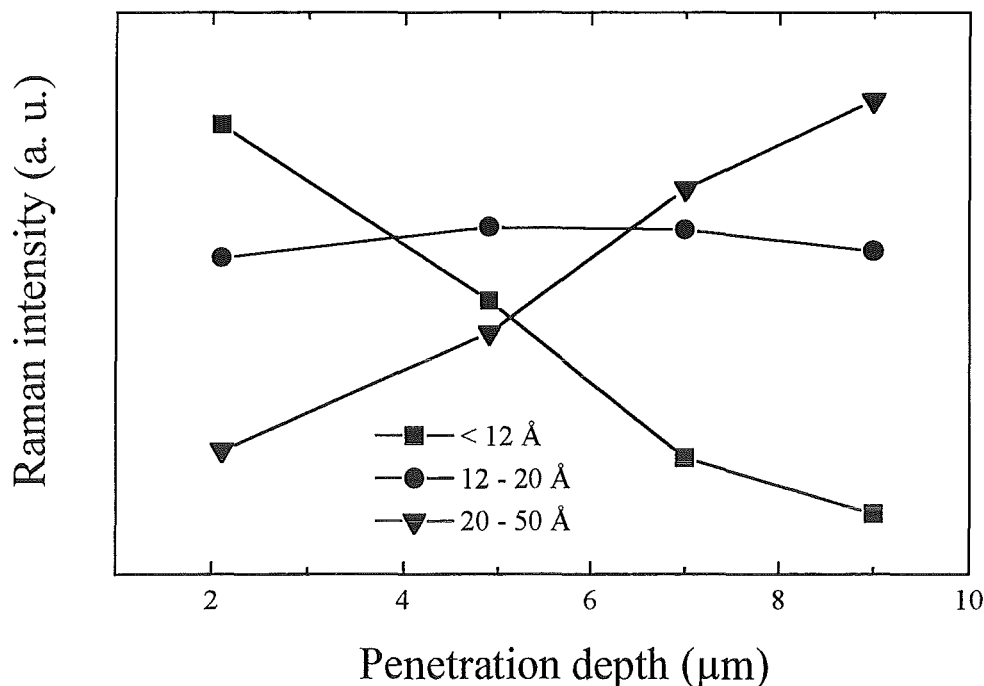


Abb. 5.9: Integrale Schwerpunktsverteilung der Kristallitgrößen für verschiedene Anregungswellenlängen. Die Eindringtiefe wurde aus Abb. 5.6 bestimmt.

Jeder freitragende Film wurde nun in zwei Teile geteilt und jeweils Vorder- und Rückseite mittels Ramanspektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Die Vorgehensweise hat den Vorteil, daß gezielt die Mikrostruktur von Vorder- und Rückseite der Schichten auch für sehr dicke Schichten analysiert werden kann, ohne daß für Detektionstiefen von mehreren μm über die darüberliegende Mikrostruktur aufintegriert wird und zudem die Mikrostruktur in Tiefen größer als die Lichteindringtiefe analysiert werden kann. Nachteil dieses Verfahrens ist es zunächst, daß unbekannt ist, in wie weit der Ablöseprozeß bei den hohen Stromdichten die Mikrostruktur der abgelösten Oberfläche beeinflusst.

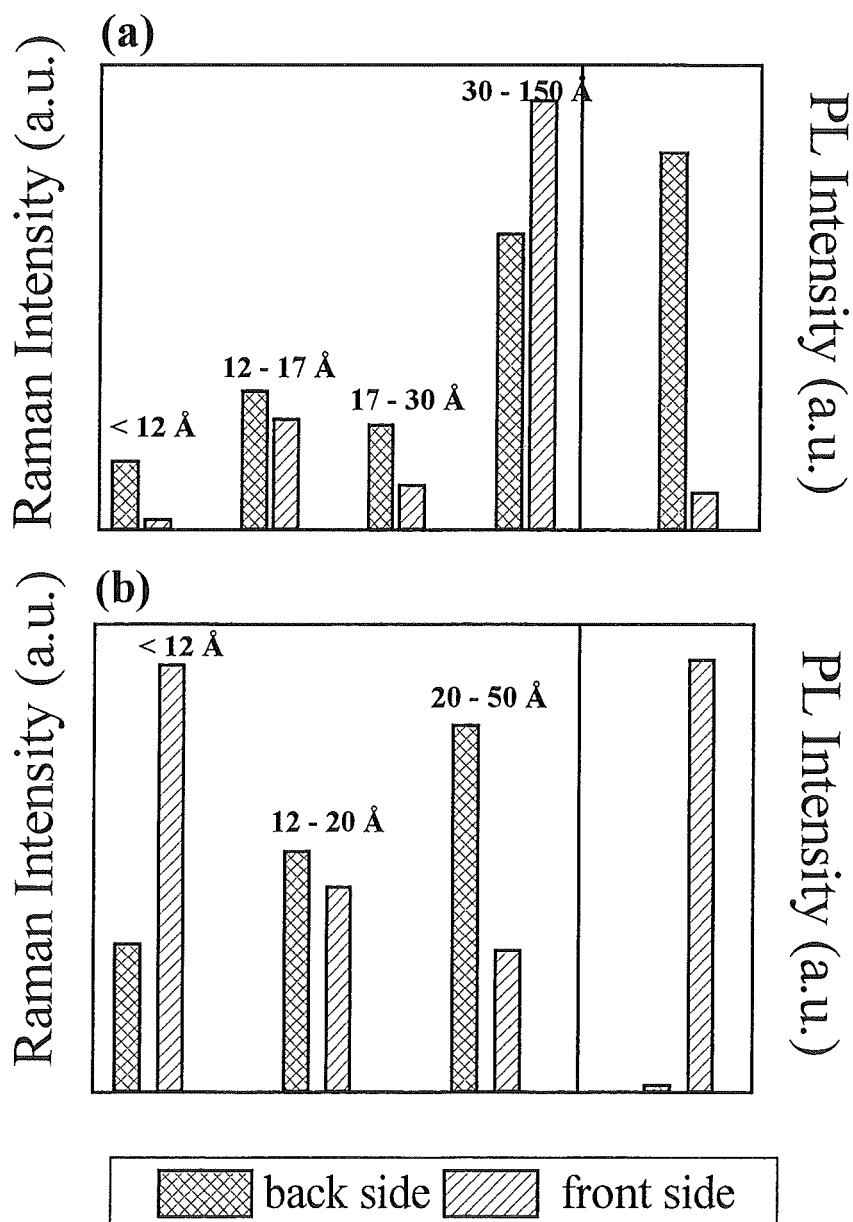


Abb. 5.10: Integrale Schwerpunktsverteilung der Kristallitgrößen von freitragenden Filmen auf der Vorder- und Rückseite für (a) p -PS und (b) p^+ -PS. Zum Vergleich ist zusätzlich die PL Intensität der Schichten eingetragen.

Aus Abb. 5.10(a) kann zunächst für die p^+ -Probe festgestellt werden, daß die PL-Intensität auf der Rückseite deutlich höher ist als auf der Vorderseite. In Übereinstimmung hiermit zeigt auch die Kristallitgrößenverteilung Unterschiede in der Mikrostruktur auf, die von der jeweiligen, betrachteten Seite abhängen. Hohe Anteile von großen Kristalliten (30 Å–150 Å) werden

an der Vorderseite beobachtet, während der Beitrag von Kristalliten mit Schwerpunkt um die 12 Å sehr gering ist. Genau der entgegengesetzte Trend ist auf der Probenrückseite zu beobachten. Die Beobachtungen von Kristallitgröße und PL-Intensität können somit sehr gut im Rahmen des Quanten-Modells verstanden werden [2]. Im Gegensatz dazu wird für Proben auf *p*-Material der entgegengesetzte Trend beobachtet: Auf der Probenvorderseite befinden sich die kleineren Kristallite, auf der Rückseite vornehmlich Anteile von größeren. Dementsprechend ist die PL-Intensität auf der Rückseite niedriger als auf der Vorderseite. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt läßt sich nun feststellen, daß ein deutlicher Porositätsgradient in beiden Materialien feststellbar ist. Dieser Gradient konnte mit Hilfe der Mikrostrukturuntersuchung an Probenober- und Unterseite festgestellt werden: Bei *p*-Material ist der Gradient von kleineren Strukturen an der Probenoberfläche zu großen Strukturen am Interface PS/Substrat gerichtet, bei *p*⁺-Material ist er entgegengesetzt. Anhand der Proben auf *p*-Material können auch die anfangs erwähnten Bedenken einer Mikrostrukturänderung durch den kurzzeitigen Stromstoß verworfen werden, da hier eindeutig gezeigt werden konnte, daß an der Rückseite große Kristallite dominieren, was bei einer deutlichen Erhöhung der Porosität nicht der Fall gewesen wäre.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten spektroskopischen Untersuchungsmethoden und die Gravimetrie haben wie bereits in der Vorstellung der Methoden erwähnt – auch im Falle der freitragenden Schichten – den Nachteil, daß sie über einen Tiefenbereich integrieren und damit keine räumlich aufgelöste Informationen geben können. Aus den Untersuchungen lassen sich zunächst nur Trends ablesen. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle durchgeführten Analysemethoden eindeutig die Problematik der Tiefeninhomogenität der porösen Schichten belegen. Sei es die Zunahme der Porosität mit zunehmender Schichtdicke bei den gravimetrischen Untersuchungen einhergehend mit der Zunahme der Verspannung aus den XRD-Spektren, dem Anwachsen von Anteilen größerer Kristallite in der Auswertung der Raman-Kristallitgrößenverteilung oder aber der Anstieg der Reflexion in den Ellipsometriespektren. Die Ergebnisse zeigen, daß allen Proben eine mit der Zeit zunehmende Änderung der Mikrostruktur gemeinsam ist. Die Ausprägung der Änderung ist jedoch deutlich unterschiedlich. Die Porositäts- bzw. Verspannungsänderung ist bei *p*⁺-PS merklich höher als bei *p*-PS. Ein Grund für diese Änderung war am Anfang dieses Kapitels bereits aufgeführt worden: deutlich unterschiedliche Ätzzeiten und Stromdichten für Schichten gleicher Porosität und Dicke implizieren eine unterschiedliche Ausprägung der für die Inhomogenitäten verantwortlichen Aspekte. Eine erste Untersuchung der Richtung des Strukturgradienten vermittelten die mit verschiedenen Informationstiefen aufgenommenen Raman-Spektren. Die weiterführende Diskussion an freitragenden Filmen ermöglichte die deutliche Unterscheidung von chemischem Ätzen, welches die wichtigste Ursache für Strukturänderungen an *p*-PS im oberflächennahen Bereich war, während bei *p*⁺-PS die Porosität stark mit der Tiefe zunahm, was nur durch einen Konzentrationsgradienten des Elektrolyten erklärt werden kann. Eine detaillierte Analyse der Qualität und vor allem der Quantität des Gradienten erfolgt im nächsten Abschnitt.

5.1.2 Quantitative Bewertung des Tiefengradienten

Für die Anwendungen ist es wichtig, den in den vorherigen Abschnitten festgestellten Strukturgradienten in einer Änderung der optischen Eigenschaften des Materiales auszudrücken und der Ausbildung dieses Gradienten entgegenzuwirken. Als Beispiel für die Auswirkungen der vorhandenen Strukturgradienten auf die optischen Eigenschaften dienen die in Abb. 5.11 dargestellt Rugate-Filter.

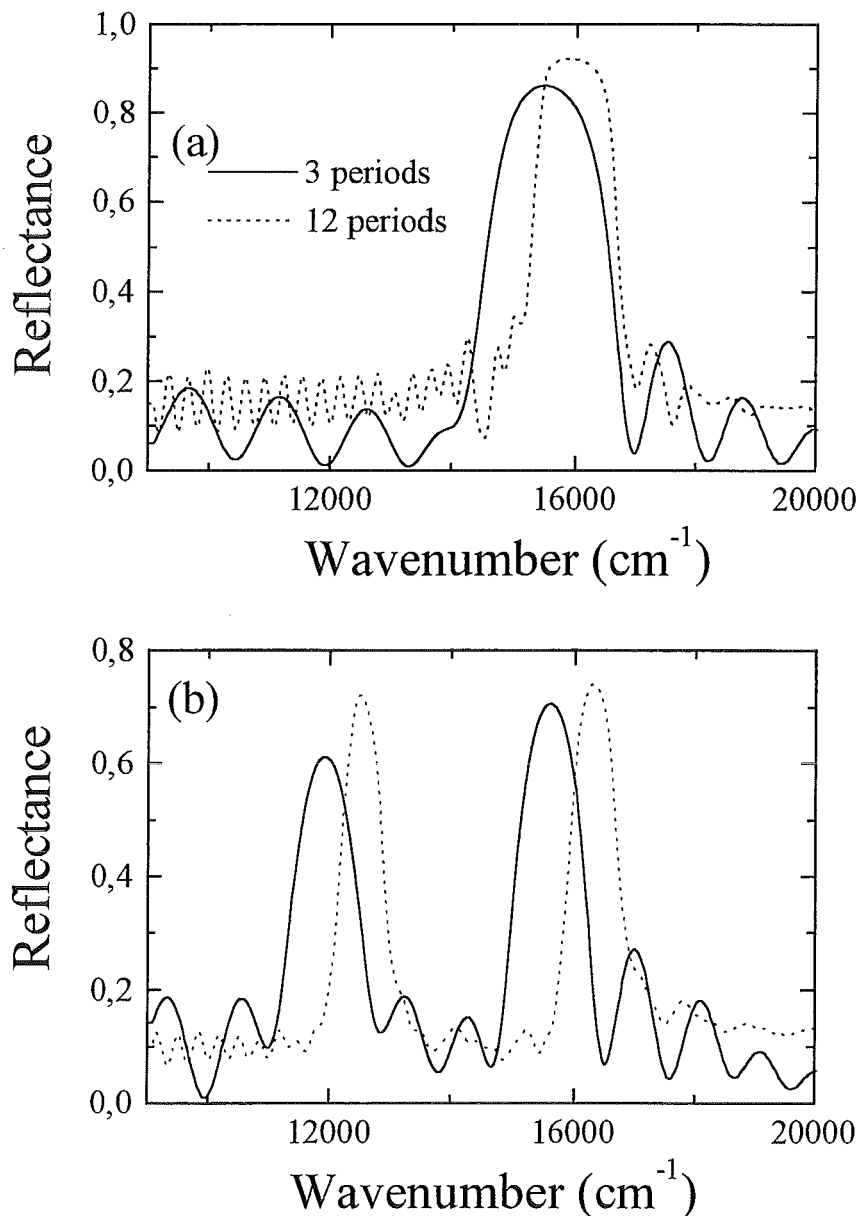


Abb. 5.11: Auswirkung von Strukturgradienten auf optische Filter. Als Beispiel sind zwei sog. Rugate Filterstrukturen gezeigt, bei denen der Brechungsindex periodisch geändert wird. Es lassen sich somit Einzel- (a) wie auch Mehrfach-Peaks (b) im Reflexionsspektrum realisieren.

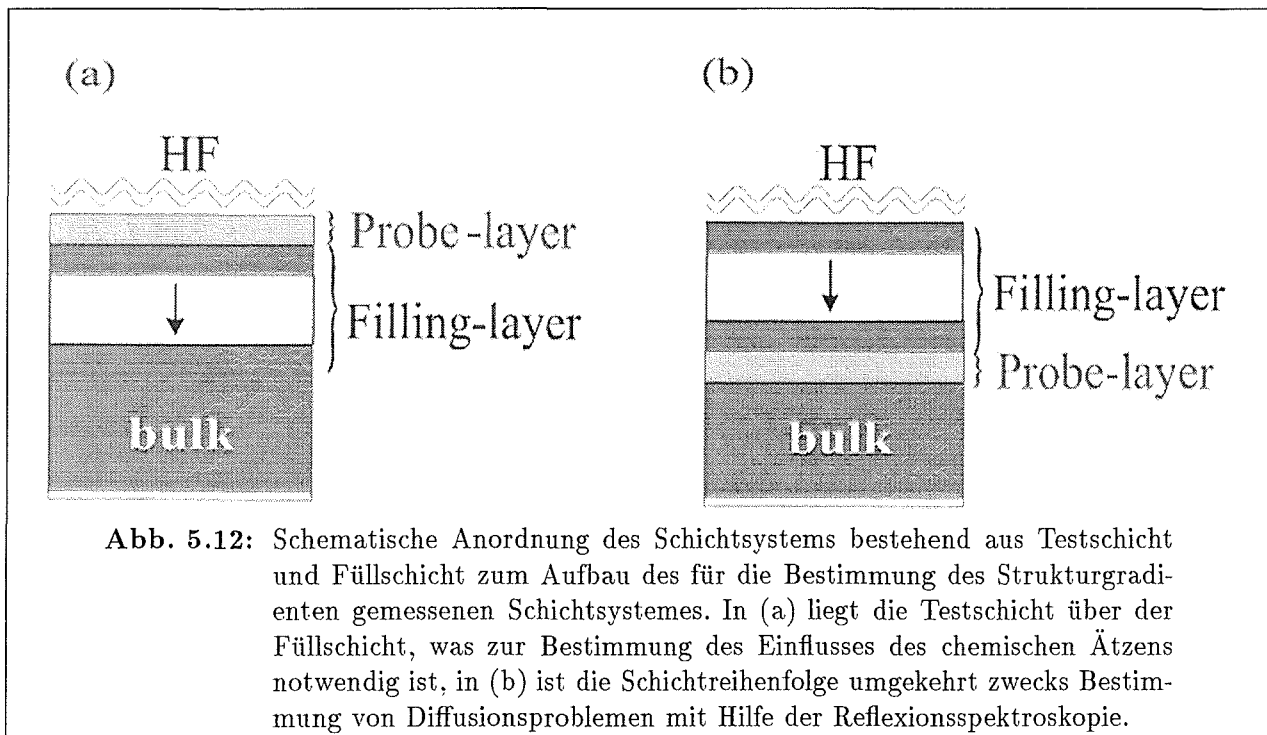
In dieser Abbildung sind optische Filter dargestellt, die auf dem Prinzip der graduellen Änderung des Brechungsindex mit zunehmender Schichtdicke beruhen. Details zu diesem Filtertyp werden in Kap. 6.5 erläutert. Wichtig ist an diesen Beispielen, daß sowohl bei Einfach- als auch bei Mehrfachpeakstrukturen die Zunahme der Filterdicke eine Verschiebung im Frequenz- bzw. Wellenlängenspektrum bedeutet. Die hier beobachtete Blauverschiebung läßt sich auf eine Erhöhung der Porosität und damit Verringerung des Brechungsindex mit zunehmender Schichtdicke zurückführen. Aus diesem Beispiel wird ersichtlich, wie wichtig eine gezielte Kontrolle bzw. Korrektur des Mikrostrukturverlaufes während des Ätzprozesses ist.

Mit Hilfe der im folgenden durchgeführten quantitativen Beschreibung des Gradienten und der anschließenden Diskussion über die Vermeidung sollen Art und Richtung dessen für die optischen Eigenschaften gezeigt werden. Außerdem soll aufgelöst werden, inwieweit chemisches Ätzen und

Diffusionsprobleme im Elektrolyten eine Rolle spielen, wohingegen bei den vorhergehenden Messungen nur beide Effekte zusammen ausgewertet werden konnten.

Versuchsaufbau

In einem ersten Schritt soll zunächst qualitativ mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie der Einfluß des chemischen Ätzens bzw. der Diffusionsprobleme im Elektrolyten an Hand von Schichten aus *p*-PS ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurden zunächst für eine feste Elektrolyt-Konzentration von 50 %-tigem HF und reinem Ethanol im Verhältnis 1 : 2 Schichtsysteme hergestellt. Um die Effekte von chemischen Ätzen und Diffusionsgradienten zu trennen, bestehen diese Schichtsysteme aus einer sog. „Testschicht“ und einer „Füllschicht“. Die Dicke der Testschicht verbleibt bei allen Proben konstant etwa $1,1\ \mu\text{m}$, wohingegen die Füllschicht in ihrer Dicke von $1\ \mu\text{m}$ (entspricht ca. 12 s) bis zu $20\ \mu\text{m}$ (entspricht ca. 240 s) variiert wird. Die Ätzstromdichten wurden so gewählt, daß die Füllschicht mit $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ nicht wesentlich die Ausbildung der mit $200\ \text{mA}/\text{cm}^2$ geätzten Testschicht beeinflusst.



Je nach den Erfordernissen zur Messung des chemischen Ätzens bzw. der qualitativen Erfassung der Diffusionsprobleme liegt die Füllschicht unter (Abb. 5.12(a)) bzw. über der Testschicht (Abb. 5.12(b)). Dies hat den Vorteil, daß bei oberliegender Testschicht durch sukzessive Vergrößerung der Füllschicht das chemische Ätzen in der Testschicht analysiert werden, bei vergrabener Testschicht der Einfluß der Diffusion durch die darüberliegende Füllschicht gemessen werden kann.

Auswertung

Von diesen Schichtsystemen wurden nun die Reflexionsspektren im Bereich von $9000\text{--}20.000\ \text{cm}^{-1}$ gemessen. Durch die Überlagerung der Beiträge von beiden Schichten entsteht eine Schwebung in den Schichtdickenoszillationen, so wie sie in Abb. 5.13 dargestellt ist. Durch die Verwendung von Effektiv-Medium-Theorie und Anpassung der Spektren (siehe auch Abb. 5.13(a)) kann nun

die optische Dicke des Testlayers ausgewertet werden. Wie in Abb. 5.13 ersichtlich ist, kann das Spektrum recht gut durch die verwendete Theorie angepaßt werden. Die Fitparameter der Anpassung sind die Dicke und der Füllfaktor einer jeden Schicht im Schichtsystem. Aus diesem Fit kann nun die optische Dicke, also das Produkt $n \cdot d$ aus geometrischer Dicke d und Brechungsindex n bestimmt werden.

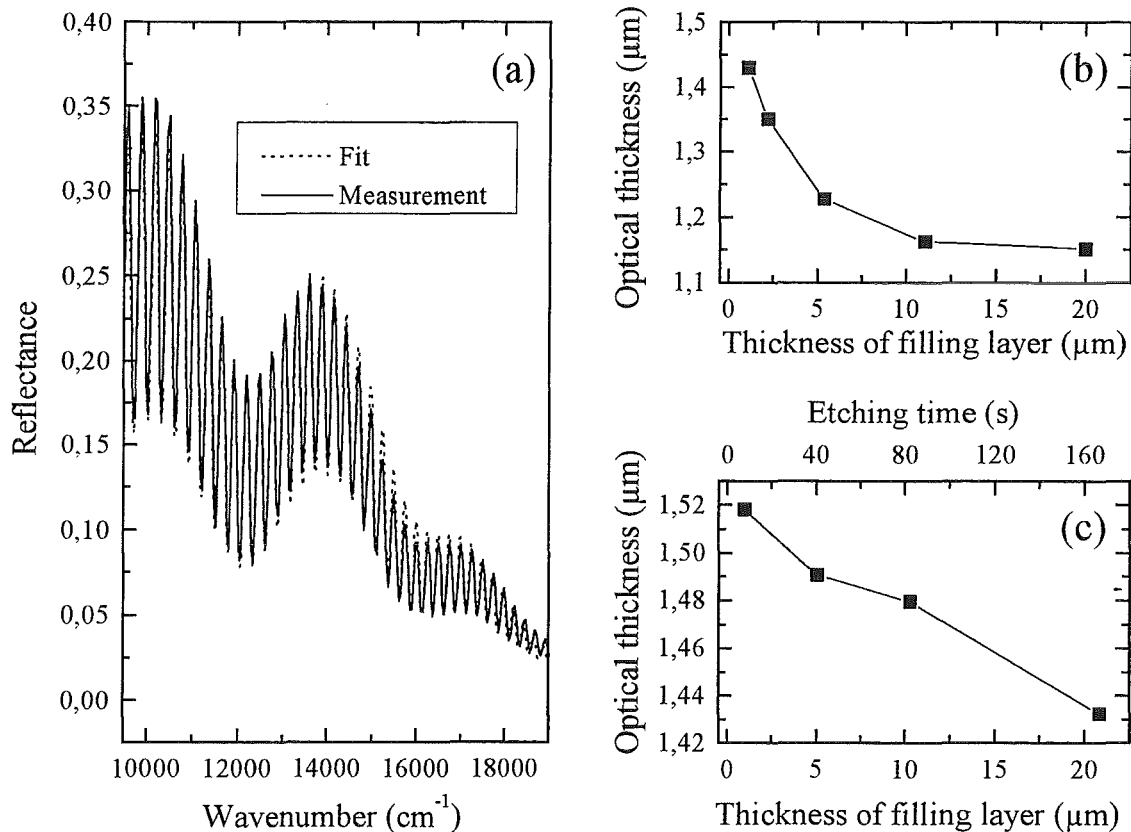


Abb. 5.13: (a) Reflexionsspektrum (durchgezogene Linie) und Anpassung (gestrichelte Linie) mit Hilfe von Effektiv-Medium Theorie (Looyenga-Model) an ein Zweifach-Schichtsystem bestehend aus einer $10\text{ }\mu\text{m}$ Füllschicht (100 mA/cm^2) und einer $1\text{ }\mu\text{m}$ Testschicht (200 mA/cm^2). (b) Optische Dicke der Testschichten als Funktion der Dicke der Füllschichten oberhalb der Testschicht. (c) Optische Dicke der Testschicht als Funktion der Dicke (Ätzzeit) der vergrabenen Füllschicht.

Die Einzelwerte sind aus den vorhandenen Daten nicht ermittelbar, da z. B. durch die Variation von n Änderungen durch die Dicke kompensiert werden. Lediglich durch die Bestimmung von d mit Hilfe z. B. des Rasterelektronenmikroskopes kann die Porosität ermittelt werden, was im Anschluß erfolgen soll. Für eine Wellenzahl von 12.000 cm^{-1} sind die optischen Dicken nun für beide Fälle der vergrabenen Testschicht und der vergrabenen Füllschicht in Abb. 5.13 aufgetragen. Effekte durch Gradienten in der Testschicht selber sind dabei vernachlässigt worden, so daß die angegebenen optischen Dicken einen Mittelwert über die gesamte Testschicht angeben.

Interpretation der Ergebnisse

Zunächst kann festgestellt werden, daß Effekte, die vermutlich durch Änderung in der HF-Konzentration im Elektrolyten verursacht werden, für die optische Dicke eine größere Rolle

spielen (Änderung der optischen Dicke um 32 %) als Änderungen, die auf das chemische Ätzen zurückzuführen sind (Änderung in der optischen Dicke ca. 7 %). Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß in Abb. 5.13(c) die optische Dicke fast linear mit zunehmender Füllschichtdicke abnimmt. Dies spricht dafür, daß diese Abnahme hauptsächlich durch die Lagerungszeit im Elektrolyten unter Stromfluß – also hier als chemisches Ätzen bezeichnet – verursacht wird.

Als nächstes soll die Änderung des Brechungsindex in beiden Fällen untersucht werden. Dieser kann recht einfach aus den optischen Dicken und den mittels Rasterelektronenmikroskop bestimmten Schichtdicken berechnet werden. Er ist in Abb. 5.14 analog zu Abb. 5.13(a) und (b) aufgetragen. Daraus kann durch die in Anhang C und D angegebenen Formeln durch numerische Intervallschachtelung die Porosität für die betreffende Füll-Schichtdicke berechnet werden.

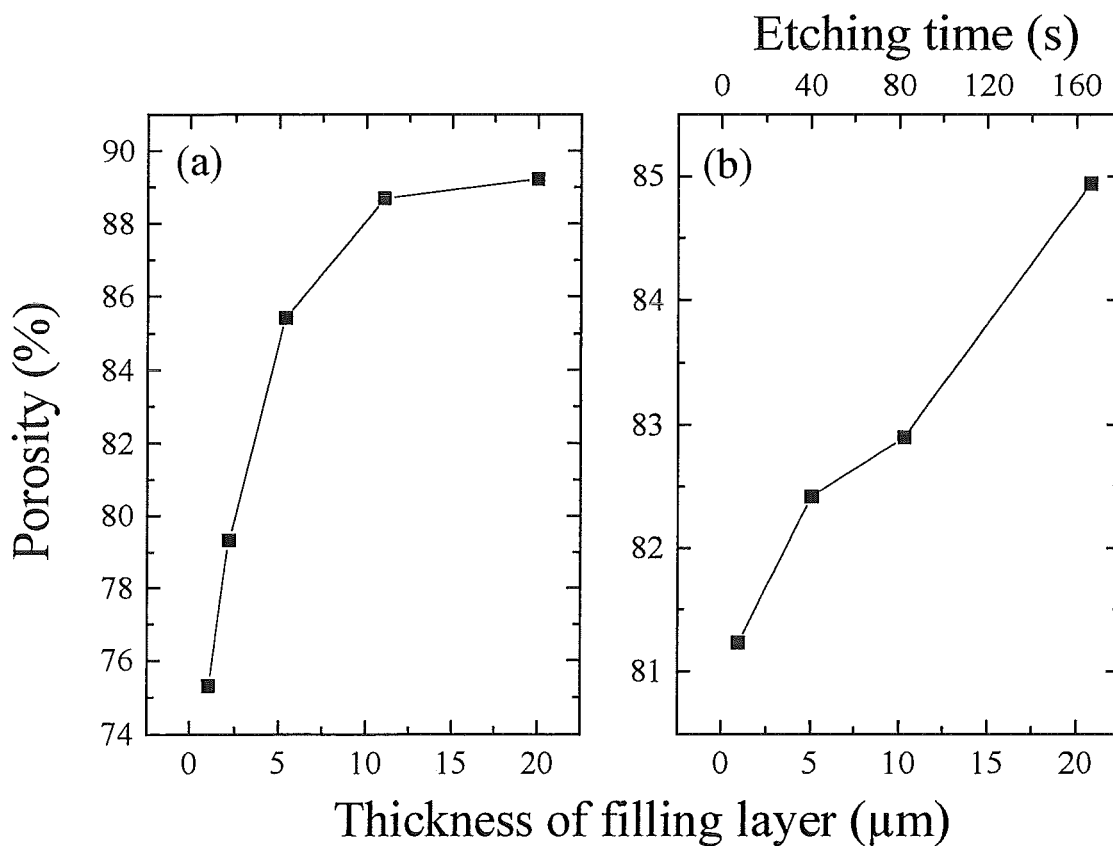


Abb. 5.14: (a) Änderung der Porosität der Testschicht für eine *p*-Probe aus den Daten der Abb. 5.13 und REM-Messungen der Schichtdicke im Fall der vergrabenen Testschicht (Diffusionsprobleme). (b) Porositätsverlauf für eine oberhalb der Füllschicht liegende Testschicht (chemisches Ätzen).

Die vorliegenden Untersuchungen wurden auch für andere Elektrolytkonzentrationen durchgeführt. Dabei stellte sich zunächst heraus, daß aufgrund der großen Porositätsänderung mit zunehmender Füllschichtdicke vor allem bei vergrabener Testschicht nur kleine Konzentrationsänderungen untersucht werden konnten, da ansonsten die Schichten abplatzen. Im folgenden wurden nun zusätzlich die Schichtsysteme analog zu den oben erwähnten Systemen bestehend aus Füll- und Testschicht für die Elektrolytkonzentrationen von $HF(50\%) : C_2H_5OH$ im Volumenverhältnis von (1 : 0,9) und (1 : 1,1) hergestellt. Auch hier wurde die dielektrische Funktion der Testschicht in Abhängigkeit der Füllschichtdicke ausgewertet und in Abb. 5.15 aufgetragen.

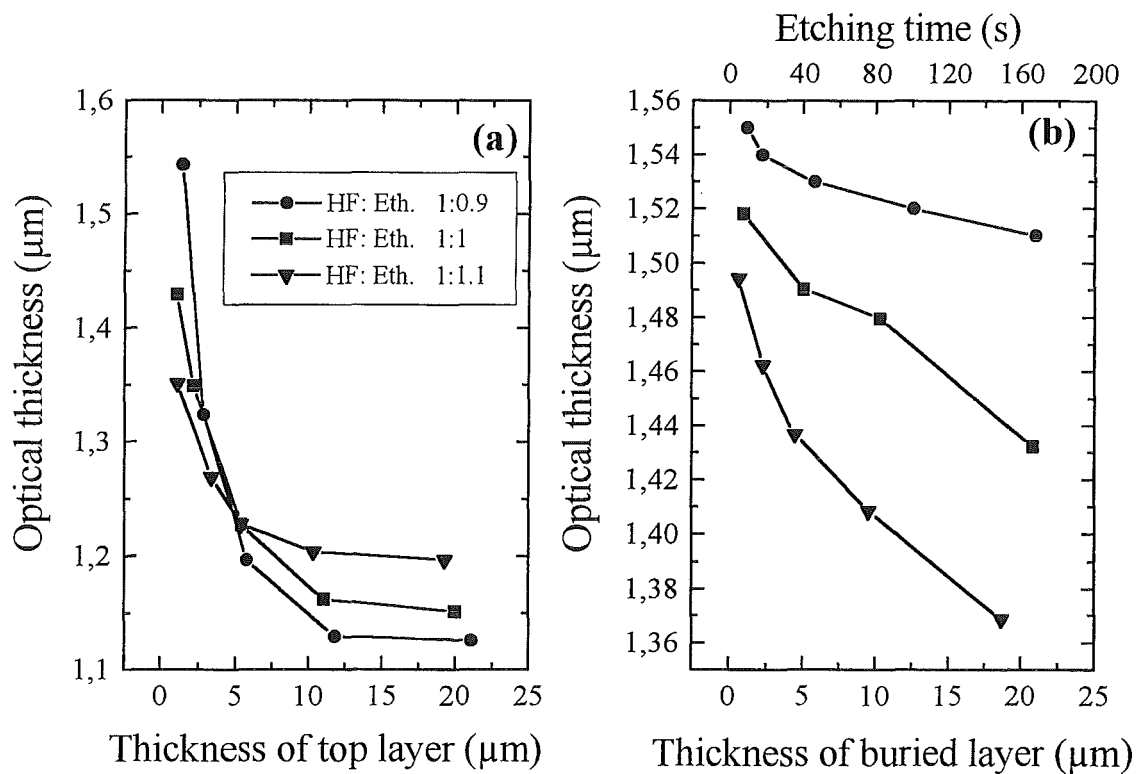


Abb. 5.15: Änderung der optischen Dicke $n \cdot d$ als Funktion der Ätzzeit und Elektrolytkonzentration. (a) Bestimmung der optischen Dicke einer vergrabenen Einzelschicht (Probleme durch diffusiven Transport) und (b) Bestimmung der optischen Dicke einer oben liegenden Einzelschicht (Probleme durch chemisches Ätzen).

Zum Vergleich sind die Daten aus Abb. 5.13(b) und (c) für eine Elektrolytkonzentration von (1 : 1) hinzugefügt worden.

Zur Verdeutlichung soll die gesamte Abnahme der optischen Dicke in % vom für die jeweilige Konzentration maximalen Wert in Tabelle 5.2 dargestellt werden.

Aus Abb. 5.15 und Tabelle 5.2 wird erkennbar, daß die Änderung der optischen Dicke deutlich von

Volumenverhältnis $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Änderung in $n \cdot d$ für	
	Diffusionsprobleme (Füll- über Testschicht)	chemisches Ätzen (Test- über Füllschicht)
1 : 0,9	27 %	3 %
1 : 1	19 %	7 %
1 : 1,1	12 %	9 %

Tabelle 5.2: Änderung der optischen Dicke der Testschicht (a) als Funktion der darüberliegenden Schicht und (b) als Funktion der darunterliegenden Schicht für verschiedenen Elektrolytkompositionen, die in der Legende eingetragen sind.

der Elektrolyt-Zusammensetzung abhängen. Der Gesamteffekt für Füllschichten geringer Dicke kann folgendermaßen beschrieben werden: Bei kleineren HF-Konzentrationen ist die Porosität der Testschichten größer und somit die optische Schichtdicke geringer, wie es in Übereinstimmung mit elektrolytkonzentrationsabhängigen Untersuchungen der Porosität in der Literatur zu finden ist [69]. Mit zunehmender Schichtdicke der Füllschicht ändert sich dieses Verhalten. Das mit der geringsten HF-Konzentration geätzte Schichtsystem weist die höchste optische Dicke auf. Dies bedeutet, daß eine höhere optische Schichtdicke mit einer geringen Elektrolyt-Konzentration korreliert ist. Aufgrund der aus einer höheren HF-Konzentration resultierenden niedrigeren Porosität [69] kann dieses Phänomen nur auf zwei Arten erklärt werden: Entweder ändert sich die Ätzrate drastisch oder aber die Konzentration des Elektrolyten ändert sich mit der Schichttiefe. Das erste Argument kann ausgeschlossen werden, da Dickenmessungen mit dem REM an diesen Proben eine nur um 3–4 % abweichende Schichtdicke vom eingestellten Wert zeigen. Der zweite Grund der *Änderung des Elektrolyten* innerhalb der Schicht muß zunächst getrennt gesehen werden von *Änderungen der HF-Konzentration* in der Schicht. Hierbei spielt die Elektrolyt-zusammensetzung aus Wasser, Ethanol und Flußsäure eine wichtige Rolle. Dies vermag auch der Grund für die Überkreuzung der funktionalen Zusammenhänge von optischer Dicke und Füllschichtdicke für die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen sein.

5.1.3 Vermeidung von Gradienten durch Ätzstromkorrektur

Während im vorherigen Abschnitt der Gradient zunächst qualitativ analysiert wurde und als bedeutendste Quelle dieses Gradienten Diffusionsprobleme im Elektrolyten lokalisiert wurden, soll in diesem Abschnitt eine quantitative Erfassung dieses Gradienten durchgeführt und Wege zur Vermeidung der Inhomogenität aufgezeigt werden. Abschließend sollen hochauflösende Röntgenuntersuchungen helfen, mögliche, noch vorhandene strukturelle Inhomogenitäten bei den optimiert hergestellten Proben zu erkennen.

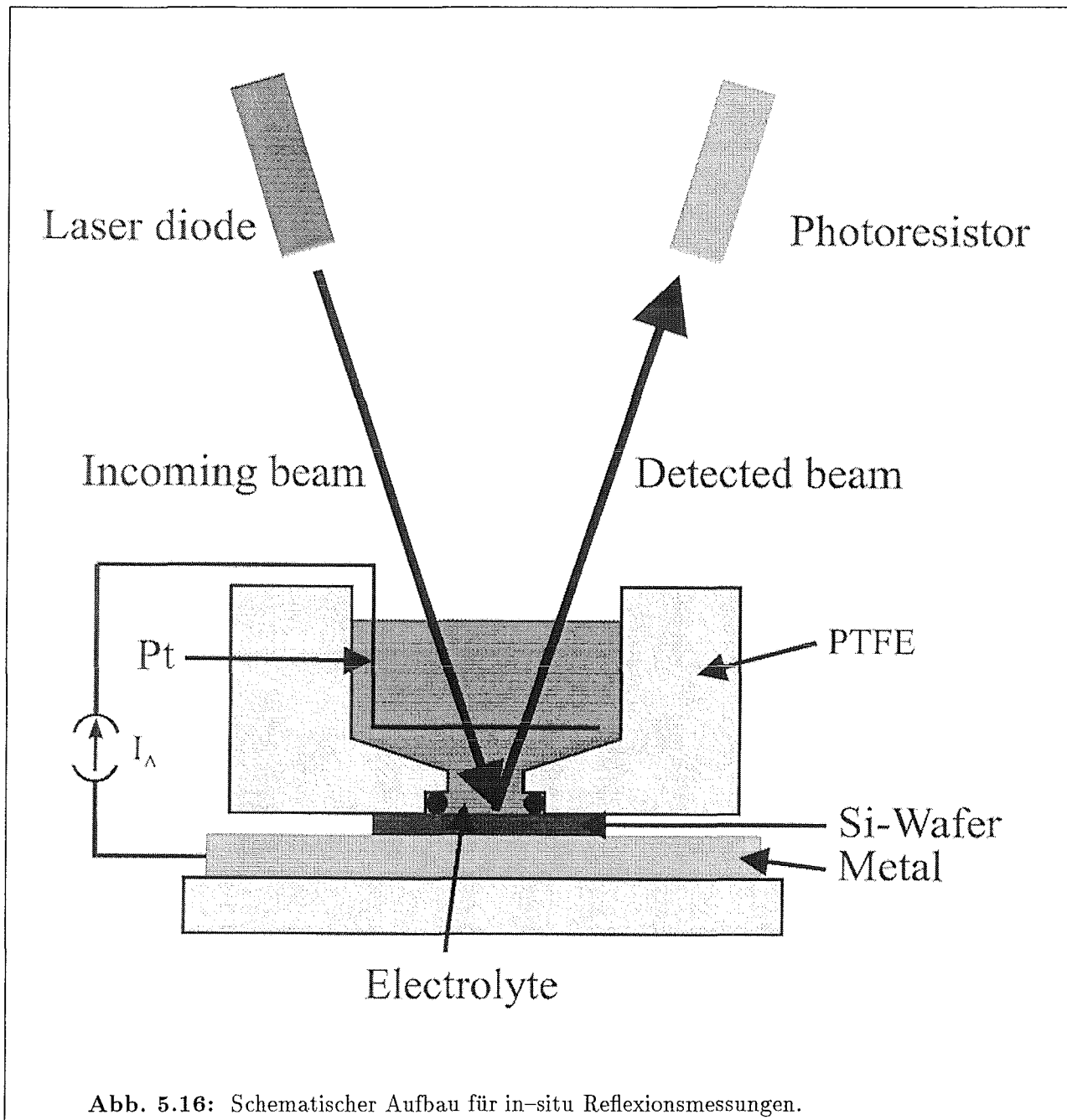
Zunächst soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß mit geänderter Elektrolyt- bzw. HF-Konzentration sich die Valenz der ablaufenden chemischen Reaktion ändert (siehe auch Kap. 2.2.2), so daß sich sowohl die Porosität als auch die Ätzrate ändern kann, welches bei der Erfassung der Änderung bedacht werden muß. Beide Änderungen werden durch die Erfassung in der optischen Dicke abgedeckt. Im vorherigen Abschnitt wurde die optische Schichtdicke nach dem Ätzprozeß durch Reflexionsmessung bestimmt. Als Ergebnis konnte festgehalten werden, daß die Diffusionsprobleme – also eine Verringerung der Elektrolytkonzentration am Porenboden – dominant sind. Aus diesem Grunde ist es für Anwendungen wichtig, genau diese Änderung zu erfassen und auszuwerten. Es wurde dafür eine Versuchsanordnung aufgebaut, wie sie in Abb. 5.16 schematisch dargestellt ist.

Versuchsaufbau für die Messung der Schichtdickenoszillationen

Der Meßaufbau besteht im wesentlichen aus einem Diodenlaser¹, der in Kapitel 4 vorgestellten Ätzzelle und einer Photodiode². Zur Vermeidung des Einflusses der Probenbeleuchtung während der Herstellung ([159] und Abschn. 5.3) wurde der von der Laserdiode abgehende Strahl durch einen Abschwächer auf 0,3 mW reduziert. Der Laserstrahl wurde mit Hilfe der aufgesetzten, mitgelieferten Optik auf der Probe defokussiert und hatte einen Durchmesser von ca. 5 mm. Die Photodiode wurde nun so justiert, daß der von der Probe reflektierte Strahl genau die Detektorfläche traf. Der an der Photodiode bei einer Vorspannung von 0 V während des Ätzprozesses

¹Firma RS-Components, Wellenlänge 785 nm, Maximale Leistung < 3 mW

²Typ RS-Components, Empfindlichkeit 0,45 A bei 800 nm, Wellenlängenbereich 400–1200 nm, Oberfläche 41,3 mm², Ansprechzeit 25 ns



fließende Strom wurde nun mit Hilfe des Keithley 238 Spannungsmeßgerätes aufgezeichnet. Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, daß aufgrund der Oberflächenbewegungen im Elektrolyten durch natürliche Erschütterungen im Raum das Rauschen das Meßsignal überlagerte und eine Auswertung unmöglich machte.

Aus diesem Grunde wurde eine beidseitig polierte Kalziumfluorid-Scheibe mit einer Dicke von 3 mm so in den Elektrolyten eingetaucht, daß der Flüssigkeitsspiegel in der Ätzzelle bis zur halben Dicke der Scheibe heranreichte. Die Scheibe wurde ein wenig schräg gestellt, um den entstehenden Wasserstoffblasen ein Abfluß zum Rand der Kalziumfluorid-Scheibe zu ermöglichen.

Für eine feste Beleuchtungswellenlänge werden nun aus einer Messung der Reflexion Schichtdicken-Oszillationen aufgrund der Zunahme der Dicke der porösen Schicht erwartet. In Abb. 5.17 sind diese Oszillationen als Funktion der Ätzeit für eine Anodisierungsstromdichte von 80 mA/cm^2 dargestellt.

Auswertung des Meßsignales

Außer der auf die Zunahme der Schichtdicke zurückzuführenden Absorption und der damit geringer werdenden Amplitude der Oszillationen läßt sich bei genauerer Auflösung der Oszillationen (unterer Teil der Abb. 5.17) erkennen, daß sich die Periodizität der Oszillationen mit zunehmender Herstellungszeit ändert.

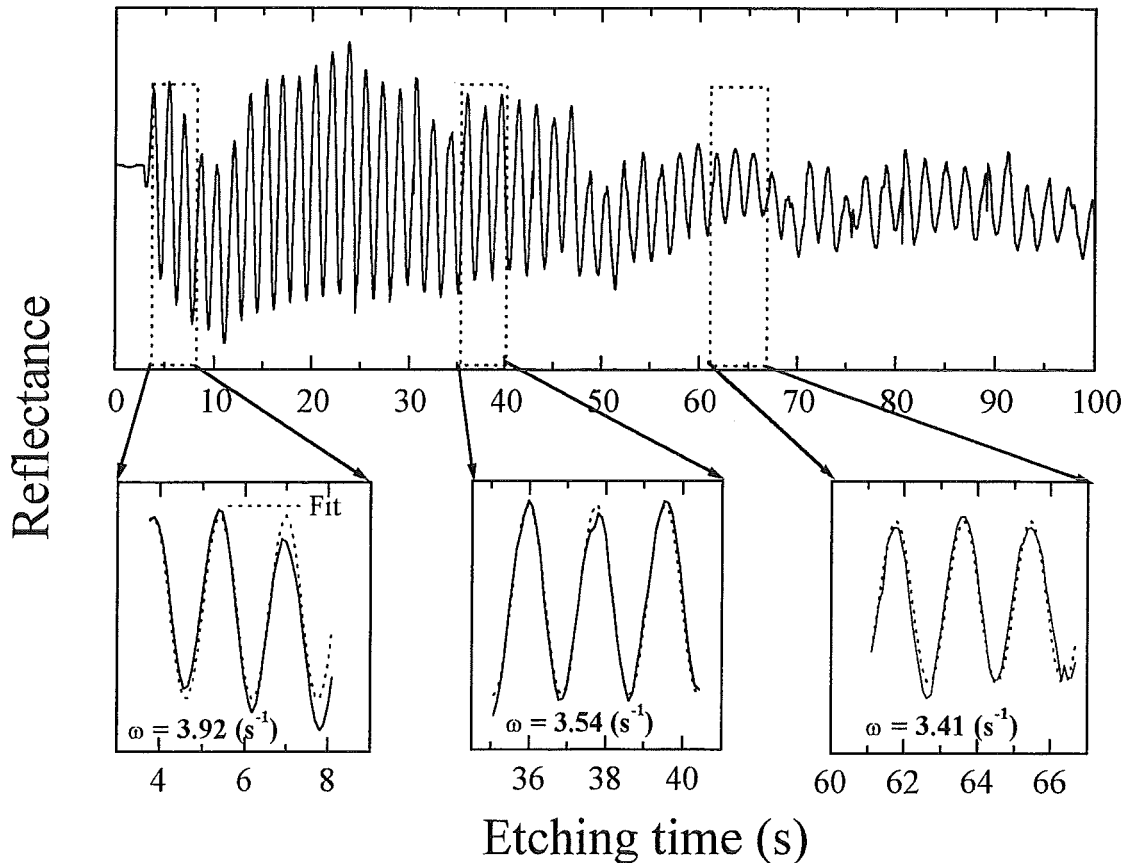


Abb. 5.17: In-situ Oszillationen der Reflexion während der Herstellung einer porösen Schicht auf *p*-Material mit einer Anodisierungsstromdichte von 80 mA/cm^2 .

Die Periodizitäten bzw. die Änderungen von ihnen können nun wie folgt ausgewertet werden: Jeweils drei benachbarte Peaks der Oszillationen werden mit Hilfe einer Sinusfunktion angepaßt, um die Frequenz der Oszillation zu bestimmen. In Abb. 5.17 wären dies also am Beginn des Ätzprozesses eine Frequenz von $3,92 \text{ s}^{-1}$, im mittleren Bereich von $3,54 \text{ s}^{-1}$ und am Ende des auswertbaren Bereiches $3,41 \text{ s}^{-1}$. Danach wird die Absorption im Material so groß, daß das Rauschen des Photodiodensignales größer als die zu beobachtenden Oszillationen sind. Trägt man nun diese, auf die jeweiligen Anodisierungsstromdichten normierten Frequenzen unter der Berücksichtigung der jeweiligen Ätzraten (siehe Anhang C) für Stromdichten im Bereich von 40 mA/cm^2 bis hin zu 200 mA/cm^2 für *p*-Material als Funktion der aus REM-Daten bestimmten Schichtdicke auf, so erhält man die in Abb. 5.18(a) dargestellten Zusammenhänge.

Die Ätzrate r ist nun als Funktion der Anodisierungsstromdichte j allgemein durch folgenden Zusammenhang

$$r(j) = \frac{A_r \cdot j}{P(j, c) \cdot \nu(j) \cdot e \cdot N \cdot \rho} \quad (5.4)$$

gegeben, wobei A_r die relative Atommasse von Silicium, N die Molzahl, P die Porosität, c die HF-Konzentration und ρ die Dichte von Silicium ist. Damit ergibt sich für die optische Ätzrate $r_{opt}(j)$:

$$r_{opt}(j) \propto \frac{n(P) \cdot j}{P(j) \cdot \nu(j)} \quad (5.5)$$

Unter der Annahme, daß zunächst die Valenz ν weder von der HF-Konzentration c noch von der Stromdichte j abhängt – was für kleine Änderungen durchaus zu rechtfertigen ist – und außerdem die Porosität und die Ätzrate zusätzlich Funktionen von c sind, muß für eine homogene optische Schicht in der Tiefe mit Verwendung von Gl. 5.5 gelten:

$$\frac{r_{opt}(c)}{j} \propto \frac{n(P)}{P(j, c)} = const. \quad (5.6)$$

Erster Ausdruck in Gl. 5.6 ist dabei ein Maß für die in Abb. 5.18(a) aufgetragene, auf den Strom normierte Frequenz der Schichtdickenoszillationen. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt beobachteten Änderung der HF-Konzentration in der Tiefe der porösen Schicht muß in Gl. 5.6

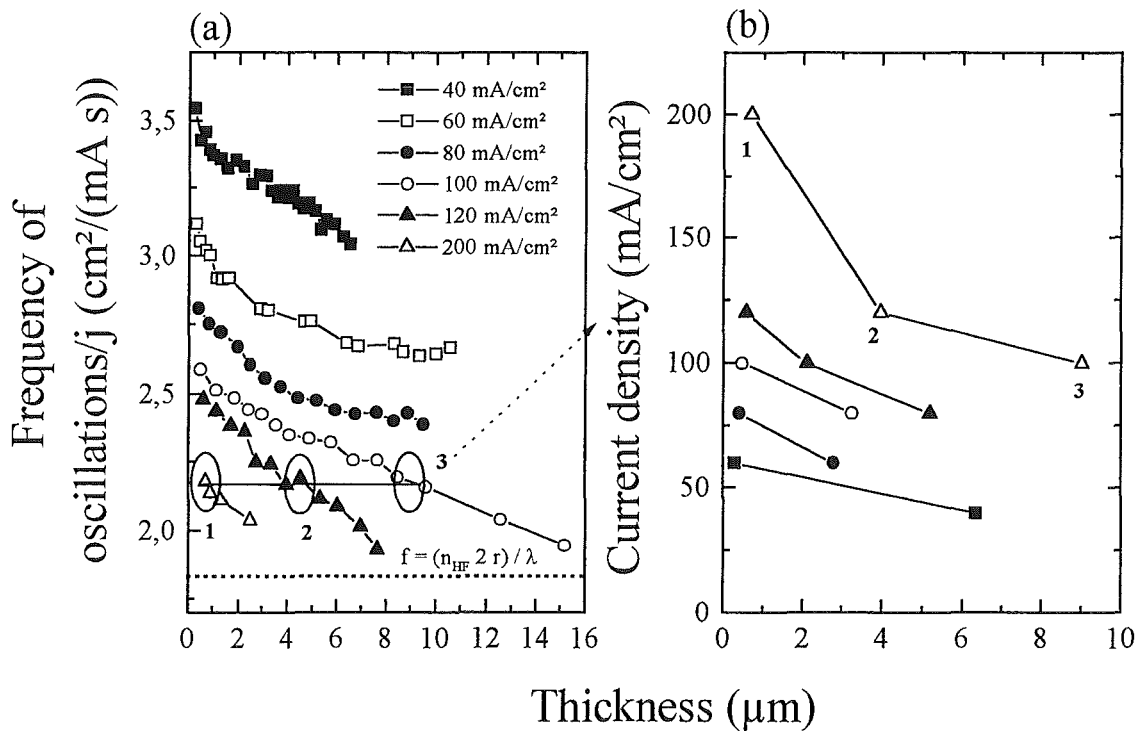


Abb. 5.18: (a) Frequenz der Schichtdickenoszillationen für PS auf *p*-dotiertem Substrat für die in der Legende angegebenen Anodisierungsstromdichten. Die Frequenz ist auf die jeweilige Stromdichte normiert worden. Die gestrichelte, horizontale Linie im unteren Bereich der Abbildung gibt die Frequenz der Oszillationen für ein Ablösen der porösen Schicht vom Substrat an. Die Herleitung der Abbildung (b) aus Abb. (a) wird im Text erläutert. In (b) wird somit ein Rezept für die Änderung der Stromdichte mit zunehmender Schichtdicke zur Herstellung von PS mit homogener optischer Schichtdicke angegeben.

die Stromdichte nachgeregelt werden, um die Porositätsänderung durch die Elektrolyt-Konzentrationsänderung zu kompensieren. Um diese Regelung quantitativ zu erfassen, wurden in Abb. 5.18(a) Schnittpunkte der gemessenen Frequenzwerte mit konstanten, normierten Frequenzen gesucht: Startet man z. B. bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 (Punkt 1 in Abb. 5.18(a)) und legt eine horizontale Gerade durch diesen Punkt, so schneidet er in den Punkten 2 und 3 zwei weitere Kurven gemessener Oszillationsfrequenzen, nämlich die zu den mit 120 mA/cm^2 und mit 100 mA/cm^2 geätzten Proben. Trägt man nun die zu den jeweiligen Punkten gehörigen x-Werte, also die zugehörigen Schichtdicken auf, so erhält man die in Abb. 5.18(b) dargestellte Änderung der Stromdichte über den Verlauf der Schichtdicke, bei der die optische Dicke der Probe konstant bleibt. Abb. 5.18(b) gibt also ein Rezept für eine für die Homogenität der Probe wichtige Stromnachregelung an. Analog zu den oben vorgestellten Untersuchungen auf p -dotiertem Material kann nun die Inhomogenität auf p^+ -Material untersucht werden. Hier wurden die Schichtdickenoszillationen für einen Anodisierungsstrombereich von 50 mA/cm^2 bis zu 400 mA/cm^2 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.19 aufgetragen.

Übertragung der Ergebnisse auf den Herstellungsprozeß

Aus den vorgehenden Untersuchungen für Schichten auf p - und p^+ -PS und den mit der Tiefe notwendigen Stromänderungen können nun die funktionalen Zusammenhänge von Stromdichte und Ätztiefe angepaßt werden und bei vorgegebenen Startwerten der Anodisierungsstromdichte die Proben homogen geätzt werden. Als einziges Problem besteht nun die Frage, in welcher Weise aufgrund der geringen Zahl der Datenpunkte diese Anpassung durchgeführt werden soll. Aufgrund von Abb. 5.20 besteht die Möglichkeit, sowohl eine Exponentialfunktion als auch eine

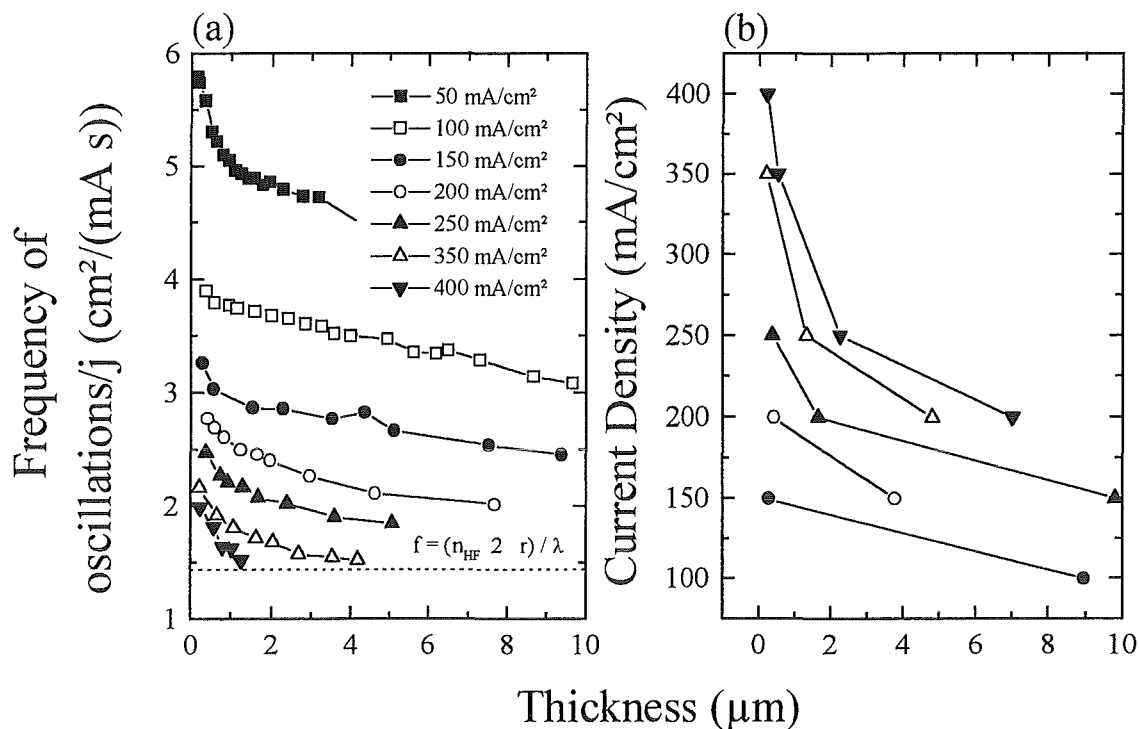


Abb. 5.19: (a) Analog zu Abb. 5.18 wurden die normierten Frequenzänderungen als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. (b) Rezept zur Herstellung Schichten mit konstanter optischer Dicke auf p^+ -Material.

lineare Funktion zur Anpassung zu benutzen. Diese Funktionen sind exemplarisch für eine *p*-PS Probe mit einer nominellen Anfangsstromdichte von 200 mA/cm^2 in Abb. 5.20 aufgetragen.

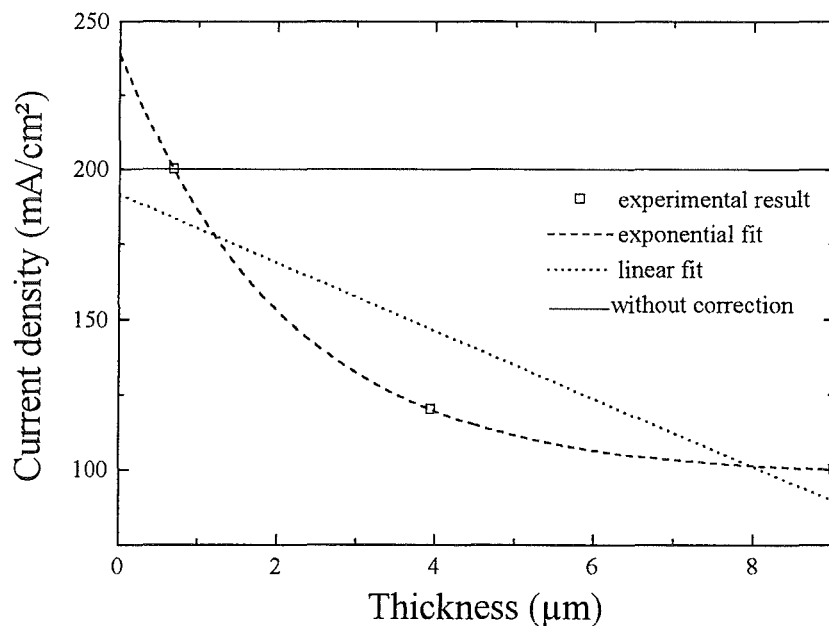


Abb. 5.20: Verlauf des Ätzstromes nach Anpassung gemäß des in Abb. 5.18 gefundenen Zusammenhanges. Es wurde sowohl eine exponentielle als auch eine lineare Anpassung durchgeführt.

Die am Anfang des Ätzprozesses oberhalb von 200 mA/cm^2 liegenden Anodisierungsstromdichten kommen durch die Extrapolation der aus Abb. 5.18 ermittelten Anpassung zustande. In den Abb. 5.21 und 5.22 sind jeweils die ursprünglichen, auf die Stromdichte normierten Oszillationen sowie die bei exponentieller und linearer Anpassung der Stromdichte mit der Tiefe resultierenden Schichtdickenoszillationen zu sehen.

Während bei einer exponentiellen Anpassung für alle Anfangs-Stromdichten eine sehr gute Korrektur im Rahmen der zur Anpassung benutzten Stützpunkte besteht (vergl. Abb. 5.21), ist bei der linearen Anpassung vor allem im mittleren Bereich der Ätztiefe keine gute Korrektur erfolgt (Abb. 5.22). Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der linearen Anpassung im Vergleich zur exponentiellen eine zu hohe Stromdichte angelegt wurde, die die durch die geringere HF-Konzentration erhöhte Porosität nicht mehr zu reduzieren vermag.

Es läßt sich feststellen, daß durch die in-situ Messung der Schichtdickenreflexion eine Prozeßkontrolle der optischen Homogenität ermöglicht wurde. Während in diesen Beispielen noch eine Anpassung für die jeweilige Startstromdichte und eine nachträgliche Korrektur an einer neu zu ätzenden Probe demonstriert wurde, ist es durchaus vorstellbar, auch direkt während des Herstellungsprozesses die Oszillationen auszuwerten und computergestützt zu korrigieren.

Untersuchung der Homogenität mit HXRD-Spektroskopie

Weiterhin sollte eine Untersuchung mit Hilfe von hochauflösender Röntgendiffraktometrie und -topographie Aufschluß über die Lateral- und Tiefenhomogenität der mit einem Stromgradienten hergestellten Proben geben, um ihre Verwendbarkeit für die Anwendung zu hinterfragen.

Es wurden Proben gemäß der in Abb. 5.20 dargestellten funktionalen Zusammenhänge von Stromverlauf mit Ätzzeit präpariert und mit Hilfe von hochauflösender Röntgendiffraktometrie in

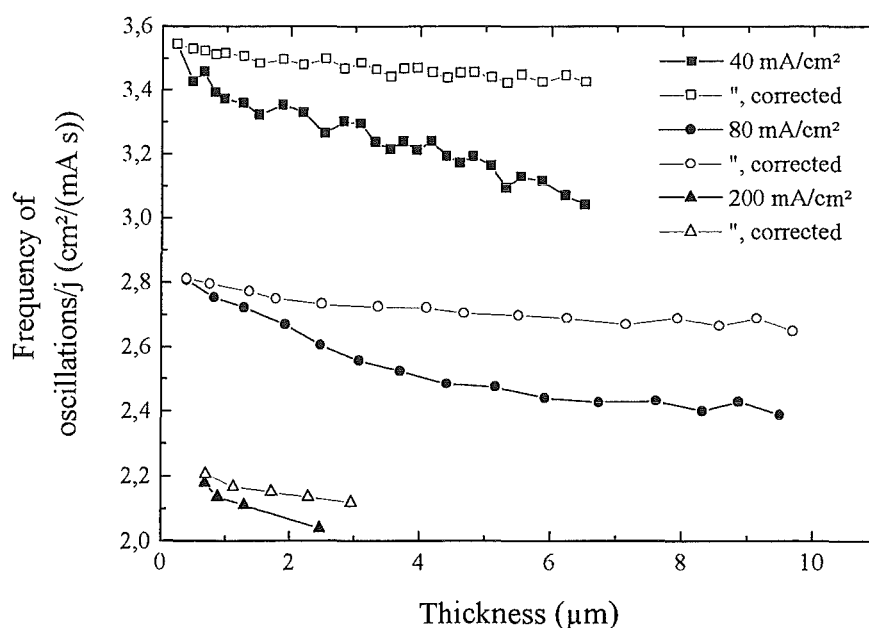


Abb. 5.21: Exponentielle Anpassung des Stromverlaufes zur Korrektur des Tiefengradienten.

Zusammenarbeit mit dem ESRF in Grenoble untersucht. Für die verschiedenen Proben wurden Spektren aufgenommen, wobei die Probe lateral in einem Gesamtbereich von 7 mm gescannt wurde.

Zunächst kann aus Abb. 5.23 entnommen werden, daß neben dem deutlichen Substratpeak bei einem Winkel oberhalb von $34,3^\circ$ zu kleineren Winkeln eine breitere Struktur auftaucht. Die Struktur selber ist dabei abhängig von der lateralen Meßposition der Probe. In der breiten

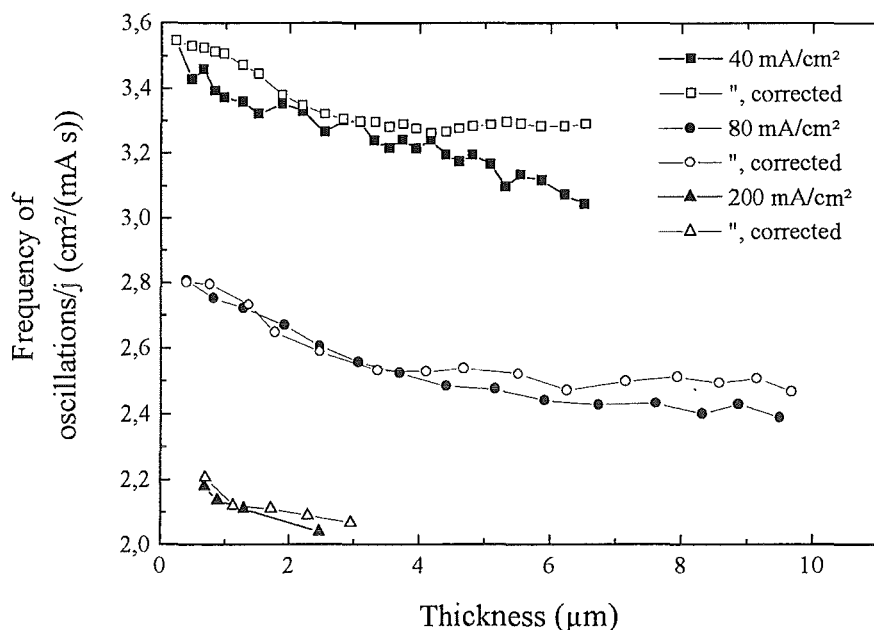


Abb. 5.22: Lineare Anpassung des Stromverlaufes zur Korrektur des Tiefengradienten.

Struktur sind zwei dominierende Peaks zu erkennen. Ähnliche Spektren sind für alle drei unterschiedlich präparierten Proben zu beobachten, wobei die Ausprägung der breiteren Struktur merklich variiert.

Änderung der Verspannung bei konstanter Stromdichte

Bei der Interpretation soll zunächst auf die mit konstanter Stromdichte geätzten Probe (Abb. 5.23 (a)) eingegangen werden. Die beiden hervortretenden Peaks in der breiten Struktur repräsentieren zwei verschiedene, mittlere Gitterfehlanpassungen $m_{\perp}$ (engl.: mismatch) senkrecht zur Oberfläche. Obwohl eine quantitative Bestimmung dieses Mismatches erst durch eine Simulation der Spektren gewonnen werden kann, so kann im folgenden der Variationsbereiche von $m_{\perp}$ durch die folgende Formel abgeschätzt werden:

$$m_{\perp} := \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \theta}{\tan \theta_S} \quad (5.7)$$

Hierbei ist $\Delta \theta$ die Winkelabweichung vom Winkel des Substratpeaks θ_S . Diese Formel gilt allerdings nur bei Vernachlässigung von Verkippungen der Netzebenen innerhalb des porösen Siliciums. Daraus ergeben sich gemäß Abb. 5.23 (a) Werte von $1,4 \cdot 10^{-3}$ bis zu $2,06 \cdot 10^{-3}$ für die erste und ein Bereich von $1,19 \cdot 10^{-3}$ bis $2,14 \cdot 10^{-3}$ für die zweite Struktur. Der Wertebereich stimmt sehr gut mit den in der Literatur beobachteten Verspannungen von einigen 10^{-3} relativ zum Substratwert für p-dotiertes Material überein [160]. Bei den wie hier verwendeten Proben kann eine Oxidation nicht die Ursache für die unterschiedlichen Verspannungen und die breite Deformation des Schichtpeaks des PS sein, so daß angenommen werden muß, daß mindestens zwei verschiedene Strukturen in der Tiefe der Probe mit unterschiedlichen Porositäten vorliegen. Bemerkenswert ist auch die Abweichung der Kurven für unterschiedliche Meßpositionen, wobei zum Rand hin andere Verspannungen als in der Mitte zu beobachten sind. Dies kann an der in Abschnitt 4.5.1 festgestellten Dotierungsinhomogenität oder aber in einer inhomogenen Feldverteilung zwischen den Ätzelektroden liegen.

Änderung der Verspannung bei linearer Stromkorrektur

Analoge Überlegungen können nun für die Probe, bei der eine lineare Stromkorrektur durchgeführt wurde, gemacht werden. Aus denen in Abb. 5.23 (b) dargestellten Spektren lassen sich Werte von $1,47 \cdot 10^{-3}$ bis hin zu $2,48 \cdot 10^{-3}$ für $m_{\perp}$ berechnen. Die poröse Schicht läßt sich nunmehr anhand einer breiten Struktur identifizieren, wobei die Breite des Schicht-Peaks merklich reduziert ist gegenüber der bei konstanter Stromdichte hergestellten Probe. Auch die Gesamtporosität, die natürlich mit der Verspannung korreliert ist (vergl. [160]), variiert damit weniger über die Probentiefe, so daß die Tiefenhomogenität verbessert ist. Die Porosität ist zudem geringer als bei der vorhergehenden Probe, was aufgrund der Stromänderung auch zu erwarten war. Die laterale Homogenität der Probe – zu erkennen an der Verschiebung des Schichtpeaks mit geänderter Meßposition – ist gegenüber der im vorigen Abschnitt vorgestellten Probe deutlich verbessert. Dies kann darin liegen, daß die Verspannungen geringer und damit gleichmäßiger verteilt sind, mechanische Instabilitäten und Ablöseprozesse vom Substrat sind vermindert.

Änderung der Verspannung bei exponentieller Stromkorrektur

Für die mit exponentieller Stromkorrektur geätzten Probe zeichnet sich ein scharfer, deutlicher Schichtpeak vom Untergrund ab. Dieser Peak ist mehr betont als in den beiden anderen Fällen.

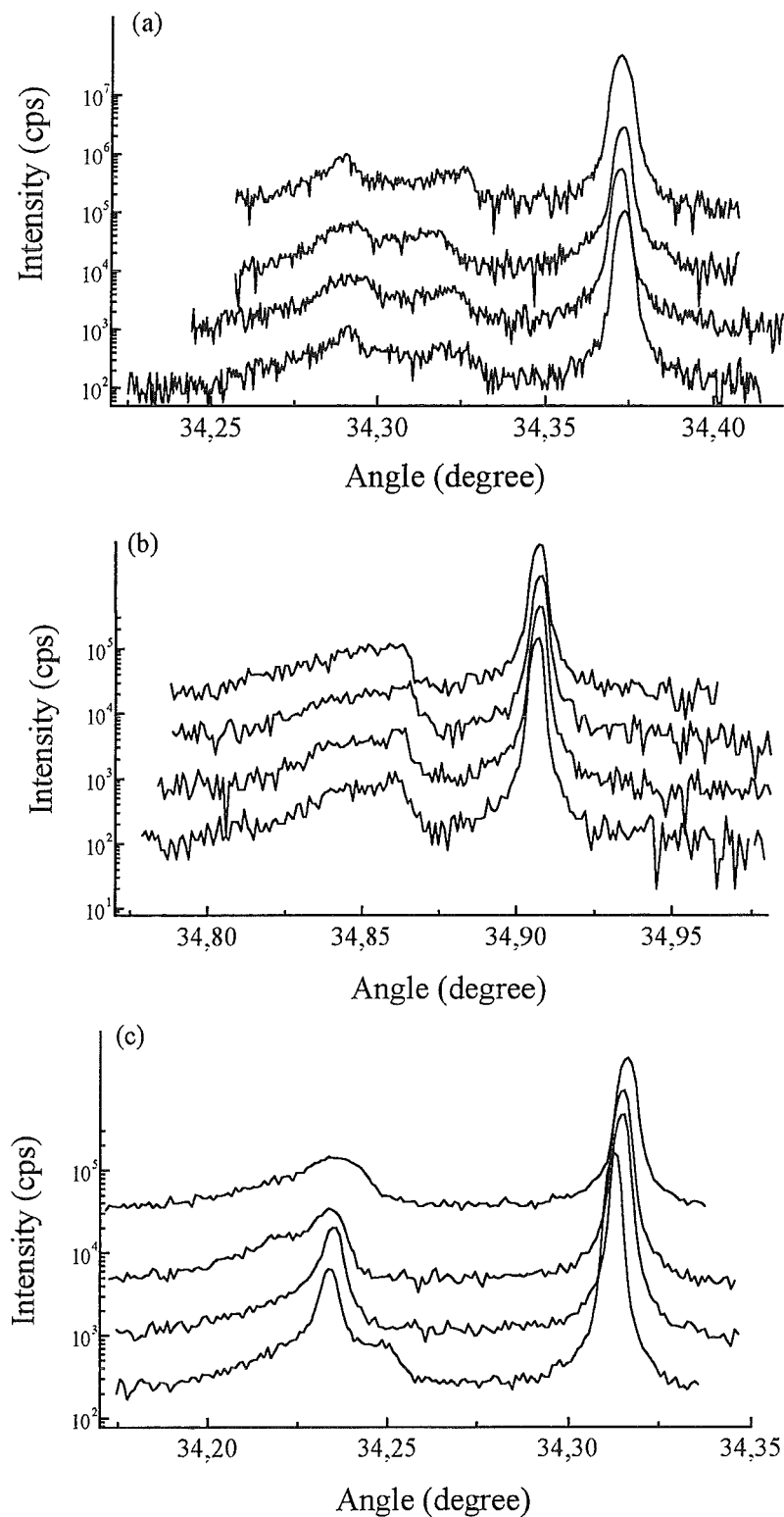


Abb. 5.23: Lateral Scan von HXRD-Spektren für *p*-Proben über einen Bereich von 7 mm zur Untersuchung der Tiefenhomogenität. Die Abb. (a) stellt hierbei die Spektren der unkorrigierten Probe, (b) die der mit einer linearen Änderung mit zunehmender Schichttiefe korrigierten Stromdichte und (c) die mit einer exponentiellen Korrektur der Stromdichte hergestellten Probe dar.

Für die Verspannung $m_{\perp}$ ergeben sich Werte im Bereich von $1,22 \cdot 10^{-3}$ bis hin zu $1,93 \cdot 10^{-3}$. Die Werte sind somit niedriger als bei linearer bzw. gar keiner Korrektur. Auffallend ist die Änderung des Schichtpeaks mit geänderter Meßposition. Die laterale Inhomogenität ist bei dieser Probe am größten. Ein Grund für dieses Verhalten könnte die gegenüber den anderen Proben erhöhte Anfangsstromdichte sein, die erneut zu einer mechanischen Instabilität im Oberflächen-nahen Bereich führt, so daß auch hier Schichten mit deutlich geänderter Porosität entstehen.

Es läßt sich festhalten, daß im Hinblick auf die Gitterfehlanpassungen die exponentielle Stromkorrektur die besten Resultate zeigt, die laterale Homogenität jedoch am schlechtesten ist. Aus diesem Grunde sind weitere Untersuchungen zur Korrektur der Homogenitätsprobleme notwendig.

Untersuchung der Homogenität mit Röntgentopographie

Aus Auslastungsgründen des Synchrotrons am ESRF konnte nur die Probe mit linearem Stromgradienten vermessen werden. Sie wurde in der *ID19* Strahllinie des Synchrotrons untersucht. Die topographischen Untersuchungen sollen einen Aufschluß über die Verspannungen in der porösen Schicht bzw. über die Gitterdefekte geben.

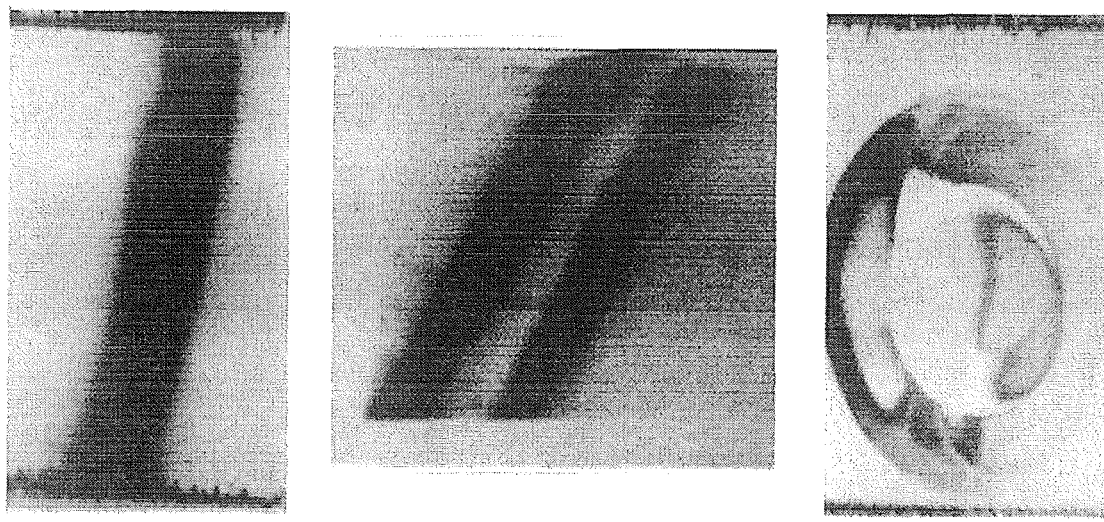


Abb. 5.24: Röntgentopographische Aufnahmen links von kristallinem Silicium, in der Mitte von einer $2\mu\text{m}$ dicken porösen Einzelschicht und rechts der im vorherigen Abschnitt diskutierten Probe mit linearer Stromkorrektur.

Bei der Untersuchungsmethode der Röntgentopographie soll zunächst einmal eine typische topographische Aufnahme des Substrates in π Konfiguration erfolgen. Dies ist in Abb. 5.24(a) dargestellt. Ist die Oberfläche vollständig mit dem monochromatischen Strahl ausgeleuchtet, so ist ein dunkler, nach beiden Seiten scharf begrenzter Streifen beobachtbar. Die Entstehung des Streifens ist durch die Wellenlängendispersion des nach dem Monochromator austretenden Strahles zu erklären, der dann anschließend von der Probe reflektiert auf der lichtempfindlichen Schicht abgebildet wird. Dieser Streifen bewegt sich aus dem observierten Bereich heraus, wenn die Probe um die Position ihres Bragg-Reflexes bewegt wird, da dann der Einfallswinkel des Synchrotronstrahles auf der Probenoberfläche abnimmt. Untersucht man nun PS mit der hier vorgestellten Methode, so erscheint das Beugungsbild der porösen Schicht zu schmalere Einfallswinkeln des Strahles zur Probenoberfläche, da die Gitterkonstante größer als die vom Substrat ist. In der topographischen Abbildung wird ein zweiter Streifen erkennbar (Abb. 5.24(b)). Wäre

die Dicke der porösen Schicht ungefähr in der gleichen Größe wie die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und wäre sowohl lateral als auch in der Tiefe homogen, so besäße aufgrund der destruktiven Interferenz der Röntgenstrahlen der zur porösen Schicht gehörende Streifen ungefähr die gleiche Breite wie der des Substrates. An dieser Stelle sei noch einmal erwähnt, daß mit Hilfe der Topographie nicht zwischen lateralen oder tiefenabhängigen Gitterabweichungen unterschieden werden kann. Betrachtet man nun die zu untersuchende Probe mit dem linearen Stromgradienten in einem Einfallswinkel, der zwischen dem Bragg-Reflex des Substrates und dem der porösen Schicht liegt, so erhält man das in Abb. 5.24(c) dargestellte Bild. Es sind deutlich Bereiche mit unterschiedlichen Gitterparametern zu finden. Vor allem gibt es einen kreisrunden mittleren Bereich umgeben von einem dunklen Bereich mit deutlich anderem Mismatch. Die Abbildung zeigt, daß bei der vorliegenden Probe merkliche Inhomogenitäten auftreten, die z. T. auf das bekannte Tiefenprofil der porösen Schicht mit der Topf-Struktur zurückzuführen ist. Um jedoch eine vergleichende Beurteilung der Proben mit unterschiedlicher Stromkorrektur zu erhalten, müssen weitere Experimente durchgeführt werden. Festzuhalten ist, daß trotz der geringeren lateralen Änderung der Verspannung aus den HXRD-Spektren gegenüber der Probe ohne Stromkorrektur mit der empfindlicheren Methode der Röntgentopographie merkliche Verspannungsunterschiede in der Probe zum Vorschein kamen. Diese Methode ist trotz ihres Aufwandes am besten geeignet, um Inhomogenitäten in der Schicht aufzuspüren.

5.1.4 Vermeidung von Gradienten durch Ätzpausen

Neben der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Art der Korrektur der Anodisierungsstromdichte gibt es eine weitere, einfachere Möglichkeit, Diffusionsprobleme in den Poren zu reduzieren, wie man aus Gleichung 5.6 bei konstanter Stromdichte j erkennen kann: Man gibt dem Elektrolyten die Möglichkeit des Konzentrationsausgleiches, hält also c während des Ätzens konstant. Aus den vorhergehenden Untersuchungen wird klar, daß dies besonders für p^+ -PS wichtig wird, so daß dieses Material Gegenstand der weiteren Untersuchungen war.

Auswirkung von Ätzpausen auf die Morphologie

Die Änderung der Konzentration bzw. die Regeneration des Elektrolyten, welches gleichbedeutend mit einem Konzentrationsausgleich ist, kann durch Pausen im Ätzprozeß erreicht werden. Eine REM-Aufnahme einer Einzelschicht, geätzt mit 450 mA/cm^2 und einer Ätzzeit von 2 s nach jeweils 10 s Ätzpause ist in Abb. 5.25 vorgestellt. In dieser Abbildung kann eine Schichtstruktur mit sichtbaren Grenzsichten beobachtet werden, die entweder auf die Konzentrationsänderung des Elektrolyten während des Ätzens oder ein chemisches Ätzen während der Ätzpausen zurückzuführen ist. Am Anfang einer jeden Schicht ist die Porosität gering (im REM helle Bereiche) und wächst graduell bis zu den Bereichen, in denen der Ätzprozeß gestoppt wird, an. Durch die hier vorgestellte neue Ätztechnik wird der ansonsten bei durchgehendem Ätzprozeß entstehende Gradient aufgeteilt in viele, einzelne kleinere Gradienten innerhalb einer einzelnen Schicht. Zusätzlich kann eine leichte Zunahme der Ätzrate mit zunehmender Schichtdicke beobachtet werden, die die Vermutung unterstützt, daß dennoch ein leichter Gesamtgradient vorhanden ist, der im nächsten Abschnitt betrachtet werden soll. Wichtig ist es nun im folgenden ein für die Erholung des Elektrolyten notwendiges und geeignetes Verhältnis von Ätz-Zu-Pausenzeit herauszufinden, also die minimale Relaxationszeit des Elektrolyten t_{rel} zu bestimmen. Dies kann z. B. durch die gravimetrische Untersuchung der Gesamtporosität als Funktion des Verhältnisses von Ätz-Zu-Pausenzeit erfolgen, da dessen Änderung ein Maß für einen in der Einzelschicht befindlichen Gradienten ist.

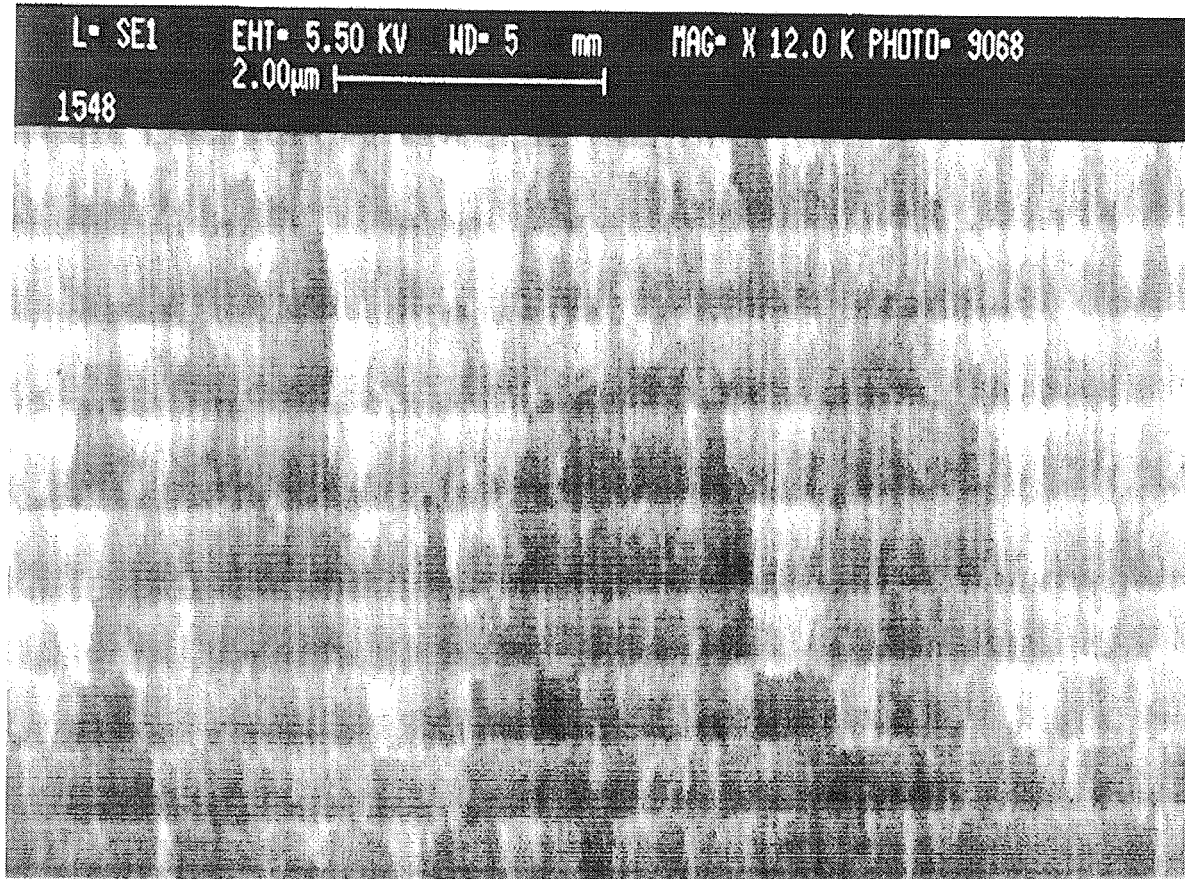


Abb. 5.25: REM Aufnahme einer Probe mit Ätzpausen. Die Probe wurde mit 450 mA/cm^2 geätzt. Nach jeweils 2 s Ätzzeit wurde eine Pause von 10 s eingelegt, um dem Elektrolyt die Möglichkeit des Konzentrationsausgleiches zu geben.

Gravimetrische Untersuchungen

Die Herstellung der Schichten geätzt mit 450 mA/cm^2 auf p^+ -PS erfolgte für drei verschiedene Pausen-Zeiten von jeweils 1 s, 5 s und 10 s. Aus Abb. 5.26 kann eine deutliche Zunahme der Gesamtporosität von 72 % auf 79 % für kleine Ätz-Zu-Pausen-Zeit Verhältnisse beobachtet werden. Für in der Abbildung nicht dargestellte, geringere Verhältnisse von Ätz-Zu-Pausen-Zeit ($< 0,2$) ist keine weitere Abnahme der Gesamtporosität von 72 % feststellbar. Verdeutlicht wird dieses Verhalten in Abb. 5.27, bei der die Untersuchung auf eine feste Ätzzeit von 1 s beschränkt ist: Unterhalb einer Pausenzeit von 10 s bleibt die Gesamtporosität im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

Dies ist ein Hinweis darauf, daß für diesen Fall die HF-Konzentration mehr oder weniger regeneriert wird. Andererseits verbleibt die Gesamtporosität für Verhältnisse > 1 ebenso unverändert und nimmt die gleichen Werte an wie für eine Probe, welche ohne Ätzpausen hergestellt wurde. Dies bedeutet, daß die HF-Konzentration nicht genügend Zeit hat, sich zu regenerieren. Die Änderung der Ätzzeit ändert natürlich auch in negativer Weise die Lagerungszeit im Elektrolyten, was gleichbedeutend mit einer Zunahme des chemischen Ätzens ist. Daß dieser Effekt trotz großer Pausenzeiten keine bedeutende Rolle spielt, zeigt Abb. 5.27. Eine für die Gesamtzeit aller Pausen (bei 30 s Pausen) nach dem Ätzprozeß im Elektrolyt belassene Probe zeigt keine Zunahme der Gesamtporosität. Dies ist verständlich, da nach den Ergebnissen aus Abschn. 5.1.1 das chemische Ätzen eine untergeordnete Rolle spielt und vom Interface PS/Luft an langsam in

der Tiefe fortschreitet. Für die Gesamtporosität spielt dies also eine untergeordnete Rolle.

Anwendungsbeispiel: Herstellung von Infrarotfiltern mit Ätzpausen

Als Anwendungsbeispiel soll im folgenden mit Hilfe der Technik der vorgestellten Unterbrechung des Ätzprozesses ein Infrarotfilter auf p^+ -PS hergestellt werden. Dies stellt natürlich besondere Anforderungen: Aufgrund des gewünschten Reflexionsmaximums im Infraroten beträgt die geometrische Dicke einer jeden $\lambda/4$ -Schicht des Bragg-Reflektors mehrere hundert nm . Stellt man nun einen solchen Filter für z. B. eine Wellenzahl von 3.500 cm^{-1} bei Stromdichten von 20 mA/cm^2 bzw. 450 mA/cm^2 her (Einzelschichtdicken 277 nm bzw. $514,5\text{ nm}$), so platzt die Schicht und damit der Filter ohne Ätz-Pausen nach der Herstellung aufgrund des Gesamtgradienten vom Silicium-Substrat ab. Aufgrund der vorhergehenden Untersuchungen bei einem idealen Verhältnis von Ätz-Zu-Pausen-Zeit von 0,1 in der mit der hohen Stromdichte geätzten Schicht verbleibt die Schicht auf dem Substrat und das in Abb. 5.28 gezeigte Reflexionsspektrum konnte ermittelt werden. Die Verschiebung des erwünschten Reflexionsmaximums ist dabei auf den bei der Reflexionsmessung verwendeten Detektionswinkel von 30° zurückzuführen. Die Absorption im Bereich zwischen 3.000 cm^{-1} und 4.000 cm^{-1} ist in der Anwesenheit von Wasser bei der Messung begründet.

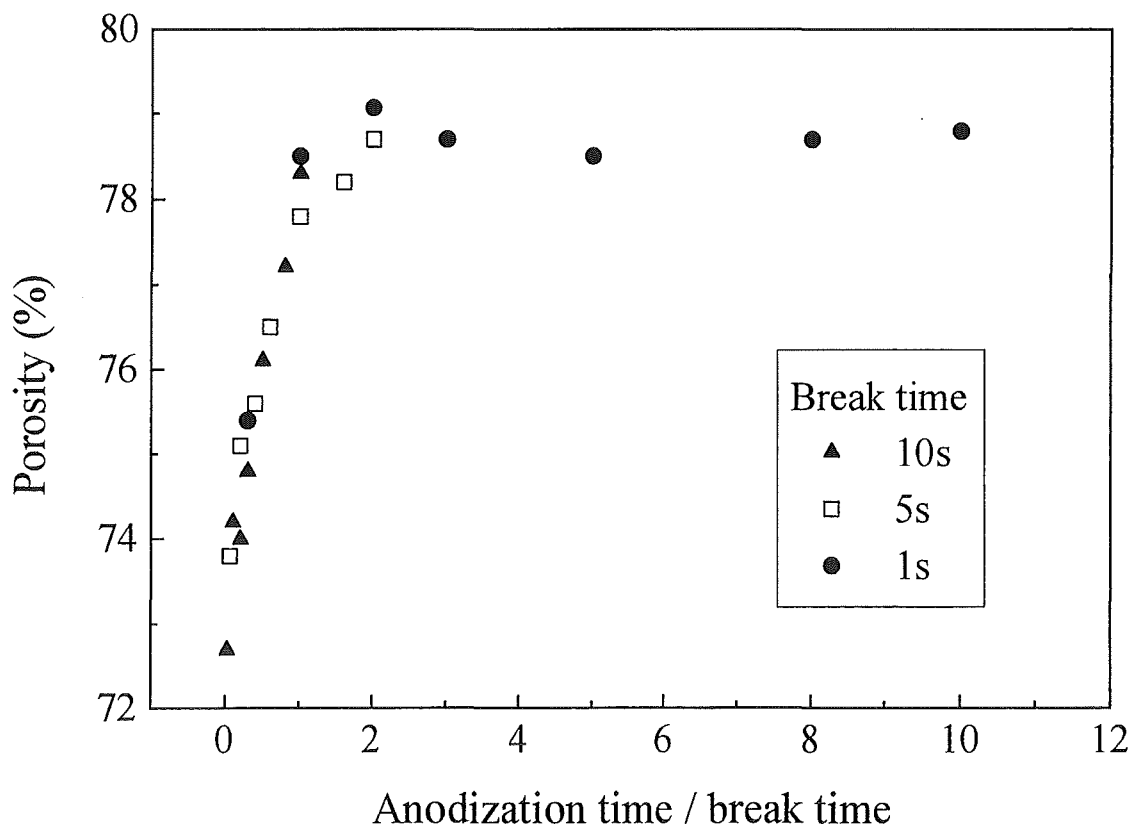


Abb. 5.26: Gravimetrische Bestimmung der Porosität einer Einzelschicht auf p^+ -PS (Ätzstromdichte 450 mA/cm^2) mit den in der Legende angegebenen Ätzpausen. Die Ätzzeit zwischen den Pausen betrug jeweils 2 s , die Abfolge Ätzpause/Ätzen wurde 38 mal wiederholt.

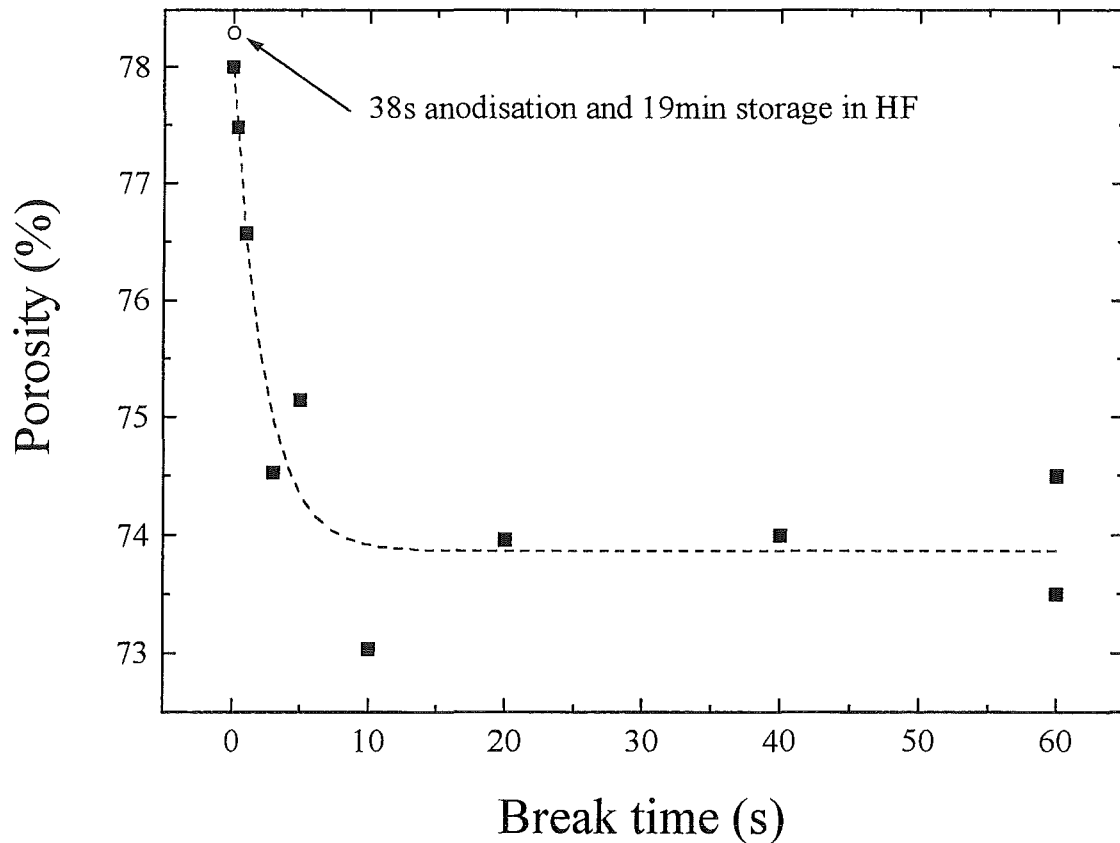


Abb. 5.27: Änderung der Gesamtporosität bei konstanter Ätzzeit von 1 s. Zum Vergleich ist noch einmal eine Probe eingetragen, die ohne Ätzpause 38 s geätzt wurde und anschließend im Elektrolyt für 19 min belassen wurde, was der Gesamtzeit der Ätzpausen entspricht.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Konzentrationsänderung bei hohen Stromdichten – im wesentlichen also bei den für p^+ -Schichten notwendigen Stromdichten, eine merkbare Rolle spielt. Dabei ist die Relaxationszeit bei konstanter Elektrolyt-Anfangskonzentration von dem Verhältnis von Ätz-Zu-Pausenzeit abhängig. Bei Überschreitung des optimalen Verhältnisses und damit einer Mindestpausenzeit ist keine Porositätsänderung bemerkbar, d. h. die Elektrolytkonzentration ist ausgeglichen. Dieses Verhältnis muß in Abhängigkeit von der Substratdotierung und der Anodisierungsstromdichte für jeden Parametersatz ermittelt werden. In Abschnitt 5.2 soll aus dieser Relaxationszeit die Diffusionskonstante berechnet werden.

5.1.5 Abhängigkeit der Tiefenhomogenität von Elektrolytmenge und Elektrolytbewegung

Interessant ist es natürlich, herauszufinden, wodurch der oben festgestellte Gesamtgradient der Mikrostruktur in der Probe mit den Ätzpausen während der Herstellung verursacht wird. Zum einen kann es ein Effekt sein, daß die Ätzpausen nicht sukzessive entsprechend dem zunehmenden Diffusionsweg für die HF-Moleküle durch die Poren vergrößert wurden und somit die morphologische Änderung der Struktur in die Diffusionskonstante einbezogen wurde. Andererseits kann

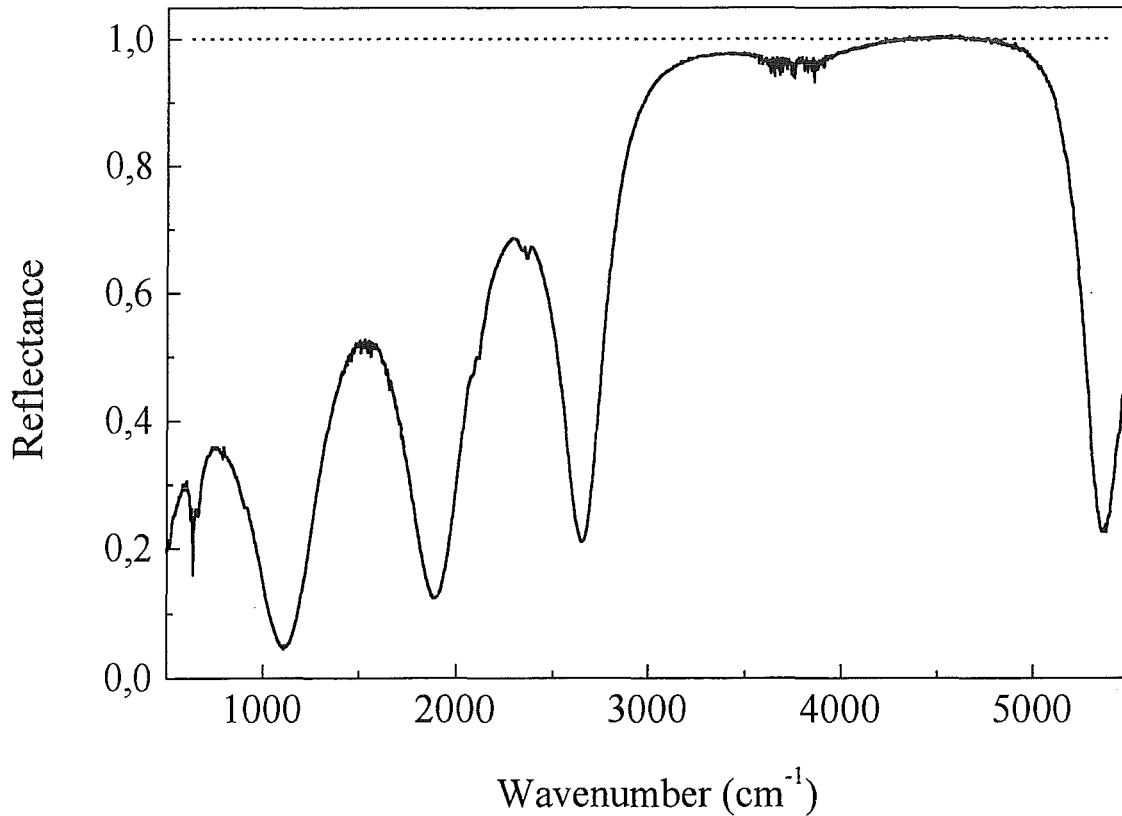


Abb. 5.28: Bragg-Reflektor aus porösem Silicium, der mittels der Technik der Ätz-stops hergestellt wurde.

aber auch ein Verbrauch des Elektrolyten oder mangelnde Diffusion in den Poren die Ursache für diesen Gradienten sein. Diese möglichen Ursachen für Gradienten müssen vor allem auf dem Hintergrund einer Serienproduktion von Mehrschichtsystemen auf der Basis von porösem Silicium gesehen werden, damit die ermittelten optischen Eigenschaften der Proben in dem bisher für Prototypen verwendeten experimentellen Aufbau auf größere Ätzanlagen übertragen werden können.

Vor einer Untersuchung des Einflusses der mechanischen Unterstützung der Diffusion durch Umrühren des Elektrolyten soll zunächst der Elektrolytverbrauch während der Herstellung betrachtet werden. Beide hier untersuchten Effekte sollen einen Flußsäurekreislauf durch die Ätzzelle für spätere Anwendungen simulieren.

Abschätzung des Elektrolytverbrauches

Geht man von einer chemischen Reaktion gemäß Gln. 2.3 aus, so werden für das Ablösen eines Silicium-Atomes unabhängig von der Valenz des ablaufenden Prozesses 6 Fluor Atome benötigt. Man kann sich nun in der folgenden Übersichtsrechnung verdeutlichen, wieviel Fluor-Atome für die Herstellung einer Schicht mit Stromdichte j und Ätzzeit t benötigt werden: Sei m die Menge des Elektrolyten in ml bestehend aus $HF(50wt\%) : Ethanol : H_2O$ im Volumenverhältnis $V_{HF} : V_{Ethanol} : V_{H_2O}$ und A die um das Tiefenprofil korrigierte Fläche der Probe (siehe dazu [31]), so ergibt sich die Anzahl der gelösten Silicium-Atome n_{Si} aus Anhang C zu

$$n_{Si} = \frac{\Delta m \cdot N_A}{A_r} = \frac{j \cdot A \cdot t}{e \cdot \nu} \quad (5.8)$$

Entsprechend berechnet sich die Menge der im Elektrolyt vorhandenen HF-Moleküle n_{HF} mit den Werten aus Anhang E zu

$$n_{HF} = \frac{\rho_{HF} \cdot m}{10 \cdot M_{HF} \cdot \frac{V_{HF} + V_{Ethanol} + V_{H_2O}}{V_{HF}}} \quad (5.9)$$

Berechnet man nun diese Werte für eine $5\mu m$ dicke Schicht ($t = 71,89 s$) mit einer Stromdichte von $100 mA/cm^2$ auf p -Substrat und bestimmt die Valenz aus den gravimetrischen Daten zu $\nu = 2,3$ gemäß Anhang C, so erhält man für ein Gesamtvolumen $m = 5 ml$ des Elektrolyten bei einem Verhältnis der Komponenten $HF : Ethanol : H_2O$ von $1 : 1 : 2$ ein Molekül/Atom-Verhältnis von

$$\frac{n_{HF}}{n_{Si}} \approx 315$$

Dieses Verhältnis verringert sich natürlich deutlich, wenn man die oben gestellte Annahme berücksichtigt, daß pro gelöstem Si-Atom 6 F-Atome benötigt werden.

Auf das Elektrolyt-Gesamtvolumen gesehen ist dies allerdings nur ein Effekt von 2%, der zunächst nicht wesentlich zu einer Änderung der Struktur beitragen sollte. Die Tatsache, daß HF eine schwache Säure ist und nur zu 0,63% dissoziiert ist³, kann nicht zu einer weiteren Verschlechterung der Konzentration beitragen, da man davon ausgehen muß, daß der Dissoziationsprozeß sofort abläuft. So kann auch eine geringe, allgemeine Dissoziation im Gesamtvolumen nicht zu einem Konzentrationsgefälle führen, es sei denn, der Transport in die Poren ist beschränkt, so daß nicht mehr genug undissoziierte Moleküle nachgeliefert werden können, wenn die dissoziierten Species in der chemischen Reaktion des Ätzprozesses aufgebraucht wurden. Ein solcher eingeschränkter Transport ist im wesentlichen auf zwei Effekte zurückzuführen: Der Transport ist entweder durch die begrenzten Ausmaße einer Pore von wenigen nm beschränkt oder durch eine Zwischenschicht auf der Oberfläche der porösen Struktur zwischen dem Elektrolyten in den Poren und dem Elektrolytvolumen in der Ätzzelle verhindert einen schnellen Ionenaustausch. Beide Effekte werden durch die Diffusionskonstante D beschrieben, die in Abschn. 5.2 berechnet werden soll. Nach der in diesem Abschnitt durchgeführten Überschlagsrechnung soll im folgenden experimentell die Auswirkung des Elektrolytvolumens auf die poröse Schicht, insbesondere auf die optischen Eigenschaften untersucht werden.

Einfluß des Elektrolytvolumens auf die optischen Eigenschaften

Das vorgestellte Zahlenbeispiel verdeutlicht also, daß durchaus Probleme aufgrund des Verbrauches von Fluor-Atomen auftauchen können, die abhängig vom jeweils verwendeten HF-Reservoir (Gesamtvolumen oder Volumen in den Poren) sind. Um dies näher zu untersuchen, sollen Proben mit konstanter Ätzstromdichte von $100 mA/cm^2$ auf p^+ -Substrat in einer Dicke von $5\mu m$ hergestellt werden, wobei die Elektrolytmenge von $5 ml$ bis $50 ml$ in $5 ml$ -Schritten sukzessive erhöht wird. Vor allem im UV-Bereich sind ohne weiterführende Auswertung der Spektren deutliche Änderungen der Reflexion in Abhängigkeit des Elektrolytvolumens zu beobachten (Abb. 5.29).

³Der Grad der Dissoziation kann mittels der Dissoziationskonstanten K_a berechnet werden, wobei bei einer chemischen Reaktion $BH \rightleftharpoons B^- + H^+$ sich der K_a Wert zu $K_a = \frac{[H^+][B^-]}{[BH]}$ berechnet. In der Literatur ist zumeist $pK_a = -\log K_a$ tabelliert und ergibt sich laut [161] in wässrigen Lösungen zu $pK_a = 3,20$ bei 25° Celsius. Dies bedeutet, daß weniger als 1% (genau 0,63%) der Flußsäure in dissoziierter Form vorliegt.

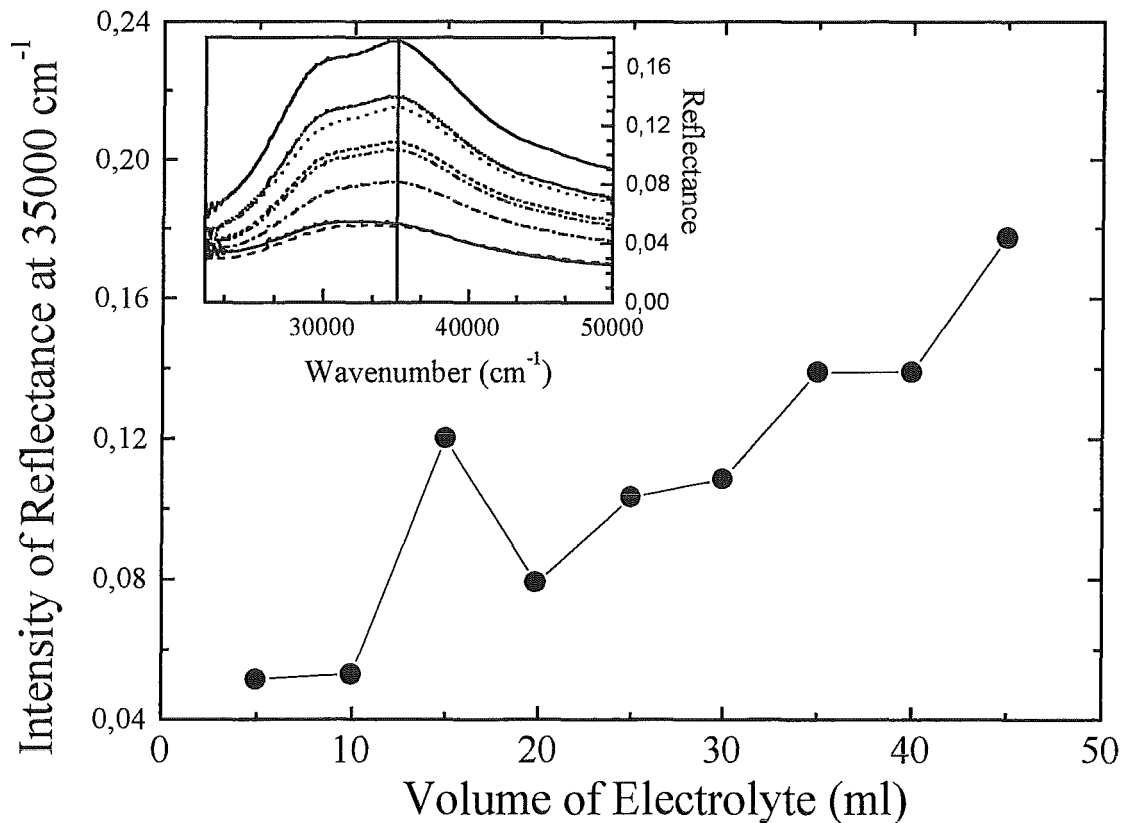


Abb. 5.29: Änderung der Reflexion im UV bei geändertem Elektrolytvolumen. Es wurden Proben mit 100 mA/cm^2 auf p^+ -Substrat mit Elektrolytvolumina von 5 ml bis zu 45 ml in 5 ml Schritten geätzt. Deutlich zu erkennen ist eine Zunahme der Reflexion mit zunehmender Elektrolytmenge (Inset). Für eine Wellenzahl von 35.000 cm^{-1} ist die Zunahme des Reflexionsmaximum in Abhängigkeit des Elektrolytvolumens dargestellt.

Die Zunahme der Reflexion im UV korrespondiert mit einer Abnahme der Porosität im oberflächennahen Bereich. Dies steht zunächst in Übereinstimmung mit einer möglichen Zunahme der HF-Konzentration aufgrund einer größeren Elektrolytmenge.

Der in Abb. 5.29 auftretenden, deutlichen Änderung der Reflexion im UV wird bei einer Anpassung im gesamten Spektralbereich durch die Annahme eines zwei-Schicht-System bestehend aus einer Gradientenschicht an der Schichtoberfläche und einer darunterliegenden Einfachschicht Rechnung getragen. Für die ausgewählten Spektren von 5 ml , 25 ml und 45 ml lieferte die Anpassung mit Hilfe des LOOYENGA-Modells deutlich unterschiedliche Werte für Porosität und Dicke der Schichten, welche in Tab. 5.3 aufgelistet sind.

Auch aus in Tab. 5.3 für den sichtbaren Spektralbereich aufgelisteten Daten wird ersichtlich, daß die Porosität und Schichtdicke mit zunehmender Elektrolytmenge entsprechend einer zunehmenden Elektrolytkonzentration abnimmt. Die Änderung der optischen Werte ist in der letzten Spalte dokumentiert. Die Brechungsindizes stimmen sehr gut mit den in der Literatur bekannten Werten für p^+ -PS überein [31]. Alle Werte liegen deutlich über einer zwei-Prozent Änderung, die aufgrund des Verhältnisses von Fluor-Zu-Silicium Atomen im vorherigen Abschnitt festgestellt worden war.

Bei einer ausschließlich auf die Diffusion in den Poren zurückzuführende Konzentrationsabnahme des Elektrolyten müßte eine Zunahme der Elektrolytmenge einen sehr geringen oder gar keinen

Elektrolyt- volumen	Porosität [%]	Dicke Oberflächenschicht [μm]	Dicke Schicht [μm]	Brechungsindex bei 15.000 cm^{-1}
5 ml	66	0,25	5,2	2,045
25 ml	62	0,21	5,0	2,128
45 ml	60	0,19	4,9	2,176

Tabelle 5.3: Porosität, Dicke und Brechungsindex für Proben, die mit unterschiedlichen Elektrolytvolumen hergestellt wurden.

Einfluß auf die Struktur der porösen Schichten haben. Treten aber Probleme beim Transport aus den Poren in den Elektrolyten auf, so sollten die beobachteten Phänomene durchaus nicht vernachlässigbar sein.

Diese Transportprobleme, die in der obigen Diskussion bereits als durch eine Art Zwischenschicht (Diffusionsschicht) berücksichtigt wurden, sollen nun weiter untersucht werden.

Diffusionsschicht im Elektrolyten

Die möglicherweise vorliegende Zwischenschicht scheint ein Konzentrationsgefälle zwischen dem Elektrolytreservoir und dem in den Poren befindlichen Elektrolyten zu verursachen. Sie ist in der Elektrochemie aus Untersuchungen zur RDE (Rotating Disc Elektrode) bekannt als Nernst-Schicht, die innerhalb einer sog. Prandtl-Schicht liegt [162]. In den Untersuchungen zu RDE wird eine Scheibenelektrode benutzt, die zentrisch in einen im übrigen aus einem Isolator bestehenden Zylinder eingebaut ist [163, 164]. Der Zylinder wird in Rotation versetzt (bis zu 10.000 U/min) und pumpt dadurch die zu untersuchende Lösung von unten zur Elektrodenfläche. Die Lösung fließt anschließend zum Rand hin in radialer Richtung ab. Die Dicke der Prandtl-Schicht ist dadurch als Abstand senkrecht zur Elektrode x gekennzeichnet, bei der die senkrecht zur Elektrode bestimmte Strömungsgeschwindigkeit v_x ein Maximum hat. Genauer zu diesem Versuch ist in [163] zu finden. Als Resultat des RDE-Versuches ist festzuhalten, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Ionen senkrecht zur Elektrolytoberfläche v_x durch die Elektrodenbeschaffenheit, die Winkelgeschwindigkeit der Elektrode ω , der Viskosität der Flüssigkeit ν und dem Abstand zur Elektrodenoberfläche x gemäß

$$v_x = -0,51 \cdot \omega^{\frac{3}{2}} \cdot \nu^{-\frac{1}{2}} \cdot x^2 \quad (5.10)$$

bestimmt wird [164]. Wichtig für die Übertragung auf die hier durchgeführten Versuche ist, daß sich die Ausdehnung der Prandtl-Schicht $d_{Prandtl}$ mit

$$d_{Prandtl} = 2,7 \cdot \nu^{\frac{1}{2}} \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (5.11)$$

und damit gekoppelt auch die der Nernstschen-Diffusionsschicht mit der Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode (also mit der Rührgeschwindigkeit des Rührfischchens) ändert. Typische Werte für die Ausdehnung der Prandtl- und Nernst-Schicht in wässriger Lösung bei $f = 30\text{ Hz}$ sind $d_{Prandtl} = 0,2\text{ mm}$ und $d_{Nernst} = \frac{1}{10} \cdot d_{Prandtl}$. Eine einfache Betrachtung mit $\omega \rightarrow 0$ verdeutlicht die Problematik eines nicht umgerührten Elektrolyten. Die Diffusion kann somit sicherlich von der Elektrolytmenge beeinflusst werden.

Einfluß der konvektiven Diffusion – mechanisches Rühren des Elektrolyten

Das Problem des Konzentrationsgefälles im Elektrolyten scheint also nicht auf die Poren beschränkt zu sein. Aus diesem Grunde ist es interessant, den Einfluß einer verbesserten Elektrolytdiffusion z. B. durch mechanisches Rühren zu untersuchen. Dieses kann durch die als Rührfischchen bekannten, Teflon-ummantelten kleinen Permanentmagneten geschehen, die sich auf einer Unterlage mit rotierenden, in der Rotationsfrequenz steuerbaren Magnetfeldern befinden. Eine erste Abschätzung der im vorherigen Abschnitt diskutierten Prandtl-Schicht für die Verwendung eines solchen Rührfischchens ergibt bei einer Bewegung des Rührfischchens mit 100 U/min im Elektrolyten eine ca. 4 mal größere Prandtl-Schichtdicke. Diese Größe ist zunächst nur eine grobe Abschätzung, da das Rührfischchen nicht mit einer rotierenden Elektrode verglichen werden kann, gibt aber dennoch einen Eindruck von der Ausdehnung der im Elektrolyten befindlichen Zwischenschichten.

In dem folgenden Versuch sollen nun Einzelschichten und Mehrschichtsysteme hergestellt werden, bei denen der Elektrolyt mittels der oben beschriebenen Methode mechanisch umgerührt wird. Betrachtet man zunächst ein Übergitter hergestellt mit den Parametern $30\text{ mA/cm}^2/120\text{ mA/cm}^2$ und Zeiten von $2,92\text{ s}/1,13\text{ s}$ (ergibt nach den bisherigen Kalibrationsmessungen einen Filter bei 18182 cm^{-1}), so erkennt man aus Abb. 5.30 deutlich die Verschiebung des Reflexionsmaximums zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zur Probe ohne Einsatz des Rührfischchens.

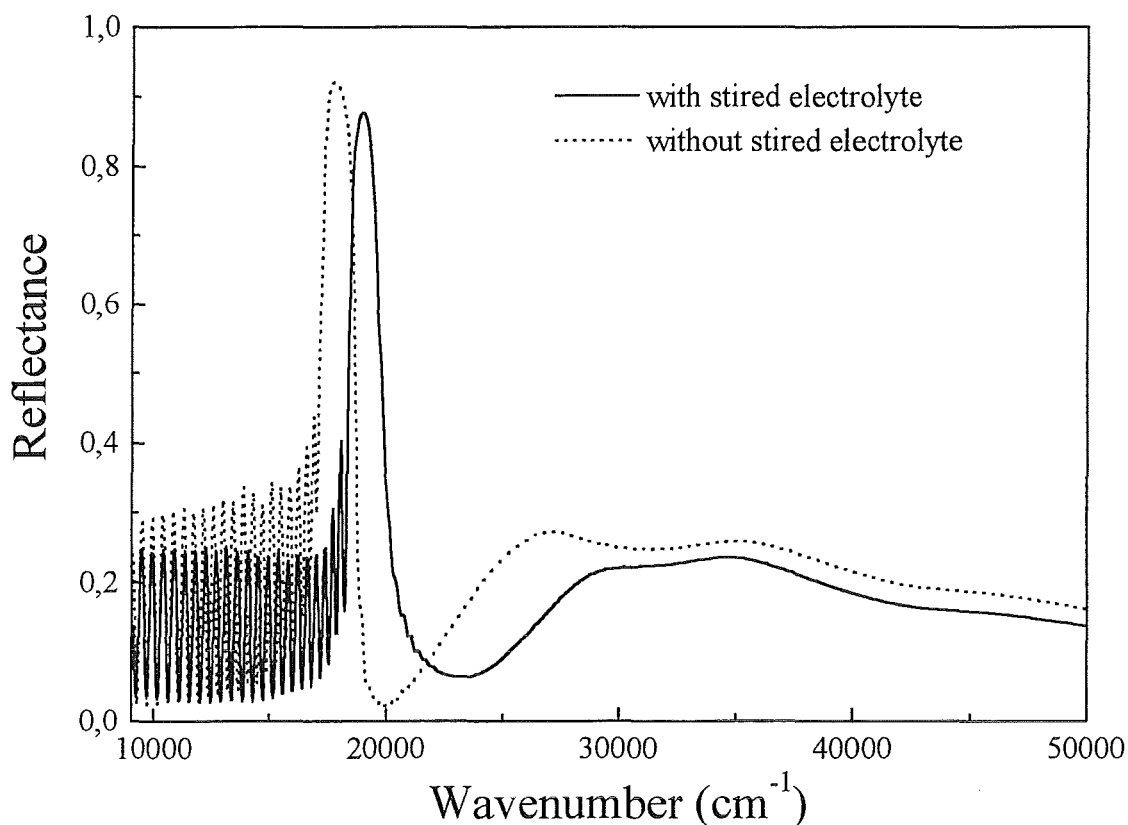


Abb. 5.30: Änderung der Reflexion durch Rühren des Elektrolyten mit einem sog. Rührfischchen.

Weiterhin ist eine Abnahme der Reflexion im UV zu beobachten. Aus dieser Untersuchung ist erkennbar, daß nicht nur durch die Diffusion in den Poren, sondern vor allem im oberflächennahen

Bereich die Struktur verändert wurde. Den Reflexionsmessungen zufolge weist diese Oberflächenschicht aufgrund ihrer niedrigeren Reflexion eine höhere Porosität auf. Diese Änderung könnte durch ein verbessertes chemisches, konvektionsunterstütztes Ätzen hervorgerufen werden. Um zunächst jedoch auszuschließen, daß das für die Bewegung des Rührfischchens benötigte Magnetfeld die poröse Struktur analog zu den in [72] gefundenen Ergebnissen geändert hat, wurde als Kontrolle eine Probe mit und ohne Magnetfeld geätzt, wobei keine Änderung der Reflexion zu beobachten war. Auch eine Probe mit einem im Elektrolyten befindlichen Rührfischchen mit seinem geringen Eigenmagnetfeld zeigte keine Änderung der Reflexionseigenschaften gegenüber einer ohne das Stäbchen gemessenen Probe. Ein Einfluß des Magnetfeldes ist aus diesen Untersuchungen auszuschließen. Um die Änderung der Diffusion quantitativ zu erfassen, wurden analog zu Abschnitt 5.1.1 Proben unterschiedlicher Dicke präpariert und die Diffusionskonstanten gemessen. Dies wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.2 Bestimmung der Diffusionskonstanten von HF

Aus den vorhergehenden Untersuchungen wurden verschiedene Techniken zur Bestimmung und Analyse der Tiefeninhomogenität von porösen Schichten durchgeführt. Dabei wurden als Ursache immer wieder Diffusionsprobleme im Elektrolyten festgestellt. In diesem Abschnitt soll daher die Diffusionskonstante u. a. aus den in den vorherigen Abschnitten durchgeführten Untersuchungen bestimmt werden.

Die Diffusionskonstante D läßt sich mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse auf zwei Arten bestimmen:

1. Aus der Abhängigkeit der eingestellten Anodisierungszeit zur experimentell bestimmten Schichtdicke ($t(d)$ -Relation, siehe Anhang B).
2. Aus der Bestimmung der Relaxationszeit t_{rel} , die als Mindestätzpause nach einer kurzen Anodisierung eingehalten werden muß, damit sich die Konzentration am Porenboden auf die Anfangskonzentration des Elektrolyten einstellt.

Die Berechnungen sollen im folgenden durchgeführt werden.

Berechnung von D mit der $t(d)$ -Relation

Für die Untersuchungen in Abschnitt 5.1.1 wurden in Tab. 5.1 bereits die Schichtdicken für PS auf p^- und p^+ -Substrat in Abhängigkeit der Anodisierungszeit bestimmt. Mit Hilfe der Gleichung B.11

$$t = a \cdot d + b \cdot d^2 \quad (5.12)$$

aus Anhang B konnte nun eine Anpassung an die experimentell bestimmten Schichtdicken vorgenommen werden. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 5.4 aufgelistet.

Die Diffusionskonstante D ergibt sich aus dem Parameter b gemäß $D = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{N \cdot n}{b \cdot c_0}$ (siehe Anh. B). Für die Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Stromdichte α variieren die Werte in der Literatur von $\alpha = 1$ [165], $\alpha = 4/3$ [166] über $\alpha = 1,35$ [167, 168, 73] und $\alpha = 1,5$ [48], was z. T. auf die pH -Sensitivität von α zurückzuführen ist. Für die vorliegenden Rechnungen soll ein Wert von $\alpha = 1,35$ verwendet werden. Mit N der Anzahl der Silicium-Atome pro Volumen ($N = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), n der Anzahl der pro gelöstem Silicium Atom benötigten HF-Moleküle ($n = 6$) und der Anfangskonzentration von $c_0 = 25\%$ ergeben sich die in Tab. 5.4 eingetragenen Werte für die Diffusionskonstante D . Die einzige Schwierigkeit in der Berechnung ist die richtige

Dotierung	a [s/ μm]	b [s/ μm^2]	D [$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$]
p	88,605	0,0187	0,124
p gerührt	14,150	0,0087	0,266
p^+	16,246	0,0023	1,0

Tabelle 5.4: Anpassungsparameter der $t(d)$ -Relation

Angabe von c_0 : Die Konzentration muß in der Einheit [$\text{Moleküle}_{\text{HF}}/\text{l}_{\text{Elektrolyt}}$] angegeben werden. Eine Umrechnung zeigt, daß bei $c_0 = 25 \text{ vol\%}$ sich ein Wert von $8,73 \cdot 10^{23} \text{ Moleküle}_{\text{HF}}/\text{l}_{\text{Elektrolyt}}$ ergibt. Anhand der Werte läßt sich sehr gut erkennen, daß D für verschiedene Strukturen bzw. Morphologien deutlich unterschiedliche Werte annimmt. So ist für eine feinere, nanoporöse Struktur des p -PS die Diffusionskonstante um einen Faktor 5 geringer, was einem um einen Faktor 5 schlechteren Teilchentransport entspricht. Bei der größeren, mesoporösen Struktur des p^+ -PS ist dieser Transport durch die größeren Poren erleichtert.

Im Falle der mechanischen Elektrolytbewegung muß die Ficksche Gleichung um einen überlagerten, linearen und konvektiven Transportbeitrag erweitert werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial d^2} - v_x \cdot \frac{\partial c}{\partial d} \quad (5.13)$$

Führt man jetzt mit einem Tiefenprofiler Messungen der Schichtdicke als Funktion der Ätzzeit für Proben (geätzt mit $96,64 \text{ mA}/\text{cm}^2$) auf p -PS durch, bei denen das Ätzmittel (Menge 30 ml) mit einem Rührfischchen bei $300 \text{ U}/\text{min}$ umgerührt wurde, so ergeben sich die in Tab. 5.4 unter „ p gerührt“ aufgeführten Werte. Im Vergleich zu der p -Probe mit nicht gerührtem Elektrolyten ist erkennbar, daß die Diffusionskonstante aufgrund der Subtraktion des durch die mechanische Elektrolytbewegung verursachten, zweiten Termes in Gln. 5.2 erhöht und die Diffusion damit um einen Faktor 2 verbessert wird. Da durch das Rühren der Transport in den Poren selber nicht entscheidend verbessert werden kann, ist die Änderung durch eine Reduktion der Diffusionsschicht zu erklären.

Berechnung von D aus der Erholungszeit des Elektrolyten am Porenboden

Aus den Ergebnissen von Abschnitt 5.1.4 ist bekannt, daß der Elektrolyt am Porenboden eine gewisse Relaxationszeit benötigt, um den ursprünglichen Konzentrationswert vom Elektrolytreservoir zu erreichen. Diese Zeit t_{rel} läßt sich z. B. aus Abb. 5.27 aus dem Schnittpunkt der Tangenten für die dort resultierende Mikrostruktur ermitteln.

Es ergibt sich ein Zahlenwert von $6,88 \text{ s}$. Die Diffusionskonstante bestimmt sich nun mit Hilfe des vereinfachten 1. Fickschen Gesetzes gemäß Gln. 5.1 unter der Annahme, daß sich die Konzentrationsänderung ergibt zu

$$\Delta c = c_{\text{top}} - c_{\text{bot}} = \frac{t_{\text{rel}} \cdot I_{\text{HF}}}{d} \quad (5.14)$$

mit d als Schichtdicke. Es ergibt sich nun

$$D = \frac{d^2}{t_{\text{rel}}} \quad (5.15)$$

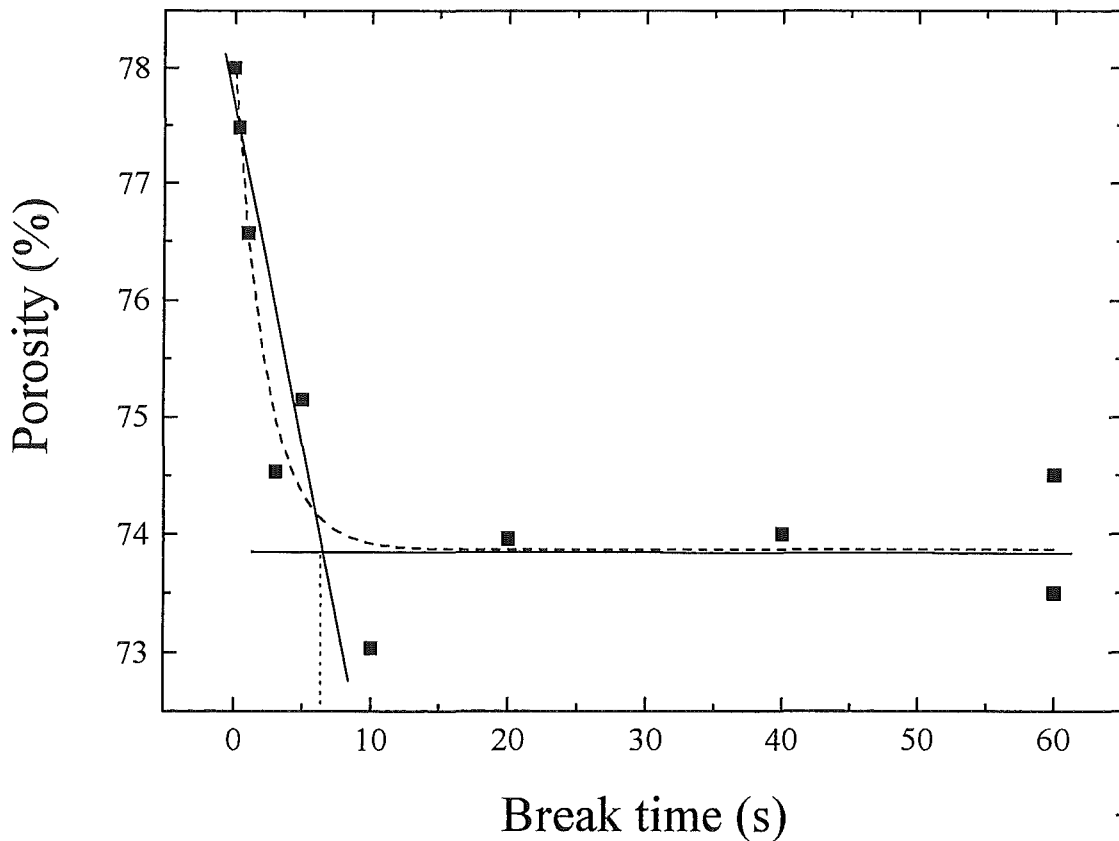


Abb. 5.31: Anpassung des Porositätsabfalles aus Abb. 5.27 zur Bestimmung der Zeit t_{rel} aus dem Schnittpunkt der Tangenten an die experimentell bestimmte Kurve.

Setzt man in Gln. 5.15 die Dicke der Schicht aus TEM-Messungen mit $d = 120 \text{ nm}$ ein, so ergibt sich für D ein Wert von $2,09 \cdot 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{s}]$. Bei der vorliegenden Abschätzung muß bedacht werden, daß die Porosität und damit auch die Relaxationszeit t_{rel} aus Messungen der Gesamtschicht bestimmt wurden, während hier bei der Rechnung davon ausgegangen wurde, daß nach einer Zeit t_{rel} in jeder einzelnen Schicht die Ausgangskonzentration erreicht wurde. Wie in Abschnitt 5.1.4 bereits angedeutet wurde, muß jedoch noch ein Gesamtgradient berücksichtigt werden, der in der gesamten Schicht vorliegt.

Vergleich mit Literaturwerten

Die Diffusionskonstanten aus obigen Experimenten bewegen sich im Bereich von $0,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis hin zu $2,09 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Werte von im Bereich von $1 \cdot 10^{-5}$ für D sind typisch für Ionen in wässrigen Lösungen. In der Literatur sind für Flußsäure jedoch nur wenige Angaben bekannt. In [169] wurde D von Flußsäure in wässriger Lösung bei 25° Celsius zu $1,68 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt. Bei der Ätzung von Opferschichten aus Siliciumdioxid wurde in [170] ein Wertebereich für D von $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis zu $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ gefunden. In Experimenten zur Herstellung von Makroporen auf n -PS wurde ein Wert von $1,89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ gefunden [73]. Letzterer Wert und der Wert in [169] sind effektive Diffusionskonstanten, bei denen auch dissoziierte Formen von Flußsäure, also F^- , H^+ und HF^- berücksichtigt sind. Tatsächlich handelt es sich bei den hier durchgeführten Experimenten auch um eine effektive Diffusionskonstante, bei der allerdings nicht nur die dissoziierten Formen, sondern auch noch die Diffusion der Produkte berücksichtigt werden muß.

Es ist nicht klar, ob im Experiment der Zufluß von Flußsäure oder der Abfluß von SiF_6^{2-} der den Transport limitierende Faktor ist. Dennoch stehen die hier beobachteten Werte in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten, zumal nicht bei allen Versuchen die Konzentration und Temperatur bekannt ist. Strukturelle Größen wie die Schichtmorphologie scheinen die Diffusionskonstante drastisch zu beeinflussen, so daß gerade bei Schichtsystemen eine tiefenabhängige Diffusionskonstante angenommen werden muß.

5.3 Beleuchtungseinfluß auf poröse Schichten

In den vorherigen Abschnitten ist der Einfluß hauptsächlich des Konzentrationsgradienten des Elektrolyten in der porösen Struktur diskutiert worden. Die Kontrolle dieses Gradienten ist essentiell für die Herstellung von optimierten Schichten mit homogenem Brechungsindex. Der Parameter der Konzentration kann allerdings nicht konkret gesteuert werden, um bewußt lateral oder in der Tiefe kontrollierte Strukturgradienten zu erzielen.

Als ein solcher Parameter soll nun die Beleuchtung eingeführt werden und zunächst grundsätzlich der Beleuchtungseinfluß auf die poröse Struktur untersucht werden. Die Beleuchtung bietet dabei nicht nur eine zusätzliche Anzahl von Parametern zur Beeinflussung der Mikrostruktur von porösem Silicium, sondern ist für die Herstellung von porösem Silicium auf n -dotiertem Material aufgrund der für den Ätzprozeß notwendigen Löcher sogar erforderlich. In der Literatur finden sich Untersuchungen zum Beleuchtungseinfluß zumeist nur in Verbindung mit der Untersuchung der Steigerung der Lumineszenzintensität [11, 171] oder zur Unterstützung des Ätzstromes und zur Herstellung von pn -Dioden aus verschiedenen Materialien, um dort die Sperrichtung für den Ätzstrom durch den Photostrom aufzuheben [172, 65, 173]. Die Beleuchtung der Proben soll hier vor dem Hintergrund untersucht werden, gezielt die Mikrostruktur zu beeinflussen und dabei die speziellen Vorteile des beleuchtungsunterstützten Ätzens wie z. B. die graduelle Änderung der Wellenlänge oder Beleuchtungsstärke oder die Abbildung von Strukturen wie Interferenzmuster auf einer Probe auszunutzen. Diese Untersuchungen finden somit schließlich Anwendung im nächsten Kapitel 6.2.2 und im Kapitel 7.3 bei der Herstellung von Beugungsgittern.

Zunächst jedoch sollen kurz die zusätzlichen Parameter der Probenbeleuchtung aufgelistet werden, von denen dann die Beleuchtungswellenlänge und der Beleuchtungszeitpunkt bzw. die Nachbeleuchtung mit und ohne Kurzschluß zwischen Elektrolyt und Rückseitenkontakt im folgenden noch diskutiert werden:

- *Wellenlänge:* Die Beleuchtungswellenlänge sollte sowohl aufgrund der Eindringtiefe die maximale Tiefe der möglichen Strukturveränderung durch die Beleuchtung vorgeben als auch durch die zugehörige Energie ein Auswahlkriterium für die von dem Licht noch beeinflussbare Kristallitgröße geben. Beide Einflüsse sind zu untersuchen.
- *Beleuchtungsstärke:* Die Beleuchtungsstärke sollte ein Maß der im Silicium-Skelett erzeugten Ladungsträger sein. Somit wird im wesentlichen die Photostromdichte hierdurch bestimmt.
- *Beleuchtungsdauer:* Die Beleuchtungsdauer gibt im wesentlichen die mögliche Zeit für das Fortschreiten des Ätzprozesses auch in an Löchern verarmten Bereichen durch die Beleuchtung an. Da bei bestimmten Beleuchtungsenergien keine Verarmung der schon geätzten Strukturen gegeben ist, hängt die Beleuchtungsdauer direkt mit den übrigen Parametern zusammen.

- *Art der Beleuchtung:* Die Proben können mit verschiedenen Lichtquellen beleuchtet werden. Sowohl monochromatisches Licht (Laser) als auch spektral breitbandige Lichtquellen wie z. B. normale Halogenlampen eignen sich zur Beleuchtung. Um den Einfluß der Beleuchtungsenergie zu untersuchen, müssen die Versuche mit Laserbeleuchtung durchgeführt werden.
- *Zeitpunkt der Beleuchtung:* Vorstellbar ist, daß der Zeitpunkt der Beleuchtung, also z. B. während des eigentlichen Ätzprozesses oder nach dem Ätzprozeß ohne äußeren Strom im Elektrolyten, einen Unterschied auf die Mikrostruktur ausübt. Der durch die Beleuchtung erzeugte Photostrom kann den Ätzstrom verstärken, kompensieren oder sogar selber alleiniger Ätzstrom sein, je nach dem, in welcher zeitlichen Reihenfolge äußerer Ätzstrom und Beleuchtung eingeschaltet werden.
- *Offener oder geschlossener Stromkreis:* Geht man von einer Beleuchtung der Proben nach dem Ätzprozeß aus, so ist zu untersuchen, ob ein zwischen Elektrolyt und Rückseitenkontakt geschlossener oder offener Stromkreis Änderungen der Mikrostruktur hervorruft. Diese Änderung könnte durch einen über die externen Zuleitungen der Ätzzelle definierten Stromkreis fließenden Photostrom oder durch einen in einem Bereich des Siliciums selber (internen Stromkreis) fließenden Photostrom definiert sein.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluß der Beleuchtungswellenlänge und des Beleuchtungszeitpunktes näher untersucht. Während der Einfluß der Beleuchtungswellenlänge sowohl für PS auf n - als auch auf p -dotiertem Substrat interessant ist, kommt der Untersuchung des Beleuchtungszeitpunktes nur Bedeutung für das verwendete p -Substrat zu, da die Dotierung des n -Substrates nicht ausreicht, ohne Beleuchtung poröses Silicium auf diesem Material herzustellen.

5.3.1 Die Änderung der Mikrostruktur durch die Beleuchtungswellenlänge

Betrachtet man das Silicium Skelett im Quantenmodell ([2]) als Kristallite unterschiedlicher Größe (vergl. Kap. 3.2.4), so ist die Energie zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren je nach Größe dieser Kristallite und damit nach Abstand von Valenz- und Leitungsband unterschiedlich. In Abb. 5.32 ist das aus [64] berechnete Bandgap der Kristallite in Abhängigkeit der Kristallitgröße aufgetragen. Zusätzlich sind die Energien der zur Verfügung stehenden Laserlinien eingezeichnet.

Man kann also aus Abb. 5.32 entnehmen, bis zu welcher Kristallitgröße die Energie des einstrahlten Lichtes noch ausreicht, um Elektron-Loch-Paare in dem betreffenden Kristallit zu generieren, so daß die Löcher an der für den Ätzprozeß notwendigen, chemischen Reaktion teilnehmen können und so für eine weitere Reduktion der Kristallite sorgen. Der nach dem Quantenmodell postulierte Selbstjustierungsprozeß auf eine bestimmte Kristallitgröße durch die Verarmung an Löchern im Kristalliten würde nun durch die Einstrahlung von Licht Energie modifiziert. Die Kristallitgröße wurde über die korrespondierende Gapenergie durch die gerade nicht mehr mögliche Absorption des Lichtes festgelegt. Bei diesem Modell finden Rekombinationen von Elektronen und Löchern z. B. an nicht abgesättigten Oberflächenbindungen (dangling bonds) zunächst keine Beachtung.

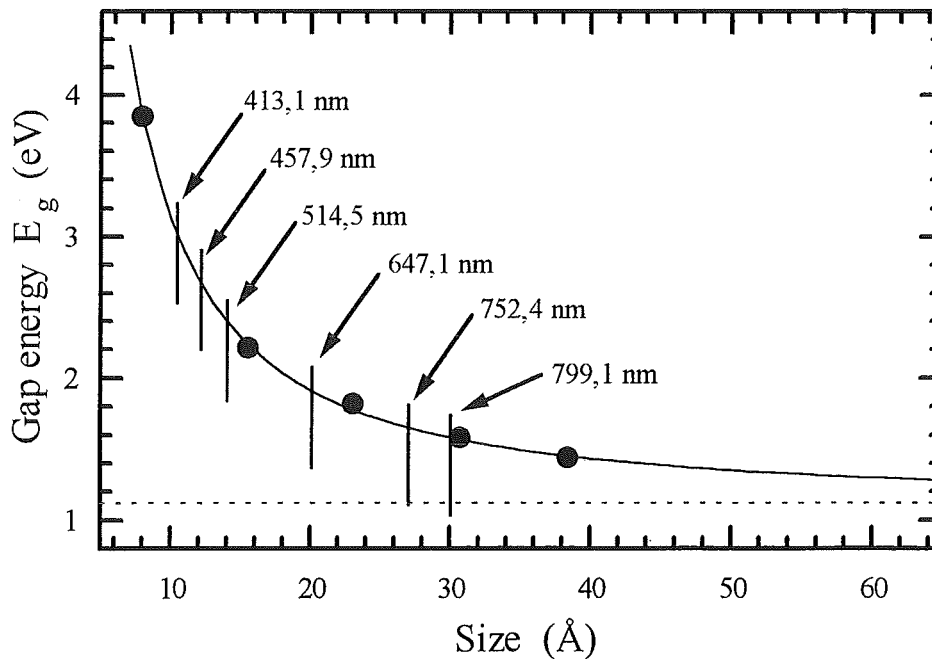


Abb. 5.32: Bandgap in Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Die Punkte sind berechnete Werte für das Bandgap [64], die Kurve ein Fit dieser berechneten Werte [52]. Eingezeichnet sind die Kristallitgrößen, bis zu denen mit den Laserlinien noch Elektron-Loch-Paare angeregt werden können.

Einfluß auf *n*-PS

Um den Einfluß der Laserbeleuchtung mit verschiedenen Wellenlängen während des Ätzprozesses zu untersuchen, wurden Proben unter den Wellenlängen 413 nm, 457 nm, 476 nm, 488 nm, 514 nm und 647 nm mit einer Anodisierungsstromdichte von $6,5 \text{ mA/cm}^2$ für 2 h geätzt. Die Beleuchtungsstärke wurde auf der Probenoberfläche auf $3,2 \text{ mW}$ justiert. Von den Proben wurden Raman-Spektren aufgenommen und die Verteilung der Kristallitgrößen ausgewertet. Die integrierten Streubeiträge für die verschiedenen Schwerpunkte der Verteilung wurden in Abb. 5.33(a) als Funktion der Beleuchtungswellenlänge aufgetragen. Zusätzlich sind in Abb. 5.33(b) und (c) die PL-Intensität und die Position des PL-Maximums als Funktion der Beleuchtungswellenlänge aufgetragen.

Aus den Abbildungen erkennt man, daß mit kürzerer Beleuchtungswellenlänge und damit höherer Beleuchtungsenergie die Beiträge von kleineren Kristalliten zunehmen. Die Beleuchtung der Proben während der Herstellung verursacht die photoinduzierte Separation zu Elektron-Loch-Paaren nicht nur am Schichtübergangsbereich von PS/Substrat, sondern vielmehr in der gesamten Schicht abhängig von der Lichteindringtiefe. Aufgrund des oben erwähnten, erhöhten Bandabstandes bei kleineren Kristalliten kann diese Photogeneration nur bei Kristallitgrößen mit einem Bandabstand auftreten, der kleiner als die Photonenenergie des eingestrahelten Lichtes ist. Eine Verringerung der Beleuchtungswellenlänge ist daher mit einem Anstieg von kleinen Kristalliten verbunden, wie in Abb. 5.33 zu sehen ist. Zusätzlich weist die Photolumineszenz eine Blauverschiebung mit abnehmender Beleuchtungswellenlänge auf. Dies ist ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit dem Quanten-Modell. Mit abnehmender Beleuchtungswellenlänge nimmt auch die PL-Intensität ab, was auf die abnehmende Dicke der lumineszierenden mikroporösen Schicht zurückzuführen ist. Die Schichtdicke der makroporösen Schicht bleibt konstant und skaliert nicht mit der PL-Intensität.

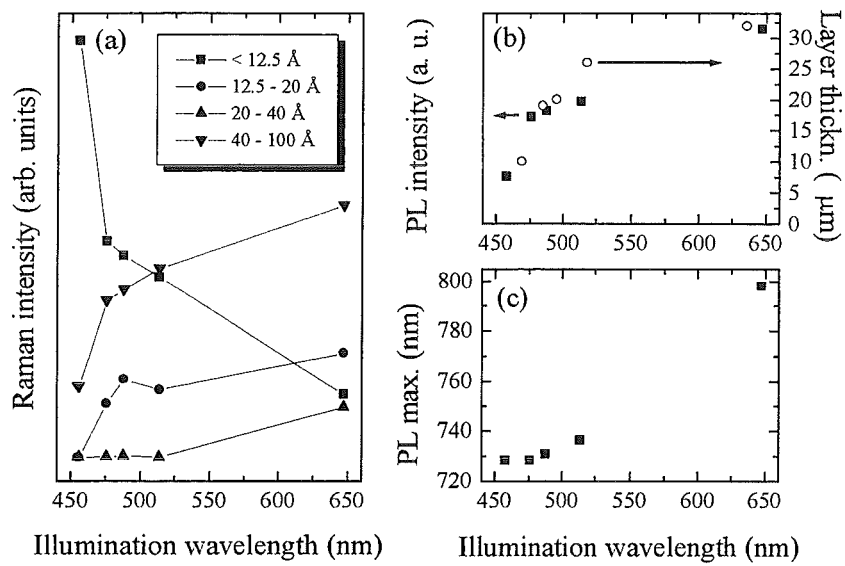


Abb. 5.33: (a) Integrierte Kristallitgrößenverteilung aus Raman-Spektren für verschiedene Laser-Beleuchtungswellenlängen. (b) Zugehörige Photolumineszenz-Intensität und dazu korrelierende Schichtdicke der mikroporösen Schicht. (c) Spektrale Lage des PL-Peak-Maximums als Funktion der Beleuchtungswellenlänge.

Die chemische Zusammensetzung der Schicht im oberflächennahen Bereich kann durch XPS

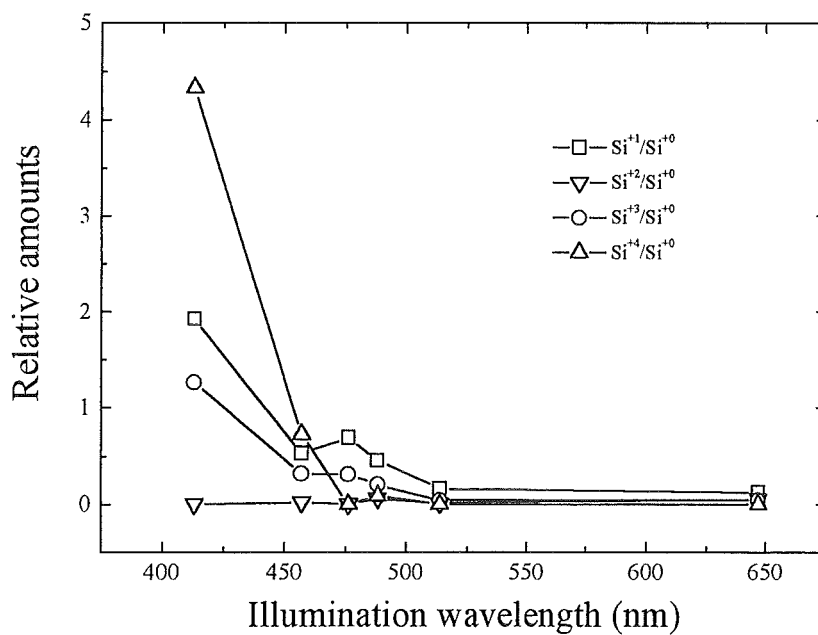


Abb. 5.34: Aus XPS-Spektren ermittelte Suboxidverhältnisse von laserbeleuchtetem n -PS

analysiert werden. Die gemäß der Beschreibung in Kap. 3 ermittelten Suboxidverhältnisse zeigen, daß mit zunehmender Beleuchtungsenergie der Si^{+4} Oxidationszustand deutlich zunimmt (Abb. 5.34). Im Vergleich zu dem aus [52] ermittelten Suboxidverhältnis Si^{+4}/Si^{+0} für eine unbeleuchtet hergestellte Probe auf p -Si ist der Si^{+4} Beitrag sehr hoch. Ein Grund dafür vermag der Verlust der Oberflächenpassivierung durch Wasserstoff während der beleuchtungsunterstützten Herstellung sein. Zwei mögliche Ursachen können für die starke Oxidation verantwortlich sein: Zum einen benötigen die Proben für den Transport vom Präparationsraum zur UHV-Kammer einschließlich Einbau ca. 5 min, in denen eine Oxidation an Raumluft stattfinden könnte. Zum anderen aber liegt die Beleuchtungsenergie im Bereich der Bindungsenergie der Silicium-Wasserstoffbindung, so daß die Beleuchtung direkt eine Veränderung des Reaktionsablaufes bewirken könnte. Auch wenn die Ursache der drastischen Zunahme des Si^{+4} -Zustandes nicht eindeutig klärbar ist, so läßt sich dennoch feststellen, daß die chemische Zusammensetzung zumindest an der Probenoberfläche deutlich durch die Beleuchtungswellenlänge beeinflusst wird.

Einfluß auf p -PS

Da p -PS keine photoinduzierten Ladungsträger für den Ätzprozeß benötigt, wird zusätzlich zu dem Ätzstrom der Photostrom überlagert. In welchen Kristalliten die Separation von Ladungsträgern erfolgt, war aus Abb. 5.32 in Abhängigkeit der Beleuchtungswellenlänge zu entnehmen.

Analog zu den Untersuchungen im vorherigen Abschnitt wurden die p -Proben während der Herstellung der porösen Schicht von oben mit Laserlicht beleuchtet. Die Proben wurden 300 s lang mit einer Stromdichte von $66,2 \text{ mA/cm}^2$ geätzt, die Laserleistung betrug 10 mW/cm^2 . Die Proben wurden nach der Herstellung mit Hilfe von Raman-Spektroskopie und XPS charakterisiert. Die aus den Raman-Spektren gewonnenen Kristallitgrößenverteilungen wurden umgerechnet in eine normierte, integrale Häufigkeitsverteilung der Verteilungsschwerpunkte. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.35 eingetragen.

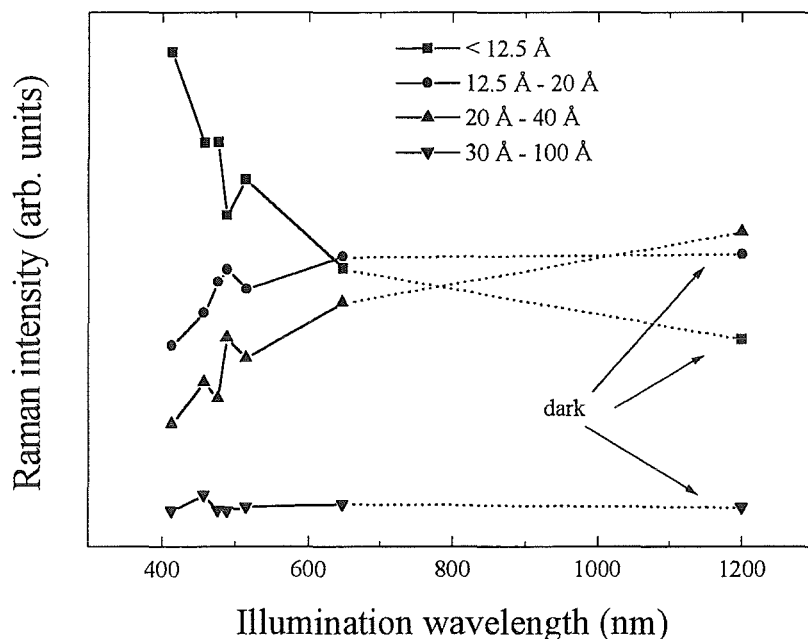


Abb. 5.35: Kristallitgrößenverteilung von laserbeleuchtetem p -PS.

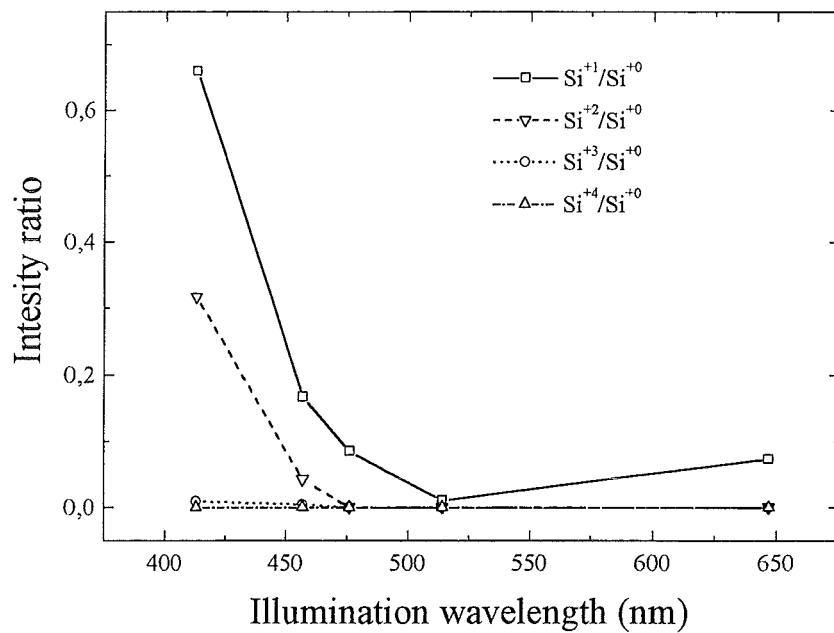


Abb. 5.36: XPS-Spektren von laserbeleuchtetem *p*-PS

Es ist eine Zunahme von Anteilen kleiner Kristallite mit zunehmender Energie der Laserbeleuchtung bei gleichzeitiger Abnahme der Anteile größerer Kristallite zu beobachten. Die Röntgenphotoemissionsspektren (Abb. 5.36) weisen für hochenergetische Beleuchtung einen um einen Faktor 3 reduzierte Intensität des relativen Si^{+1} Suboxid-Anteiles und ein um einen Faktor 15 reduzierten Anteil des Si^{+2} Suboxides gegenüber den für *n*-PS beobachteten Werten auf. Ein charakteristischer Anstieg der Oxidationsformen zu niedrigen Wellenlängen bleibt jedoch erhalten, im Vergleich zu *n*-Material dominiert vor allem der Si^{+1} Zustand.

Aus den obigen Ergebnissen läßt sich schließen, daß für beleuchtetes *p*-PS die Oberflächenschicht weniger oxidiert ist als bei *n*-PS. Die Intensitätsverhältnisse der Suboxide der hochenergetisch beleuchteten Probe sind mit denen einer für 100 Stunden an Luft gealterten und ohne Beleuchtung hergestellten Probe zu vergleichen. Auffällig ist die im Gegensatz zu *n*-Material grundsätzlich deutlich andere Ausbildung des Si^{+1} Suboxides. Dies kann vor allem daran liegen, daß bei *n*-PS die Strukturgrößen so klein sind, daß die Kristallite sofort durchoxidiert sind und damit nicht die Oxidationszwischenformen vorliegen. Das Vorliegen dieser kleinen Strukturen ist wichtig für die beleuchtungsstrukturierte Herstellung (Kap. 7.3).

5.3.2 Die Änderung der Mikrostruktur durch den Beleuchtungszeitpunkt

Abgesehen von den typischen Beleuchtungsparametern Wellenlänge, Intensität und Dauer ist der Beleuchtungszeitpunkt als wählbarer Parameter vorhanden. Während bei typischem *n*-PS die Beleuchtung aufgrund der notwendigen Generation von Elektron-Loch-Paaren auf jeden Fall mit Beginn des Ätzprozesses einsetzt und eventuell auch nach der beleuchtungsunterstützten Herstellung der porösen Schicht erfolgen kann, kann bei *p*-PS der Beleuchtungsbeginn beliebig variiert werden. Interessant ist nun in diesem Zusammenhang zu fragen, in welcher Weise der Beleuchtungszeitpunkt Einfluß auf die resultierende Mikrostruktur von *p*-PS hat. Zu diesem Zweck

wurden Proben präpariert, bei denen die Anodisierungsstromdichte auf konstant 12 mA/cm^{-2} eingestellt wurde, die Anodisierungszeit unter äußerem Stromfluß wurde auf 14 min begrenzt.

Die so hergestellten Proben wurden nun gemäß den Daten in der nachfolgend aufgeführten Tab. 5.5 behandelt:

Proben- bezeichnung	t_{gesamt} [min]	t_{Beginn} [min]	$t_{\text{Beleuchtung}}$ [min]	$\lambda_i; P_L$
dark	14	-	-	-
illum. during	28	0	14	$413 \text{ nm}; 3,2 \text{ mW/cm}^2$
illum. after	28	14	14	$413 \text{ nm}; 3,2 \text{ mW/cm}^2$
illum. d. + a.	28	0	28	$413 \text{ nm}; 3,2 \text{ mW/cm}^2$

Tabelle 5.5: Herstellungsparameter zur beleuchtungsunterstützten Anodisation

In Abb. 5.37 sind die integrierten Streubeiträge der Kristallitgrößenverteilung für die verschiedenen Ätzverfahren der Proben dargestellt. Im Vergleich dazu sind die zugehörigen, integralen Photolumineszenzmaxima eingetragen. Vergleicht man nun die im Dunkeln geätzte Probe mit der nach der Herstellung unter Dunkelheit nachbeleuchteten Probe⁴, so sind kaum Unterschiede in der Größenverteilung sichtbar. Im Gegensatz dazu weist die während des Ätzens beleuchtete Probe einen deutlich höheren Anteil an kleinen Kristalliten ($< 12,5 \text{ Å}$) auf, während die Beiträge von großen Kristalliten reduziert sind. Die gleichen Ergebnisse werden erzielt, wenn die Probe während und nach der Herstellung beleuchtet wird. Dies bestätigt, daß die Beleuchtung nach der Herstellung einer Probe im Dunkeln keinen signifikanten Einfluß auf die Mikrostruktur hat. Die beobachteten Unterschiede in der Mikrostruktur finden sich ebenfalls in der Photolumineszenzintensität wieder. Beide Proben, die während der Herstellung beleuchtet wurden, zeigen eine sehr hohe PL-Intensität im Vergleich zu den Proben, die ohne Beleuchtung hergestellt wurden.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die durch die äußere Spannung unterstützte Separation der photogenerierten Ladungsträger sein. Diese erzwungene Separation könnte die Ladungsträger vor einer Rekombination beschützen, so daß sie für den Ätzprozeß weiter zur Verfügung stehen.

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Untersuchungen zur Beleuchtung der Proben ist ersichtlich, daß Art und Zeitpunkt der Beleuchtung einen merklichen Einfluß auf die Mikrostruktur der hergestellten Proben haben. Durch die Beleuchtungswellenlänge läßt sich der Selbstjustierungsprozeß der Kristallitgröße durch Verarmung umgehen, so daß auch in bereits verarmten Kristalliten in Abhängigkeit der Beleuchtungsenergie die für den Ätzprozeß notwendigen Löcher generiert werden können. Zusammen mit der Beleuchtungsenergie ist sowohl die Eindringtiefe als auch eine Oberflächenoxidation verknüpft, die bei vorgegebener Beleuchtungswellenlänge unabdingbar mit dieser verbunden ist.

5.3.4 Lateral auf der Probe begrenzte Beleuchtung

Genau wie in den vorherigen Abschnitten die verschiedenen Parameter der Beleuchtung diskutiert wurden, ist natürlich auch die laterale Ausdehnung der Beleuchtung auf der Probe von

⁴Die Probe wurde genau so lange nachbeleuchtet, wie die unbeleuchtete Probe geätzt wurde.

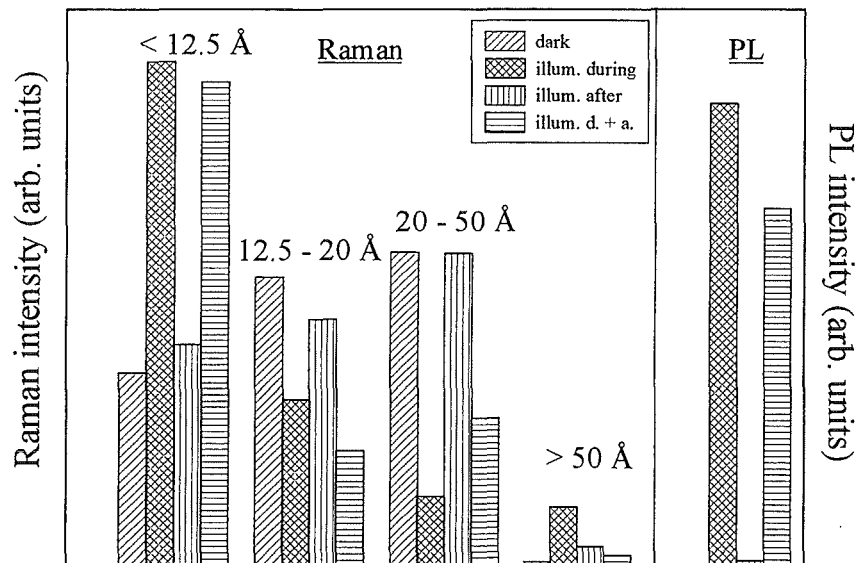


Abb. 5.37: Integrale Schwerpunkte von zu verschiedenen Zeiten beleuchtetem *p*-PS

Bedeutung, solange die Beleuchtungsfläche selber kleiner ist als die Gesamtfläche, die dem Elektrolyten ausgesetzt ist. Im folgenden soll nun überprüft werden, inwieweit die Beleuchtung in Abhängigkeit der Dotierungsart die Struktur auf einem begrenzten Bereich beeinflusst.

Experimente

Im Falle unterschiedlicher Dotierung sind zunächst zwei Fälle bei der selektiven Probenbeleuchtung prinzipiell zu unterscheiden:

- *n*-Si: Im Falle von *n*-Silicium verursacht die Beleuchtung der Proben einen Photostrom, der aufgrund der Bandstruktur von *n*-dotierten Substraten dem von außen angelegten Strom für das anodische Ätzen der porösen Schicht vom Vorzeichen her gleich gerichtet ist. Der Ätzprozeß wird also verstärkt.
- *p*-Si: Für *p*-Silicium gilt jedoch der umgekehrte Fall. Zwar erfolgt auch hier eine zusätzliche Generation von Elektron-Loch-Paaren durch die Beleuchtung der Probe, jedoch hat diese Beleuchtung folgende Konsequenz: Der Photostrom ist aufgrund der Bandverbiegung in *p*-dotiertem Material dem von außen, zum Ätzen angelegten Strom, entgegengesetzt gerichtet. Dies bedeutet, daß bei geeigneter Parameterwahl der Ätzstrom durch den Photostrom und somit durch die Beleuchtung kompensiert werden kann.

Diese Tatsachen können nun dafür ausgenutzt werden, mit Hilfe der Beleuchtung definierte Bereiche zu ätzen. Im Falle von *n*-PS kann also in den beleuchteten Bereichen geätzt werden. Die Ätzrate ist direkt von der Beleuchtungswellenlänge und -energie entsprechend den oben durchgeführten Untersuchungen abhängig.

Die dem Beleuchtungsfleck auf der Probenoberfläche benachbarten Bereiche werden nicht geätzt, wie Versuche mit einem Diodenlaser⁵ auf *n*-Material zeigen, welches 60 min ohne zusätzlichen äußeren Strom der auf der Oberfläche lateral begrenzten Beleuchtung ausgesetzt wurde. Abb. 5.38 zeigt das mit einem Tiefenprofiler ausgemessene Interface PS/Substrat nach der

⁵Firma RS-Components, Wellenlänge 785 nm, maximale Leistung < 3 mW

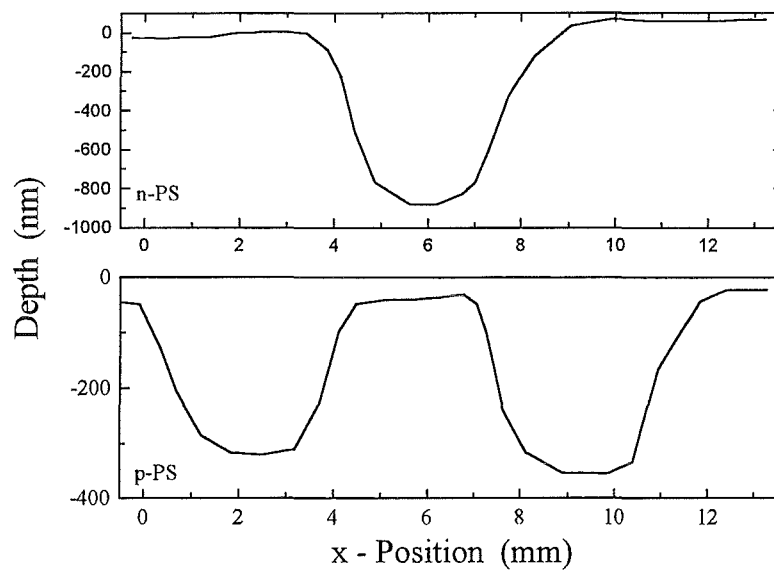


Abb. 5.38: Tiefenprofile von n - und p -PS nach beleuchtungsinduziertem Ätzen mit einem Diodenlaser mit ca. 5 mm Durchmesser.

Ablösung des porösen Siliciums durch NaOH . Aufgrund der gaußförmigen Intensitätsverteilung des Lasers ergibt sich analog dem typischen, durch die Feldverteilung gegebenen Ätzprofil [174] eine Randzone, in der die Ätzrate bzw. Porosität gegenüber dem zentralen Bereich geändert ist.

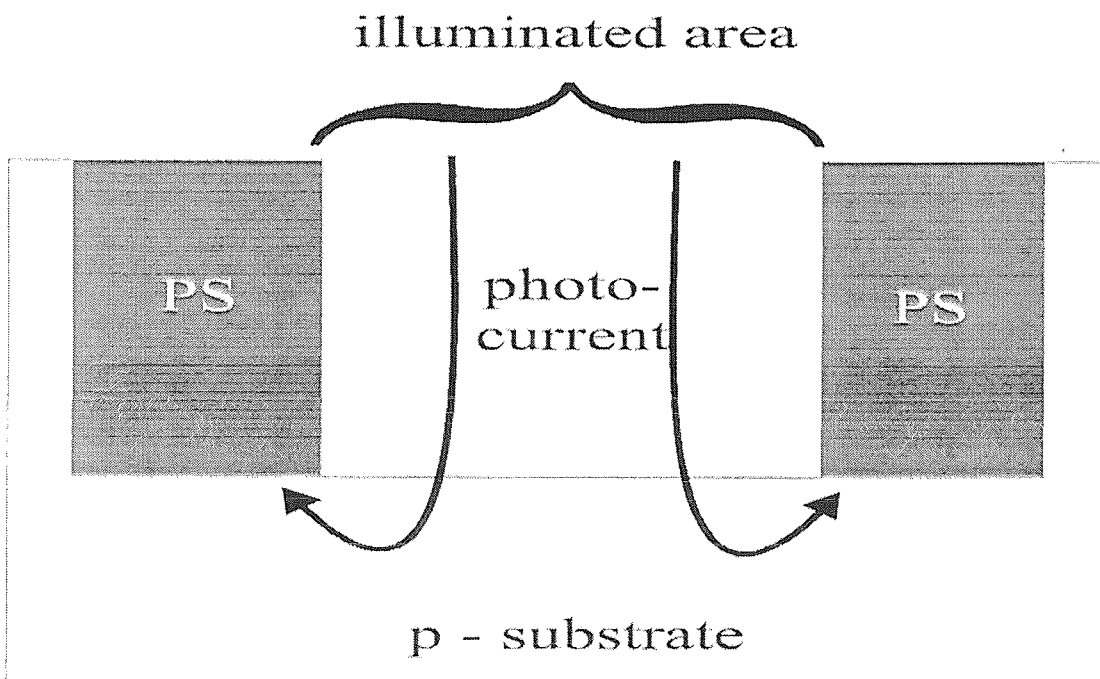


Abb. 5.39: Schematische Darstellung des lateral beleuchtungsunterstützten Ätzens auf p -Si. Dargestellt ist eine Seitenansicht einer porösen Schicht, die durch lokale Ätzströme neben dem beleuchteten Bereich hergestellt wird.

Der abgeätzte Bereich stimmt mit dem eingestellten beleuchteten Bereich von ca. 5 mm sehr gut überein.

Bei der beleuchtungsunterstützten Ätzung von *p*-PS stellt sich nun die Frage, inwieweit der Photostrom den Ätzstrom kompensieren kann. Es wurde eine Probe auf *p*-Substrat für 20 min ohne äußeren Stromfluß dem gleichen Laserspot ausgesetzt wie im vorherigen Experiment der *n*-Probe. Bei dieser Probe ist jedoch zu beobachten, daß in den unbeleuchteten Bereichen mit einer sehr geringen Geschwindigkeit geätzt wird (Abb. 5.38 unten), während in den beleuchteten Bereichen optisch das Substrat zu erkennen ist. Der Bereich des erkennbaren Substrat-Fleckes inmitten der Probe hat die gleichen Ausmaße wie der Laserspot des benutzten Infrarotlasers.

Dieser Effekt ist schematisch in Abb. 5.39 erläutert. Der durch die Beleuchtung erzeugte Photostrom fließt entgegen der für die Anodisierung verwendeten Stromrichtung in das Substrat hinein. In dem beleuchteten Bereich wird daher kein PS hergestellt. Der Photostrom fließt zu den Seiten hin über das Substrat wieder zum Elektrolyten ab und kann dort aufgrund seiner Richtung als Anodisierungsstrom dienen, so daß die seitlichen Bereiche geätzt werden. Vermutlich kann der Photostrom durch einen von außen angelegten Ätzstrom kompensiert werden, so daß durch die zusätzliche Beleuchtung die Mikrostruktur lokal geändert werden kann. Das hier vorgestellte Verfahren kann zur direkten Strukturierung von porösem Silicium an Stelle der Photolithographie verwendet werden und wurde daher in [175] als Erfindungsmeldung eingereicht.

Kapitel 6

Optimierung der Herstellung von Schichtsystemen aus porösem Silicium

Für Anwendungen von porösem Silicium in optischen Filtern, Wellenleitern [22, 176] und Detektoren [177, 178] kommen ausschließlich Mehrschichtsysteme zum Tragen. Diese Mehrschichtsysteme müssen neben der im vorherigen Kapitel diskutierten Optimierung der das Mehrschichtsystem bildenden Einzelschichten hinsichtlich einer gezielten Verbesserung der Reflexionscharakteristik (Abschn. 6.1), der Reproduzierbarkeit (Abschn. 6.2.1) und der Stabilität (Abschn. 6.3) untersucht werden. Diese Verbesserung schließt zudem neue Methoden zur Herstellung von Rugate-Filtern mit ein (Abschn. 6.5). Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse können zur Herstellung von neuen Filterstrukturen mit einer über die laterale Ausdehnung des Filters geänderten Reflexionscharakteristik dienen (Abschn. 6.2.2).

6.1 Gradienten im Schichtübergangsbereich

Die Herstellung von qualitativ hochwertigen Interferenzfiltern aus porösem Silicium beinhaltet nicht nur die Konstanz des im vorherigen Kapitel diskutierten Brechungsindex und damit der Mikrostruktur in einer porösen Schicht (z. B. einer $\lambda/4$ -Schicht), sondern vielmehr auch die Konstanz der geometrischen Schichtdicke. Dies impliziert natürlich einen definierten Übergangsbereich zwischen den einzelnen Brechungsindizes und den verschiedenen Porositäten.

Bei herkömmlichen, dichroitischen Interferenzfiltern aus dielektrischen Materialien ist der Übergangsbereich durch den Wechsel von einer zu einer anderen dielektrischen Schicht und damit häufig von einem zu einem anderen Material definiert. Beim porösen Silicium jedoch wird zwischen unterschiedlichen Strukturgrößen mittels des Ätzstromes umgeschaltet. In diesem Abschnitt soll daher die durch den Umschaltprozeß gegebene Schichtdicke einer Gradientenschicht zwischen den Schichten unterschiedlicher Ätzstromdichte und damit Porosität bestimmt (Abschn. 6.1.2) und anschließend die minimale Schichtdicke in einem Mehrschichtsystem experimentell ermittelt werden (Abschn. 6.1.3). Zunächst soll jedoch noch ein Überblick über die Existenz von weiteren, die Reflexion nachteilig beeinflussenden Effekten durch Übergangsschichten am Übergangsbereich Luft/PS bzw. PS/Substrat gegeben werden.

6.1.1 Rauigkeit und Welligkeit bei Einzelschichten aus porösem Silicium

Als mögliche, die Reflexion beeinflussenden Effekte muß zunächst zwischen einer parallel zu den Übergangsbereichen ausgeprägten Welligkeit des Interfaces und dem zur Schichtgrenze senkrechten Strukturübergangs- bzw. Anpassungsbereich der Struktur unterschieden werden.

Es tragen Rauigkeiten bzw. Welligkeiten der Struktur sowohl an der Oberfläche der porösen Schicht wie auch an der Grenzfläche PS/Substrat zu einer Veränderung der Reflexionseigenschaften bei. Diese Effekte sind bereits in [31] und [179] für Einzelschichten untersucht worden. In

[31] wurde die frequenzabhängige Rauigkeit der Schichtoberfläche eingeführt, um Reflexionsspektren vor allem im UV-Bereich anpassen zu können. Als Gründe für diese Rauigkeit wurden inhomogene Nukleation in der Initialphase des Ätzprozesses bzw. Porositätsgradienten an der Schichtoberfläche angenommen. Zahlenwerte wurden allerdings nicht angegeben. In [179] wurde die Rauigkeit an Einzelschichten mit Hilfe des Anteils der diffusen Streuung und eines Tiefenprofilers bestimmt. Es wurde festgestellt, daß die diffusen Streubeiträge hauptsächlich vom rückwärtigen Interface PS/Substrat her stammen und für hochdotiertes Material ($0,01 \Omega cm$) fast vernachlässigbar sind. Für Material mit $6 \Omega cm$ wurde an diesem Interface eine Welligkeit im Bereich von $100 \text{ \AA}/\mu m$ beobachtet.

6.1.2 Bestimmung der Gradientenschichtdicke im Strukturübergangsbereich

Es stellt sich nun die Frage, in wieweit die Interfaces zwischen den Schichten in einem Mehrschichtsystem von einer solchen Rauigkeit bzw. Unschärfe beeinflußt werden. Da eine Separation von diffusen Streuanteilen an den einzelnen Schichtgrenzen in einem solchen Mehrschichtsystem nicht möglich ist, soll der Schichtübergangsbereich, also der Schichtbereich, der für die Änderung der Struktur von einer Porosität auf eine andere benötigt wird, bestimmt werden. Zur Ermittlung dieses Bereiches wird zunächst ein Modell vorgestellt, das eine rechnerische Betrachtung des Umschaltprozesses ermöglicht. Anschließend soll eine Überprüfung an Übergittern mit verschiedenen Schichtdicken erfolgen.

Modelle zur Berechnung der Porosität während der Strommodulation

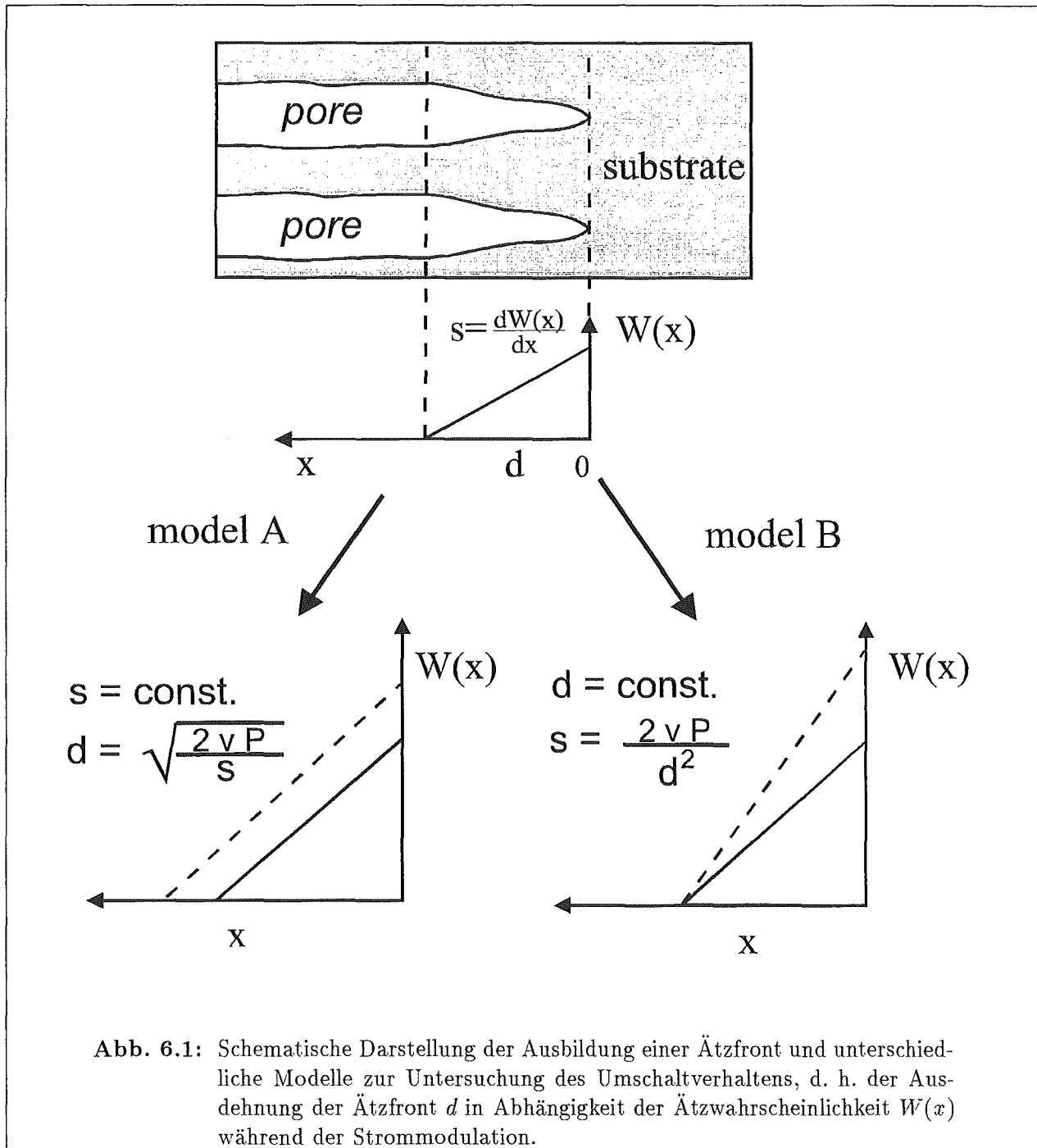
In dem in Abb. 6.1 vorgestellten Modell soll ausgehend von einer nicht verschwindenden Ausdehnung d der Ätzfront die Porosität P als Auflöse- bzw. Ätzwahrscheinlichkeit $W(x)$ für ein Si-Atom in Abhängigkeit der Ätztiefe x dargestellt werden. Dabei wird angenommen, daß eine Pore während des laufenden Ätzprozesses auf einer Tiefe d noch nicht vollständig ausgebildet ist, was durch noch nicht auf ihre endgültige Größe reduzierte Kristallite verursacht werden kann (Abb. 6.1). Der Bereich d ist somit nicht an freien Ladungsträgern verarmt wie der darüberliegende Bereich und kann somit noch geätzt werden. Die Porosität zu der aktuellen Gesamtätztiefe x ergibt sich als Integral über die Wahrscheinlichkeit W in Abhängigkeit der Gesamtätzzeit T :

$$P_x = \int_{t=0}^{t=T} W(x, x_0(t)) dt \quad (6.1)$$

Zu beachten ist, daß für Umschalteffekte (wie z. B. eine rückwärtige Ausdehnung der Ätzfront bei Umschaltung auf eine höhere Porosität, siehe Abb. 6.1 Modell A) die zusätzliche Berücksichtigung des Anfangspunktes der Ätzfront $x_0(t)$ erforderlich ist. Die Funktion $W(x, x_0(t))$ aus Gl. 6.1 kann nun infolge der angenommenen Beziehung von Ätzwahrscheinlichkeit und Ätztiefe mit s als Steigung der Funktion ausgedrückt werden gemäß

$$W(x, x_0(t)) = W_0 + s \cdot (x - x_0(t)), \quad (6.2)$$

mit $W_0 = s \cdot d$. Die Verbindung von Ätzwahrscheinlichkeit und Porosität erfolgt durch den Übergang von der Zeit- in eine Längenskala in Gl. 6.1 mit Hilfe der Ätzrate $v = dx/dt$, so daß die Auswertung des Integrales in den Grenzen von 0 bis d die Beziehung $W_0^2 = 2 \cdot P \cdot s \cdot v$ liefert. Für eine numerische Berechnung der Porosität in Abhängigkeit der Zeit für die in einer Mehrschicht vorhandenen Umschaltprozesse müssen nun zwei unterschiedliche Modellansätze und damit auch Vorgabeparameter berücksichtigt werden:



1. Unter der Annahme einer für beide Porositäten eines Schichtsystems konstanten Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion ergibt sich die Ausdehnung der Ätzfront aus obigen Gleichungen zu

$$d = \sqrt{\frac{2 \cdot v \cdot P}{s}}, s = \text{const.} \quad (6.3)$$

2. Für den Fall konstanter Ausdehnung kann eine Änderung der Steigung eine Porositätsänderung ermöglichen:

$$s = \frac{2 \cdot v \cdot P}{d^2}, d = \text{const.} \quad (6.4)$$

Berechnung des Porositäts-Tiefenverlaufes

Die Umsetzung in ein Programm ermöglicht die Auswertung der Porosität in Abhängigkeit der Ätzzeit bzw. Schichtdicke für verschiedene Vorgabeparameter. Die darin verwendeten Ätzraten wurden aus der Anpassung der gemessenen Tiefenprofile von Einzelschichten gewonnen.

Für eine Untersuchung wurde für beide Modellansätze sowohl die Auswirkung einer Änderung in der Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion bzw. der Ausdehnung der Ätzfront bei konstanten Einzelschichtdicken von 400 nm für beide Porositäten (Übergitter aus 65 % bzw. 75 % Schichten) als auch eine Variation der Dicke der hochporösen Schicht bei konstanter Steigung bzw. Ausdehnung der Ätzfront untersucht (Abb. 6.2). Aus den Berechnungen mit konstantem s (Abb. 6.2(a)) läßt sich entnehmen, daß der Umschaltprozeß in diesem Modell mit deutlichen Porositäts-Über- bzw. Unterschwingern von ca. 15 % verbunden ist, wobei mit geringerer Steigung die Breite dieser Änderungen merklich zunimmt.

Analoge Berechnungen für eine in beiden Schichten konstante Ausdehnung d der Ätzfront liefern einen Anstieg der Porosität ohne Ausbildung von Überhöhungen, die Form des Anstiegs hängt von der der Rechnung vorgegebenen Ätzfronttiefe ab. Auch bei einer Variation der Schichtdicke der hochporösen Schicht zeigt sich keine Überhöhung, jedoch die im vorher betrachteten Modell merkliche Reduktion der Porosität bei geringerer Dicke der 75 %-Schicht.

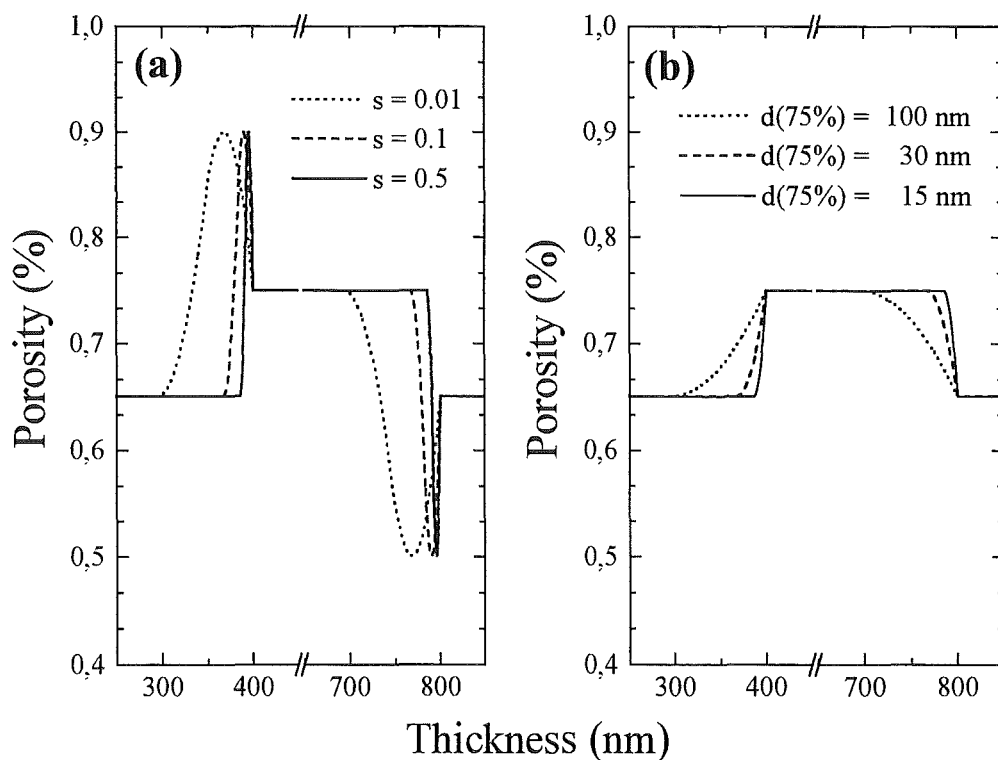


Abb. 6.2: Rechnerisch bestimmte Porosität für ein Übergitter mit Porositäten von 65 % bzw. 75 %. Den Berechnungen liegen unterschiedliche Modellansätze zugrunde: Bild (a) zeigt Berechnungen auf der Grundlage eines Modelles mit konstanter Steigung der Wahrscheinlichkeitsfunktion. Dabei wurden die Steigungen bei konstantem Schichtdickenverhältnis von $400\text{ nm}/400\text{ nm}$ für beide Porositäten variiert. In (b) wurde für die Berechnungen ein Modell mit beim Umschaltprozeß konstanter Ausdehnung d der Ätzfront benutzt.

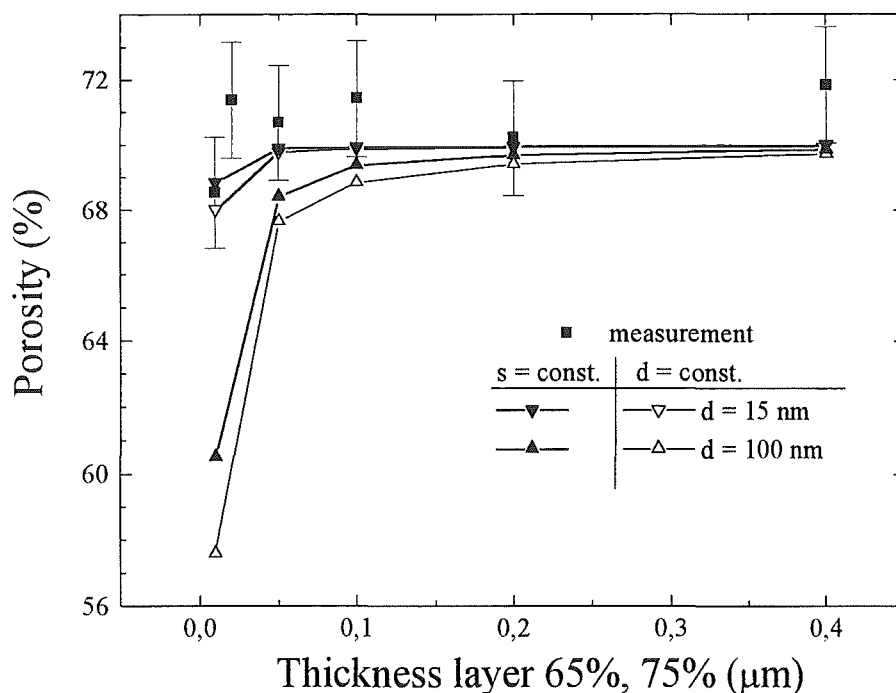


Abb. 6.3: Gravimetrisch bestimmte Gesamtporosität von 65 %/75 % Übergittern bei Variation beider Schichtdicken.

Vergleich mit experimentell ermittelten Daten

Die im vorherigen Abschnitt berechneten Porositätsänderungen können nicht mit Hilfe von abbildenden Verfahren oder mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie überprüft werden. Mit Hilfe der numerischen Bestimmung der Gesamtporosität eines Schichtsystems bestehend aus 65 %/75 % Schichten mittels der obigen Verfahren sollen im Vergleich mit den aus gravimetrischen Daten bestimmten Gesamtporositäten eine minimale Schichtdicke für die Strukturanpassung bestimmt werden. Dazu wurden in dem Schichtsystem schrittweise die Einzelschichtdicken verringert. Zur Verringerung des Meßfehlers bei den gravimetrischen Daten wurde eine Gesamtschichtdicke von $5\mu\text{m}$ nicht unterschritten. Der Vergleich von experimentell bestimmten Daten und den numerisch ermittelten ist in Abb. 6.3 dargestellt. Zu einer weiteren Reduktion der Ätzfronttiefe s bzw. Erhöhung der Steigung d gehörende Werte wurden in Abb. 6.3 nicht mehr eingetragen, da sie nicht mehr von den Werten für $s = 0,01$ bzw. $d = 100 \text{ nm}$ zu unterscheiden gewesen wären. Die Abweichung von Messung und Simulation verringert sich für dünne, niederporöse Schichten nur für kleine Werte von d . Aus dem Vergleich ist ersichtlich, daß für den Übergangsbereich Schichtdicken $< 15 \text{ nm}$ angenommen werden müssen. Diese Werte wurden durch Simulationen von XRD Messungen an Übergittern in [180, 181] bestätigt.

Zusammenfassung

Eine zusammenfassende Betrachtung der oben durchgeführten Vergleiche zeigt, daß aus den Daten von Abb. 6.2 eine merkliche Überhöhung der Porosität von ca. 15 % auch für sehr geringe Ausdehnung dieser in den TEM-Bildern sichtbar sein müßte, welche aber nicht beobachtet wurde, so daß dieses Modell nicht näher betrachtet werden soll. Die Gegenüberstellung von Simulationsdaten und gravimetrischen Messungen belegt, daß zwar keine weitere Differenzierung der beiden vorgestellten Modelle möglich ist, aber dennoch Aussagen über die Ausdehnung der

Ätzfront getroffen werden können: Durch die Variation der Ätzfront-beeinflussenden Parameter s und d läßt sich eine umso bessere Anpassung erzielen, je mehr die Ausdehnung reduziert wird. Gleichwohl läßt sich auf der Grundlage dieser Daten infolge des systematischen Fehlers der gravimetrischen Messung nur angeben, daß die Ausdehnung für die hochporöse Schicht des hier verwendeten Übergitters unterhalb von 15 nm liegen muß. Analoge Rechnungen für einen exponentiellen Abfall der Ätzwahrscheinlichkeit ergaben gleiche minimale Ausdehnungen der Ätzfront. Die hier gewonnenen Daten sollen im nachfolgenden Abschnitt mit Hilfe von Röntgenspektroskopie an Mehrfachschichten überprüft werden.

6.1.3 Bestimmung der minimalen Schichtdicke eines Mehrschichtsystemes mittels XRD

Aus Röntgen-Diffraktogrammen lassen sich nicht nur Verspannung bzw. Kristallinität der Schichten ableiten, sondern es können bei Mehrfachschichtsystemen sowohl Periodizität als auch die Dicke der *einzelnen* Schichten bestimmt werden. Der für die Messung des Diffraktogrammes verwendete (004) Reflex wird dabei nicht nur an den einzelnen Netzebenen des Substrates bzw. der porösen Struktur gestreut, sondern auch den Elementarzellen der übergeordneten Mehrschichtstruktur, so daß der Kristallgitterstruktur zusätzlich im Diffraktogramm die Übergitterstruktur überlagert wird [180]. Aufgrund der geringen Anzahl der gemessenen Reflexe – zurückzuführen auf die Welligkeit der Interface – kann eine Modulation der Intensität der gemessenen Reflexe nicht beobachtet werden, die ansonsten zur Bestimmung der im Schichtsystem dünnsten Schichtdicke herangezogen werden könnte. Ein typisches Diffraktogramm einer Mehrschichtstruktur auf p^+ -dotiertem Substrat mit eingestellten Schichtdicken von $25\text{ nm}/24\text{ nm}$ und Porositäten von 34 %/65 % ist in Abb. 6.4 zu sehen.

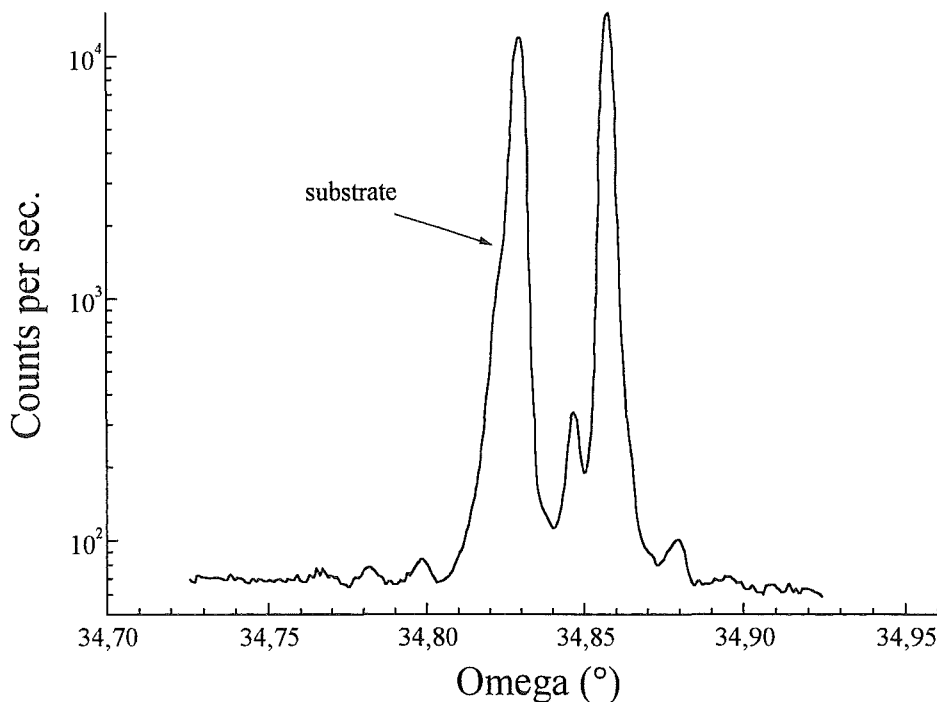


Abb. 6.4: Röntgendiffraktogramm des (004)-Reflexes eines strommodulierten Übergitters auf p^+ -Substrat. Die Porositäten betrugen 34 %/65 %, die Schichtdicken $25\text{ nm}/24\text{ nm}$. Die Schichten wurden 60 mal wiederholt.

Mit Hilfe des Abstandes der benachbarten Reflexe lässt sich die Periodenlänge des Übergitters d_{SL} mit

$$d_{SL} = \frac{\lambda}{2 \cdot m} \quad (6.5)$$

berechnen, wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und m die Proportionalitätskonstante ist, die mit Hilfe von

$$\sin(\Theta_{Reflex}) = m \cdot n_{Reflex} \quad (6.6)$$

aus der kinematischen Röntgentheorie bestimmt werden kann. n_{Reflex} ist dabei die Ordnung des entsprechenden Reflexes, die mit Hilfe einer relativen Zuordnung ermittelt wird. Im obigen Beispiel (Abb. 6.4) ergibt sich somit $d_{SL} = 48 \text{ nm}$, was in sehr guter Übereinstimmung zu den eingestellten Werten steht.

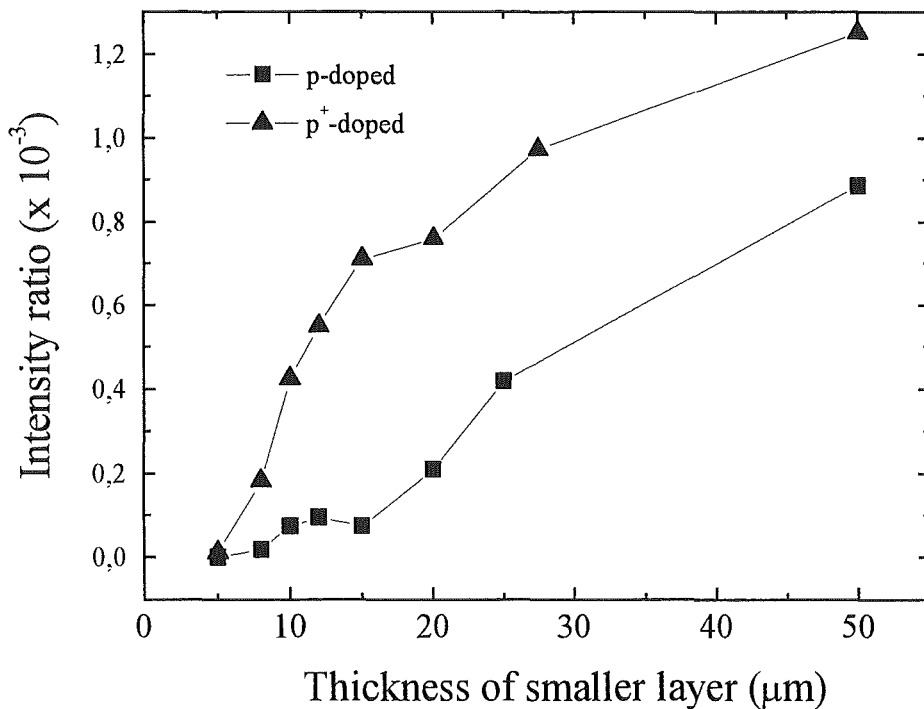


Abb. 6.5: Intensitätsverhältnis von nullter zu erster Ordnung der Schichtpeaks des porösen Siliciums aus den XRD Spektren. Es wurden Proben mit $100 \text{ nm}/x \text{ nm}$ mit Porositäten von 40 %/65 % für p^+ -PS und 66 %/80 % für p -PS hergestellt. Die Schichten wurden jeweils 8 mal wiederholt.

Da XRD sehr sensitiv auf das Verschwinden von periodischen Strukturen reagiert, lässt sich mit Hilfe von Diffraktogrammen an Mehrschichtsystemen feststellen, ab welcher minimalen Schichtdicke der Strukturübergang aufweicht und keine definierten Mehrschichtsystem-Reflexe mehr sichtbar sind. Im Diffraktogramm kann dies sehr einfach am Verschwinden von höheren als der nullten Ordnung des Schichtpeaks beobachtet werden.

Für die Bestimmung dieser minimalen, im Diffraktogramm noch sichtbaren Schichtdicke in Abhängigkeit der Dotierung wurden nun Schichtsysteme präpariert, die aus jeweils zwei Schichtdicken von 100 nm und $x \text{ nm}$ bestanden. Die Schichtdicke x wurde sukzessive von 50 nm auf

40 nm, 30 nm, 15 nm, 10 nm, 8 nm, 5 nm und schließlich auf 2 nm verringert. Die Schichten wurden jeweils 8 mal wiederholt, die Porositäten betrugen 40 %/65 % für p^+ - und 66 %/80 % für p -Material. Nach Subtraktion des Untergrundes wurde das Verhältnis der Intensitäten von Peak 1.-Ordnung zum Peak 0.-Ordnung gebildet und in Abb. 6.5 als Funktion der Schichtdicke x für beide Substratdotierungen aufgetragen. Zunächst erkennt man den deutlichen Unterschied von Mehrfachschichten auf p - und p^+ -Substrat. Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses mit zunehmender Schichtdicke und damit die Qualität der Periodizität bzw. der Übergitterstruktur nimmt bei p Material deutlich geringer zu als bei p^+ . Auch die minimale Schichtdicke, ab der noch Nebenmaxima höherer Ordnung neben dem Schichtpeak auftreten, liegt bei p -Material mit Werten von unter 10 nm deutlich über denen von p^+ -Material mit ca. 5 nm. Diese Werte sind jedoch nur als eine Abschätzung der minimalen Schichtdicke zu verstehen. Generell für die Verwendung von Mehrfachschichten aus porösem Silicium ist jedoch wichtig festzuhalten, daß die optische Qualität von Schichten auf p^+ -Material besser ist als auf p -Material. Trotz des im vorherigen Kapitel untersuchten, stärkeren Tiefengradienten in p^+ -PS scheint hier die verbesserte Interfacequalität zwischen Schichten einzelner Porosität diesem Nachteil zu überwiegen.

6.1.4 Zusammenfassung

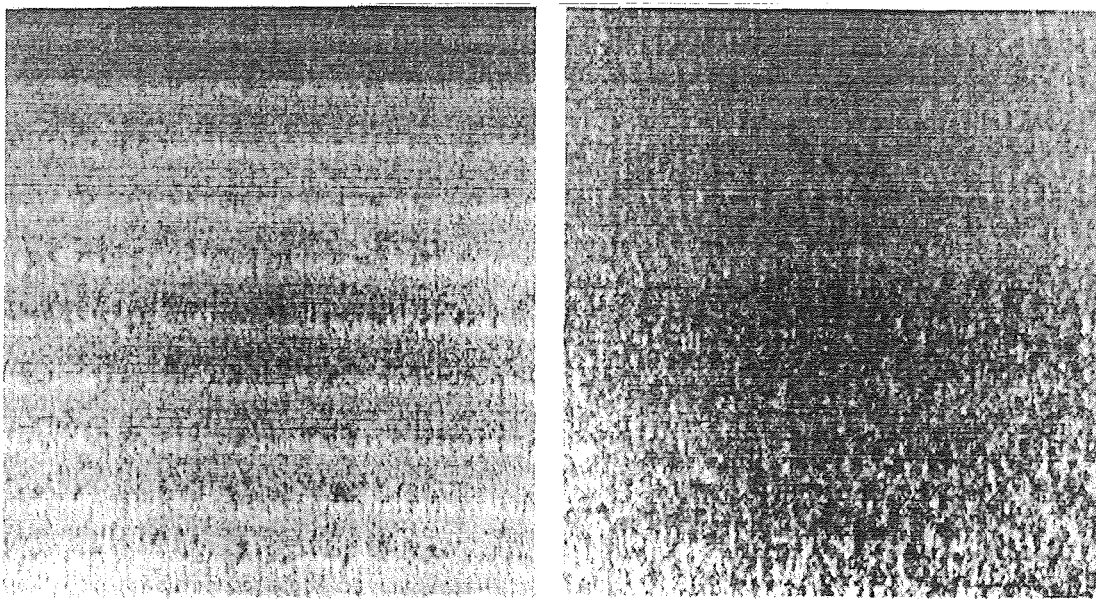


Abb. 6.6: TEM-Querschnittsbilder von Mehrfachschichten auf einem p -dotierten Substrat. Linke Abbildung: Schichtsystem 66 %/80 % Porosität, Schichtdicken 100 nm/15 nm; rechte Abbildung: Schichtsystem 66 %/80 % Porosität, Schichtdicken 100 nm/5 nm.

Sowohl aufgrund von rechnerischen Betrachtungen als auch aus Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde ersichtlich, daß es einen Strukturübergangsbereich bei dem Umschaltvorgang von einer zu einer anderen Stromdichte gibt. Dieser in der Struktur nicht definierte Bereich hängt im wesentlichen von der Dotierung und dem Porositäts- und damit auch Strukturunterschied ab. Während sich aus den Simulationsrechnungen minimale Schichtdicken von unter 15 nm ergeben, lassen sich diese Werte mit Hilfe von XRD näher spezifizieren. Die minimale Schichtdicke einer Schicht in einem Übergitter wurde bei den verwendeten Ätzstromdichten bei 5 nm für p^+ -PS und bei ca. 10 nm bei p -PS gefunden. Dazu im Einklang stehen TEM Untersuchungen, bei denen ein Strukturunterschied zwischen den zwei im obigen Abschnitt untersuchten Porositäten in

einem Zwei-Schicht-System unterhalb von 10 nm nicht mehr festgestellt werden konnte (vergl. Abb. 6.6). Diese Schichtdicken liegen schon sehr nahe am Bereich der Strukturgrößen der Kristallite im Skelett, die mittels Raman-Spektroskopie bestimmt wurden (Abschn. 3.2.3). Sicherlich sind die hier betrachteten Schichtdicken zunächst für Filterstrukturen in typischen Applikationen nicht von Bedeutung, jedoch ist es sehr wichtig zu verstehen, in wieweit Strukturübergangsbereiche ausgedehnt sind und eventuell die Reflexionseigenschaften von Filterstrukturen beeinflussen.

6.2 Laterale Homogenität

In den Kapiteln 4.5.1 und 5.1.3 wurde schon kurz die Problematik der lateralen Homogenität von Einzelschichten über die Probenfläche hinweg diskutiert. Vor allem Dotierungsinhomogenitäten und mechanische Verspannungen, die zu unterschiedlichen Gitteranpassungen innerhalb der Probe führten, wurden als Ursache für diese strukturellen Änderungen gefunden.

In den folgenden Abschnitten soll nun die laterale Homogenität von Schichtsystemen (Abschn. 6.2.1) bzw. die Änderung der Filterfrequenz bei Herstellung von mehreren Filtern auf einem Wafer durch Dotierungsänderungen bzw. Feldänderungen (Abschn. 6.2.2) untersucht werden. Diese Änderungen werden teilweise zunächst an Einzelschichten untersucht, sind aber auf dem Hintergrund der Entwicklung von Verfahren zu sehen, die eine kontrollierte, laterale Änderung der Reflexionscharakteristik von Filterstrukturen beinhalten (Abschn. 6.2.2). Sie finden Anwendung in lateralen Farbverlaufsfiltren, bei denen eine graduelle Änderung der Reflexionswellenlänge vorliegt.

6.2.1 Reflexionsmessungen von Übergittern – Reproduzierbarkeit

Die reproduzierbare Herstellung von Filtern auf der Basis von porösem Silicium ist unabdingbar für den erfolgreichen Einsatz in kommerziellen Produkten wie z. B. Farbfiltern. Zwar ist eine on-line Korrektur nach dem in Kap. 5 vorgestellten Verfahren zum Ausgleich von Dotierungsinhomogenitäten – welche als größte Fehlerquelle bei konstanten anderen Ätzparametern angenommen wird – möglich, in der Anwendung aber die Regelzeit gerade für dünne Schichten in Schichtsystemen zu kurz, um auf solche Änderungen reagieren zu können. Die on-line Messungen benötigen die Auswertung der Schichtdickenoszillationen und liefern nur bei mindestens 2 aufeinanderfolgenden Perioden verwertbare Ergebnisse. Für geringe Schichtdicken müßte die Meßwellenlänge verkürzt und damit die Informations- und maximale Korrekturtiefe verringert werden.

Analog zu den Untersuchungen von Einzelschichten auf einem Wafer sollen nun Schichtsysteme untersucht werden. Als Substrat wurde *p*-Material gewählt, es wurden Proben mit $30/120\text{ mA/cm}^2$ Anodisierungsstromdichte und 3, 24/1, 21 s Ätzzeit hergestellt. Die Probenanordnung sowie die zu den Proben gehörenden Reflexionsspektren sind in den Abb. 6.7 bzw. 6.8 zu sehen. Es wurde eine Kreuzstruktur gewählt, bei der der gesamte Waferbereich abgedeckt wurde. Zusätzlich ist in den Abbildungen im Inset die Frequenzlage des Maximums der Reflexion als Funktion des Probenortes aufgetragen. Für die jeweiligen sich überkreuzenden und aufeinanderfolgenden Probenpositionen ist ein deutlicher Trend zu beobachten: Die Position des Peakmaximums verändert sich mit geänderter Substratposition, und zwar radial zum Rand hin weg. Die Filterfrequenz ändert sich um mehr als 1.000 cm^{-1} , was einer prozentualen Änderung von 10 % entspricht. Die radialsymmetrische Änderung spricht für Effekte der Dotierung und Dotierstoffverteilung, die schon in Kapitel 4.5 (Abb. 4.4) festgestellt wurde. Die dortige Änderung des Substratwiderstandes um fast $0,05\text{ }\Omega\text{cm}$ (entspricht einer Gesamtänderung von nahezu 30 %) hat sich merklich auf die optischen Eigenschaften des Filters ausgewirkt. Die beobachtete Rotverschiebung des Peaks kann aufgrund der nichtlinearen Dotierungsabhängigkeit der Porosität

bei gleichem Anodisierungsstrom – zurückzuführen auf unterschiedliche Valenzen bei der ablaufenden chemischen Reaktion – nicht eindeutig einer Dotierungsabnahme zugeordnet werden, doch ist diese von den Ziehverfahren her bekannt [147]. Nicht nur das Peakmaximum ändert seine Frequenz, sondern auch die optischen Eigenschaften der oberflächennahen Schicht ändern sich, was durch ein geändertes Reflexionsvermögen im UV erkennbar wird. Dies ist schon von den Reflexionsuntersuchungen der Einzelschichten her bekannt (Abschn. 4.5). Auch hier waren trotz reproduzierbarer Schichtdickenoszillationen der Reflexionsspektren im Sichtbaren Änderungen der Reflexion im UV zu beobachten gewesen.

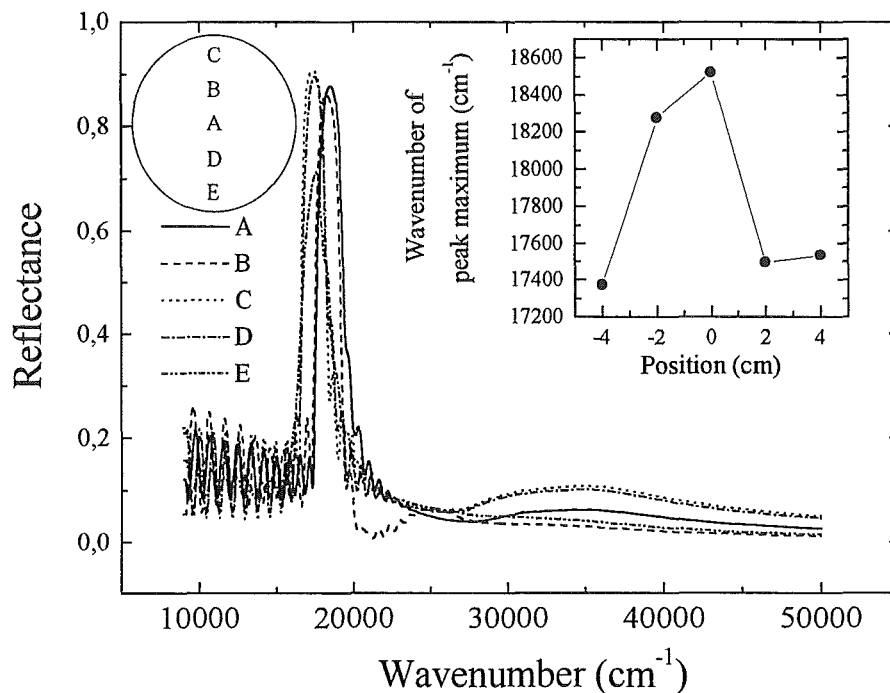


Abb. 6.7: Reflexionsspektren von 5 nominell gleichen Bragg-Filtern, die gemäß der eingezeichneten Wafer-Aufsichtsaufnahme von Filtern an verschiedenen Waferorten (Reihenfolge A-B-C-D-E) gemessen wurden. In dem Inset ist die Änderung des Reflexionsmaximum als Funktion der Meßposition angegeben.

Aus den Untersuchungen läßt sich festhalten, daß weiterhin an der Untersuchung und Behebung der Reproduzierbarkeit gearbeitet werden muß. Ein erster Schritt dazu ist, die Ergebnisse aus den Abschnitten 5 und 6.2.2 einzubeziehen, so daß zusätzlich das Elektrolytvolumen und die Umgebungstemperatur kontrolliert und eingestellt werden, was in diesen Untersuchungen noch nicht berücksichtigt wurde. Trotz der Problematik der geänderten Reflexion mit der Substratposition sind die Filter für viele Anwendungen einsetzbar, da in den Anwendungsgebieten eine Kalibrierung der Proben erfolgt. Ein gutes Beispiel dafür ist der Einsatz im Spektrometer mit Farbfilterrad [182, 183], bei dem mit Hilfe von den für die Funktion von vorne herein notwendigen Lernspektren Filterabweichungen korrigiert werden. Bei dem Einsatz von Braggreflektoren in Photodioden [177, 178] kann die Abweichung der Filterfrequenz durch die Auswertungs-Elektronik kompensiert werden. Ein weiterer Lösungsversuch besteht in der Verwendung von hochwertigeren Substraten, bei denen allerdings der Kostenfaktor überprüft werden muß.

Aus den vorhergehenden Erläuterungen wurde ersichtlich, daß die Dotierungsinhomogenität zu einer unkontrollierten Änderung der Reflexion auf einem Wafer bei konstanten anderen Herstellungsparametern geführt hat. Es ist nun zu überlegen, ob die Änderung der lateralen Charakte-

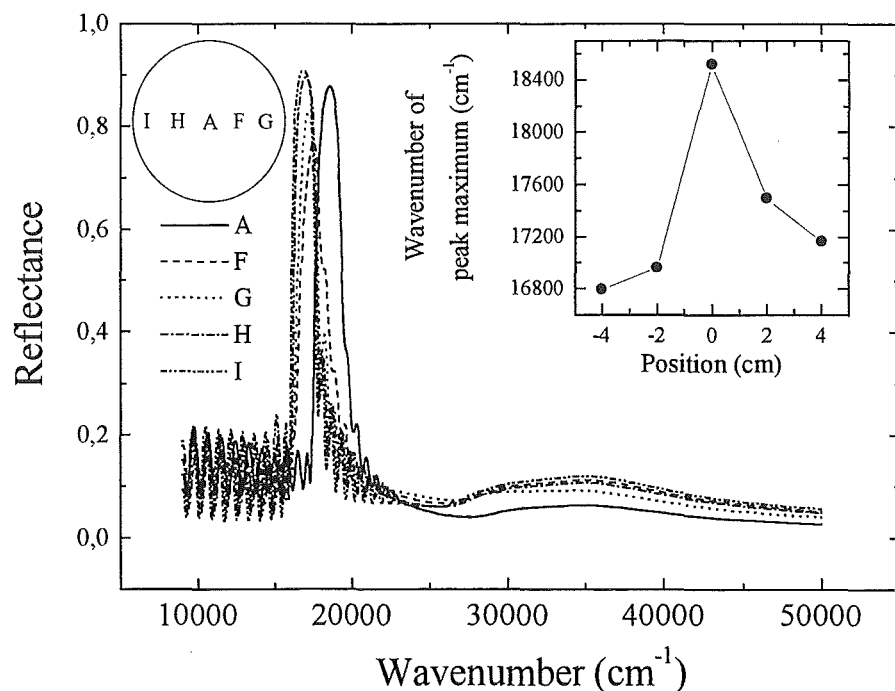


Abb. 6.8: Reflexionsspektren von 5 nominell gleichen Bragg-Filtern, die gemäß der eingezeichneten Wafer-Aufsichtsaufnahme von Filtern an verschiedenen Waferorten (Reihenfolge A-F-G-H-I) gemessen wurden. In dem Inset ist die Änderung des Reflexionsmaximum als Funktion der Meßposition angegeben.

ristik im kontrollierten Falle nicht für Applikationen genutzt werden kann. Dies soll im folgenden Abschnitt geklärt werden.

6.2.2 Gezielte laterale Änderung der Reflexion

Eine gezielte laterale Änderung der Reflexion auf einer Probe bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Nicht nur als Ersatz für photolithographische Methoden zur Erstellung von direkt benachbarten Filtern mit unterschiedlicher Charakteristik wie z. B. für farbempfindliche Photodioden ist diese Herstellungstechnik verwendbar, sondern auch für Spektrometer und Beleuchtungszwecke, bei denen die Farbe des Filters lateral definiert geändert wird. Für diese laterale Änderung (siehe auch Erfindungsmeldung [184]) stehen alle Ätzparameter (siehe Abschn. 4.5) zur Verfügung. Aus Kostengründen soll aber eine laterale Änderung der Dotierung z. B. durch Implantation nicht untersucht werden. Damit verbleiben hauptsächlich die Ätzparameter Stromdichte (elektrisches Feld während der Herstellung), Temperatur und Beleuchtung, deren Einfluß im folgenden kurz diskutiert werden soll.

Laterale Änderung der Stromdichte

Die Ätzstromdichte bestimmt die Ätzrate und die Porosität. Eine laterale Änderung dieses Parameters bewirkt also eine laterale Morphologieänderung. Es soll nun überlegt werden, in welcher Weise die Änderung des Stromflusses parallel zum Substrat durchführbar ist.

Der einfachste Fall einer solchen Stromänderung ist gegeben, wenn ein Substrat in ein Elektrolytbad getaucht wird (Abb. 6.9). Die Vorder- und Rückseite des Substrates sind dabei den

Wänden der Wanne zugewandt, an welchen die Elektroden aus Platin befestigt sind. In dem vorliegenden Fall besaßen Vor- und Rückseite des Wafers mit dem Elektrolyten Kontakt, die Elektroden aus Platin waren auf gleichem Potential. Der Wafer selbst diente als Gegenelektrode, er wurde außerhalb des Elektrolytbades mit Hilfe einer goldbeschichteten Metallklammer kontaktiert. Der Ätzstrom muß nun von der Metallklammer durch den Wafer fließen und legt unterschiedlich lange Strecken bis zu seinem Austritt in den Elektrolyten zurück. Somit ist auch der Strom durch den Substratwiderstand unterschiedlich, er nimmt von der nicht im Elektrolyt befindlichen Seite bis zu der am tiefsten in den Elektrolyt eingetauchten Seite linear ab.

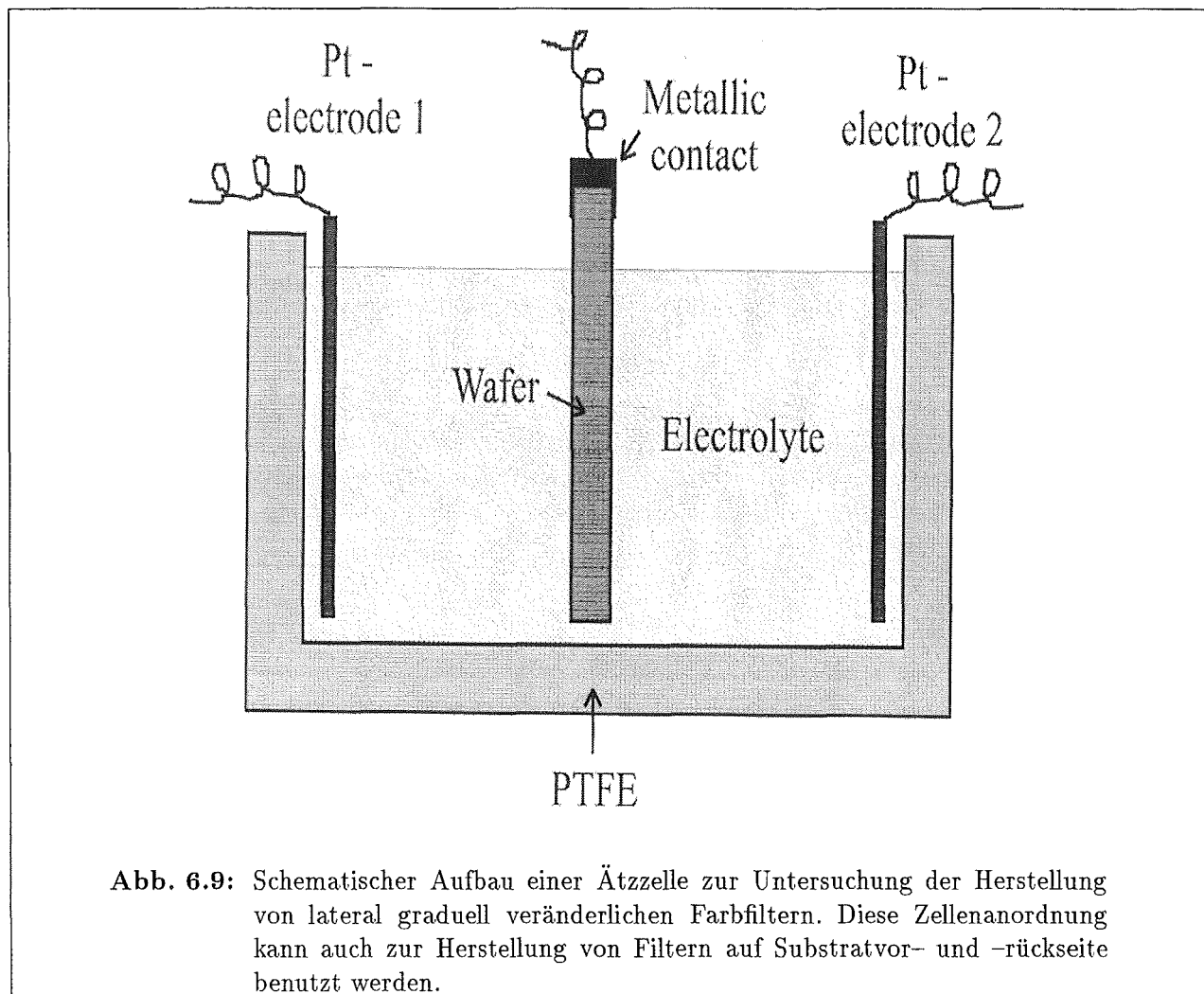


Abb. 6.9: Schematischer Aufbau einer Ätzzelle zur Untersuchung der Herstellung von lateral graduell veränderlichen Farbfiltern. Diese Zellenanordnung kann auch zur Herstellung von Filtern auf Substratvor- und -rückseite benutzt werden.

Ein Ätzversuch in dem in Abb. 6.9 skizzierten Ätzbad wurde mit einem p^+ -dotiertem Substrat durchgeführt. Die effektive Ätzfläche, also der im Elektrolyt befindliche Teil der Probe, betrug ca. $5,72 \text{ cm}^2$. Es wurde ein Filter mit Stromdichten von $80/170 \text{ mA/cm}^2$ und Ätzzeiten von $0,644/0,449 \text{ s}$ mit 40 Wiederholungen hergestellt. Die resultierende Filterwellenlänge sollte 550 nm (18.182 cm^{-1}) betragen. Zur Vermeidung der verstärkten Ätzung der Bruchkanten des Waferstückes wurden diese mit handelsüblichem Nagellack bestrichen. Nach der Herstellung der Probe war ein deutlicher Farbverlauf zu sehen. Die Gebiete gleicher Farbe änderten sich der Form des Waferstückes entsprechend sukzessive von innen nach außen. Es wurden im Abstand von ca. 4 mm Reflexionspektren im sichtbaren Spektralbereich der Probe aufgenommen (Abb. 6.10).

Der eingestellte Wert der Reflexionswellenlänge von 550 nm wird nur am untersten Rand der Probe erreicht. Ursache hierfür ist die unzureichende Bestimmung der Gesamtätzfläche und somit des der Stromquelle vorgegebenen absoluten Ätzstromes, da es sich um ein aus dem Wafer

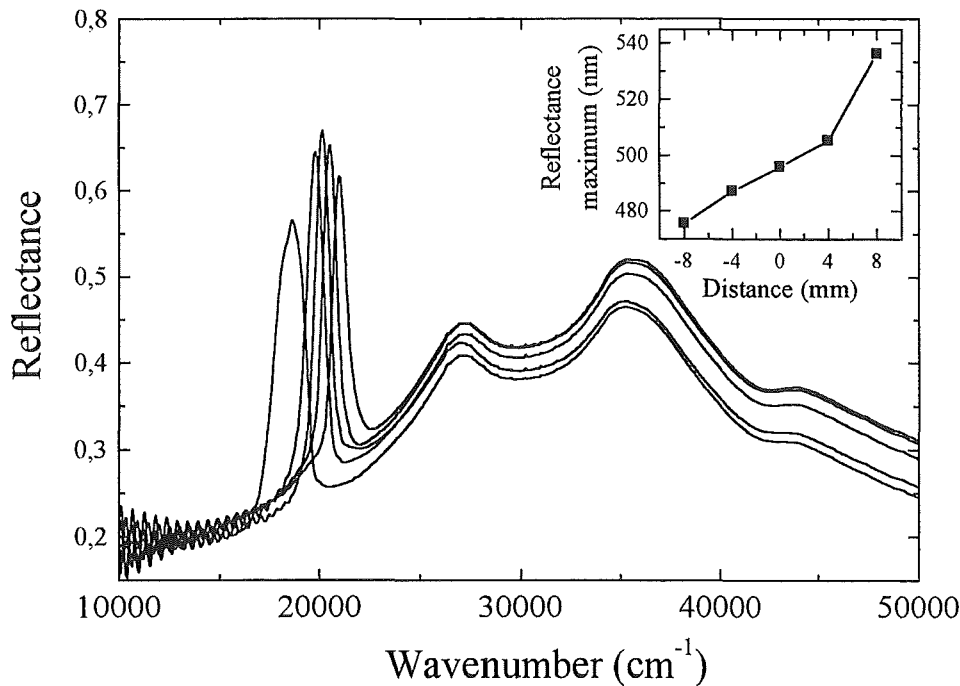


Abb. 6.10: Reflexionsspektren von einem Bragg-Reflektor hergestellt in einem Ätzbad. 0 bezeichnet die Probenmitte und 8 mm das dem Wannenboden zugewandte Ende des Wafers. Der laterale Farbverlauf kommt durch Änderungen des Widerstandes über die Probe hinweg zustande.

geschnittenes Substratstück handelte. Die beobachtete Farbänderung im Bereich von 475 nm bis 540 nm weist die Möglichkeiten auf, laterale Farbverlaufsfilter herzustellen. Das hier vorgestellte Verfahren ist jedoch von der Geometrie des Wafers abhängig und somit für eine gezielte laterale Änderung ungeeignet. Für diesen Zweck bietet es sich an, das herkömmliche Ätzverfahren, also die Auflage des Wafers auf einen Metallblock zu wählen und entweder den Ätzstrom selber oder einen zusätzlichen Strom quer durch den Wafer zu schicken. Dies ist in Abb. 6.11 schematisch dargestellt: Der seitlich über einen Metallkontakt oder ein als Kontakt verwendetes Eutektikum in das Substrat fließende Strom gelangt durch das Substrat mit seinem spezifischen Widerstand zu dem Ätzbereich. Je kürzer der Abstand von Ätzfläche zu Kontakt, desto größer ist der an dieser Stelle in den Elektrolyt fließende Strom und desto größer ist auch die Ätzrate bzw. Porosität an dieser Stelle. Durch Wahl des geeigneten Abstandes bzw. mehrerer Kontakte können damit verschiedene laterale Farbverläufe erreicht werden.

Vorversuche haben gezeigt, daß mit Hilfe dieses Verfahrens nicht nur Farbverläufe eingestellt werden konnten, sondern auch der Ätzbereich lateral auf der Probe durch den quer fließenden Strom beeinflusst werden kann. Dies kann dazu führen, daß ganze Bereiche des Wafers trotz Kontakt mit dem Elektrolyten aufgrund des Substratwiderstandes überhaupt nicht geätzt werden. Dies ist eine weitere Möglichkeit zur Strukturierung von porösem Silicium.

Das hier vorgestellte Verfahren, welches in seiner Komplexität betreffend der Höhe des Ätzstromes und der Geometrie des Stromverlaufes sicherlich noch umfangreicher Untersuchungen und Simulationen des Feld- bzw. Stromverlaufes bedarf, zeigt eine einfache und schnell in den Ätzprozeß integrierbare Methode zur Beeinflussung der lateralen Reflexionscharakteristik. In den folgenden Abschnitten sollen noch kurz weitere Verfahren diskutiert werden.

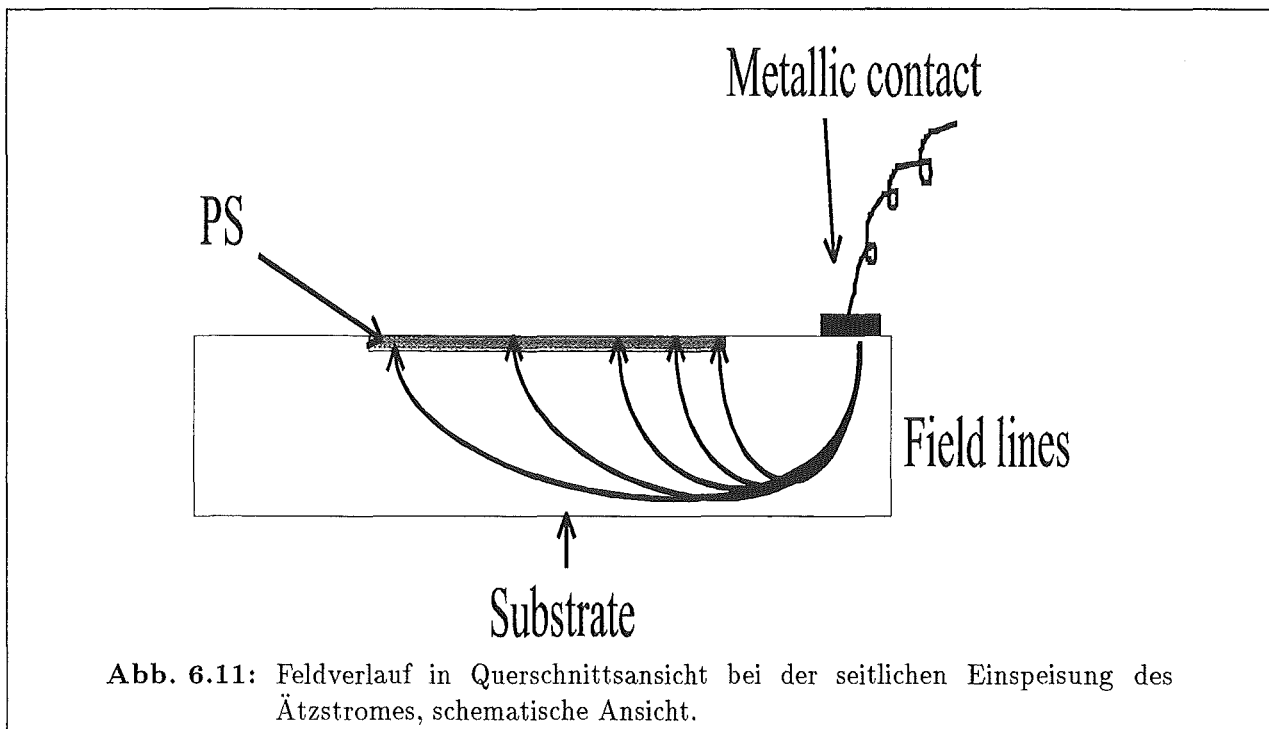


Abb. 6.11: Feldverlauf in Querschnittsansicht bei der seitlichen Einspeisung des Ätzstromes, schematische Ansicht.

Temperaturverhalten

Neben der oben diskutierten Dotierungsinhomogenität kann natürlich auch eine Temperaturänderung durch eine Änderung der Umgebungstemperatur oder aber durch eine Erhöhung der Ätzmitteltemperatur durch den Ladungstranport im Substrat und Elektrolyten zu einer Änderung der Ätzrate bzw. Porosität führen. Weiterhin muß bei der großflächigen Herstellung von Filtern aus porösem Silicium die Proportionalität des Ätzstromes zur Fläche berücksichtigt werden, so daß Aufheizungseffekte im Elektrolyten zu beachten sind. Ziel dieser Untersuchungen ist neben der Vermeidung der genannten, unerwünschten Effekte, einen weiteren Parameter zur bewußten Steuerung der lateralen Reflexionscharakteristik zu finden.

Eine solche Änderung der Ätzrate mit der Temperatur soll im folgenden kurz untersucht werden. Dazu wurden Proben auf *p*-PS mit einer Stromdichte von $54,22 \text{ mA/cm}^2$ für eine Zeit von 69 s bei unterschiedlichen Temperaturen geätzt. Die Temperaturen wurden dadurch eingestellt, daß sowohl Ätzflüssigkeit als auch experimenteller Aufbau entweder im Kühlschrank auf eine definierte Temperatur abgekühlt wurden oder aber auf einer Herdplatte aufgeheizt wurden. Für den Abkühlvorgang wurde der Aufbau 12 h vor Ätzbeginn in das Eisfach eines Kühlschranks gelegt, bei der Aufheizung wurde die eingestellte Temperatur nach 5 min erreicht. Bei allen Messungen wurde die Temperatur des vergoldeten Kupferblockes mit einem Kontaktthermometer überprüft. An den Proben wurde nach der Herstellung die Dicke der porösen Schicht im REM bestimmt. Die sich daraus berechnende Ätzrate ist in Abb. 6.12 aufgetragen.

Für Temperaturen bis 30°C steigt die Ätzrate an, danach fällt sie deutlich ab. Ursache dafür kann neben einer verbesserten Reaktionskinetik die von der Temperatur abhängige Diffusionskonstante sein. Diese nimmt mit zunehmender Temperatur zu (siehe z. B. [73]), so daß die Diffusion erleichtert ist, die Porosität also abnimmt und bei konstanter Valenz die Ätzrate ansteigt. Zu höheren Temperaturen verdampft das Ethanol (Siedepunkt bei $78,5^\circ \text{C}$) zunehmend, so daß die HF-Konzentration zunimmt und damit die Ätzrate sinkt. Der Temperaturbereich zur Regelung der Ätzrate ist damit merklich eingengt. Trotzdem ist die Temperatur bei einem Ätzprozeß zu kontrollieren, da auch schon kleine Änderungen der Ätzrate zu einer Verschiebung der Filterfrequenz führen können.

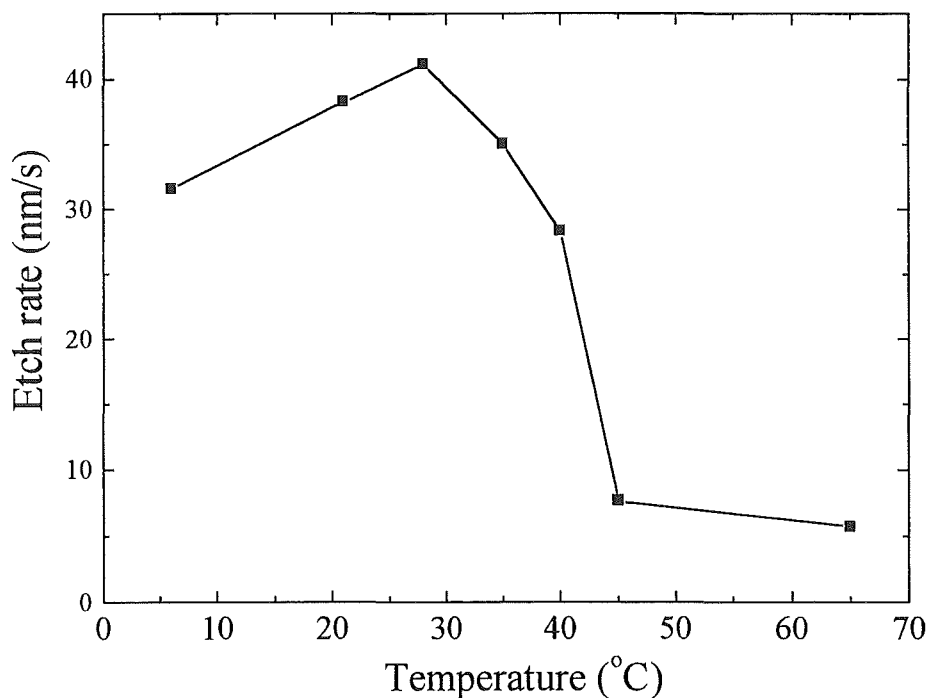


Abb. 6.12: Temperaturabhängigkeit der Ätzrate

Vorversuche mit einer über den Wafer graduellen Änderung der Temperatur zeigen, daß der Temperaturausgleich innerhalb der Vorbereitungszeit für den Ätzprozeß abläuft, so daß ein Temperaturgradient nicht zu einem lateralen Gradienten in der Ätzrate bzw. Porosität führt. Daher ist die Änderung der Temperatur nicht geeignet, den gewünschten Effekt einer lateralen Reflexionsänderung zu erzielen.

Graduelle Änderung der Beleuchtung

Auch die Beleuchtung der Proben führt zu einer Änderung der Morphologie in Abhängigkeit der in Abschnitt 5.3 vorgestellten Parameter. Im Zusammenhang mit der Herstellung von lateral graduell veränderlichen Farbfiltern kann z. T. auf die in Abschnitt 5.3.4 gewonnenen Ergebnisse bezüglich einer lateral begrenzten Beleuchtung zurückgegriffen werden. Da an dieser Stelle Verlaufsfiler hergestellt werden sollen, muß diese lateral begrenzte Beleuchtung durch einen Farb- bzw. Graustufenverlauf ersetzt werden. Ersteres erreicht man z. B. durch die Abbildung eines Weißlichtstrahles durch ein Prisma auf der Probenoberfläche. In diesem Abschnitt soll jedoch die Reflexion lateral durch die Abbildung einer Halogenlampe auf der Probenoberfläche durch einen einfachen Graustufentransmissionsfilter geändert werden. Ein solcher Filter ist einfach mit Hilfe eines Laserdruckers auf Overhead-Folie zu erstellen. Als Lichtquelle wurde eine 50 Watt Philips Dichroic Halogenlampe verwendet, die im Abstand von 30 cm oberhalb der Probe positioniert wurde. Der Graufilter wurde ca. 8 cm über der Probe auf der Teflonzelle platziert. Es wurde anschließend ein Filter mit Stromdichten von 30/120 mA/cm² auf p-Material mit Ätzzeiten von 2,43/0,95 s und einer Wiederholungszahl der Schichten von 40 hergestellt (Soll-Reflexionsmaximum bei 476 nm). Die Probe wurde während der gesamten Herstellung beleuchtet.

Anschließend wurde im Abstand von ca. 2 mm die Reflexionsspektren auf der Probe vermessen, und zwar vom Rand unter dem dunklen Teil des Keils bis zu dem vollständig beleuchteten Teil

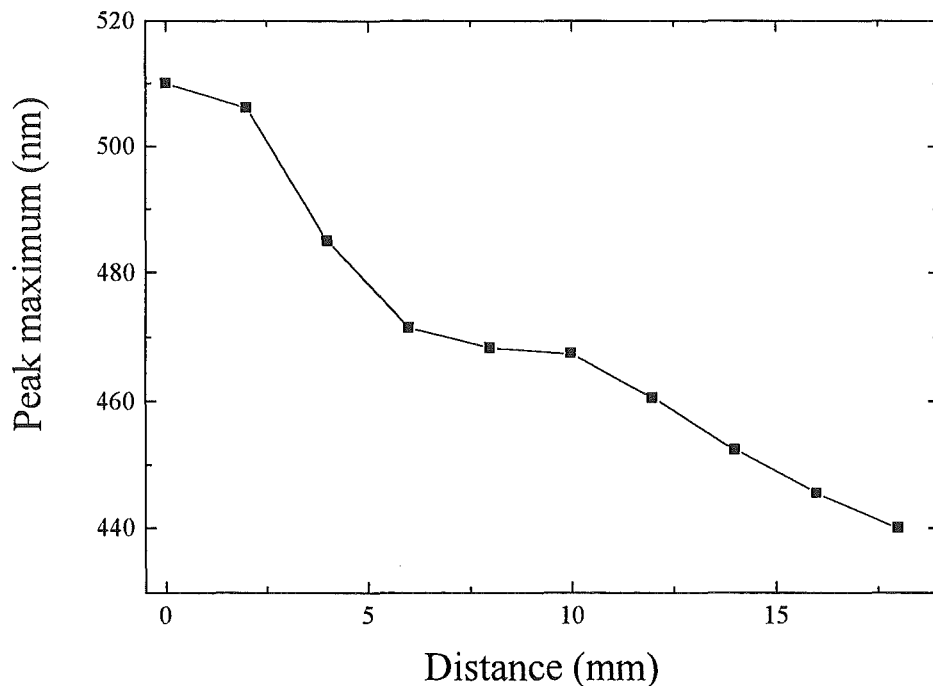


Abb. 6.13: Mit einer Halogenlampe durch einen Graustufenkeil beleuchteter Bragg-Reflektor.

der Probe. Die Wellenlängenlage des Reflexionsmaximums verschiebt sich von 510 nm bis hin zu 440 nm . Dies entspricht einer Änderung des Farbeindrucks von blau bis hin zu gelblich-grün. Die Änderung ist jedoch auch in diesem Fall nicht linear mit der Meßposition, da vermutlich an der Teflonzelle gestreute Strahlung für eine Ausleuchtung auch der dunkleren Bereiche sorgt. Trotzdem konnte an dieser Stelle erstmalig gezeigt werden, daß die Beleuchtung mit verschiedenen, lateral geänderten hell-dunkel Werten eine weitere einfache und preisgünstige Möglichkeit bietet, bisher auf dielektrischen Schichten nur mit großem Aufwand zu realisierende Farbfilter mit Farbverläufen auf dem Material poröses Silicium herzustellen. Auch an dieser Stelle sind jedoch weiterführende Untersuchungen der Ätzrate in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke und Wellenlänge vor allem für eine spektral breite Verteilung der Energie des Lichtes wie im Falle der Halogenlampe notwendig.

6.3 Stabilisierung von Schichtsystemen durch Oxidation

Der Einsatz der Schichtsysteme als eigenständige oder in Bauelemente integrierte Filter erfordert die optische Stabilität für den Anwendungsbereich (Umgebungsbedingungen) und den Verwendungszeitraum (Langzeitstabilität). Aufgrund der großen Oberfläche des porösen Siliciums und der Wasserstoffpassivation der Oberfläche direkt nach der Herstellung [50] wird in der Literatur von der Oxidation der Schichten an Luft berichtet [185]. Diese erwartete Oxidation verändert natürlich nachteilig die optischen Eigenschaften über den Verwendungszeitraum. In den folgenden Abschnitten soll kurz die Auswirkung von verschiedenen Oxidationsverfahren auf die

chemische Zusammensetzung und die optischen Eigenschaften der Proben eingegangen werden. Einem abschließenden Vergleich der Oxidationsverfahren schließt sich eine Beobachtung der Stabilität der nach den vorherigen Ergebnissen passivierten Schichten unter verschiedenen klimatischen Bedingungen an.

6.3.1 Natürliche Alterung

Die natürliche Alterung der Schichten an der umgebenden Luft ist vor allem für Photo- und Elektrolumineszenzuntersuchungen betrachtet worden [71, 185]. Die Änderung der optischen Eigenschaften wurde für einige bestimmte Schichten auf *p*-PS in [98] betrachtet. Es wurde mit Hilfe von Infrarotspektroskopie an Einzelschichten festgestellt, daß die SiO_2 Konzentration mit zunehmender Alterung zunimmt, während die passivierenden $Si-H$ Bindungen abnehmen (Anstieg der Sauerstoffkonzentration einer $5\mu m$ dicken, 75 % porösen Schicht von 0 auf $3 \cdot 10^{22} cm^{-3}$ in ca. 200 Tagen, siehe [98]). Diese natürliche Oxidation hat einen merklichen Einfluß auf die optischen Eigenschaften, was exemplarisch an einem Fabry-Perot-Filter gezeigt werden konnte [31]. Dieser Fabry-Perot-Filter mit einem Schichtaufbau $[HL]^5[LH]^5L_E$ und Ätzparametern für die *H*-Schicht von $30 mA/cm^2$, 4,67 s (115 nm), für die *L*-Schicht von $120 mA/cm^2$, 1,78 s (146 nm) und für die Abschlussschicht L_E von $139 mA/cm^2$ und 55 s Ätzzeit zeigt gemäß Abb. 6.14 eine merkliche Änderung der Filterfrequenz mit zunehmender Lagerungszeit.

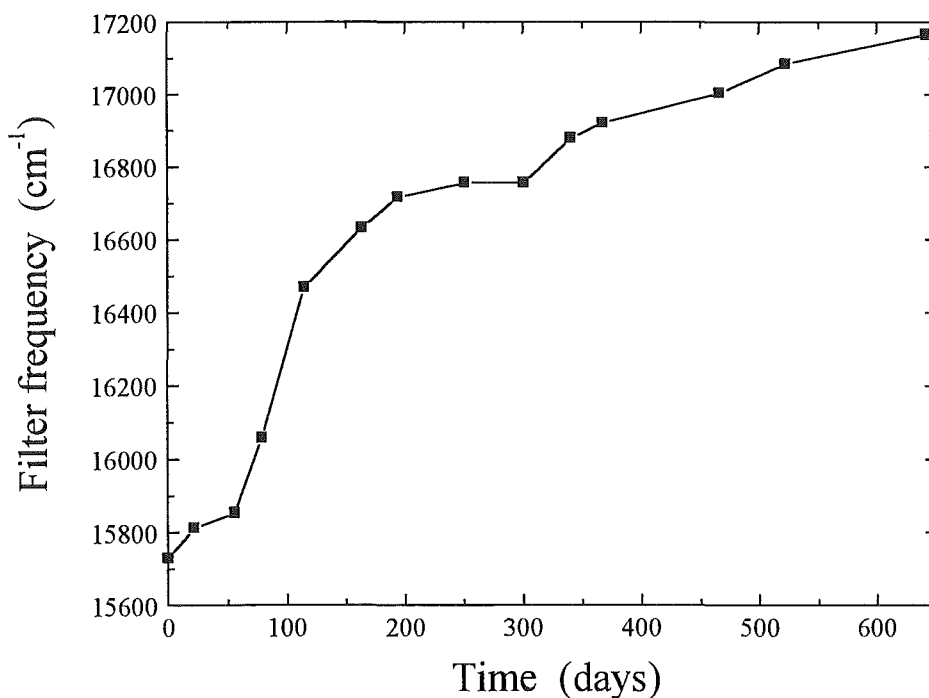


Abb. 6.14: Filterfrequenzshift eines Fabry-Perot Filters durch natürliche Alterung (Entnommen aus [31] und mit eigenen Daten ergänzt).

Diese Frequenzänderung des Reflexionsmaximums ist sehr nachteilig in Bezug auf Anwendungen von porösen Multischichtsystemen, so daß sich um Verfahren bemüht werden muß, die nach dem Ätzen erhaltene Struktur zu stabilisieren. In der Literatur sind vereinzelte Ansätze zu dieser Stabilisierung zu finden [173], jedoch soll an dieser Stelle eine systematische Analyse von zwei verschiedenen Alterungsmethoden – der anodischen und der thermischen Oxidation – erfolgen. In den nächsten zwei Abschnitten werden poröse Schichten mit diesen beiden Verfahren oxidiert und ihre Brechungsindexänderung beispielhaft an Hand des Brechungsindex im IR bei $3.000 cm^{-1}$ durch die Oxidation sowie ihre Stabilität überprüft.

6.3.2 Anodische Oxidation

Die Technik der anodischen Oxidation wird ausführlich in [186, 187] beschrieben. An dieser Stelle soll nur grob das Verfahren erläutert werden: Die Proben wurden nach der Herstellung 5 min in deionisiertem Wasser gespült. Sie wurden anschließend in die gleiche Ätzzelle, die auch für die Anodisierung benutzt wird (Abb. 4.5), eingebaut. Als Elektrolyt wurde 1-molare H_2SO_4 benutzt. Mit Hilfe einer drei-Elektroden Anordnung konnten durch die verwendete Tacussel TR100 Calomel-Referenzelektrode die Potentiale während der anodischen Oxidation überprüft werden. Als konstanter Anodisierungsstrom wurde bei allen Proben ein Wert von 2 mA/cm^2 eingestellt. Diese Stromdichte ist abhängig von der Struktur und Dicke der Probe. Sie wurde so gewählt, daß die Menge der ausgetauschten Ladungsträger Q weit vor einem ersten Minimum Q_f im zeitlichen Verlauf der während der Oxidation aufgenommenen Elektrolumineszenzspektren liegt (siehe [187]), so daß ein Abriß des Ladungsträger-Transportes und damit eine undefinierte Oxidationszeit und Schichtdicke auch für geänderte Oxidationszeiten nicht vorlag.

Für die folgenden Untersuchungen wurden beispielhaft Proben mit einer Porosität von 65 % und einer Dicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ auf p^+ -PS hergestellt und nach obigen Verfahren mit Zeiten von 20 s bis 100 s anodisch oxidiert. Anschließend wurden Reflexionspektren im IR aufgenommen und die dielektrische Funktion mit Hilfe des Looyenga-Modelles bestimmt. Aus diesen Werten wurden die Wellenlängen-abhängigen Brechungsindizes bestimmt und in Abb. 6.15 aufgetragen.

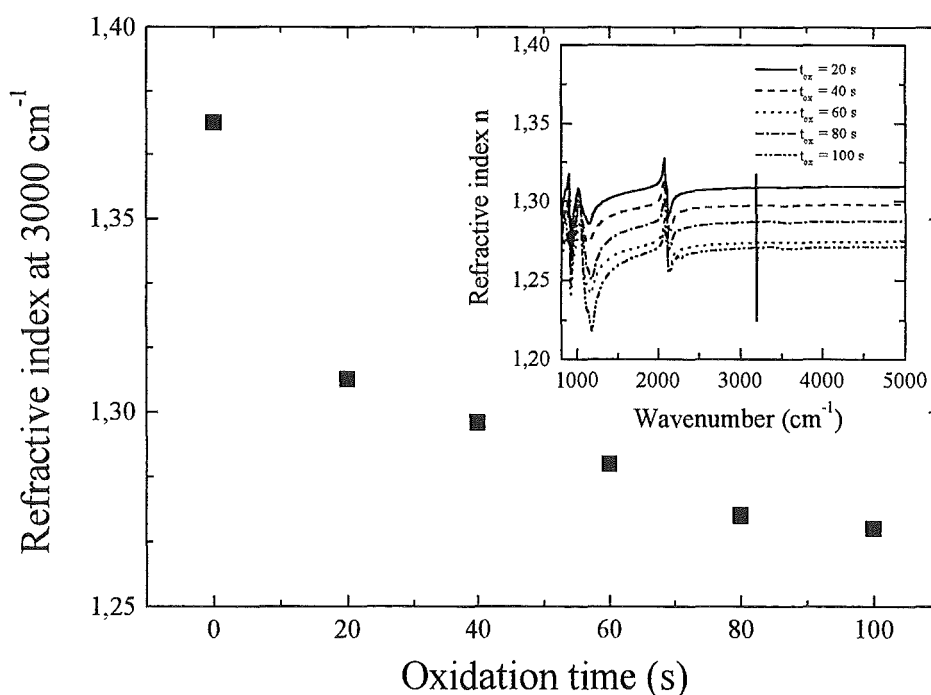


Abb. 6.15: Wellenlängenabhängiger Brechungsindexverlauf von hochdotierten p -Proben im Infraroten (Inset) und Änderung des Brechungsindex bei 3000 cm^{-1} bei geänderter Oxidationszeit. Es ist zu sehen, daß der Brechungsindex im Bereich von 2.500 cm^{-1} – 6.000 cm^{-1} nahezu konstant verläuft. Zum Vergleich ist der Brechungsindex einer frisch präparierten Probe eingetragen.

Der Brechungsindex nimmt mit zunehmender Oxidationszeit und damit zunehmender Schichtdicke des Oxides ab. Der Unterschied im Brechungsindex ist in geringem Umfang durch die Oxidationszeit steuerbar. Er variiert in einem Bereich von 1,31 bis 1,27.

6.3.3 Thermische Oxidation

Die thermische Oxidation bietet neben dem frei wählbaren Parameter der Oxidationszeit die Oxidationstemperatur. Die Oxidation wird in einem RTA-Prozeß (Rapid thermal annealing-Prozeß) in einem mit Quarzlampen bestückten Ofen mit Sauerstoffzufluß durchgeführt. Der Ofen zeichnet sich durch ein schnelles Erreichen der eingestellten Temperatur aus ($< 3\text{ s}$ für $T = 1200^\circ\text{C}$).

Aufgrund des großen Parameterraumes von Porosität, Schichtdicke, Mikrostruktur, Oxidationstemperatur und Oxidationszeit soll hier nur ein Ausschnitt betrachtet werden, aus dessen Untersuchungen auf eine Methode zur Stabilisierung von Schichten geschlossen werden soll.

Zunächst soll die Änderung des Brechungsindex bei einer konstanten, mittleren Temperatur von 450°C für verschiedene Oxidationszeiten von 1 min bis hin zu 60 min untersucht werden. Analog zu den im vorhergehenden Abschnitt präparierten Proben wurden p^+ -PS Schichten mit einer Porosität von 65 % und einer Dicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt. Nach der Anpassung der Reflexionsspektren erfolgte die Darstellung des oxidationszeitabhängigen Brechungsindex in Abb. 6.16(a).

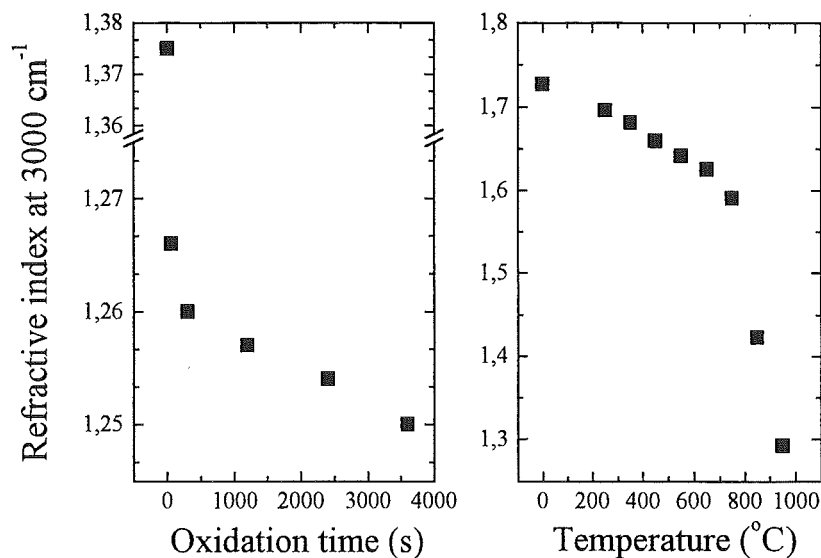


Abb. 6.16: (a) Änderung des Brechungsindex mit zunehmender Oxidationszeit bei einer Temperatur von 450°C . (b) Änderung des Brechungsindex mit zunehmender Oxidationstemperatur nach einem 10 min RTO-Schritt.

Für die Untersuchungen der Änderungen der Oxidationstemperatur wurden Proben mit geringerer Porosität von 55 % und einer Dicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ präpariert, da ausgeschlossen werden sollte, daß die Proben aufgrund des zunehmenden Volumens und der Einengung der Poren bei deutlicher Oxidation [188, 189, 190] mechanisch instabil werden. Die Ergebnisse des oxidationstemperaturabhängigen Brechungsindex sind für diese Proben in Abb. 6.16(b) wiedergegeben. Deutlich läßt sich erkennen, daß ab 750°C der Brechungsindex rapide abnimmt. Eine deutliche Änderung in der Morphologie zu höheren Temperaturen wurde bereits in [74] bei Heizexperimenten von porösen Schichten im Ultra-Hoch-Vakuum beobachtet, wobei ab ca. 550°C bereits eine Vorzeichenänderung in der Frequenzverschiebung der Phononfrequenz aus Raman-spektroskopischen

Untersuchungen festgestellt wurde. Deutliche Änderungen in der Kristallitgrößenverteilung unterstützen eine mit der Morphologie geänderten Struktur und damit eine Änderung des Brechungsindex. Es tritt eine Amorphisierung ein, die bei oxidierten Proben geringer als bei nicht oxidierten Proben ist [74].

Durch die Temperatur läßt sich der Brechungsindexbereich von 1,73 bis zu 1,29 steuern. Dieser Steuerungsbereich ist nicht ausschließlich wichtig, da nicht klar ist, ob die Langzeitstabilität bei allen Proben die gleiche ist. Vor einer solchen Überprüfung im nächsten Abschnitt soll untersucht werden, in wieweit der Brechungsindexbereich, der wichtig für ein gezieltes Design von Filterstrukturen ist, durch die Oxidation beeinflusst bzw. beschränkt wird. Dazu sollen Proben auf p^+ -PS mit unterschiedlicher Porosität hergestellt werden. Die Schichtdicke ist bei allen Proben $5\text{ }\mu\text{m}$, die Oxidation wurde bei 950°C für 5 min durchgeführt, um den größtmöglichen Unterschied zwischen oxidierten und nicht-oxidierten Proben zu beobachten. In Abb. 6.17 sind die Werte bei einer Wellenzahl von 3.000 cm^{-1} dargestellt.

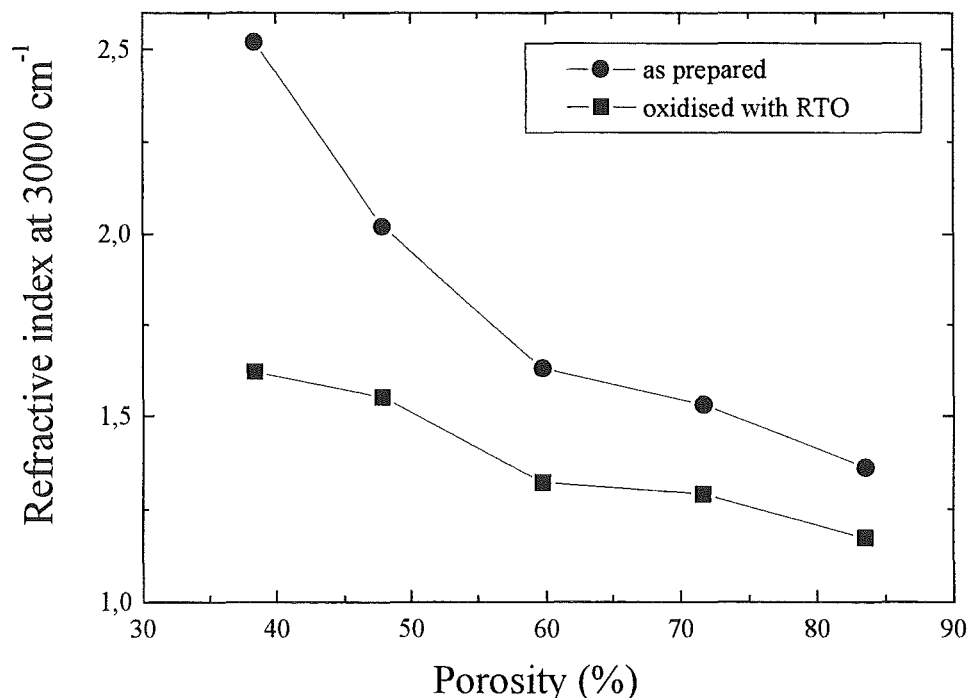


Abb. 6.17: Änderung des Brechungsindex für Oxidation bei 950°C für 5 min in Abhängigkeit der Porosität der p^+ -Proben.

Der Bereich des maximalen Brechungsindexspielraumes wird um mehr als einen Faktor 2,5 durch die Oxidation verringert. Die Folgen dieser Reduktion werden im Abschnitt 6.4 erläutert.

Vergleich von chemischer Zusammensetzung und Langzeitstabilität

Die im vorherigen Abschnitt besprochenen Änderungen bzw. möglichen Bereiche des Brechungsindex sind kein entscheidendes Merkmal für oder gegen eine bestimmte Oxidationsmethode. Aus diesem Grunde soll in diesem Abschnitt ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Proben vor und nach den verschiedenen Oxidationsmethoden sein. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Langzeitstabilität.

Aufgrund des oben schon erwähnten großen Parameterraumes kann hier nur in einem kleinen Ausschnitt die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der porösen Proben erfolgen.

Es wurden zu diesem Zweck p^+ -Proben mit einer Porosität von 65 % und einer Schichtdicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ präpariert. Anschließend wurde die Reflexion im IR gemessen und die Spektren mit Hilfe modelltheoretischer Rechnungen unter Einbeziehung der im IR vorhandenen Oszillatoren angepaßt (siehe dazu Kap. 3). Die daraus gewonnenen dielektrischen Funktionen ϵ geben Aufschluß über die Änderung vor allem der verschiedenen Sauerstoff- und Wasserstoffbanden in den porösen Schichten.

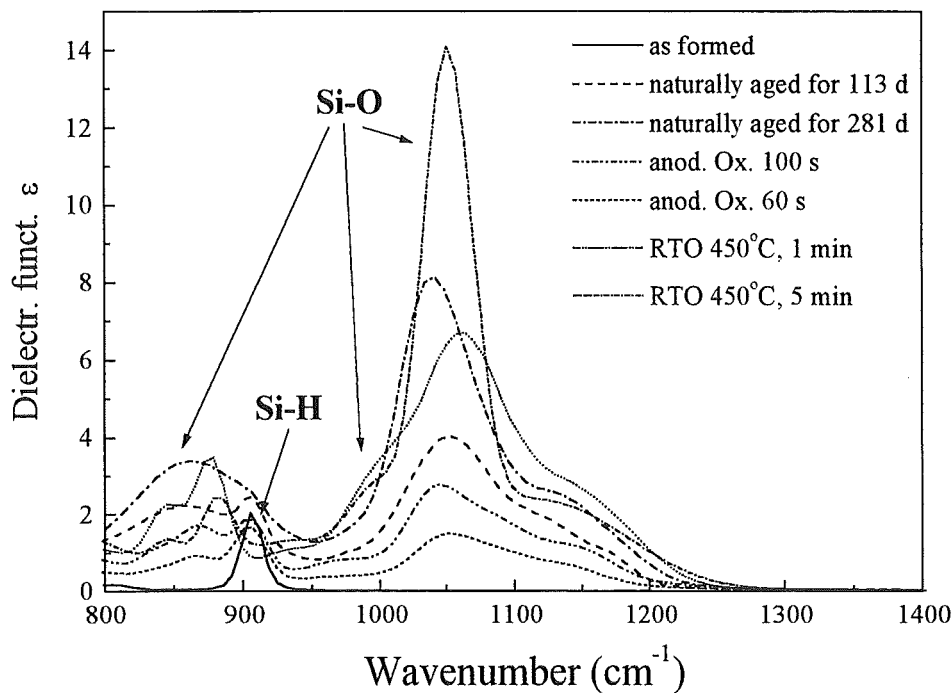
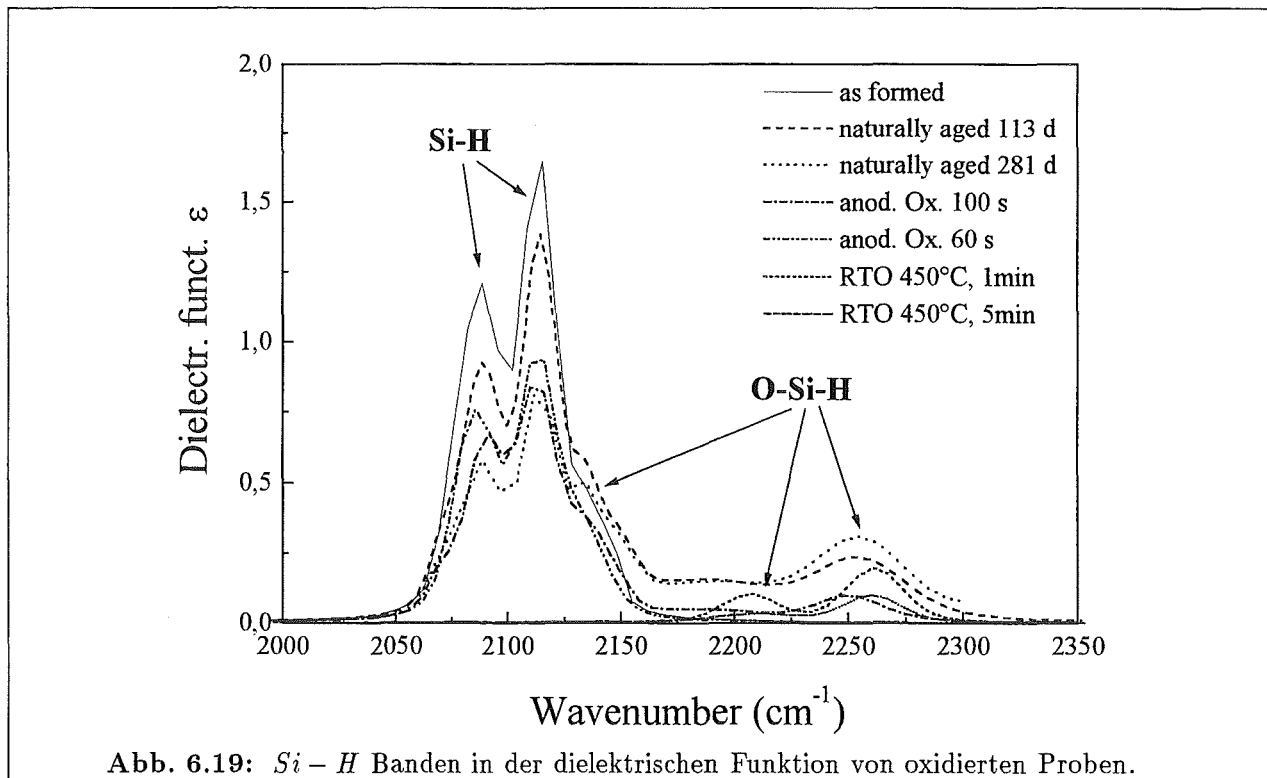


Abb. 6.18: $Si - O$ Banden in der dielektrischen Funktion von oxidierten Proben.

Aus der Änderung der dielektrischen Funktion im Bereich der $Si - O$ Moden (Abb. 6.18)¹ läßt sich feststellen, daß bei der frisch präparierten Probe kein Beitrag zu dieser Oszillatorfrequenz zu erkennen ist. Dahingegen sind bei dieser Probe deutliche $Si - H$ Scherenmoden um 910 cm^{-1} zu beobachten. Die Beiträge der anodisch oxidierten Proben sind hingegen schon stärker, jedoch erreichen die thermisch oxidierten Proben die größten Beiträge im Bereich der $Si - O$ Moden. Diese treten im Bereich von 1079 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} , also den in der Literatur bekannten Werten für SiO_2 Gläser, auf. Bei den Strukturen um 800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} handelt es sich zunächst um die auch zum SiO_2 gehörende Oszillatorfrequenz von ca. 802 cm^{-1} , die zu höheren Energien verschobenen Beiträge sind jedoch vermutlich durch den Einbau von Sauerstoff gedämpfte $Si - H$ Banden. In der Literatur waren dazu keine Angaben zu finden. Die dielektrischen Funktionen der anodisch oxidierten Proben und der natürlich gealterten Proben sind sehr ähnlich, ein geringer Wasserstoffanteil bleibt erhalten. Auch bei der Untersuchung der $Si - H$ Streckmoden bei 2087 cm^{-1} bzw. mit in rückwärtigen Bindungen eingebautem Sauerstoff bei 2100 cm^{-1} und höheren Wellenzahlen ist festzustellen (Abb. 6.19), daß die Beiträge für thermisch oxidierte Proben gänzlich verschwinden, wohingegen bei der natürlich gealterten und anodisch oxidierten deutliche Oszillatorbeiträge zu beobachten sind.

Aus den Messungen wird ersichtlich, daß die anodische Oxidation sehr stark mit der natürlichen Alterung verwandt ist. Mit Hilfe der anodischen Oxidation kann der natürlichen Alterung

¹Die Frequenzzuordnungen sind speziell für poröses Silicium in [98] bzw. in [99] für allgemeine Silicium-Verbindungen im IR aufgeführt



vorgegriffen werden.

Mit Hilfe einer weiteren Messung sowohl einer direkt nach der Präparation bei einer Zeit von 100 s anodisch oxidierten Probe als auch einer bei 450° C thermisch oxidierten Probe für 1 min soll die Änderung der Reflexion im IR nach 130 Tagen einen Eindruck von der Langzeitstabilität geben. In Abb. 6.20 sind die Infrarotspektren von Einzelschichten (p^+ -PS, 65 % Porosität und 5 μm Dicke) aufgetragen. Deutlich läßt sich bei der anodisch oxidierten Proben beobachten, was aufgrund der Oszillatoren vorher vermutet wurde: Die Oxidschicht ist stöchiometrisch noch nicht perfekt, es liegen Anteile von Wasserstoff vor. Die Lagerung an Raumluft führt daher zu einer weiteren Alterung und damit Änderung der optischen Parameter.

Die anodische Oxidation ist daher für eine dauerhafte Stabilisierung trotz des größeren Spielraumes des Brechungsindex nicht zu empfehlen.

Aus diesen Untersuchungen im vorherigen Abschnitt konnte nun gemeinsam in der Arbeitsgruppe ein Oxidationsverfahren entwickelt werden, das basierend auf der thermischen Oxidation in einem Zwei-Stufen-Prozeß [191, 188] optisch stabile und temperaturbeständige Schichten hergestellt werden konnten. Das Verfahren beruht im wesentlichen auf einer Voroxidation bei 450° C und einer anschließenden Nachoxidation bei 950° C. An dieser Stelle sei nur kurz erwähnt, daß aus Gründen der mechanischen Verspannung und des Oxidwachstums dieser Zwei-Schritte-Prozeß vorteilhaft ist. Details dazu sind in [173] zu finden. Abb. 6.21 demonstriert an Hand eines Bragg-Reflektors ($[HL]^{15}$), daß die so hergestellten Proben auch bei Lagerung unter Sauerstoff und Temperaturen von 600° während dieser 16-tägigen Lagerung keine merkliche Verschiebung der Filterfrequenz und somit auch keine Änderung der optischen Eigenschaften erfahren.

Ein weiterer Vorteil der Oxidation ist die temperaturgesteuerte Umwandlung von Silicium in SiO_2 und somit eine steuerbare Absorption in dem noch verbleibenden Silicium-Skelett. Für die damit verbundenen Anwendungen ist der Prozeß der thermischen Oxidation die beste Wahl, da dort das verbleibende Silicium Skelett schnell durchoxidiert werden kann. Dies führt dazu, daß Filter und Einzelschichten aus porösem Glas hergestellt werden können. Als Beispiel dafür soll zunächst eine Einzelschicht auf p -PS mit einer Schichtdicke von 1 μm und einer Porosität

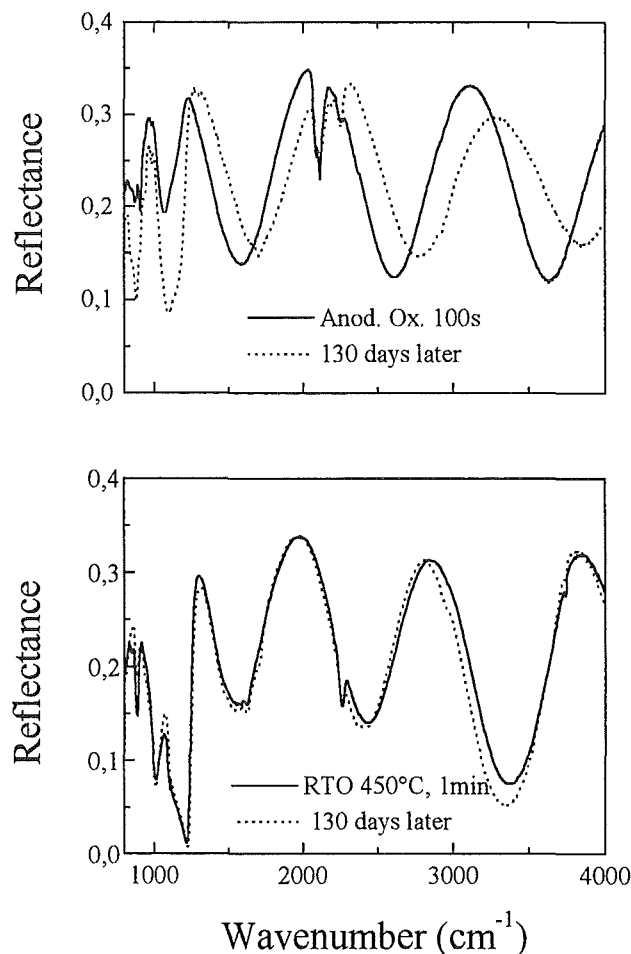


Abb. 6.20: Langzeitbeobachtung im IR bei verschiedenen Oxidationsmethoden

von 78 % dienen. Von dieser Schicht wurde vor und nach einer 30 min Oxidation bei 950° C ein Reflexionsspektrum aufgenommen (Abb. 6.22). Aus den Spektren ist leicht zu erkennen, daß Silicium-typische Strukturen vor allem im UV vollkommen verlorengehen. Statt dessen ist die vollständige Durchoxidation der Strukturen an den bis an die Meßbereichsgrenzen sich erstreckenden Schichtdickenoszillationen zu erkennen. Auch das gesamte Reflexionsvermögen nimmt zu. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um das Reflexionsvermögen von Filtern im UV zu steigern.

Bei typischen Bragg-Filtern aus porösem Silicium (hier hergestellt mit Stromdichten von 30 und 120 mA/cm² den Reflexionsmaximum-frequenzen angepaßten Schichtdicken gemäß Anhang D) zeigt sich sehr schnell eine Abnahme der maximalen Reflexion mit zunehmender Wellenzahl um fast die Hälfte des Reflexionsvermögens im roten Spektralbereich.

Durch die Oxidation der Proben bei 950° C für 60 min erreicht man eine deutliche Steigerung der Reflexion. Dies wird in Abb. 6.24 dokumentiert, bei dem die zu den Spektren oberhalb von 20.000 cm⁻¹ gehörenden Proben oxidiert wurden. Zwar sind die Spektren durch die Oxidation ins blaue verschoben, doch erhöht sich die Reflexion von 0,6 auf 0,8.

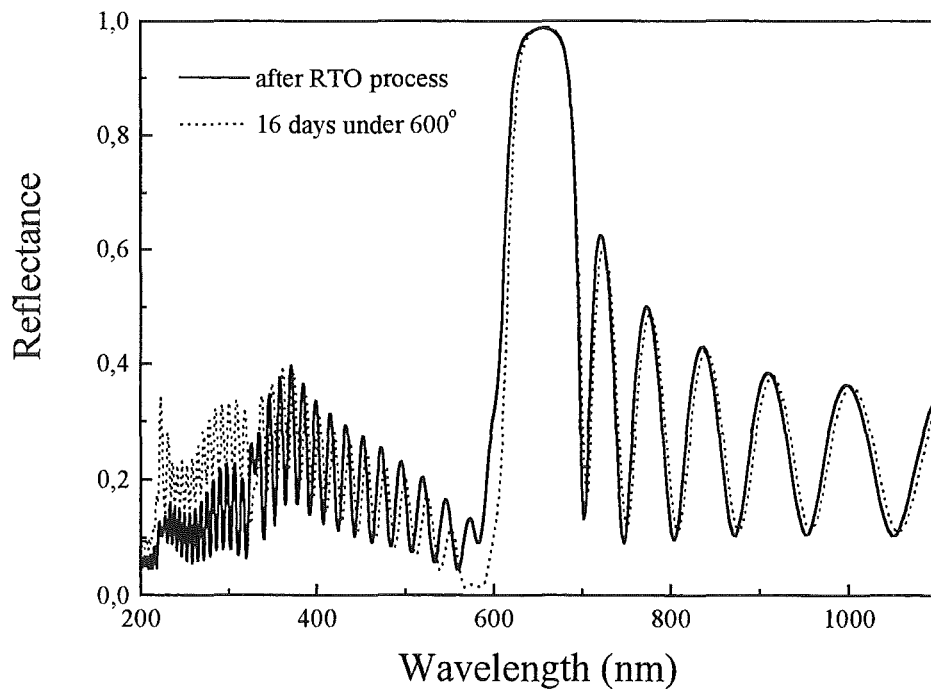


Abb. 6.21: Temperaturstabilität von Schichtsystemen nach RTO Zwei-Stufen-Prozeß

6.3.4 Klimakammer

Es konnte im vorherigen Abschnitt ein geeignetes Verfahren zur Stabilisierung von Einzelschichten und Mehrschichten aus porösem Silicium durch thermische Oxidation vorgestellt werden. Für den täglichen Einsatz von Applikationen aus porösem Silicium muß jedoch die Stabilität von

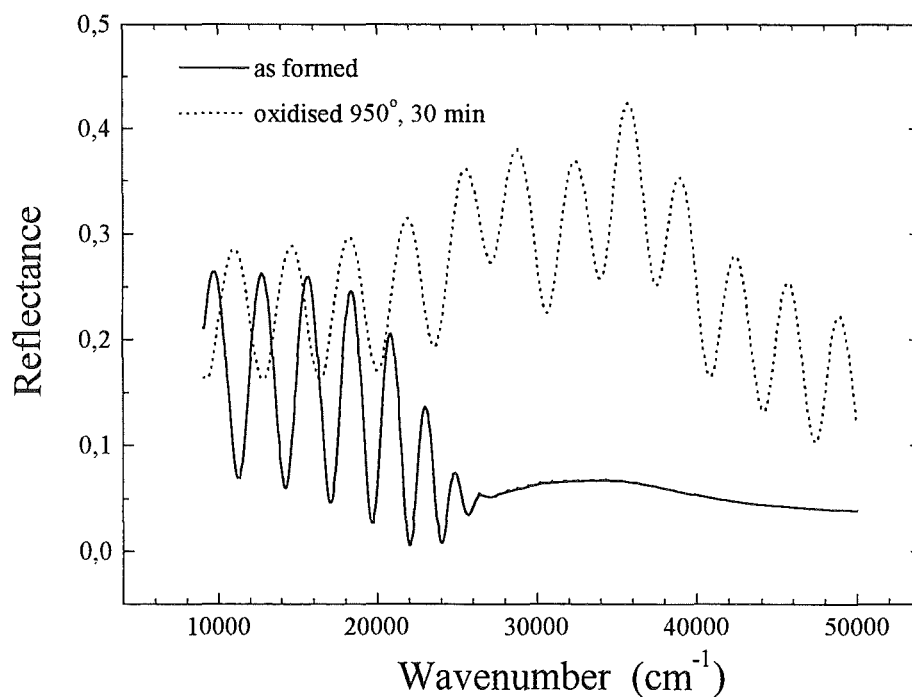


Abb. 6.22: Vergleich der Reflexionsspektren direkt nach der Herstellung einer Einzelschicht mit der nach einem RTO Prozeß.

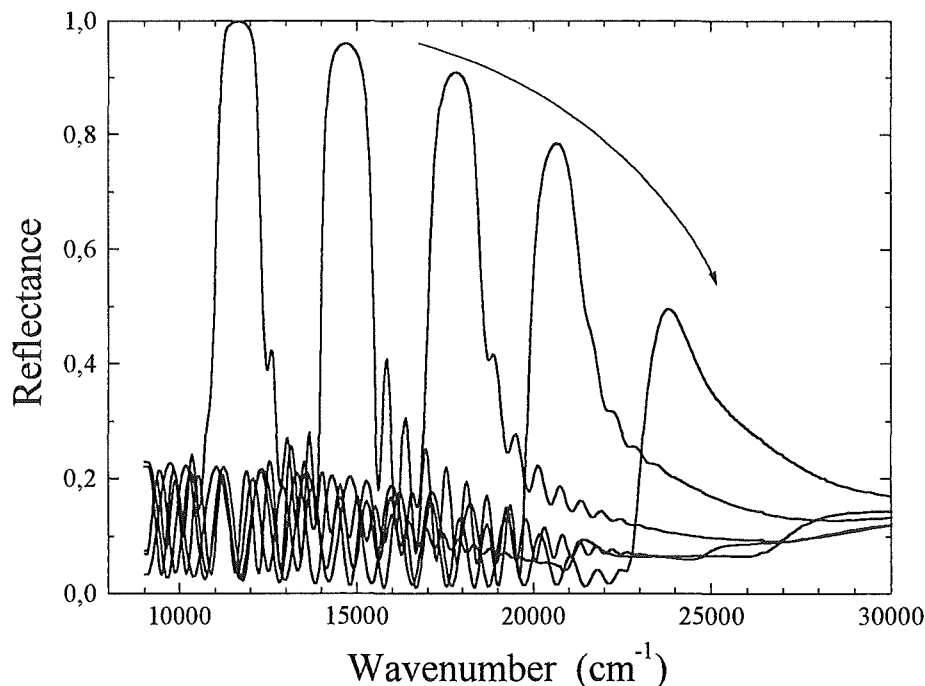


Abb. 6.23: Reflexionsspektren von nicht thermisch nachbehandelten Bragg-Reflektoren für verschiedene Wellenlängen im Sichtbaren. Deutlich ist die Abnahme des Reflexionsmaximums für größere Wellenzahlen – aufgrund der Absorption im Silicium-Skelett zu beobachten.

Filtern unter wechselnden klimatischen Bedingungen untersucht werden, um eventuelle Nachoxidationen oder Einlagerungen von Stoffen in den Poren beurteilen zu können.

Diese Untersuchung soll im folgenden mit Hilfe von thermisch oxidierten und unoxidierten Filtern in einer Klimakammer erfolgen. In der in dieser Arbeit verwendeten Klimakammer konnten sowohl Luftfeuchte als auch Temperatur in einem vorwählbaren und Computer-gesteuerten Prozeß geregelt werden. Zusätzlich konnte eine dem Sonnenspektrum ähnliche Beleuchtung ein- und ausgeschaltet werden. Bei den vorliegenden Versuchen war diese Beleuchtung immer eingeschaltet.

Bevor auf detaillierte Untersuchungen eingegangen wird, soll zunächst der qualitative Effekt von verschiedenen klimatischen Bedingungen auf Interferenzfilter aus porösem Silicium untersucht werden. Dazu wurden Bragg-Reflektoren für verschiedene Wellenlängen auf p -PS mit Stromdichten von $30/120 \text{ mA/cm}^2$ und verschiedenen Ätzzeiten und somit unterschiedlichen Filterfrequenzen hergestellt. Die Wiederholungszahl der $[HL]$ -Schichten betrug 20. Ansonsten wurden die Schichten analog zu den in Abb. 6.23 vorgestellten Proben präpariert. Für jede Filterfrequenz wurden zwei Proben mit gleichen Ätzparametern hergestellt. Während nach der Herstellung ein Probensatz direkt für die Bestimmung der Reflexionsspektren ausgewählt wurde, wurde der andere Satz thermisch in einem Zwei-Stufen Prozeß oxidiert (60 min bei 450°C und 20 min bei 950°C) und anschließend die Reflexionsspektren vermessen. Beide Probensätze wurden danach in der Klimakammer für 10 Tage dem in Abb. 6.25 vorgestellten Temperatur- und Feuchtezyklus ausgesetzt. Danach wurden die Proben erneut vermessen. Die Ergebnisse der optischen Charakterisierung sind in Abb. 6.26 aufgetragen.

Es ist zu erkennen, daß die klimatischen Bedingungen sowohl auf die nicht stabilisierten als auch auf die stabilisierten Proben einen deutlichen Einfluß haben. Während im Falle der unbehandelten Proben die Filterfrequenz zu größeren Wellenzahlen schiebt, ist für die thermisch oxidierten

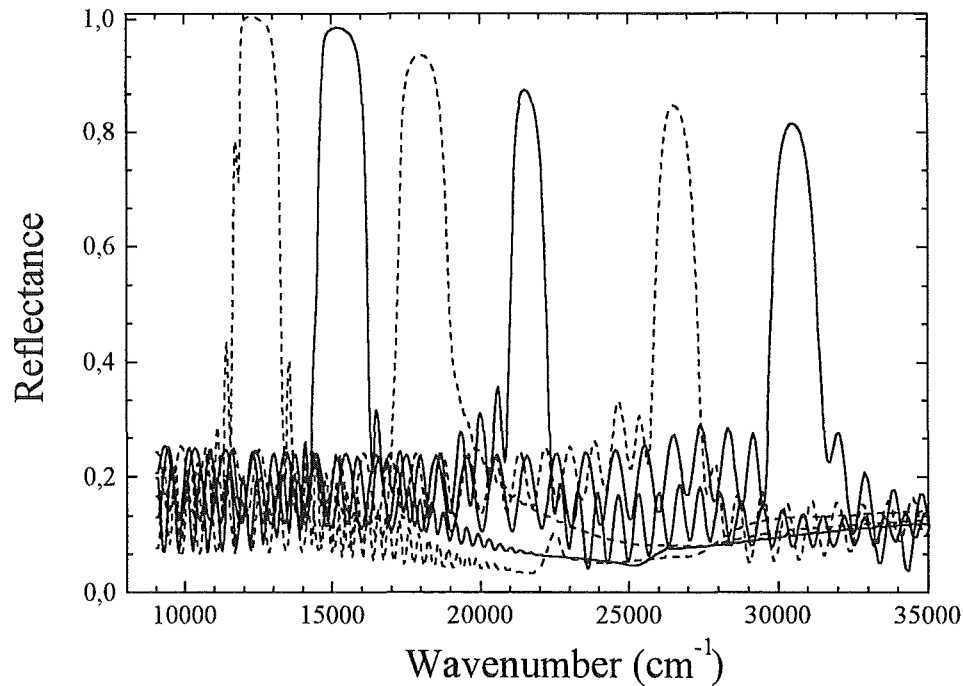


Abb. 6.24: Reflexionsspektren von thermisch nachbehandelten Bragg-Reflektoren für verschiedene Wellenlängen im Sichtbaren (Oxidationsparameter: Zwei-Stufen Oxidation bei 450°C für 60 min und 950°C für 20 min). Durch die Oxidation wurde die Absorption im blauen Spektralbereich merklich gegenüber Abb. 6.23 vermindert.

Proben ein entgegengesetzter Trend zu beobachten. Im ersten Fall ist die Frequenzverschiebung

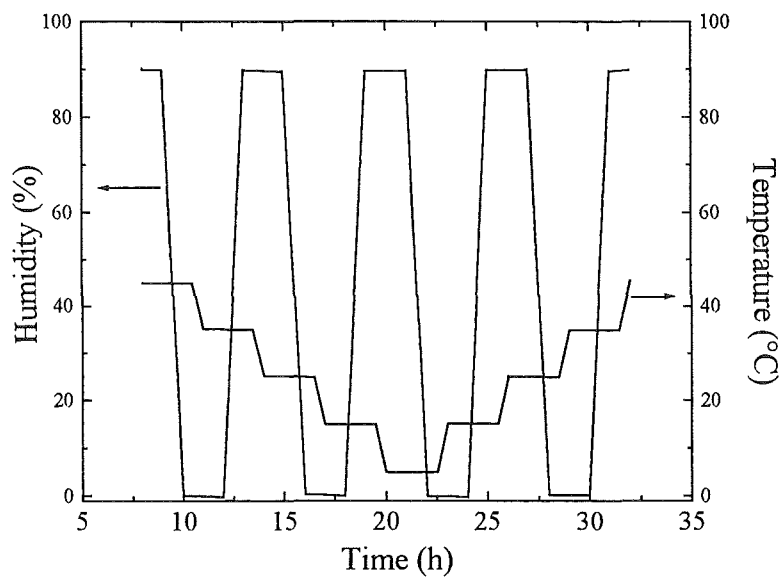


Abb. 6.25: Temperatur- und Feuchteprofil, welches in der Klimakammer gefahren wurde. Zusätzlich wurden die Proben beleuchtet.

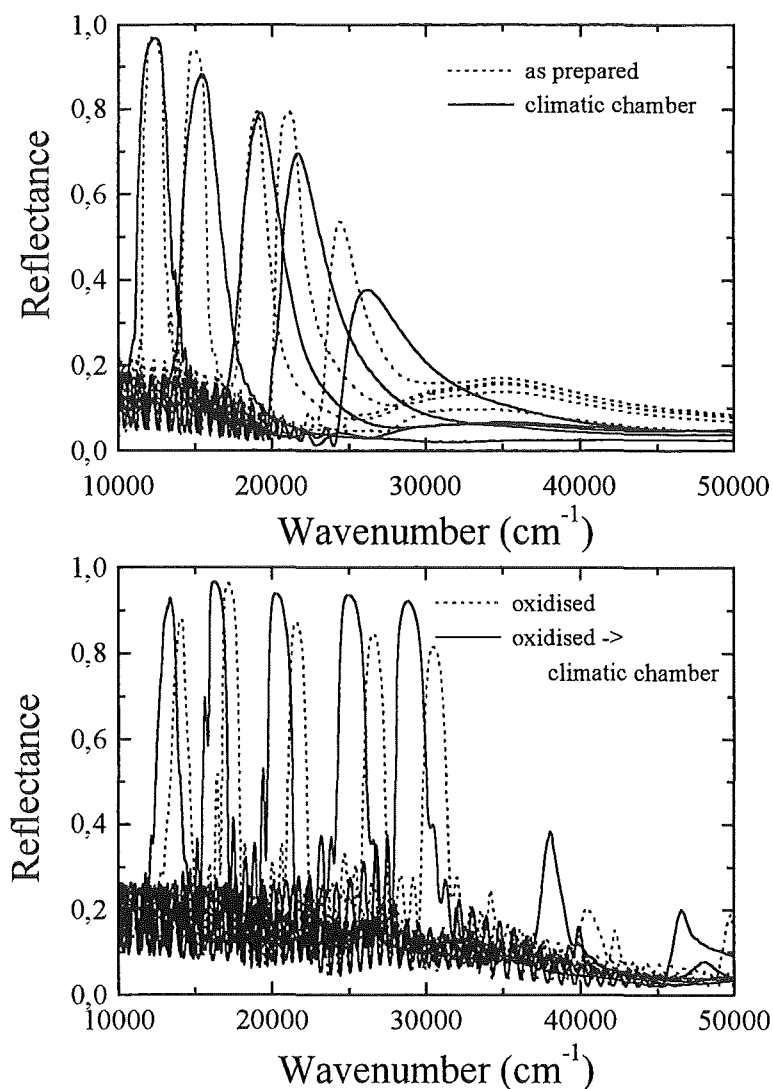


Abb. 6.26: Obere Abb.: Vergleich von Reflexionsspektren von unbehandelten Proben und Proben, die 10 Tage dem in Abb. 6.25 dargestellten Temperatur- und Feuchtezyklus einer Klimakammer ausgesetzt waren. Im Vergleich dazu in der unteren Abbildung thermisch oxidierte Proben vor und nach der Lagerung in der Klimakammer.

durch die zunehmende Oxidation der noch nicht oxidierten Proben zu erklären. Die Reduktion des Brechungsindex der Silicium-Komponente durch die Oxidation ist für diesen Shift verantwortlich (siehe auch nächsten Abschnitt). Die Frequenzverschiebung zu geringeren Wellenzahlen im Falle der oxidierten Proben kann nur im Rahmen der Untersuchung der Proben im IR bewertet werden. Zu diesem Zweck wurde eine Einzelschicht mit den in der Bildunterschrift zu Abb. 6.27 aufgezeichneten Probenparametern hergestellt und sowohl vor als auch nach der Einschleusung in die Klimakammer spektroskopisch im IR-Bereich untersucht. Die wesentlichen Änderungen der Spektren lassen sich in den Bereichen 2.700 cm^{-1} bis 2.900 cm^{-1} bzw. bei ca. 3.000 cm^{-1} feststellen. Dort liegen Si-C-O bzw. H_2O Schwingungsbanden (siehe [98] und [99]).

Die in den Filtern beobachtete Frequenzverschiebung kann damit durch die Einlagerung von physisorbiertem Wasser aus der Luft in der porösen Struktur verstanden werden. Durch die Änderung des Brechungsindex liegt jetzt ein effektives Medium aus den drei Komponenten Luft, Silicium und Wasser vor. Der Brechungsindex der bisherigen Luftkomponente vergrößert

sich und das Gesamtbrechungsindexverhältnis von nieder- zu hochporöser Schicht verkleinert sich damit, was zu der gezeigten Frequenzverschiebung führt. Weiterhin sind dadurch die nach der thermischen Oxidation bereits vorhandenen Reflexionsmaxima höherer Ordnung wesentlich ausgeprägter. Aus diesen Untersuchungen läßt sich feststellen, daß das hydrophile Verhalten der thermisch oxidierten Proben vermutlich zu einer Aufnahme der Luftfeuchtigkeit führt und damit zu einer Frequenzverschiebung.

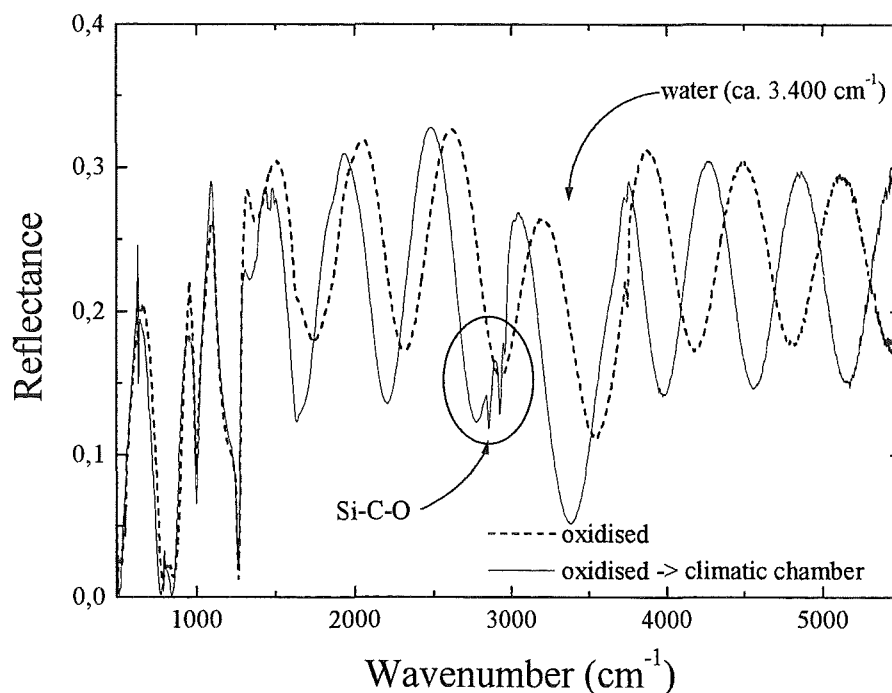


Abb. 6.27: Vergleich von IR-Spektren von oxidierten Einzelschichten vor und nach der Lagerung in der Klimakammer. Die Probe wurde mit 120 mA/cm^2 geätzt, die resultierende Schichtdicke betrug $5 \mu\text{m}$. Die Oxidation fand nach dem im vorherigen Abschnitt erwähnten zwei-Stufen-Prozeß im RTA Prozeß statt.

Die Herkunft des Kohlenstoffes ist noch nicht eindeutig geklärt. Im Vergleich zu natürlich gealterten Proben [98] ist der Kohlenstoffanteil in den Proben sehr hoch. Dies kann auch durch die zuvor in der Klimakammer beobachteten Pflanzen verursacht worden sein. Eine genauere Untersuchung war durch den nur zeitweise gegebenen Zugriff auf die Klimakammer bisher nicht möglich.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen läßt sich erkennen, daß die optischen Eigenschaften der porösen Filter durch hohe Luftfeuchte beeinflusst werden können. In zukünftigen Untersuchungen ist nun zu bestimmen, ab welcher Feuchtigkeit für die jeweilige Anwendung eine kritische Frequenzverschiebung der Filterfrequenz auftritt. Für viele Anwendungen als optische Filter oder Kaltlichtreflektor z. B. in der Beleuchtungsindustrie spielt diese Tatsache durch die ständige Aufheizung der Probe infolge der hohen Wärmeentwicklung der Lichtquelle eine untergeordnete Rolle. Weitaus wichtiger ist in diesem Fall ein gezieltes und verbessertes Design der Filterstrukturen, welches nach einer kurzen Betrachtung der Beeinflussung der Reflexionscharakteristik typischer Bragg-Reflektoren im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden soll.

6.4 Exkurs: Variation von Brechungsindexverhältnis und Schichtzahl in diskreten Filtern

In diesem Abschnitt soll geschildert werden, welchen Einfluß die Wiederholungszahl der $[HL]$ -Doppelschichten und das Brechungsindexverhältnis eines einfachen Bragg-Reflektors auf dessen Reflexionscharakteristik haben. Ziel ist es, für bestimmte Anwendungen zunächst von vorne herein im Ansatz die richtigen Parameter zur Filterherstellung zu gewinnen und zu optimieren. Dabei ist zu beachten, daß für manche Anwendungen (z. B. Breitbandfilter) nicht zwangsläufig ein scharfer und schmaler Reflexionspeak das Ziel der Herstellung ist.

Zur Untersuchung sollen zunächst Reflexionsspektren von Schichtsystemen auf p -PS simuliert werden. In diese Simulation gehen die dielektrischen Funktionen von gemessenen porösen Einzelschichten der jeweiligen Porosität bzw. Anodisierungsstromdichte der im Schichtsystem auftauchenden Schichtsysteme, deren Dicke sowie die dielektrische Funktion von kristallinem Silicium ein. Die dielektrischen Funktionen wurden gemäß der Looyenga Effektiv-Medium Theorie miteinander kombiniert. In Tabelle 6.1 sind die Vorgabewerte der Simulation aufgelistet. Die zu dem Maximalreflexion bei 16.000 cm^{-1} gehörigen Schichtdicken der in dem Schichtsystem exemplarisch verwendeten Schichten mit Anodisierungsstromdichten von 30 mA/cm^2 bzw. 120 mA/cm^2 wurden gemäß Anhang D bestimmt.

Stromdichte [mA/cm ²]	Porosität [%]	Brechungsindex bei 16.000 cm^{-1}	geometr. Dicke [μm]
30	67,07	1,86	0,0839
40	68,02	1,80	0,0869
50	69,45	1,74	0,0892
80	73,02	1,59	0,0985
110	76,59	1,49	0,1051
120	77,78	1,46	0,1076

Tabelle 6.1: Parameter zur Simulation der Auswirkung unterschiedlicher Brechungsindexverhältnisse in einem Bragg-Reflektor auf die Reflexionscharakteristik.

Bei der Änderung der Schichtabfolge $[HL]^x$ muß zunächst beachtet werden, daß aufgrund der unterschiedlichen Absorption der nieder- und hochporösen Schichten der Maximalwert der Reflexion deutlich unterschiedlich ist (vergl. Abb. 6.28 (a) und (b)). Durch die Erhöhung der Schichtwiederholungen wird eine geringere Halbwertsbreite, ein höheres Reflexionsmaximum und eine bessere Unterdrückung der Seitenbanden erreicht. Ab ca. 20 Wiederholungen macht sich diese Änderung mit zunehmender Wiederholungszahl weniger stark bemerkbar.

Weiterhin ist aus den Simulationen in Abb. 6.29 abzuleiten, daß bei einem geringeren Brechungsindexverhältnis zwar die Halbwertsbreite des Reflexionsmaximums abnimmt, zudem aber auch die maximale Reflexion sich verringert.

Mit Hilfe der hier kurz diskutierten, einfachen Simulationen ist es möglich, die wesentlichen Eckdaten zur optimierten Herstellung von einfachen Filterstrukturen wie z. B. Bragg-Reflektoren zu realisieren. Aufwendigere Filter mit über diesen Ansätzen hinausgehenden Eigenschaften wie z. B. der Unterdrückung der durch die Reflexionen an den einzelnen $\lambda/4$ Schichten entstehenden Seitenbanden oder ein komplexes Design des Reflexionsspektrums mit Mehrfachmaxima sind erst durch die Herstellung von komplexen Filterstrukturen realisierbar, so wie sie im nächsten Abschnitt vorgestellt werden sollen.

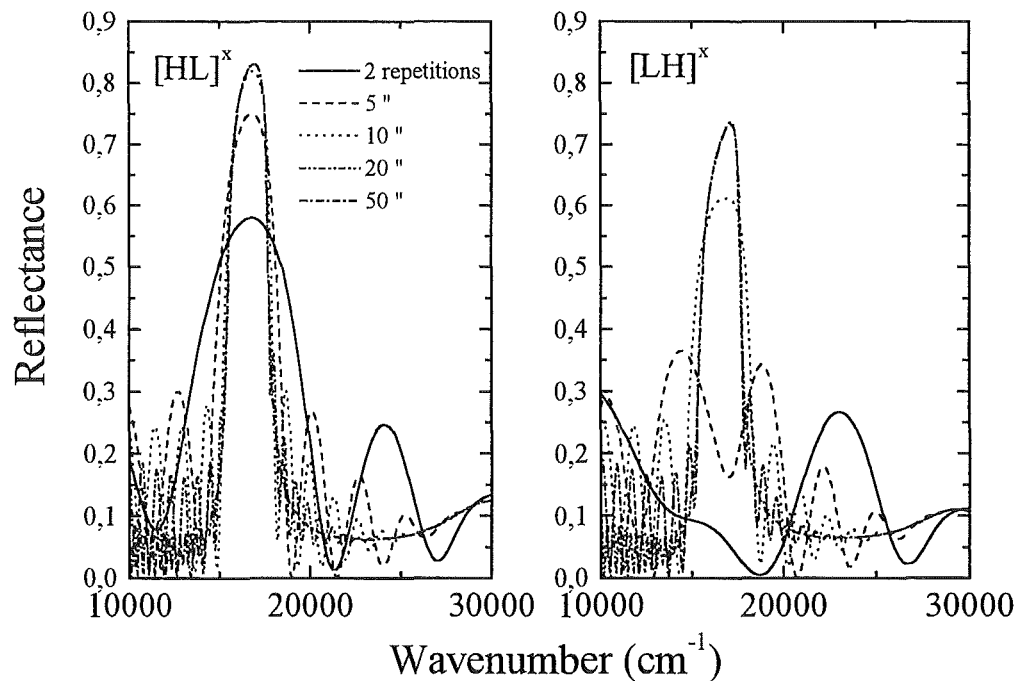


Abb. 6.28: Simulation der Reflexionsspektren auf der Basis der Looyenga Effektiv-Medium Theorie. (a) Änderung der Wiederholungsanzahlen der $[HL]$ Schichten. In (b) wurde mit einer L Schicht, also einer hochporösen Schicht begonnen.

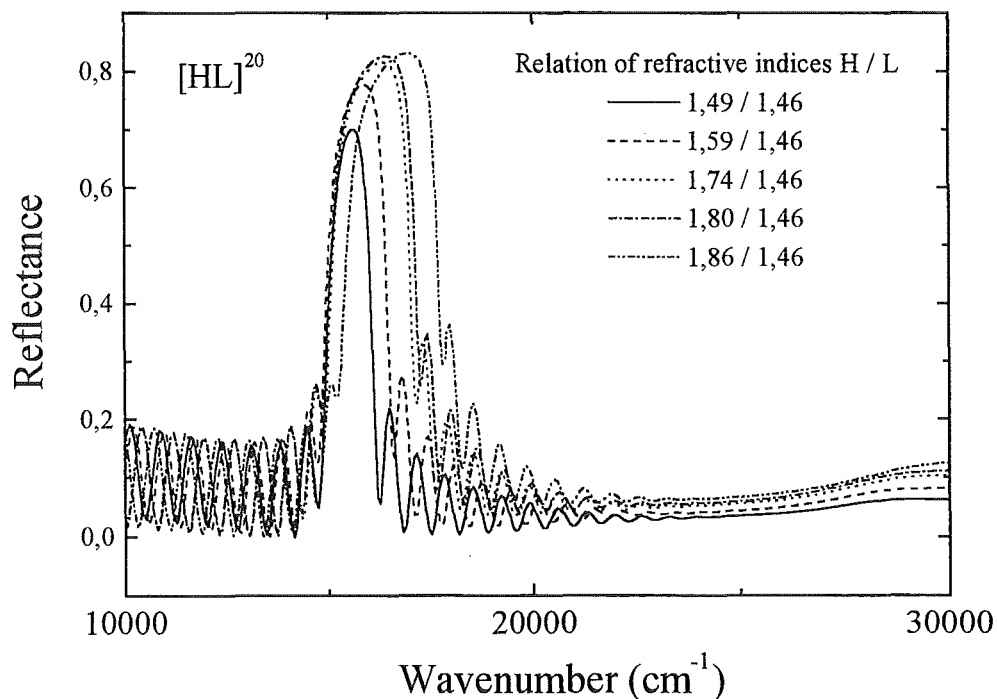


Abb. 6.29: Simulation der Reflexionsspektren gemäß Abb. 6.28, jedoch mit geändertem Brechungsindexverhältnis aufgrund unterschiedlicher Porositäten der H -Schicht.

6.5 Komplexe Filterstrukturen

Als komplexe Filterstrukturen werden Filter beschrieben, deren Aufbau sich nicht aus diskreten Filterschichten mit einer an diesen einzelnen Schichten berechenbaren Reflexion beschreiben lässt.

ben läßt, sondern die vielmehr auf dem Prinzip beruhen, daß die Fourier-Transformation des tiefenabhängigen Brechungsindex in einem Schichtsystem der Reflexion im Wellenlängenspektrum entspricht [192, 193, 194]. Die Realisierung dieser Filterstrukturen war bis zu dem jetzigen Zeitpunkt schwierig, da die graduelle Änderung des Brechungsindex nur in der Auftragung von diskreten Schichten mit leicht geändertem Brechungsindex realisiert werden konnte. Typische Materialien waren SiO_x und TiO_x [195], bei denen der Sauerstoffanteil in diskreten Schichten verändert wurde. Im porösen Silicium bietet sich die Herstellung geradezu an, da durch die graduelle Änderung der Anodisierungsstromdichte auch der Brechungsindex einer graduellen Änderung unterzogen wird. Diese Filterstrukturen, die Theorie der Brechungsindexänderung sowie ihre Realisation in porösem Silicium sollen in den nächsten Abschnitten vorgestellt werden. Erste Vorversuche dazu fanden bereits in [31] statt.

6.5.1 Theorie

Die hinter der Erstellung von komplexen Filtern – auch Rugate Filter genannt – stehende Theorie beruht im wesentlichen auf der Fouriertransformation der wellenzahlabhängigen Reflexion $R(\nu)$ in eine tiefenabhängige Brechungsindexänderung $n(z)$. Die Reflexion ist dabei gegeben als

$$\begin{aligned} R(\nu) \cdot \exp[i\phi(\nu)] &= \int_0^{\alpha_0} r(\alpha) \cdot \exp(-2i\pi\nu\alpha) d\alpha \\ r(\alpha) &= \frac{\frac{dn}{d\alpha} - i \cdot \frac{dk}{d\alpha}}{2(n - ik)} \\ \alpha &= \int_0^z [n(z) - ik(z)] dz \end{aligned} \quad (6.7)$$

Dabei ist ϕ eine Phasenvariable und n bzw. k sind der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex. Mit Hilfe dieser Formel sind Berechnungen von $R(\nu)$ als Funktion von $n(z)$ möglich. Hierzu gibt es vielfältige numerische Ansätze für unterschiedliche Schichtsysteme, die in Simulationen in [196] und [197] vorgestellt werden. Die grundlegende Transformationsformel 6.7 kann durch weitere zusätzliche Faktoren die Reflexionscharakteristik beeinflussen:

- *Apodisation*: Apodisation bedeutet eine Amplitudenmodulation des sinus-förmigen Brechungsindexverlaufes. Diese Modulation kann im einfachsten Fall eine überlagerte cosinus-Funktion sein, die die Modulation des Brechungsindex zum Schichtanfang bzw. -ende hin abklingen läßt. Rechnungen haben gezeigt, daß dadurch die Seitenbanden von Rugate-Filtern verringert werden [198].
- *Brechungsindexanpassung*: Bei der Brechungsindexanpassung wird der Brechungsindex am Schichtanfang bzw. -ende in den Brechungsindex des den Schichtanfang und das Schichtende umgebenden Materials überführt. Im Beispiel des porösen Siliciums wären dies der Brechungsindex von Luft bzw. Silicium-Substrat. Auch diese Maßnahme verbessert die Unterdrückung der Seitenbanden [198, 199, 200].

Die hier vorgestellten Überlegungen sollen nun in die Herstellung von komplexen (Rugate) Filtern aus porösem Silicium einfließen. Weiterhin sei noch erwähnt, daß auch Mehrfachpeakstrukturen im Reflexionspektrum durch Überlagerung von Sinusschwingungen hergestellt werden können. Eine typische Überlagerung des Brechungsindex ist durch den folgenden Zusammenhang gegeben:

$$n(z) = n(\lambda) + \frac{n_{max} - n_{min}}{2} \cdot \left(1 + \cos \left(\frac{\pi |z - \bar{z}|}{\tau} \right) \right) \cdot \left[\frac{1}{2} \cos \left(\frac{2\pi z}{\frac{\lambda_1}{2} \cdot \frac{1}{n(\lambda_1)}} \right) + \frac{1}{2} \cos \left(\frac{2\pi z}{\frac{\lambda_2}{2} \cdot \frac{1}{n(\lambda_2)}} \right) \right] \quad (6.8)$$

Hierbei ist $\bar{z}$ die mittlere Tiefe des Gesamtschichtsystems, z die Tiefenvariable, λ_1 die Wellenlänge vom ersten Reflexionspeak, λ_2 für den zweiten, λ die mittlere Wellenlänge, τ die viertel-Periode der Einhüllenden in nm und n_{min} , n_{max} die jeweiligen Brechungsindizes der porösen Schichten eines Bragg-Reflektors mit gleichem Reflexionsmaximum wie die jeweiligen Peaks der Doppelstruktur. Die beiden Reflexionsmaxima dürfen bei dieser Berechnung aufgrund des multiplikativen Mittelungsfaktors am Anfang der Gleichung 6.9 nicht zu weit auseinanderliegen.

Weitere funktionale Modulationen des Brechungsindex wie z. B. eine gaußförmige Variation, die in einer spektral breiten und konstanten Reflexion für z. B. Antireflexschichten resultiert, sind möglich, sollen doch an dieser Stelle nicht betrachtet werden.

6.5.2 Realisierung in porösem Silicium

Zunächst einmal soll ein typischer Rugate-Filter auf porösem Silicium hergestellt und untersucht werden. Das Reflexionsmaximum eines solchen Filters ergibt sich gemäß vorherigem Abschnitt vereinfacht aus dem Produkt von doppelter Periodenlänge der Brechungsindex-Modulation und der mittleren Amplitude der Modulation.

Vergleicht man das Reflexionsspektrum eines Bragg-Reflektors mit dem eines Rugate-Filters für eine Wellenzahl von 15.000 cm^{-1} (siehe Abb. 6.30) auf p -PS, so erkennt man deutlich die

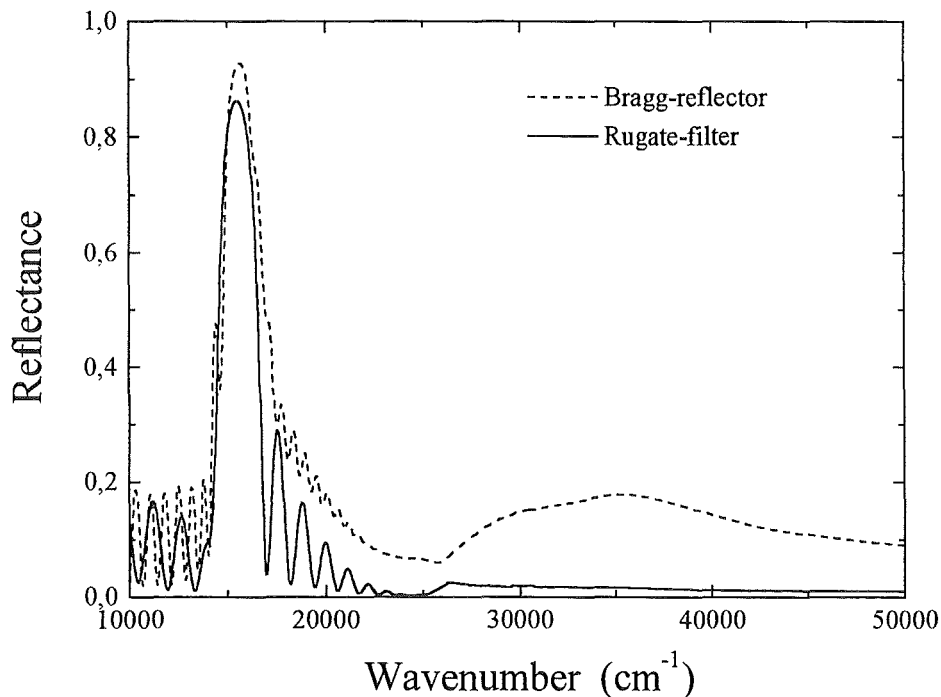


Abb. 6.30: Reflexionsspektrum eines Rugate-Filters aus porösem Silicium im Vergleich zu einem Bragg-Reflektor für die gleiche Wellenzahl von 15.000 cm^{-1} .

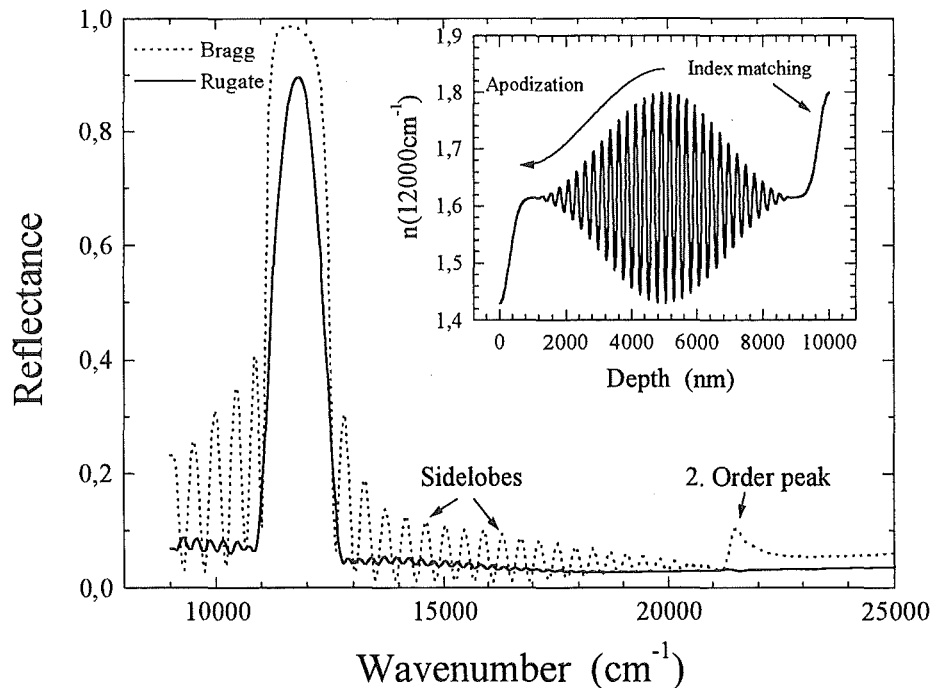


Abb. 6.31: Reflexionsspektrum eines optimierten Rugate-Filters aus porösem Silicium im Vergleich zu einem Bragg-Reflektor mit Reflexionsmaximum bei 11.800 cm^{-1} . Bei dem Rugate-Filter wurde, wie im Inset angegeben, der Brechungsindex mit einer cosinus-Funktion moduliert und schließlich an den Brechungsindex der umgebenden Medien angepaßt. Der Bragg-Reflektor bestand aus Schichten analog denen zur Abb. 6.30, jedoch mit einer Wiederholungszahl $[HL]^{24}$.

geringere Halbwertsbreite und Unterdrückung der Reflexion im UV Bereich des Rugate-Filters, vor allem der Seitenbanden. Während der Bragg-Reflektor aus 40 diskreten Einzelschichten mit Stromdichten von $30/120\text{ mA/cm}^2$ bestand, wurde der Strom für den Rugate-Filter zwischen diesen Werten als Maxima und Minima sinusförmig variiert. Die Schichtdicke des Rugate-Filters ist etwa doppelt so groß wie die des Bragg-Reflektors.

Fügt man nun die im ersten Abschnitt eingeführte Apodisation und die Brechungsindexanpassung in die Modulation des Brechungsindex ein, so erhält man das in Abb. 6.31 vorgestellte Reflexionsspektrum eines optimierten Rugate-Filters im Vergleich zu einem Bragg-Reflektor gleicher Maximalreflexion.

Bei diesem Rugate-Filter ist der Vorteil der Unterdrückung von Seitenbanden bzw. Reflexionsmaxima höherer Ordnung sehr viel deutlicher als im Falle des einfachen Rugate-Filters. Das Verhältnis von Peakmaximum zu Reflexion in den Seitenbereichen liegt bei diesem Filter bei $25 : 1$, während es bei dem nicht-optimierten Filter bei $3 : 1$ liegt.

Analog zum dem Rugate-Filter mit einem Reflexionsmaximum können nun Brechungsindexmodulationen überlagert werden. Gemäß der im vorherigen Abschnitt gezeigten Berechnungsformel 6.9 wurden Filter für zwei Reflexionsmaxima hergestellt. Ein Beispiel für die Reflexionseigenschaften der Filterstrukturen sowie deren Brechungsindexverlauf ist in Abb. 6.32 dargestellt. Man erkennt die beiden Peaks bei 15.000 cm^{-1} und 12.000 cm^{-1} bei geringerer Reflexion. Die tatsächliche Peaklage stimmt hervorragend mit der Soll-Peaklage überein.

An dieser Stelle sollen zwei während der Herstellung beobachtete Probleme der komplexen Filterstrukturen nicht unerwähnt bleiben: Zum einen werden für einen möglichst effektiven Rugate-

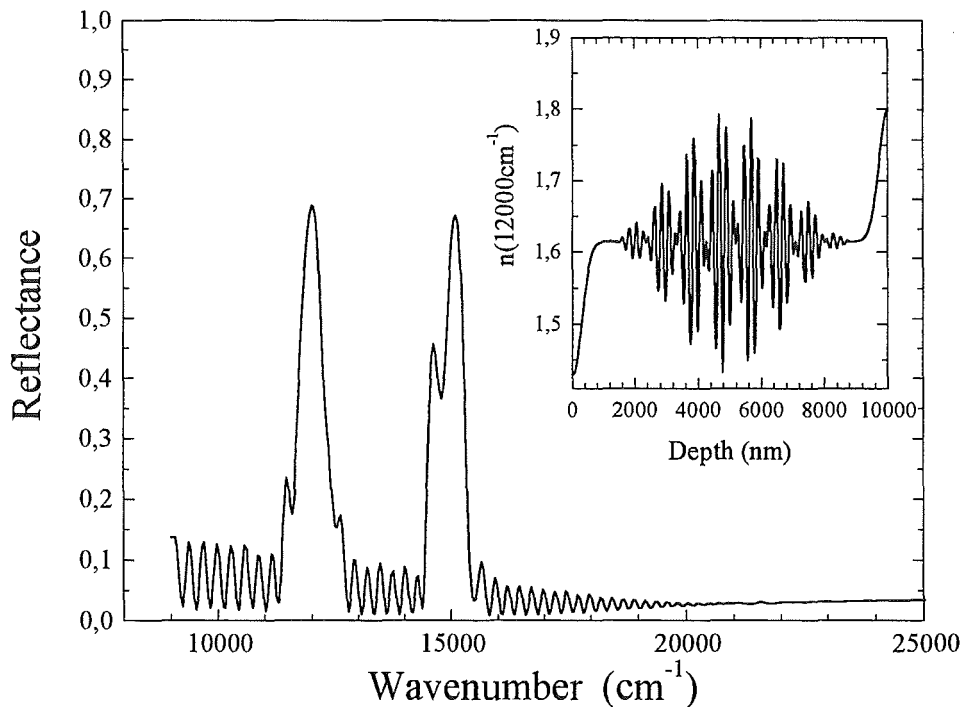


Abb. 6.32: Doppelpeakstrukturen durch Überlagerung zweier sinus-Funktionen. Die Reflexionsmaxima liegen bei 15.000 cm^{-1} und 12.000 cm^{-1} . Im Inset ist die tiefenabhängige Brechungsindexänderung gezeigt.

Filter in der Modulation des Brechungsindex die Extremwerte zwischen minimalem und maximalem Brechungsindexwert voll ausgeschöpft. Dies führt in den Bereichen niedriger Porosität zu einer erhöhten Absorption im Filter im Vergleich zum Bragg-Reflektor, wie es auch in den Spektren der Rugate-Filter beobachtet werden konnte. Zum anderen werden bei der Herstellung der Rugate-Filter aufgrund der großen Periodenlänge und der Notwendigkeit der Wiederholung der Perioden doppelt bis dreifach dickere Schichten hergestellt als bei vergleichbaren Bragg-Reflektoren. Aufgrund der in Kap. 5 erwähnten Tiefeninhomogenitäten kommt es zu deutlichen Verschiebungen der Reflexionsmaxima (siehe Abb. 5.11).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Herstellung von komplexen Interferenzfiltern eine Fülle von neuen Möglichkeiten für die Herstellung von Filtern eröffnet, die bis zum jetzigen Zeitpunkt nur sehr schwer oder gar nicht mit anderen Materialien zu realisieren waren. Die Rugate-Filter bieten im einfachsten Fall der sinus-förmigen Modulation des tiefenabhängigen Brechungsindex deutliche Vorteile im Bezug auf Unterdrückung von Reflexionsmaxima höherer Ordnungen und von Seitenbanden der Filter, die im Falle des typischen Bragg-Reflektors durch Reflexionen an den einzelnen Schichten bzw. am Interface Substrat/PS und Luft/PS auftauchen. Dabei hat sich herausgestellt, daß weitere optionale Änderungen wie die Apodisation und die Brechungsindexanpassung die Reflexion maßgeblich verbessern. Sicherlich konnte an dieser Stelle nur ein kleiner Ausschnitt aus den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten gegeben werden. Weitere, mit diesen Filtern realisierbare optische Komponenten sind

- Breitbandfilter, die im wesentlichen im sichtbaren reflektieren und im IR und UV absorbieren und somit als Reflektor im Beleuchtungsbereich eingesetzt werden können,

- sog. $v(\lambda)$ -Filter, d. h. Filter, die der Empfindlichkeit des menschlichen Auges angepaßt sind und damit spektral abhängige Beleuchtungsstärken detektieren können oder zur Kalibration von Farbeindrücken dienen und
- Antireflexschichten, die in weiten, spektralen Bereichen absorbieren und somit auf Solarzellen eingesetzt werden können und zur Steigerung der Effizienz dieser führen.

Diese Themengebiete bleiben jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Kapitel 7

Applikationen

In dem folgenden Kapitel sollen neue Applikationen unter Verwendung von Einzelschichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Angefangen von neuen Verfahren zur Herstellung von benachbarten Filterstrukturen (Abschn. 7.1) ohne die für poröses Silicium schwierige, direkte photolithographische Strukturierung [201, 202] bis hin zu elektrisch steuerbaren Filtern (Abschn. 7.2), Beugungsgittern aus porösem Silicium (Abschn. 7.3) und in Solarzellen integrierte Filter aus porösem Silicium (Abschn. 7.4.2) werden verschiedene, in den vorangehenden Kapiteln genutzte Methoden und Ergebnisse in neue Anwendungsmöglichkeiten implementiert.

7.1 Benachbarte Filter

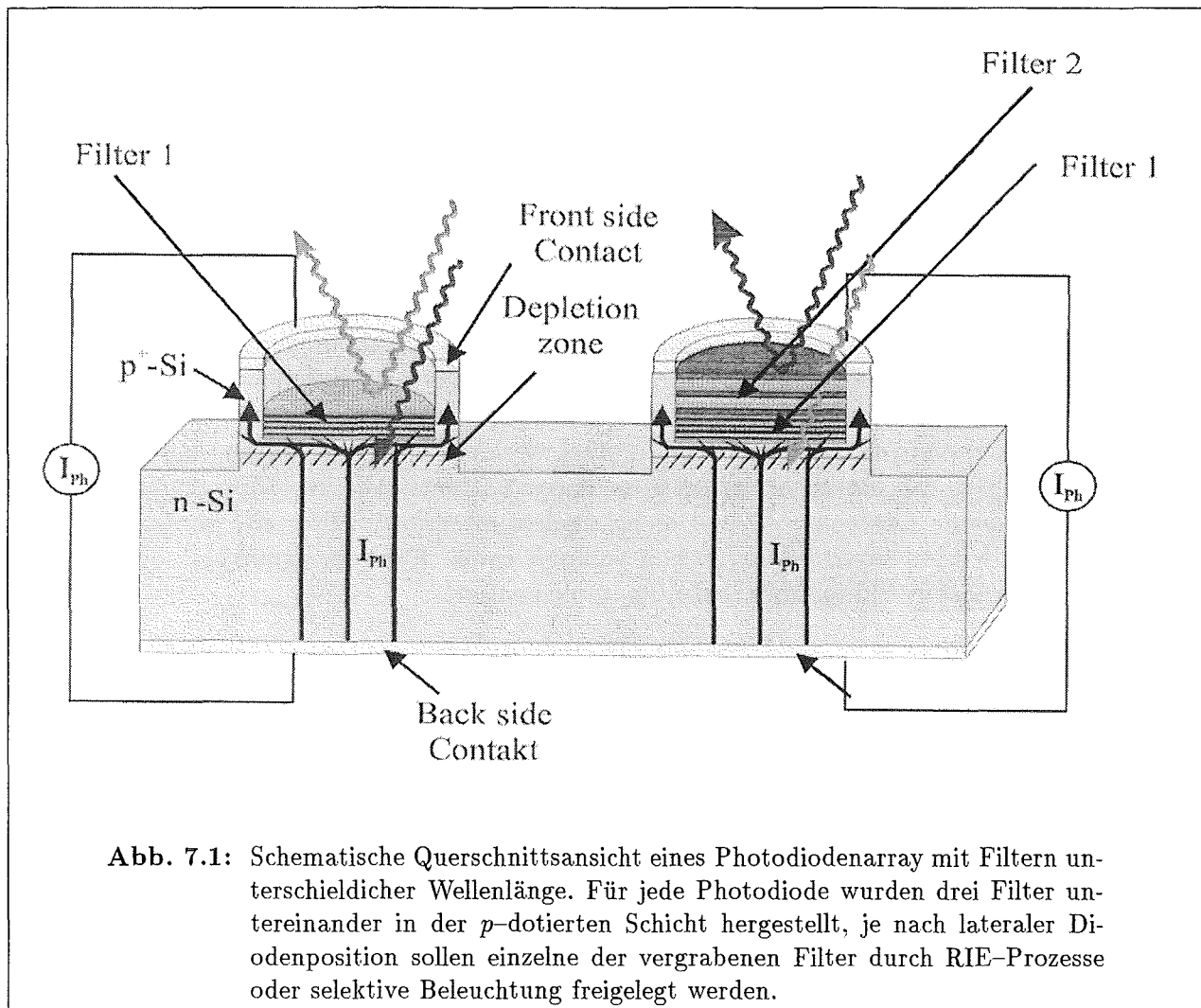
Aus der Literatur ist die Problematik der strukturierten Herstellung von porösem Silicium mit Hilfe der Photolithographie bekannt [201, 174]. Durch die Auftragung von Photolack dringt dieser irreversibel in die Poren ein und führt zu einer undefinierten Änderung des Brechungsindex. Weiterhin hängt der laterale Porositätsverlauf bzw. die Ätzrate eines so oder mit einer Siliciumnitrid-Maske strukturierten Filters im wesentlichen von der Strukturgröße und dem Abstand zu benachbarten Filtern ab [203]. Diese nachteiligen Effekte sollen im nachfolgend vorgestellten Verfahren vermieden werden.

Eine mögliche Anwendung dieser Filter besteht in der Herstellung von Zeilen oder Arrays aus Photodioden, wie sie in der Abb. 7.1 dargestellt sind. Die Herstellung solcher farbempfindlicher Photodioden ist bereits für einzelne Dioden in [173] untersucht und beschrieben. Bei dem hier angewandten Verfahren werden mehrere Filter übereinander geätzt und anschließend lateral selektiv einzelne Stellen mittels RIE (Reactive-Ion-Etching) freigelegt. Eine schematische Darstellung zeigt Abb. 7.2.

Die Diskussion dieser Filter soll in zwei Teilschritten erfolgen: Zum einen soll die Herstellung von Mehrfachschichten diskutiert werden (siehe folgenden Abschnitt), zum anderen in Abschnitt 7.1.2 die Freilegung einzelner, vergrabener Filter kurz beschrieben werden.

7.1.1 Mehrfachfilter

Stapel von Filtern, sog. Mehrfachfilter lassen sich einfach und kostengünstig durch die zeitliche Abfolge des Ätzens von verschiedenen Filtern mit unterschiedlichen $\lambda/4$ Schichten realisieren. Aufgrund der Tatsache, daß über der momentanen Ätzposition am Interface PS/Substrat kein merklicher Ablösemeechanismus von Silicium-Atomen einsetzt und damit schon geätzte Bereiche vor einer weiteren Auflösung verschont bleiben, lassen sich diese Filterstrukturen direkt untereinander herstellen. Sinnvollerweise ist die Filterabfolge so zu wählen, daß Filter in Spektralbereichen hoher Absorption – dies bedeutet also beim porösen Silicium im blauen Spektralbereich – als oberste und somit zuerst geätzt werden, um Absorptionsverluste durch darüberliegendes



PS zu vermeiden. Als Beispiel soll im folgenden nun ein Mehrfachfilter realisiert werden, bei dem entsprechend den Parametern aus Tabelle 7.1 Einzelfilter übereinander geätzt wurden.

Aus den Reflexionsspektren (Abb. 7.3) erkennt man zunächst vier Peakstrukturen, wobei die zu höheren Wellenzahlen liegende Struktur um 35.000 cm^{-1} auf den typischen Anstieg der Reflexion aufgrund der Bandstruktur des Siliciums zurückzuführen ist. Die anderen Reflexionsmaxima zeigen eine geringere Reflexion als bei Einzelfiltern ($< 0,6$), die mit zunehmender Wellenzahl

Nummer des Filters	Wellenlänge soll [nm]	Wellenzahl soll [cm^{-1}]	Wellenzahl ist [cm^{-1}]	Stromdichten H/L Schicht [mA/cm^2]	Ätzzeiten H/L Schicht [s]
1	416	24.000	22.233	30/120	2,003/0,797
2	556	18.000	16.797	30/120	2,954/1,148
3	833	12.000	11.872	30/120	4,674/1,782

Tabelle 7.1: Ätzparameter der Einzelfilter im Mehrfachfilter. Der Filter mit der Nummer 1 ist der auf der Probenoberfläche. Jeder Filter bestand aus den genannten Schichten mit jeweils 5 Wiederholungen. Zum Vergleich ist die aus den Reflexionsspektren ermittelte Ist-Wellenzahl des jeweiligen Reflexionsmaximums eingetragen.

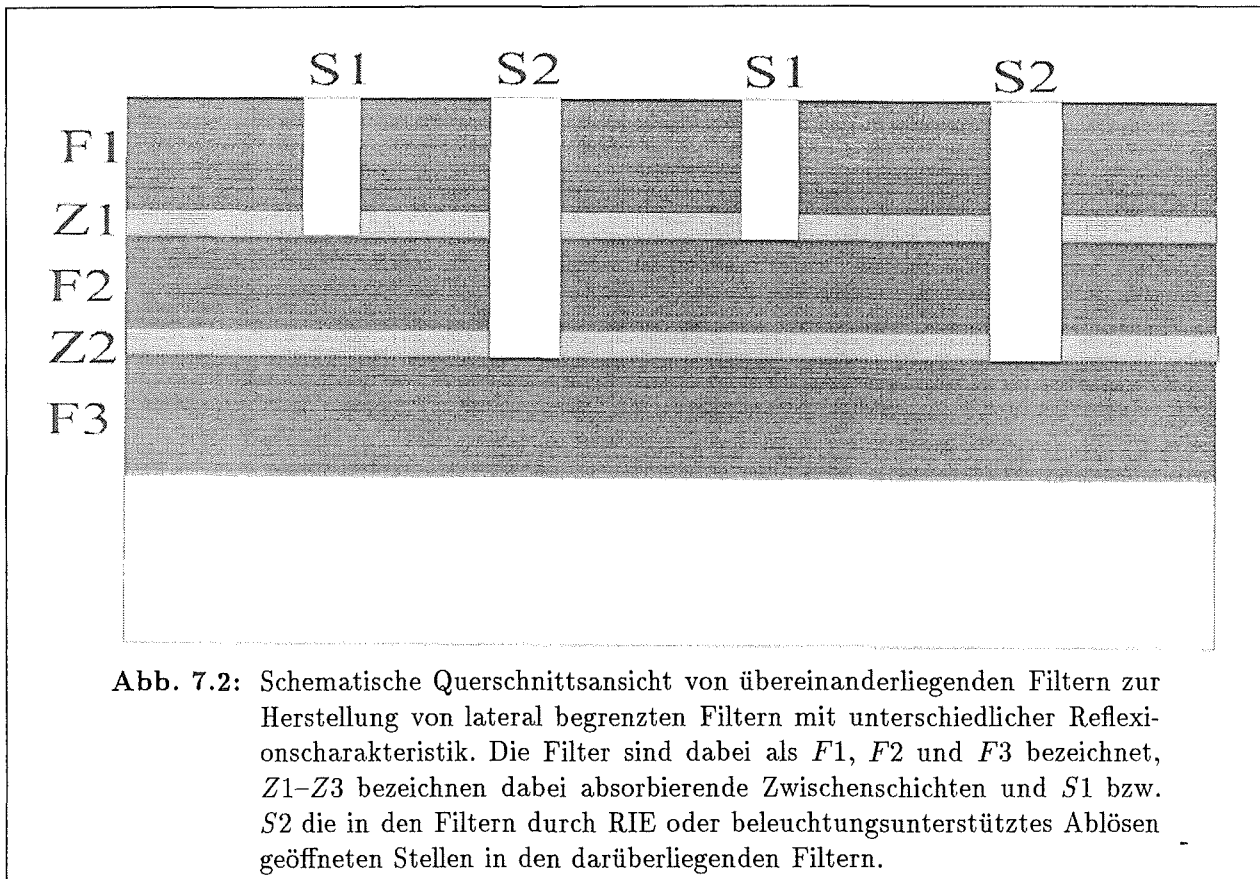


Abb. 7.2: Schematische Querschnittsansicht von übereinanderliegenden Filtern zur Herstellung von lateral begrenzten Filtern mit unterschiedlicher Reflexionscharakteristik. Die Filter sind dabei als $F1$, $F2$ und $F3$ bezeichnet, $Z1$ – $Z3$ bezeichnen dabei absorbierende Zwischenschichten und $S1$ bzw. $S2$ die in den Filtern durch RIE oder beleuchtungsunterstütztes Ablösen geöffneten Stellen in den darüberliegenden Filtern.

deutlich abnimmt. Die Maxima sind von zu den jeweils anderen Filtern gehörenden Fabry-Perot Schichtdickenzosillationen (Seitenbanden) moduliert. Zwar sind die Strukturen dadurch nicht so deutlich ausgeprägt als wie bei den Einzel-Bragg-Reflektoren, doch läßt sich ihre Struktur deutlich erkennen. Die Ist-Wellenzahl stimmt mit zunehmender Wellenzahl weniger mit der Soll-Wellenzahl überein. Gründe dafür können nicht die Kap. 5 bekannten Probleme der Strukturgradienten sein, da hier eine Rotverschiebung aller Peaks stattfinden sollte, die durch eine erhöhte Porosität evt. durch chemisches Ätzen oder Diffusionsprobleme nicht erklärt werden kann. Da es sich bei dem für diese Zwecke verwendeten Material um eine neue Charge eines schon bekannten Materiales handelt, sind weitere Untersuchungen der bisher durchgeführten Kalibration von optischen Parametern und Herstellungsparametern notwendig.

Der Versuch hat allerdings gezeigt, daß die Herstellung von Mehrfachfilterstrukturen sehr gut möglich ist. Diese Technik kann nicht nur für die im folgenden Kapitel diskutierte Freilegung einzelner Filter dienen, bei denen dann schließlich die Fabry-Perot Interferenzen und die geringere Reflektivität durch die Absorption der darüberliegenden Filter keine Rolle mehr spielt, sondern auch für die bewußte Modellierung von Reflexionsspektren, so daß das gesamte Filtersystem als ein Filter gesehen wird. In diesem Falle kann auch die Wiederholungszahl von in obigem Beispiel 5 Wiederholungen pro Filter erhöht werden, was die Gesamtcharakteristik des Filters verbessert (siehe auch Abschn. 6.4).

7.1.2 Freilegung einzelner Filter

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Mehrfachfilter sollen nun für die Herstellung von direkt benachbarten Filtern eingesetzt werden. Es sei an dieser Stelle noch einmal die Problematik von

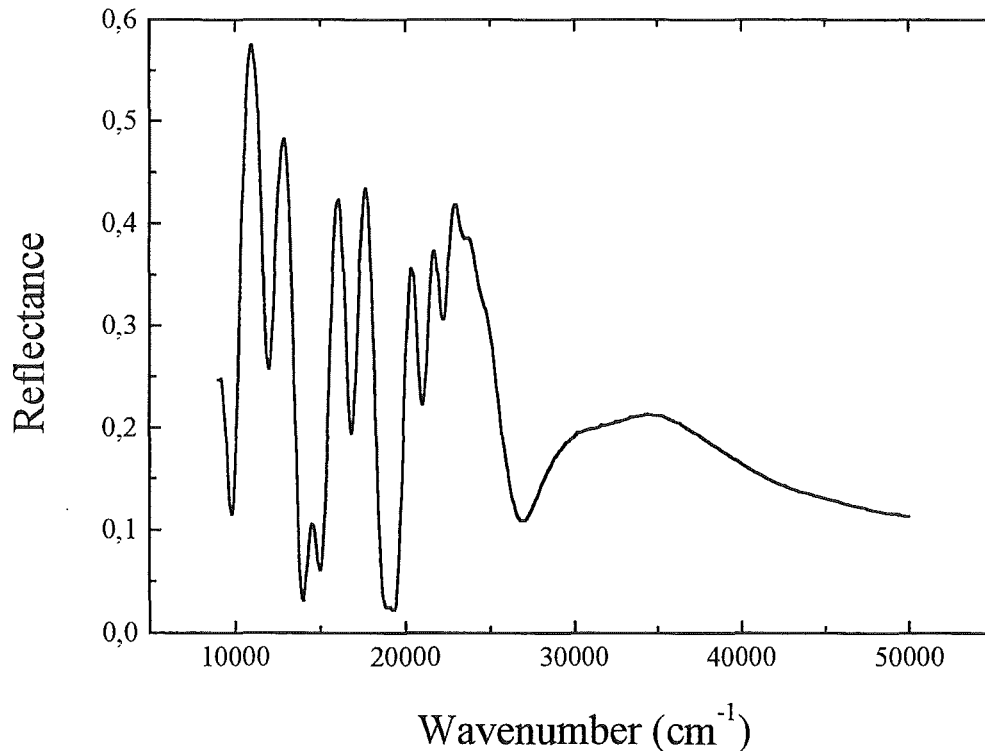


Abb. 7.3: Reflexionsspektren von übereinanderliegenden Mehrfachfilterstrukturen. Die Filter wurden gemäß den Parametern aus Tab. 7.1 hergestellt.

direkt benachbarten Filtern mit geänderter Reflexionscharakteristik bei herkömmlichen Lithographieverfahren erwähnt [174]. Durch die selektive Beleuchtung oder aber auch durch reaktives-Ionen-Ätzen (RIE) können nun Bereiche in den darüberliegenden Filtern freigelegt werden, so wie es in Abb. 7.2 schematisch dargestellt wurde. Auf der Basis der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Erfindungsmeldung zur selektiven Herstellung von benachbarten Filtern [204] ist in [173] die technologische Durchführung, insbesondere Ätzraten und das Verfahren zur selektiven RIE-Ätzung zu finden, an dieser Stelle soll nur kurz das Vorgehen skizziert werden: Das verwendete Schichtsystem auf p^+ -PS bestand aus zwei übereinanderliegenden Bragg-Reflektoren, mit einem Filter $F1$ und einem Filter $F2$. Der obere Filter $F1$ besaß eine Soll-Reflexionswellenzahl von 16.666 cm^{-1} (Schichtfolge $[HL]^{24}$, Dicke ca. $3\text{ }\mu\text{m}$), der darunterliegende Filter $F2$ eine Wellenzahl von 12.500 cm^{-1} (Schichtfolge $[HL]^{12}$, Dicke ca. $2\text{ }\mu\text{m}$).

Nach der Anodisierung wurde auf dem gesamten Probenstück 100 nm Titan aufgedampft, danach Photolack aufgeschleudert, der anschließend so strukturiert wurde, daß in der Mitte der kreisrunden Probe im Filter $F1$ ein ca. 3 mm breiter Streifen für den RIE-Prozeß geöffnet wurde. In dem RIE-Prozeß wurde das Titan und ein Teil der porösen Schicht auf einer Tiefe von $3\text{ }\mu\text{m}$ entfernt. Nach diesem Schritt wurden Photolack und die Titanschicht durch ein Tauchbad in einem $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch abgelöst. Die resultierenden Reflexionsspektren sind in Abb. 7.4 dargestellt, sie wurden an den Stellen $F2$, $F1a$ und $F1b$ gemessen (siehe schematische Aufsichtszeichnung in Abb. 7.4).

Die Ist-Werte der Reflexionsmaxima stimmen im Rahmen der Herstellungsgenauigkeit sehr gut mit den Soll-Werten überein (Abb. 7.4). Aus den Reflexionsspektren sind sehr deutlich die verschiedenen Filter in den unterschiedlichen Bereichen zu erkennen. Im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Mehrfachfiltern ist durch die Freilegung des untersten Filters und durch die Verwendung von größeren Schichtdicken ein Einfluß des untenliegenden Filters

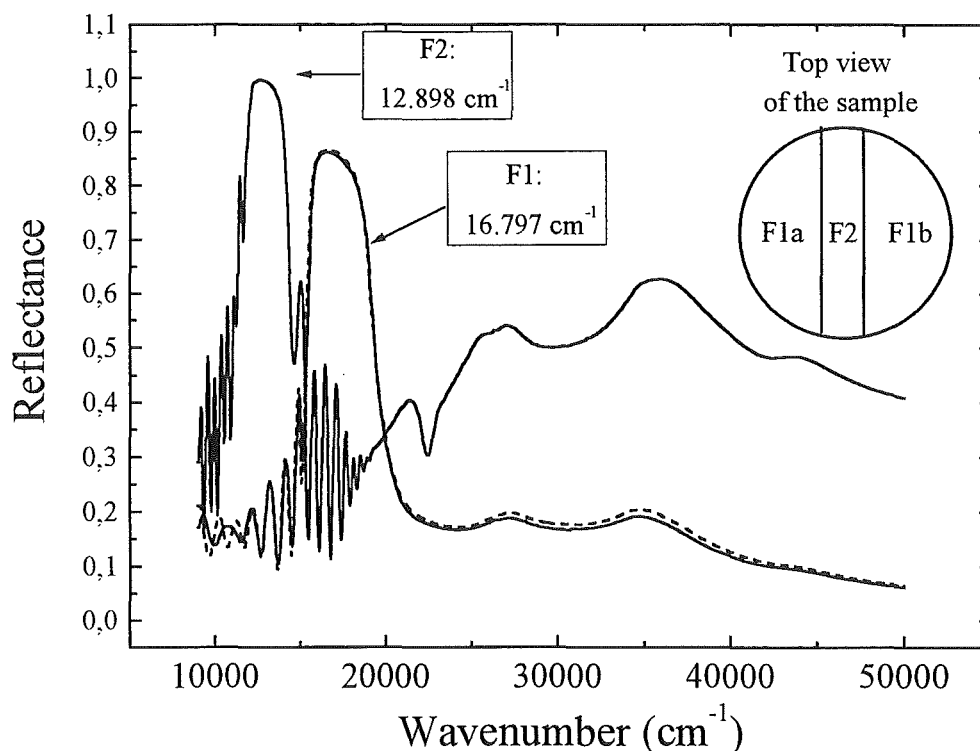


Abb. 7.4: Reflexionsspektren von zwei übereinanderliegenden Filterstrukturen, bei denen im obersten Filter $F1$ eine Öffnung zur Reflexion am unteren Filter $F2$ mittels RIE geätzt wurde. Die Filter $F1a$ und $F1b$ sollten gleich sein.

$F2$ auf das Reflexionsvermögen von $F1$ nicht zu beobachten. Auch die nicht geätzten Filter zeigen nach der Strukturierung keinen negativen Einfluß auf die optischen Eigenschaften auf, die Filterteile $F1a$ und $F1b$ stimmen in ihren Reflexionswerten sehr gut überein. Das vorgestellte Verfahren eignet sich in besonderer Weise für die Herstellung von strukturierten Filtern. Da die Herstellungsmethode jedoch aufgrund der Strukturierung mittels Photolithographie sehr kostenintensiv ist, ist eine Verwendung der selektiven Ätzung durch Beleuchtung eine interessante Alternative, die weiterer Untersuchungen bedarf.

7.2 Elektrisch veränderbare Interferenzfilter

Betrachtet man die vielfältigen Möglichkeiten des Einsatzes von optischen Filtern aus porösem Silicium, so ist dennoch der Wunsch bis jetzt offen geblieben, steuerbare bzw. nach der Herstellung änderbare Interferenzfilter zu fertigen. Bisher sind die Filter nach dem Ende des Herstellungs- und Stabilisierungsprozesses durch Einfüllen von Materialien in ihren optischen Eigenschaften geändert worden (siehe auch z. B. [173]).

Bei der Substitution der in den Poren befindlichen Luft durch Materialien mit anderem Brechungsindex wie Methanol oder Ethanol ist es jedoch fraglich, wie reversibel eine solche Auffüllung ist bzw. ob die eingefüllte Komponente vollständig aus dem Porengerüst entfernt werden kann. Zwar ist es in den in [173] gezeigten Fällen möglich, die Komponenten durch Trocknen wieder aus den Poren zu entfernen, jedoch ist diese Methode abhängig von der Oberflächenspannung bzw. Benetzung der zu untersuchenden Substanz. Sie kann begrenzt für die Detektion von Materialien benutzt werden, jedoch ist die Sensitivität gering.

Für eine reversible Änderung des Reflexionsvermögens durch äußere Einflüsse kommen aber nur Komponenten in Frage, die permanent in den Poren des porösen Siliciums bleiben können und ihre optischen Eigenschaften selbst durch die Änderung von den genannten äußeren Parametern ändern. Dadurch werden die Eigenschaften des Gesamtsystemes auch nach der Herstellung noch steuerbar.

Mit Hilfe derartiger Filter ließe sich beispielsweise ein Computerchip herstellen, der aus einer matrixförmigen Anordnung von Reflexionsfiltern für die drei Grundfarben Rot, Grün und Blau besteht, welche sich einzeln aktivieren lassen. Dieser Chip bildet dann die Grundlage für ein Projektionsdisplay (z. B. TV Gerät) ähnlich dem von Texas Instruments hergestellten Spiegelchip [205].

7.2.1 Grundidee zur Realisation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, die Eigenschaften – also im besonderen das Reflexions- und Transmissionsvermögen – von Interferenzfiltern aus porösem Silicium durch das Anlegen einer elektrischen Spannung zu verändern (siehe auch Erfindungsmeldung [206]). Dies kann durch das Auffüllen der Poren mit einer Substanz erreicht werden, die unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ihren Brechungsindex verändert. Hierbei ist in erster Linie an Flüssigkristalle gedacht, die doppelbrechende Eigenschaften besitzen und durch eine Umorientierung der Molekülketten im elektrischen Feld ihren Brechungsindex ändern. Diese Veränderung des Brechungsindex von Flüssigkristallen durch elektrische Felder ist bekannt und wird beispielsweise bei sogenannten *PDLCD's* (Polymer Dispersed Liquid Crystal) Displays ausgenutzt [207].

Die Realisierung der elektrisch steuerbaren Filter beruht auf folgenden, wesentlichen Eigenschaften des porösen Siliciums:

1. Es bietet eine poröse Struktur und damit eine Gastmatrix für andere Materialien.
2. Die Struktur besitzt im Grundzustand die Eigenschaften eines effektiven Mediums.
3. Der Brechungsindex liegt in den Bereichen dessen von Flüssigkristallen.

Die elektrisch erzeugte Änderung des Brechungsindex der Substanz bewirkt nun je nach deren jeweiligem Volumenanteil (d. h. Porosität) eine mehr oder weniger starke Änderung des effektiven Brechungsindex der porösen Schicht. Um eine möglichst große Änderung des Reflexions- bzw. Transmissionsvermögens des gesamten Schichtsystems zu erreichen, bietet sich eine spezielle Wahl der Brechungsindizes von porösem Silicium-Skelett und der in die Poren eingefüllten Substanz an. Hierzu sollte noch angemerkt werden, daß sich der Brechungsindex des Silicium-Skeletts z. B. durch eine Oxidation verändern läßt (siehe Kap. 6.3). Das Endergebnis ist dann ein Schichtsystem aus porösem Glas (SiO_2).

Entspricht der Brechungsindex der eingefüllten Substanz bei einer bestimmten Spannung (z. B. bei angelegter Spannung) demjenigen der Silicium- oder SiO_2 -Kristallite, so ist der effektive Brechungsindex einer Schicht nicht mehr von dem Volumenanteil der Substanz anhängig. Als Folge davon verliert das Schichtsystem seine filternde Wirkung, da nun jede Einzelschicht denselben Brechungsindex aufweist. In Abb. 7.5 ist der Verlauf des Brechungsindex über die Schichttiefe für diesen Fall eingezeichnet (gestrichelter Verlauf: Spannung angelegt). Für die in dem Beispiel von Abb. 7.5 angenommenen Werte ergibt sich dann das in Abb. 7.6 zuoberst dargestellte Reflexionsspektrum. Es weist eine über den gesamten dargestellten Spektralbereich niedrige Reflektivität auf. Die geringen Oszillationen werden durch Interferenzen über die gesamte Probendicke verursacht.

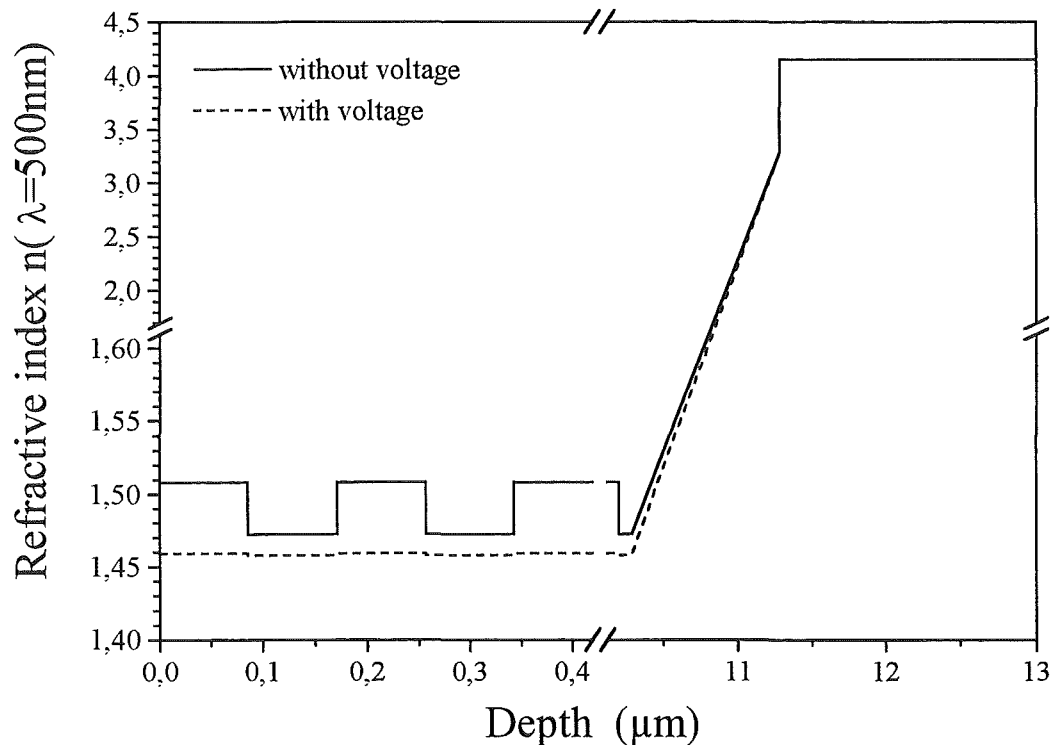


Abb. 7.5: Simulation des Brechungsindexverlaufes eines elektrisch steuerbaren Farbfilters. Die Füllfaktoren betrugen für die Simulation 0,3 bzw. 0,8, die Schichtdicken jeweils $0,85 \mu\text{m}$. Der Brechungsindex des Flüssigkristalls wurde zu 1,46 im ausgerichteten Zustand angenommen. Ab einer Dicke von $10,2 \mu\text{m}$ (entspricht $[HL]^{60}$) wurde eine Schicht mit linear zunehmendem Brechungsindex zur Anpassung an das Substrat angenommen.

Im spannungslosen Fall (durchgezogene Linie in Abb. 7.5) ändert sich der Brechungsindex der in den Poren befindlichen Substanz zu großen Werten und weicht von demjenigen der Silicium- bzw. SiO_2 -Kristallite ab. Durch die unterschiedlichen Volumenanteile der Substanz in porösen Schichten mit unterschiedlicher Porosität ergibt sich insgesamt eine stärkere Änderung des Brechungsindex für diejenigen Schichten mit hoher Porosität. Der sich im spannungslosen Fall ergebende Verlauf des Brechungsindex über der Schichttiefe führt dann zu dem im unteren Teil von Abb. 7.6 gezeigten Reflexionsspektrum. Für eine bestimmte Wellenlänge, die durch die Wahl der Herstellungsparameter des Schichtsystems vorgegeben wird, ergibt sich eine sehr hohe Reflektivität.

In dem hier gezeigten Beispiel würde sich daher im spannungslosen Fall ein grüner Farbeindruck des Schichtsystems ergeben, während bei angelegter Spannung das Schichtsystem schwarz erscheint.

Bevor nun zunächst ein geeigneter Flüssigkristall für diese Anwendung gesucht wird, sollen kurz allgemein die wichtigsten und grundlegenden Eigenschaften von Flüssigkristallen besprochen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

7.2.2 Allgemeines zu Flüssigkristallen

Der Flüssigkristall ist eine Zwischenstufe zwischen den Ordnungszuständen Kristall und Flüssigkeit. Er wurde 1888 von dem Botaniker F. Reinitzer entdeckt. Dies gibt auch sogleich Aufschlüsse über die Struktur: Flüssigkristalle sind zumeist organische Substanzen.

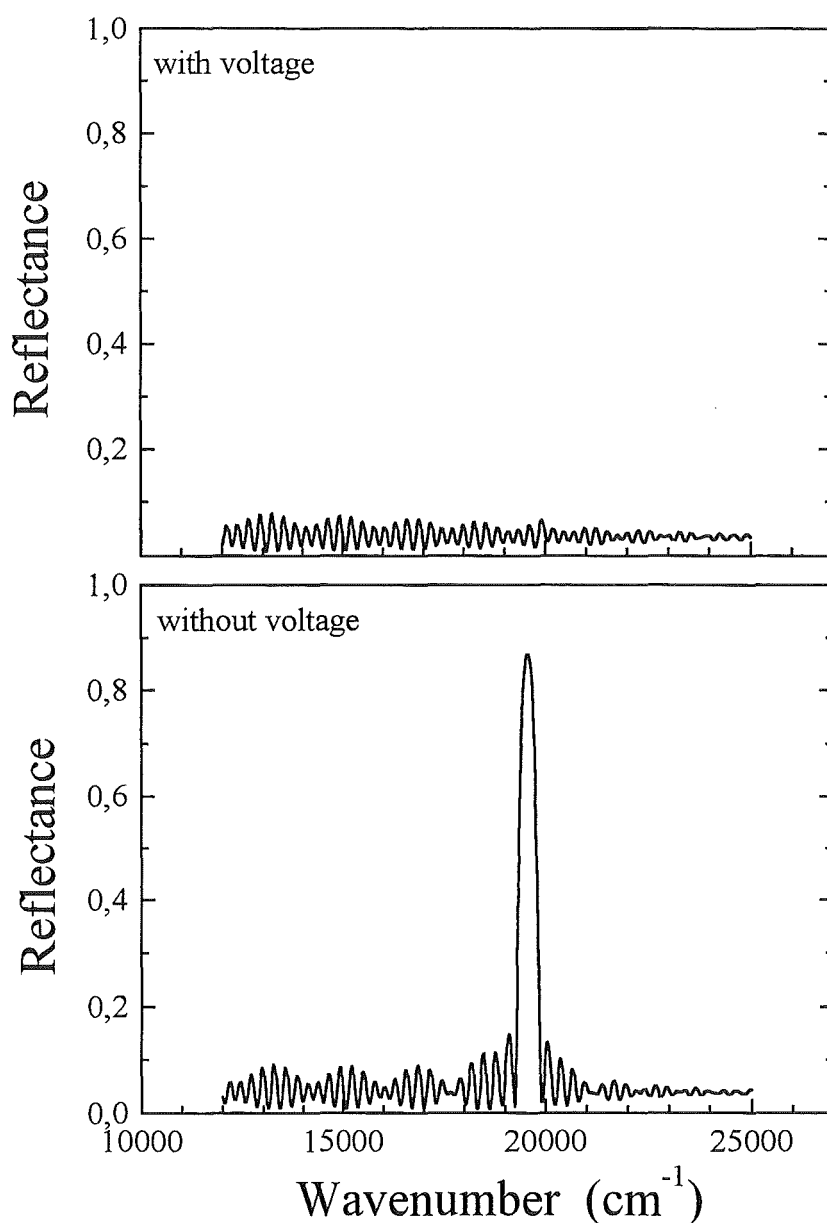


Abb. 7.6: Darstellung des zu den Daten aus Abb. 7.5 gehörenden, aus einer Simulation gewonnenen Reflexionsspektrums.

Chemische Zusammensetzung

Der typische, strukturelle Aufbau eines Flüssigkristalles besteht aus Seitenketten R, R_1 zwei oder mehreren aromatischen Ringen A und A_1 und Verbindungsgruppen X und Y (siehe Abb. 7.7).

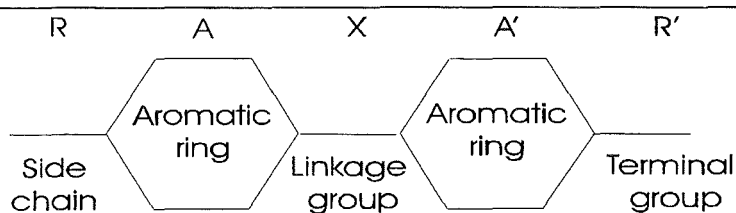


Abb. 7.7: Schematische Darstellung der Molekularstruktur eines Flüssigkristalls

Die Seitenketten können aus Alkyl-Gruppen, Alkylkarbonat-Gruppen sowie aus Nitro- und Cyano-Gruppen gebildet werden. Ebenso vielfältig wie diese Seitenketten können auch die Verbindungsgruppen und die aromatischen Ringe ausgebildet sein, wobei letztere z. B. aus Organometallen, Fettsäuren, Sterolen oder organischen Salzen bestehen. In der einschlägigen Literatur finden sich hierzu eine Vielzahl von Beispielen (siehe [208]).

Prinzipiell unterscheidet man zunächst drei Hauptgruppen von Flüssigkristallen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich unterscheiden: Die lyotropischen, die polymeren und die thermotropischen Flüssigkristalle. Diese Hauptgruppen lassen sich wiederum in weitere Untergruppen aufteilen.

Die am besten verstandenen und am meisten untersuchten Flüssigkristalle sind davon die thermotropen, die ihre verschiedenen flüssigkristallinen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur ändern. Auf diese Art soll nun kurz näher eingegangen werden.

Thermotrope Flüssigkristalle

Die thermotropen Flüssigkristalle unterteilen sich wiederum in drei Untergruppen¹: Die nematischen², die cholesterischen und die smectischen³ Flüssigkristalle. An dieser Stelle sei nur auf die nematische Gruppe eingegangen, da sich in den folgenden Untersuchungen ausschließlich mit ihnen beschäftigt wird.

Nematische Flüssigkristalle zeichnen sich durch die vorzugsweise parallel zu einer Raumrichtung geordneten Molekülketten aus. Sie kommen nur bei langgestreckten (wie z. B. ellipsoidförmigen) Molekülen vor. Die tatsächliche Raumorientierung ist eine in Abhängigkeit der Temperatur um einen Winkelbereich um die parallele Ausrichtung der Moleküle abweichende und fluktuierende Orientierung. Die nematische Phase ähnelt in ihren Eigenschaften deutlich ferromagnetischen Stoffen: Das Einzelmolekül bewegt sich in einem von den Nachbarmolekülen ausgehenden elektrischem Feld, welches innerhalb einer Domäne konstant ist. Der Flüssigkristall verhält sich optisch einachsig. In ungeordnetem Zustand reflektiert das Licht an Domänen unterschiedlicher Brechzahlen, so daß die Flüssigkeit milchig-trüb aussieht. Bei Überschreiten des Klärpunktes wird sie dagegen klar.

Zu den detaillierten physikalischen Eigenschaften, welche merklich abhängig von den verwendeten Atomgruppen sind, sei auf weiterführende Literatur verwiesen [208, 210].

Anbindung an Oberflächen

Auch die Anbindung der Molekülketten an Oberflächen ist stark von der jeweiligen Spezies abhängig, so daß keine allgemeine Aussagen gemacht werden können. Zum Teil ist die Firma Merck auch nicht bereit, Aussagen über die verwendeten Moleküle zu machen [211], so daß die Polarität der Moleküle nur experimentell ermittelt werden kann bzw. in der Anwendung getestet werden muß. Allgemein findet jedoch eine Anbindung an Oberflächen gemäß Abb. 7.8 statt. Die Anbindung ist abhängig von der Art und Struktur der Oberfläche. Bei einer eingefurchten Fläche richten sich die Moleküle entlang dieser Furchen aus, wenn die Fläche unpolar ist. In Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit und des angelegten elektrischen Feldes ändert sich dann die Ausrichtung der Flüssigkristalle gemäß den spezifizierten physikalischen Daten.

¹Einige Literaturquellen wie z. B. [209] zählen die cholesterische Phase zu den nematischen, so daß dort nur zwei Untergruppen auftauchen

²gr.: nema=Faden

³gr.: smegma=Schmiere

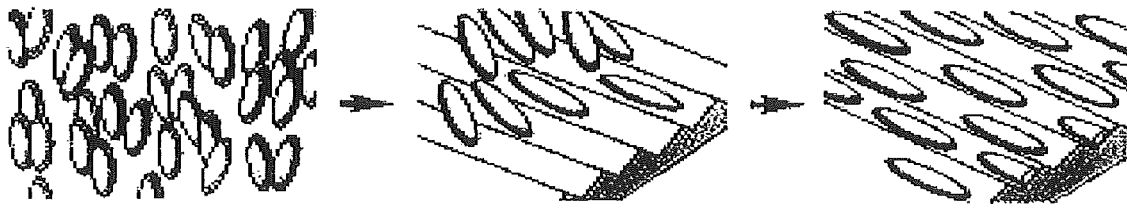


Abb. 7.8: Schematische Darstellung der Anbindung von Flüssigkristallen an Oberflächen, entnommen aus [212]. Im linken Abbildungsteil ist der natürliche Zustand mit einer losen Ordnung entlang der parallelen Molekülachsen dargestellt, im mittleren Bild die Ausrichtung bei Kontakt mit einer fein strukturierten Oberfläche und in der rechten Abbildung in der fein strukturierten Oberfläche.

7.2.3 Wahl des geeigneten Flüssigkristalles

Das Problem, die in der der Simulation beobachtete elektrische Steuerbarkeit eines Schichtsystems in Abschn. 7.2.1 zu realisieren, liegt nun in folgenden Ansprüchen an den Flüssigkristall:

1. Der Flüssigkristall muß einen Brechungsindex in dem Bereich von porösem Silicium haben, möglichst in dem Bereich für stabilisierte, thermisch oxidierte Schichtsysteme.
2. Der Flüssigkristall sollte kleine Molekülketten haben, so daß das Eindringen in die Poren und eine eventuelle Umorientierung im elektrischen Feld erleichtert wird.
3. Der Flüssigkristall sollte eine geringe Viskosität aufweisen.
4. Der Flüssigkristall sollte sich nach Möglichkeit nicht an eventuell polaren Oberflächenbindungen ausrichten, da dann eine Umorientierung schwer möglich ist.
5. Eine Umorientierung sollte in einem vertretbaren Spannungsbereich möglich sein ($< 100 \text{ V}$)
6. Die Brechungsindexänderung sollte möglichst groß sein.

Zwei Flüssigkristalle, die diese Anforderungen erfüllen können, sind in Tab. 7.2 aufgelistet und wurden für die nachfolgenden Versuche verwendet.

Typ	Clearing point [$^{\circ}\text{C}$]	n_e bei 589 nm	Δn bei 589 nm	$\Delta\epsilon$ bei 1 kHz	$V_{(10,0,20)}$ [V]
MLC6080	95	1,7100	0,2024	7,2	2,33
M349	95	1,527	0,267	16,4	–

Tabelle 7.2: Spezifikationen des Flüssigkristalles, entnommen aus [210] und [213]. Alle Angaben gelten für eine Temperatur von 20°C . Die Bezeichnung $V_{(10,0,20)}$ gibt die Spannung bei 10 % der maximalen Absorption bei einem Einfallswinkel von 0° und einer Temperatur von 20°C an.

7.2.4 Untersuchung an porösen Schichten

Die Idee zur Einfüllung von Flüssigkristallen in poröse Strukturen ist in der Literatur diskutiert. Die dort verwendeten Membrane bilden eine sehr gute Untersuchungsgrundlage der allgemeinen Oberflächenankopplung von Flüssigkristallen aufgrund des großen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses [214, 215, 216, 217]. Die optischen Achsen der Flüssigkristallmoleküle weichen nicht wesentlich von der Längsrichtung der Porenachsen der Membranen ab. Weiterhin ist aus [215] und [218] die Veränderung der Oberflächenanbindung von Flüssigkristallen durch Beschichtungen und Polymerbeimischung bekannt.

In [219] und [220] wurde die Molekularordnung von nematischen Flüssigkristallen in porösen Aluminium- (sog. Anopore Membranen [217]) und amorphen Al_2O_3 Membranen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die lokale Ordnung der verwendeten Flüssigkristalle nicht durch die Geometrie der Gastmatrix beeinflusst wurde, wobei die Dimensionen der Gastmatrix im μm Bereich lagen.

In den vorliegenden Literaturangaben wurde jedoch nur die Einbettung von Flüssigkristallen untersucht, sowohl eine Ausnutzung von Änderungen der optischen Eigenschaften des Gesamtsystemes als auch die Verwendung von porösem Silicium als Gastmatrix wurde bisher nicht untersucht.

Zur Überprüfung, ob die vorgestellte Idee mit den ausgewählten Flüssigkristallen realisierbar ist, wurden zunächst Einzelschichten aus porösem Silicium auf p^+ -Substrat hergestellt. Um eine hohe Porosität zu gewährleisten, betrug die Stromdichte $300 mA/cm^2$, die Ätzeit betrug 10 s, was einer Schichtdicke von ca. $2 \mu m$ entspricht. Nach der Herstellung wurden die Proben zur Erlangung des benötigten Brechungsindex in dem in Abschn. 6.3 vorgestellten, zweistufigen Oxidationsprozeß oxidiert. Anschließend wurde der Flüssigkristall MLC6080 bzw. M349 mit einer Mikrospritze auf der Oberfläche der porösen Probe aufgebracht. Eine langsame, innerhalb von ca. 10 min stattfindende Farbänderung der porösen Probe nach dem Einfüllen belegt, daß der Flüssigkristall in die Probe eingedrungen ist.

Um das Reflexionsspektrum des in einem elektrischen Feld befindlichen Flüssigkristalles auf der porösen Probe messen zu können, wurde die mit dem Flüssigkristall beträufelte Oberfläche mit einem Glasplättchen abgedeckt, welches zur Kontaktierung eine transparente, dünne Schicht Zinnoxid auf einer Glasseite besaß. Dieses mit Zinnoxid beschichtete Glasplättchen besaß bei senkrechtem Lichteinfall eine maximale Reflexion von 0,8 und ein Plateau im Wellenlängenbereich von 500 nm bis 1.400 nm. Im UV bzw. IR fällt die Reflexion auf null.

Die Reflexionsspektren vor dem Einfüllen der Flüssigkristalle bzw. nachher bei verschiedenen Spannungen ist in den Abb. 7.9 und 7.10 aufgetragen.

Aus dem Vergleich von Reflexionsspektrum vor und nach dem Einfüllen des Flüssigkristalles (Abb. 7.9(a)) erkennt man durch das Verschwinden der Schichtdickenoszillationen, daß der Flüssigkristall MLC6080 die Probe ausfüllt und der Brechungsindex sehr gut mit dem der oxidierten porösen Matrix übereinstimmt. Durch das Auffüllen der Poren mit einem Material gleichen Brechungsindex ist nun kein effektives Medium mehr vorhanden. Erst durch Anlegen einer Spannung wachsen die Schichtdickenoszillationen heraus, da nun der Brechungsindex durch eine Umorientierung der Molekülketten in den Poren gegenüber dem der Gastmatrix verstimmt wird. Diese Verstimmung nimmt mit zunehmender Spannung zu. Es konnte beobachtet werden, daß die Änderung des Reflexionsspektrums mit einer gewissen Zeitkonstanten korreliert ist. Die Moleküle scheinen sich sukzessive in einen anderen Zustand zu bewegen. Die zeitliche Änderung bewegt sich momentan bei den durchgeführten Experimenten im Bereich von mehreren Minuten. Sicherheitshalber wurde zwischen dem Anlegen eines neuen Spannungswertes bis zur Messung des Spektrums ca. 15 min gewartet.

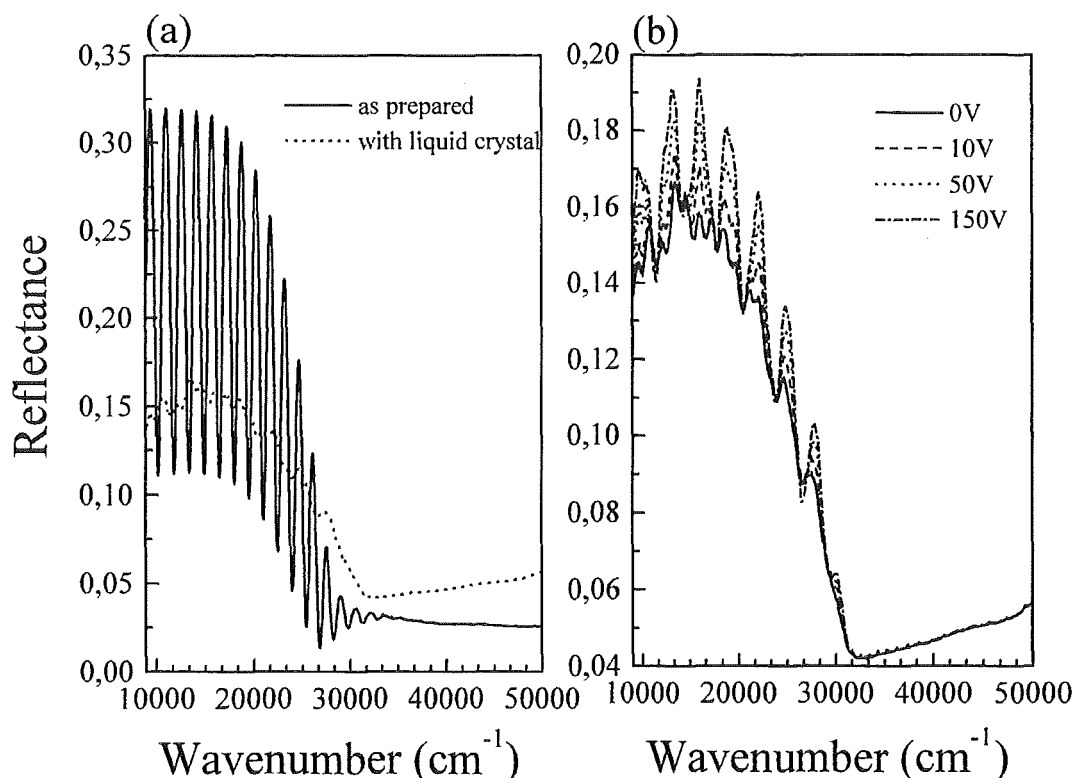


Abb. 7.9: (a) Reflexionsspektren von porösen Einzelschichten vor und nach dem Einfüllen von Flüssigkristall *MLC6080*. (b) Änderung des Reflexionsspektrums bei Anlegen unterschiedlicher Spannungen zwischen Rückseite und Probenvorderseite.

Analog zu den vorher durchgeführten Untersuchungen zeigt sich beim Einfüllen des Flüssigkristalles *M349*, daß die Schichtdickenoszillationen nach dem Einfüllen verstärkt sind (Abb. 7.10(a)). In diesem Fall ist der Brechungsindex des Flüssigkristalles im ungeordneten Zustand gegenüber dem der porösen Gastmatrix geändert. Erst durch das Anlegen einer Spannung zwischen dem Zinnoxidplättchen und der Probenrückseite (Abb. 7.10(b)) verringern sich die Schichtdickenoszillationen, was darauf hindeutet, daß sich nun der Brechungsindex des Flüssigkristalles in Abhängigkeit des äußeren Feldes demjenigen der porösen Gastmatrix nähert.

Aus diesen Untersuchungen sind mehrere Punkte ableitbar:

- Die verwendeten Flüssigkristalle füllen die Poren, sie gehen ableitbar aus den verschwindenden Schichtdickenoszillationen sogar vollständig in die Schicht.
- Die optischen Eigenschaften der Einzelschicht lassen sich merklich durch das Anlegen der Spannung beeinflussen.
- Die tendentielle Änderung der optischen Eigenschaften ist sehr sensitiv auf den verwendeten Flüssigkristall.
- Der Flüssigkristall ändert seine Orientierung und damit den Brechungsindex durch Spannungsänderungen. Die erforderlichen hohen Spannungen sind notwendig, da sowohl der Zwischenraum zwischen Probenoberfläche und Glasplättchen als auch die aufgefüllte Schichtdicke der porösen Schicht sehr groß und damit die für die Orientierungsänderung der Molekülketten benötigten Felder sehr hoch sind. Bei Displayanwendungen liegen die aktiven Dicken der Flüssigkristallschichten bei wenigen *nm*.

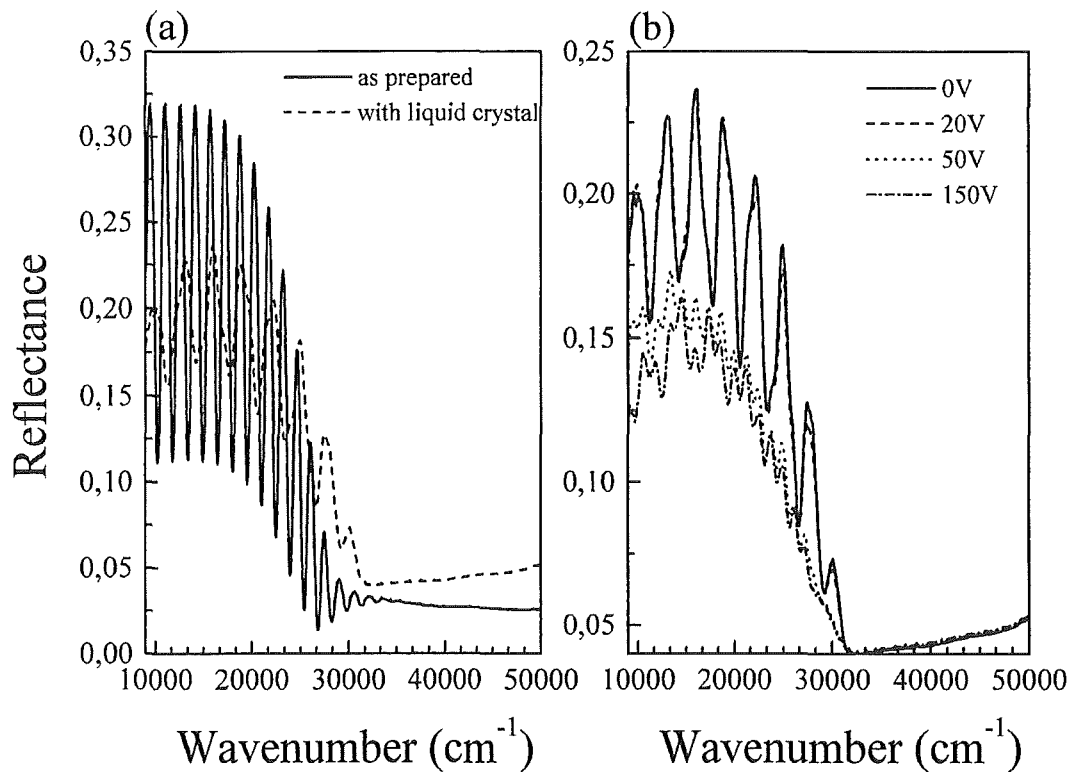


Abb. 7.10: (a) Reflexionsspektren von porösen Einzelschichten vor und nach dem Einfüllen von Flüssigkristall M349. (b) Änderung des Reflexionsspektrums bei Anlegen unterschiedlicher Spannungen zwischen Rückseite und Probenvorderseite.

- Die Änderung der Orientierung des Flüssigkristalles nimmt mehrere Minuten in Anspruch. Die Ursache dafür sind entweder elektrostatische Bindungen der polaren Molekülkettenenden an der Oberfläche der porösen Schicht oder aber ein zu geringer Raum in der mesoporösen Gastmatrix.

Ausgehend von diesen Feststellungen sind die Voruntersuchungen sehr erfolgreich gewesen. Jedoch müssen in zukünftigen Untersuchungen vor allem das zeitabhängige Verhalten der Flüssigkristalle sowie solche mit verschiedenen polaren Enden untersucht werden.

7.3 Herstellung von Beugungsgittern

Wie aus Kapitel 5.3 bekannt, verändert die Beleuchtung lokal die Mikrostruktur, und zwar in Abhängigkeit der Beleuchtungsparameter. Der Ätzprozeß ist also mit anderen Worten beleuchtungssensitiv. Es entsteht nun die Frage, wie man diesen Effekt für einfache Anwendungen und Strukturierungen einer Probe verwenden kann. In den folgenden Abschnitten soll daher kurz beschrieben werden, welche Konsequenzen sich aus einer gezielten, räumlich begrenzten Beleuchtung auf einer porösen Probe während oder nach dem Ätzen ergeben. Als ein Beispiel dienen Beugungsgitter aus porösem Silicium, die die Technik der beleuchtungsunterstützten Mikrostrukturierung illustrativ aufzeigen.

Wie im Abschnitt 7.1 zu sehen war, ist mit einfachen Mitteln die Strukturierung auf porösem Silicium realisierbar. Die Frage ist nun, in welchen Bereichen dieses Verfahren eingesetzt werden

kann. Einer dieser Bereiche ist sicherlich die in der Spektroskopie sehr wichtigen Beugungsgitter, die zur Zerlegung des detektierten Lichtes verwendet werden. Deren Herstellung durch das beleuchtungsunterstützte Ätzen in diesem Abschnitt skizziert werden soll. Dazu ist es zunächst prinzipiell wichtig, verschiedene Arten der Gitter auseinanderzuhalten.

7.3.1 Arten von Beugungsgittern

Grundsätzlich wird bei Beugungsgittern zwischen Reflexions- und Transmissionsgittern unterschieden, bei denen – wie der Name schon sagt – der gebeugte Strahl in Reflexion oder Transmission beobachtet werden kann [209]. Die Verwendung von Reflexionsbeugungsgittern ist vorteilhaft, da dort der sog. Beugungswirkungsgrad, d. h. die in die einzelnen Ordnungen gebeugte Intensität in Bezug auf die eingestrahlte Intensität, am größten ist. Unterstützt wird diese Eigenschaft durch ein Anschrägen der Kanten in den Furchen, so daß geblazte Gitter entstehen. Typische Herstellungsmethoden dieser Gitter sind mechanisches Ritzen bzw. bei sog. holographischen Gittern die Abbildung von Interferenzen eines Laserstrahles auf photoempfindlichen Schichten.

Weiterhin unterscheidet man zusätzlich noch zwischen Amplituden- und Phasengittern. Unter Amplitudengittern versteht man Gitter, die eine periodisch modulierte Durchlässigkeit besitzen (z. B. sinus-Variation, aber keine unstetige Änderung wie bei Strichgittern), so daß dieser Begriff auf Transmissionsgitter eingeschränkt ist. Bei den Phasengittern ändert sich die Phase der gebeugten Lichtwelle periodisch. Dies ist sowohl bei Transmissions- als auch Reflexionsgittern möglich.

Die Periodizität p eines solchen Beugungsgitters bestimmt sich gemäß

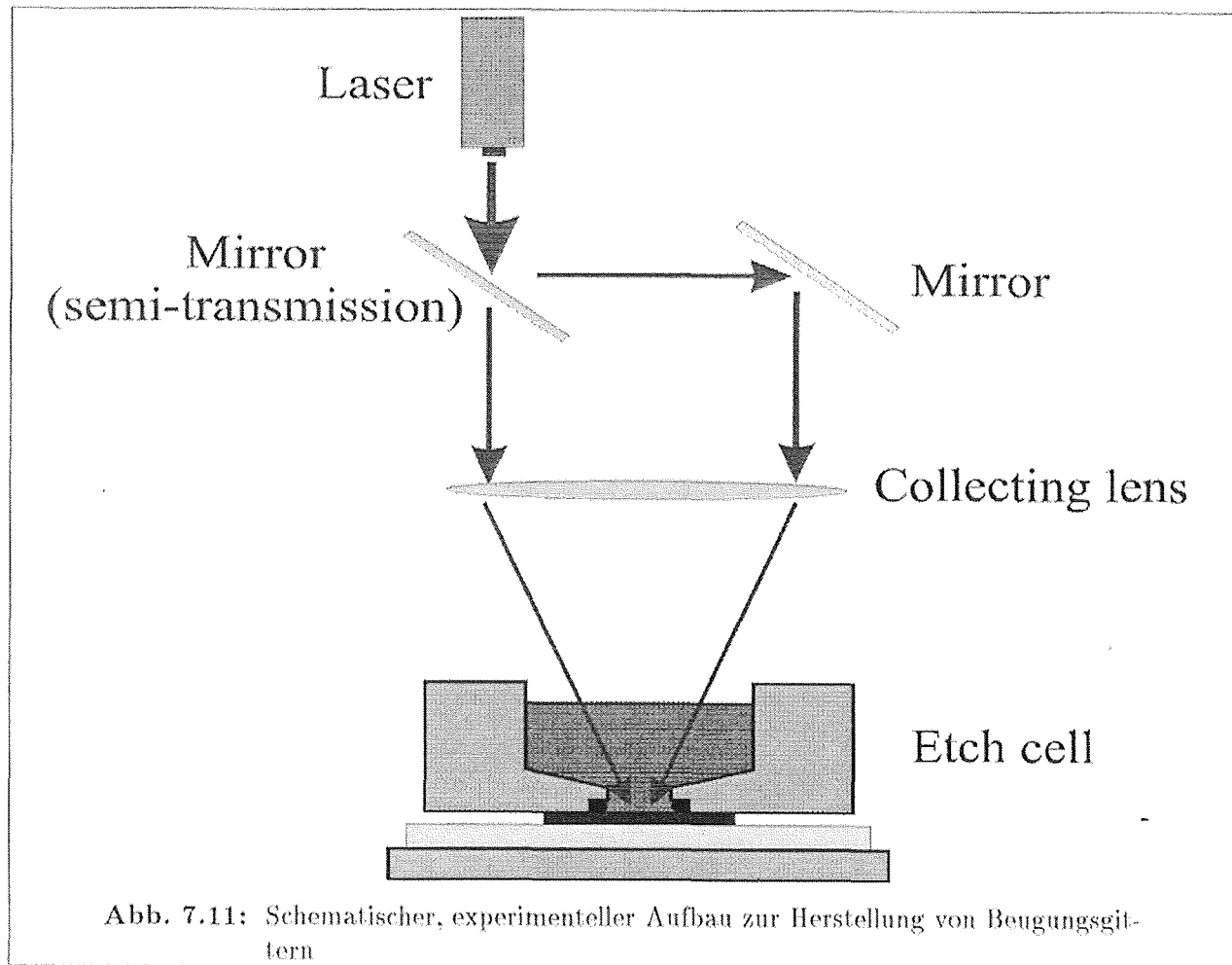
$$p = \frac{m \cdot \lambda}{\sin(\Theta_m) - \sin(\Theta_i)} \quad (7.1)$$

wobei m die Beugungsordnung, λ die Beleuchtungswellenlänge, Θ_m den Winkel der m -ten Beugungsordnung und Θ_i den Einfallswinkel der Laserstrahlung angibt. Mit Hilfe dieser Formel läßt sich auch aus dem Beugungsbild die Periodizität der erzeugten Struktur bestimmen.

7.3.2 Realisierung von Beugungsgittern in PS

Zur Herstellung von Beugungsgittern aus porösem Silicium bietet sich eine einfache Art der Erzeugung von periodischen Strukturen in der Wellenoptik an, die Interferenzerscheinungen von kohärentem Licht. Es können je nach Versuchsaufbau Streifen bzw. Kreise durch Interferenz von zwei oder mehr Laserstrahlen auf der Probenoberfläche abgebildet werden. Befindet sich diese Probe in dem Ätzbad, so setzt der Prozeß des beleuchtungsinduzierten Ätzens in porösem Silicium ein. Ein einfacher, schematischer Aufbau ist in Abb. 7.11 dargestellt. Dabei bedarf es keiner wesentlicher Änderungen an der bisher verwendeten Ätzzelle, lediglich die Lasereinkopplung mußte realisiert werden.

Die Periodizität p der Interferenzstreifen auf der Probenoberfläche läßt sich nun durch die Wellenlänge λ der verwendeten Laserstrahlung und durch den Abstand der Sammellinse einstellen. Erste Vorversuche wurden an mit Photolack beschichteten Silicium-Wafern durchgeführt, die anschließend mit der 457 nm Linie eines Ar-Ionenlasers im Interferenzaufbau (Abb. 7.11) beleuchtet und danach entwickelt wurden. Unter dem optischen Mikroskop konnte die Periodizität bei bestimmter Anordnung des Aufbaus festgehalten werden und für den Einsatz des beleuchtungsunterstützten Ätzens von Beugungsgittern aus PS verwendet werden. Nachteilig ist allerdings,



daß der Photolack bei weniger energiereichen Wellenlängen nicht mehr vollständig belichtet wurde und so eine Kontrolle durch Test-Proben mit Photolack nicht mehr möglich war.

In Zusammenarbeit mit der Universität Grenoble wurden nun im Rahmen eines gemeinsamen Projektes Beugungsgitter hergestellt. Als ein erster Test dieses neuen Verfahrens wurde auf *p*-PS eine $2,2\,\mu\text{m}$ dicke, 65 % poröse Schicht hergestellt und anschließend unter der $457\,\text{nm}$ Laserlinie bei $10\,\text{mW}$ für $3\,\text{min}$ beleuchtet. Eine Aufsichtsaufnahme mit einem optischen Mikroskop ist in Abb. 7.12 dargestellt.

In dieser Aufsichtsaufnahme sind deutlich Streifen unterschiedlicher Farbe zu beobachten. Sie entsprechen unterschiedlichen Bereichen, wie eine Querschnittsansicht im REM beweist (siehe Abb. 7.13). Im oberen Teil des Bildes ist die poröse Schicht zu sehen, im unteren das Substrat. Aus dem REM-Bild erkennt man deutlich in der porösen Schicht die hellen Bereiche, die im Bereich von Streifen konstruktiver Interferenz entstanden sind. An diesen Stellen ist die Porosität deutlich sichtbar bis zu einer Tiefe von ca. $0,3\,\mu\text{m}$ erhöht. Die Porositäts-erhöhung im beleuchteten Bereich erfolgte gemäß eines sinus-förmigen Profiles, welches auf Diffusionseffekte der photoinduzierten Ladungsträger während der Herstellung der Bereiche unterschiedlicher Porosität zurückzuführen ist. In der Literatur sind dazu Angaben von Chazalviel et al. [221] zu finden, die eine Diffusionslänge der Ladungsträger von $1\,\mu\text{m}$ angeben. Es ist jedoch nicht klar, ob es sich um eine gerichtete oder ungerichtete Diffusion handelt. Im folgenden wird zu sehen sein, daß diese Limitierung bei Beugungsgittern unterschritten werden kann, so daß eine morphologieabhängige Diffusion der Ladungsträger im porösen Silicium angenommen werden muß.

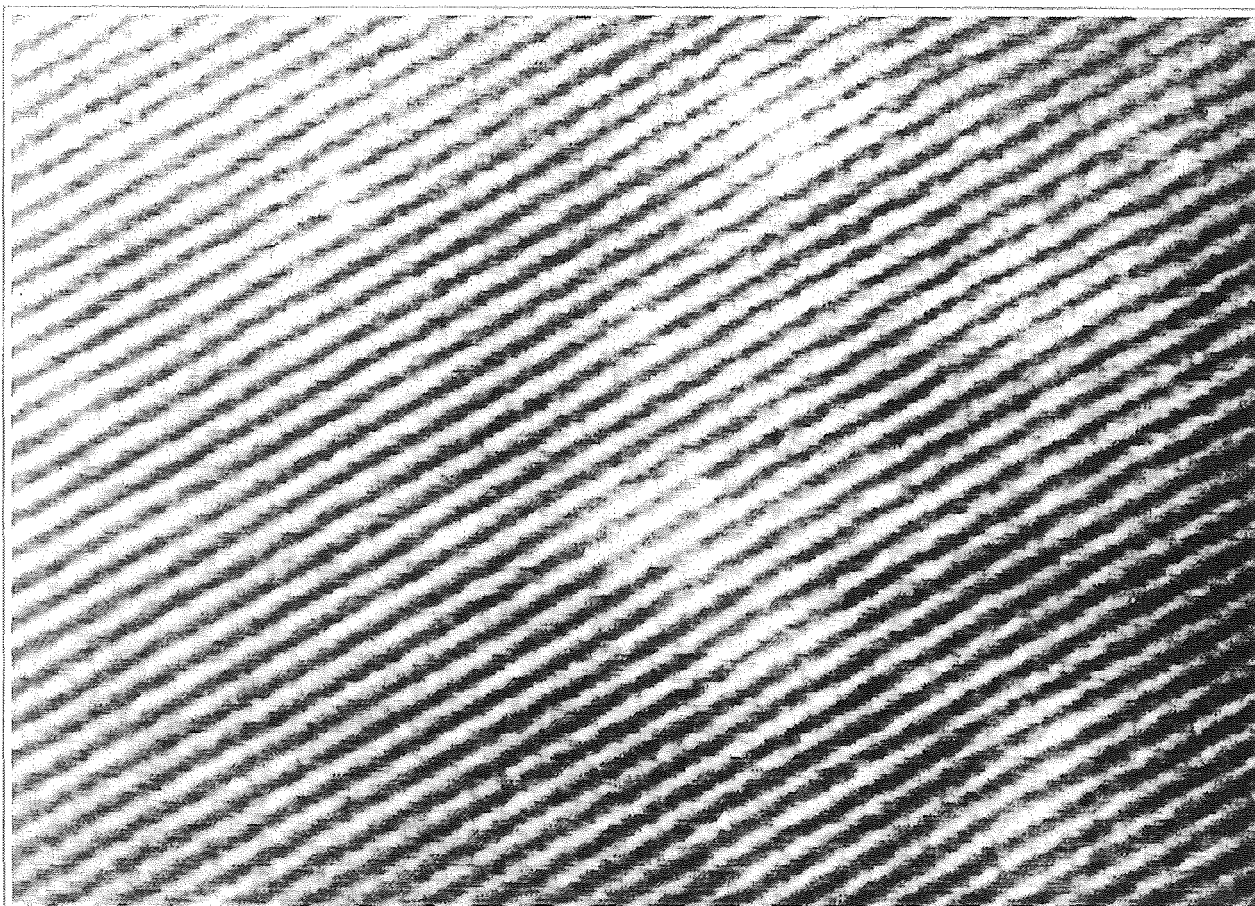


Abb. 7.12: REM-Aufsichtsansicht einer Probe, die mit Hilfe von Interferenzstreifen nach ihrer Herstellung im Elektrolyten beleuchtet wurde. Für Details siehe Text. Die Periodizität beträgt ca. $5\mu\text{m}$.

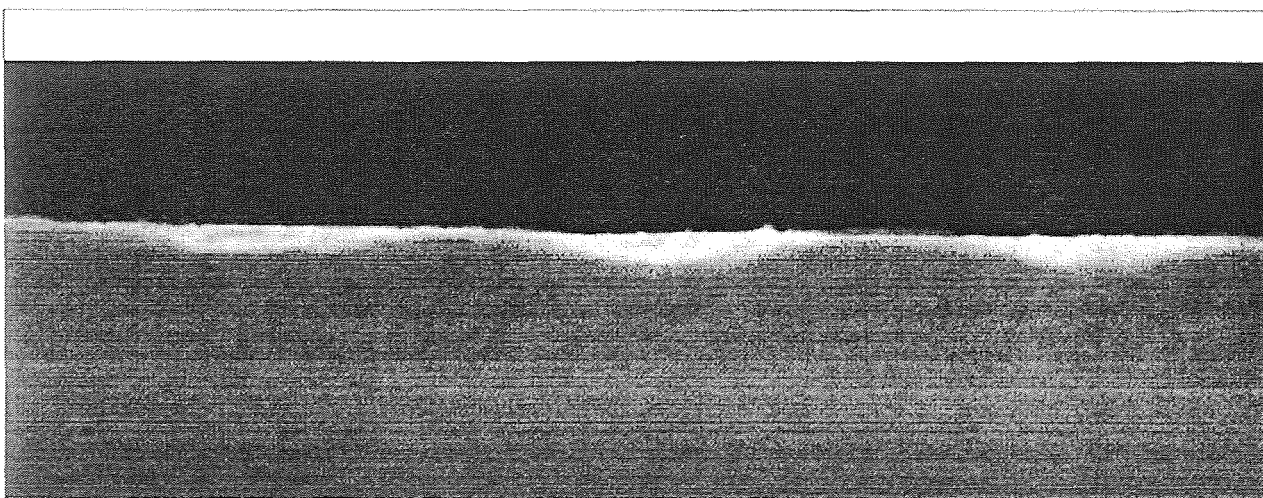


Abb. 7.13: REM-Querschnittsansicht der in Abb. 7.12 gezeigten Probe.

Ablösung von porösem Silicium in beleuchteten Bereichen

Eine Verlängerung der Beleuchtungszeit und eine Erhöhung der Beleuchtungsstärke ermöglicht sogar eine derart hohe selektive Porositätserhöhung, die ein Ablösen des Silicium-Skelettes in den beleuchteten Bereichen hervorruft (Abb. 7.14). Für diesen Versuch wurde eine p -Probe mit Hilfe der grünen Ar-Ionenlaser-Linie im Interferenzaufbau (je Teilstrahl 10 mW) für 15 min beleuchtet, nachdem eine $4\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht mit $16,6\text{ mA/cm}^2$ auf dem Substrat hergestellt wurde.

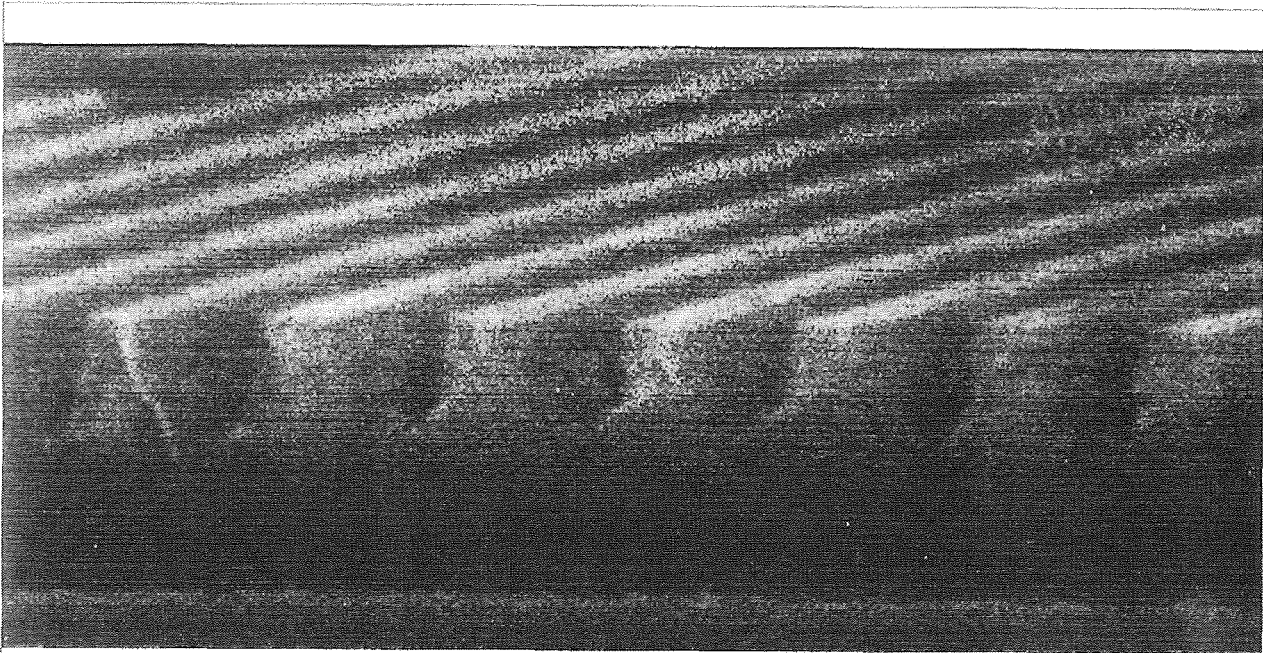


Abb. 7.14: REM-Querschnittsansicht eines lateralen Beugungsgitters auf p -PS. Die Grabentiefe beträgt $2,5\text{ }\mu\text{m}$, der Abstand der Gräben $1,6\text{ }\mu\text{m}$. Herstellungsparameter siehe Text.

Deutlich erkennt man die $2,5\text{ }\mu\text{m}$ dicke Ablösung der porösen Schicht in den beleuchteten Bereichen. Die Homogenität über der Probenfläche ist in einem Bereich von $0,8\text{ mm}$ Durchmesser im Zentrum der Beleuchtung homogen, um diesen Bereich wird die abnehmende Laserintensität deutlich. Bei einer Wahl von zu langen Beleuchtungszeiten und zu hohen Beleuchtungsstärken können Defekte in den Beugungsgittern auftreten, die sich in einer mechanischen Zerstörung der unbeleuchteten Bereiche nach dem Trocknungsprozeß bei der Entnahme der Probe aus dem Elektrolyten bemerkbar machen (Abb. 7.15). Im Vorgriff zu den Untersuchungen im folgenden Absatz weisen diese Beugungsgitter trotzdem typische Beugungsmuster auf, wobei die einzelnen Ordnungen verbreitert sind und eine geringere Anzahl von Beugungsordnungen zu beobachten ist.

Beugungsbilder von $1d$ Beugungsgittern

Die Beugungsbilder geben Aufschluß über Periodizität und Qualität der Beugungsgitter. Sie werden durch Projektion der gestreuten Ordnungen an einer Wand dieses Bildes ausgewertet. Außerdem wurde zur Periodizitätsbestimmung der Abstand Beugungsgitter-Beugungsbild bestimmt. Ein typisches Beugungsbild einer Probe auf n -PS ist in Abb. 7.16 dargestellt. Die 0.-te Beugungsordnung ist von 3 weiteren Ordnungen umgeben. In diesem Fall ist sogar die 1. bzw.

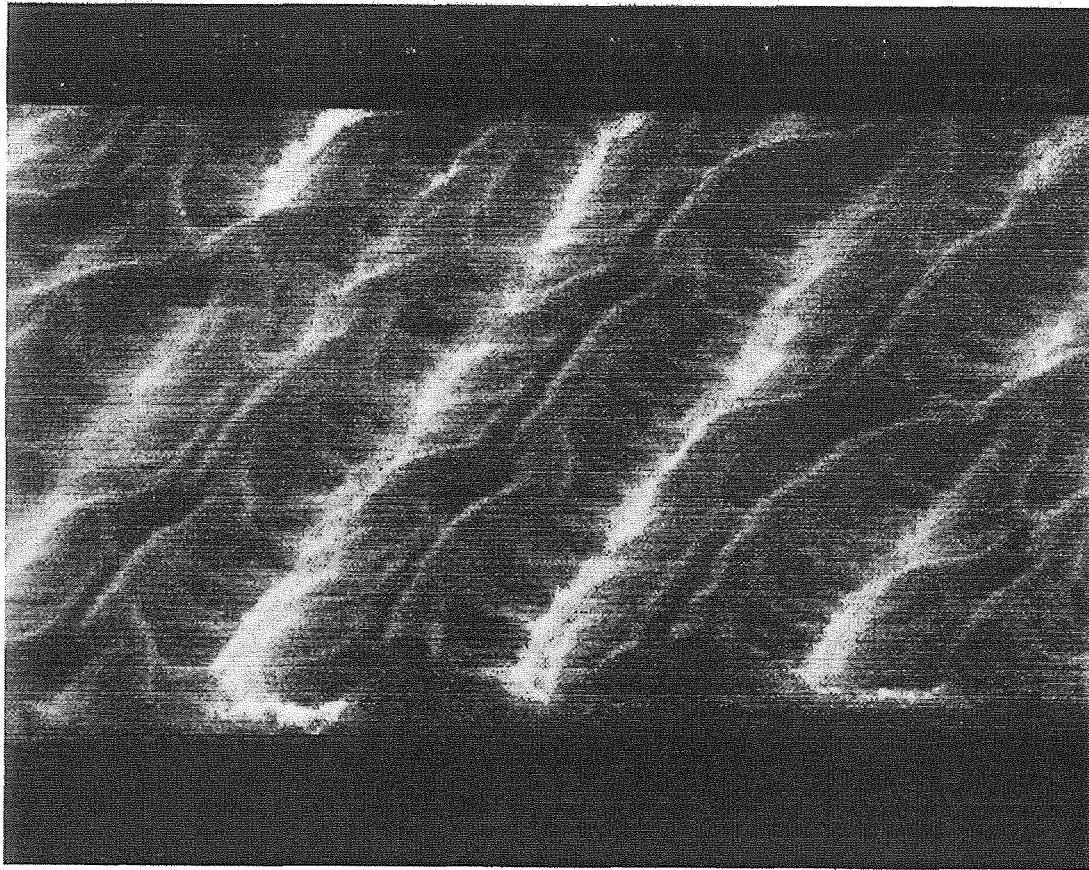


Abb. 7.15: REM-Aufnahme von Defekten in einem Beugungsgitter aus porösem Silicium auf *p*-PS. Diese Beugungsgitter wurde auf *p*-PS mit einer Beleuchtungsstärke von 20 mW bei einer Ätzzeit von 20 min hergestellt.

–1. Ordnung von höherer Intensität als die 0.te Ordnung. Die aus den Abständen der einzelnen Ordnungen bestimmte Periodizität dieses Gitters läßt sich sehr genau bestimmen und beträgt in diesem Falle $7,37 \pm 0,07 \mu\text{m}$. Die unterschiedliche Intensitätsverteilung der Ordnungen wird bestätigt, wenn die Intensitäten der einzelnen Beugungsordnungen in Relation zur Einstrahlungsintensität vermessen werden (Abb. 7.17).

Dieses Verhalten ist bei mechanisch hergestellten, sog. geblazten Gittern zu beobachten. In diesem Fall ist dieses Verhalten jedoch wie folgt zu erklären: Die hier vorgestellten Gitterstrukturen sind alle in sehr dünnen, porösen Schichten hergestellt worden (Größenordnung von $1 \mu\text{m}$ bis zu $10 \mu\text{m}$). Bei diesen dünnen Schichten treten Schichtdickenoszillationen aufgrund der Absorption des Lichtes in der porösen Struktur auf, die sich mit den Beugungsordnungen überlagern. Aufgrund des unterschiedlichen Lichtweges in der porösen Struktur gibt es für jede Ordnung auch eine andere Überlagerung, so daß durch diesen Effekt die beobachtete Intensitätsaufteilung erfolgen kann. In diesem Falle der höheren Intensität der ersten Ordnungen liegt die spiegelnde Reflexion (0.te Ordnung) in einem Minimum dieser Oszillationen, während im Beugungswinkel der ersten Ordnung ein Maximum dieser Oszillationen vorliegt.

Herstellung von $2d$ -Beugungsgittern

Bei der bisher vorgestellten Herstellungsmethode wurden Interferenzstreifen zur Projektion auf der Probenoberfläche verwendet. Es tritt nun die Frage auf, wie man möglichst einfach komplexere und z. B. auch zweidimensionale Beugungsgitter herstellen kann. Ein typischer Aufbau

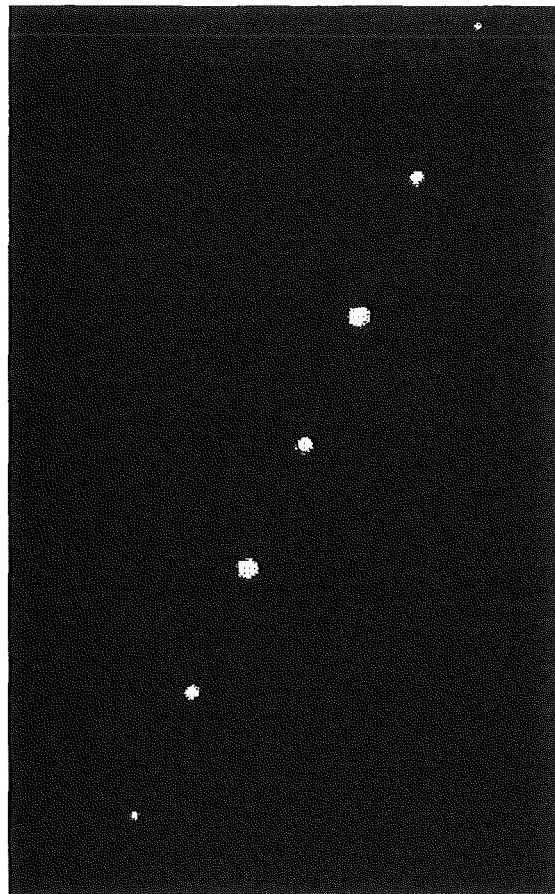


Abb. 7.16: Beugungsbild eines lateralen Übergitters aus porösem Silicium. Es wurde auf n -PS mit einer HF-Konzentration von 15 % hergestellt. Die Stromdichte betrug 5 mA/cm^2 , die Beleuchtung wurde mit einem Ar-Ionenlaser bei 457 nm für 120 s und einer Stärke von 4 mW/cm^2 durchgeführt.

wäre, einen weiteren Laser zu verwenden, bei dem ebenfalls Teilstrahlen zur Interferenz gebracht werden und Strukturen in einer anderen lateralen Ausrichtung auf der Probenoberfläche abbilden. Die Eigenschaft des porösen Siliciums, in den bereits geätzten Bereichen an freien Ladungsträgern verarmt zu sein und damit in unbeleuchteten Bereichen nur eine geringe Ätzrate aufzuweisen, läßt aber eine noch weitaus einfachere Möglichkeit der Herstellung von mehrdimensionalen Strukturen zu. Man kann nach der Herstellung der ersten Streifenstruktur die Ätzzelle um einen beliebigen Winkel drehen und danach die zweite Streifenstruktur in dem Material mit der gleichen oder einer geänderten Periodizität herstellen. Beispiele für beide Fälle sind in den Abb. 7.18 bzw. Abb. 7.19 gegeben.

Von diesen Strukturen lassen sich mit Hilfe der Projektion des Beugungsbildes auf einer ebenen Fläche wiederum Beugungsbilder gewinnen, die jetzt in zwei Dimensionen erstrecken (Abb. 7.20).

Zusammenfassung

Mit Hilfe der hier vorgestellten Verfahren können recht einfach und preiswert holographische Beugungsgitter und andere Strukturen in porösem Silicium mit Hilfe der selektiven Beleuchtung hergestellt werden. Die hier vorgestellten Phasengitter belegen dies eindrucksvoll. Momentane Grenzen der Strukturierung von porösem Silicium mittels Beleuchtung sind bei Strukturgrößen von $0,5 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $2,5 \mu\text{m}$ erreicht. Die Grenze der minimalen Strukturgröße ist

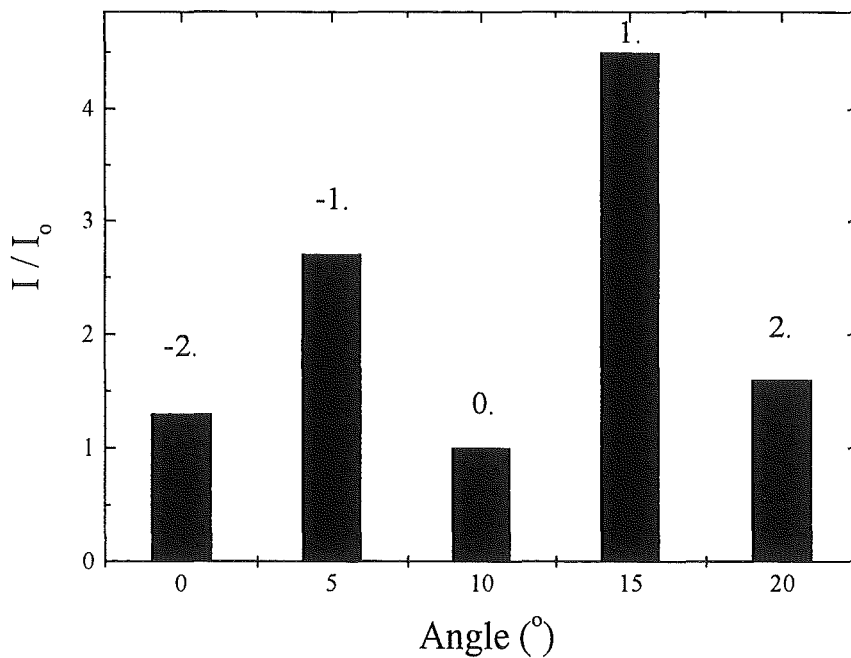


Abb. 7.17: Intensitätsverteilung der mit Hilfe eines Power-Meters bestimmten Intensität der einzelnen Beugungsordnungen bei der Beugung der 457 nm Linie eines Ar-Ionenlasers. Das Beugungsbild ist in Abb. 7.16 vorgestellt worden. Zur Erklärung siehe Text.

durch den diffusiven Transport der Ladungsträger in dem porösen Skelett begrenzt, kann aber durch weitere Prozeßschritte wie z. B. thermische Oxidation reduziert werden. Die maximale Anzahl der Striche pro mm lag bei einer Größe von 1500 Str/mm und ist daher mit typischen

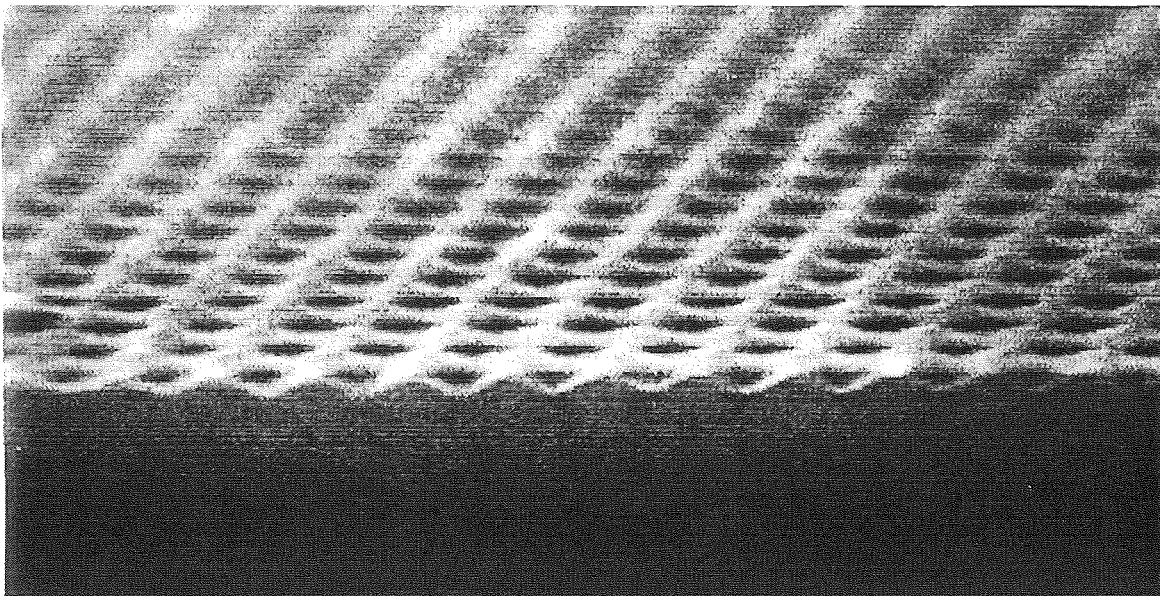


Abb. 7.18: Querschnittsansicht eines 2d-Beugungsgitters. Es wurde durch Drehen der Ätzzelle nach dem ersten beleuchtungsunterstützten Ablöseprozeß um 90° bei gleicher Beleuchtungszeit wie für das erste Streifengitter hergestellt.

Beugungsgittern vergleichbar. Bei der hier vorgestellten Methode entfällt jedoch das mechanisch aufwendige Ritzten der Strukturen und das anschließende Abformen für die Serienproduktion der Gitter.

Weiterhin bietet dieses Verfahren den Anstoß für eine Vielzahl von neuen Anwendungen des porösen Siliciums, die hier nur kurz und unvollständig aufgezählt werden sollen:

- *Herstellung von Ringstrukturen:* Durch Abbildung von Newtonschen Ringen bzw. durch Projektion von Interferenzen an Interferenzkeilen lassen sich Ringe bzw. unterschiedlich dicke Streifen realisieren.
- *Abbildung durch Transmissionsgitter:* Die Verwendung von Transmissionsgittern erlaubt die Herstellung von Punkt- bzw. Streifenmustern ohne aufwendige Einjustage der Apparatur. Es können somit unter Verwendung der auch in der Graustufenlithographie bekannten Verfahren [222, 223, 224] geblazte Gitter hergestellt werden, die sich durch einen sehr geringen Verlust der gebeugten Intensität in der ersten Ordnung auszeichnen.
- *Herstellung von konkaven Beugungsgittern:* Für Anwendungen in der Optik sehr interessant sind konkave Beugungsgitter, die bisher nur mit sehr hohem Aufwand unter Verwendung von mehreren Reinraumprozeßschritten realisiert werden konnten. Durch die Schaffung eines geeigneten Profils im Silicium Wafer z. B. durch eine kontrollierte Ätzung einer porösen Schicht mit einem konkaven Wannenprofil und anschließender Ablösung dieser Schicht können erneut poröse Bereiche mit Beugungsgittern hergestellt werden, die sich der konkaven Form anlehnen.
- *Einkopplung in Wellenleiter:* Die Beugungsgitter können zur Einkopplung von zu übertragenen Informationen in einer Lichtwelle durch Gitterstrukturen an der Oberfläche in

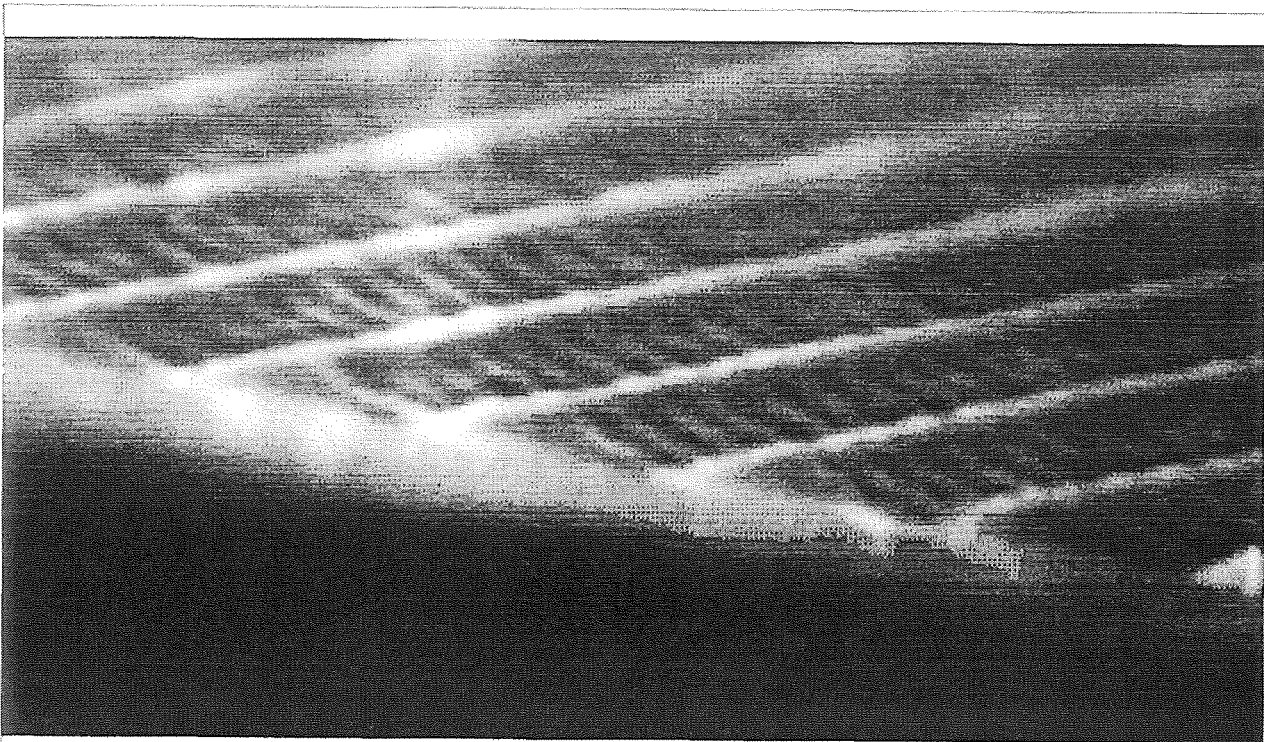


Abb. 7.19: Querschnittsansicht eines 2d-Beugungsgitters mit unterschiedlichen Periodizitäten.

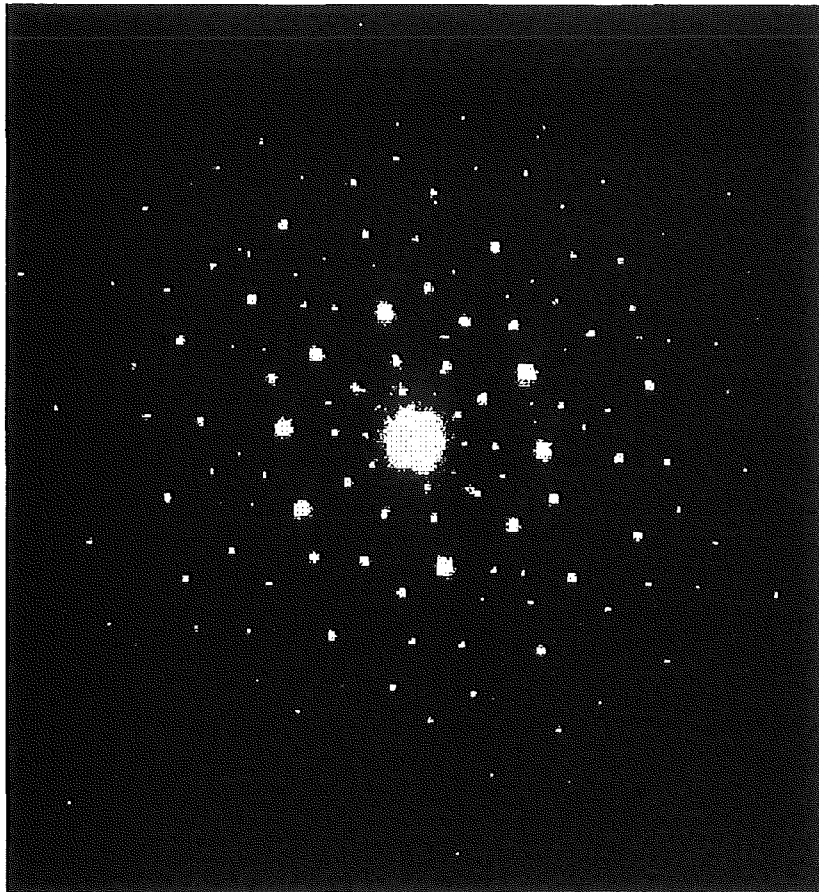


Abb. 7.20: Beugungsbild des in Abb. 7.18 vorgestellten Beugungsgitters.

den darunterliegenden Bereich eingekoppelt werden. Der darunterliegende Bereich kann z. B. ein Wellenleiter aus porösem Silicium [22, 176] sein. Es entfällt damit die aufwendige, seitliche Einkopplung.

- *Photonische Bandlücken:* Durch die Kombination von lateralen Beugungsgittern mit den sich in der Tiefe der porösen Struktur erstreckenden Mehrschichtsystemen ist die Herstellung von photonischen Bandlücken (siehe [73]) und damit speziellen Formen von Lichtleitern möglich.
- *Einfüllung von Flüssigkristallen:* Durch die Einfüllung von Flüssigkristallen in laterale Beugungsgitter läßt sich analog zu Abschnitt 7.2 die Beugungsordnung elektrisch steuern.

Weiterhin wird an einem Verfahren gearbeitet, daß den Einsatz von kostengünstigen *HeNe* Lasern mit geringeren Photonenergien zur beleuchtungsunterstützten Strukturierung ermöglicht.

7.4 Rückseitenreflektoren aus porösem Silicium

Aufgrund der Integrierbarkeit der optischen Komponenten aus porösem Silicium in die vorhandene Siliciumtechnologie bieten sich vielfältige Verwendungsmöglichkeiten an. Zu nennen sind hier z. B. Photodioden mit integriertem Bragg-Reflektor aus porösem Silicium [177, 178] oder Wellenleiterstrukturen [22, 176]. Ein Problem bei dieser Integration ist die Strukturierung von porösem Silicium, die aufgrund der porösen Struktur und der Aufnahme von Photolack zumeist

als letzter Schritt in der Prozessierung erfolgen sollte. In diesem Abschnitt soll auf zwei weitere Integrationen von Filterstrukturen aus porösem Silicium eingegangen werden, bei denen keine Strukturierung der porösen Filterstruktur notwendig ist: Die Herstellung von Reflektoren für Bolometer-Anwendungen und die Herstellung von Rückseitenreflektoren aus PS für Solarzellen. Im Falle der Bolometer-Anwendungen soll nur kurz die Herstellung skizziert werden, eine Realisierung ist hier noch nicht erfolgt. Bei den Reflektoren für Solarzellen sind erste erfolgreiche Vorversuche durchgeführt worden.

7.4.1 Integration von PS-Reflektoren in Bolometer

W. Lang et al. stellten in [7] Bolometer vor, die mit Hilfe der Herstellung von porösem Silicium und dessen anschließender Ablösung prozessiert wurden. Dabei wurden Membranen aus Silicium freigelegt, bei denen eine dünne Metalleiterbahn aufgedampft wurde. Der Widerstand dieser Metalleiterbahn ändert sich sehr sensitiv auf Änderungen im langwelligen Spektralbereich (entspricht Temperaturänderung), so daß das Gesamtsystem als Bolometer fungiert. Der Vorteil eines Einsatzes von porösem Silicium ist nun sowohl durch den bereits vorhandenen Herstellungsprozeß von porösem Silicium als auch durch die guten Reflexionseigenschaften von porösen Bragg-Reflektoren im IR gegeben.

Der Ansatz der Überlegungen ist nun, IR Filter aus porösem Silicium auf der Waferückseite bzw. unter der freistehenden Siliciumbrücke zu realisieren. Weiterhin besteht die Möglichkeit, einen Wafer mit einem Reflektor aus porösem Silicium mittels speziellem Klebstoff dauerhaft mit dem Bolometer zu verbinden. Die Brücke läge dann in einem luftdicht abgeschlossenen Hohlraum.

7.4.2 Rückseitenreflektoren in Solarzellen

Die Verwendung von porösem Silicium für Solarzellenanwendungen beschränkte sich bis jetzt ausschließlich auf den Einsatz von dünnen, absorbierenden Oberflächenschichten aus porösem Silicium, die vor allem im roten Spektralbereich eine höhere Effizienz von Solarzellen erreichen sollen [225, 226, 227]. Nachteilig bei diesen Schichten ist jedoch die starke Absorption im blauen Spektralbereich des porösen Siliciums. Aus diesem Grunde wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit dem ZAE Bayern, Erlangen eine Methode entwickelt, den porösen Reflektor als Rückseitenreflektor unter der eigentlichen photovoltaisch aktiven Zone zu integrieren.

Aufbau der Dünnschichtzelle

Die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen ist aufgrund des geringen Materialverbrauches und der schnellen Herstellung eine kostengünstige Alternative zu herkömmlichen Zellen. Auch werden bei dieser Technik sehr hohe Effizienzen erzielt (17,3 % in [228]).

Die beim ZAE Bayern zusammen mit dem ASE realisierten Dünnschichtzellen haben folgenden Aufbau: Auf einem Graphit Substrat befindet sich ca. 40 μm n-leitendes SiC . Daran schließt sich eine p^+ -Keimschicht mit einer Dicke von 30 μm an, in der anschließend der poröse Rückseitenreflektor geätzt werden soll. Darüber wird eine 5 μm bis ca. 30 μm dicke p -Si Schicht mittels CVD epitaxiert, welche die eigentlich photoempfindliche Schicht ist.

In der Literatur sind verschiedene, nicht aus PS bestehende Rückseitenreflektoren bekannt (z. B. [229]). Sie werden häufig unterhalb der epitaxierten p^+ -Schicht plaziert. Nachteilig wirkt sich bei dieser Anordnung aus, daß die eigentlich sensitive p^+ -Schicht für einen hohen Reflektorwirkungsgrad sehr klein sein muß.

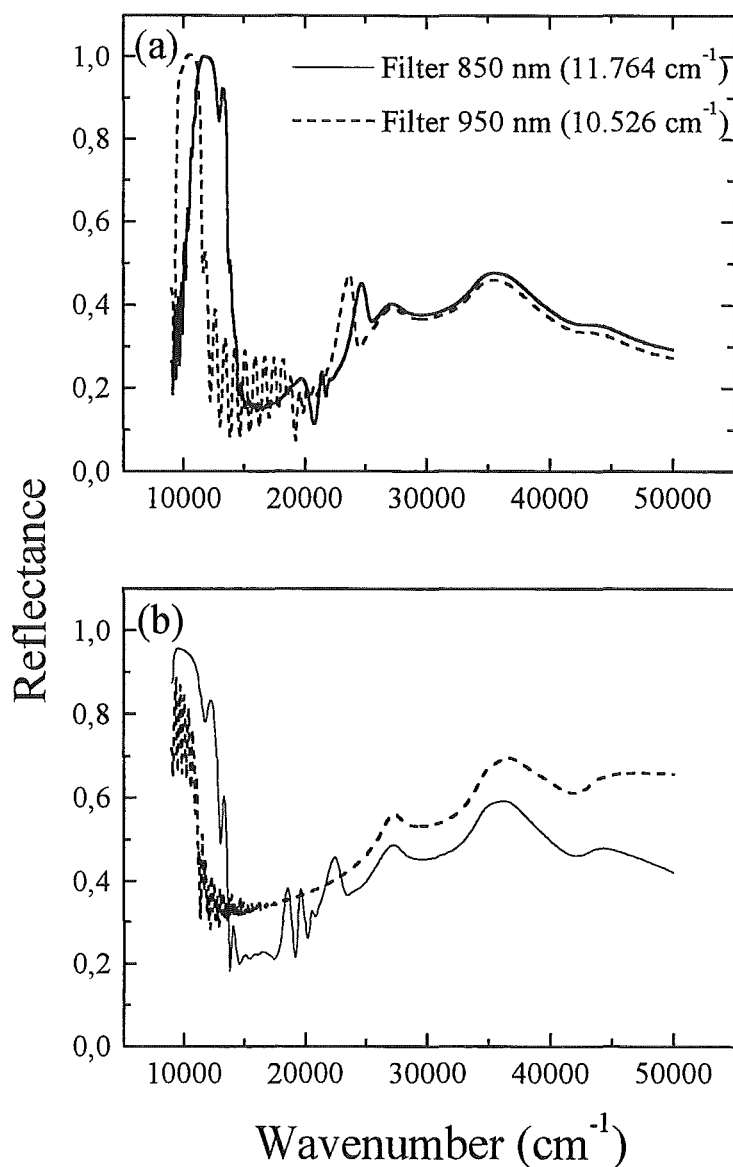


Abb. 7.21: Reflexionsspektren von Infrarotfiltern aus PS vor (a) und nach (b) der Epitaxie einer CVD-Silicium Schicht. Die Schichten sind für den Einsatz als Rückseitenreflektoren in der p^+ -Schicht.

Realisierung von Rückseitenreflektoren aus PS

Für den Einsatz in Dünnschichtzellen wurden Reflektoren im IR auf p^+ -Substrat bei Reflexionswellenlängen von 850 nm und 950 nm hergestellt. In Abb. 7.21(a) sind die Spektren der Filter direkt nach der Herstellung aufgetragen. Deutlich sind die Reflexionsmaxima bei zu erkennen. Nach einer Epitaxie einer 3 μm dicken CVD-Silicium Schicht bei 1000° C wurden die Spektren der Probe erneut gemessen. Sie sind in Abb. 7.21(b) aufgetragen. Die 3 μm CVD-Silicium haften gut auf dem porösen Silicium und sogar besser als auf dem kristallinen Silicium [230]. Diese gute Haftung von epitaxiertem Si auf PS war bereits vorher schon festgestellt worden [74, 231, 229]. Weiterhin sind deutliche Modulationen der Reflexion durch die Schichtdickeninterferenz an der epitaxierten Schicht festzustellen. Das Reflexionsmaximum ist zu größeren Wellenlängen ver-

schoben, was durch das Aufheizen der Probe während der Abscheidung begründet sein könnte (siehe Untersuchungen in Abschn. 6.3). Theoretische Berechnungen des ZAE Erlangen [232] unter Verwendung der optischen Daten des porösen Siliciums haben ergeben, daß eine Steigerung des Photostromes bei dem hier vorgestellten Rückseitenreflektor von $19,4 \text{ mA/cm}^2$ bis $21,3 \text{ mA/cm}^2$ erreicht werden kann, wobei bei einem 100 %-Rückseitenreflektor ein Photostrom von 22 mA/cm^2 erreicht wird.

Die hier vorgestellte Anwendung als Rückseitenreflektor bedarf sicherlich noch weiterer, umfangreicher Untersuchungen vor allem des Stromflusses durch die poröse Schicht, doch konnte eindrucksvoll gezeigt werden, daß mit Hilfe von geringem technologischem Aufwand eine Möglichkeit zur Steigerung der Effizienz von Dünnschichtzellen gegeben ist. Weitere Analysen werden sich sicherlich auch mit parallel zu den Texturen in der Form angepaßten Rückseitenreflektoren aus PS beschäftigen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Einzelschichten und Schichtsysteme aus porösem Silicium untersucht und mit spektroskopischen, gravimetrischen, diffraktometrischen und topographischen Methoden sowie mit REM und TEM analysiert.

Der Schwerpunkt der Untersuchung lag dabei auf der Optimierung von Einzelschichten und Schichtsystemen im Hinblick auf Applikationen und grundlegenden Untersuchungen zur industriellen Verwendbarkeit in optischen und optoelektronischen Komponenten.

Aus den Grundlagenuntersuchungen zur Optimierung von Einzelschichten in Kap. 5 konnten zunächst aus spektroskopischen Analysen Informationen über Stärke und Richtung der im porösen Silicium vorliegenden, tiefenabhängigen Strukturgradienten gewonnen werden. Diese Tiefengradienten wurden sowohl qualitativ für verschiedene Elektrolytkonzentrationen als auch quantitativ bestimmt. Als eine Hauptursache dieser Strukturgradienten wurden Diffusionsprobleme im Elektrolyten lokalisiert (Änderung der optischen Dicke einer $20\text{ }\mu\text{m}$ Einzelschicht um ca. 27 %), so daß die Elektrolytkonzentration mit zunehmender Schichtdicke ab- und die Porosität zunimmt. Das chemische Ätzen spielt hierbei mit Änderungen der optischen Dicke im Bereich von 1/3 bis 1/4 gegenüber derjenigen, durch Diffusionsprobleme verursachten eine eher untergeordnete Rolle.

Mit Hilfe einer on-line Kontrolle der Schichtdickenoszillationen während des Ätzprozesses konnte bei gegebener Stromdichte ein funktionaler Zusammenhang zwischen der momentanen Ätztiefe und der dazu korrelierenden Stromdichte hergestellt werden, welche zur Vermeidung eines Strukturgradienten angelegt werden muß. Ein weiterer Weg zur Kompensation der Inhomogenitäten konnte in Abschnitt 5.1.4 beschrieben werden, wobei während des Ätzprozesses Pausen eingelegt wurden, in denen sich die Elektrolytkonzentration erholen konnte. Dieser sog. etch-stop lieferte eine Möglichkeit zur Erstellung von dicken Filtern, sowie sie für optische Komponenten im IR Verwendung finden. Zusätzlich wurde ein optimales Verhältnis von Ätzzeit zu Ätzpause bestimmt. Beide Methoden führten zu einer Korrektur der optischen Tiefeninhomogenität.

Aus röntgentopographischen Untersuchungen an diesen Proben konnte gezeigt werden, daß trotz der Korrektur der Tiefeninhomogenität immer noch Forschungsbedarf in Verbindung mit einem lateralen Strukturgradienten besteht. Dieser Gradient konnte quantitativ mit Hilfe hochauflösender Röntgen-Diffraktometrie bestimmt werden. Durch Anpassung der Stromdichte während des Ätzprozesses konnte die Änderung der mittleren Gitterfehlانpassung über einen Probenbereich von 2 cm um 1/4 reduziert werden.

Weiterhin wurden bisher in der Literatur nicht diskutierte Parameter wie Ätztemperatur und Ätzmittelmenge in die Untersuchungen einbezogen, da sie bei einer Übertragung auf eine Prozeßlinie zur Herstellung von porösen Schichten sehr wichtig sind. Aus der gravimetrischen und spektroskopischen Analyse wurden Unterschiede in der Struktur durch die Ätzmittelmenge festgestellt. Durch eine verbesserte konvektive Diffusion durch Umrühren des Elektrolyten läßt sich dieses Verhalten kompensieren. Aus den vorliegenden Untersuchungen konnten Diffusionskonstanten für das Elektrolytsystem gewonnen werden, die die Unterschiede der porösen Struktur

in ihrer Porengröße für verschiedene Dotierungen widerspiegeln. Die Diffusionskonstanten liegen im Bereich der für wässrige Elektrolyten üblichen Werte, unterscheiden sich aber je nach Behandlungsmethode der Proben.

Für einige Applikationen ist eine bewußte Steuerung der lateralen Filtercharakteristik notwendig. Dazu wurden Parameter wie Temperaturverhalten, Beleuchtungsabhängigkeit und laterale Stromänderung über den Wafer untersucht, um geeignete Ansatzpunkte für ein gezieltes Design der lateralen Filtercharakteristik zu bekommen. Es wurde festgestellt, daß die Temperatur einen Einfluß auf die Ätzrate und Porosität hat, die Änderungen aber recht klein sind und das Anlegen eines Temperaturgradienten keine Aussicht auf Erfolg verspricht.

Der Einfluß der Probenbeleuchtung auf die resultierende Struktur während und nach dem Ätzprozeß wurde zunächst über der ganzen Ätzfläche (Abschn. 5.3) spektroskopisch untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß der Ätzprozeß und damit die poröse Struktur sehr sensitiv auf die Probenbeleuchtung reagierten. Wie im Quantenmodell interpretierbar ist, verringern sich Kristallitgrößen mit zunehmender Beleuchtungsenergie zu kleineren Schwerpunktgrößen, da in diesem Fall das Bandgap in den Kristalliten überwunden werden kann und photogenerierte Ladungsträger dem Ätzprozeß zur Verfügung stehen. Die Beleuchtung wurde sowohl auf n- als auch auf p-PS untersucht, bei beiden waren gleiche Tendenzen zu beobachten. Die in diesem Rahmen untersuchte, auf der Probenoberfläche selektive Beleuchtung führt aufgrund des Unterschiedes in n- und p- Material – basierend auf der unterschiedlichen Bandverbiegung in dem jeweiligen Material – zu einer interessanten technologischen Anwendung, der die selektive Ablösung von porösem Silicium ohne den Einsatz aufwendiger Lithographieschritte ermöglicht. Diese Technologie wurde bei den Applikationen im Bereich der Beugungsgitter noch näher betrachtet.

Im Kap. 6 wurden Untersuchungen an Schichtsystemen durchgeführt. Sie umfassen die Analyse der minimal möglichen Schichtdicke in einem Mehrfachschichtsystem, der Reproduzierbarkeit, der Stabilität und der bewußten Beeinflussung der lateralen Reflexionscharakteristik. Ziel war es dabei, Grenzen der Herstellung von Schichtsystemen herauszufinden.

Als Übergangsbereich von Schichten verschiedener Porosität konnte mit Hilfe der Gravimetrie und einer theoretischen Berechnung ein Bereich von weniger als 15 nm identifiziert werden. Zugleich wurde aus TEM-Untersuchungen die minimale Schichtdicke in einem Mehrschichtsystem zu ca. 5 nm bestimmt. Im Einklang zu den Untersuchungen von Einzelschichten ist vor allem für industrielle Anwendungen die Reproduzierbarkeit von Schichtsystemen z. B. für die Serienproduktion von Filtern auf der Basis von porösem Silicium entscheidend. Diese Reproduzierbarkeit birgt momentan noch Probleme für spezielle Anwendungen, jedoch kann die laterale Reflexions-Charakteristik durch Elektrodenanordnung bzw. lateral unterschiedliche Beleuchtung gezielt beeinflusst werden.

Auch die Stabilität der Filter ist aufgrund der großen Oberfläche des porösen Siliciums von Interesse. Durch Vergleich von verschiedenen Oxidationsmethoden konnte gezeigt werden, daß die thermische Oxidation im Hinblick auf die Langzeitstabilität der Proben die stabilste ist. Aus dem Vergleich der Resonanzfrequenzen im IR läßt sich erkennen, daß die anodische Oxidation hingegen einer vorweggenommenen, natürlichen Alterung entspricht und dementsprechend noch nachaltern kann. Mit Hilfe des in dieser Arbeit untersuchten Zwei-Stufen-Prozesses der thermischen Oxidation (RTO) sind die Proben auch unter höheren Temperaturen für mehrere Wochen stabil. Untersuchungen der Proben in einer Klimakammer offenbaren ein Problem der Stabilisierung durch RTO: Die Proben verändern ihr hydrophobes Verhalten in ein hydrophiles, wobei sich durch physisorbiertes Wasser die Reflexionsfrequenz ändert. Auswege hierin sind in einem überkritischen Trocknen der Proben zu suchen, was weiteren Untersuchungen vorbehalten werden muß.

Weiterhin wurde an einer Verbesserung der komplexen Filterstrukturen gearbeitet, mit Hilfe derer durch graduelle Variation des Brechungsindex mit der Schichttiefe sog. Rugate Filter

mit verbesserter Reflexionscharakteristik hergestellt werden konnten. Durch eine Apodisation und eine Anpassung des Brechungsindex an die umgebenden Medien des Filters konnte eine deutliche Verbesserung der komplexen Filter erzielt werden.

Die vorgestellten Untersuchungen führen zu neuartigen Anwendungen. Vorgestellt wurden hier vor allem integrierte Filter ohne die bekannte Problematik des Struktur- bzw. Photolackeinflusses auf die Reflexionscharakteristik. Diese Filter wurden durch die aufeinanderfolgende Herstellung von verschiedenen Filtern – sog. Mehrfachfilterstrukturen – erreicht.

Eine weitere Applikation besteht in der Herstellung von elektrisch steuerbaren Interferenzfiltern, die durch das Einfüllen von Flüssigkristallen in die poröse Struktur erzielt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde das Prinzip erstmalig vorgestellt. Es konnte das spannungsabhängige Auftauchen und Verschwinden der Schichtdickeninterferenzen bei Einzelschichten aus PS im Reflexionsspektrum beobachtet werden. Nachteilig wirkt sich hier noch die Reaktionszeit der Reflexionsänderung auf Spannungsänderungen im Bereich von Minuten aus.

Mit Hilfe der selektiven Beleuchtung konnte ein neuartiges Verfahren zur einfachen Strukturierung von porösem Silicium mit Hilfe der Probenbeleuchtung vorgestellt werden. Dieses Verfahren eignet sich nicht nur für die Herstellung von Beugungsgittern, sondern findet in der Graustufenlithographie ein breites Einsatzfeld für die Integration und Strukturierung von porösem Silicium in die Optik und Mikromechanik.

Abschließend wurden Untersuchungen zur Integration von Filtern aus PS in Dünnschichtsolarzellen als Rückseitenreflektoren durchgeführt. Die damit verbundene, erwartete Steigerung der Photostromdichte um mehrere mA/cm^2 in Verbindung mit der einfachen Herstellung ermöglicht die Öffnung eines neuen und breiten Marktes für die Mehrschichtsysteme aus porösem Silicium.

Anhang A

Symmetrierauswahlregeln für die Ramanstreuung

Symmetrierauswahlregeln für Streukonfigurationen der Raman-Streuung lassen sich mit Hilfe der Gruppentheorie aus der Punktgruppe des Kristalles und den Symmetrieeigenschaften des Phonons ableiten. Dabei erfolgt die Darstellung mit Hilfe des sog. Raman-Tensors $R^{\alpha\beta}(j)$, der bis auf Konstanten mit dem Suszeptibilitätstensor $\chi_1^{\alpha\beta}(j)$ übereinstimmt. Die Multiplikation des Raman-Tensors mit den Einheitsvektoren $\vec{e}_i$ und $\vec{e}_s$, welche die Polarisationsrichtung des einfallenden und gestreuten Lichtes angeben, ergibt je nach Streugeometrie eine Null (symmetrieverboten) oder einen von Null verschiedenen Wert (symmetrieerlaubt). Daher sind die Symmetrierauswahlregeln bereits implizit in dem Faktor $|e_s^\alpha \chi_1^{\alpha\beta}(j) e_i^\beta|^2$ der Streuquerschnittsformel enthalten. Die Punktgruppe des Kristalls wird in der Literatur typisch in der Schönflies-Notation angegeben. Da Silicium Diamantstruktur besitzt, gehört es zur Punktgruppe O_h . Symmetrieeigenschaften der Phononen werden in der Bethe- oder Γ -Notation angegeben. Für die Diamantstruktur ist die wichtigste Symmetrie die Γ_{15} bzw. die $\Gamma_{25'}$ Symmetrie. Die Symmetrierauswahlregeln für Raman-Streuung 1. Ordnung an optischen $\Gamma_{25'}$ Phononen sind in der Tabelle A.1 zusammengefaßt.

$\vec{k}_i = -\vec{k}_s$	$\vec{e}_i$	$\vec{e}_s$	$ e_s^\alpha R^{\alpha\beta}(j) e_i^\beta ^2$	Phonon
$\langle 100 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	$\langle 010 \rangle$	0	LO $\langle 100 \rangle$
	$\langle 001 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	0	
	$\langle 010 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	d^2	
$\langle 100 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	d^2	LO $\langle 100 \rangle$
	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	d^2	LO $\langle 100 \rangle$
	$\langle 0\bar{1}1 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	0	
$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	0	TO $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ TO $\langle 001 \rangle$
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	e^2	
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	e^2	
$\langle 111 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\frac{1}{3}d^2 + \frac{2}{3}e^2$	LO + TO
	$\langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\frac{2}{3}e^2$	TO
	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\frac{1}{3}d^2 + \frac{2}{3}e^2$	LO + TO

Tabelle A.1: Symmetrierauswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung 1. Ordnung an $\Gamma_{15}/\Gamma_{25'}$ Phononen in Kristallen mit Zinkblende/Diamantstruktur. Der Vektor in der letzten Spalte gibt die Auslenkungsrichtung des Phonons an.

Anhang B

Zeit–Tiefen–Relation der Diffusionskonstanten

Nach dem Fickschen Gesetz ergibt sich der Fluß der HF Moleküle zu

$$I_{HF} = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{B.1})$$

Hierbei ist D die Diffusionskonstante, c die Konzentration und x die momentane Ätztiefe.

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung ergibt sich weiterhin

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - R \quad (\text{B.2})$$

wobei R die Verbrauchsrate von Flußsäure innerhalb einer Pore ist. R kann hierbei zu 0 gesetzt werden, da weder Flußsäure–Quellen noch Senken in einer Pore vorliegen. Unter Annahme eines Gleichgewichtes in einer Pore während der Ätzung ergibt sich mit $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ und den Randbedingungen $c(x = 0) = c_0$ und $c(x = d) = c_d$ der Ätzstrom I_{etch} am Porenboden zu

$$I_{etch}(c_d) = I_{HF}(x = d) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=d} \quad (\text{B.3})$$

Für eine Konzentrationsabhängigkeit des Ätzstromes gemäß $I_d = I_0 \cdot \left(\frac{c_d}{c_0}\right)^\alpha$ ergibt sich nun Gln. B.3 zu

$$I_0 \cdot \left(\frac{c_d}{c_0}\right)^\alpha = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=d} \quad (\text{B.4})$$

Damit errechnet sich die tiefenabhängige Konzentration in Gln. B.1 zu

$$c(x) = c_0 - \frac{c_0 - c_d}{d} \cdot x \quad (\text{B.5})$$

und somit der Ätzstrom zu

$$I_0 \left(\frac{c_d}{c_0}\right)^\alpha = D \frac{c_0 - c_d}{d} \quad (\text{B.6})$$

Um nun einen Zusammenhang von Ätzzeit t und Schichtdicke d über die Diffusionskonstante D zu bekommen, muß eine Koordinatentransformation durchgeführt werden: Es sei $d = d_0 \cdot \tilde{d}$ mit $d_0 := \frac{D \cdot c_0}{r_0}$ und $t = t_0 \cdot \tilde{t}$ mit $t_0 := \frac{d_0}{r_0} = \frac{d_0 \cdot N \cdot n}{I_0}$. Hierbei ist $r = \frac{\partial d}{\partial t}$ die Ätzrate, N die Anzahl der Siliciumatome pro Volumen und n die Anzahl der pro Silicium–Atom verbrauchten HF–Moleküle.

Unter Einsetzen der Tiefenkoordinate d ergibt sich aus Gln. B.6 mit $c_d/c_0 = v$

$$(1 - v) \cdot \frac{1}{\tilde{d}} = v^\alpha \quad (\text{B.7})$$

Durch die Näherung $(1 - w)^\alpha \approx 1 - \alpha \cdot w$ für $w \ll 1$ und ersetzen von $v = 1 - w$ ergibt sich bei kleiner Konzentrationsänderung innerhalb der Pore

$$v^\alpha = 1 - \alpha \cdot w = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \tilde{d}} \quad (\text{B.8})$$

Unter der Benutzung der transformierten Zeitkoordinate $\tilde{t}$ ergibt sich damit

$$\frac{1}{r} = \frac{\partial \tilde{t}}{\partial \tilde{d}} = \frac{N \cdot n}{I_d} = \frac{1}{r_0 \cdot v^\alpha} = 1 + \alpha \cdot \tilde{d} \quad (\text{B.9})$$

Auflösung nach der transformierten Zeit $\tilde{t}$ ergibt

$$\tilde{t} = \int_0^{\tilde{d}} \frac{\partial \tilde{t}}{\partial \tilde{d}} \partial \tilde{d} = \tilde{d} + \frac{\alpha}{2} \cdot \tilde{d}^2 \quad (\text{B.10})$$

Die Rücktransformation $\tilde{t} \rightarrow t$ und $\tilde{d} \rightarrow d$ ergibt die quadratische Näherung der Zeit-Tiefenabhängigkeit gemäß

$$t = a \cdot d + b \cdot d^2 \quad (\text{B.11})$$

mit $a = \frac{N \cdot n}{I_0}$ und $b = \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{N \cdot n}{D \cdot c_0}$

Anhang C

Ermittlung der Stromdichte und Ätzzeit

Aus den gravimetrischen Daten lassen sich Valenz ν und Ätzrate r gemäß folgender Gleichungen bestimmen:

Valenz:

$$\nu = \frac{I \cdot t \cdot A_r}{e \cdot N_A \cdot (m_1 - m_2)} \quad (\text{C.1})$$

Ätzrate:

$$r = \frac{m_1 - m_2}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (\text{C.2})$$

Hierbei bedeuten I der Ätzstrom, t die Ätzdauer, A_r die relative Atommasse von Silicium ($28,08 \text{ g/mol}$), N_A die Molzahl, A die Ätzfläche und ρ die Dichte von Silicium ($2,33 \text{ g/cm}^3$). Zur genauen Bestimmung der Ätzfläche aus dem Tiefenprofil siehe [31].

Für verschiedene, in dieser Arbeit untersuchten Dotierungen ergeben sich die Stromdichte j in $[\text{mA/cm}^2]$ und Ätzrate r in $[\text{nm/s}]$ bei vorgegebener Porosität gemäß den nachfolgenden, aus Anpassungen an gravimetrischen Daten und REM-Dickenanalysen bestimmten funktionalen Zusammenhängen:

C.1 Dotierung $0,17 \Omega \text{cm}$

Geltungsbereich der Formel: 66% – 85%

$$j = \frac{P - 36}{0,119} \quad (\text{C.3})$$

$$r = \frac{j}{\frac{P}{100} \cdot (2,76 - 0,395 \cdot \exp(\frac{-j}{44,75}))} \cdot 1,249 \quad (\text{C.4})$$

C.2 Dotierung $0,1 \Omega \text{cm}$

Geltungsbereich der Formel: 40% – 65%

$$j = \frac{P - 63,5}{0,119} \quad (\text{C.5})$$

$$r = \frac{j}{\frac{P}{100} \cdot (2,36 - 0,395 \cdot \exp(\frac{-j}{315}))} \cdot 1,249 \quad (\text{C.6})$$

C.3 Dotierung 0,01 Ωcm

Geltungsbereich der Formel: 76% – 88%

$$j = \frac{P - 74}{0,119} \quad (C.7)$$

$$r = \frac{j}{\frac{P}{100} \cdot (3,08 - 0,79 \cdot \exp(\frac{-j}{17,87}))} \cdot 1,249 \quad (C.8)$$

Anhang D

Bestimmung der Dicke von $\lambda/4$ -Schichten

Im folgenden wird die Berechnung der Schichtdicke $d_{high\lambda/4}$ bzw. $d_{low\lambda/4}$ für die H und L -Schichten eines Bragg-Reflektor mit Reflexionsmaximum bei der Wellenlänge λ bzw. der Wellenzahl W für die beiden Dotierungen von xx und yy angegeben. Der Brechungsindex $n(W, j)$ ist dabei eine Funktion der Parameter $n_0(j)$, $A(j)$ und $t(j)$, die mittels numerischer Anpassung im Rahmen dieser Arbeit und in [31] bestimmt wurden. Der Brechungsindex berechnet sich gemäß

$$n(W, j) = n_0(j) + A(j) \cdot \exp\left(\frac{W}{t(j)}\right) \quad (D.1)$$

Für die jeweiligen Schichten ergeben sich folgende Berechnungen:

$$n_{0_{high}} = n_{0_1} + n_{0_2} \cdot \exp\left(\frac{-j_{high}}{n_{0_3}}\right) \quad (D.2)$$

$$n_{0_{low}} = n_{0_1} + n_{0_2} \cdot \exp\left(\frac{-j_{low}}{n_{0_3}}\right)$$

$$A_{high} = A_1 + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-j_{high}}{A_3}\right) \quad (D.3)$$

$$A_{low} = A_1 + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-j_{low}}{A_3}\right)$$

$$t_{high} = t_1 + t_2 \cdot \exp\left(\frac{-j_{high}}{t_3}\right) \quad (D.4)$$

$$t_{low} = t_1 + t_2 \cdot \exp\left(\frac{-j_{low}}{t_3}\right)$$

$$n_{high} = n_{0_{high}} + A_{high} \cdot \exp\left(\frac{W}{t_{high}}\right) \quad (D.5)$$

$$n_{low} = n_{0_{low}} + A_{low} \cdot \exp\left(\frac{W}{t_{low}}\right)$$

Damit ergibt sich für die geometrische Dicke der einzelnen $\lambda/4$ Schichten:

$$d_{high\lambda/4} = \frac{1000 \cdot \left(\frac{10000}{W}\right)}{(n_{high} \cdot 4)} \quad (D.6)$$

$$d_{low\lambda/4} = \frac{1000 \cdot \left(\frac{10000}{W}\right)}{(n_{low} \cdot 4)}$$

	n_{0_1}	n_{0_2}	n_{0_3}	A_1	A_2	A_3	t_1	t_2	t_3
p	1,208	0,698	91	0,00442	0,03761	41	6880	4373	28
p^+	1,28	1,44	170	0,00146	0,00792	315	5873	-1158	300

Tabelle D.1: Parameter für die Berechnung der geometrischen Schichtdicke von $\lambda/4$ Schichten

Die in der Tabelle D.1 aufgeführten Werte sind je nach Dotierung in die Formeln einzusetzen (Geltungsbereich p^+ von 42 bis 85 % Porosität, p von 66 bis 85 %).

Anhang E

Umrechnung Vol % in wt %

Der Elektrolyt zur Herstellung der Proben wurde zusammengestellt aus 50 %-tigem HF und Ethanol. Für einige Versuche wurde die HF-Konzentration zusätzlich durch deionisiertes Wasser verdünnt. Zur Umrechnung der im Text angegebenen Volumen-Prozent in Gewichtsprozent sollen folgende Gleichungen dienen:

$$c = \frac{c_{HF} \cdot x}{x + y} = \frac{c_{HF} \cdot \rho_{HF} \cdot x_{vol}}{\rho_{HF} \cdot x_{vol} + \rho_{H_2O} \cdot y_{vol}} \quad (E.1)$$

Hierbei sind c die Konzentration der Lösung in Gewichtsprozent (wt %), c_{HF} die Konzentration der konzentrierten Flußsäure (wt %), x die Menge an konzentrierter HF (kg), y die Menge an Wasser (kg), x_{vol} die Volumenmenge von HF (l), y_{vol} die Volumenmenge des Wassers (l) und ρ die Dichten der Stoffe.

Unter Vernachlässigung einer möglichen Volumenänderung bei der Mischung ergibt sich die molare Konzentration der verdünnten Lösung c_m mit Hilfe der Molaren Masse von HF M_{HF} zu

$$c_m = \frac{10 \cdot c_{HF} \cdot \rho_{HF}}{M_{HF}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\rho_{HF}}{\rho_{H_2O}} \cdot \left(\frac{c_{HF}}{c} - 1\right)} \quad (E.2)$$

Für die in dieser Arbeit verwendete Konzentration aus 25 vol% HF errechnet sich damit für Mit Werten von 20,01 g/mol für M_{HF} , einem Wert $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/mol}$ und der Herstellerangabe von 1,16 g/cm³ für ρ_{HF} kann nun zwischen der molaren Konzentration, der Gewichtsprozent-Konzentration und dem Volumenverhältnis umgerechnet werden.

Für die in dieser Arbeit verwendete Konzentration aus 25 vol% HF errechnet sich damit für c ein Wert von 13,94 wt%.

Patentanträge

Nachfolgend aufgelistet sind die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Erfindungsmeldungen bzw. erteilten Patente in chronologischer Reihenfolge.

1. M.G. BERGER, H. MÜNDER, S. FROHNHOFF, H. LÜTH und M. THÖNISSEN:
Optoelektronisches und optisches Bauelement
DE: P 43 19 413.3-33 (angemeldet am 14.06.1993)
PCT: DE 94/00635 (angemeldet am 08.06.1994)
2. M. MARSO, H. MÜNDER, M. THÖNISSEN, M.G. BERGER und H. LÜTH:
Verfahren zum elektrischen Kontaktieren von porösem Silicium
DE: P 196 38 885.6 (angemeldet am 15.12.93)
3. M. KRÜGER, M. MARSO, M.G. BERGER, H. MÜNDER, J. GRÄBER, R. ARENS-FISCHER, M. THÖNISSEN, O. GLÜCK und H. LÜTH:
Verfahren zur Strukturierung porösen Siliciums, sowie eine poröses Silicium enthaltende Struktur
DE: P 195 18 371.1-45 (angemeldet am 22.05.1995, erteilt am 24.10.1996)
PCT: DE 96/00913 (angemeldet am 20.05.1996)
4. M. KRÜGER, M. BERGER, M. THÖNISSEN, R. ARENS-FISCHER und H. LÜTH:
Analyseverfahren unter Verwendung von porösem Silicium zur Erfassung einer Substanz oder der Konzentration einer Substanz in Lösungen sowie eine Analyseeinrichtung für ein solches Verfahren
DE: P 196 08 428.8-52 (angemeldet am 28.02.1996)
PCT: DE 97/00361 (angemeldet am 28.02.1997)
5. M. MARSO, M. BERGER, M. KRÜGER, M. THÖNISSEN und H. LÜTH:
Farbselektives Si-Detektorarray mit individuell herstellbaren Farbfiltern aus porösem Silicium
DE: P 196 09 073.3-33 (angemeldet am 08.03.96)
PCT: DE 97/00457
6. M. THÖNISSEN, M.G. BERGER, M. KRÜGER, R. ARENS-FISCHER und H. LÜTH:
Interferenzfilter auf der Basis von porösem Silicium
DE: P 196 22 748.8-51 (angemeldet 05.06.1996)
PCT: DE 97/01117 (angemeldet am 30.05.1997)

7. M. THÖNISSEN, M. BERGER, M. KRÜGER, G. LERONDEL, R. ROMESTAIN und W. THEISS:
Verfahren und Vorrichtung zur beleuchtungsunterstützten Strukturierung von porösem Silicium
DE: P 196 38 881.3-33 (angemeldet am 20.09.1996)
EP : 97 116 115.3

8. M. THÖNISSEN, G. LERONDEL, R. ROMESTAIN und J.C. VIAL:
Optisches Beugungsgitter auf der Basis eines porösen Materiales
DE: P 196 38 885.6 (angemeldet am 20.09.96)

9. M. THÖNISSEN, M. BERGER, M. KRÜGER, H. LÜTH, W. LANG und W. THEISS:
Verfahren zur Herstellung von Interferenzfiltern mit lateral graduell veränderlicher Reflexions- und Transmissionscharakteristik
DE: P 196 53 097.0 (angemeldet am 20.12.96)
PCT: DE 97/03006 (angemeldet am 20.12.97)

10. M. THÖNISSEN, M. KRÜGER, R. ARENS-FISCHER, H. LÜTH, M. BERGER und G. LERONDEL:
Verfahren zur Herstellung von optischen Komponenten in porösem Silicium sowie die optischen komponenten enthaltende Bauelemente
DE: P 197 40 096.5 (angemeldet am 12.09.97)

11. M. THÖNISSEN, M. KRÜGER, R. ARENS-FISCHER, A. KLUGE und I. MENZEL:
Verwendung von Beschichtungen aus porösem Silicium
DE: P 197 57 321.5 (angemeldet am 23.12.97)

12. R. ARENS-FISCHER, M. THÖNISSEN, M. KRÜGER und H. LÜTH:
Beeinflussung der Ätzrate von elektrochemischen Ätzprozessen durch laterale Strukturierung
DE: P 197 57 560.9 (angemeldet am 23.12.97)

Literaturverzeichnis

- [1] A. Uhlig, Bell Syst. Tech, **35**, 333 (1956)
- [2] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990)
- [3] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, Y. Igarashi, J. Electrochem. Soc., **122**, 1351 (1975)
- [4] K. Imai, Solid State Elect., **24**, 159 (1981)
- [5] L.T. Canham, A.J. Groszek, J. Appl. Phys., **72**, 1558 (1992)
- [6] R.L. Smith, S.D. Collins, Sensors and Actuators, **A23**, 829 (1990)
- [7] P. Steiner, W. Lang, Thin Solid Films, **255**, 52 (1995)
- [8] P. Steiner, A. Richter, W. Lang, J. Micromech. Microeng., **3**, 1 (1993)
- [9] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, IEEE Electron Dev. Lett., **12**, 691 (1991)
- [10] A. Richter, W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski, H. Sandmaier, Proceedings of the Materials Research Society Meeting, **256**, 209 (1991)
- [11] N. Koshida, H. Koyama, Appl. Phys. Lett., **60**, 347 (1992)
- [12] N. Koshida, H. Koyama, Proceedings of the Materials Research Society Meeting, **256**, 219 (1991)
- [13] A. Loni, A.J. Simons, T.I. Cox, P.D.J. Calcott, L.T. Canham, Electron. Lett., **31**, 1288 (1995)
- [14] A. Foucaran, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, A. Sackda, P. Combette, A. Boyer, Thin Solid Films, **297**, 317–320 (1997)
- [15] Y. Duvault-Herrera, N. Jaffrezic-Renault, P. Clement, J. Serpinet, D. Morel, Colloid. Surf., **50**, 197 (1990)
- [16] M. Thust, M.J. Schöning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, P. Kordos, H. Lüth, Meas. Sci. Technol., **6**, in Druck (1995)
- [17] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, J. Willer, Thin Solid Films, **276**, 138 (1996)
- [18] L.T. Canham, C.L. Reeves, A. Loni, M.R. Houlton, J.P. Newey, A.J. Simons, T.I. Cox, Solid State Communications, **297**, 304–307 (1997)
- [19] M.G. Berger, H. Münder, S. Frohnhoff, H. Lüth, M. Thönissen, Patentanmeldung DE: P 43 19 413.3-33 (14.06.93) und PCT: DE94/00635 (08.06.94) (EP, JP, US)
- [20] M. Thönissen, *Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium*, (1994), und M. Thönissen in: *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2979, ISSN 0944-2952

- [21] M.G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, W. Theiß, M. Wernke, P. Grosse, J. Phys. D: Appl. Phys., **27**, 1333 (1994)
- [22] A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, H. Münder, H. Lüth, H. Arrand, T.M. Benson, Thin Solid Films, **276**, 143–146 (1996)
- [23] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D. Calcott, J. Appl. Phys., **3**, 909–965 (1997)
- [24] J.-C. Vial, J. Derrien, *Porous Silicon Science and Technology*, Band ISBN 3-540- 58936-8, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994)
- [25] R.L. Smith, S.D. Collins, J. Appl. Phys., **71**, R1 (1992)
- [26] B. Hamilton, Semicond. Sci. Technol., **10**, 1187 (1995)
- [27] L.T. Canham, *Properties of Porous Silicon*, Band 18, (Datareview Series, INSPEC, London, 1998)
- [28] G. Amato, C. Delerue, H.-J. von Bardeleben eds., *Structural and optical properties of porous silicon nanostructures*, (Gordon and Breach science publishers, 1997)
- [29] J.-C. Vial, J. Derrien eds., *Porous silicon science and technology*, (Springer Verlag, 1995)
- [30] V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett., **58**, 856 (1991)
- [31] M.G. Berger, Dissertation, RWTH Aachen, 1996
- [32] R.L. Smith, S.D. Collins, IEEE Trans. Biomed. Eng., **BME-33**, 83 (1986)
- [33] R.C. Anderson, R.S. Muller, C.W. Tobias, Sensors and Actuators, **A-23**, 835 (1990)
- [34] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, IEEE El. Dev. Letters, **14**, 317 (1993)
- [35] Z. Chen, G. Bosman, Appl. Phys. Lett., **62**, 708 (1993)
- [36] P.M.M.C. Bressers, J.W.J. Knapen, E.A. Meulenkaamp, Appl. Phys. Lett., **61**, 108 (1992)
- [37] F. Namavar, H.P. Maruska, N.M. Kalkhoran, Appl. Phys. Lett., **60**, 2514 (1992)
- [38] V.P. Bondarenko, V.S. Varichenko, A.M. Dorofeev, N.M. Kazyuchits, V.A. Labunov, V.F. Stel'makh, Tech. Phys. Lett., **19**, 463 (1993)
- [39] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok, Appl. Phys. Lett., **61**, 459 (1992)
- [40] C. Tsai, K.-H. Li, J.C. Campbell, A. Tasch, Appl. Phys. Lett., **62**, 2818 (1993)
- [41] M.J. Sparnaay, *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Band 4, 14, (Pergamon Press, Oxford, New York, 1972)
- [42] S.R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Band , (Plenum Press, New York, 1980)
- [43] V. Lehmann, Dissertation, Universität Erlangen, 1988
- [44] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, J.L. Ginoux, J. Electrochem. Soc., **134**, 1994 (1987)

- [45] D.R. Turner, J. Electrochem. Soc., **107**, 810 (1960)
- [46] S.M. Hu, D.R. Kerr, J. Electrochem. Soc., **14**, 414 (1967)
- [47] H. Föll, Appl. Phys. A, **53**, 8 (1991)
- [48] V. Lehmann, H. Föll, J. Electrochem. Soc., **137**, 653 (1990)
- [49] V. Lehmann, J. Electrochem. Soc., **140**, 2836 (1993)
- [50] T.Ito, H.Kiyama, T.Yasumatsu, H.Watabe, A.Hiraki, Physica B, (1991)
- [51] H. Münder, Dissertation, Aachen, 1992, und H. Münder, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2606, ISSN 0366-0885
- [52] St. Frohnhoff, *Spektroskopische Untersuchungen zur Bildung und Degradation poröser Silicium-Schichten*, (1993), und St. Frohnhoff in: *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2765, ISSN 0944-2952
- [53] T. Ito, Y. Kato, A. Hiraki, Appl. Surf. Sci., **41**, 614 (1989)
- [54] R.W.Hardeman, M.I.J.Beale, D.B.Gasson, J.M.Keen, C.Pickering, D.J.Robbins, Surface Sci., **152**, 1051 (1985)
- [55] A. Roy, A. Chaiani, D.D. Sarma, Appl. Phys. Lett., **61**, 1665 (1992)
- [56] L.T. Canham, M.R. Houlton, W.Y. Leong, C. Pickering, J.M. Keen, J. Appl. Phys., **70**, 422 (1991)
- [57] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J.C. Pfister, A. Freund, J. Cryst. Growth, **68**, 727 (1984)
- [58] H. Sugiyama, O. Nittono, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L2013 (1989)
- [59] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe, A. Hiraki, Jap. J. Appl. Phys., **29**, L201 (1990)
- [60] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc, M. Krisch, J. Appl. Phys., **71**, 123 (1992)
- [61] U. Grüning, A. Yelon, Thin Solid Films, **255**, 135 (1995)
- [62] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watanabe, A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L201 (1990)
- [63] H. Yokomichi, H. Takakura, M. Kondo, Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L365 (1993)
- [64] G.D. Sanders, Y.-C. Chang, Phys. Rev. B, **45**, 9202 (1992)
- [65] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, Appl. Phys. Lett., **62**, 2700 (1993)
- [66] T. van Buuren, Y. Gao, T. Tiedje, J.R. Dahn, B.M. Way, Appl. Phys. Lett., **60**, 3013 (1992)
- [67] S.J. Gregg, K.S.W. Sing eds., *Adsorption surface area and porosity*, (Academic Press, New York, 1982)
- [68] Y. Arita, J. Cryst. Growth, **45**, 383 (1978)
- [69] G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino, Microelectronic Eng., **8**, 293 (1988)
- [70] G.Bomchil, A.Halimaoui, R.Herino, Appl. Surf. Sci., **41**, 604 (1989)

- [71] S. Shih, C. Tsai, K.H. Li, K.H. Jung, J.C. Campbell, D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett., **60**, 633 (1992)
- [72] T. Nakagawa, H. Koyama, N. Koshida, Appl. Phys. Lett., **69**, 3206 (1996)
- [73] U. Grüning, Dissertation, Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg, 1996
- [74] M.G. Berger, *Charakterisierung gestörter und nanokristalliner Halbleiterschichten mittels inelastischer Lichtstreuung*, (1992), und M.G. Berger in: *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül-2607, ISSN 0366-0885
- [75] S. Shih, K.H. Jung, R.-Z. Qian, D.L. Kwong, Appl. Phys. Lett., **62**, 467 (1993)
- [76] H. Münder, M.G. Berger, H. Lüh, U. Rossow, U. Frotscher, W. Richter, R. Herino, M.Ligeon, Appl. Surf. Sci., **63**, 57 (1993)
- [77] W. Theiss, P. Grosse, H. Münder, H. Lüh, R. Herino, M. Ligeon, Mat. Res. Soc. Symp., **238**, 215 (1993)
- [78] H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, T. Eikhoff, H. Lüh, Appl. Surf. Science, **56–58**, 6 (1992)
- [79] M.B. Robinson, A.C. Dillon, D.R. Haynes, S.M. George, Appl. Phys. Lett., **61**, 940 (1992)
- [80] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, F. Müller, V. Gavrilenko, F. Möller, 21st Intern. conf. on the physics of semiconductors, **2**, (1992)
- [81] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, N. Nakayama, Appl. Phys. Lett, **61**, 46 (1992)
- [82] R.W. Hardeman, M.I.J. Beale, D.B. Gasson, J.M. Keen, C. Pickering, D.J. Robbins, Surf. Sci., **152**, 1051 (1985)
- [83] H. Unno, K. Imai, S. Muramoto, J. Electrochem. Soc., **134**, 645 (1987)
- [84] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, J. Phys. C: Solid State Phys., **17**, 6535 (1984)
- [85] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Cryst. Growth, **73**, 622 (1985)
- [86] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, Appl. Phys. Lett., **46**, 86 (1985)
- [87] G.B. Amisola, R. Behrensmeier, J.M. Galligan, F. Namavar, N.M. Kalkoran, Appl. Phys. Lett., **61**, 2595 (1992)
- [88] R.L. Smith, S.-F. Chuang, S.D. Collins, Sensors and Actuators, **A23**, 825 (1990)
- [89] L. Canham, Physics World, **3**, 41 (1992)
- [90] A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, A. Qteish, Phys. Rev. Lett., **69**, 1232 (1992)
- [91] J.P. Proot, C. Delerue, G. Allan, Appl. Phys. Lett., **61**, 1948 (1992)
- [92] M.A. Marso, Dissertation, RWTH Aachen, 1991

- [93] G. Mauckner, J. Hamann, W. Rebitzer, T. Baier, K. Thonke, R. Sauer, Konferenzbeitrag MRS (1994)
- [94] V. Petrova-Koch, T. Muschik, G. Polisski, D. Kovalev, Proceedings of the Materials Research Society Meeting, **358**, 483 (1994)
- [95] P.M. Fauchet, Proceedings of the Materials Research Society Meeting, **358**, 525 (1994)
- [96] P. Badoz, L. Garchery, A. Halimaoui, Proc. 185th Electrochem. Soc., **94-10**, 569 (1994)
- [97] A. Bsiesy, F. Muller, M. Ligeon, F. Gaspard, R. Herino, R. Romestain, J.C. Vial, Phys. Rev. Lett., **71**, 637 (1993)
- [98] W. Theiß, *Optical properties of porous silicon*, Habilitationsschrift, RWTH Aachen, (1995)
- [99] Lien-Vien et al., *Handbook of IR and Raman characteristic frequencies of organic Molecules*, (Academic Press inc., 1991)
- [100] R. Brendel, D. Bormann, J. Appl. Phys., **71**, 1 (1992)
- [101] J.C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London, **203**, 385 (1904)
- [102] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig), **24**, 636 (1935)
- [103] H. Looyenga, Physica, **31**, 401 (1965)
- [104] D. Bergman, *Les Méthodes de l'Homogeneisation*, (Edition Eyrolles, Paris, 1985)
- [105] D. Bergman, Physics Reports C, **43**, 377 (1978)
- [106] W. Theiß, Dissertation, RWTH Aachen, 1989
- [107] J.-C. Vial, J. Derrien eds., *IR spectroscopy of porous silicon*, (Springer-Verlag, 1994)
- [108] SCOUT Doing optics by computer, *A Windows application written by W. Theiß*, University of Technology Aachen (RWTH), Germany
- [109] U. Rossow, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1987
- [110] U. Rossow, Spektroskopische Ellipsometrie an Halbleitergrenzflächen, **TU Berlin**, (1993)
- [111] H. Lüth, J. de Physique, **11**, C5-115 (1977)
- [112] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara eds., *Ellipsometry and Polarized Light*, (North-Holland Publishing Company, 1977)
- [113] U. Rossow, T. Fieseler, D. Zahn, W. Richter, D.A. Woolf, D.I. Westwood, R.H. Williams, Mat. Sci. Eng., **B5**, 309 (1990)
- [114] C.V. Raman, Ind. J. Phys., **2**, 387 (1928)
- [115] G. Landsbergs, L. Mandelstam, Naturwiss., **16**, 57 (1928)
- [116] M. Cardona ed. , *Lightscattering in Solids I*, Band 8, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983)
- [117] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids II*, Band 50, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982)

- [118] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids III*, Band 51, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982)
- [119] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids IV*, Band 54, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1984)
- [120] M. Cardona, G. Güntherodt eds., *Lightscattering in Solids V*, Band 66, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989)
- [121] W. Hayes, R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, (John Wiley & Sons, New York, 1978)
- [122] L.D. Landau, E.M. Lifshitz eds., *Statistical Physics*, (Pergamon Press, Oxford, 1968)
- [123] W. Richter, Konferenzbeitrag, **78**, (1976)
- [124] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Sol. State Commun., **39**, 625 (1981)
- [125] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Sol. State Commun., **58**, 739 (1986)
- [126] D. Bermejo, M. Cardona, J. Non-Cryst. Solids, **32**, 405 (1979)
- [127] M. Cardona, L. Ley eds., *Photoemission in Solids I*, Band 26, Topics in Applied Physics, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978)
- [128] L. Ley, M. Cardona eds., *Photoemission in Solids II*, Band 27, Topics in Applied Physics, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979)
- [129] M. Henzler, W. Göpel, In *Oberflächenphysik des Festkörpers*, (B.G. Teubner, 1991)
- [130] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, (Perkin-Elmer Corporation, 1978)
- [131] M.F. Hochella, A.H. Carim, Surface Sci., **197**, L260 (1988)
- [132] K. A. Levenberg, Quart. Appl. Math., **2**, 164 (1944)
- [133] D. W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math., **11**, 431 (1963)
- [134] G. Hollinger, J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hughes, J.L. Jordan, Surface Sci., **168**, 609 (1986)
- [135] Diplomarbeit: M.U. Oehlers, *Charakterisierung von Halbleiterschichtsystemen mittels Mikro-Raman-Spektroskopie*, (RWTH Aachen, 1990)
- [136] Diplomarbeit: C. Andrzejak, *Ramanspektroskopische Untersuchungen an porösen Silicium-Schichten*, (RWTH Aachen, 1991)
- [137] R.K. Chang, M.B. Long, In *Lightscattering in Solids II*, M. Cardona, Güntherodt eds., Band 50, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1982)
- [138] U. Grüning, A. Yelon, Thin Solid Films, **255**, 135 (1995)
- [139] O. Madelung ed., *Festkörpertheorie*, Band II, (Springer Verlag, Berlin, 1972)
- [140] R.T. Collins, M.A. Tischler, J.H. Stathis, Appl. Phys. Lett., **61**, 1649 (1992)

- [141] H. Münder, M.G. Berger, S. Fronhoff, H. Lüth, U. Rossow, U. Frotscher, W. Richter, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 281 (1993)
- [142] K. Barla, G. Bomchil, R. Herino, J.C. Pfister, *J. Crystal Growth*, **68**, 721 (1984)
- [143] S. Milita, ESRF Grenoble, Topography group; Private Mitteilung
- [144] J. Czochralski, *Z. Phys. Chemie*, **92**, (1917)
- [145] W. Keller, A. Mühlbauer, *Float-Zone Silicon*, (Marcel Dekker, New York, 1981)
- [146] W.F. Beadle, R.D. Plummer, J.C.C. Tsai, *Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers*, (in press)
- [147] Landolt Börnstein, *Semiconductors, Group III Crystals and Solid State Physics*, Band 17, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1984)
- [148] S.M. Sze, *VLSI Technology*, (McGraw Hill International Edition, New York, 1988)
- [149] Landolt Börnstein, *Semiconductors, Group III Crystals and Solid State Physics*, Band 17, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984)
- [150] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 458 (1997)
- [151] Keithley Instruments, *Model 238 HCSM Service Manual Rev. B*, (August 1992)
- [152] J. Linsmeier et al., *Thin Solid Films*, **297**, 26 (1997)
- [153] V. Lehmann, U. Grüning, *Thin Solid Films*, **297**, 1997
- [154] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, *Phys. Rev. B*, **38**, 6084 (1988)
- [155] P.J. Grunthaner, M.H. Hecht, F.J. Grunthaner, N.M. Johnson, *J. Appl. Phys.*, **61**, 629 (1987)
- [156] A.R. Forouhi, I. Bloomer, *Handbook of Optical constants of Solids*, **II**
- [157] H. Ibach, H. Lüth eds., *Festkörperphysik*, 2. Auflage, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990)
- [158] D.E. Aspnes, *Phys. Rev. B*, **27**, 985 (1983)
- [159] M. Thönissen, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth, *Thin Solid Films*, **276**, 21 (1996)
- [160] I.M. Young, M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1133 (1985)
- [161] D.B. Perrin, *Ionization Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*, **Second Edition**, Pergamon Press, Oxford (1982)
- [162] J. Albery ed., *Electrode kinetics*, (Oxford Chemistry series, 1975)
- [163] J. Albery, M.L. Hitchman eds., *Ring Disc Electrodes*, (Clarendon Press, 1971)
- [164] A.C. Riddiford ed., *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, (McGraw-Hill, 1965)

- [165] M.J. Eddowes, J. Electroanal. Chem., **280**, 297 (1990)
- [166] A.E. Gershinskii, L.V. Mironova, Sov. Electrochem., **25**, 1224 (1990)
- [167] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, J. Electrochem. Soc., **136**, 1561 (1989)
- [168] C. Serre, Dissertation, Universite Joseph Fourier, Grenoble, 1994
- [169] R.A. Noulty, D.G. Leaist, Electrochem. Acta, **30**, 1095 (1985)
- [170] D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, Electrochem. Soc., **141**, 264 (1994)
- [171] H. Koyama, N. Koshida, J. Appl. Phys., **74**, 6365 (1993)
- [172] N. Noguchi, I. Suemune, Appl. Phys. Lett., **62**, 1429 (1993)
- [173] M. Krüger, Dissertation, RWTH Aachen, 1998
- [174] M. Krüger, R. Arens-Fischer, M.G. Berger, M. Thönissen, H. Münder, H. Lüth, S. Hilbrich, W. Theiß, Thin Solid Films, **276**, 257 (1996)
- [175] M. Thönissen, M. Berger, G. Lerondel, R. Romestain, J.C. Vial, M. Krüger, *Verfahren und Vorrichtung zur beleuchtungsunterstützten Strukturierung von porösem Silicium*, Patentanmeldung DE: P 196 38 881.3 (20.09.96)
- [176] A. Loni, R.J. Bozeat, M. Krüger, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, H.F. Arrand, T.M. Benson, Proc. of the IEE colloquium Microengineering Applications in Optoelectronics, **Digest No.96/39**, (London 27.2.1996)
- [177] M. Krüger, M.G. Berger, M. Marso, W. Reetz, Th. Eickhoff, R. Loo, L. Vescan, M. Thönissen, H. Lüth, R. Arens-Fischer, S. Hilbrich, W. Theiß, Jpn. J. Appl. Phys., **36 Pt.2**, L24-L26 (1997)
- [178] M. Krüger, M. Marso, M.G. Berger, M. Thönissen, S. Hilbrich, S. Billat, R. Loo, W. Reetz, P. Grosse, H. Lüth, Thin Solid Films, **297**, (1997)
- [179] G. Lerondel, R. Romestain, F. Madeore, F. Muller, Thin Solid Films, **276**, 80 (1996)
- [180] D. Buttard, D. Bellet, T. Baumbach, Thin Solid Films, **276**,
- [181] D. Buttard, Dissertation, Universite Joseph Fourier, Grenoble, 1997
- [182] S. Hilbrich, W. Theiß, R. Arens-Fischer, M.G. Berger, M. Krüger, M. Thönissen, Thin Solid Films, **297**, 250-253 (1997)
- [183] W. Theiß, R. Arens-Fischer, D. Scheyen, S. Hilbrich, M.G. Berger, M. Krüger, M. Thönissen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (1998)
- [184] V. Lehmann W. Lang W. Theiß M. Krüger H. Lüth M. Thönissen, M. Berger, *Verfahren zur Herstellung von Interferenzfiltern mit lateral graduell veränderlicher Reflexions- und Transmissionscharakteristik*, Patentanmeldung DE: P 196 53 097.0 (angemeldet am 20.12.96) und PCT: DE 97/03006 (angemeldet am 20.12.97)
- [185] W. Theiß, M. Arntzen, S. Hilbrich, M. Wernke, R. Arens-Fischer, M.G. Berger, Phys. Stat. Sol. (b), **190**, 15-20 (1995)

- [186] M. Ligeon, F. Muller, R. Herino, F. Gaspard, J.C. Vial, R. Romestain, S. Billat, A. Bsiesy, J. Appl. Phys., **74**, 1265 (1993)
- [187] S. Billat, Dissertation, Université Joseph Fourier, Grenoble, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1994
- [188] W. Lang, P. Steiner, F. Kozlowski, P. Ramm, Thin Solid Films, **255**, 224–227 (1995)
- [189] R. Herino, A. Perio, K. Barla, G. Bomchil, Materials Letters, **2**, 519–523 (1984)
- [190] J.L. Cantin, M. Schoisswohl, A. Grosman, S. Lebib, C. Ortega, H.J. von Bardeleben, E. Vazsonyi, G. Jalsovszky, J. Erotyak, Thin Solid Films, **276**, 76–79 (1996)
- [191] J.J. Yon, K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J. Appl. Phys., **62**, 1042–1048 (1987)
- [192] E. Delano, J. Opt. Soc. Am., **57**, 1529 (1967)
- [193] L. Sossi, Eesti. NSV Tead. Akad. Toim. Fuus. Mat., **25**, 171 (1976)
- [194] J.A. Dobrowolski, D. Lowe, Applied Optics, **17**, 3039 (1978)
- [195] W.J. Gunning, R.L. Hall, F.J. Woodberry, W.H. Southwell, N.S. Gluck, Applied Optics, **28**, 2945 (1989)
- [196] B.G. Bovard, Appl. Opt., **32**, 5427 (1993)
- [197] B.G. Bovard, Appl. Opt., **29**, 24 (1990)
- [198] W.H. Southwell, Appl. Optics, **28**, 5091 (1989)
- [199] W.H. Southwell, Appl. Optics, **24**, 457 (1985)
- [200] W.H. Southwell, R.L. Hall, Appl. Optics, **28**, 2949 (1989)
- [201] T. Unagami, M. Seki, J. Electrochem. Soc., **125**, 1341 (1978)
- [202] V.V. Doan, M.J. Sailor, Appl. Phys. Lett., **60**, 619 (1992)
- [203] R. Arens-Fischer, *Strukturbeeinflussung von porösem Silicium für optoelektronische Anwendungen*, (1995)
- [204] M. Thönissen, M. Krüger, R. Arens-Fischer, H. Lüth, M. Berger, G. Lerondel, *Verfahren zur Herstellung von optischen Komponenten in porösem Silicium sowie die optischen Komponenten enthaltende Bauelemente*, Patentanmeldung DE: P 197 40 096.5 (angemeldet am 12.09.97)
- [205] G. Sextro, T. Ballew, SID 1995 Digest, 70–73 (1995)
- [206] M. Krüger R. Arens-Fischer M. Thönissen, M.G. Berger, *Interferenzfilter auf der Basis von porösem Silicium*, Patentanmeldung DE: P 196 22 748.8-51 (angemeldet 05.06.1996), PCT: DE 97/01117 (angemeldet am 30.05.1997)
- [207] J.W. Doane et al., Appl. Phys. Lett., **48**, 269 (1986)
- [208] Iam-Chon Khoo ed., *Liquid Crystals*, (John Wiley & Sons, Inc., 1995)
- [209] L. Bergmann, C. Schaefer eds., *Optik*, (Walter de Gruyter, 1987)

- [210] Merck Ltd. ed., *Liquid Crystal Mixtures*, (Merck Ltd., 1994)
- [211] Merck Ltd. Poole (GB) K. Archer, Private Mitteilung
- [212] Sharp Technology, <http://www.sharp-usa.co/products/pr/tech/principles.html>, (1997)
- [213] Firma Nematel Dr. R. Eidenschink, Mainz, Private Mitteilung
- [214] G.P. Crawford, D.K. Yang, S. Zumer, D. Finotello, J.W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 723 (1991)
- [215] G.P. Crawford, R. Stannarius, J.W. Doane, *Phys. Rev. A*, **44**, 2558 (1991)
- [216] N. Vrbancic, M. Vilfan, R. Blinc, J. Dolisek, G.P. Crawford, J.W. Doane, *J. chem. Phys.*, **98**, 3540 (1993)
- [217] R.C. Furneux, W. R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature*, **337**, 147 (1989)
- [218] G.P. Crawford, J. Ondris-Crawford, S. Zumer, J.W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1838 (1993)
- [219] H. Binder, H. Schmiedel, G. Lantzsch, C. Cramer, G. Klose, *Liquid Crystals*, **21**, 415 (1996)
- [220] H. Schmiedel, R. Stannarius, G. Feller, Ch. Cramer, *Zeitschr. F. Physik. Chemie*, **190**, 135 (1995)
- [221] V.M. Dubin, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. B*, **50**, 14867 (1994)
- [222] K. Reimer, W. Henke, H.J. Quenzer, W. Pilz, B. Wagner, *Microelectr. Engineering*, **30**, 559 (1996)
- [223] R. Völkel, H.P. Herzig, Ph. Nussbaum, W. Singer, R. Dändliker, W. B. Hugle, *Microelectr. Engineering*, **30**, 107 (1996)
- [224] M.T. Gale, M. Rossi, J. Pedersen, H. Schütz, *Opt. Eng.*, **33**, 3556 (1994)
- [225] S. Strehlke, D. Sarti, A. Krotkus, K. Grigoras, C. Levy-Clement, *Thin Solid Films*, **297**, 291 (1997)
- [226] L. Schirone, G. Sotgiu, F.P. Califano, *Thin Solid Films*, **297**, 296 (1997)
- [227] P. Vitanov et al., *Thin Solid Films*, **297**, 299 (1997)
- [228] R. Brendel, M. Hirsch, M. Stemmer, U. Rau, J.H. Werner, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1261 (1995)
- [229] A.M. Barnett et al., *Progress in Photovoltaics*, **3**, 20 (1995)
- [230] ASE Erlangen H.v. Campe, Private Mitteilung
- [231] C. Hebling, S.W. Glunz, J.O. Schumacher, J. Knobloch, *Proc. 14th EPSEC, Barcelona 1997*, im Druck
- [232] J. Zettner, M. Thönissen, Th. Hierl, R. Brendel, M. Schulz, *Progress in Photovoltaics*, eingereicht

Index

- I_{PSL}*, 6
- Si2p*-Niveau, 31
- Ätzpausen, 77
- Ätzrate, 12
 - chemisches Ätzen, 6
 - Schwankungen der –, 40
 - Temperaturabh., 112
- Ätzwahrscheinlichkeit, 100
- Ätzzelle, 45
- Übergitter Typ I, 46
- Übergitter Typ II, 46

- Alterung, 13, *siehe* Oxidation
- Applikationen, 135
- Ausdehnung der Ätzfront, 100, 104, 106
- Austrittsarbeit, 30

- back-bonds, 7
- Beleuchtung
 - Sensitivität des Ätzprozesses auf –, 147
 - Dauer, 10
 - Strukturbeeinflussung, 10
 - Strukturierung durch –, 147
 - Wellenlänge, 10
 - Zeitpunkt, 10
- Beugungsgitter
 - 2-dimensionales, 152
 - Arten der –, 148
 - Beugungsbilder, 151
 - Defekte, 151
 - Eckdaten, 153
 - geblazte –, 152
 - Intensit. d. Ordnungen, 152
 - konkave –, 155
 - Reflexions–, 148
 - Transmissions–, 148
- Bildungsmodelle, 15
 - Beale-Modell, 15
 - Diffusionsbegrenztes Quantenmodell, 18
 - Diffusionsbegrenztes-Modell, 16
 - Quanten-Modell, 17
 - Raten-Modell, 17
- Brechungsindex, 14
- Brechungsindexbereich, 14
- Brendel-Oszillatoren, 22

- Channeltron, 36
- chemisches Ätzen, 9
- Czerny–Turner-Anordnung, 34

- Dämpfung, 22
- dangling bonds, 7
- dielektrische Funktion, 12, 21
- dielektrische Suszeptibilität, 25
- Diffraktometer, 36
- Diffusion, 77
 - der Löcher, 16
 - Konstante der –, 86
 - konvektive, 85
- Diffusion im Si-Skelett, 149
- Diffusionskonstante, effektive, 88
- Dissoziation von HF, 82

- Effektiv-Medium Theorie, 22
 - Bergman, 23
 - Bruggemann, 23
 - geometrische Resonanzen, 23
 - Looyenga, 23
 - Maxwell–Garnett, 23
 - spektrale Dichte, 23
- Einlegierung, 45
- Elektrolytkonzentration, 9, 11
- Elektrolytmenge, 10
- Elektrolytvolumen, 82
- Elektropolieren, 5, 6, 11

- Füllfaktor, 23
- Fabry–Perot-Schichtdickeninterferenzen, 12
- Fermi-level-pinning, 16
- Flüssigkristall
 - chemische Zusammensetzung, 142
 - Eigenschaften von –, 141
 - lyotroper, 143
 - polymerer, 143
 - thermotroper, 143
- Flüssigkristalle, 140
- Forouhi–Bloomer Modell, 56
- fraktale Strukturen, 16
- Freitragende Schichten, 59
- Fresnel-Formeln, 22

- galvanostatische Bedingungen, 9
- Gitterdefekte, 36
- Gitterkonstante, 8
- Gradientenschicht, 99

- Graustufenlithographie, 155
- Gravimetrie, 47, 52
- Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte, 4
- Halbraummodell, 24
- HF-Verbrauch, 81
- Infrarotspektroskopie, 22
- Interferenzfilter, 139
- Inversionszentrum, 27
- isotrope Struktur, 9
- Klimakammer, 122
- Kohlenstoff, 126
- Konstantstromquelle, 45
- Kristallinität, 8
- Kristallziehverfahren, 40
- Löcher, 6, 7
- Ladungsrandschichten
 - Gouy-Chapmann-Schicht, 5
 - Helmholtzschicht, 5
- LCAO-Methode, 18
- Levenberg-Marquadt-Methode, 30
- lokale Kreistströme, 6
- Luftfeuchtigkeit, 126
- Mehrfachfilter, 135
- Micro-Channel-Plate, 35
- Nanokristallite, 10
- Nernst-Schicht, 84
- Netzebenenabstand, 8
- numerische Anpassung
 - Raman-Spektren, 28
 - spherische Nanokristallite, 28
 - zylinderförmige Nanokristallite, 28
- optische Filter
 - Einsatzmöglichkeiten, 139
 - elektrisch steuerbar, 140
 - Frequenzverschiebung, 126
 - Infrarotfilter, 79
 - Reproduzierbarkeit, 107
 - Rugate-Filter, 61
 - Schichtübergangsbereich, 99
 - Stabilisierung, 114
- Oszillatorstärke, 22
- Oxidation, 114–121
 - anodische, 116
 - Brechungsindex, 118
 - natürliche, 36, 115
 - photostimulierte, 35
 - RTA-Prozess, 117
 - thermische, 117
- PDLC, 140
- Perkolation, 23
- Photoakustik-Spektroskopie (PAS), 7
- Photodioden, 135
- Photoeffekt, 30
- Photolumineszenz
 - Änderung durch Alterung, 13
 - Laserleistung, 35
- photonische Bandlücken, 156
- Physisorption, 125
- Plasmalinien, 33
- Polarisation, 21
- Poröses Glas, 140
- Poröses Silicium
 - Ätzrate, 12
 - Applikationen, 135
 - Ausdringtiefe von Elektronen, 36
 - Bandabstand, 17
 - Beleuchtung, 147
 - Bildungsmodelle, 15
 - Brechungsindex, 14
 - chemische Reaktionsgleichung, 6
 - dielektrische Funktion, 12
 - Dimensionen, 4
 - elektrochemische Reaktionsgleichungen, 6
 - freitragende Schichten, 59
 - Gitterkonstante, 8
 - Herstellung, 39–47
 - hydrophiles Verhalten, 126
 - Klassifizierung, 9
 - Klimastabilität, 122–126
 - Kohlenstoff, 126
 - Kristallinität, 8, 9
 - Mikrostruktur, 8
 - Oxidation, 140
 - Porosität, 11
 - Rauhigkeit, 99
 - Spin-Bahn-Aufspaltung, 9
 - Struktur, 9
 - Strukturübergangsbereich, 99
 - Strukturbeeinflussung, 9
 - Strukturierung, 135
 - Suboxide, 55
 - Tiefenhomogenität, 49
 - Valenz, 12
 - Verspannung, 55

- Wärmeleitfähigkeit, 35
- Wasserstoffpassivierung, 7
- Welligkeit, 99
- Porosität, 11, 53
- Prandtl-Schicht, 84
- Projektionsdisplay, 140
- pseudodielektrische Funktion, 24, 54
- Quantum wire, 17
- Röntgenbeugung, 36
- Röntgenphotoemissionsspektroskopie, 30
- Rückseitenkontakt, 45
- Rückseitenreflektor, 156
- Raman, 24
 - Übergangssuszeptibilität, 27
 - anharmonische Effekte, 35
 - Bloch-Funktion, 28
 - Degradation des Signales, 35
 - Detektor, 34
 - Dipoloperatoren, 27
 - Dunkelspektrum, 35
 - Eindringtiefe, 56
 - Eingangsoptik, 33
 - Halbwertsbreite des Phononpeaks, 35
 - HD-Modus, 34
 - Laserleistung, 35
 - makroskopische Theorie, 25
 - Messplatz, 33
 - mikroskopische Theorie, 27
 - Normal-Modus, 34
 - numerische Anpassung, 28
 - Phononwellenfunktion, 28
 - Probentemperatur, 35
 - Spektrometer, 34
 - Störpulse, 35
 - Stokes-Zu-Antistokes, 35
 - Streuung an Nanokristalliten, 10
 - Vormonochromator, 34
 - Wichtungsfunktion, 28
- Ratengleichungen, 17
- Raumladungszone, 4, 15
- RDE, 84
- Reaktives-Ionen-Ätzen, 138
- Reflexionsmessungen, 38
- Resonanzfrequenz, 22
- RIE, 138
- Rocking-Kurven, 38
- RTA, 117
- RTP-Ofen, 45
- Rugate-Filter, 61
- Schichtdicken-Oszillationen, 68
- Schichtdickeninterferenzen, 44
- Schottky-Kontakt, 4
- Streugeometrie
 - π , 37
 - σ , 37
- Striations, 40
- Struktur
 - makroporöses Silicium, 9
 - Makroporen, 9
 - mesoporöses Silicium, 9
 - mikroporöses Silicium, 9
 - Umschaltverhalten, 102
- Strukturbeeinflussung
 - Ätzzeit, 10
 - Beleuchtung, 10
 - Dotierungsgrad, 9
 - Elektrolytkonzentration, 9, 11
 - Stromdichte, 9
- Suboxide, 13
- Substrat
 - Abweichung der Dotierung, 42
 - Czochralki-Verfahren, 41
 - Dotierungsschwankungen, 40
 - float zone Verfahren, 40
 - Haftvermittler, 45
 - Homogenität, 40
 - Kontaktierung, 44
 - Krümmung des -, 54
 - Kristallziehverfahren, 40
 - natürliches Oxid, 45
 - Prime-Qualität, 41
 - Qualität, 40
 - Reinigung, 45
 - Widerstände, 40
- Suszeptibilität, 21
- Synchrotron-Topographie, 37
- Tiefenhomogenität, 10, 49, 67
 - Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration, 65
 - chemisches Ätzen, 58
 - Diffusionsgradienten, 50
 - Nachregelung der Stromdichte, 71
 - Ursachen für, 49
- Transportphänomene im Elektrolyten, 7
- Tunnelwahrscheinlichkeit, 18
- UHV-Kammer, 33

Ultraschallbad, 45

Vakuumniveau, 30

Valenz, 6, 12, 42, 70

Vier-Punkt-Messung, 42

vignetting-Effekt, 35

Wasserstoffpassivierung, 35

Wellenleiter, 156

XPS, 36

XRD, *siehe* Röntgenbeugung

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Schicht- und Ionentechnik anzufertigen, für seine Unterstützung und die mir gewährte Freiheit,

Herrn Dr. M. G. Berger, Herrn V. Ganse, Herrn Dipl.-Phys. R. Arens-Fischer, Herrn Dipl.-Phys. M. Krüger, Herrn Dipl.-Phys. O. Glück und Herrn Dipl.-Phys. D. Hunkel für die hohe Motivation, die permanente Einsatzbereitschaft und die hervorragende Zusammenarbeit,

Herrn Dr. H. Münder für seine Hilfsbereitschaft und das Interesse an den Ergebnissen dieser Arbeit,

Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Theiß, Herrn Dipl.-Phys. M. Arntzen, Herrn Dipl.-Phys. S. Hilbrich und Herrn D. Scheyen vom I. Physik. Institut der RWTH Aachen für die Durchführung der Reflexionsmessungen und die Diskussion der Ergebnisse,

Herrn Dr. G. Lerondel, Frau Dr. S. Billat, Herrn Dr. R. Romestain, Herrn Prof. J.-C. Vial, Herrn Dr. D. Bellet und Herrn Prof. R. Herino von der Universität Grenoble für die sehr fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der lateralen Beugungsgitter,

Frau S. Milita vom LAMEL Institut in Bologna für die Zusammenarbeit im Bereich der Röntgen-Synchrotron-Topographie,

Herrn Dr. H. van Campe und Herrn Zettner von ASE bzw. ZAE Bayern in Erlangen für die sehr anregende und interessante Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Rückseitenreflektoren für Dünnschichtsolarzellen,

Herrn Dr. P. Vaessen von der Patentabteilung für die stetige Bereitschaft und Mithilfe, neue Ideen in Form von Erfindungsanmeldungen festzuhalten,

Herrn Dipl.-Ing. R. Wagner und Herrn Dr. W. Jaek vom Technologie-Transfer-Büro für die tatkräftige Unterstützung bei der Kontaktaufnahme zu Interessenten,

Herrn Dr. Mentzel und Herrn Kluge von der Firma Docter Optics für die Diskussionen und Anregungen,

Herrn Dr. U. Breuer und Herrn Dr. Fricke von der Öffentlichkeitsarbeit für die Hilfe bei der Erstellung von Pressemitteilungen, aufgrund derer eine für mich überwältigende Resonanz auf Anwendungen aus porösem Silicium hervorgerufen wurde,

Frau Dipl.-Ing. C. Dieker für das Anfertigen der TEM-Aufnahmen,

Herrn Dipl.-Ing. H.-P. Bochem für die REM-Aufnahmen,

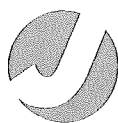
Herrn J. Zillikens und Frau A. Pracht für die Aufdampfung der Rückseitenkontakte,

Herrn Dr. M. Marso, Herrn Prof. J. Geurts und Herrn Dr. H. Münder für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts

Herrn Prof. Schelten und Herrn Dipl.-Phys. R. Arens-Fischer für die Unterstützung bei der Erstellung der Internet-Präsentation von porösem Silicium und den damit ermöglichten, interessanten Kontakten,

und allen Mitgliedern des Instituts für Schicht- und Ionentechnik für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3628
Januar 1999
ISSN 0944-2952