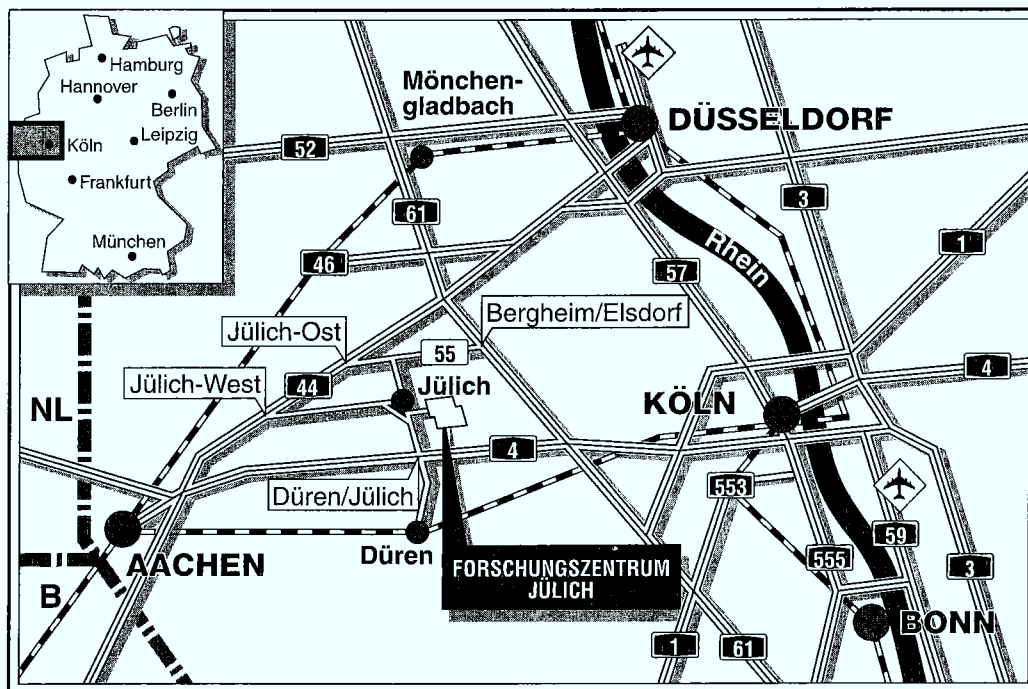


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Strukturbeeinflussung von
porösem Silicium für opto-
elektronische Anwendungen**

Rüdiger Arens-Fischer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3210

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-3210

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Strukturbeeinflussung von porösem Silicium für opto- elektronische Anwendungen

Rüdiger Arens-Fischer

Inhalt

1	Einleitung	11
2	Poröses Silicium: Eine Einführung	13
2.1	Herstellungsprozeß	13
2.2	Mikrostruktur	16
2.3	Modelle zum Bildungsprozeß	18
2.4	Strukturbeeinflussende Parameter	21
2.5	Chemische Zusammensetzung	23
2.6	Photolumineszenz	24
3	Grundlagen der Charakterisierungsmethoden	27
3.1	Raman-Streuung	27
3.1.1	Makroskopische Theorie	28
3.1.2	Mikroskopische Theorie	31
3.1.3	Raman-Streuung an Nanokristalliten	32
3.2	Photolumineszenz-Spektroskopie	34
3.3	Effektiv-Medium-Theorie	35
3.4	Reflexions-Spektroskopie	36
3.5	Ellipsometrie	37

4	Experimente zur Charakterisierung von porösem Silicium	39
4.1	Raman-Spektroskopie	39
4.1.1	Aufbau des Raman-Meßplatzes	39
4.1.2	Meßbedingungen für poröses Silicium	42
4.1.3	Auswertung der Ramanmessungen	43
4.2	Photolumineszenz-Spektroskopie	44
4.3	Reflexionsspektroskopie	45
4.3.1	Reflexionsmeßgeräte	45
4.3.2	Auswertung der Reflexionsmessungen	46
4.4	Spektroskopische Ellipsometrie	46
4.5	Gravimetrie	47
4.6	Weitere Untersuchungsmethoden	49
5	Probenherstellung	51
5.1	Substratpräparation	51
5.2	Einzelschichten und Schichtsysteme	53
5.3	Beleuchtung	59
5.4	Überkritisches Trocknen	59
5.5	Thermische Oxidation	61
6	Beeinflussung der Mikrostruktur	63
6.1	Überkritisch getrocknetes PS	63
6.1.1	Der Trocknungsprozeß an Luft	63
6.1.2	Eigenschaften überkritisch getrockneter Schichten	64
6.1.3	Raman-Messungen	70
6.2	Beleuchtungsvariation	73
6.2.1	Einfluß der Beleuchtungswellenlänge	74
6.2.2	Einfluß der Beleuchtungsdauer	78

7	Schichtsysteme	83
7.1	Prinzipieller Aufbau eines Bragg-Reflektors und eines Fabry-Perot-Filters	83
7.2	Bestimmung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Stromdichte	85
7.3	Bragg-Reflektoren für verschiedene Wellenlängen	87
7.4	Alterung von Fabry-Perot-Filtern	89
8	Strukturierte Herstellung von PS	93
8.1	Das Ätzverhalten von PS bei Photolack als Ätzmaske	94
8.1.1	Strukturierte Herstellung mittels Photolithographie	94
8.1.2	Unterätzen des Photolackes	95
8.1.3	Tiefenprofil	102
8.2	Andere Materialien für Ätzmasken	111
9	Zusammenfassung und Ausblick	115
	Literaturverzeichnis	117

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strom-Spannungskennlinie und Valenz	15
2.2	TEM-Aufsichtsaufnahme einer Schicht aus porösem Silicium	16
2.3	Klassifizierung von PS nach der Dotierung: TEM-Aufnahmen	18
2.4	Schematische Darstellung der Ätzmodelle	20
3.1	Feynman- und Energiediagramm für die Ramanstreuung	31
3.2	Modellierung des RAMAN-Spektrums für Nanokristallite	33
3.3	Schematische Darstellung des Photolumineszenzprozesses	34
3.4	Effektives Medium: Schema der dielektrische Funktion und der Per- kolation	36
3.5	Prinzip der Ellipsometrie in Reflexion	38
4.1	Schematischer Aufbau des RAMAN-Meßplatzes	40
4.2	Schematische Darstellung der Gravimetrie	48
5.1	Schematische Darstellung der Ätzzelle	54
5.2	Porosität in Abhängigkeit von der Stromdichte	56
5.3	Valenz des Ätzprozesses für verschiedene Dotierungen	57
5.4	Ätzrate für verschiedene Dotierungen	58
5.5	Überkritischer Trocknungsprozeß	60
6.1	Trocknung von PS an Luft	65

6.2	Vergleich der PL von sd-PS und ad-PS	66
6.3	IR-Reflexionsmessung an überkritisch getrocknetem PS	68
6.4	PL in Abhängigkeit von der Porosität	69
6.5	vis- und UV-Reflexionspektren überkritisch getrockneter Proben . .	70
6.6	Raman-Spektrum von hochporösem sd-PS mit Standard-Leistung . .	71
6.7	Raman-Spektrum von hochporösem sd-PS mit verringerter Leistung (p -PS)	72
6.8	Raman-Spektrum von hochporösem sd-PS mit verringerter Leistung (p^+ -PS)	73
6.9	Integrale Verteilungsschwerpunkte der Kristallitgrößenverteilungen für verschiedene Beleuchtungswellenlängen	75
6.10	Bandgap in Abhängigkeit von der Kristallitgröße	77
6.11	PL-Intensität und -Lage in Abhängigkeit der Beleuchtungswellenlänge	78
6.12	Kristallitgrößenverteilung von unterschiedlich lang beleuchtetem PS .	80
6.13	PL in Abhängigkeit der Herstellungsdauer unter Beleuchtung	81
7.1	Prinzipbild eines BRAGG-Reflektors und eines FABRY-PEROT-Filters	84
7.2	Ellipsometrie-Spektrum mit Fit	85
7.3	Brechungsindex in Abhängigkeit von der Stromdichte	86
7.4	Reflexionsvermögen von BRAGG-Reflektoren für verschiedene Wel- lenlängen	88
7.5	Reflexionsspektrum eines oxidierten FABRY-PEROT-Filters	90
7.6	Verschiebung der Filterfrequenz von FABRY-PEROT-Filtern mit der Zeit	91
8.1	Aufsicht auf lateral strukturiert geätztes PS	96

8.2	SEM–Querschnittsaufnahme des Randprofils von strukturiert geätztem PS	97
8.3	SEM–Querschnittsaufnahme des Tiefenprofils von 10 μm Strukturen .	99
8.4	Unterätzen bei Lackdickenvariation	100
8.5	Unterätzen bei Variation der Stromdichte	101
8.6	Unterätzen bei Variation der Ätzzeit	103
8.7	Definition der Tiefenprofil–Auswertungsparameter	104
8.8	Tiefenprofil längs zu den Strukturstreifen	105
8.9	Tiefenprofile quer zu Struktur, in der Mitte und am Rand	106
8.10	Stromfluß in einem Wafer mit Ätzmaske	108
8.11	Ätzprofil in Abhängigkeit der Substratdotierung	109
8.12	Ätzprofil der Ätzmaskenstruktur (5)	111

Kapitel 1

Einleitung

Poröses Silicium (PS) ist schon vor fast 40 Jahren entdeckt worden, als A. UHLIR beim Elektropolieren von Silicium Oberflächen anstelle eines ganzflächigen Abtrags die Bildung eines matten Films beobachtete [1]. 1990 wurde von L.T. CANHAM erstmals eine intensive Photolumineszenz bei Raumtemperatur an PS beobachtet, die auf die sogenannten *Quantendrähten* zurückgeführt wurde [2]. Der Entdeckung der Elektrolumineszenz [3, 4] folgte eine stürmische Entwicklung auf dem Gebiet des PS.

Die Struktur von porösem Silicium ist vergleichbar mit einem Schwamm. Beim Herstellungsprozeß werden mikroskopische Ätzkanäle in das Silicium-Substrat geätzt. Die stehbleibenden Strukturen haben die gleiche Größenordnung wie die Ätzkanäle, die auch Poren genannt werden. Diese Poren haben je nach Dotierung des Ausgangsmaterials eine Größe zwischen 10 und 1000 Å. Die Mikrostruktur und die verschiedenen Modelle für die Herstellung des PS werden in Kapitel 2 besprochen.

Bei der Photolumineszenz sind Quanteneffizienzen bis zu 10 % beobachtet worden. Die Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz kann über 1 % betragen, wenn Flüssigkeitskontakte verwendet werden [5]. Bei den technologisch relevanten Festkörperkontakten hingegen, liegen die Quanteneffizienzen noch einmal um ein bis zwei Größenordnungen darunter. Aus diesem Grunde ist es wichtig, die Photolumineszenz des PS zu steigern, in der Hoffnung, daß die Elektrolumineszenz dadurch weiter erhöht werden kann. Die Steigerung der Photolumineszenz ist das Thema des Kapitels 6. In diesem Kapitel wird die Struktur des PS durch die Beleuchtung während der Herstellung beeinflußt – in Weiterführung der Ergebnisse aus [6]. Ein begrenzender Faktor für die Porosität des PS war bisher die Stabilität der Schicht bei der Trocknung. Im zweiten Teil des Kapitels wird untersucht, inwieweit eine Erhöhung der Porosität möglich ist, wenn das poröse Silicium überkritisch getrocknet wird. Die

Anwendung dieser Technik auf das PS ist ein völlig neues Gebiet, auf dem bisher nur wenige Ergebnisse publiziert wurden [7].

Eine Verringerung der Halbwertsbreite der Lumineszenz des PS ist notwendig, wenn an farbige Displays oder Leuchtdioden gedacht wird. Dies kann durch Übergitter geschehen, die auch aus PS hergestellt werden. Der Vorteil liegt darin, daß sowohl die leuchtende Schicht, als auch das Filter im gleichen Arbeitsschritt hergestellt werden können. Im Hinblick auf diese Tatsache wird in Kapitel 7 sowohl die Verbesserung der Eigenschaften der Übergitter angestrebt, als auch versucht die Struktur der Schichtsysteme dahingehend zu beeinflussen, daß sie unempfindlicher gegenüber Umwelteinflüssen wird. Dies ist wichtig, wenn an Bauelementanwendungen gedacht wird.

Um ein Bauelement aus PS herzustellen, muß die laterale Dimension der porösen Bereiche stark eingeschränkt werden. Die strukturierte Herstellung des PS ist das Thema des Kapitels 8. Dabei soll beachtet werden, daß die Entfernung der Ätzmaske nach der Herstellung des PS für eine Anwendung als Bauelement wichtig ist.

Kapitel 2

Poröses Silicium: Eine Einführung

Dieses Kapitel stellt einen Überblick über die grundlegenden Eigenschaften des porösen Siliciums (PS) dar. Da die Zahl der Veröffentlichungen seit der Entdeckung der intensiven Photolumineszenz (PL) des PS [8] sprunghaft gestiegen ist, kann hier nur ein begrenzter Einblick ermöglicht werden.

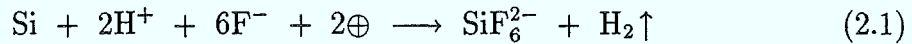
Dabei soll zuerst der elektrochemische Ätzprozeß besprochen werden. Die Ursache der Entstehung der schwammartigen porösen Schichten wird in Abschnitt 2.3 dargestellt. Zunächst wird aber die resultierende Mikrostruktur der Schichten behandelt. Die Mikrostruktur ist die entscheidende Größe, die die PL des PS beeinflusst. Da es trotz der langen Zeit, in der PS bekannt ist, noch nicht zu einem alle Faktoren erklärenden Ätzmodell gekommen ist, wird diesem Thema ein eigener Abschnitt (2.3) gewidmet.

Für die gezielte Beeinflussung der Mikrostruktur der porösen Schichten ist es wichtig die beeinflussenden Parameter und ihre gegenseitige Abhängigkeit zu kennen. Dies wird in Abschnitt 2.4 behandelt. Zum Abschluß des Kapitels wird noch auf die Oberflächenchemie des PS eingegangen, die auch einen großen Einfluß auf die PL-Eigenschaften der porösen Schicht hat.

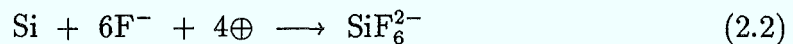
2.1 Herstellungsprozeß

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung poröser Schichten werden *Si*-Wafer benutzt, wie sie in der Silicium-Technologie Verwendung finden. Es handelt sich bei dem Herstellungsprozeß um einen elektrochemischen Ätzprozeß, wobei der *Si*-Wafer als Anode, eine konzentrierte *HF*-Lösung als Elektrolyt und ein Platinnetz als Kathode

dient. Der Elektrolyt besteht in der Literatur in den meisten Fällen aus einem Gemisch von H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und HF (siehe Kapitel 5.2). Da die einzelnen Schritte der elektrochemischen Reaktion noch nicht ganz geklärt sind, wird hier nur das Resultat der Reaktion an der Anode zusammengefasst [9, 10, 11]:



bzw.:



Da Löcher (\oplus) für die Überführung von Si -Atomen in die Lösung notwendig sind, ist der Ätzprozeß durch die von außen angelegte Stromdichte steuerbar. Bei n -dotiertem Si müssen Löcher erst erzeugt werden. Dies geschieht durch Beleuchtung des Substrates, wodurch photogenerierte Ladungsträger entstehen. Üblicherweise wird die Stromdichte während der Herstellung einer Schicht konstant gehalten, da die Stromdichte die Mikrostruktur kontrolliert. Dies sind *galvanostatische* Bedingungen. Im Gegensatz dazu stehen die *potentiostatischen* Bedingungen, bei denen die angelegte Spannung konstant gehalten wird.

Der in Gleichung 2.1 beschriebene Prozeß wird als *divalent* bezeichnet, weil zwei Löcher benötigt werden, um ein Si -Atom aus dem Substrat zu entfernen. Dagegen werden für den *tetravalenten* Auflösungsprozeß (Gl. 2.2) vier Löcher gebraucht. Die Anzahl der benötigten Löcher entspricht der *Valenz* des Auflösungsprozesses. Je nach angelegter Stromdichte treten die beiden Reaktionen verschieden häufig auf. Dadurch bewegt sich die *Valenz* zwischen dem Wert zwei bei kleiner Stromdichte und dem Wert vier bei hoher Stromdichte. Das stabile Endprodukt ist bei beiden Reaktionen SiF_6^{2-} , welches in Lösung geht. Weitere Ausführungen sind in [9] zu finden.

Da die entstehende Schicht eine Schwammstruktur aufweist, hat sie eine sehr große spezifische Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen. Je nach Herstellungsbedingungen kann eine Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ bis zu $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ entstehen. Dies führt dazu, daß der um mehrere Größenordnungen geringere Effekt des chemischen Ätzens auch eine Rolle spielt, wenn die Verweildauer im Elektrolyten groß ist.

Strom-Spannungscharakteristik

Eine typische Strom-Spannungskennlinie ist in Bild 2.1 zu sehen. Diese Charakteristik ist qualitativ sowohl für p - als auch für beleuchtetes n -dotiertes Si zu beobachten. Die Kennlinien zeigen ein modifiziertes Schottky-Dioden-Verhalten für das Sy-

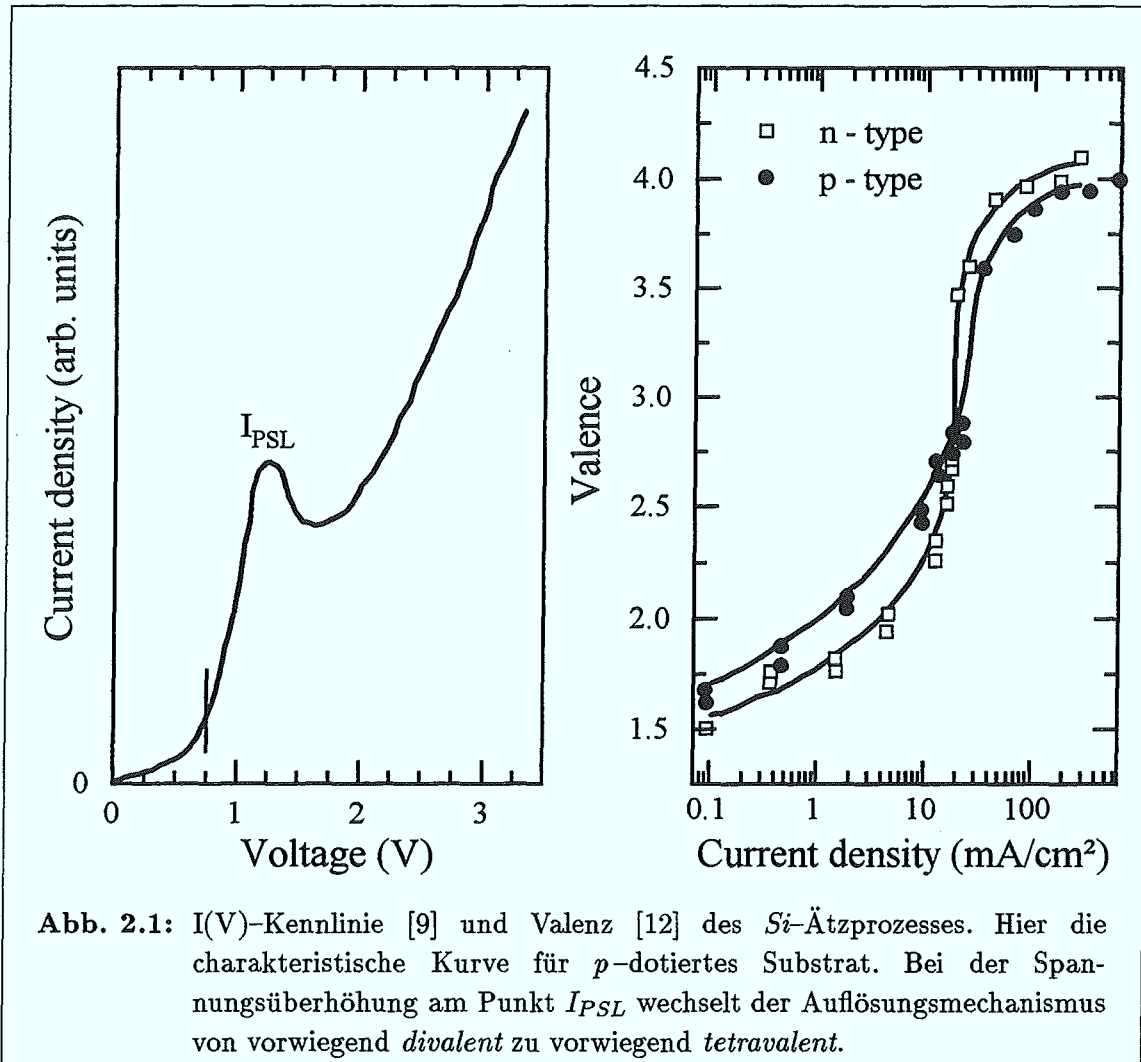


Abb. 2.1: $I(V)$ -Kennlinie [9] und Valenz [12] des *Si*-Ätzprozesses. Hier die charakteristische Kurve für *p*-dotiertes Substrat. Bei der Spannungsüberhöhung am Punkt I_{PSL} wechselt der Auflösungsmechanismus von vorwiegend *divalent* zu vorwiegend *tetravalent*.

stem Elektrolyt/Silicium [12, 13, 14, 15]. Wird das *Silicium* kathodisch vorgespannt, so entsteht Wasserstoff ohne daß es zur Bildung einer porösen Schicht kommt. Im Fall des *p-Si* ist ein deutliches diodentypisches Sperrverhalten zu beobachten. Bild 2.1 zeigt die $I(V)$ -Kennlinie für anodische Bedingungen. Bei der Stromdichte I_{PSL} kommt es zu einem Wechsel im vorherrschenden Auflösungsprozeß. Oberhalb dieses Punktes überwiegt nicht mehr die *divalente* sondern die *tetravalente* Reaktion. Die Spannungsüberhöhung kommt aufgrund der Bildung von Wasserstoff zustande. Da 0.8 eV zur Bildung von Wasserstoff benötigt werden, setzt an diesem Punkt die Bildung von Wasserstoff ein, was zu einem verstärkten Stromfluß führt. Weitere Ausführungen sind in [12, 13] zu finden.

2.2 Mikrostruktur

Die im letzten Abschnitt dargestellten Reaktionsmechanismen führen zu der schon erwähnten Schwammstruktur der porösen Schichten. Mittels eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (TEM) kann die Mikrostruktur von PS sichtbar gemacht werden. Dies ist besonders gut mit hochdotiertem *Si* möglich, da bei solchen Substraten die Strukturen in einem TEM-Bild deutlich sichtbar sind. In Abbildung 2.2 ist eine Aufsicht auf eine poröse Schicht gezeigt, die unter Verwendung solch eines hoch *p*-dotierten ($1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) Substratmaterials hergestellt worden ist. Die hellen Bereiche stellen die Ätzkanäle dar, die dunklen Bereiche das stehengebliebene Silicium. Diese Ätzkanäle werden anschaulich auch als *Poren* bezeichnet. Der prozentuale Volumenanteil der Poren wird *Porosität* genannt.

Da als Ausgangsmaterial einkristallines Silicium benutzt worden ist, ist auch das stehengebliebene *Si* einkristallin. Dies wurde mit Röntgenbeugung (XRD) nachgewiesen

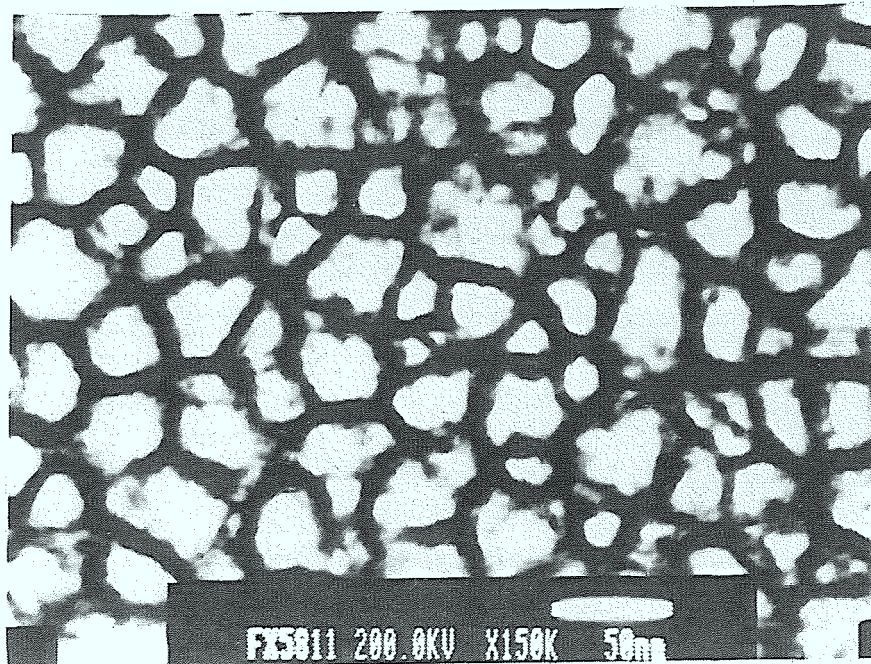


Abb. 2.2: TEM-Aufsichtsaufnahme einer porösen Silicium-Schicht, die unter Verwendung von hochdotiertem ($1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) *p*-Substrat hergestellt wurde.

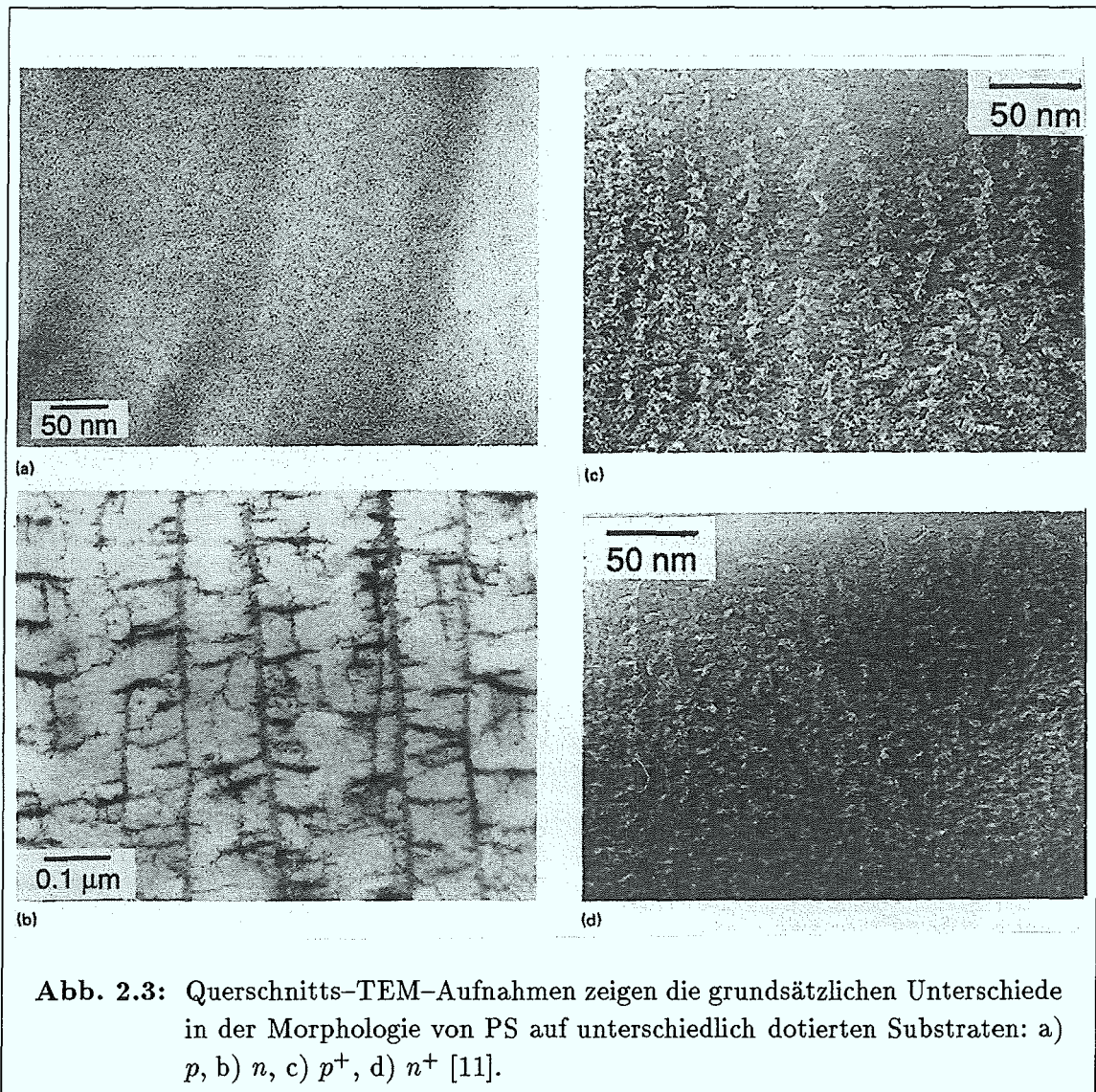
[16]. Mit dieser Methode kann auch gezeigt werden, daß PS eine andere Gitterkonstante a als ein Si -Einkristall ($c-Si$) hat. Parallel zum Interface PS / $c-Si$ kann das PS nicht vollständig relaxieren, da die poröse Schicht an das Substrat gebunden ist. Dies führt zu Streß in der Schicht. Senkrecht zu dem Interface kann das PS aber relaxieren, so daß es zu einem in einer XRD-Messung beobachtbaren größeren Gitterabstand kommt. Je höher die Porosität einer Schicht, um so größer ist der Gitterabstand [17, 18, 19].

Größere Anteile amorphen Siliciums ($a-Si$) sind nicht in PS enthalten wie u.a. durch Röntgenabsorptionsmessungen [20] gezeigt werden konnte. Die Einkristallinität des PS verschlechtert sich mit der Verkleinerung der Strukturgrößen, dies ist mittels HR-TEM nachgewiesen worden [21].

Die Struktur von PS ist je nach Dotierung des Ausgangsmaterials sehr unterschiedlich. In Abb. 2.3 sind die für die verschiedenen Ausgangsmaterialien typischen TEM-Bilder zu sehen. Die Größe der Poren ist das charakteristische Merkmal, nach dem die Einteilung in Klassen unabhängig vom Materialsystem erfolgt [22]. *Mikro-Poren* werden Poren genannt, die kleiner als 2 nm sind. *Meso-Poren* haben einen Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm . Poren, die größer als 50 nm sind, werden als *Makro-Poren* bezeichnet. Bei PS ist die Strukturgröße in der gleichen Größenordnung wie die Porengröße. Die auf verschiedenen Substraten¹ hergestellten porösen Schichten weisen folgende Porendurchmesser auf [9]:

- n -PS: Wird bei der Herstellung der porösen Schicht von der Rückseite beleuchtet, so entstehen *Makro-Poren*. Bei der Beleuchtung von der Vorderseite bildet sich erst eine *mikroporöse* Schicht, unter der dann *Makroporen* anfangen. Auf den Wänden der *Makroporen* befindet sich eine *mikroporöse* Schicht.
- p, p^- -PS: Bei diesen Substraten werden auch *Mikro-Poren* beobachtet. Die Schicht macht einen homogenen Eindruck, wenn sie mit einem Transmissions-elektronen-Mikroskop betrachtet wird.
- p^+, n^+ -PS: Auf einem TEM-Bild eines Schichtquerschnittes sind schon deutlich die *Meso-Poren* zu erkennen (Bild 2.3). Eine Aufsichtsaufnahme eines solchen Materials unterscheidet sich deutlich vom Querschnitt (vergleiche Bild 2.2).

¹Zur Bezeichnung der Substrate siehe Kap.5.1



Die hier dargestellte grobe Klassifizierung wird von der Dotierung der verwendeten Substrate vorgegeben. Weitere strukturbeeinflussende Parameter werden in Abschnitt 2.4 näher behandelt.

2.3 Modelle zum Bildungsprozeß

Bisher wurde nur auf die Struktur des PS und auf den elektrochemischen Reaktionsmechanismus eingegangen, der zur Entstehung dieser Schichten führt. Die eigentliche

Ursache, weshalb nicht ein ganzflächiger Abtrag des Si stattfindet ist Inhalt dieses Abschnittes. In der Literatur ist es immer noch nicht zu einer Übereinstimmung hinsichtlich dieses Grundes gekommen, weshalb hier die wichtigsten Modelle zur Bildung des PS dargestellt werden sollen. Trotz der unterschiedlichen Weise der Erklärung ist die Initialisierungsphase des Prozesses bei allen Modellen nicht näher erläutert.

Beale-Modell:

Dieses Modell ist das Erste gewesen, welches die Entstehung des PS zu erklären versuchte. Es beruht auf der Elektrostatik und beschreibt das Porenwachstum aufgrund einer durch Oberflächenzustände erzeugten Raumladungszone [8, 23, 24]. Diese Raumladungszone führt zu einer Verarmung an Ladungsträgern im oberflächennahen Bereich. Die Feldlinien im Substrat konzentrieren sich am Porenboden und führen damit zu einem erhöhten Stromfluß, weshalb hier verstärkt eine Ablösung von Si -Atomen stattfindet (siehe Abb. 2.3). Deshalb schreitet der Ätzprozess senkrecht zur Oberfläche schnell voran, während die stehenbleibenden Si -Strukturen kaum noch geätzt werden, da sie an Ladungsträgern verarmt sind.

Dieses Modell hat den Nachteil, daß es nicht die Entstehung einer mikroporösen Schicht auf den Makroporen bei $n-Si$ beschreiben kann. Auch ist die Annahme einer ausreichenden Ausdehnung der Verarmungsrandschicht nur möglich, wenn das FERMI-Niveau in der Mitte der Energielücke gepinnt ist. Diese Annahme ist aber problematisch [25].

Diffusionsbegrenztes Modell

Dieses Modell beschreibt den Bildungsprozeß von PS als Diffusion von Löchern (\oplus) von der Substratrückseite zur Oberfläche und wurde zuerst von SMITH *et al.* erläutert [26, 27]. Dieser stochastische Prozeß ist mathematisch dem BEALE-Modell sehr ähnlich.

Die charakteristische Größe dieses Modells ist die Diffusionslänge. Aufgrund dieser ist es möglich den Unterschied zwischen n - und $p-Si$ zu erklären. Die Unterschiede zwischen den unterschiedlich hoch dotierten Substraten lassen sich aber nicht erklären. Da die Diffusionslänge in hoch dotierten Materialien kürzer ist aufgrund der vermehrten Störstellen, sollte dies zu einer feineren Struktur führen.

Quantenmodell

Dieses Modell basiert auf der Aussage, daß infolge der kleinen Strukturen des PS das Bandgap des Si in den Nanokristalliten vergrößert ist [28, 29]. Der Übergang $c-Si$ zu PS hat dann eine Banddiskontinuität, welche das Eindringen von Löchern \oplus in die poröse Schicht erschwert (siehe Abb. 2.3). Mit abnehmenden Strukturgrößen nimmt der Bandabstand zu, wodurch der Auflösungsprozeß limitiert wird.

Die Annahme des vergrößerten Bandgaps wurde durch experimentelle Ergebnisse [30, 31, 32] bestätigt. Auch die Blauverschiebung der PL bei höherer Porosität,

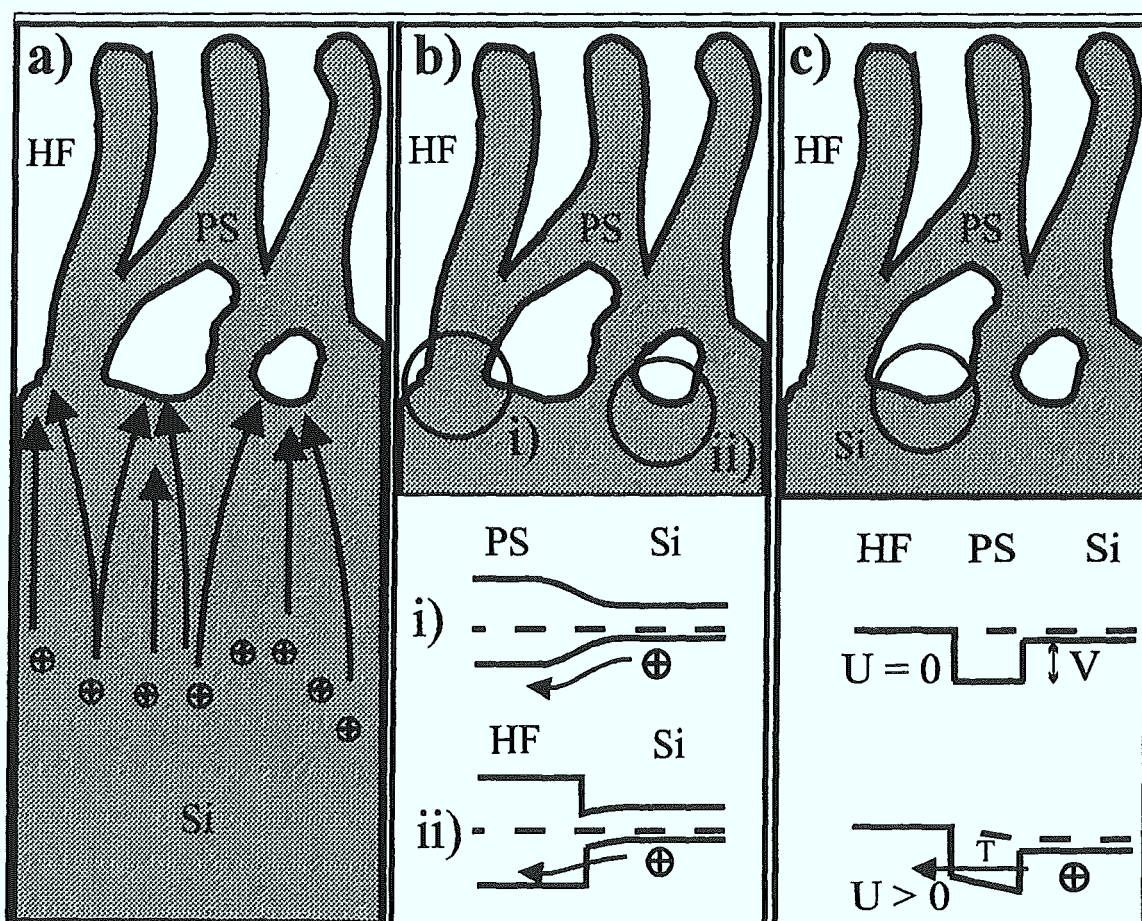


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Ätzmodelle:

- a) BEALE-Modell
- b) Quantenmodell
- c) Erweitertes Quantenmodell

d.h. kleineren Strukturgrößen, unterstützt dieses Modell. Dies ist ein Vorteil des Quantenmodells: Es kann sowohl die PL, als auch die Entstehung des PS erklären. Näheres dazu in Abschnitt 2.6. Das Quantenmodell ist nicht in der Lage die Bildung der unterschiedlichen Mikrostrukturen von n - Si und p - Si zu erklären [26].

Erweitertes Quantenmodell

Dieses Modell baut wie der Name schon impliziert, auf dem Quantenmodells auf [33]. Dabei wird angenommen, daß sich die Schwammstruktur der porösen Schicht aus sphärischen Kristalliten zusammensetzt. Diese Kristallite haben abhängig von ihrem Durchmesser eine unterschiedliche elektronische Bandstruktur [34]. Ist der Durchmesser $> 60 \text{ \AA}$ so können Quanteneffekte vernachlässigt werden [30]. Ist der Kristallitdurchmesser allerdings kleiner, so dominieren die Quanteneffekte, die zu der modifizierten elektronischen Bandstruktur führen. Der neue Ansatz ist nun, daß die Löcher durch die Kristallite tunneln können. Das Tunneln der Löcher ist abhängig von ihrer Energie und der Größe der Kristallite, da der Durchmesser der Kristallite gleich der Breite der Tunnelbarriere gesetzt worden ist. Wird diese Tunnelbarriere der Si -Kristallite berücksichtigt, so ergibt sich folgender Effekt: Es tritt eine Modulation des Stromes in Abhängigkeit von der Kristallitgröße auf. Auf diese Art können die Löcher \oplus zum Elektrolyten gelangen und wie in Abschnitt 2.1 beschrieben Si -Atome aus dem Verband herauslösen (siehe Abb. 2.3). Unterhalb einer gewissen Größe bzw. einer bestimmten angelegten Spannung ist ein Tunnelprozeß unwahrscheinlich.

In diesem Modell ist die Möglichkeit enthalten die Kristallitgrößenmodulation zu erklären, die aus RAMAN-Messungen [34] erhalten werden. Außerdem fließt die Anodisierungsspannung mit ein, die angelegt wird. Auch die unterschiedlichen Mikrostrukturen unterschiedlich dotierter Substrate und der Beleuchtungseinfluß sind möglicherweise erklärbar [35], müssen aber noch genauer untersucht werden.

2.4 Strukturbeeinflussende Parameter

Die Mikrostruktur porösen Siliciums wird von sehr vielen Parametern beeinflusst. Dabei handelt es sich um Parameter, die sich gut kontrolliert variieren lassen und solchen, die schwer zu handhaben sind. Die wichtigsten Parameter sind:

Stromdichte

Die angelegte Stromdichte ist ein gut zu beherrschender Faktor. Unter galvanostatischen Bedingungen ist die Kontrolle über die Schichtherstellung sehr gut. Unter Berücksichtigung der anderen Parameter läßt sich mit der Stromdichte die Porosität der Schicht einstellen. Mit steigender Stromdichte erhöht sich die Porosität. Mit zunehmender Porosität verlagert sich die Häufigkeitsverteilung² der Kristallite in der porösen Schicht immer mehr zu kleineren Kristalliten hin. Dieser Trend ist in TEM-Aufnahmen beobachtbar [36].

Dotierung

Die Art der Dotierung und die Konzentration des Dotierstoffs sind die entscheidenden Faktoren für die Mikrostruktur (siehe Abschnitt 2.2). Da *Si*-Wafer durch ihren Herstellungsprozeß (siehe Abschnitt 5) zum Rand hin einen Dotierungsgradienten aufweisen, zeigt sich auch bei den porösen Schichten auf solchen Substraten ein Gradient in der Schichtdicke und der Porosität. Abhilfe können epitaktisch gewachsene Schichten schaffen.

Es kann generell gesagt werden, daß mit abnehmender Dotierungskonzentration der Trend zu kleineren Kristalliten geht. Dies ist schon auf dem TEM-Bild (Abb. 2.3) zu sehen gewesen. Eine systematische Untersuchung ist in [33] zu finden.

Ätzzeit

Die Ätzzeit bestimmt die Dicke der hergestellten Schicht. Da aufgrund der großen Oberfläche ein chemischer Ätzprozeß zusätzlich berücksichtigt werden muß (siehe Abschnitt 2.1), ist die Dauer des Kontaktes des Elektrolyten mit der porösen Schicht auch ein zu beachtender Faktor.

Elektrolytzusammensetzung

Die Zusammensetzung des Elektrolyten im Besonderen die *HF*-Konzentration nimmt auch Einfluß auf das PS. Mit steigender *HF*-Konzentration nimmt die Porosität bei

²Häufigkeitsverteilungen können aus RAMAN-Messungen erhalten werden (siehe 4.1)

gleicher Stromdichte ab. Gleichzeitig wird der mittlere Porenradius reduziert [37, 38]. Normalerweise setzt sich der Elektrolyt aus einer Mischung von wäßriger HF -Lösung und Ethanol zur besseren Oberflächenbenetzung zusammen.

Beleuchtung

Die Beleuchtung und somit die photogenerateden Ladungsträger sind ebenso von Bedeutung. Sie beeinflussen sowohl die Porosität als auch die Mikrostruktur des PS. Es ist entscheidend, ob von der Vorderseite oder von der Rückseite beleuchtet wird. Die Intensität der Beleuchtung, die eingestrahlte Wellenlänge (monochromatisch oder spektral breitbandig), die Beleuchtungsdauer und der Beleuchtungszeitpunkt (während oder nach der Herstellung) sind weiterhin von Bedeutung. Bei n - Si ist sogar ein rein photochemisches Ätzen möglich [39].

Laterale Strukturierung

Die laterale Strukturierung eines Si -Wafers vor der Herstellung einer porösen Schicht hat einen großen Einfluß auf die Homogenität der Mikrostruktur und die Schichtdicke der porösen Bereiche. Die Ursachen werden in Kapitel 8 ausführlich behandelt.

2.5 Chemische Zusammensetzung

Die hergestellten porösen Schichten setzen sich größtenteils aus dem stehengebliebenen Si -Material und aus Wasserstoff zusammen. Gealterte Proben zeigen zusätzlich einen Sauerstoffanteil. Dabei kommt es entscheidend auf die Herstellungsbedingungen und die Nachbehandlung der Proben an.

Die Untersuchung der Komposition des PS erfolgt normalerweise durch Infrarot-Spektroskopie. Durch Zuordnung der $Si-H$ und $Si-O$ Oszillatoren zu bestimmten Schwingungsfrequenzen ist es möglich eine quantitative Aussage über die Zunahme von Sauerstoff und der Abnahme von Wasserstoff mit der Zeit der Lagerung zu machen [33, 40, 41]. Wird eine Probe hergestellt, so sind die *dangling bonds* der Si -Oberflächenatome mit Wasserstoff abgesättigt [42]. Der Sauerstoff wird im Laufe der Zeit in die rückwärtigen Bindungen (*back bonds*) der Si -Oberflächenatome eingebaut

[43]. Genauere Angaben sind unter [44, 33] zu finden. Die Alterung insbesondere von Schichtsystemen wird in Kapitel 7.4 behandelt.

In PS wurde weiterhin sowohl Fluor als auch Kohlenstoff durch Photoemissions-Spektroskopie (XPS) und Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) gefunden. Der Fluorgehalt nimmt beeinflusst von den Lagerbedingungen ab, der Kohlenstoffgehalt zu [45, 46].

2.6 Photolumineszenz

Das Hauptaugenmerk liegt bei der Beschäftigung mit PS eigentlich auf der Elektrolumineszenz. Egal welche Untersuchungen auch vorgenommen werden, der Hintergrund ist immer die Hoffnung, mit porösem Silicium die Möglichkeit zu haben, eine mit der VLSI-Technologie [47] der *Si*-Chipherstellung kompatible Optoelektronik realisieren zu können. Daraus folgt, daß die Photolumineszenzeigenschaften, die die Vorstufe zu einer Elektrolumineszenz darstellen eine sehr große Bedeutung für die PS-Technologie haben. Eine langzeitstabile Photo- und Elektrolumineszenz ist eine Vorbedingung für die Herstellung industrietauglicher Bauelemente. Deshalb wird hier kurz dargestellt, welche Parameter die Photolumineszenz beeinflussen, da diese auch auf die Elektrolumineszenzeigenschaften einwirken.

In der Literatur herrscht noch immer kein Konsens über die Ursache der Lumineszenz. Es zeichnet sich aber ab, daß sich das Quantenmodell wie es von CANHAM [48] vorgestellt wurde unter zusätzlicher Berücksichtigung von Oberflächenzuständen (siehe z.B. [49]) durchsetzt.

Das Quantenmodell geht von einer geänderten Bandstruktur aus: In kleinen Kristalliten vergrößert sich das Bandgap [50]. Die Oberflächenzustände spielen eine wichtige Rolle, da nichtstrahlende Rekombinationszentren an der Oberfläche der kleinen Kristallite zu einer drastischen Reduktion von strahlenden Rekombinationen der Elektron-Loch-Paare führen können. Außerdem ist es möglich, daß die Oberflächenzustände einen Zwischenzustand bei der Rekombination darstellen und den Lumineszenzprozeß dadurch beeinflussen [49].

Die Photolumineszenz hängt somit von der Größe der Kristallite ab. Aus diesem Grund nimmt die PL zu, wenn die Porosität der Schichten steigt (siehe dazu auch Kap. 6.1.2). Da bei zunehmender Dotierung die Kristallitgröße zunimmt, nimmt die PL des Materials bei ab [33]. Die Alterung von Proben auf natürliche Art oder

hervorgerufen durch künstliche Oxidation erzeugt keinen einheitlichen Trend [33]. Dies ist begründet in den Herstellungsbedingungen. Führt die Oxidation zu einer besseren Oberflächenpassivierung, so steigt die PL. Wird die Kristallitgrößenverteilung optimiert, so steigt die PL wiederum. Wird hingegen eine schon optimale Kristallitgrößenverteilung durch weitere Reduktion der Kristallite durch Oxidation verschlechtert, so kann keine Steigerung der PL erwartet werden. Aus diesen Gründen ist es wichtig sowohl die Herstellung als auch die Nachbehandlung der Proben zu beherrschen.

Eine Schädigung der PL kann durch viele Nachbehandlungsschritte erfolgen. Besonders das Abscheiden von Kontaktmaterial in den Poren [51] kann sehr kritisch sein. Auch die nachträgliche laterale Strukturierung mit ihren vielfältigen Arbeitsschritten kann zu einer Schädigung des PS führen [52]. Aus diesem Grund muß immer die Verträglichkeit der Arbeitsschritte beobachtet werden.

Kapitel 3

Grundlagen der Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel soll die Theorie der bei dieser Arbeit verwendeten Meßmethoden dargestellt werden. Die für die Bewertung eines Experimentes notwendigen Auswertungsverfahren werden später in 5 beschrieben.

Als erstes wird die RAMAN-Streuung vorgestellt, die eine Beurteilung der Mikrostruktur von porösem Silicium erlaubt. Anschließend wird auf die Photolumineszenzspektroskopie (PL) eingegangen, die eine der Standardmethoden zur Charakterisierung von porösem Silicium ist. Der nächste Abschnitt beschreibt die Reflexionsspektroskopie, mit der sowohl im infraroten als auch im sichtbaren und im ultravioletten Spektralbereich gearbeitet wurde. Sie diente dazu die optischen Eigenschaften zu untersuchen und daraus die Alterung der porösen Schichten zu bestimmen. Alternativ wurde das Verfahren der Ellipsometrie eingesetzt, um die optischen Eigenschaften der Proben zu erhalten. Diese Charakterisierungsmethode wird im Abschnitt 3.5 beschrieben.

3.1 Raman-Streuung

Der Effekt der inelastische Lichtstreuung wird als RAMAN-Streuung bezeichnet, und wurde gleichzeitig von C.V. RAMAN und K.S. KRIHNAN [53] sowie von G. LANDSBERG und L. MANDELSTAM [54] entdeckt.

Treffen elektromagnetische Wellen auf ein Material, treten elastische und inelastische Streuprozesse auf. Die quasielastische Streuung wird auch RAYLEIGH-Streuung genannt. Wird jedoch bei dem Streuprozess eine elementare Anregungen im Festkörper

erzeugt oder vernichtet, so verschiebt die Frequenz des gestreuten Lichtes gerade um deren Frequenz. Die auf diese Weise durch den RAMAN-Effekt detektierbaren elementaren Anregungen sind z.B. optische oder akustische Phononen, Plasmonen, Polaritonen oder Magnonen [55, 56, 57, 58, 59].

Der RAMAN-Effekt kann sowohl durch eine makroskopische als auch durch eine mikroskopische Beschreibung erklärt werden.

3.1.1 Makroskopische Theorie

Die makroskopische Theorie der Raman-Streuung beruht auf der klassischen Beschreibung der Antwort eines Materials auf eine einfallende elektromagnetischen Welle. Die Antwortfunktion des Materials ist die dielektrische Suszeptibilität. Die Wechselwirkung von Licht mit Materie wird in Dipolnäherung beschrieben [60]. Die einfallende elektromagnetische Welle erzeugt durch ihr zeitabhängiges elektrisches Feld

$$\mathbf{E}_{i\alpha}(\omega_i) = \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{e}_{i\alpha} \cdot \exp(i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i \cdot \mathbf{t})) \quad (3.1)$$

im Material eine Polarisation:

$$\mathbf{P}_{s\beta}(\omega_s) = \varepsilon_0 \cdot \chi_{\alpha\beta}(\omega_i, \omega_s) \cdot \mathbf{E}_{i\alpha}(\omega_i) \quad (3.2)$$

In den Gleichungen geben α bzw. β die Polarisationsrichtungen der einfallenden bzw. der gestreuten Welle an. Die Polarisation drückt die Verschiebung der Valenzelektronen gegenüber ihren Atomrümpfen aus. Die Übergangssuszeptibilität $\chi(\omega_i, \omega_s)$ ist ein Tensor 2. Stufe und wird auch RAMAN-Tensor genannt. Die Frequenzen des einfallenden und des gestreuten Lichtes sind mit ω_i und ω_s bezeichnet, ε_0 ist die elektrische Feldkonstante.

Die elementaren Anregungen des Materials führen zu räumlichen und zeitlichen Fluktuationen der Suszeptibilität. Diese kann in einer TAYLOR-Reihe nach den Normalkoordinaten der Anregung entwickelt werden.

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta}(\omega_i, \omega_s) &= \chi_{\alpha\beta}^0 + \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j} u_j + \frac{\partial^2 \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j \partial u_{j'}} u_j u_{j'} + \dots \\ &= \chi_{\alpha\beta}^0 + \chi_{\alpha\beta}(j) u_j + \chi_{\alpha\beta}(j, j') u_j u_{j'} + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

Der Term 0. Ordnung beschreibt die RAYLEIGH-Streuung mit $\omega_i = \omega_s$. Sind die elementaren Anregungen Phononen mit den Normalkoordinaten

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_{j0} \cdot \exp(i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j \cdot t)) \quad (3.4)$$

so beschreibt der nächste Term die RAMAN-Streuung 1. Ordnung. Dieser Prozeß findet unter der Beteiligung genau eines Phonons statt. Das gestreute Licht hat die Frequenzen $\omega_s = \omega_i \pm \omega_j$. Die Erzeugung eines Phonons wird als Stokes-Prozeß bezeichnet und verringert die Energie des gestreuten Lichtes gegenüber dem einfallenden Licht; die Vernichtung eines Phonons wird als Antistokes-Prozeß bezeichnet und vergrößert die Energie des gestreuten Lichtes. Die weiteren Terme in Gl. 3.3 beschreiben die Prozesse unter Beteiligung mehrerer Phononen, wobei die Ordnung des Terms die Anzahl der beteiligten Phononen angibt.

Setzt man eine unendliche Ausdehnung des Kristalls voraus, so gilt für alle Streuprozesse die Erhaltung der Energie und des Quasiimpulses

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_j \quad (3.5)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j \pm \mathbf{G} \quad (3.6)$$

Wobei \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist. Kann die Unendlichkeit des Festkörpers nicht vorausgesetzt werden, so gilt die Erhaltung des Quasiimpulses nicht mehr. Dies wird in Kapitel 3.1.3 behandelt.

Eine einfache Abschätzung der \mathbf{k} -Vektoren des Lichtes für typische Anregungsenergien ergibt, daß nur Phononen aus dem Zentrum der Brillouinzone am Streuprozess beteiligt sind. Die phononische Zustandsdichte kann bestimmt werden, indem Prozesse betrachtet werden an denen mehrere Phononen beteiligt sind.

Streuquerschnitt

Der differentielle Streuquerschnitt ist die in ein bestimmtes Frequenzintervall $d\omega$ und in einen bestimmten Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlte Leistung, die auf die eingestrahelte Leistung normiert ist. Unter Zuhilfenahme der Dipolnäherung und unter Berücksichtigung des Fluktuations-Dissipations-Theorems [61], ergibt sich:

$$\frac{d\sigma_s^2}{d\Omega d\omega} = \frac{\omega_s^4 V}{(4\pi c^2)^2} |\mathbf{e}_s \cdot \chi_{\alpha\beta}(j) \cdot \mathbf{e}_i|^2 (n(\omega_j) + 1) \delta(\omega_j - \omega) \frac{\hbar}{2\omega_j} \quad (3.7)$$

Wichtige Konsequenz aus Gl. 3.7 sind die Proportionalität von Streuquerschnitt zum Streuvolumen V und die durch den Suszeptibilitätstensor $\chi(j)$ gegebene Polarisationsabhängigkeit. Durch das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators für die Phononen ergibt sich für die Beschreibung des RAMAN-Spektrums eine Lorentzfunktion als Linienform des RAMAN-Peaks. Deren Halbwertsbreite wird durch die Dämpfung des Phonons bestimmt. Die Lebensdauer eines Phonons ist aus diesem Grunde umgekehrt proportional zur gemessenen Halbwertsbreite des RAMAN-Signales.

Die Temperatur der Probe läßt sich in guter Näherung durch das Verhältnis der Stokes-zu-Antistokes Intensitäten

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = C \cdot \exp\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}\right) \quad (3.8)$$

mit

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

bestimmen [62]. Dabei wird benutzt, daß die thermische Besetzung $n(\omega_j)$ der Phononenzustände aus Gl. 3.7 einer BOSE-EINSTEIN-Verteilung gehorcht. C ist ein Korrekturfaktor, der verschiedene Faktoren berücksichtigt. Dies sind die Sensitivität des Detektors und die Transmission des Monochromators für Stokes- (t_S) und Antistokesstreulicht (t_{AS}), den zugehörigen Streuquerschnitten σ_S und σ_{AS} und den Absorptionskoeffizienten α der Probe. Für einkristallines Si wurde der Faktor C für Energien des einfallenden Lichtes in ausreichend großem Abstand zum niedrigsten, direkten Übergang im Si (3.4 eV) zu annähernd 1 bestimmt [63].

Auswahlregeln

Der in Gl. 3.7 enthaltene Term $|\mathbf{e}_s \cdot \chi_{\alpha\beta}(j) \cdot \mathbf{e}_i|^2$ bestimmt, ob für eine gewählte Streukonfiguration die Streuung an einem Phonon *symmetrieerlaubt* oder *symmetrieverboten* ist. Die Streukonfiguration beschreibt die Ausbreitungsrichtung des einfallenden und gestreuten Lichtes (\mathbf{k}_i bzw. \mathbf{k}_s), sowie die dazugehörigen Polarisationsrichtungen ($\mathbf{e}_{i\alpha}$ und $\mathbf{e}_{s\beta}$) in der Probe. In der PORTO-Notation wird eine Streukonfiguration beschrieben mit dem Ausdruck $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_{i\alpha}, \mathbf{e}_{s\beta})\mathbf{k}_s$. Mit Hilfe der Gruppentheorie lassen sich für die Punktgruppe des betreffenden Kristalles (Si gehört zur Punktgruppe T_d) die Auswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung 1. Ordnung angeben. Angaben hierzu sind z.B. in [56] zu finden. Ein Verstoß gegen diese Auswahlregeln wird z.B. durch Störung der Kristallsymmetrie aufgrund von Strain oder durch die Verletzung der k -Erhaltung bei Nanokristalliten herbeigeführt.

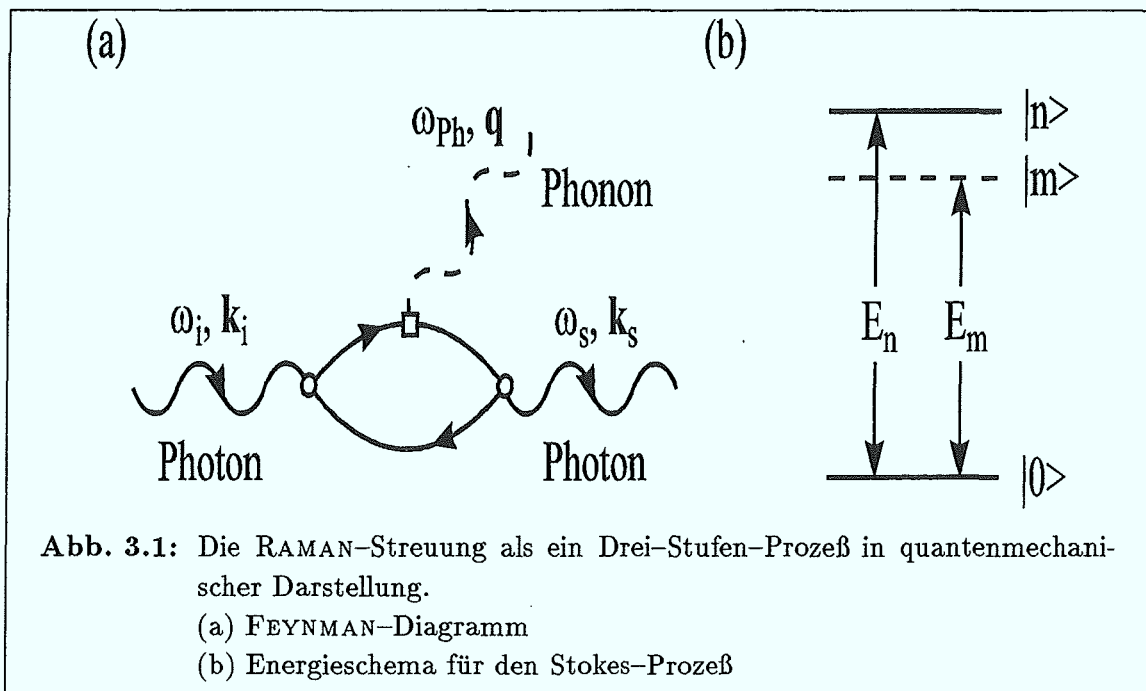
3.1.2 Mikroskopische Theorie

Einen anderer Ansatz um die RAMAN-Streuung zu beschreiben bietet die mikroskopische Theorie. Sie beschreibt den RAMAN-Prozeß mittels der Quantenmechanik als einen Prozeß aus drei Teilschritten. Die Prozeßschritte sind in Abb. 3.1.2 dargestellt.

Die Einzelschritte des RAMAN-Prozesses sind:

- Anregung eines Elektron-Loch-Paares des Zustandes $|n\rangle$ durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega_i$.
- Wechselwirkung eines angeregten Zustandes, der die Energie $\hbar\omega_i$ hat, mit dem Gitter des Kristalls. Entspricht einer Vernichtung oder Erzeugung eines Phonons unter Übergang in den Zustand $|m\rangle$.
- Aussendung eines Photons der Energie $\hbar\omega_s$ und Übergang des Elektron-Loch-Paares in den Grundzustand $|0\rangle$.

Die Energieerhaltung muß nur für den gesamten Prozeß erfüllt sein, während die Impulserhaltung für jeden Einzelschritte gelten muß. Da der Zwischenzustand nicht



reell sein muß, sondern auch virtuell sein kann, gibt es keine feste Reihenfolge der drei Teilschritte. Innerhalb der Grenzen der Unschärferelation von Heisenberg kann z.B. auch zuerst ein Phonon erzeugt und dann erst ein Photon absorbiert werden. Permutiert man die drei Teilschritte, so erhält man mit Störungsrechnung 3. Ordnung [64]:

$$\chi_{\alpha\beta}(j) \sim \sum_{m,n} \left(\frac{\langle 0|\hat{p}_\beta|m\rangle \langle m|\hat{H}_{el}|n\rangle \langle n|\hat{p}_\alpha|0\rangle}{(E_m - \hbar\omega_s)(E_n - \hbar\omega_i)} + 5 \text{ weitere Terme} \right) \quad (3.9)$$

Dies ist die Übergangssuszeptibilität 1. Ordnung. E_m und E_n sind die Energien der Zustände $|m\rangle$ und $|n\rangle$ bezüglich des Grundzustandes $|0\rangle$. \hat{H}_{el} ist der HAMILTON-Operator der Elektron-Phonon-Kopplung. Die polarisationsabhängigen Dipoloperatoren sind \hat{p}_α und \hat{p}_β .

Im Bereich des Energiegaps wird der Term aufgrund seines doppelten Resonanznenners sehr groß. Wird also mit einer Photonenenergie nahe einer Interbandenergie des Kristalls angeregt, ist das inelastisch gestreute Licht besonders intensiv. Dies wird als *resonante RAMAN-Streuung* bezeichnet.

3.1.3 Raman-Streuung an Nanokristalliten

Werden kleine Kristallite mittels RAMAN-Streuung untersucht, so können einige Annahmen nicht mehr gemacht werden, die für den unendlich ausgedehnten Festkörper gelten. Die Erhaltung des Impulses, die direkt aus der Annahme eines unendlichen Kristallgitters folgt, ist nicht mehr gültig. Der Impuls der Phononen wird nur noch durch die Größe L und die Geometrie der Kristallite bestimmt. Ebenso gelten die Auswahlregeln für die erlaubte RAMAN-Streuung nicht mehr.

Um die Lokalisierung der Phononen auf die Kristallite zu beschreiben wird die Phononamplitude mit der Funktion $W(\mathbf{r}, L)$ gewichtet [65, 66]. Die dadurch geänderte Phononwellenfunktion ergibt sich wie folgt:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L) \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \Phi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \quad (3.10)$$

$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ ist 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 wird

gesetzt zu $\sin(\alpha r)/\alpha r$ mit $\alpha = 2\pi/L$. Die Randbedingung ist, daß die Verteilung an beiden Rändern des Kristalliten ihre erste Nullstelle hat. Außerhalb des Kristalliten wird die Wichtungsfunktion gleich Null gesetzt. Die Wichtungsfunktion ist in Analogie zu der Wellenfunktion eines Elektrons in einem sphärischen, unendlich hohem Potentialtopf mit Durchmesser L gewählt und ist aus diesem Grunde physikalisch sinnvoll. Eine ausführliche Diskussion findet sich in [34]. Die RAMAN-Streuintensität eines Phonons ergibt sich durch die Superposition lorentzförmigen Streubeiträge, deren Intensität durch die FOURIER-Koeffizienten $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ gegeben ist $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$ gemäß

$$I(\omega) \sim \int d\mathbf{q} \frac{|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} \quad (3.11)$$

ergibt [34]. Eine asymmetrische Verbreiterung des RAMAN-Peaks und die Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen wird durch die Phononen-Dispersionsrelation verursacht. Diese ist in Abbildung 3.1.3 dargestellt.

Der Phononen-Peak für einen Kristalliten mit Durchmesser L wird dann beschrieben

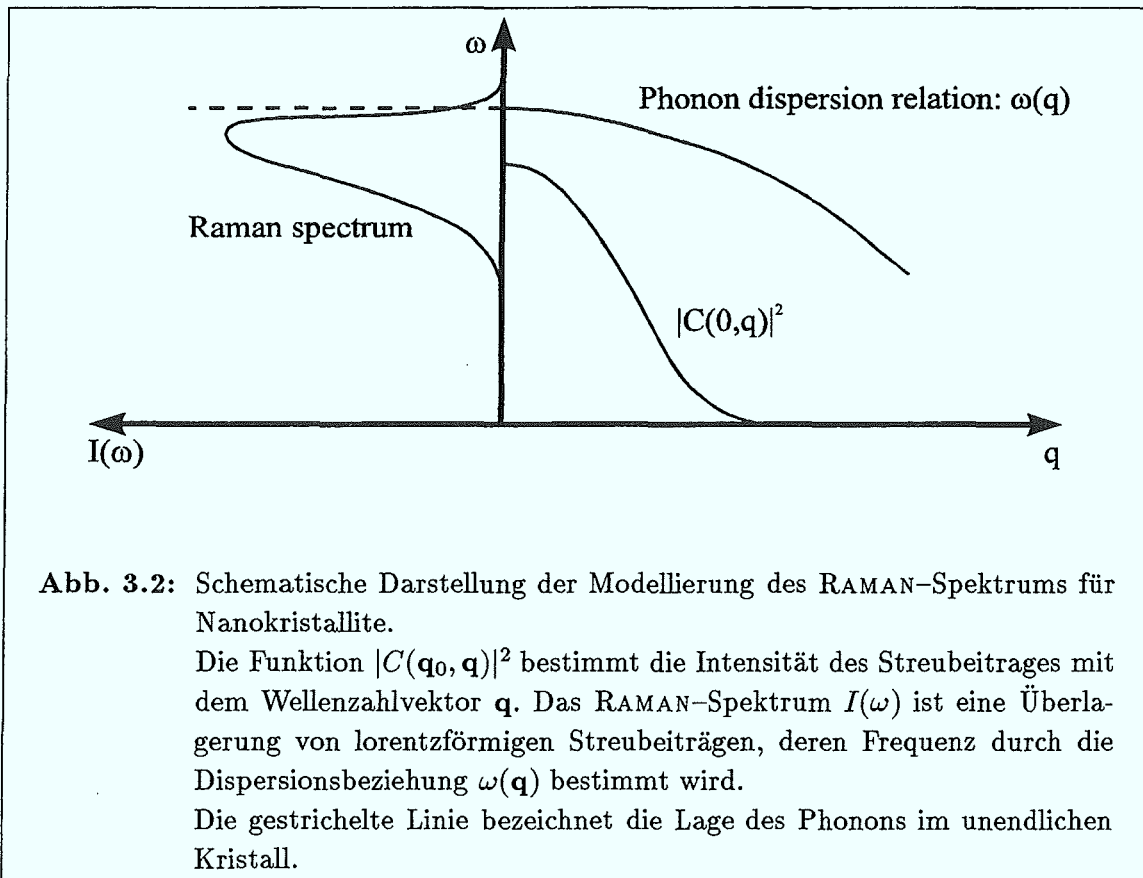


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Modellierung des RAMAN-Spektrums für Nanokristallite.

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.

Die gestrichelte Linie bezeichnet die Lage des Phonons im unendlichen Kristall.

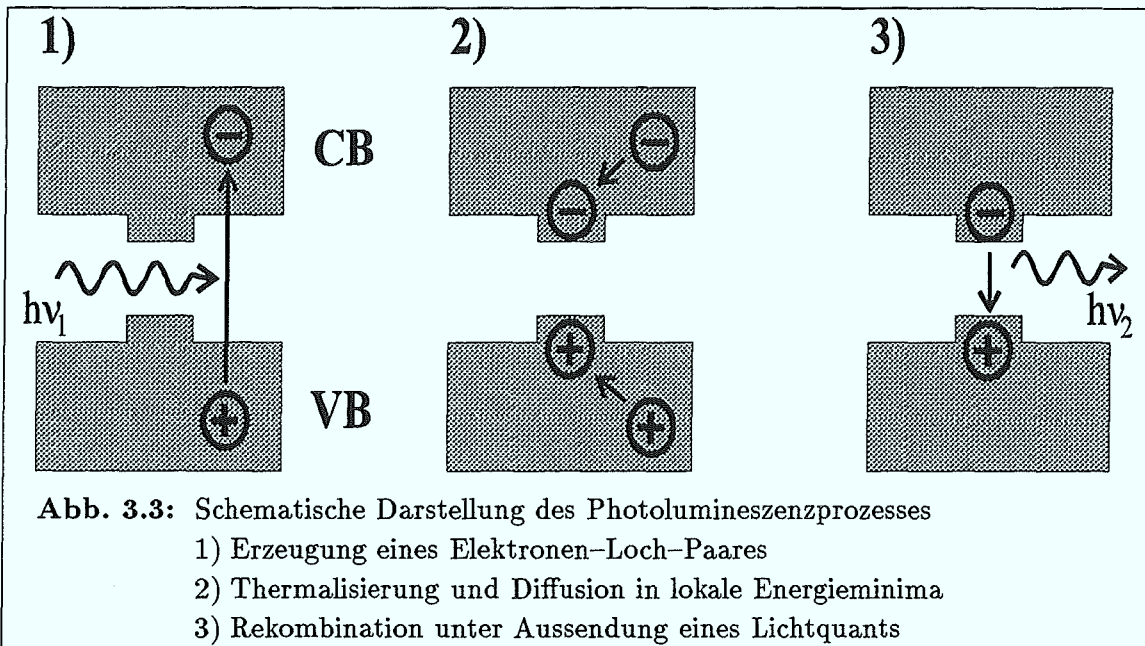
durch:

$$I_L(\omega) \sim \int d\mathbf{q} \frac{4L^4}{(2\pi)^4} \frac{\sin^2(qL/2)}{q^2(4\pi^2 - q^2L^2)^2} \frac{1}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (2/\Gamma_0)^2} \quad (3.12)$$

Mit dieser theoretischen Beschreibung ist es nun möglich, ein RAMAN-Spektrum numerisch anzupassen und daraus die Kristallitgrößenverteilung des Materials zu gewinnen. Dieses Verfahren wird in Kapitel 6 wichtig sein.

3.2 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Spektroskopie ist ein weiteres optisches Verfahren zur Charakterisierung von Materialien. Es eignet sich besonders dazu, Halbleitermaterialien und Halbleiterheterostrukturen zu untersuchen [67]. Die erhaltenen Ergebnisse machen Aussagen über die Eigenschaften der Bandstrukturen.



Auf das Halbleitermaterial einfallendes Licht, dessen Energie oberhalb des Energiegaps liegt, regt Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband an. Die entstandenen Löcher im Valenzband und die Elektronen im Leitungsband thermalisieren und diffundieren in die lokalen Energieminima. Die sogenannte „strahlende“ Rekombination findet unter Aussendung eines Lichtquants statt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Das ausgesendete Photon hat die Energie des

Bandabstandes abzüglich der excitonischen Bindungsenergie. Durch diesen Prozeß ist es möglich Aussagen über die Bandstruktur zu machen.

Bei einem Halbleitermaterial, welches einen definierten Bandabstand hat, erhält man einen scharfen Peak im PL-Spektrum. Hingegen verbreitert sich der Peak, wenn der Bandabstand einer Verteilung unterworfen ist.

In Konkurrenz zur strahlenden Rekombination stehen „nichtstrahlende“ Rekombinationen z.B. an Störstellen. Diese verringern die Intensität der Lumineszenz.

3.3 Effektiv-Medium-Theorie

Ein *effektives Medium* ist ein Material, das aus mehreren Komponenten besteht und dessen Teilchengröße wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge, mit der es betrachtet wird. Das einfallende Licht „sieht“ dann keine Einzelteilchen mehr, sondern nur noch ein einziges *effektives Medium* (siehe Abb. 3.3a) mit der dielektrischen Funktion ε_{eff} .

Hier sollen nur 2-Phasen-Systeme betrachtet werden, also effektive Medien, die aus einem Matrixmaterial bestehen, in das ein Partikelmaterial eingebettet ist. Bei solch einem System sind drei Parameter wichtig:

- Der Füllfaktor f — das ist der Volumenanteil des Partikelmaterials ($f = 1 - P$ mit P als Porosität).
- Die Perkolation — die den Vernetzungsgrad der Partikel beschreibt.
- Die Größe, Form und Lage der Partikel in der Matrix und ihre Abstände zueinander.

Die BERGMAN-Darstellung [68] geht einen allgemeinen Weg zur Beschreibung der effektiven dielektrischen Funktion ε_{eff} . Unter der Voraussetzung, daß Retardierungseffekte keine Rolle spielen und aus dem Vergleich der Energiedichten des realen und des effektiven Systems ergibt sich, daß ε_{eff} geschrieben werden kann als:

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_M \left(1 - f \int_0^1 dn \frac{g(n)}{t - n} \right) \quad (3.13)$$

Die von BERGMAN gefundene Mischungsformel enthält:

- Den Volumenfüllfaktor f
- Die als spektrale Dichte bezeichnete Funktion $g(n, f)$
- Die Funktion t , die sich aus den dielektrischen Funktionen des Partikelmaterials und des Matrixmaterials zusammensetzt: $t = \frac{\epsilon_M}{\epsilon_M - \epsilon}$.

Da die Mischungsformel von BERGMANN allgemeingültig ist, können ältere Modelle für effektive Medien so umgeschrieben werden, daß man die spektrale Dichte für diese Modelle erhält. Daraus ist dann ersichtlich, wie die Perkolation des effektiven Mediums berücksichtigt worden ist.

Einfache Modelle wie das Modell von MAXWELL-GARNETT [69] beziehen die Perkolation überhaupt nicht in die Berechnungen mit ein, oder beschränken sich auf eine feste Beziehung zwischen dem Füllfaktor f und der Perkolation wie das Modelle von LOOYENGA [70]. Die Formel von BRUGGEMAN [71] enthält einen Perkolationsanteil, der aber erst ab einem Volumenfüllfaktor $f > 1/3$ auftritt.

3.4 Reflexions–Spektroskopie

Die Reflexions–Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Charakterisierungsmethode. Je nach zu untersuchendem Effekt wird im infraroten (IR) , im sichtbaren (VIS) oder ultravioletten (UV) Spektralbereich gemessen. Dabei wird die Probe mit Licht

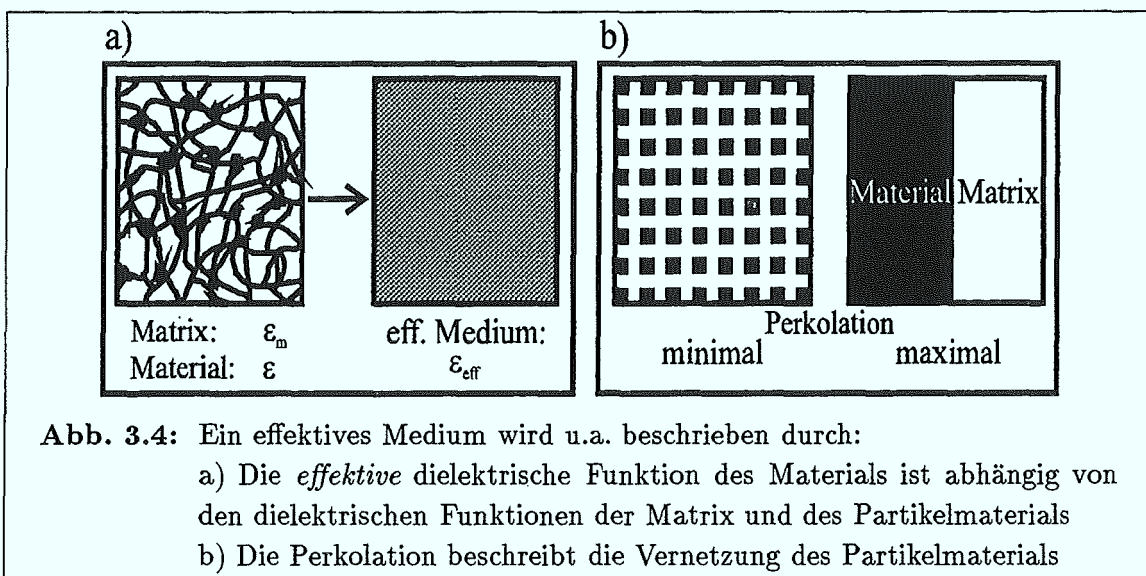


Abb. 3.4: Ein effektives Medium wird u.a. beschrieben durch:

- Die effektive dielektrische Funktion des Materials ist abhängig von den dielektrischen Funktionen der Matrix und des Partikelmaterials
- Die Perkolation beschreibt die Vernetzung des Partikelmaterials

des gewünschten Wellenlängenbereiches bestrahlt und das Reflexionsvermögen gemessen.

Die IR-Spektroskopie ist die Standardmethode zur Bestimmung der chemischen Komposition des Materials und der Eigenschaften der freien Ladungsträger. Da *Si* kein infrarotaktives Phonon besitzt, hängt das Reflexionsvermögen nur an den freien Ladungsträgern und an den unterschiedlichen Brechungsindizes der porösen Schicht bzw. Schichten und dem Substrat. Die chemischen Komponenten, die außer *Si* vorkommen können sind z.B. Sauerstoff und Wasserstoff. Deren molekulare Schwingungsmoden werden durch harmonische Oszillatoren gut beschrieben.

Im sichtbaren Bereich kann schon das Reflexionsverhalten der Proben an sich interessant sein. Durch Modellrechnungen mit einer geeigneten Theorie ist es möglich die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ der Proben allein aus den Reflexionsdaten zu ermitteln. Soll dieser Weg vermieden werden, so muß sowohl die Reflexion als auch die Transmission gemessen werden.

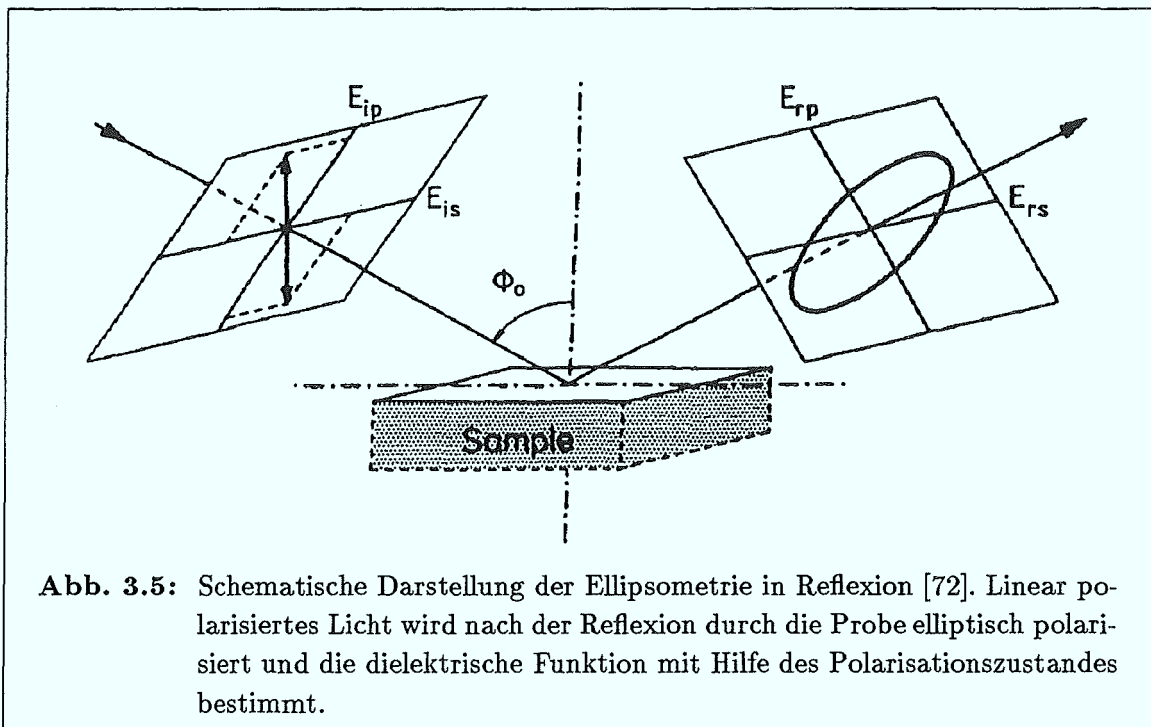
3.5 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Methode zur Bestimmung der *pseudodielektrischen* Funktion aus der Änderung des Polarisationszustandes des eingestrahlten, linear polarisierten Lichtes.

Das reflektierte Licht wird mit einem Detektor hinter einem zweiten Polarisator nachgewiesen. Durch Drehung des zweiten Polarisators (auch Analysator genannt) ist es möglich die Intensität des Lichtes in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung zu messen. Aus dem Verhältnis der Komponenten der elektrischen Feldvektoren des einfallenden (E_{ip} und E_{is}) und des reflektierten (E_{rp} und E_{rs}) Lichtes (Abb. 3.5) lassen sich die FRESNEL-Koeffizienten $r_p := E_{rp}/E_{ip}$ und $r_s := E_{rs}/E_{is}$ berechnen. Mit dem Einfallswinkel φ_0 kann nun die dielektrische Funktion berechnet werden, wenn angenommen wird, daß der reflektierende Körper ein Halbraum ist:

$$\epsilon = \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \quad (3.14)$$

mit $\rho = r_p/r_s$ [73, 74, 75]. Die so erhaltene Funktion wird *pseudodielektrische Funktion* genannt. Da bei der Messung über Volumen- und Oberflächenbeiträgen gemacht wird, bzw. bei Schichtsystemen eine Mittelung über die verschiedenen dielektrischen Funktionen gemittelt wird, entspricht die pseudodielektrische Funktion nicht genau der dielektrischen Funktion des untersuchten Materials.



Kapitel 4

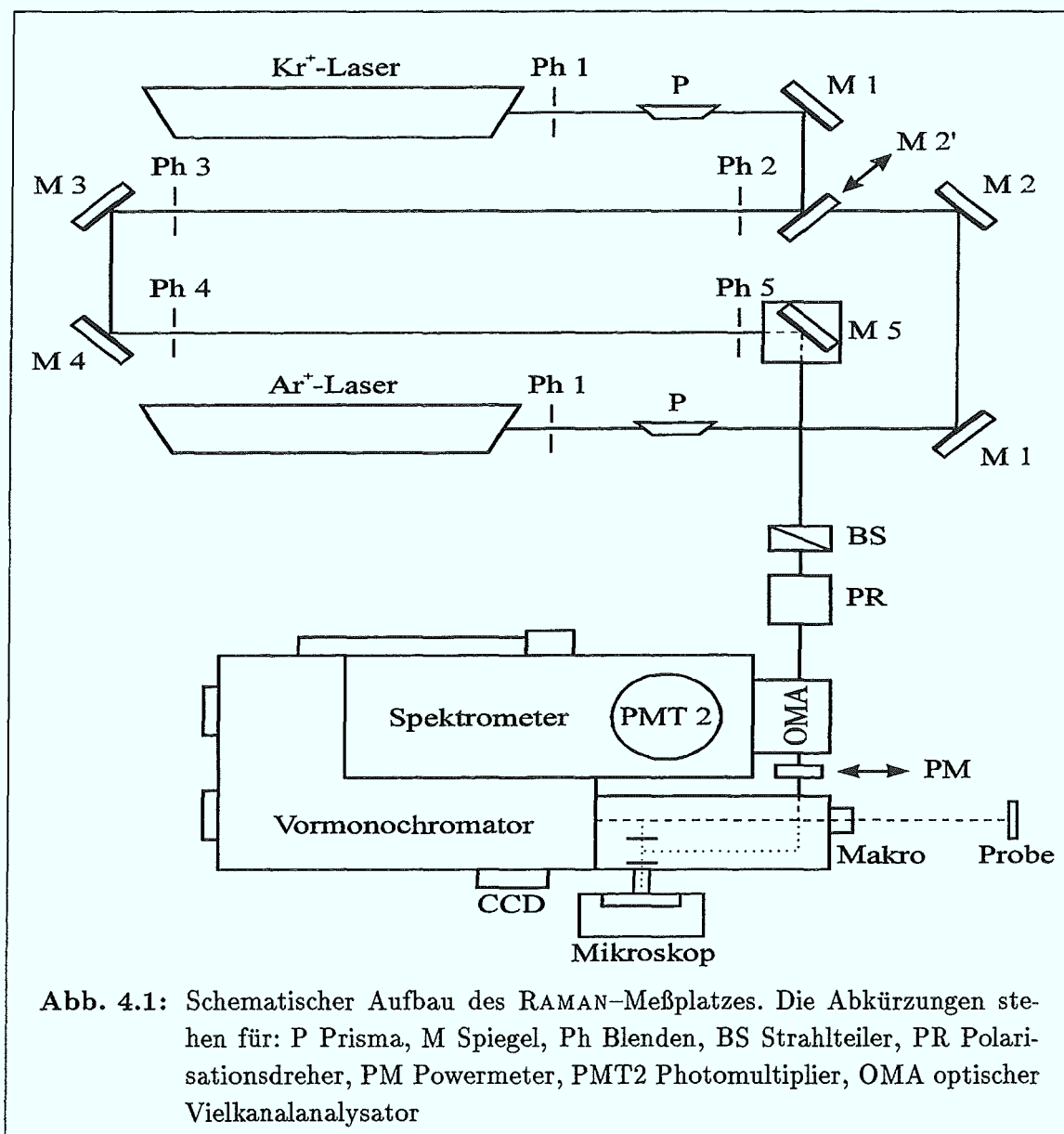
Experimente zur Charakterisierung von porösem Silicium

In diesem Kapitel werden die zur Charakterisierung des porösen Siliciums notwendigen experimentellen Aufbauten beschrieben. Dabei wird sowohl auf die Durchführung als auch auf die Auswertung der Messungen eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf den spektroskopischen Untersuchungsmethoden wie der RAMAN-, der Photolumineszenz- und der Reflexionsspektroskopie, sowie der Ellipsometrie. Ferner wurde durch Gravimetrie die Porosität des PS bestimmt. In einem abschließenden Unterkapitel werden die Untersuchungen der Tiefenprofile mit einem *Scanning Electron Microscope* (SEM) und einem Tiefenprofiler, sowie die Untersuchung der Mikrostruktur mit einem *Transmission Electron Microscope* (TEM) kurz erläutert.

4.1 Raman-Spektroskopie

4.1.1 Aufbau des Raman-Meßplatzes

Der Aufbau des RAMAN-Meßplatzes soll hier kurz dargestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [76]. Der Versuchsaufbau, mit dem die RAMAN-Messungen durchgeführt worden sind, ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.



Eingangsseitige Optik

Als Lichtquelle wird ein Argon- oder ein Krypton-Ionenlaser je nach Bedarf verwendet. Sowohl der Ar^+ - als auch der Kr^+ -Laser sind von der Firma Coherent und haben die Typenbezeichnungen INNOVA 90-5 bzw. INNOVA 200-K2. Außer der gewünschten Laserlinie emittieren die Ionenlaser typische Plasmalinien, die durch spontane Emission zustande kommen. Da diese die Raman-Messungen üblicherweise stören, werden sie mit einem Geradsichtprisma in Verbindung mit den Loch-

blenden unterdrückt. Eine Ausnahme bilden die Messungen an PS, bei denen das Geradsichtprisma entfernt wird (siehe Abschnitt 4.1.2).

Durch den Aufbau der RAMAN-Anlage in direkter Rückstreugeometrie ist es möglich Proben sowohl unter Atmosphärenbedingungen, als auch innerhalb einer Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer zu messen, deren Vakuum besser als 10^{-8} Pa ist. Der Laserstrahl wird mit einem Makro-Objektiv (50 mm Brennweite, 47° Öffnungswinkel) auf die Probe fokussiert. Der Fokusbereich beträgt $100 \mu\text{m}$. Alternativ steht ein Mikroskop zur Verfügung, dessen Fokusbereich auf minimal $1 \mu\text{m}$ eingestellt werden kann. Auf diese Weise können mit hoher Ortsauflösung RAMAN-Messungen durchgeführt werden.

Spektrometer

Der Monochromator des RAMAN-Meßaufbaues ist ein Triplemonochromator der Firma Dilor (Dilor XY), der mit holographischen Gittern ausgestattet ist (1800 Striche pro mm). Der Triplemonochromator kann auf zwei Arten betrieben werden. Bei dem hochauflösenden HD-Modus (high dispersion) addieren sich die Dispersionen des Vormonochromators und des Spektrographen. Wird der Triplemonochromator in den Normal-Modus geschaltet, so wirkt der aus den ersten beiden Gittern bestehende Vormonochromator nur als Bandpaß zur Unterdrückung des Streulicht. Die spektrale Aufspaltung wird in diesem Modus nur vom dritten Gitter vorgenommen. Daraus resultiert eine geringere spektrale Auflösung und ein dreifach größerer Spektralbereich, der vom Vielkanalanalysator bei der Aufnahme eines Spektrums detektiert werden kann.

Detektoren

Um das spektral aufgespaltene Licht zu detektieren stehen zwei Detektoren zur Verfügung:

- Ein optischer Vielkanalanalysator (OMA), der aus einem Diodenarray mit 1024 Silicium-Photodioden (EG&G Recticon S 1024/W/IV/G) mit einem zur Verstärkung vorgeschaltetem Micro-Channel-Plate (MCP) besteht. Dabei werden nur die mittleren 700 Dioden verstärkt. Die ungleichmäßige Verstärkung des MCP wird durch eine Software-Korrektur berücksichtigt [76].

- Als zweiter Detektor steht ein Photomultiplier mit GaAs-Photokathode (Hamamatsu R943-02) zur Verfügung. Die spektrale Auflösung des Detektors ist von der Stellung der Spalte abhängig.

Beide Detektoren werden mittels Peltierelementen gekühlt, um das thermische Rauschen zu minimieren. Um bei RAMAN-Spektren eine gute Anpassung durch eine Simulation zu ermöglichen, muß eine ausreichende Statistik und damit ein gutes Signal/Rauschverhältnis bei den Messungen erreicht werden. Im Fall des Diodenarrays ist dies jedoch nur eingeschränkt möglich [34, 76]. Aus diesem Grunde werden mehrere Messungen (*Akkumulationen*) hintereinander vorgenommen. Die Meßzeit einer Akkumulation wird Integrationszeit genannt.

4.1.2 Meßbedingungen für poröses Silicium

Bei Messungen an PS sind mehrere Besonderheiten zu berücksichtigen. Die Mikrostruktur des PS, die in Kapitel 2.2 beschrieben wird, bedingt eine schlechte thermische Leitfähigkeit der porösen Schicht. Daraus folgt, daß Messungen mit hoher Ortsauflösung unter dem Mikroskop (auch Mikro-RAMAN genannt) nicht möglich sind, weil die Fokussierung des Laserstrahls zu einer zu hohen Leistungsdichte und damit zu einer Erwärmung der Schicht führt. Da dies zu einer starken Modifikation des Spektrums führt, kann PS nur sinnvoll mit dem Makro-Objektiv gemessen werden [36]. Die eingestellte Leistung des anregenden Laserstrahls betrug 1 mW bei einem Fokusdurchmesser des Makro-Objektives von $100\ \mu\text{m}$.

Ein weiterer Punkt, der bedacht werden muß, ist die photoinduzierte Oxidation des PS durch den einfallenden Laserstrahl. Eine während der Messung auftretende Oxidation hat zeitlich verändernde RAMAN-Signale als Konsequenz. Dies macht eine sinnvolle Auswertung des Meßspektrums fragwürdig [33]. Als Folge hieraus sind alle Messungen im UHV durchgeführt worden, welches ein Oxidieren der Probe während der Messung ausschließt.

Die Messungen sind alle mit dem optischen Vielkanalanalysator im HD-Modus gemacht worden, da dies die höchst erreichbare Genauigkeit in der spektralen Auflösung ermöglicht. Das Geradsichtprisma — welches die Plasmalinien unterdrückt — ist immer aus dem Strahlengang entfernt worden, um die Plasmalinie bei 369 cm^{-1} relativ zur $457,9\text{ nm}$ Linie des Ar^+ -Lasers mit zu detektieren. Dadurch ist es möglich eine spektrale Kalibrierung vorzunehmen. Dies ist notwendig, um eine möglichst genaue

Bestimmung des Phononenshiftes zu erhalten [33]. Um die spektrale Genauigkeit zu verbessern, ist der Triplemonochromator immer schon am Vortag auf die Meßposition relativ zur Laserlinie eingestellt worden, um eine Veränderung der Position der Gitter über den Zeitraum der Messungen auszuschließen.

4.1.3 Auswertung der Ramanmessungen

Da die einzelnen Akkumulationen abgespeichert werden, ist es möglich Störpuls aus dem aufgenommenen Spektren herauszufiltern [33]. Dies geschieht durch einen Vergleich eines Kanals einer Akkumulation mit dem gleichen Kanal der vorhergehenden und der nachfolgenden Akkumulation. Ein Störpuls wird als solcher identifiziert, wenn er um mehr als $10\sqrt{n}$ bei einer Zählrate n von seinen beiden Nachbarmessungen abweicht. In diesem Falle wird der Spike durch den Mittelwert der Nachbarmessungen ersetzt. Die so erhaltenen Spektren weisen für PS eine asymmetrisch verbreiterten Phononpeak und eine Frequenzverschiebung gegenüber kristallinem *Si* auf. Dies wird von den Nanokristalliten der porösen Schicht verursacht, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben.

Numerische Anpassung der Spektren

Eine numerische Anpassung der Spektren erfolgt mit dem in [34] entwickelten Algorithmus. Dabei werden *Modellspektren* für Nanokristallite vorgegebener Größe aus Gleichung 3.12 berechnet. Die Wichtung der Modellspektren für die unterschiedlich großen Kristallite, die nötig ist um das RAMAN-Spektrum anzupassen, ergibt eine Häufigkeitsverteilung für die Nanokristallite in der porösen Schicht.

Die Vorgabe der Kristallitgrößen, für die Modellspektren berechnet werden, ist in [33] untersucht worden und hat ergeben, daß eine Anzahl von 32 Stützstellen ein Optimum in der Anpassung der RAMAN-Spektren darstellt. Eine zweckmäßige Verteilung der Stützstellen ist durch den Zusammenhang der Kristallitgröße mit dem Frequenzshift gegeben [34]. Berücksichtigt werden Kristallite von 12,5 Å bis 150 Å. Kristallite, die kleiner als 12 Å sind, werden durch ein Spektrum von amorphem Silicium [77] berücksichtigt, da sie in der Simulation ununterscheidbar von *a-Si* sind.

Für eine Berechnung eines Modellspektrums ist es notwendig eine natürliche Halbwertsbreite Γ_0 und eine Phononenfrequenz für *Si* ω_0 vorzugeben. Dabei wird ω_0

durch Stress in der Schicht und Γ_0 durch die Lebensdauer der Phononen beeinflusst. Da kein kristallitgrößenabhängiges Modell für die natürliche Halbwertsbreite existiert, wird Γ_0 unabhängig von der Kristallitgröße konstant gehalten. Die Annahme einer nicht konstanten natürlichen Halbwertsbreite der *Modellspektren* mit einer umgekehrten Proportionalität zur Kristallitgröße ergibt keine signifikante Änderung der Kristallitgrößenverteilung [33]. Aus diesem Grund ist die Annahme einer konstanten Halbwertsbreite für die numerische Anpassung gerechtfertigt.

Ein genetischer Algorithmus [33] variiert die Werte von Γ_0 und ω_0 . Eine Überprüfung der numerischen Anpassung auf Genauigkeit und Eindeutigkeit [6] hat ergeben, daß unabhängig von den Startwerten das absolute Minimum des Anpassungsfehlers erreicht wird. Dieses wird allerdings nicht beim ersten Fit gefunden. Ein erneuter Fit mit den Endwerten des ersten Fits ergibt eine bessere Anpassung und eine Genauigkeit in der Bestimmung von ω_0 und Γ_0 , die im Rahmen des Meßfehlers der RAMAN-Apparatur liegt.

4.2 Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenzmessungen wurden auch mit der RAMAN-Apparatur durchgeführt. Dabei ist aber wichtig das Geradsichtprisma in den Strahlengang zu setzen, um die störenden Plasmalinien des anregenden Lasers zu unterdrücken. Da auch bei einer PL-Messung genau wie bei den RAMAN-Messungen die photoinduzierte Oxidation der Proben vermieden werden muß, sind ebenfalls alle Messungen in der UHV-Kammer durchgeführt worden. Eine Schädigung des PS durch zu hohe Anregungsdichten (Desorption von Wasserstoff [78]) ist durch die sehr geringe Leistung von $0,01 \text{ mW}$ und zusätzlicher Defokussierung auf den Eingangsspaltdurchmesser, was einer Anregungsdichte von ca. 130 mW/cm^2 entspricht, ausgeschlossen worden [6].

Alle PL-Messungen sind mit dem Photomultiplier und der $457,9 \text{ nm}$ Laserlinie des Ar^+ -Lasers durchgeführt worden. Die Charakteristik des Detektors und des Monochromators sind durch die Vermessung eines Wolfram-Lampenspektrums bestimmt und korrigiert worden [33]. Der Meßbereich der Apparatur zu großen Wellenlängen hin ist sowohl durch den Detektor, als auch durch den Monochromator beschränkt, so daß Messungen nur bis zu einer Wellenlänge von 840 nm erfolgen konnten. Diese langwellige Begrenzung des Messbereiches ist nicht ausreichend, um die PL des porösen Siliciums vollständig zu erfassen.

4.3 Reflexionsspektroskopie

Um die dielektrische Funktion eines Materials zu bestimmen, bieten sich Transmissionsmessungen an, die in Verbindung mit Reflexionsmessungen das gewünschte Ergebnis erzielen. Da das *Si*-Substrat aber undurchlässig sowohl für den UV- als auch für den VIS-Bereich ist, müßte eine poröse Schicht vom Substrat abgelöst werden, um eine solche Messung vornehmen zu können. Damit verbunden kann aber eine Änderung der Eigenschaften der Schicht sein. Aus diesem Grunde sind Reflexionsmessungen, die mit der Effektiv-Medium-Theorie angefitet werden (siehe Kap. 3.3) die geeignete Alternative. Die Messungen sind am I. Physikalischen Institut der RWTH Aachen durchgeführt worden. An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über den Aufbau der Experimente und deren Auswertung gegeben werden. Ausführlich ist dies in [79, 80] zu finden.

4.3.1 Reflexionsmeßgeräte

Bruker-IFS 45

Für den nahen Infrarotbereich steht ein Fourierspektrophotometer IFS 45 der Firma BRUKER zur Verfügung. Die Fourierspektroskopie hat im Infrarotbereich den Vorteil, daß bei den schwachen Lichtquellen die gleichzeitige Erfassung des ganzen Spektralbereiches möglich ist [67, 81] und durch eine nachträgliche Fouriertransformation das Spektrum erhalten wird. Dazu wird ein pyroelektrischer Detektor zur Intensitätsmessung des IR-Signals verwendet. Der Spektralbereich der Apparatur erstreckt sich über einen Wellenzahlenbereich von 500 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} . Die Auflösung des Spektrometers ist durch die geringe Blendengröße bei der Messung des PS und die damit verbundene geringe Intensität begrenzt. Längere Meßzeiten sind nicht möglich, da trotz der Spülung des Spektrometers mit trockener Luft Wasserdampfbanden im benutzten Spektralbereich detektiert werden. Die Messungen wurden bei s-Polarisation unter einem Einfallswinkel von 30° , einem Probenblendendurchmesser von 5mm und einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Als Referenz dient ein Goldspiegel, dessen Reflexionsvermögen im diesem Spektralbereich näherungsweise mit 100% angenommen werden kann. An das IFS 45 kann als externe optische Komponente ein Mikroskop angeschlossen werden. Das vorhandene Mikroskop ist auch von der Firma BRUKER und kann bis zu einem minimalen Fokusdurchmesser von $20\text{ }\mu\text{m}$ ortsauflösend – mit Hilfe eines xy-Tisches – messen.

Perkin-Elmer- $\lambda 2$

Für den UV- und VIS-Bereich des Spektrums (9000 cm^{-1} bis 52000 cm^{-1}) wurde das Gitterspektralphotometer $\lambda 2$ der Firma PERKIN-ELMER benutzt. Als Lichtquellen werden eine Deuterium-Lampe oberhalb und eine Halogenlampe unterhalb von 30000 cm^{-1} verwendet. Das dispersive Element ist ein Konkavgitter mit 1055 Strichen/mm, wobei die Auflösung des $\lambda 2$ bestimmt ist durch die Größe des Ein- und des Austrittsspalt. Die Messungen wurden unter einem Einfallswinkel von 8° und einem Probenblendendurchmesser von 3 mm vorgenommen. Als Referenz dient in diesem Fall ein Aluminiumspiegel, der vor Oxidation geschützt ist. Als Detektor dienen für Referenz- und Meßsignal Photodioden.

4.3.2 Auswertung der Reflexionsmessungen

Die Reflexionsmessungen wurden alle mit dem Programmpaket SCOUT [82] angefitet. Dabei wurde das PS als ein effektives Medium behandelt, da seine Strukturgrößen bei dem in dieser Arbeit untersuchten p -dotiertem Si mit bis zu 10 nm im Maximalfall deutlich unter der des Lichtes liegt, mit der es untersucht wurde. Die verwendeten Modelle sind in Kapitel 3.3 dargestellt und nachzulesen in [79, 83, 84]. Im nahen Infrarot ist die Oxidation der Proben und der Verlust der Wasserstoffpassivierung verfolgt worden. Dazu ist das Modell von BRENDEL [85] benutzt worden, um die Molekülabsorptionsbanden zu beschreiben. Die Eigenschaften der hergestellten FABRY-PEROT-Filter und BRAGG-Reflektoren werden durch die Messung des Reflexionsvermögens bestimmt (siehe Kap. 7).

Mit dem Programm SCOUT ist es möglich eine Interfacerauhigkeit oder eine über den Meßspot variierende Schichtdicke anzupassen und so auch bei nicht perfekten Proben eine Aussage über die dielektrische Funktion der Schichten zu machen [86]. Die genaue Kenntnis der optischen Eigenschaften einer Einzelschicht aus PS macht es möglich Filter und Reflektoren nach ihren gewünschten Eigenschaften zu entwerfen (Kap. 7.3).

4.4 Spektroskopische Ellipsometrie

Die Ellipsometrie-Messungen sind in der Abteilung *Photovoltaik* des Instituts für Schicht- und Ionentechnik gemacht worden. Das Ellipsometer, mit welchem die Messungen durchgeführt worden sind, ist ein *I.S.A. Jobin-Yvon SPME*. Dabei handelt es

sich um ein spektroskopisches, phasenmoduliertes Ellipsometer (*Spectroscopic phase modulated ellipsometer*, SPME). Bei der Ellipsometrie wird die zu untersuchende Probe mit linear polarisiertem Licht unter einem bestimmten Einfallswinkel beleuchtet. Beim SPME wird dieses linear polarisierte Licht durch einen photoelastischen Modulator (PEM) in seiner Polarisationsrichtung gedreht. Dadurch kann der Analysator, der auch aus einem Polarisationsfilter besteht, in seiner Position feststehen. Dieses Verfahren ermöglicht es um den Faktor 100 schnellere Messungen zu machen als bei mit Methode des drehenden Analysators (Rotating Analyzer Ellipsometry, RAE). Genauere Angaben sind z.B. unter [87] zu finden. Der Arbeitsbereich des SPME beträgt 8000 bis 42000 cm^{-1} . Gemessen wurde unter einem Winkel von 70°.

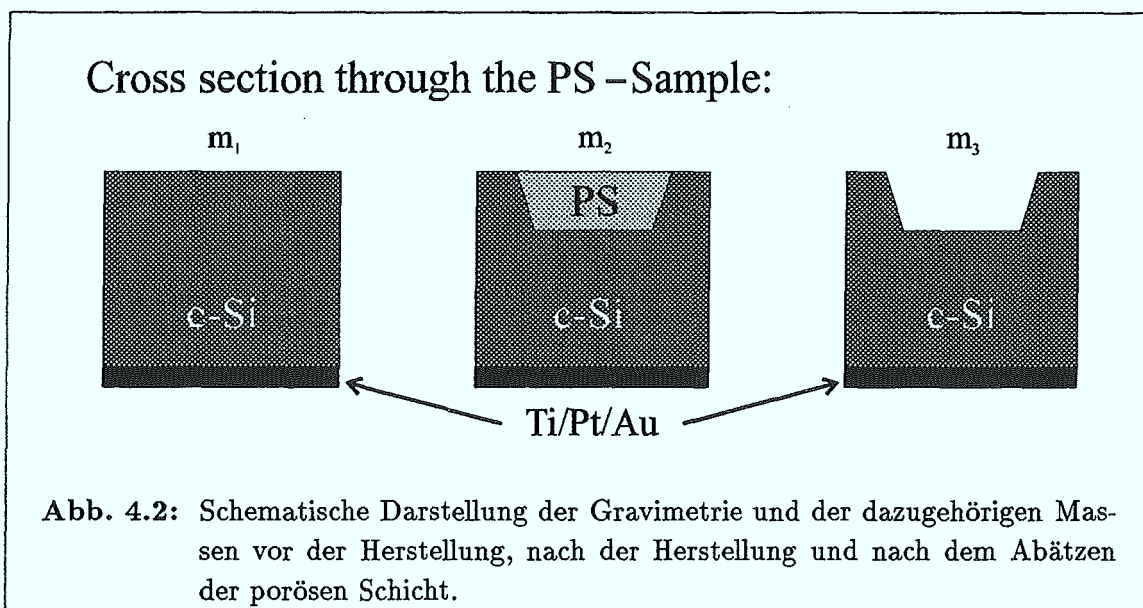
Auch diese Messungen mußten mit dem Programm SCOUT angefitet werden. Dies war notwendig, da die gemessenen Schichten nur 1 μm dick waren und so nicht mehr von einem Halbraummodell ausgegangen werden kann. Dies hebt den Vorteil der Ellipsometrie, daß die Messung „direkt“ die pseudodielektrische Funktion ergibt, auf.

4.5 Gravimetrie

Das Verfahren der Gravimetrie macht es möglich Aussagen über die Porosität zu machen, indem die Masse der Probe gemessen wird. Die Porosität P ergibt sich zu:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (4.1)$$

Die Probe wird gewogen nach der Reinigung (m_1), nach der Herstellung der porösen Schicht (m_2) und nach der Abätzung derselben durch eine 1-Molare Natronlauge (m_3). Siehe dazu Abbildung 4.2. Die Messungen der Massen wurde mit einer Präzisionswaage *Mettler UM3* vorgenommen. Die spezifische Genauigkeit beträgt laut Hersteller zwar $10^{-7} g$, aber da die Proben für die Waage sehr schwer sind und außerdem in einem Halter gewogen werden müssen, beträgt die Genauigkeit der Messung nicht mehr als 20 μg , da eine Platzierung des Halters nicht genau in der Mitte der Waage schon zu Abweichungen führt. Die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung der Porosität leidet auch darunter, daß die Schichtdicke des PS 7–10 μm betragen muß, damit dieser Wiegefehler nicht zu sehr ins Gewicht fällt. Durch diese relativ große Schichtdicke ist das chemische Ätzen bei niederporösen Proben nicht mehr zu vernachlässigen, da die Ätzrate bei solchen Porositäten sehr klein ist. Um Fehler durch eine Ätzung des Rückseitenkontaktes durch unbeabsichtigten Kontakt



mit dem Elektrolyten zu vermeiden, sind *Si*-Wafer mit *Ti/Pt/Au*-Rückseitenkontakten – die resistent gegenüber einer Ätzung durch *HF* sind – für die Gravimetrie verwendet worden. Die hier beschriebenen Fehler können zu einem größten anzunehmenden Fehler von bis zu $\pm 7\%$ in der Bestimmung der Porosität führen. Bei hochporösen Schichten liegt der absolute Fehler eher bei $\pm 2\%$.

Aus der Bestimmung der Porosität durch Gravimetrie ist es auch möglich die Dicke der porösen Schicht und zusammen mit der Ätzzeit daraus die Ätzrate zu bestimmen. Außerdem ist möglich die Valenz des Auflösungsprozesses aus diesen Daten zu berechnen. Die Dicke der Schicht ergibt sich zu $d = (m_1 - m_3) / (\rho \cdot A)$. Dabei ist A die Ätzfläche und ρ die Dichte des Siliciums. Da bei der Herstellung der Proben für die Gravimetrie immer die große Ätzzelle (siehe Kap. 5.2) zur Minimierung des Fehlers benutzt wurde, wird als Fläche Ätzfleckes $3,14 \text{ cm}^2$ angesetzt. Zusammen mit der Ätzzeit t erhält man direkt die Ätzrate r mit $r = d/t$. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Ätzprofil – wie in Bild 4.2 schon angedeutet – nicht senkrecht verläuft, was zu einem Fehler führt. Die Valenz z ergibt sich aus den gemessenen Daten wie folgt:

$$z = \frac{M}{\rho \cdot F \cdot A} \cdot \frac{1}{d \cdot P} \cdot \int I dt \quad (4.2)$$

Dabei ist M die molare Masse von *Si*, P die Porosität und $F = e \cdot N_A$ die FARADAY-Konstante. Die Valenz kann als Indikator benutzt werden, ob bei der gravimetrischen Bestimmung ein Fehler unterlaufen ist, der die Messung in Frage stellt. Wenn die

Valenz eine starke Abweichung von der Valenz der anderen Messungen zeigt, so ist dem Ergebnis der Gravimetrie bei dieser Probe nicht zu glauben. Siehe dazu die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchung in Kapitel 5.2.

4.6 Weitere Untersuchungsmethoden

Außer den gerade beschriebenen Charakterisierungsmethoden wurden noch TEM-Aufnahmen mit einem *Joel 4000FX* bei einer Energie der Elektronen von 400 keV gemacht. Dazu müssen die Proben mechanisch dünner geschliffen werden und danach einem Ionendünnungs-Prozeßschritt unterzogen werden. Hochporöse Schichten bzw. sehr dicke Schichten sind nicht stabil genug, um dies zu überstehen.

Aufnahmen mit einem Rasterelektronen-Mikroskop (SEM) sind im Vergleich dazu einfach durchzuführen. Diese wurden gemacht, um das Ätzverhalten in der Tiefe zu untersuchen. Dazu sind die Proben gebrochen worden, so daß auf die Bruchkante mit dem SEM geschaut werden kann. Es ist allerdings darauf zu achten, daß die Beschleunigungsspannung gegenüber den „normalen“ Aufnahmen bei anderen Materialien von 20 keV auf unter 6 keV heruntersetzt wird. Die Auflösung ist in diesem Fall zwar nicht mehr so gut, aber der Kontrast nimmt zu, so daß ein kontrastreiches Bild der sonst verschwommen wirkenden porösen Schicht erhalten wird. Dadurch ist es sogar möglich geworden Übergitterstrukturen (siehe Kap. 7) im SEM sichtbar zu machen.

Eine weitere Methode zur Messung des Tiefenprofils ist ein Tiefenprofiler (Sloan Dektak 3030). Dabei fährt eine Nadel über die Probe und mißt so die Oberfläche aus. Um den Verlauf des Interfaces von PS zu *Si* zu messen, ist es wie bei der Gravimetrie nötig die poröse Schicht abzuätzen. Eine zerstörungsfreie Methode bietet im Gegensatz zu SEM und Tiefenprofiler das schon in Kapitel 4.3.1 beschriebene Infrarot-Mikroskop.

Kapitel 5

Probenherstellung

Nachdem in dem vorhergehenden Kapitel die Charakterisierungsmethoden beschrieben worden sind, wird im Folgenden auf die Herstellung von PS eingegangen. Nach der Beschreibung der Vorbehandlung der Wafer, wird auf die Ätzung der porösen Schichten eingegangen. Dabei werden sowohl Beeinflussungen während der Ätzung wie z.B. Beleuchtung, als auch unterschiedliche Nachbehandlungsschritte erläutert.

5.1 Substratpräparation

Die in dieser Arbeit verwendeten *Si*-Wafer waren *p*-dotierte Substrate, bei denen Bor als Dotiermaterial benutzt worden ist. Die als Standardmaterial verwendeten Substrate sind in der Tabelle 5.1 aufgeführt. Alle diese Wafer hatten eine $\langle 100 \rangle$ -Orientierung und die Qualitätsklasse *prime*. Näheres zu der Qualität bzw. der Homogenität der Wafer folgt im nächsten Abschnitt.

Wenn andere *Si*-Wafer verwendet worden sind, z.B. epitaktisch gewachsene Schichten, so sind diese Materialien an der betreffenden Stelle beschrieben. Die beiden verschiedenen Chargen, die mit „*p*“ bezeichnet sind, besitzen zwar laut Herstellerangaben unterschiedliche Leitfähigkeitsbereiche, sind aber in ihren Eigenschaften so ähnlich, daß sie hier mit einer Bezeichnung zusammengefaßt werden. Die Wafer der Firma Freiburger sind nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren [88] gezogen worden und zeichnen sich dadurch gegenüber den Wafern der Firma Wacker aus, die nach dem Float-Zone-Verfahren [89] hergestellt worden sind, da nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren hergestellte Wafer eine homogenere Dotierung aufweisen [91]. Dies resultiert in einer besseren lateralen Schichthomogenität.

Abk. in dieser Arbeit	spez. Widerstand [$\Omega \text{ cm}$]	Dotierung [cm^{-3}]	Dicke [μm]	\emptyset	Hersteller	Kristall- Zieh- verfahren
p^{--}	80 – 120	1.3×10^{14}	525 ± 25	100 mm	Wacker	FZ
p^-	6 – 10	2×10^{15}	375 ± 25	3 inch	HEK-MCP	Cz
p	0.17 – 0.23	1×10^{17}	381 ± 25	3 inch	Wacker	FZ
p	0.15 – 0.21	1×10^{17}	525 ± 25	100 mm	Freiberger	Cz
p^+	0.005 – 0.02	1×10^{19}	381 ± 25	3 inch	Wacker	Cz
p^{++}	$0.7 - 1.3 \times 10^{-3}$	1.4×10^{20}	500 ± 25	100 mm	V.S.I. ¹⁾	Cz

Tabelle 5.1: Tabelle der verwendeten Si(100)-Substrate. Cz steht für Kristallzucht nach CZOCHRALSKI [88], FZ für Float-Zone [89]. Die angegebene Dotierung wurde aus den gemittelten Widerstandswerten der Hersteller gemäß [90] bestimmt. ¹⁾ Virginia Semiconductor Incorporated

Homogenität der Substratdotierung

Die Substratdotierung ist über den Wafer hinweg nicht homogen. Da die Dotierung aber einen entscheidenden Einfluß auf den Ätzprozeß hat (siehe Kap. 2.2), ist es erforderlich, daß die Wafer so homogen wie möglich dotiert sind. Deshalb sind zur Herstellung von porösem Silicium nur Wafer geeignet, die der höchsten kommerziellen Güteklasse *prime* entsprechen. Wafer, die nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren gezogen wurden, sind vorzuziehen, da die mit dem Float-Zone-Verfahren hergestellten eine bis zum Faktor drei höhere Streuung des Schichtwiderstandes aufweisen [91]. Außerdem verursachen beim Float-Zone-Verfahren die bekannten konzentrischen Dotierungsschwankungen (*striations* [47]) deutlichere Strukturen im PS als beim CZOCHRALSKI-Verfahren. Zusätzlich findet man bei allen Substraten zum Rand der Wafer hin eine Abnahme der Dotierungskonzentration [6].

Rückseitenkontakte

Alle die in Tabelle 5.1 aufgeführten Wafer sind einseitig poliert. Auf dieser Seite wird die poröse Schicht hergestellt. Nur im Falle der hochdotierten p^+ - bzw. p^{++} -Wafer ist es nicht nötig eine Metallisierung der Rückseite für einen ohmschen Kontakt

vorzunehmen, da ein ausreichend niederohmscher Kontakt bereits durch das Tunneln der Ladungsträger durch die Verarmungsrandschicht der hochdotierten Wafer gewährleistet ist. Bei allen anderen Substraten ist es notwendig die Rückseite mit einer Metallisierung für einen ohmschen Kontakt zu versehen. Als ohmsche Rückseitenkontakte sind zwei verschiedene Materialsysteme verwendet worden. Nach der Entfernung des natürlichen Oxides mit einer Ammoniumfluorid-Ätzmischung (Firma Riedel-de Haën, AF 91-9(48)) durch ein fünfminütiges Tauchbad und einem Spülvorgang in deionisiertem Wasser (DI-H₂O), ist entweder eine 200 nm dicke Aluminiumschicht aufgedampft worden, oder ein Schichtsystem aus 40 nm Titan, 40 nm Platin und 100 nm Gold. Um mit Aluminium einen ohmschen Kontakt herzustellen, ist es notwendig die Al-Schicht einzulegiern [33]. Im Gegensatz zu der Al-Schicht ist das Ti/Pt/Au-Schichtsystem gegen die zum Ätzen verwendete HF-Lösung resistent. Dies ist erforderlich bei der Bestimmung der Porosität durch Gravimetrie (siehe Abschnitt 4.5). Wird ein hochdotiertes Substrat verwendet, so ist es zwar nicht nötig einen Rückseitenkontakt aufzudampfen, aber der Wafer muß von seiner Schutzoxidschicht befreit werden, um den erforderlichen guten Kontakt zu der vergoldeten Kupferplatte (siehe Aufbau der Ätzzelle im Abschnitt 5.2) herzustellen. Dazu wird er in einer AF 91-Lösung 3 bis 5 Minuten in einem Ultraschallbad geätzt. Anschließend wird er mit DI-H₂O abgespült.

Reinigung der Proben

Die Wafer werden für die Herstellung der porösen Siliciumschichten entlang der <110> Kristallrichtungen in die gewünschte Größe gebrochen. Danach werden sie in Propanol im Ultraschallbad drei Minuten gereinigt. Das Propanol wird anschließend mit DI-H₂O von dem Si-Stück entfernt. Das DI-H₂O wird daraufhin mit trockenem Stickstoff von dem Si-Stück geblasen. Das so behandelte Si-Stück kann für die im folgenden Abschnitt beschriebene Herstellung von PS verwendet werden.

5.2 Einzelschichten und Schichtsysteme

Herstellung von Einzelschichten

Zur Herstellung von porösem Silicium wird eine Ätzzelle benutzt, wie sie in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Dazu wird der Wafer auf einen Kupferblock gelegt, der

vergoldet ist, um ihn vor dem HF zu schützen. Zur Abdichtung der Ätzzelle wird ein Viton-Dichtring auf den Wafer gelegt. Die Auflagekraft des Teflon-Blockes, der auf diesen Dichtring gelegt wird, ist groß genug, um für die Dichtigkeit des Aufbaues zu sorgen. Ein Aufpressen des Teflon-Blockes auf den Wafer führt zu keiner Verbesserung der Dichtigkeit sondern zu Inhomogenitäten der porösen Schicht durch die Verspannung des Substrates [33].

Die Zelle wird mit einem Elektrolyten soweit gefüllt, daß das Platinnetz, welches als Gegenkathode dient und über einen Teflonbecher gespannt ist, beim Eintauchen vollständig benetzt wird. Der Elektrolyt besteht aus einer 1 : 1 Mischung von 50 % HF (MOS-Selectipur, Staubklasse 0) und Ethanol absolut (MOS-Puranal, Teilchenklasse 0). In der Literatur üblich ist die Beschreibung dieser Elektrolytzusammensetzung mit $H_2O : HF : C_2H_5OH = 1 : 1 : 2$. Nachdem der als Anode dienende Si -Wafer und die Platin-Kathode an die Konstantstromquelle (*Keithley High Current Source Measure Unit 238*) angeschlossen sind, kann mit der Schichtherstellung begonnen werden. Um zusätzliches Ätzen durch photogenerierte Ladungsträger zu vermeiden,

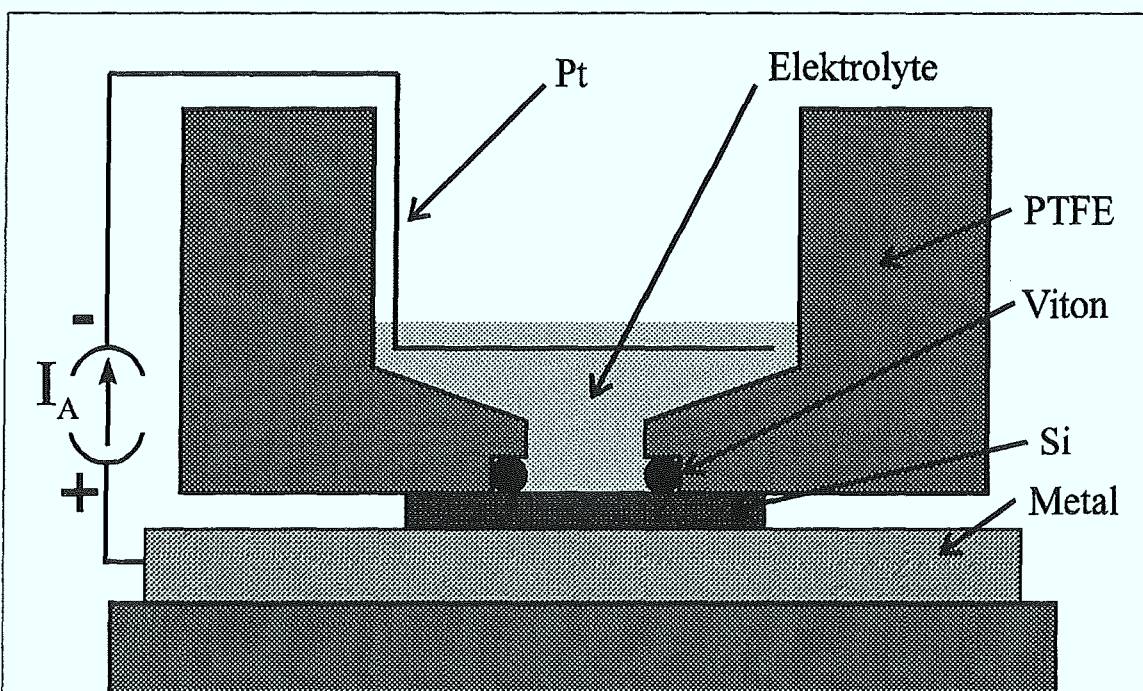


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Ätzzelle. Der aus Teflon (PTFE) bestehende Block dichtet durch sein Eigengewicht. Durch einen vergoldeter Kupferblock wird der Siliciumwafer kontaktiert. Der Durchmesser des Ätzkreises beträgt bei den beiden vorhandenen Ätzzellen 2 bzw. 1 cm.

wird im Dunkeln geätzt. Die Herstellung unter Beleuchtung wird im Abschnitt 5.3 behandelt. Geätzt wurde immer unter galvanostatischen Bedingungen (Vorgabe einer konstanten Stromdichte). Nach der Herstellung des PS wird der Elektrolyt mit einer Pipette abgesaugt und die Ätzzelle mit Ethanol gespült, um die HF -Reste zu entfernen. Daraufhin wird der Teflon-Block von dem Waferstück heruntergenommen und die poröse Schicht nochmals mit Ethanol gespült. Das Ethanol wird in einem Gasstrom aus trockenem Stickstoff verdunstet. Zu dem alternativen überkritischen Trocknungsprozeß siehe Kap. 5.4.

Porosität, Valenz und Ätzrate

Die Porosität einer Schicht wurde mittels Gravimetrie (Kap. 4.5) bestimmt. Das PS zeigt für die verschiedenen Substrate die in Abbildung 5.2 zu sehende Abhängigkeit der Porosität von der beim Ätzprozeß verwendeten Stromdichte. Die Abhängigkeit der Porosität von der Stromdichte für die restlichen Substratdotierungen aus Tabelle 5.1 ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Die gravimetrisch gewonnenen Daten sind daraufhin überprüft worden, ob die aus ihnen gewonnene Valenz des Herstellungsprozesses (siehe Kap. 4.5) im Rahmen des sinnvollen Bereiches von zwei bis vier (siehe Kap. 2.1) liegt. War dies nicht der Fall – z.B. bewirkt ein deutlicher Anteil an chemischem Ätzen eine Valenz des Auflösungsprozesses von unter zwei – so sind die Meßdaten für diese Eichung verworfen worden. Aus diesem Grund sind nur Daten von Proben, die nicht länger als 360 s geätzt worden sind, in die Auswertung aufgenommen worden.

Eine lineare Regression der Meßwerte ergibt für alle drei Dotierungen im Rahmen des Meßfehlers (siehe Kapitel 4.5) die gleiche Steigung. Aus diesem Grund sind die Meßwerte mit der selben Steigung angefüttet worden. Für p^- und p^- -PS ist dabei nur eine Gerade angefüttet worden, da sie das gleiche Verhalten zeigen. Dieses gleichartige Verhalten ist mit dem Ätzmodell von BEALE zu verstehen: Zwischen der Dicke der Verarmungsrandschicht in p^- und in p^- -Si liegt zwar ein Unterschied von einer Größenordnung, aber der dominierende Transportmechanismus der Löcher zum Elektrolyten ist der gleiche, nämlich eine thermische Emission über die Barriere. Die unterschiedliche Dotierung spiegelt sich nur in der Mikrostruktur wieder, wobei p^- sich durch eine kleinere mittlere Kristallitgröße auszeichnet [33]. Im Gegensatz dazu bildet sich bei p^+ -Si nur eine dünne Verarmungsrandschicht aus. Aus diesem Grunde ist das Tunneln der Ladungsträger durch die Verarmungsrandschicht die dominierende Form des Ladungstransportes. Die aus der Gravimetrie erhaltenen

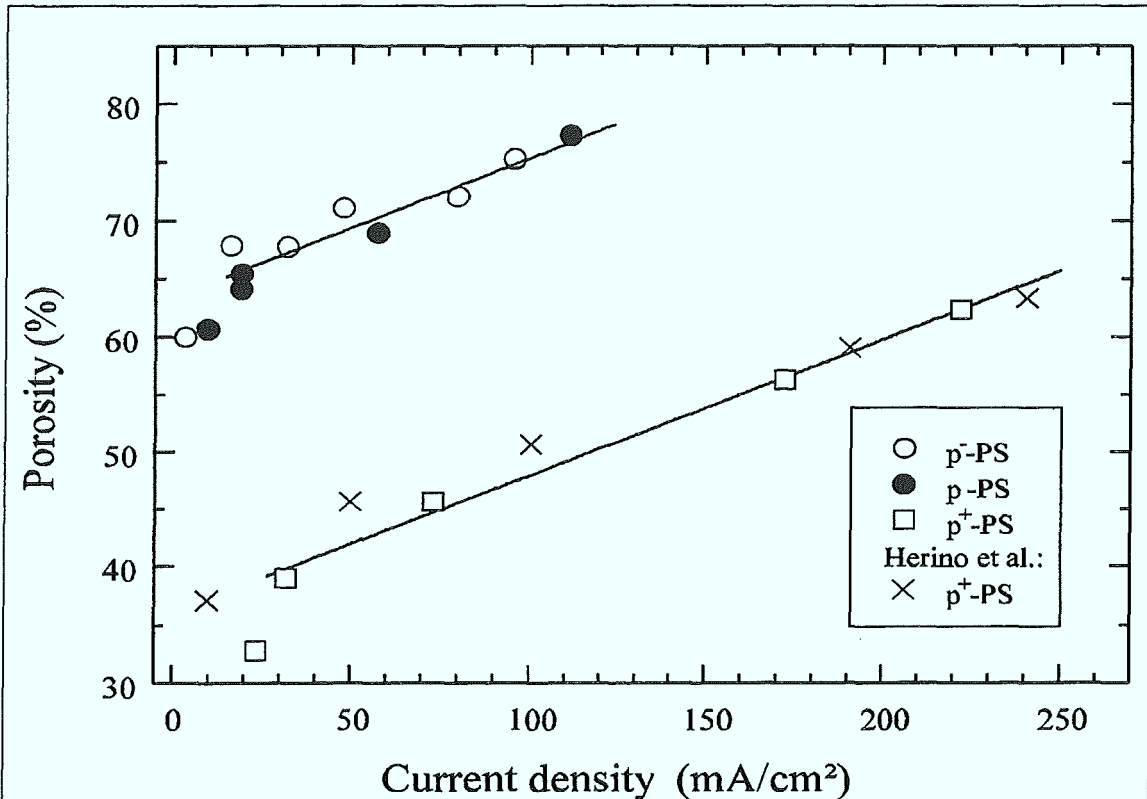
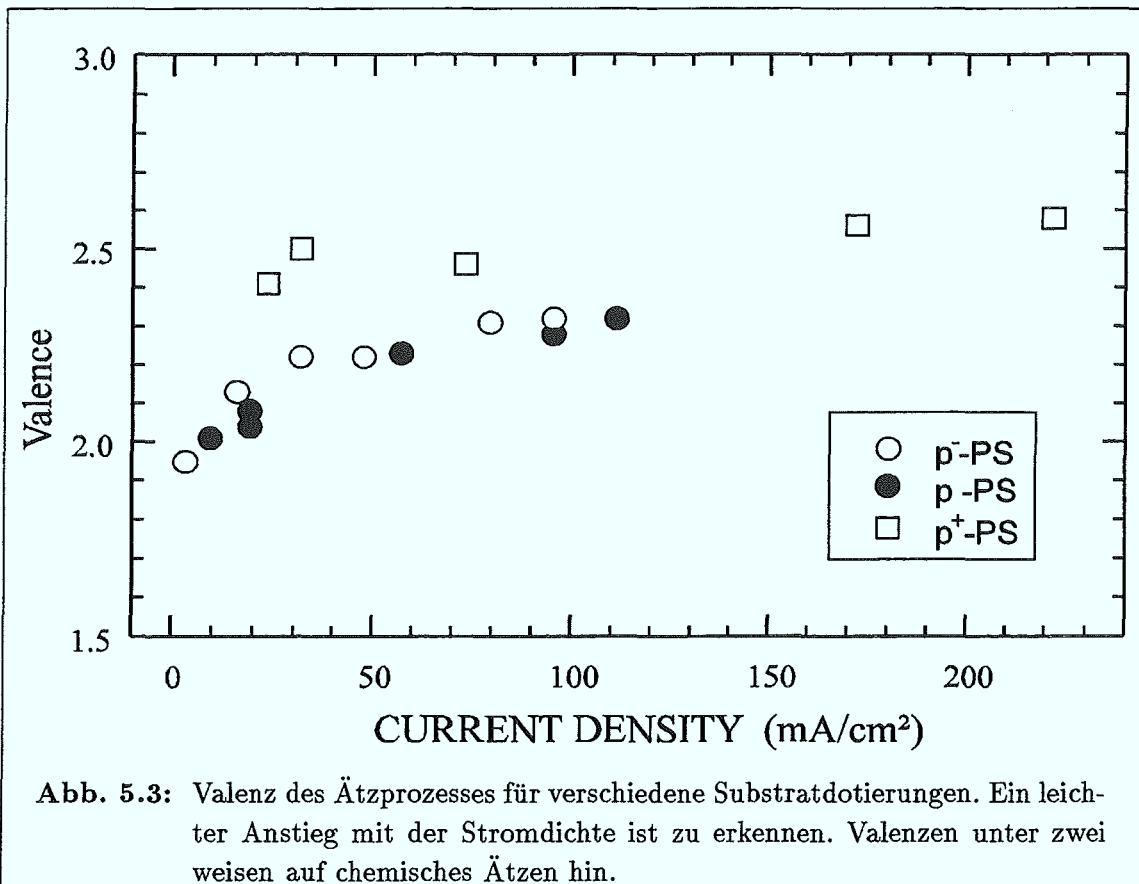


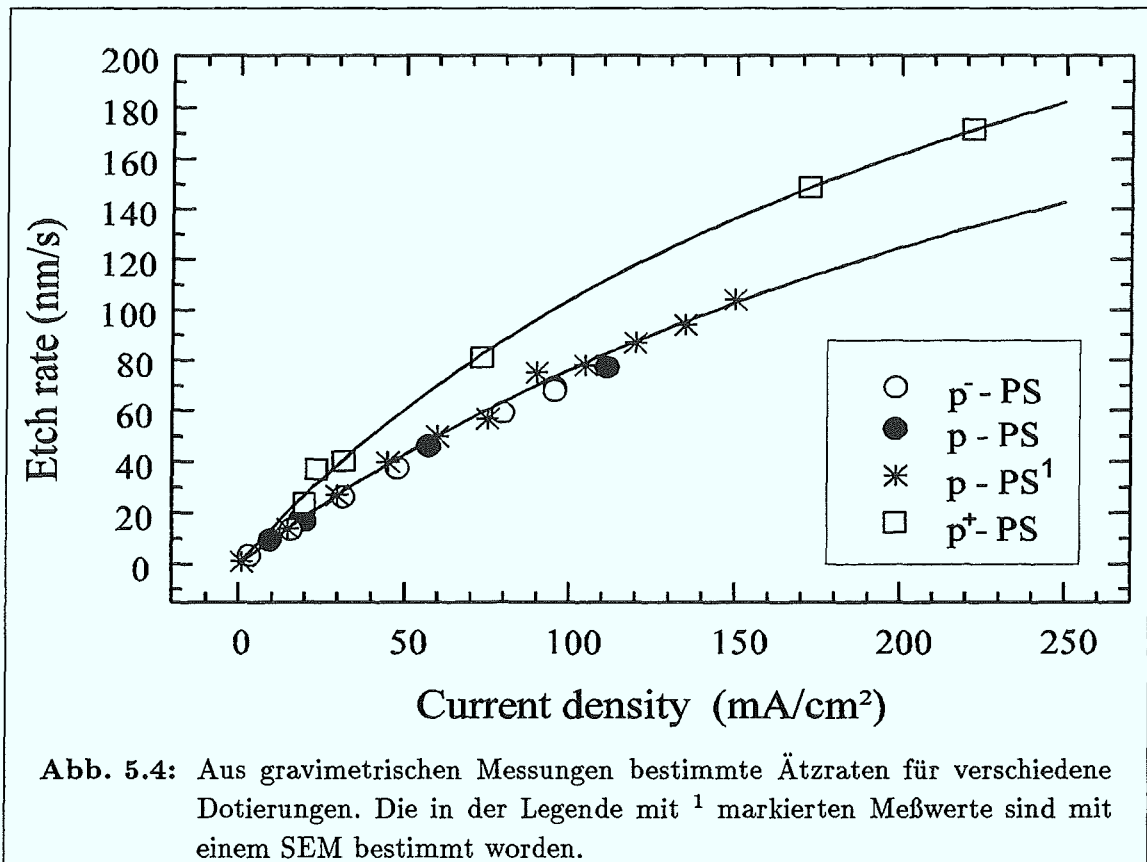
Abb. 5.2: Abhängigkeit der Porosität von der Stromdichte für p^- -, p - und p^+ -PS. Die Literaturwerte sind [92] entnommen und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Meßwerten. Bei p^- - und p -PS zeigt sich das gleiche Verhalten.

Werte für die Valenz in Abhängigkeit von der Substratdotierung und der Stromdichte (Abb. 5.3) zeigen einen leichten Anstieg der Valenz mit der Stromdichte. Auch am Beispiel der Valenz ist das gleichartige Verhalten von p - und p^- -Si beim Ätzprozeß zu erkennen. Da zu der Valenz kein Modell besteht, welches ihren quantitativen Verlauf erklären kann, und kein eindeutiger Verlauf bei allen drei Dotierungen zu erkennen ist, sind die aus den Gravimetriedaten errechneten Werte nicht angefügt worden.

Die Ätzrate des Herstellungsprozesses ist aufgrund der Waferkrümmung sehr schlecht mittels Abätzen der Schicht und Tiefenbestimmung mit einem Tiefenprofiler zu ermitteln. Aus diesem Grund ist die Ätzrate aus den Gravimetriedaten berechnet worden. Dabei ist als Ätzfläche der großen Ätzzelle eine Fläche von $3,14 \text{ cm}^2$ angenommen worden. Bei p -PS ist als zusätzliche Ätzrateneichung eine Schichtdickenbestimmung mittels SEM an ungefähr $1 \mu\text{m}$ dicken Schichten durchgeführt worden.



Der dabei auftretende Fehler setzt sich aus dem Meßfehler und einem Fehler aufgrund von Schichtdickenschwankungen über das Ätzprofil zusammen. Damit kann der Gesamtfehler der Schichtdickenmessung mit $\pm 2\%$ abgeschätzt werden. Es ist in Abb. 5.4 zu sehen, daß die Ätzratenbestimmung aus den Gravimetriedaten und die Ätzratenbestimmung aus den SEM-Messungen sehr gut übereinstimmen. Die Ätzrate ergibt sich aus der eingestellten Stromdichte und der erhaltenen Porosität, die wie in Abb. 5.2 gezeigt eine lineare Abhängigkeit von der Stromdichte aufweist. Die errechneten Werte für die Ätzrate sind deshalb mit $r = j / (c_1 + c_2 \cdot j)$ angefitzt worden. Die Parameter c_1 und c_2 waren dabei freie Parameter. Die Auswertung und die Beurteilung der gravimetrisch bestimmten Porosität, der Valenz und der Ätzrate sind in [93] ausführlich behandelt. Dabei werden auch hier nicht untersuchte Dotierungen berücksichtigt.



Schichtsysteme aus PS

Die Herstellung eines Schichtsystems aus porösem Silicium ist die konsequente Umsetzung der Möglichkeiten, die sich durch den Herstellungsprozeß des PS ergeben. Die Verarmung an Ladungsträgern in der bereits bestehenden Schicht ist die Ursache dafür, daß der Ätzprozeß nur am Porenboden stattfindet (siehe Kapitel 2.3). Dies macht es möglich durch eine Stromdichtemodulierung beim Herstellungsprozeß eine Modulierung in der Porosität zu erzeugen. Die in Abb. 5.2 gezeigte Abhängigkeit der Porosität von der Stromdichte erlaubt es die Porositäten genau einzustellen. Mit Hilfe der Ätzzraten-Eichkurve aus Abb. 5.4 ist die Kontrolle der Schichtdicke der einzelnen Schichten möglich. Auf diese Weise können beliebige Schichtsysteme und Übergitter hergestellt werden, da eine Ansteuerung der Konstantstromquelle mit einem Computer eine sehr hohe zeitliche Genauigkeit erlaubt. Die Konstantstromquelle schaltet innerhalb von 0,3 ms zwischen zwei Stromstärken um. Dies bedeutet, daß innerhalb einer Zeit, in der weniger als eine Atomlage geätzt wird, die Stromdichte den neuen Wert erreicht. Das Problem, mit welcher zeitlichen Verzögerung

die Porosität der Stromdichte folgt und auch auf den neuen Wert umschaltet, ist in [6] untersucht worden.

Die zweite Möglichkeit Übergitter herzustellen, besteht in der Variation der Dotierung. Mit Hilfe der Epitaxie ist es möglich Si -Schichten mit modulierter Dotierung zu wachsen. Werden diese Si -Schichtsystem mit einer konstanten Stromdichte geätzt, so werden Schichten unterschiedlicher Dotierung unterschiedlich porös. Dies ist mit Hilfe der Abb. 5.2 zu verstehen. Bei einem festen Wert der Stromdichte wird die Dotierung geändert, was zu einer geänderten Porosität führt. Die strommodulierten Übergitter werden als Typ I -, die dotierungsmodulierten als Typ II - Übergitter bezeichnet [94]. Die Eigenschaften und das Design solcher Schichtsysteme wird in Kapitel 7 beschrieben.

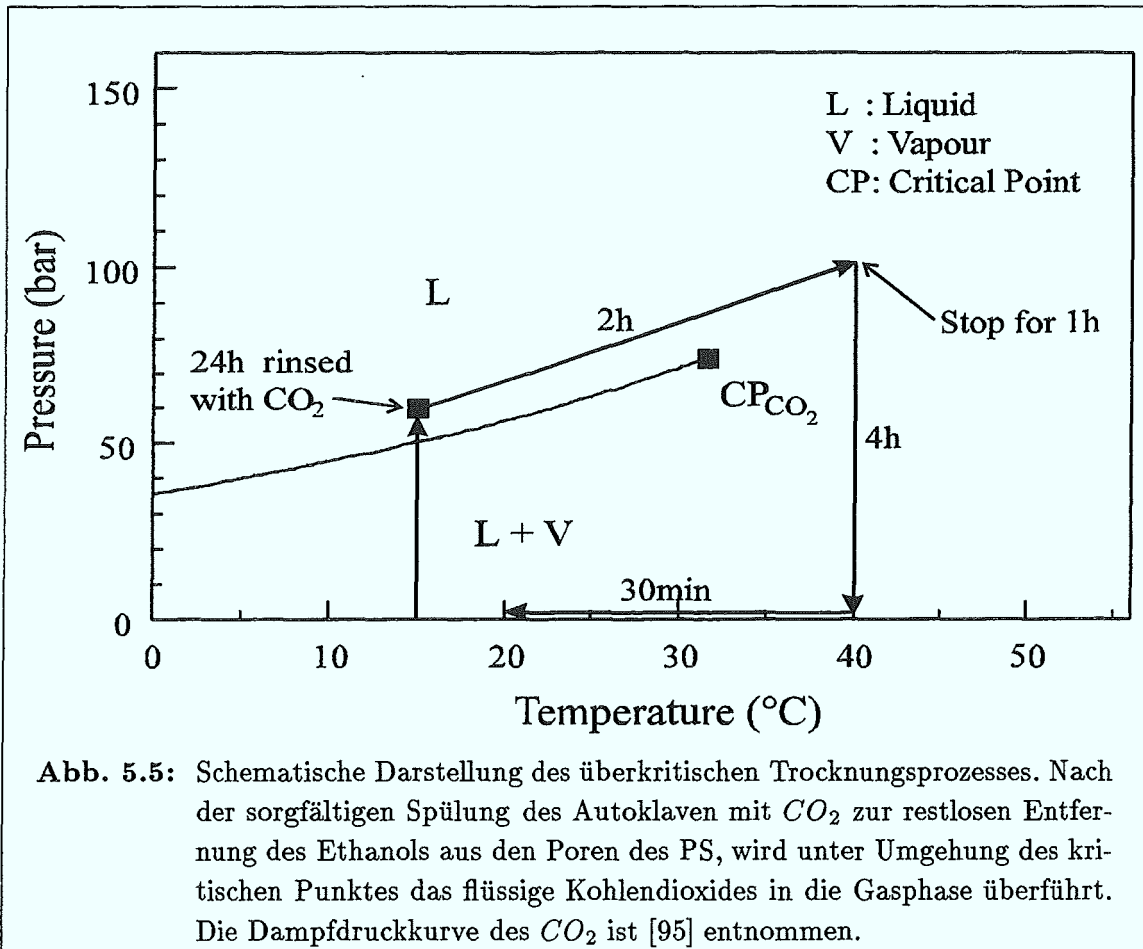
5.3 Beleuchtung

Strukturänderungen gegenüber dem bisher beschriebenen Herstellungsprozeß können durch photoinduzierte Ladungsträger hervorgerufen werden. Wird das Si -Substrat während des Ätzworganges beleuchtet, so werden Elektron-Loch-Paare auch in Kristalliten erzeugt, die schon an Ladungsträgern verarmt waren und deshalb nicht mehr weiter in ihrer Größe reduziert werden konnten. Durch die Beleuchtung können diese Kristallite weiter verkleinert werden. Sollen die Proben während der Herstellung beleuchtet werden, so muß der Aufbau der Ätzzelle verändert werden. Die Platinkathode, die aus einem über einen Teflonbecher gespannten Platindraht besteht, muß weiter von dem Si -Substrat entfernt werden, da sonst die Gefahr besteht das Platinnetz auf die Probe abzubilden. Zusätzlich wird eine milchige Plastikabdeckung auf die Ätzzelle gelegt, um eine diffuse Lichtquelle zu realisieren. Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden an Proben erzielt, die entweder mit einem Ar^+ - oder einem Kr^+ -Ionenlaser beleuchtet wurden.

5.4 Überkritisches Trocknen

Bei einem Trocknungsvorgang wie er in Kapitel 5.2 beschrieben ist, geht das Ethanol, welches sich nach den wiederholten Spülvorgängen in der porösen Schicht befindet, in den Poren in die Gasphase über. Da die Oberflächenspannung des Ethanols zu einem Kollabieren des PS beim Trocknungsvorgang führen kann (siehe Kapitel 6.1.1), ist

im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der Universität Würzburg und der RWTH Aachen PS *überkritisch* getrocknet worden. Die nähere Beschreibung der Kräfte, die bei dem Trocknungsprozeß wirken, erfolgt in Kapitel 6.1. An dieser Stelle soll nur das Verfahren des überkritischen Trocknungsprozesses dargestellt werden.



Überkritisch trocknen bedeutet, daß beim Trocknungsvorgang keine Phasengrenze flüssig-gasförmig existiert, da das Material oberhalb des kritischen Punktes getrocknet wird. Dieses Verfahren wird in der Fertigung von Aerogelen mit sehr niedriger Dichte schon seit mehr als 30 Jahre erfolgreich eingesetzt [96]. Die Proben wurden nach der Herstellung in Ethanol gelagert zur Universität Würzburg geschickt. Dort wurde der in Abbildung 5.5 dargestellte Trocknungsvorgang durchgeführt. Der Trocknungsprozeß wird mit CO_2 durchgeführt, da sich dieses durch seinen günstig gelegenen kritischen Punkt bei $T_c = 31,1^\circ C$ und $p_c = 73,8 \text{ bar}$ auszeichnet. Dabei wird zuerst der Autoklave (*BioRad critical point drier E3100*, Volumen: 0,2 l) mit CO_2 gefüllt und 24 Stunden mit diesem bei einer Durchflußmenge von 0,2 l/min

gespült, um das Ethanol rückstandsfrei aus der porösen Schicht zu entfernen. Dies wird bei einem Druck von $p = 60 \text{ bar}$ und einer Temperatur von $T = 15^\circ\text{C}$ durchgeführt. Danach werden für das CO_2 überkritische Bedingungen durch lineares Heizen bis $T = 40^\circ\text{C}$ innerhalb von 2 Stunden hergestellt. Der Druck wird dabei unter $p = 100 \text{ bar}$ gehalten [97]. Nach einer Haltezeit von einer Stunde – wodurch sich ein Gleichgewicht eingestellt hat – wird der Druck innerhalb von vier Stunden auf Atmosphärendruck gesenkt. Anschließend wird die Temperatur innerhalb von einer halben Stunde auf Raumtemperatur vermindert. Die so getrockneten Proben sind anschließend unter normalen Atmosphärenbedingungen zum Forschungszentrum Jülich zurückgeschickt worden. Dort sind sie gespalten worden, um sowohl an der RWTH Aachen als auch am Forschungszentrum untersucht zu werden.

5.5 Thermische Oxidation

Um das PS gegen Alterung zu stabilisieren, sind Proben thermisch oxidiert worden. Dies geschah mittels eines RTP (*Rapid Thermal Processing*)-Ofens der Firma AD-DAX, der aus einem Quarzreaktor besteht, welcher mittels Halogenlampen geheizt wird. Dabei wurde ein Sauerstofffluß von 5 l/min eingestellt. Diese Art zu oxidieren wird RTO (*Rapid Thermal Oxidation*) genannt. Die Untersuchung der so oxidierten Proben ist in Kapitel 7.4 beschrieben.

Kapitel 6

Beeinflussung der Mikrostruktur

Die Mikrostruktur des porösen Siliciums beeinflusst maßgeblich die optischen Eigenschaften. Daher ist es wichtig den Einfluß der Parameter zu untersuchen, die eine Änderung der Mikrostruktur bewirken. Bei einer festen Elektrolytzusammensetzung und einer gewählten Dotierung sind dies die zum Ätzen verwendete Stromdichte und die Beleuchtung während der Herstellung. Um den Einfluß der Stromdichte auch für hochporöse Proben untersuchen zu können, sind die porösen Schichten überkritisch getrocknet worden. Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit dem Einfluß der Beleuchtung, wobei sowohl die Wellenlänge als auch die Dauer der Beleuchtung variiert werden.

6.1 Überkritisch getrocknetes PS

Bevor die Ergebnisse besprochen werden, die durch überkritisches Trocknen hochporöser Schichten erzielt wurden, soll erst der Trocknungsprozeß unter normalen atmosphärischen Bedingungen beschrieben werden, um ein besseres Verständnis der Vorgänge zu ermöglichen. Nachdem die Eigenschaften der überkritisch getrockneten Proben dargestellt worden sind, erfolgt eine Diskussion der mit den RAMAN-Messungen verbundenen Probleme.

6.1.1 Der Trocknungsprozeß an Luft

Vor der Herstellung einer porösen Schicht ist das Substrat keinem Stress ausgesetzt. Dieser Zustand wird als der Nullpunkt des Systems festgelegt. Eine poröse Schicht, die auf einem *Si*-Wafer hergestellt wird hat eine etwas größere Gitterkonstante als

das Substrat. Bei p^- kann dieser Unterschied bis zu einige Prozent betragen, bei den größeren Strukturen des p^+ -PS liegt der Unterschied eher bei 100 bis 1000 ppm. Dies bewirkt Stress in der porösen Schicht, da das Substrat das PS daran hindert sich auszudehnen. Beim Trocknungsvorgang übt die Oberflächenspannung (siehe Abb. 6.1a) des Ethanol eine Kraft auf das PS aus, die ein Ausdehnen des PS unterstützt. In [98] ist untersucht worden wie groß diese Kapillarkräfte sind. Bei einem Trocknungsvorgang an Luft kommt es nach diesen Untersuchungen zu einem durchschnittlichen Stress von $8,1 \pm 0,8 \text{ MPa}$ durch Kapillarkräfte (siehe Abb. 6.1b). Ortsaufgelöste Stressmessungen haben gezeigt, daß ein bis zu 50% höherer Stress auftreten kann. Eine erneute Messung bei der selben Probe, die wieder mit Ethanol benetzt wurde, zeigt das gleiche Stressverhalten. Aus dieser Reversibilität des Trocknungsprozesses folgt, daß der Unterschied des Stresses im trockenen und im benetzten Zustand nicht von Mikrostrukturbrüchen kommen kann, die beim Trocknen entstanden sind. Dieser Unterschied wird der van der Waals-Anziehung der Wasserstoff bedeckten Si-Oberfläche zugeschrieben. Eine Rechnung ergibt in guter Näherung den Wert, der in der Messung gefunden wurde.

Da ein gleichmäßiges Verdunsten des Ethanol aus benachbarten Poren nicht der Normalfall sein dürfte, ist die verbleibende Siliciumstruktur sehr asymmetrischen Kräften ausgesetzt. Dies führt dann bei hochporösem Silicium zu einer Zerstörung der Schicht. Durch einen überkritischen Trocknungsprozeß mit CO_2 ist es möglich, hochporöse Schichten mit einer Porosität von mehr als 90% herzustellen [7].

6.1.2 Eigenschaften überkritisch getrockneter Schichten

Vergleich überkritisches Trocknen und Trocknen an Luft

Der Trocknungsprozeß an Luft übt, wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, einen großen Stress auf das PS aus. Da bei dem überkritischen Trocknungsprozeß (SD für *supercritical drying*) dieser Stress nicht auftritt, ist untersucht worden, ob dies einen Einfluß auf die PL des PS hat. Aus diesem Grunde wurde zuerst die PL der Proben nach dem überkritischen Trocknungsprozeß gemessen. Danach wurden die Proben in Ethanol getaucht, um an Luft zu trocknen. Dabei hat sich bestätigt, daß poröse Schichten mit einer Schichtdicke von mehr als $5 \mu\text{m}$ und mit einer Porosität, die größer als 75 % ist, den Trocknungsprozeß nicht überstehen [33]: Die überkritisch getrockneten, hochporösen Schichten platzen vom Substrat ab, wenn sie nachträglich

an Luft getrocknet wurden. Dies bestätigt die Notwendigkeit des überkritischen Trocknens für die Herstellung von hochporösem Silicium.

Der Vergleich der PL einer überkritisch getrocknetem porösen Schicht (abgekürzt sd-PS für *supercritically dried porous silicon*) mit der PL der selben Probe, die nachträglich in Ethanol getaucht und an Luft getrocknet wurde (abgekürzt ad-PS für *air dried porous silicon*), ist in Abb. 6.2 zu sehen. Die Probe, welche verwendet wurde, um den Einfluß der beiden Trocknungsprozesse zu vergleichen, hatte eine Porosität, die möglichst dicht an der Stabilitätsgrenze lag, um einem eventuell

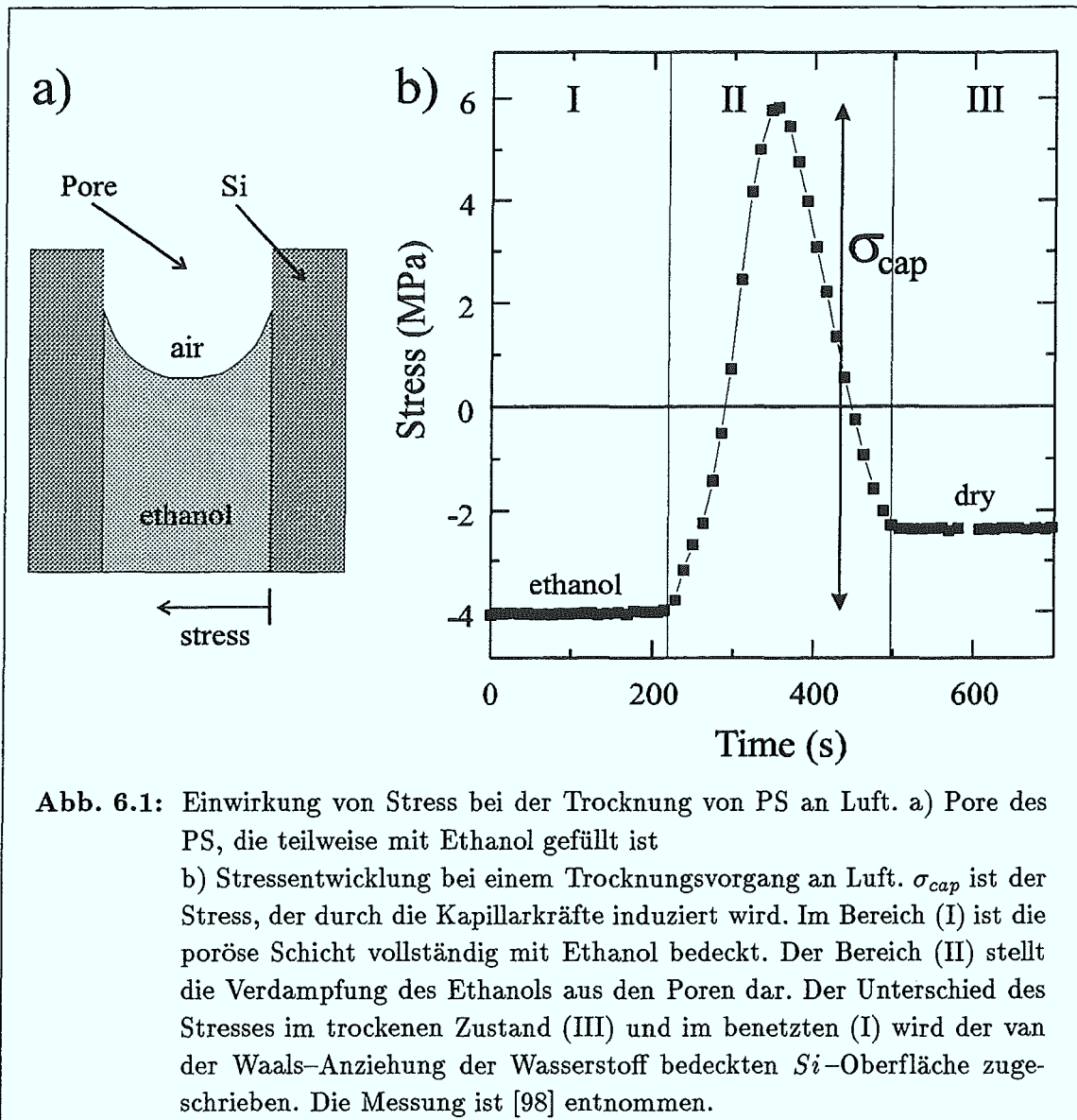


Abb. 6.1: Einwirkung von Stress bei der Trocknung von PS an Luft. a) Pore des PS, die teilweise mit Ethanol gefüllt ist
 b) Stressentwicklung bei einem Trocknungsvorgang an Luft. σ_{cap} ist der Stress, der durch die Kapillarkräfte induziert wird. Im Bereich (I) ist die poröse Schicht vollständig mit Ethanol bedeckt. Der Bereich (II) stellt die Verdampfung des Ethanols aus den Poren dar. Der Unterschied des Stresses im trockenen Zustand (III) und im benetzten (I) wird der van der Waals-Anziehung der Wasserstoff bedeckten Si-Oberfläche zugeschrieben. Die Messung ist [98] entnommen.

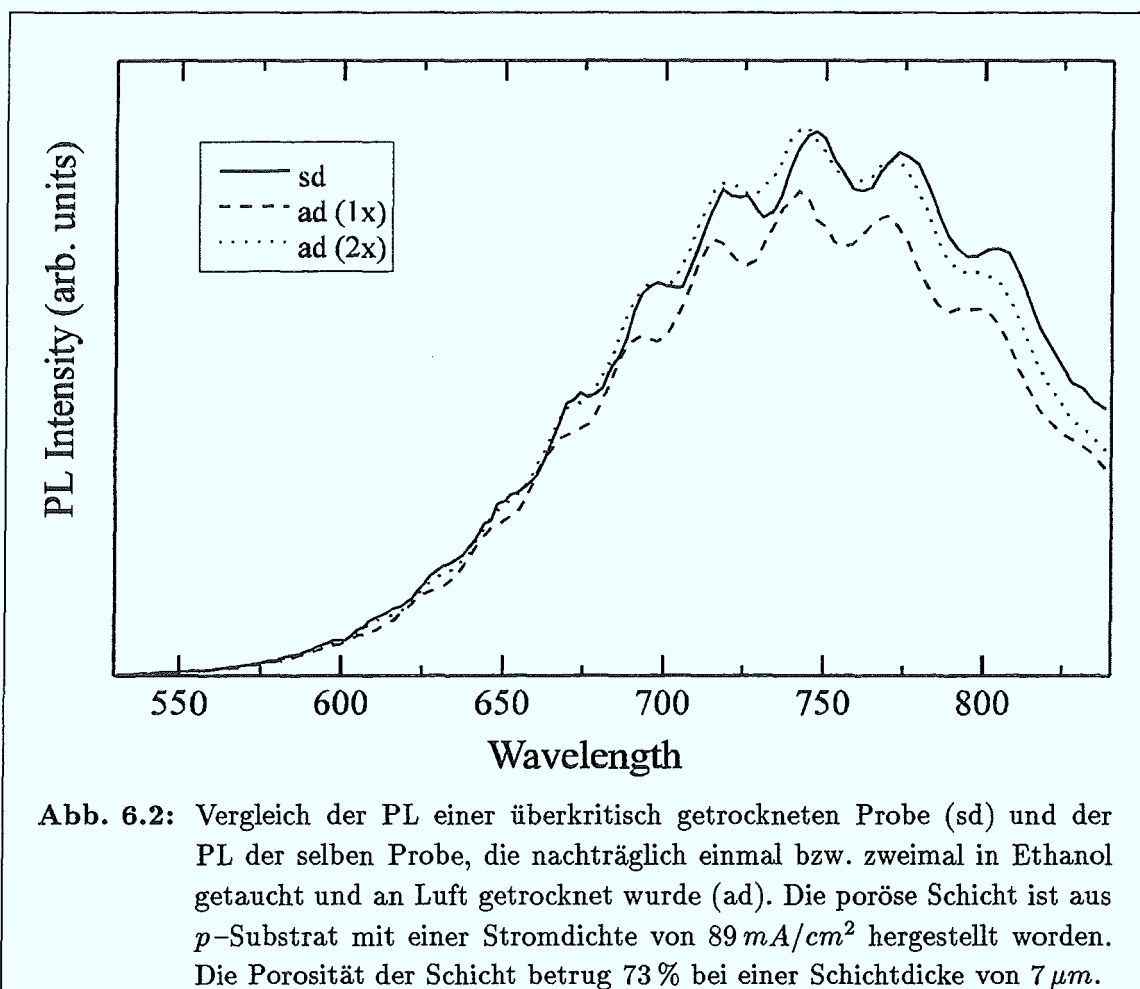


Abb. 6.2: Vergleich der PL einer überkritisch getrockneten Probe (sd) und der PL der selben Probe, die nachträglich einmal bzw. zweimal in Ethanol getaucht und an Luft getrocknet wurde (ad). Die poröse Schicht ist aus p -Substrat mit einer Stromdichte von 89 mA/cm^2 hergestellt worden. Die Porosität der Schicht betrug 73 % bei einer Schichtdicke von $7 \mu\text{m}$.

auftretenden Effekt so groß wie möglich zu machen. Dazu wurde p -Substrat verwendet, welches mit einer Stromdichte von 89 mA/cm^2 geätzt wurde. Dies resultiert in einer Porosität von 73 %. Die Schichtdicke betrug $7 \mu\text{m}$. Der Trocknungsprozeß der porösen Schicht an Luft bewirkte keine Änderung der PL. Die verschiedenen lokalen Maxima und Minima der PL sind Schichtdickeninterferenzen, die durch interne Reflexion des Lichtes im PS zustandekommen. Eine leichte Abweichung der Intensität, sowie eine Verschiebung der Schichtdickeninterferenzen kann dadurch verursacht werden, daß nicht auf der gleichen Stelle der Probe gemessen wird. Eine Änderung der PL aufgrund einer Oxidation während des zusätzlichen Trocknungsvorganges ist nicht zu erwarten, wie im nächsten Abschnitt dargestellt.

Bei p^+ -Substrat wurden diese Untersuchungen auch durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß auch die hochporösen Schichten mit einer Porosität von 80 % stabil

gegenüber dem Trocknungsprozeß an Luft sind. Dies läßt sich mit der Struktur von p^+ -PS erklären. Die Strukturgrößen liegen im 10 nm Bereich und damit um den Faktor 10 höher als bei p -PS. Dies bedeutet, daß die während des Ätzprozesses stehengebliebene Struktur widerstandsfähiger gegenüber mechanischen Kräften ist als bei p -PS. Außerdem nimmt der Porendurchmesser im gleichen Maße zu, so daß die Kapillarkräfte abnehmen [98]. Die Porosität der hochporösen Schichten wurde mittels Gravimetrie überprüft. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß der Prozeß des überkritischen Trocknens zu einer Oxidation (siehe IR-Messungen in diesem Kapitel) und damit zu einer Verfälschung der gravimetrischen Daten führt.

Eine Möglichkeit Stress direkt zu messen bietet die RAMAN-Streuung. Durch die Verschiebung der Phononenfrequenz ω_0 – die durch einen Fit ermittelt wird – ist es möglich den Stress in der porösen Schicht zu bestimmen. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit zu untersuchen, ob ein Trocknungsvorgang an Luft zu Brüchen in der Mikrostruktur der porösen Schicht, ohne zugleich ein Abplatzen zu verursachen, und damit zu einer Änderung des Stresses führt. Die Probleme RAMAN-Messungen an sd -PS durchzuführen, sind in Abschnitt 6.1.3 beschrieben.

Alterung

Der in Kapitel 5.4 beschriebene Probentransport nach Würzburg, um dort die porösen Schichten überkritisch zu trocknen, bedingt eine Lagerung in Ethanol, die bis zu zwei Tagen dauern kann. Eine Lagerung von PS in Alkohol verursacht aber einen Anstieg der PL-Intensität [99]. Die Trocknung des PS mit überkritischem CO_2 ist ebenfalls ein Prozeß, der zu einer Alterung der Schichten beitragen kann. Zusätzlich ist das PS noch bis zu vier Tagen Atmosphärenbedingungen ausgesetzt, bevor es gemessen werden kann. IR-Reflexionsmessungen (Abb. 6.3) weisen einige ausgeprägte Sauerstoffbande unterhalb von 1000 Wellenzahlen auf. Das Reflexionsspektrum wurde an einer p -PS Probe gemessen, deren Porosität 80 % und deren Schichtdicke $7\ \mu\text{m}$ betrug. Die starke Oxidation des sd -PS macht es verständlich, daß ein zusätzliches Eintauchen in Ethanol und Trocknen an Luft, zu keiner Änderung der PL durch Oxidation führt, da eine weitere Oxidation des PS nicht wahrscheinlich ist.

Zusätzlich zu den Sauerstoff- sind mehrere Kohlenstoffbanden unterhalb von 3000 und bei 1400 Wellenzahlen zu erkennen. Die Absorptionsbanden oberhalb von 2000 cm^{-1} sind Si-H-Schwingungen zuzuordnen. Auch an diesen ist eine starke Oxidation zu erkennen, da sie mit dem Einbau von Sauerstoff in die *back bonds* verschoben [80].

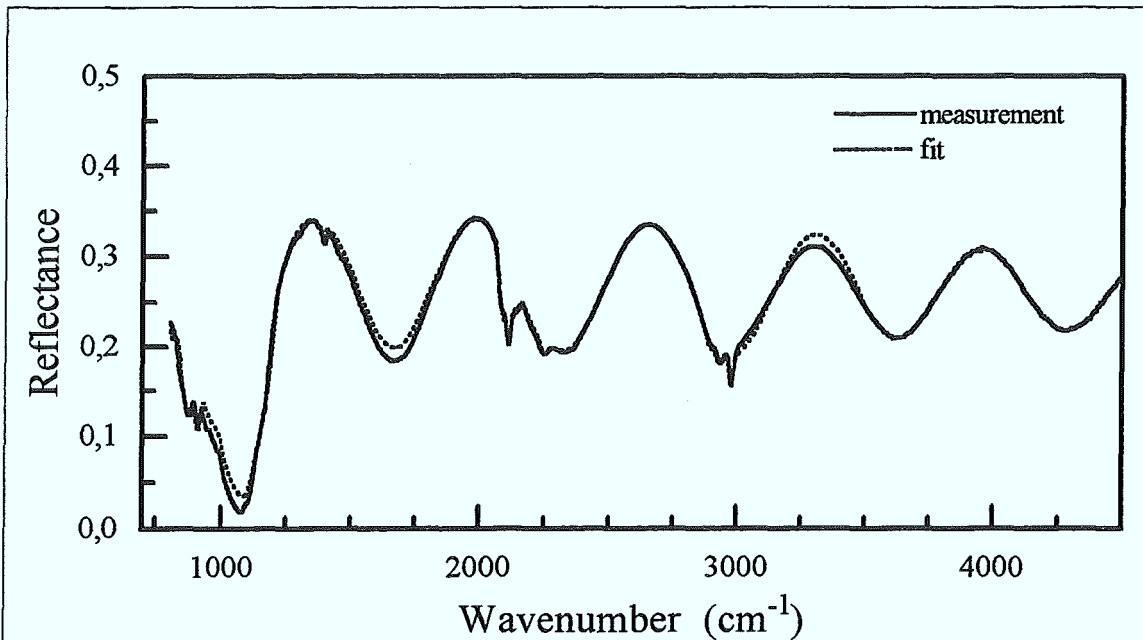


Abb. 6.3: IR-Reflexionsmessung von überkritisch getrocknetem p-PS. Die Porosität betrug 80 % bei einer Schichtdicke von $7 \mu\text{m}$. Die Absorptionsbanden unterhalb von 3000 cm^{-1} weisen auf Kohlenstoff hin, während die Absorptionsbanden oberhalb von 2000 Wellenzahlen sich Si-H-Schwingungen zuordnen lassen. Das eine Oxidation der Schicht stattgefunden hat, kann anhand der Silicium-Sauerstoff-Schwingungen unterhalb von 1000 cm^{-1} belegt werden. Auch die Si-H-Banden (bei 2000 cm^{-1}) sind teilweise durch Sauerstoff-back bonds zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Photolumineszenz

Die Messungen der PL an PS haben gezeigt, daß mit steigender Porosität die PL stetig zunimmt (siehe z.B. [33]). Bisher war die Porosität nach oben hin durch die Stabilität der Schichten beschränkt. Eine Weiterführung dieser Untersuchungsreihe ist nun durch den SD-Prozeß möglich geworden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4 zu sehen. Die Schichtdicke betrug bei allen Proben $7 \mu\text{m}$. Da der überkritische Trocknungsprozeß, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, eine starke Oxidation des PS verursacht, ist es nötig auch Schichten überkritisch zu trocknen, die bei einem Trocknungsprozeß an Luft stabil bleiben, um einen Vergleich zu ermöglichen. Daher sind alle im Folgenden untersuchten Proben überkritisch getrocknet worden. Die Proben wurden mit einer Stromdichte von 29, 89, 141, 179 bzw. 217 mA/cm^2 auf

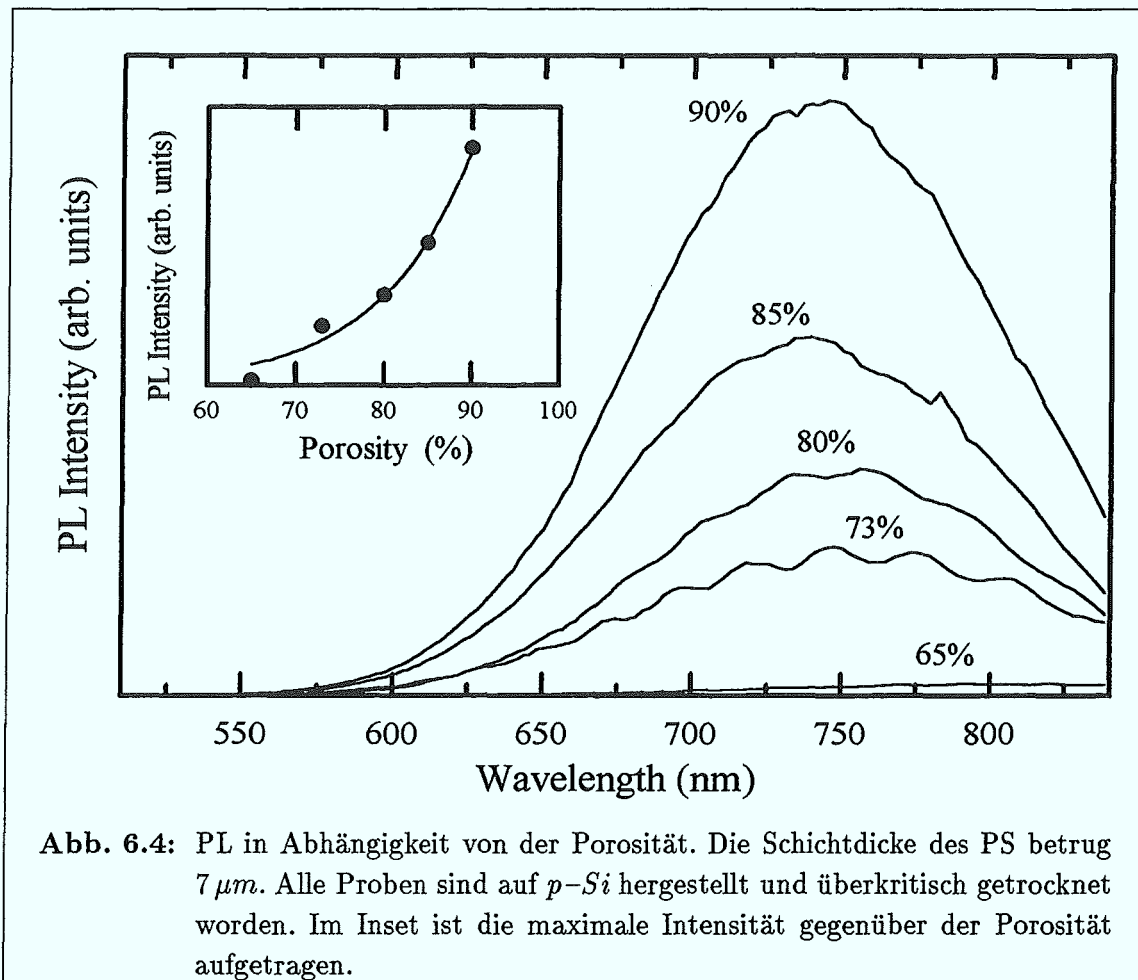


Abb. 6.4: PL in Abhängigkeit von der Porosität. Die Schichtdicke des PS betrug $7\ \mu\text{m}$. Alle Proben sind auf $p\text{-Si}$ hergestellt und überkritisch getrocknet worden. Im Inset ist die maximale Intensität gegenüber der Porosität aufgetragen.

$p\text{-Si}$ hergestellt. Die Intensität der PL zeigt mit steigender Porosität einen starken Anstieg. Poröse Schichten herzustellen, die eine noch höhere Porosität besitzen, ist noch nicht auf $p\text{-Si}$ Substrat gelungen, aber wünschenswert, da eine weitere Steigerung der PL-Intensität erwartet werden kann. Wird die PL in Abhängigkeit der Porosität betrachtet, so wird die Änderung der Intensität, die gemessen wird, nicht nur durch eine größere interne Quanteneffizienz, sondern auch durch eine verstärkte Auskopplung des Lichtes aus der porösen Schicht verursacht [80, 93].

Optische Eigenschaften im vis- und UV-Spektralbereich

Die Reflexionsspektren von vier überkritisch getrockneten Proben sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Die porösen Schichten hatten alle eine Dicke von $7\ \mu\text{m}$ und

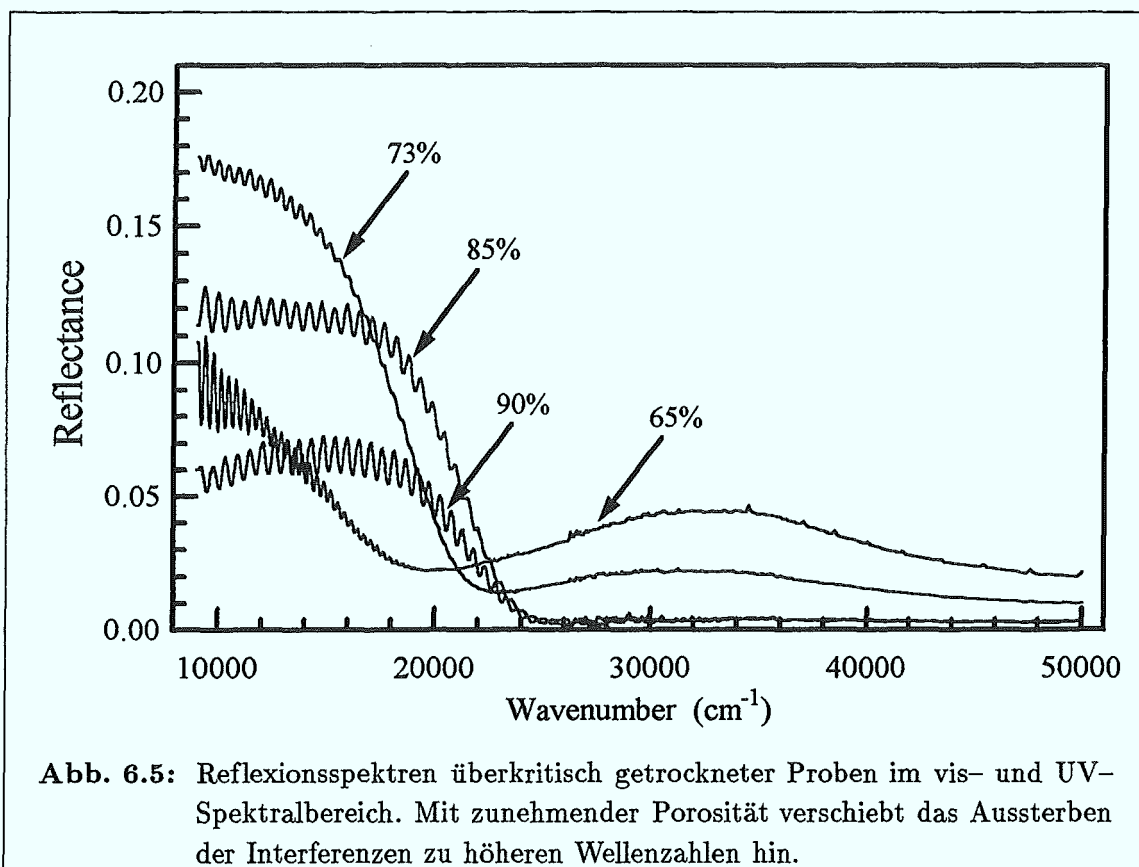


Abb. 6.5: Reflexionsspektren überkritisch getrockneter Proben im vis- und UV-Spektralbereich. Mit zunehmender Porosität verschiebt das Aussterben der Interferenzen zu höheren Wellenzahlen hin.

sind auf $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dotiertem Substrat hergestellt worden. Die gemessenen Spektren zeigen zum langwelligen Bereich des Spektrums Schichtdicken-Interferenzen. Mit zunehmender Porosität verschiebt das Aussterben der Interferenzen zu höheren Wellenzahlen. Dies ist zu erklären mit einem abnehmenden Füllfaktor der Schicht und einer Blauverschiebung der Absorption mit zunehmender Porosität [100].

6.1.3 Raman-Messungen

Die Bestimmung des Stresses des PS mittels RAMAN-Streuung [34, 36] ist gerade bei den überkritisch getrockneten, hochporösen Proben wünschenswert. Außerdem ist es wünschenswert, die Untersuchung der Entwicklung der Kristallitgrößenverteilung mit der Porosität fortzusetzen [33].

Die Standard-Meßbedingungen für RAMAN-Messungen an PS sind in Kapitel 4.1.2 dargestellt worden. Bei Messungen an dem hochporösen sd-PS stellt sich aber heraus, daß für die gemessenen Spektren nur eine äußerst schlechte Anpassung durch

den in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Fitalgorithmus erreicht wird (Abb. 6.6a). Die Aufspaltung des gemessenen Spektrums in einzelne Akkumulationen zeigt den Grund (Abb. 6.6b). Das RAMAN-Signal verändert sich im Laufe der Messung. Dieser Zeiteffekt kommt durch eine Aufheizung des PS und eine dadurch verursachte Morphologieänderung zustande. Um die Aufheizung des PS zu verringern ist die

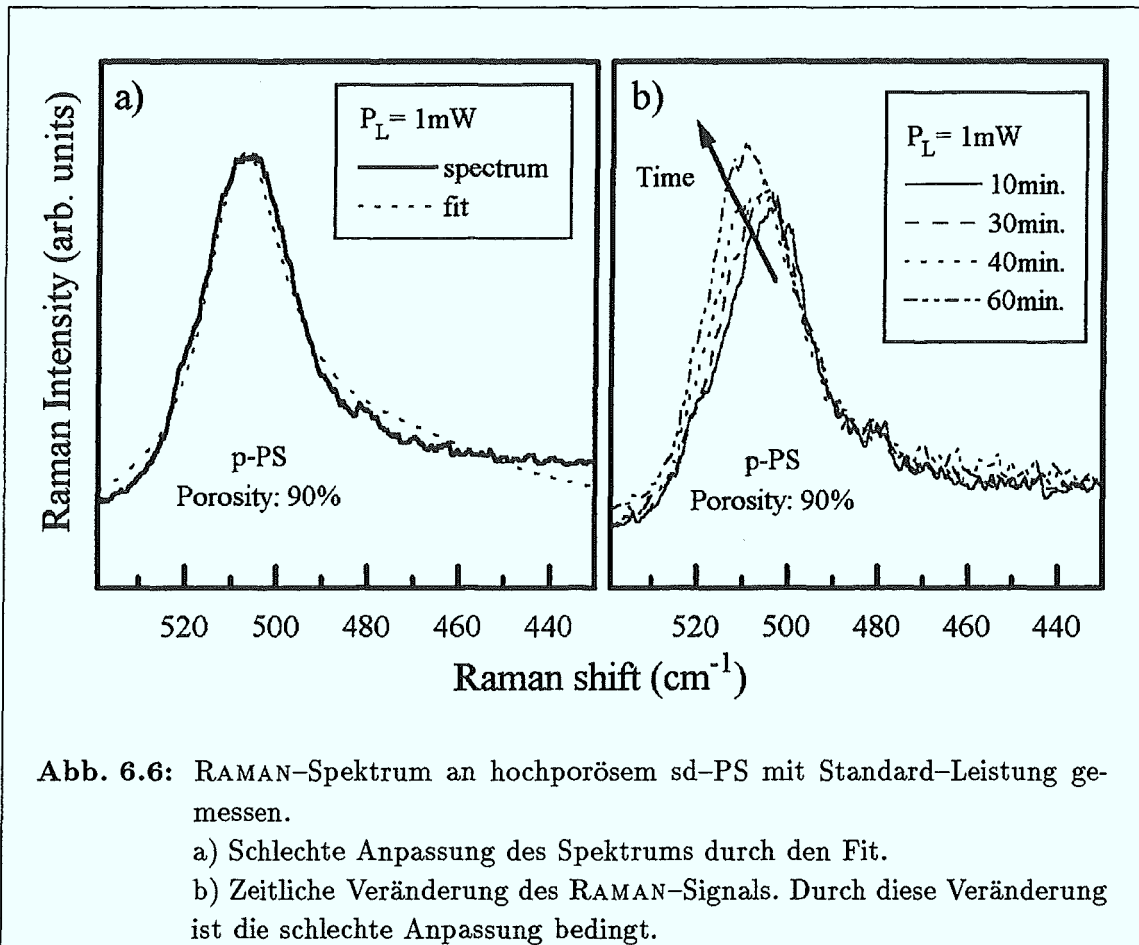
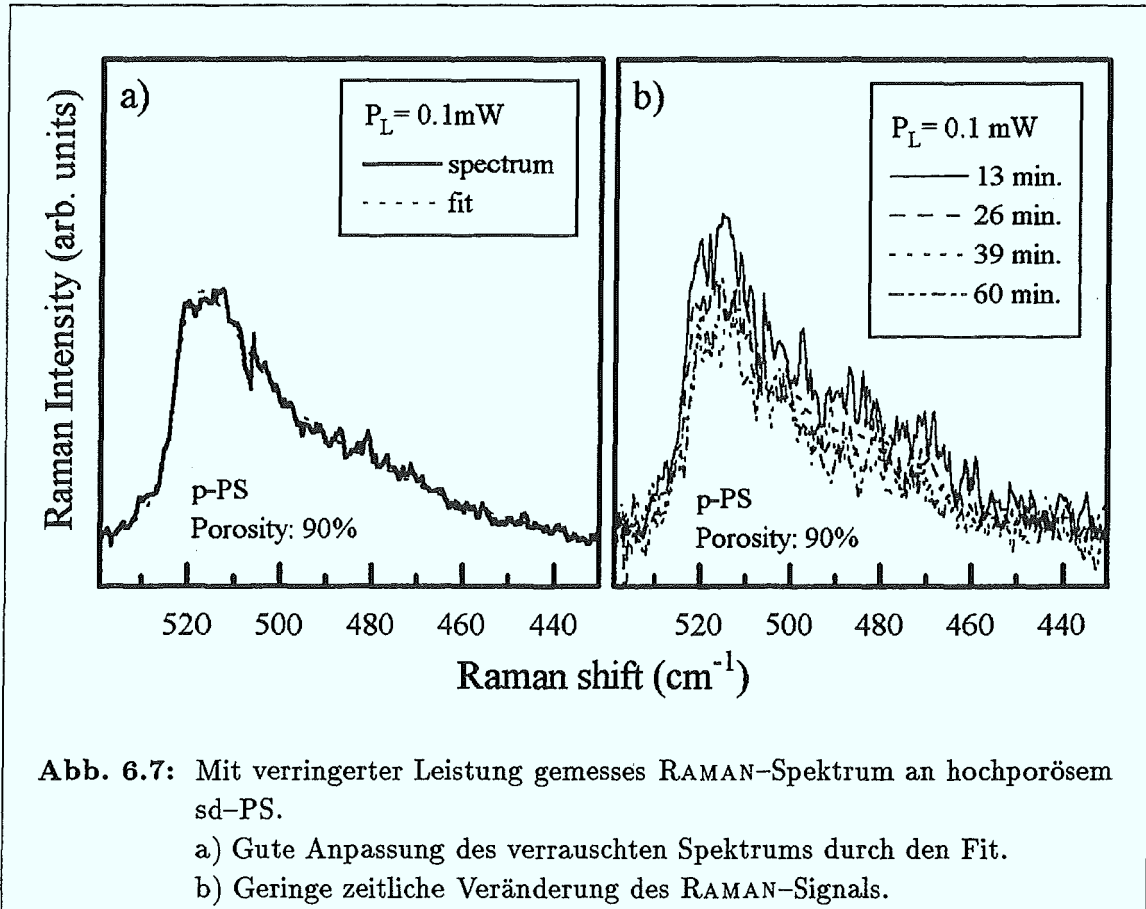


Abb. 6.6: RAMAN-Spektrum an hochporösem sd-PS mit Standard-Leistung gemessen.

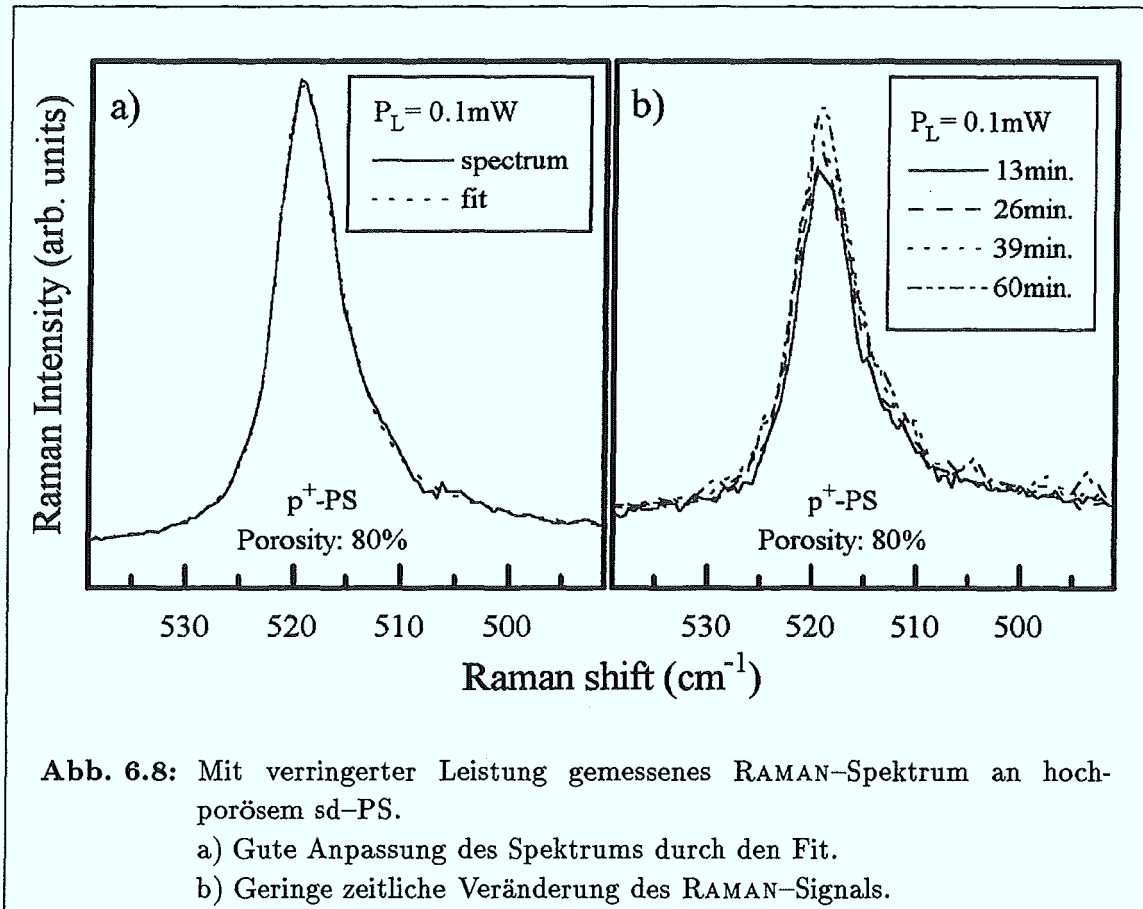
a) Schlechte Anpassung des Spektrums durch den Fit.

b) Zeitliche Veränderung des RAMAN-Signals. Durch diese Veränderung ist die schlechte Anpassung bedingt.

Leistung des anregenden Laserstrahls auf $0,1\text{mW}$ gesenkt worden. Das auf diese Weise erhaltene Spektrum und der dazugehörige Fit sowie die Aufspaltung des Spektrums in einzelne Akkumulationen sind in Abbildung 6.7 zu sehen. Die Anpassung des Spektrums gelingt mit der geringeren Anregungsleistung erheblich besser. Die Aufspaltung des gemessenen Spektrums in die einzelnen Akkumulationen zeigt, daß das RAMAN-Signal nicht mehr mit der Zeit verschiebt. Es tritt nur noch eine leicht Variation in der Signalintensität auf. Da die Anregungsleistung um den Faktor 10 gesenkt worden ist, ist auch die Intensität des RAMAN-Signals um den Faktor 10 geringer. Die geringe Intensität des Meßsignals bedingt eine schlechte Sta-



tistik der Messung. Dies ist sowohl an den einzelnen Akkumulationen, als auch an den daraus gemittelten Spektren zu erkennen. Dadurch werden Aussagen über die Kristallitgrößen in der porösen Schicht fragwürdig. Bei den porösen Schichten, die aus p^+ -Substrat hergestellt worden sind, ist eine Aufheizung des Materials nicht so stark zu erwarten, da die beim Ätzprozeß stehenbleibenden Strukturen größer sind, wodurch die Wärme besser abgeleitet werden dürfte. Aber selbst bei p^+ -PS ist noch bei der geringen Anregungsleistung eine Veränderung der Signalintensität mit der Zeit zu erkennen (Abb. 6.8b). Die Anpassung des Spektrums gelingt allerdings sehr gut. Im Vergleich zu dem RAMAN-Spektrum, das an p -PS gemessen wurde, ist bei diesem Spektrum ein sehr geringeres Rauschen beobachtbar. Da Messungen an p^+ -PS nicht verrauscht sind, wären aus ihnen sinnvolle Kristallitgrößenverteilungen und Stress-Auswertungen zu erhalten. Da die Schichten aber, wie in Kapitel 6.1.2 dargestellt, sehr stark oxidiert sind, sind sinnvolle Aussagen nicht möglich [34]. Aus diesem Grunde sind keine weiteren Auswertungen der RAMAN-Spektren erfolgt.



6.2 Beleuchtungsvariation

Die Beleuchtung von porösem Silicium während und nach der Herstellung ist ein entscheidender Parameter, der die PL des PS beeinflusst. In [6] ist der Einfluß der verschiedenen Beleuchtungsparameter – dies sind die Wellenlänge und die Intensität des Lichtes, sowie die Beleuchtungsdauer während und nach der Herstellung – untersucht worden. Die Untersuchung des Einflusses der Laserbeleuchtung auf p -PS wird an dieser Stelle fortgeführt.

Die Porosität des PS wird durch die Beleuchtung erhöht, da die photoinduzierten Ladungsträger zu einer weiteren Auflösung der Kristallite führen. Dabei muß beachtet werden, daß die Beleuchtung eine Tiefeninhomogenität der porösen Schicht verursacht. Das PS wird in der Nähe der Oberfläche länger beleuchtet, als tieferliegende Schichten, wenn die Schicht während der Herstellung einer Beleuchtung ausgesetzt ist.

Da die Anregungslinie für PL-Messungen die $457,9\text{ nm}$ Linie des Ar^+ -Ionenlasers war, ist bei einer Beleuchtung der Proben während der Ätzung mit kurzwelligerem Licht die Dicke der beleuchteten Schicht geringer als die Informationstiefe der PL. Dadurch tragen dann auch nicht beleuchtete Schichten zu dem PL-Signal bei. Insbesondere die Intensitäten der PL sind dann nicht mehr ohne weiteres vergleichbar. Bei der hier vorgestellten Meßreihe ist die Probe, die mit einer Wellenlänge von $413,1\text{ nm}$ beleuchtet wurde, fast vollständig weggeätzt worden. Daher ist der Wellenlängenbereich der Beleuchtung nach unten durch die $457,9\text{ nm}$ Laserlinie beschränkt. Deshalb ist davon auszugehen, daß die Informationstiefe der PL-Messung nicht größer ist als die Eindringtiefe des Lichtes, das zur Beleuchtung verwendet wurde. Aus diesem Grunde ist eine Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet.

6.2.1 Einfluß der Beleuchtungswellenlänge

Beleuchtet wurden die Proben während der Herstellung mit einem Ar^+ - bzw. einem Kr^+ -Ionenlaser. Die Beleuchtungswellenlänge wurde in einem Bereich von $413,1\text{ nm}$ bis $799,3\text{ nm}$ variiert. Die eingestellte Beleuchtungsintensität betrug dabei 10 mW auf eine Fläche von $3,14\text{ cm}^2$. Gegenüber den Untersuchungen in [6] konnte der Wellenlängenbereich der Beleuchtung nach oben erweitert werden, da zusätzliche Laser Spiegel zur Verfügung standen. Die aufgeführten Parameter sind genauso gewählt wie in [6], um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Um einen möglichst großen Einfluß der Beleuchtung zu erhalten, ist die Stromdichte, mit der geätzt wurde, von $66,2$ auf $1,6\text{ mA/cm}^2$ herabgesetzt worden. Um eine Schichtdicke von $7\text{ }\mu\text{m}$ zu erhalten, ist 5437 Sekunden geätzt worden. Im Folgenden sollen die Messungen verglichen werden.

Raman-Messungen

Um einen einfacheren Vergleich der Kristallitgrößenverteilungen zu ermöglichen, sind diese normiert und nach ihren Schwerpunkten aufsummiert worden. In Abbildung 6.9 sind die so erhaltenen Werte den Ergebnissen aus [6] gegenübergestellt. Beide Messungen zeigen das gleiche Verhalten für die Beleuchtungswellenlängen, die auch schon für die Messungen in [6] (Abb. 6.9a) benutzt worden sind, obwohl die hier untersuchten Proben (Abb. 6.9b) mit einer weitaus geringeren Stromdichte geätzt wurden.

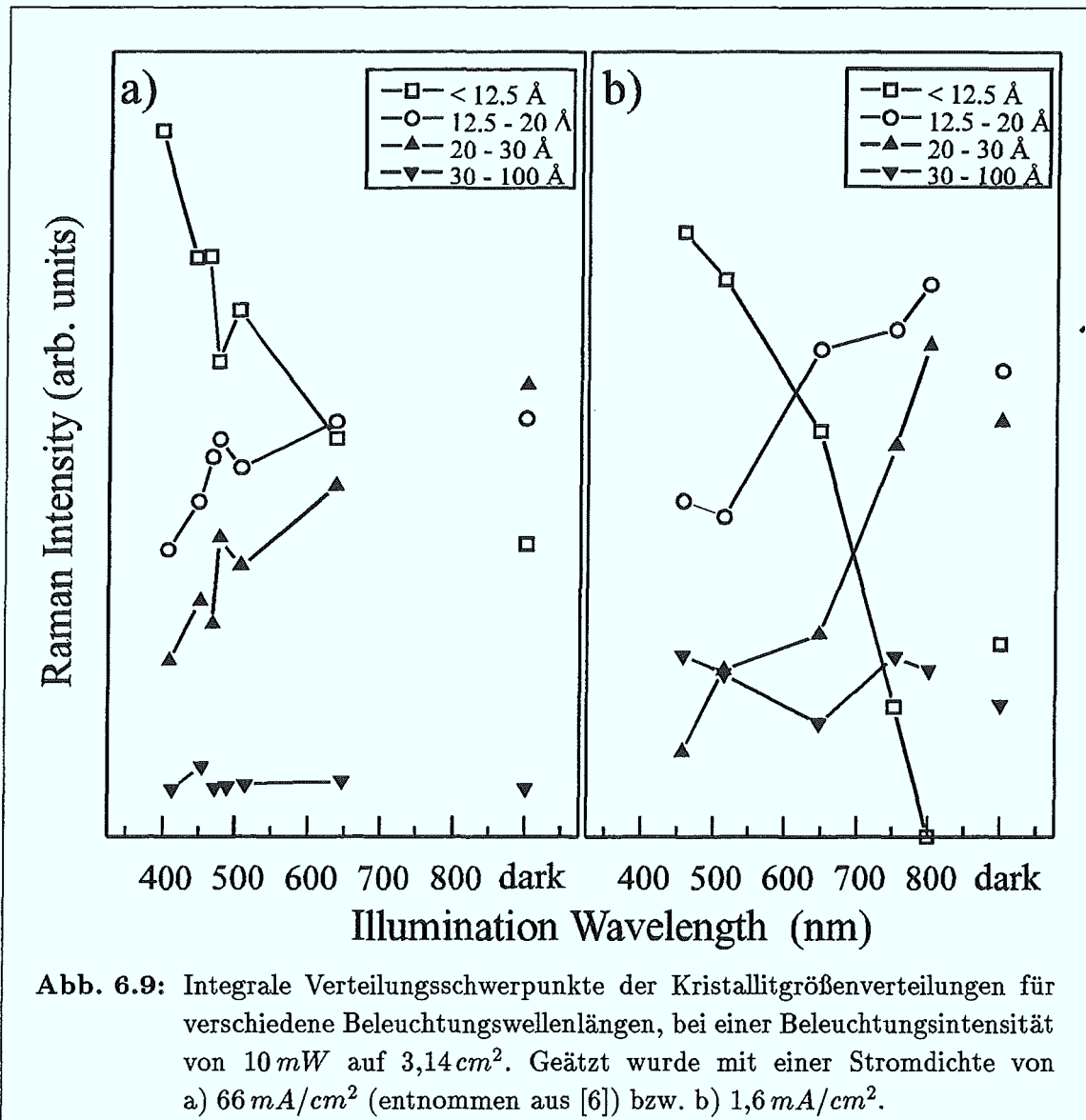


Abb. 6.9a zeigt einen fließenden Übergang vom kurzen Wellenlängenbereich zum langwelligen Bereich und weiter zu der Referenzprobe, die ohne Beleuchtung hergestellt wurde. Bei den Proben, die unter Verwendung der $752,4$ bzw. der $799,1 \text{ nm}$ Laserlinie des Kr^+ -Ionenlasers hergestellt wurden (Abb. 6.9b), setzt sich der Trend fort, daß die kleinsten Kristallite weiter reduziert werden, während die Kristallite zwischen $12,5$ und 30 \AA häufiger vorkommen. Das Minimum bei den Kristalliten unterhalb von $12,5 \text{ \AA}$ tritt nicht mehr bei der *dark*-Probe auf, sondern bei den beiden langwellig beleuchteten Proben. Bei der Probe, die mit der $799,1 \text{ nm}$ Laserlinie

beleuchtet worden ist, sind sogar gar keine Kristallite dieser Größenordnung durch RAMAN-Streuung zu beobachten. Im gleichen Maße nehmen die Kristallite bei 12,5 bis 20 Å sowie bei 20 bis 30 Å zu. Auch hier liegen die Werte der langwellig beleuchteten Proben sehr nahe bzw. über den Werten der *dark*-Probe, was bei den kürzeren Wellenlängen nicht zu beobachten ist. Dieses Verhalten ist zu verstehen, wenn die Energie betrachtet wird, die das Licht hat, mit welchem beleuchtet wird (siehe Abb. 6.10):

- $799,1 \text{ nm} \cong 1,55 \text{ eV} \cong E_g(30 \text{ \AA})$
- $752,4 \text{ nm} \cong 1,65 \text{ eV} \cong E_g(27 \text{ \AA})$
- $647,1 \text{ nm} \cong 1,92 \text{ eV} \cong E_g(20 \text{ \AA})$
- $514,5 \text{ nm} \cong 2,40 \text{ eV} \cong E_g(14 \text{ \AA})$
- $457,9 \text{ nm} \cong 2,71 \text{ eV} \cong E_g(12 \text{ \AA})$

Die Werte für die Energielücke in Abhängigkeit von der Kristallitgröße aus Abb. 6.10 sind [50] entnommen, der Fit zu diesen Werten [33]. In Abb. 6.10 ist zusätzlich eingezeichnet, bis zu welcher Kristallitgröße die Energie der Laserlinie ausreicht, um Elektron-Loch-Paare zu generieren. Bis zu dieser Größe werden die Kristallite zusätzlich durch photogenerierte Ladungsträger reduziert. Da in den Kristalliten von 12,5 bis 30 Å keine Ladungsträger mehr erzeugt werden, werden diese auch nicht weiter reduziert. Dadurch kommt es bei den beiden langwelligeren Laserlinien zu einem vermehrten Auftreten der Kristallite von 12,5 bis 30 Å und einem geringeren Auftreten der ganz kleinen Kristallite. Mit diesem Hintergrund ist auch das Verhalten der Kristallitgrößenverteilung für die anderen Wellenlängen zu verstehen. Bei der Probe, die mit der geringen Stromdichte von $1,6 \text{ mA/cm}^2$ 5437 s lang unter Beleuchtung mit der 413,1 nm Laserlinie geätzt worden ist, ist die poröse Schicht vollständig weggeätzt worden. Deshalb fehlt – im Gegensatz zu Abb. 6.9a – diese Wellenlänge in dem Diagramm bei Abb. 6.9b. Die Abschneidekante für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares liegt bei dieser Laserlinie erst bei einem Kristallitdurchmesser von 10 Å (vergleiche Abb. 6.10) und ist damit so klein, daß zusammen mit dem chemischen Ätzen die sich langsam (siehe Abb. 5.4) bildende poröse Schicht wieder aufgelöst wird.

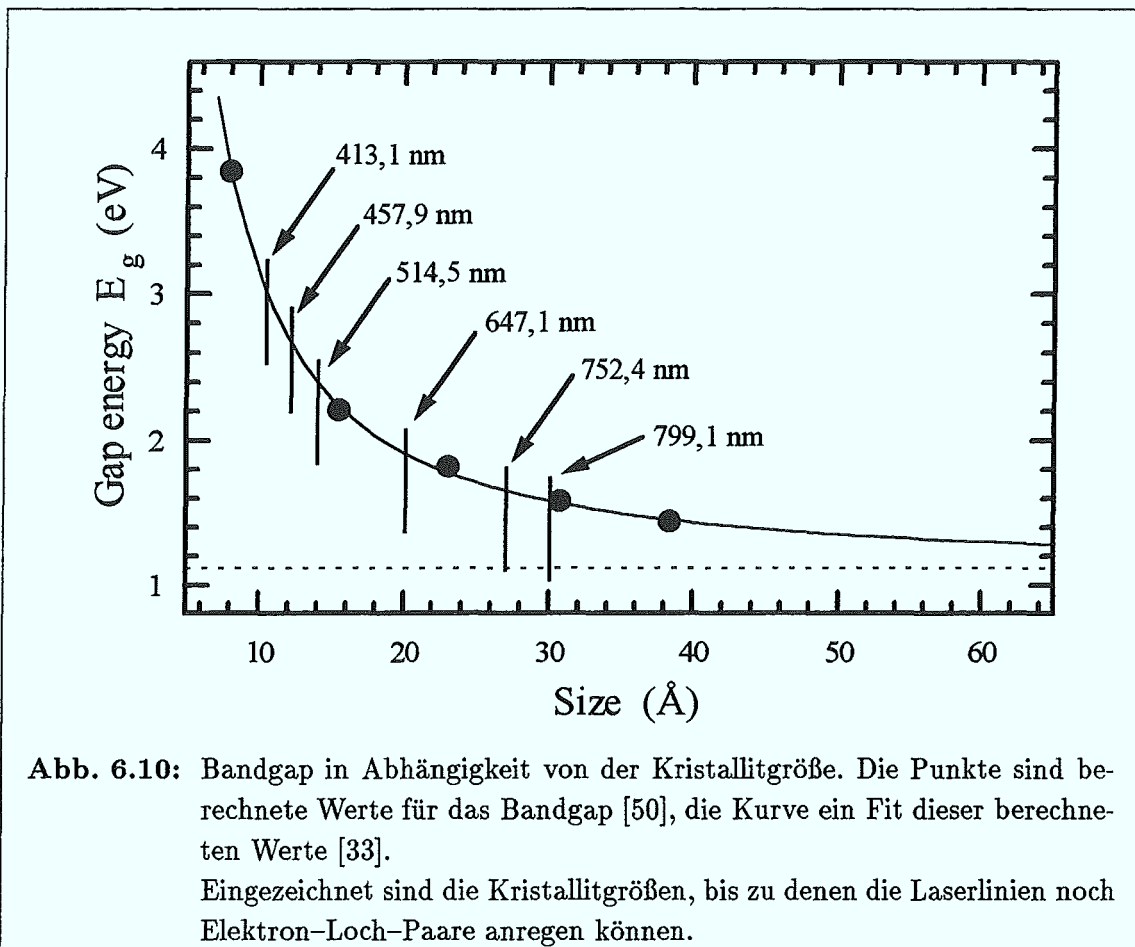
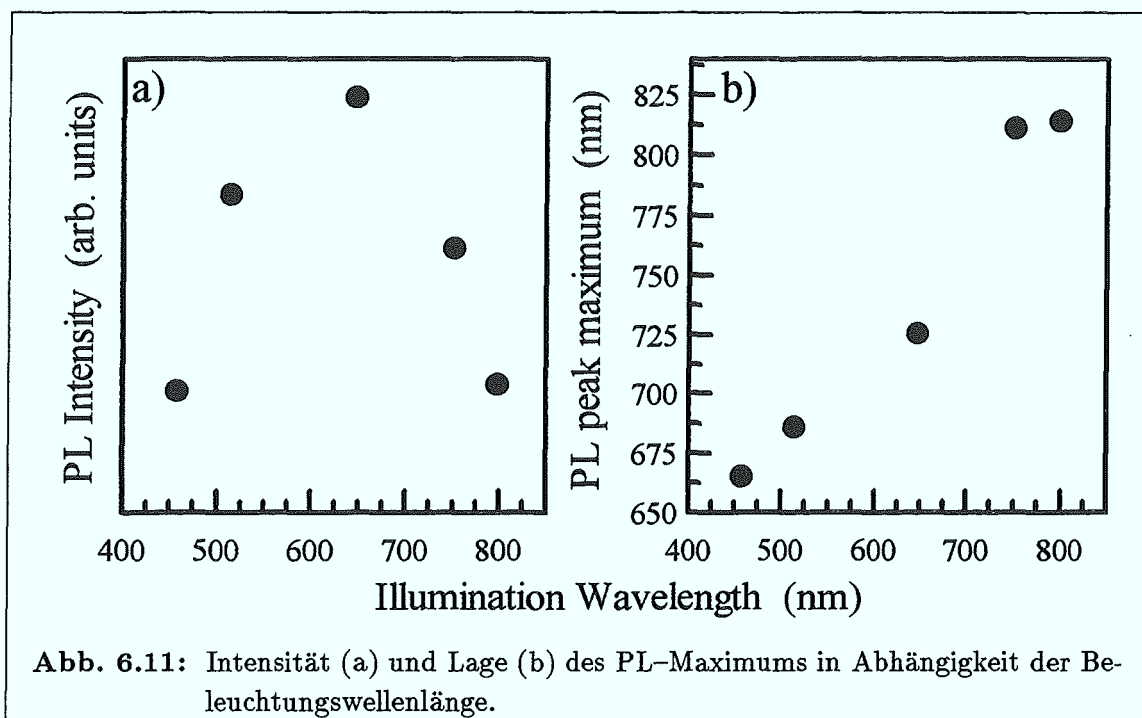


Abb. 6.10: Bandgap in Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Die Punkte sind berechnete Werte für das Bandgap [50], die Kurve ein Fit dieser berechneten Werte [33].
Eingezeichnet sind die Kristallitgrößen, bis zu denen die Laserlinien noch Elektron-Loch-Paare anregen können.

Photolumineszenz

Im Gegensatz zu den RAMAN-Messungen, die sich nicht in ihren Ergebnissen unterschieden haben, weisen die PL-Spektren große quantitative und qualitative Unterschiede zwischen den beiden Versuchsreihen auf. Die mit der höheren Stromdichte von $66,2 \text{ mA/cm}^2$ hergestellten Proben zeigen eine kontinuierliche Abnahme der PL mit der Zunahme der Beleuchtungswellenlänge, im Bereich von $457,9$ bis 647 nm . Dagegen weist die Meßreihe mit der sehr niedrigen Stromdichte von $1,6 \text{ mA/cm}^2$ ein Maximum der PL-Intensität bei einer Beleuchtungswellenlänge von 647 nm auf (Abb. 6.11a). Die PL-Intensität liegt bei den beiden Versuchsreihen in der gleichen Größenordnung. Die PL-Intensität der mit der $514,5 \text{ nm}$ Laserlinie beleuchteten Probe ist z.B. um den Faktor 1,2 größer als bei der größeren Stromdichte, obwohl die von der Stromdichte bedingte Porosität (siehe Abb. 5.2) kleiner ist. Die Beleuchtung über den langen Zeitraum von 5437 s überkompensiert diesen Parameter. Dies



ist auch schon an dem Abtrag der Schichten durch die Beleuchtung zu erkennen, der schon in [6] erwähnt wurde.

Die Lage des PL-Peakmaximums (Abb. 6.11b) zeigt eine kontinuierliche Blauverschiebung mit abnehmender Beleuchtungswellenlänge. Dieser *Memory*-Effekt ist auch schon bei vielen Untersuchungen in [6] beobachtet worden. Eine noch weitere Blauverschiebung kann mit diesen Versuchparametern nicht erreicht werden, da die nächst kürzerwellige Laserlinie, wie oben schon erwähnt, die poröse Schicht vollständig auflöst.

Im Gegensatz zu den Messungen aus [6] konnte keine systematische Veränderung der Spannung, die nötig war um die eingestellte Stromdichte während des Ätzprozesses zu erhalten, mit der Beleuchtungswellenlänge beobachtet werden. Die Spannung ist sowohl über die Zeit der Herstellung konstant, als auch mit den Spannungen bei unbeleuchteter Herstellung vergleichbar.

6.2.2 Einfluß der Beleuchtungsdauer

Nachdem im letzten Abschnitt die Wellenlänge der Beleuchtung variiert worden ist, soll in diesem Abschnitt der Einfluß der Beleuchtungsdauer- und -intensität

während der Herstellung der porösen Schicht untersucht werden.

Um den Einfluß der Beleuchtungszeit zu untersuchen, sind Proben mit einer Stromdichte von $6,7 \text{ mA/cm}^2$ unter Beleuchtung mit der $647,1 \text{ nm}$ Linie des Kr^+ -Ionenlasers hergestellt worden. Die Intensität betrug 40 mW auf einer Fläche von $3,14 \text{ cm}^2$. Dies bedeutet eine Erhöhung der Stromdichte und der Beleuchtungsintensität um den Faktor vier gegenüber den in Kap. 6.2.1 hergestellten Proben. Die Wellenlänge von $647,1 \text{ nm}$ ist aus mehreren Gründen gewählt worden. Einerseits ist dies die Wellenlänge, die sich als optimal für die PL-Intensität herausgestellt hat (siehe Kap. 6.2.1). Andererseits ist es möglich mit dieser Laserlinie die hohe Intensität von 40 mW zu erreichen und noch bis auf 100 mW (siehe unten) zu steigern. Anderen Laserlinien liefern nicht diese hohe Intensität. Ein weiteres Argument für diese Wellenlänge ist die große Eindringtiefe, die eine Beleuchtung der porösen Schicht auch noch weit unterhalb der Informationstiefe der RAMAN- und der PL-Messungen ermöglicht. Mit diesen Parametern sind Proben hergestellt worden, deren Ätzzeit 182, 546, 911 s und 5437 s betrug. Dies resultierte in Schichtdicken von 1, 3, 5 und $28 \mu\text{m}$.

Raman-Messungen

Die RAMAN-Kristallitgrößenverteilungen, der auf diese Weise hergestellten porösen Schichten, sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Da die Schicht, die nur 182 s geätzt worden ist, nur eine Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ hatte, konnte keine sinnvolle Auswertung der RAMAN-Messung erfolgen, da bei so dünnen Schichten ein starker Substratanteil mitgemessen wird. Dieser würde die numerische Anpassung (Kap. 4.1.3) des Spektrums und damit die erhaltene Kristallitgrößenverteilung verfälschen. Die Reduzierung der Kristallite mit zunehmender Herstellungsdauer ist in Abbildung 6.12 deutlich zu erkennen. Zuerst werden die Kristallite oberhalb von 30 \AA , danach die Kristallite zwischen $12,5$ und 30 \AA reduziert. Während dieses Vorganges steigt der Anteil der kleinsten Kristallite stetig an. Daß dieser Vorgang durch den Einfluß der Beleuchtung verursacht wird, ist an der Referenzprobe zu sehen. Diese weist noch deutliche Anteile von Kristalliten oberhalb von 30 \AA auf. Außerdem ist bei der Referenzprobe der Anteil von Kristalliten $< 12,5 \text{ \AA}$ relativ zu den anderen Anteilen nicht so groß.

Die am längsten geätzte poröse Schicht hatte eine Dicke von $28 \mu\text{m}$. Bei dem Trockenvorgang nach der Herstellung platzte ein Teil der Schicht ab. Eine Kontrolle unter

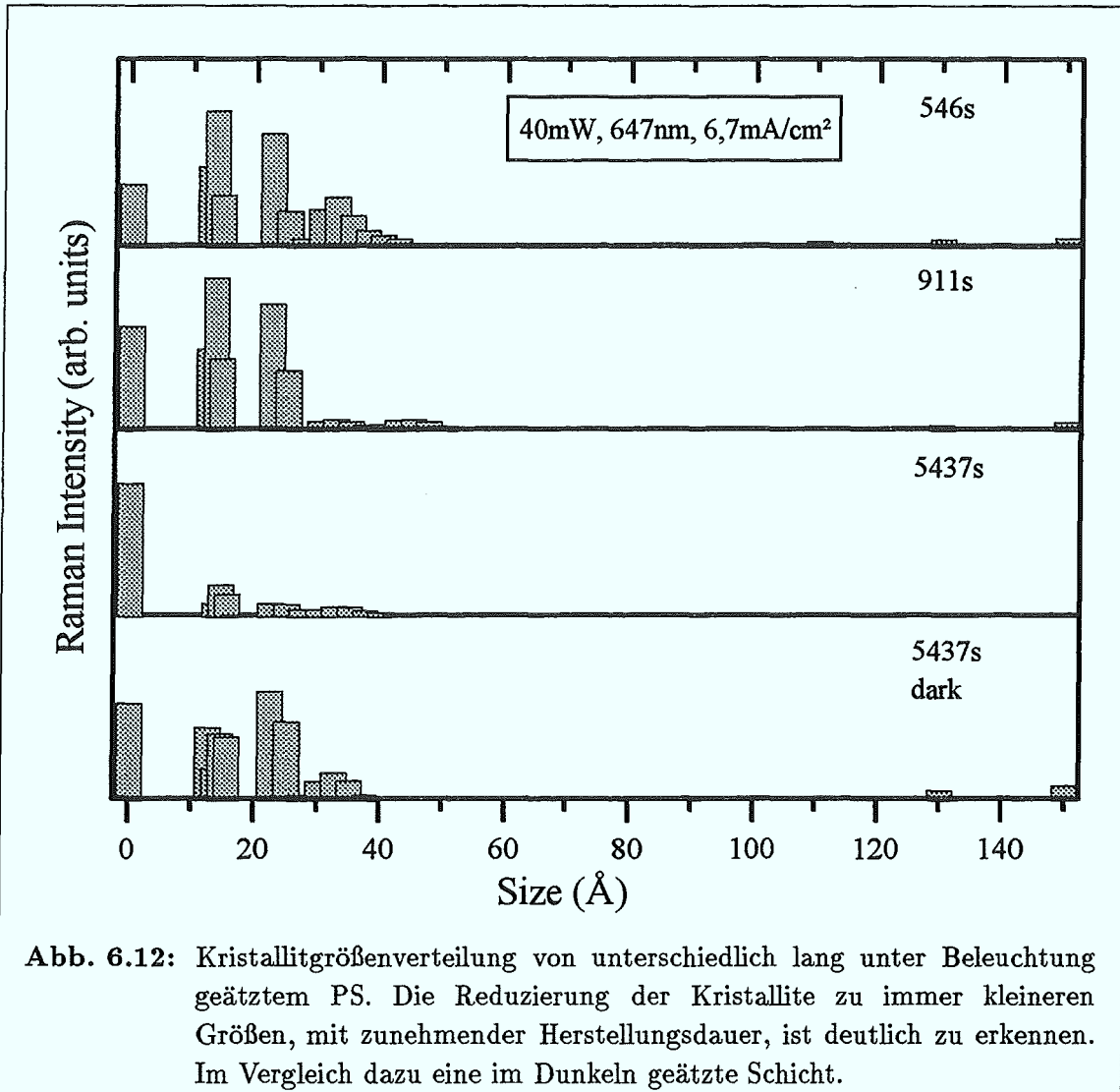
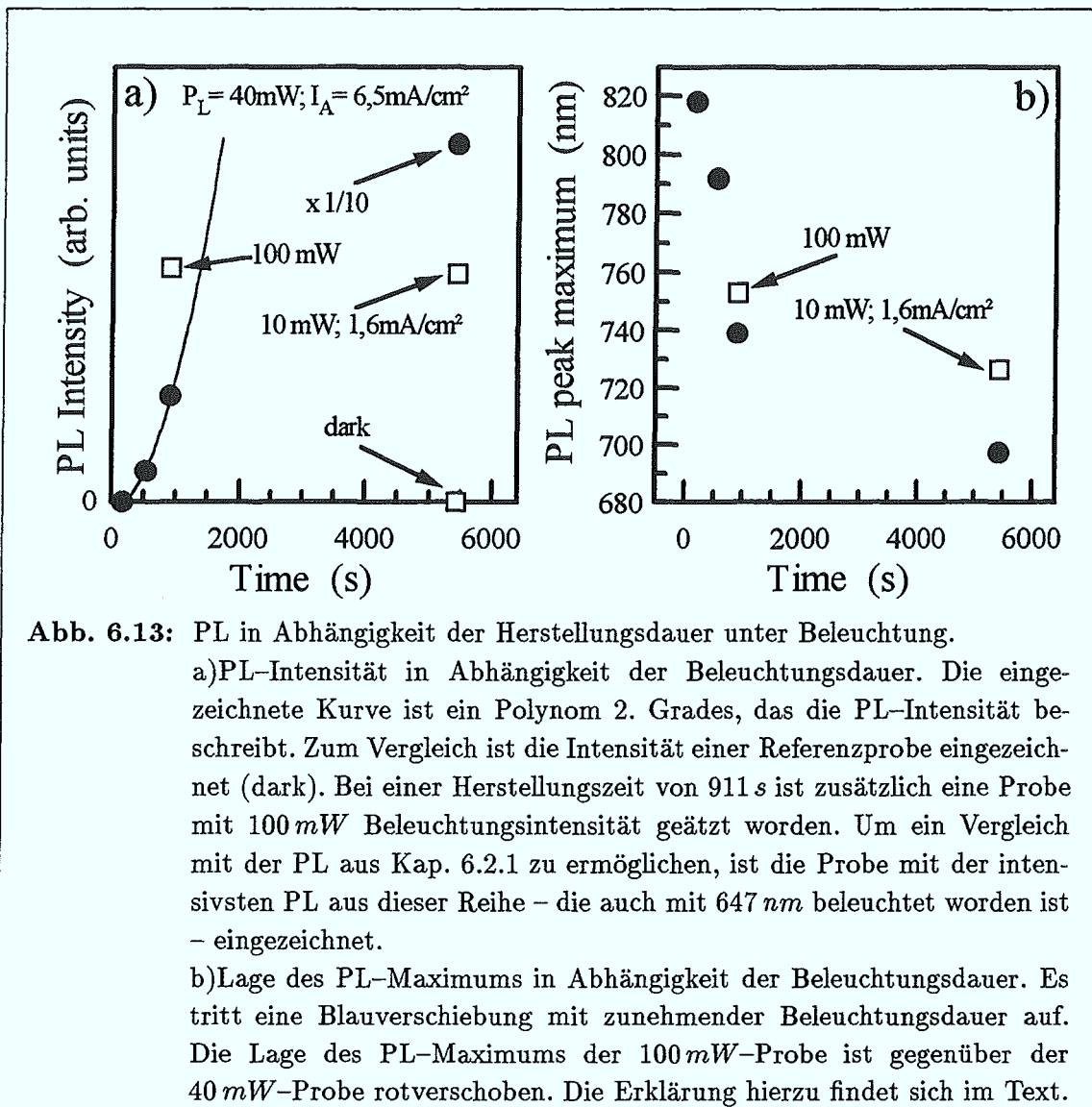


Abb. 6.12: Kristallitgrößenverteilung von unterschiedlich lang unter Beleuchtung geätztem PS. Die Reduzierung der Kristallite zu immer kleineren Größen, mit zunehmender Herstellungsdauer, ist deutlich zu erkennen. Im Vergleich dazu eine im Dunkeln geätzte Schicht.

dem Lichtmikroskop ergab, daß die obersten $8 \mu\text{m}$ weggeplatzt waren. Die stehen gebliebenen $20 \mu\text{m}$ reichen jedoch aus, um eine Charakterisierung vorzunehmen. Da laut [6] die Kristallite an der Oberfläche einer porösen Schicht, aufgrund eines längeren Verbleibens im Elektrolyten am kleinsten sind, würde die Kristallitgrößenverteilung nur zu noch kleineren Kristalliten hin verschoben, wenn die Schicht intakt geblieben wäre. Eine Möglichkeit solche Proben am Abplatzen zu hindern, könnte der in Kap. 6.1 beschriebene überkritische Trocknungsprozeß sein.

Photolumineszenz

Die Photolumineszenz-Messungen an diesen Proben (Abb. 6.13) zeigen ein sehr interessantes Ergebnis. Die Lumineszenz der Proben steigt mit zunehmender Beleuchtungsdauer. Dies ist zu erwarten, da die Kristallite weiter verkleinert werden. Die Probe, die 5437 s geätzt worden ist, zeigt allerdings eine sehr intensive PL. Als



Richtlinie für das Auge ist ein Polynom zweiten Grades – welches auch durch den Wert bei 5437 s geht – eingezeichnet, welches eine sehr gute Beschreibung der PL-Intensität in Abhängigkeit der Ätzeit unter Beleuchtung ist. Dies zeigt den sehr

starken Anstieg der PL mit der Ätzdauer. Zum Vergleich ist die Probe aus der Versuchsreihe der Wellenlängenabhängigkeit gezeigt, die auch mit 647 nm beleuchtet worden ist und in jener Serie die intensivste PL hatte. Der einzige Unterschied in den Herstellungsparametern war die um den Faktor vier geringere Beleuchtungsintensität und die um den Faktor vier geringere Stromdichte. Um zu testen, ob eine weitere Steigerung der Beleuchtungsintensität noch eine Intensivierung der PL bewirken kann, ist eine Probe hergestellt worden, die unter Beleuchtung mit 100 mW 911 s lang geätzt worden ist.

Die Ergebnisse zeigen, daß die PL des PS mit zunehmender Beleuchtungsdauer immer intensiver wird. Mit der porösen Schicht, die 5437 s lang beleuchtet wurde, ist erstmals eine $p\text{-Si}$ Schicht hergestellt worden, deren PL-Intensität in der gleichen Größenordnung liegt wie die PL-Intensität von $n\text{-Si}$. Aber schon bei diesen Herstellungsbedingungen wird deutlich, daß die Stabilitätsgrenze des PS erreicht ist, da die oberen $8\text{ }\mu\text{m}$ der am Längsten geätzten Probe, wie oben schon erwähnt, während des Trocknungsprozesses abgeplatzt sind. Dies könnte zwar durch einen überkritischen Trocknungsprozeß verhindert werden, aber bei zu intensiver Beleuchtung und zu langer Ätzzeit, ist eine vollständige Auflösung der Schicht möglich: Eine Probe, die mit einer Stromdichte von $1,7\text{ cm}^2$ hergestellt worden ist, und damit nach 5437 s $7\text{ }\mu\text{m}$ dick sein sollte, war bei einer Beleuchtungsstärke von 40 mW fast vollständig aufgelöst. Da eine weitere Steigerung der Beleuchtungsstärke auch eine weitere PL-Intensivierung bewirkt (Abb. 6.13), wird es notwendig sein, weitere Versuche durchzuführen, um eine Optimierung der beim Ätzprozeß verwendeten Stromdichte, der Beleuchtungsstärke und der Beleuchtungsdauer unter Berücksichtigung der Stabilität der hergestellten Schichten vorzunehmen. Dabei ist es wichtig, zu klären, ob eine Beleuchtung nach der Herstellung der porösen Schicht den gleichen Effekt verursacht, wie die Beleuchtung während der Herstellung. Wenn dies der Fall wäre, würden viele Probleme wegfallen und eine Verringerung der Tiefeninhomogenitäten bei Beleuchtung wäre durch die Herstellung dünner Schichten möglich, die nachträglich langwellig beleuchtet werden.

Die Verschiebung des PL-Maximums mit der Beleuchtungszeit (Abb. 6.13b) zeigt den erwarteten Trend: Je länger die Probe beleuchtet wird, um so größer ist die Blauverschiebung, da die Kristallite immer kleiner werden und damit ihr Bandgap immer größer (siehe Abb. 6.12 bzw. 6.10). Dazu paßt, daß die weniger intensiv beleuchtete Probe, die außerdem mit einer niedrigeren Stromdichte hergestellt worden ist, eine weniger starke Blauverschiebung aufweist. Dagegen ist die geringere Blauverschiebung der Probe, die unter einer Beleuchtung von 100 mW geätzt worden ist, bis jetzt noch nicht zu verstehen.

Kapitel 7

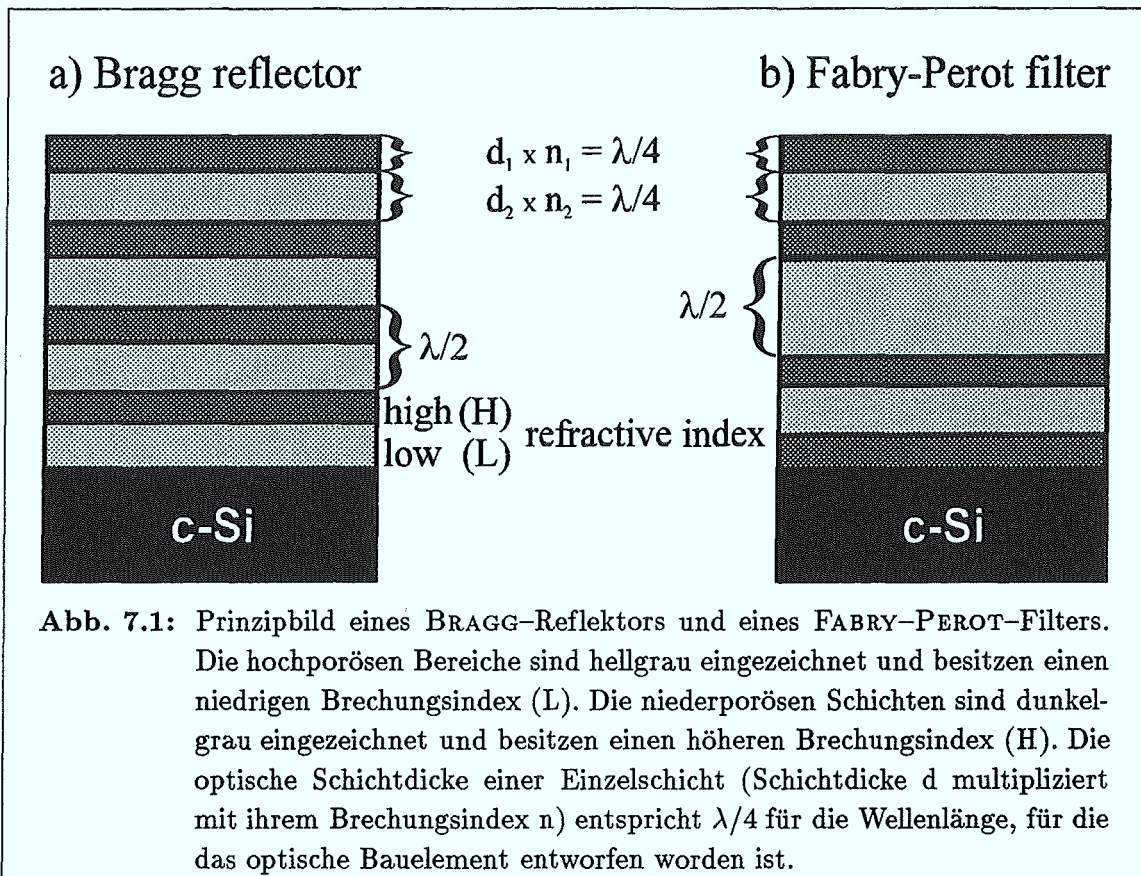
Schichtsysteme

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit komplexen Schichtsystemen aus porösem Silicium, die in [94] vorgestellt worden sind. Die Herstellung von Schichtsystemen aus PS ist in Kapitel 5.2 dargestellt worden. Untersuchungen mittels Röntgenstreuung und Gravimetrie, sowie erste optische Charakterisierungen sind in [6] durchgeführt worden. An dieser Stelle soll eine Eichung der optischen Eigenschaften von porösen Einzelschichten erfolgen, um eine Herstellung von Übergittern zu ermöglichen, deren optische Eigenschaften im Voraus berechnet und optimiert worden sind. Als weiterer wichtiger Punkt ist anhand eines FABRY–PEROT–Filters untersucht worden, wie sich die charakteristische Frequenz von Filtern aus PS mit der Alterung der Probe verändert und ob es möglich ist, die Frequenz zu stabilisieren. Die erzielten Ergebnisse werden zusammengefaßt dargestellt, da eine detaillierte Darstellung in [93] zu finden ist.

7.1 Prinzipieller Aufbau eines Bragg–Reflektors und eines Fabry-Perot–Filters

Die in diesem Kapitel behandelten komplexen Schichtsysteme sind entweder FABRY–PEROT–Filter oder BRAGG–Reflektoren (Abb. 7.1). Eine allgemeine Darstellung von Schichtsystemen, die aus zwei verschiedenen Einzelschichten zusammengesetzt sind, ist in der Form $[HL]^N$ möglich [101]. Dabei bezeichnet H die Schicht mit dem hohen (*high*) Brechungsindex und L die Schicht mit dem niedrigeren (*low*) Brechungsindex. N ist die Anzahl der Perioden des Übergitters. Sowohl der Bragg–Reflektor, als auch der Fabry-Perot–Filter beruht auf dem Prinzip der Vielfachinterferenz. Die optische Dicke der Periode eines BRAGG–Reflektors entspricht der Hälfte der Wellenlänge ($\lambda_0/2$) für die das Filter berechnet worden ist. Die Gitterperiode setzt sich

dabei aus Schichten zusammen, deren optische Dicke jeweils $\lambda_0/4$ beträgt. Das erste



Hauptmaximum der Reflexion des BRAGG-Reflektors tritt für senkrechten Einfall bei λ_0 auf. Ein BRAGG-Reflektor zeichnet sich durch ein breites Hauptmaximum aus. Ein Transmissionsfilter ist zu realisieren, indem ein Schichtsystem der Form $[HL]^N[LH]^N$ hergestellt wird. Dies wird als FABRY-PEROT-Filter bezeichnet. Die charakteristische Größe für ein FABRY-PEROT-Filter ist die Schicht in der Mitte der Struktur, deren optische Dicke die Hälfte der Wellenlänge beträgt, für die das Filter berechnet worden ist. Ein FABRY-PEROT-Filter besteht aus zwei gegeneinander gesetzten BRAGG-Reflektoren.

7.2 Bestimmung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Stromdichte

Um die optischen Eigenschaften von komplexen Schichtsystemen aus PS im Voraus berechnen zu können, ist eine Bestimmung der optischen Eigenschaften von porösen Einzelschichten in Abhängigkeit der zur Herstellung verwendeten Stromdichte erfolgt. Zusammen mit einer Bestimmung der Ätzrate in Abhängigkeit von der Stromdichte, ist es möglich die gewünschte optische Dicke der Einzelkomponenten genau einzustellen. Die Messungen sind an porösen Schichten vorgenommen, deren Dicke ungefähr $1\ \mu\text{m}$ betrug. Die geringe Dicke der Proben ist gewählt worden, um den Einfluß des chemischen Ätzens so gering wie möglich zu halten. Zur Herstellung sind Stromdichten von $6\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bis $150\ \text{mA}/\text{cm}^2$ verwendet worden. Dies entspricht dem gesamten Porositätsbereich, der mit Substraten der Dotierung

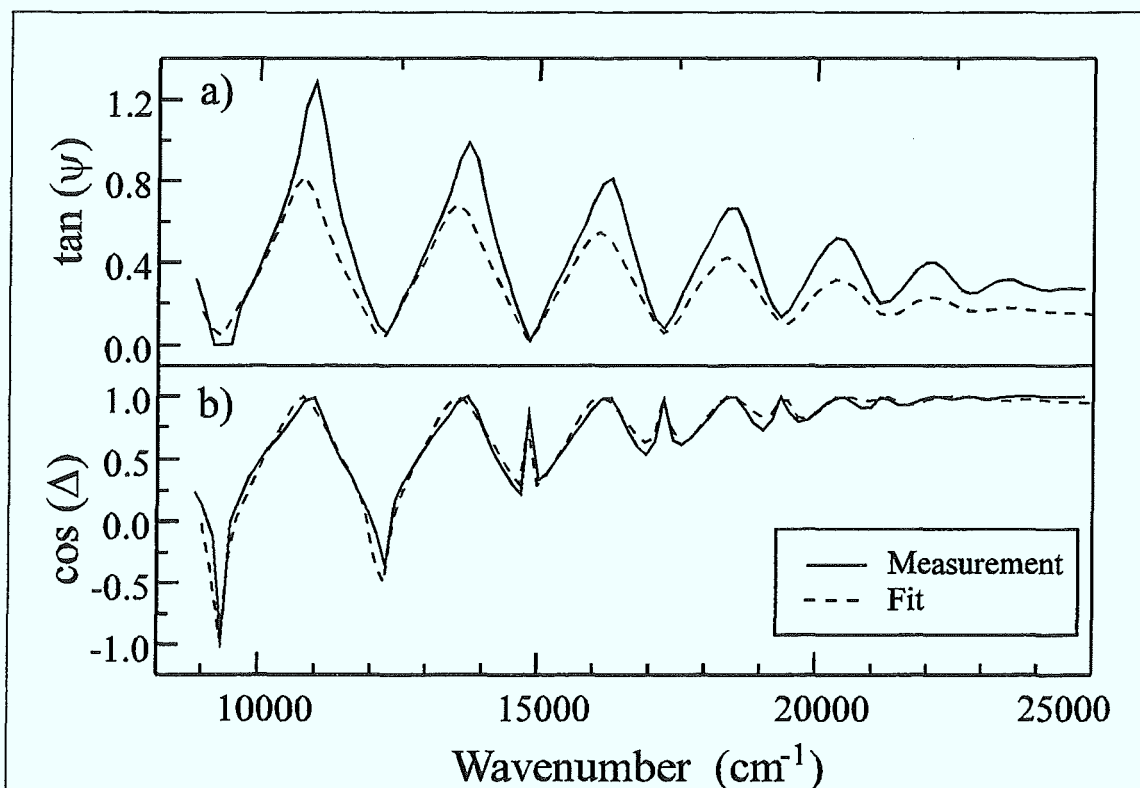


Abb. 7.2: Ellipsometrie-Spektrum einer Probe, die mit einer Stromdichte von $30\ \text{mA}/\text{cm}^2$ hergestellt worden ist. Die Anpassung der Messung durch einen Fit war nur entweder für $\tan(\psi)$ oder für $\cos(\Delta)$ zu erreichen.

$1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erreicht werden kann. Um die optischen Eigenschaften der Proben zu

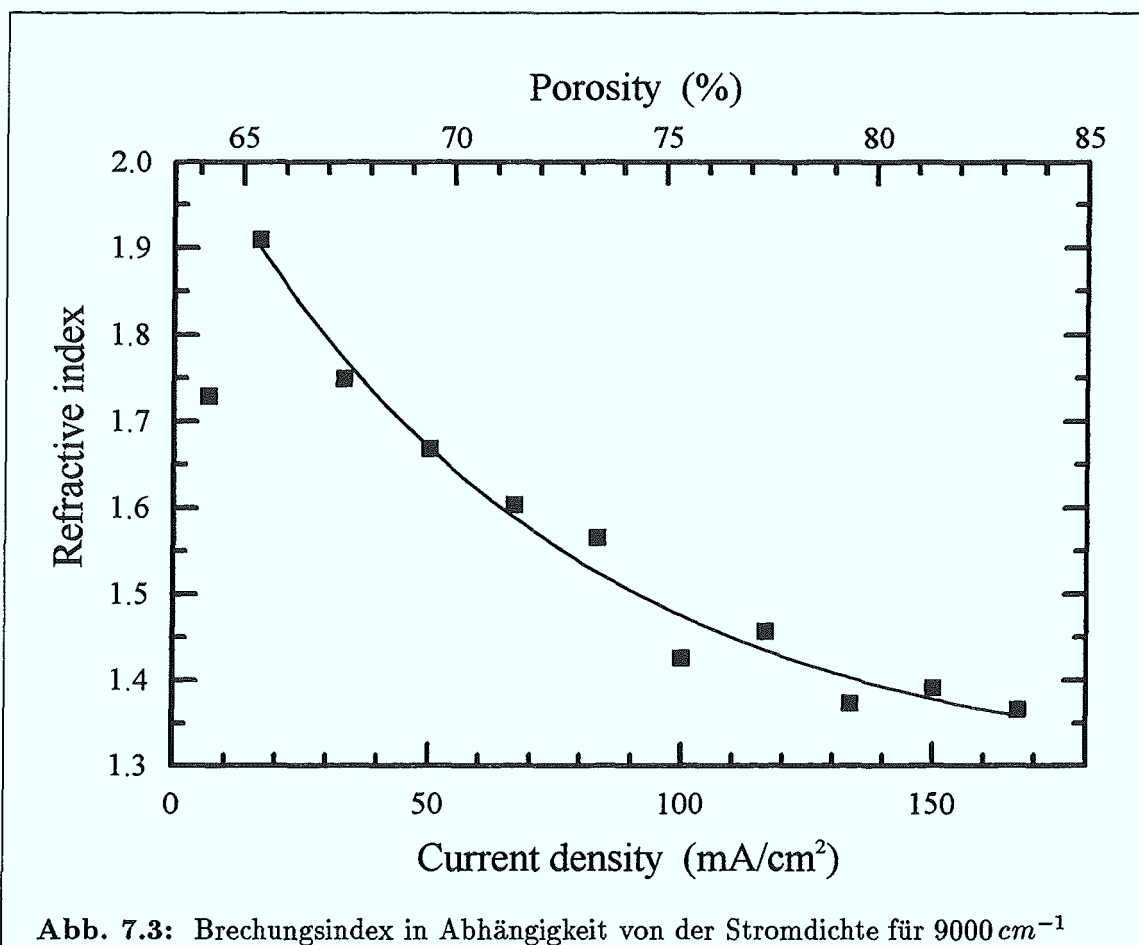


Abb. 7.3: Brechungsindex in Abhängigkeit von der Stromdichte für 9000 cm^{-1}

erhalten, sind ellipsometrische Untersuchungen durchgeführt worden, wie sie in Kapitel 4.4 vorgestellt wurden. Da die Schichten sehr dünn waren und daher nicht von dem zur Auswertung von Ellipsometriespektren normalerweise notwendigen Halb- raum ausgegangen werden kann, mußten die Ellipsometriespektren mit der in Kapitel 3.3 beschriebene Effektiv-Medium-Theorie angefitet werden, um ihre dielektrische Funktion zu erhalten. Das Ellipsometrie-Spektrum der Probe, die mit einer Stromdichte von 30 mA/cm^2 hergestellt worden ist, ist zusammen mit seinem Fit in Abbildung 7.2 dargestellt. Eine gute Anpassung der gemessenen Spektren waren nicht für $\tan(\psi)$ und $\cos(\Delta)$ gleichzeitig zu erreichen. Aus diesem Grunde ist nur ein Parameter so gut wie möglich angepaßt worden. Als Ergebnis der Anpassung wurde der Brechungsindex, in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Herstellungs- stromdichte – d.h. von der Porosität – bestimmt. Als Beispiel ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Stromdichte für 9000 cm^{-1} ist in Abbildung 7.3 darge-

stellt.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Einzelschichten ist zwar erfolgt, bedarf aber noch weiterer Verbesserung. Dies soll durch eine zusätzliche Reflexionsmessung geschehen. Ein Vergleich der rechnerischen Anpassungen für die Ellipsometrie- und Reflexions-Spektren ist geplant und sollte eine genauere Bestimmung der optischen Eigenschaften ermöglichen.

7.3 Bragg-Reflektoren für verschiedene Wellenlängen

Die im vorhergehenden Kapitel bestimmten optischen Eigenschaften von PS, das auf $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dotiertem Substrat hergestellt worden ist, werden in diesem Abschnitt als Grundlage benutzt, um BRAGG-Reflektoren zu berechnen und herzustellen. Die genaue Eichung der Ätzrate mittels SEM (Abb. 5.4) lag zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor, weshalb eine Ätzrateneichung mittels Oberflächenprofiler benutzt worden ist.

Um die Möglichkeiten von optischen Komponenten aus porösem Silicium aufzuzeigen, sind die Reflexionshauptmaxima der BRAGG-Reflektoren so gewählt worden, daß sie vom langwelligen bis zum kurzwelligen Rand des sichtbaren Spektrums reichen. Die beiden unterschiedlich porösen Schichten, aus denen die BRAGG-Reflektoren hergestellt worden sind, waren eine Schicht mit einem hohen Brechungsindex (H) und eine Schicht mit einem niedrigeren Brechungsindex (L) (siehe Kap. 7.1). Die niederporöse Schicht (H) wurde unter Verwendung einer Stromdichte von 6 mA/cm^2 hergestellt, was einer Porosität von 64 % entspricht. Die hochporöse Schicht (L) wurde bei einer Stromdichte von 104 mA/cm^2 hergestellt, was einer Porosität von 76 % entspricht. Die Wellenlängen, für die die BRAGG-Reflektoren entworfen worden sind, sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Da der Brechungsindex n von der Wellenlänge und der Porosität abhängt, sind die Werte für n immer mit aufgeführt:

- $650 \text{ nm} \hat{=} 15380 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow n_L = 1,32; n_H = 1,63 \hat{=} d_L = 123 \text{ nm}; d_H = 100 \text{ nm}$
- $580 \text{ nm} \hat{=} 17240 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow n_L = 1,32; n_H = 1,67 \hat{=} d_L = 110 \text{ nm}; d_H = 87 \text{ nm}$
- $510 \text{ nm} \hat{=} 19600 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow n_L = 1,33; n_H = 1,71 \hat{=} d_L = 96 \text{ nm}; d_H = 75 \text{ nm}$

- $460 \text{ nm} \cong 21740 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow n_L = 1,34; n_H = 1,77 \cong d_L = 86 \text{ nm}; d_H = 65 \text{ nm}$
- $410 \text{ nm} \cong 24390 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow n_L = 1,35; n_H = 1,85 \cong d_L = 76 \text{ nm}; d_H = 55 \text{ nm}$

Da die Schichtfolge 20 Mal wiederholt worden ist, ergab sich ein Schichtsystem der

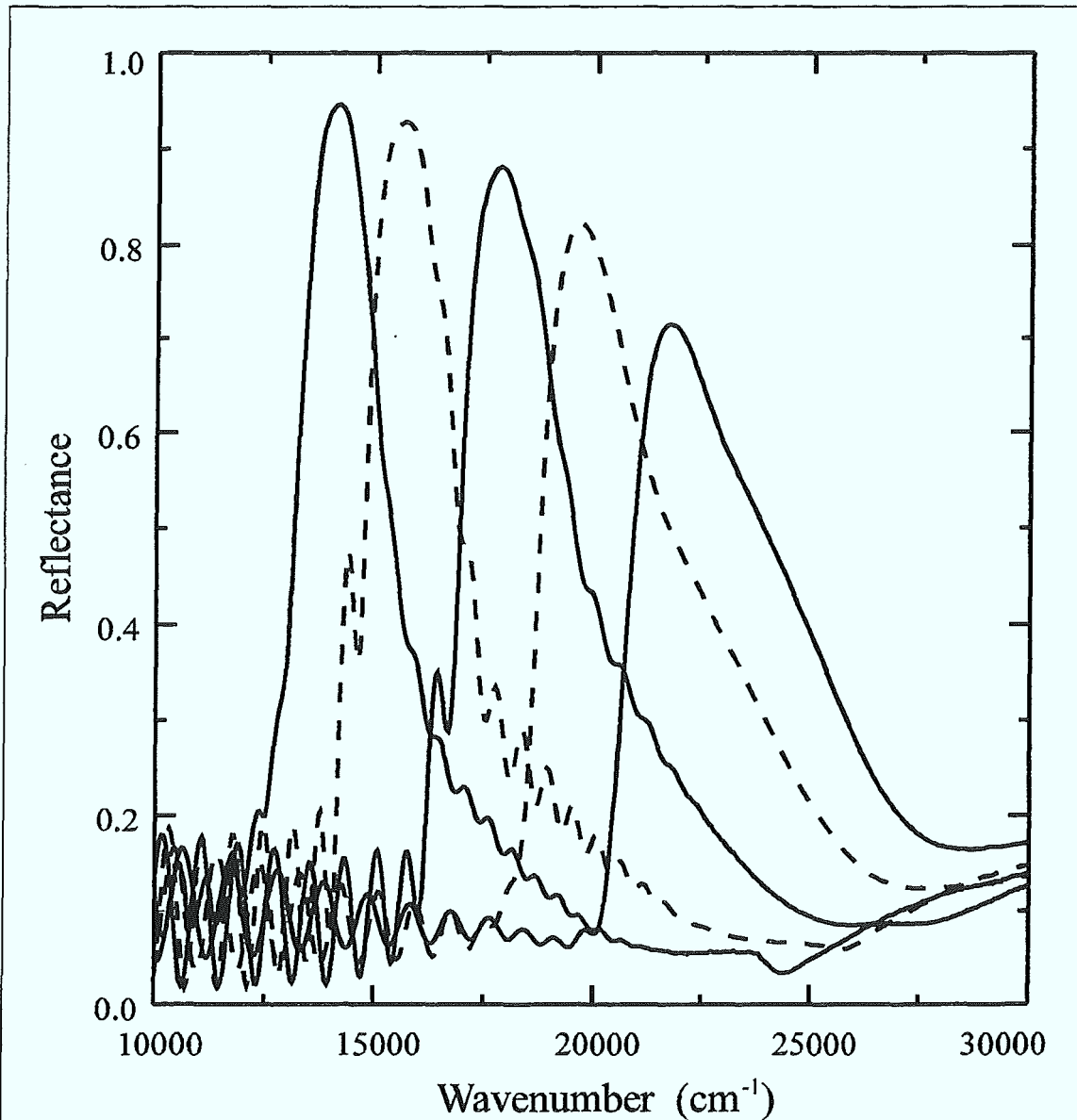


Abb. 7.4: Reflexionsvermögen von BRAGG-Reflektoren, die für die Wellenzahlen 15380, 17240, 19600, 21740 und 24390 cm^{-1} berechnet worden sind. Die Vergrößerung der Halbwertsbreite und die Abnahme des Maximums zu größeren Wellenzahlen ist durch die stärkere Absorption bedingt.

Form $[HL]^{20}$. Die mit diesen Parametern hergestellten BRAGG-Reflektoren zeigen das in Abbildung 7.4 dargestellte Reflexionsvermögen. Die Abweichung der Hauptmaxima von der vorgegebenen Wellenzahl beträgt bis zu 10 %. Dies ist dadurch zu erklären, daß die vorhandene kleine Ätzzelle zur Herstellung der BRAGG-Reflektoren benutzt worden ist (siehe Kap. 5.2), deren Fläche 10 % kleiner ist, als bis dahin angenommen. Erst genaue nachträgliche Messungen haben eine Fläche von $0,711 \text{ cm}^2$ ergeben und nicht wie bis dahin angenommen $0,785 \text{ cm}^2$. Der Fehler von 10 % liegt genau in dem Bereich, um den auch die BRAGG-Reflektoren von ihrer vorgegebenen Wellenzahl abweichen. Die Fehler in der Ätzrate und in der Porosität – und damit im Brechungsindex – führen nicht nur zu einer Verschiebung des Hauptmaximums, sondern auch zu einem nicht optimal an eine Wellenzahl angepaßten Filter. Eine Verbesserung der Reflexionseigenschaften ist also noch möglich. Die Abnahme in der Intensität der Hauptmaxima und die Zunahme der Halbwertsbreite zu größeren Wellenzahlen ist durch die Zunahme der Absorption zu erklären. Dispersion.

7.4 Alterung von Fabry-Perot-Filtern

Wenn an optische Komponenten aus porösem Silicium für industrielle Anwendungen gedacht wird, muß eine Möglichkeit gefunden werden, die Alterung von Übergittern aus PS zu verringern. Ein Ansatz in dieser Richtung ist es, das Schichtsystem künstlich zu oxidieren, um eine nachträgliche Oxidation zu reduzieren. Um den Einfluß der erfolgten Oxidation zu untersuchen, sind FABRY-PEROT-Filter aus PS hergestellt worden. Während ein Teil der Proben unbehandelt blieb, wurden andere einem Oxidationsprozeß (siehe Abschnitt 5.5) unterzogen. Die Schichtsysteme wurden hergestellt unter Verwendung einer Stromdichte von 6 bzw. 104 mA/cm^2 und einer Ätzzeit von 12 bzw. 1,7 s. Daraus resultiert eine abwechselnde Schichtfolge einer 78 nm Schicht, deren Porosität ungefähr 64 % beträgt (H) und einer Schicht, die 128 nm dick ist und eine Porosität von ungefähr 76 % (L) hat. Die gesamte Struktur hatte die Form $[HL]^5[LH]^5L_E$, wobei L_E ein $10 \mu\text{m}$ dicke Endsicht unter dem Filter ist, deren Porosität auch 76 % beträgt. Diese Schicht stellt die lichtemittierende Schicht dar, deren Lumineszenz durch das darüberbefindliche Filter in seiner spektralen Breite reduziert wird. Ein Teil der auf diese Weise hergestellten Proben wurde 20 min bei 300° C oxidiert. Das Reflexionsspektrum einer oxidierten Probe ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Der scharfe Einbruch im Reflexionsvermögen bei 15772 cm^{-1} ist die Transmissionsfrequenz des FABRY-PEROT-Filters. Da dieses Spektrum am ersten Tag aufgenommen wurde, ist dies auch der erste Meßpunkt in

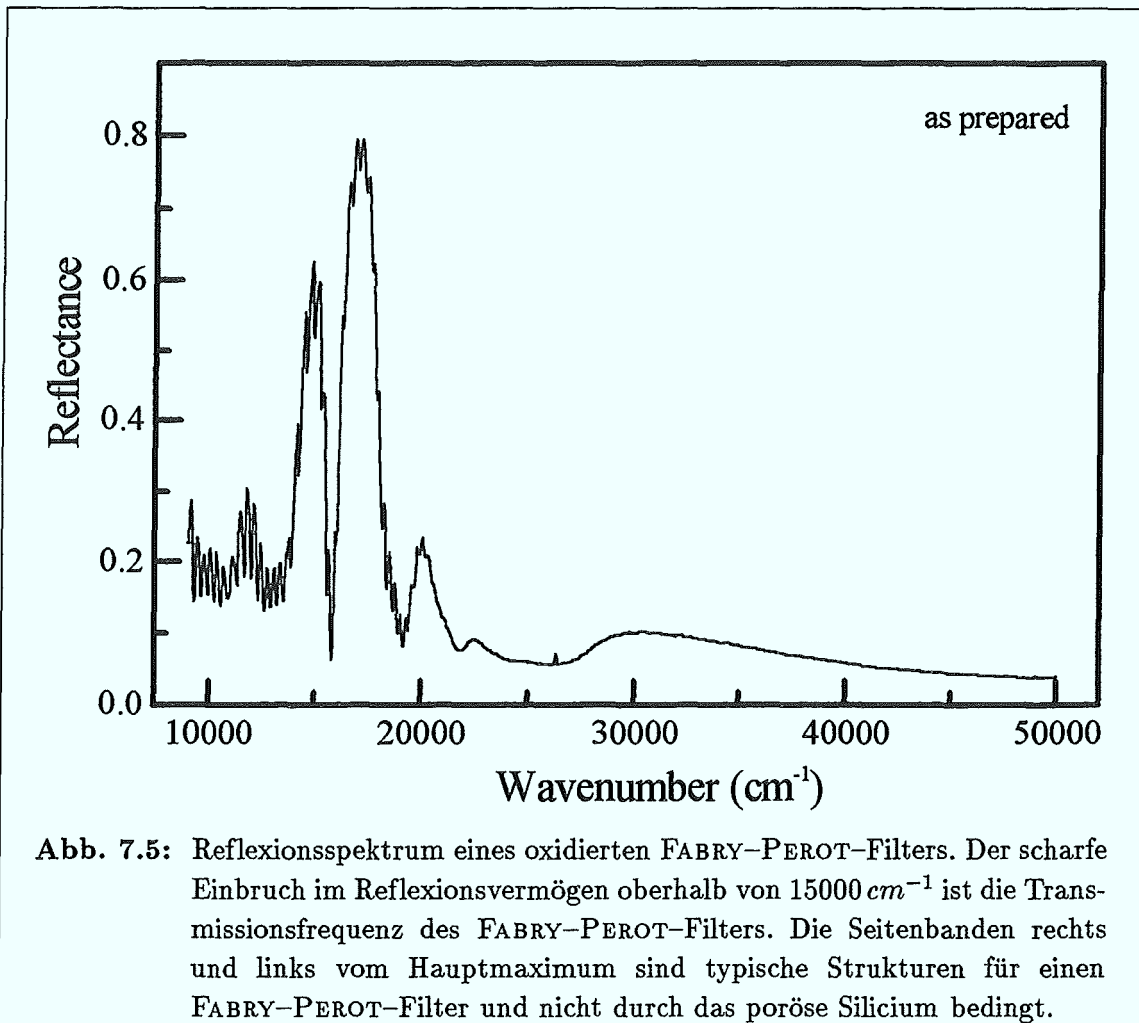
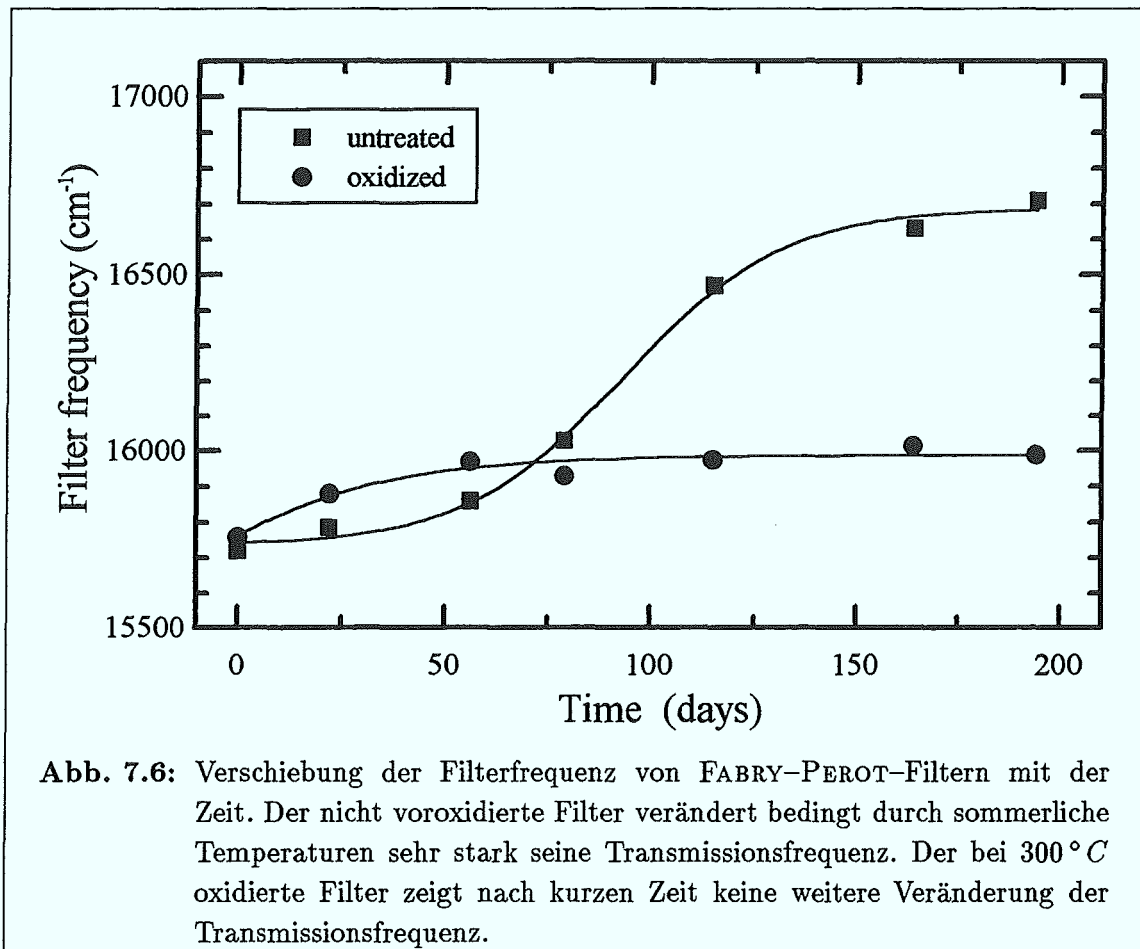


Abb. 7.5: Reflexionsspektrum eines oxidierten FABRY-PEROT-Filters. Der scharfe Einbruch im Reflexionsvermögen oberhalb von 15000 cm^{-1} ist die Transmissionsfrequenz des FABRY-PEROT-Filters. Die Seitenbanden rechts und links vom Hauptmaximum sind typische Strukturen für einen FABRY-PEROT-Filter und nicht durch das poröse Silicium bedingt.

Abbildung 7.6. Nach der ersten Messung sind die beiden Proben unter normalen Atmosphärenbedingungen gelagert worden. Die oxidierte Probe zeigt einen leichten Anstieg der Filterfrequenz innerhalb der ersten 30 Tage und bleibt danach stabil. Die nicht künstlich oxidierte Probe hingegen weist einen starken Anstieg der Filterfrequenz nach etwa 50 Tagen auf. Dies ist zurückzuführen auf Temperaturen, die sich sommerbedingt bei etwa 35 bis 40°C bewegt haben. Trotz dieser hohen Raumtemperaturen ist es nicht zu einer weiteren Oxidation der bereits thermisch oxidierten Probe gekommen. Dies zeigt, daß eine Nachbehandlung eines Filters aus PS durch einen Oxidationsprozeß zu einer Stabilisierung führt, die ausreicht, um die Filterfrequenz gegenüber Umwelteinflüssen weniger empfindlich zu machen.



Kapitel 8

Strukturierte Herstellung von PS

Die Herstellung von porösem Silicium erfolgte bisher vorwiegend auf ganzen Wafern bzw. auf Flächen von mehreren Quadratzentimetern. Wenn poröses Silicium in der Zukunft in optoelektronische Bauelemente integriert werden soll, ist es notwendig die laterale Strukturgröße auf einige zehn Mikrometer zu reduzieren. Die laterale Strukturierung von PS nach der Herstellung ist, bedingt durch die Struktur des PS, sehr problematisch: So ist ein photolithographischer Prozeßschritt mit Photolack nicht möglich, da der Photolack in die Poren des PS eindringt und nicht wieder vollständig entfernt werden kann [52]. Eine andere Möglichkeit der Strukturierung ist z.B. eine Abscheidung von Siliciumnitrid (Si_3N_4) auf dem PS. Das Si_3N_4 wird dann mit Photolack strukturiert, woraufhin ein Ätzschritt mit *Reactive Ion Etching* (RIE) erfolgt. Dies verhindert zwar eine Kontaminierung der porösen Schicht mit Fremdstoffen, hat aber zum Nachteil, daß die Si_3N_4 -Maske nicht wieder zu entfernen ist, ohne das PS zu schädigen. Für eine Anwendung als optoelektronisch wirksamer Bestandteil eines Bauelementes ist diese Art der Strukturierung aus diesem Grunde nicht vorteilhaft. Um diese und andere Probleme – sowie mögliche Beeinflussungen durch die Prozeßschritte der Bauelementherstellung – zu vermeiden, ist es sinnvoll den Herstellungsprozeß des PS als letzten Arbeitsschritt durchzuführen. Dazu muß zuerst auf dem Substrat eine Ätzmaske aufgebracht werden, um nur die Bereiche zu ätzen, wo PS vorhanden sein soll.

Thema dieses Kapitels ist die selektive Herstellung porösen Siliciums auf Substraten, auf denen die zu ätzenden Bereiche durch Ätzmasken definiert worden sind. Im ersten Abschnitt wird die selektive Herstellung von PS mittels Photolackätzmasken untersucht. Im zweiten Abschnitt wird die Eignung von Ätzmasken untersucht, die aus anderen Materialien bestehen.

8.1 Das Ätzverhalten von PS bei Photolack als Ätzmaske

Die einfachste Art eine Ätzmaske herzustellen, ist das Aufbringen von Photolack und dessen Strukturierung. Aus diesem Grunde soll zuerst diese Herstellungsart untersucht werden. Die Herstellung der Photolackätzmasken und das anschließende Ätzen der definierten Bereiche wird im ersten Abschnitt dargestellt. Danach erfolgt eine systematische Untersuchung des Unterätzens der Photolackmaske. Das Tiefenprofil, welches bei dem Herstellungsprozeß des PS entsteht, ist das Thema des letzten Unterkapitels.

8.1.1 Strukturierte Herstellung mittels Photolithographie

Die Präparation des Substrates erfolgt analog wie bei der Herstellung von großflächigen porösen Schichten (Kap. 5). Nach dem letzten Reinigungsschritt vor dem Ätzprozeß werden zusätzliche photolithographische Arbeitsschritte zur Definition der gewünschten Ätzbereiche durchgeführt. Für die Photolithographie wurde im Normalfall der Photolack AZ 5214 verwendet. Wurde ein anderer Photolack verwendet, so ist dies gesondert vermerkt. Die Prozessierung des Photolackes war wie folgt:

- Aufschleudern bei 4000 U/min
- 10 Minuten trocknen bei 90°C
- 6 s belichten mit einer Wellenlänge von $\lambda = 346 \text{ nm}$ und einer Leistungsdichte von 6 mW/cm^2
- 30s entwickeln mit AZ 400K (AZ 400K : H₂O = 1:4)
- Spülen in deionisiertem Wasser
- 5 Minuten ausbacken (postbake) bei 130°C

Bei allen Proben ist eine Randentlackung zur Entfernung der Randverdickung des Photolackes durchgeführt worden. Dies ermöglicht einen besseren Kontakt der Maske beim Belichten mit dem Lack, was zu schärferen Rändern des Lackes nach dem Entwickeln führt. Der *postbake*-Schritt am Ende des Photolithographieprozesses ist

notwendig, damit der Photolack resistent gegenüber dem Elektrolyten wird, der für den Ätzprozeß benötigt wird (Kap. 5). Die Temperatur von 130°C ist ein Optimum, da der Photolack längere Zeit stabil unter Lösung ist ($> 1h$), aber nach dem Herstellungsprozeß des PS mit Aceton sehr gut wieder entfernt werden kann.

Nach der Herstellung der Ätzmaske wird die poröse Schicht geätzt. Dabei wird auf die gleiche Weise verfahren wie bei dem großflächigen Ätzprozeß. Bei der Herstellung von mehreren Proben hintereinander ist darauf zu achten, daß kein reines Ethanol mit der Ätzmaske in Berührung gerät. Dies ist wichtig, da ohne Zusatz von HF Ethanol, welches für die Spülung der Zelle nach der Herstellung verwendet wird, den Photolack anlöst und so die Photolackätzmaske zerstört. Im Anschluß an die normalen Spülschritte nach der Herstellung des PS wird die Probe zusätzlich mit Aceton gespült, um den Photolack möglichst vollständig zu entfernen. Die Untersuchungen der auf diese Weise hergestellten Proben sind in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben.

8.1.2 Unterätzen des Photolackes

Betrachtet man die lateral strukturiert hergestellten porösen Schichten unter einem optischen Mikroskop, so fallen mehrere Punkte auf. Einerseits ist deutlich zu sehen, wo der Photolack die zu ätzende Fläche begrenzt hat (Abb. 8.1). Die vom Photolack definierte Fläche ist als dunkles Rechteck zu erkennen, dessen Seitenlinien sehr gerade sind. Die Unebenheiten sind nicht mit einem Lichtmikroskop aufzulösen. Andererseits ist aber auch deutlich zu sehen, daß der Photolack unterätzt worden ist. Dies ist als grauer Streifen zu erkennen, der die poröse Schicht umgibt. Um beurteilen zu können, wie das Tiefenprofil des Ätzprozesses aussieht, wurde eine Probe gespalten und eine SEM-Aufnahme des Querschnittes der porösen Schicht gemacht. Das so erhaltene Bild (Abb. 8.2) zeigt deutlich, daß das Profil der entstandenen porösen Schicht weit von dem Idealfall eines Rechteckprofils entfernt ist. Während der Herstellung des PS wird der Photolack unterätzt. Die Dicke der porösen Schicht beträgt nur einige μm , dem mehrere 10 μm des Unterätzens gegenüberstehen. Dies führt dazu, daß die Flanken des PS sehr flach verlaufen, was im Gegensatz zu den Ergebnissen steht, die in der Literatur zu diesem Thema zu finden sind [102].

Die Bereiche, die vom Photolack definiert wurden, sind vom porösen Silicium, das unter dem Photolack entsteht, aus zwei Gründen sowohl mit dem SEM als auch mit dem Lichtmikroskop zu unterscheiden. Der Photolackentwickler AZ 400K enthält

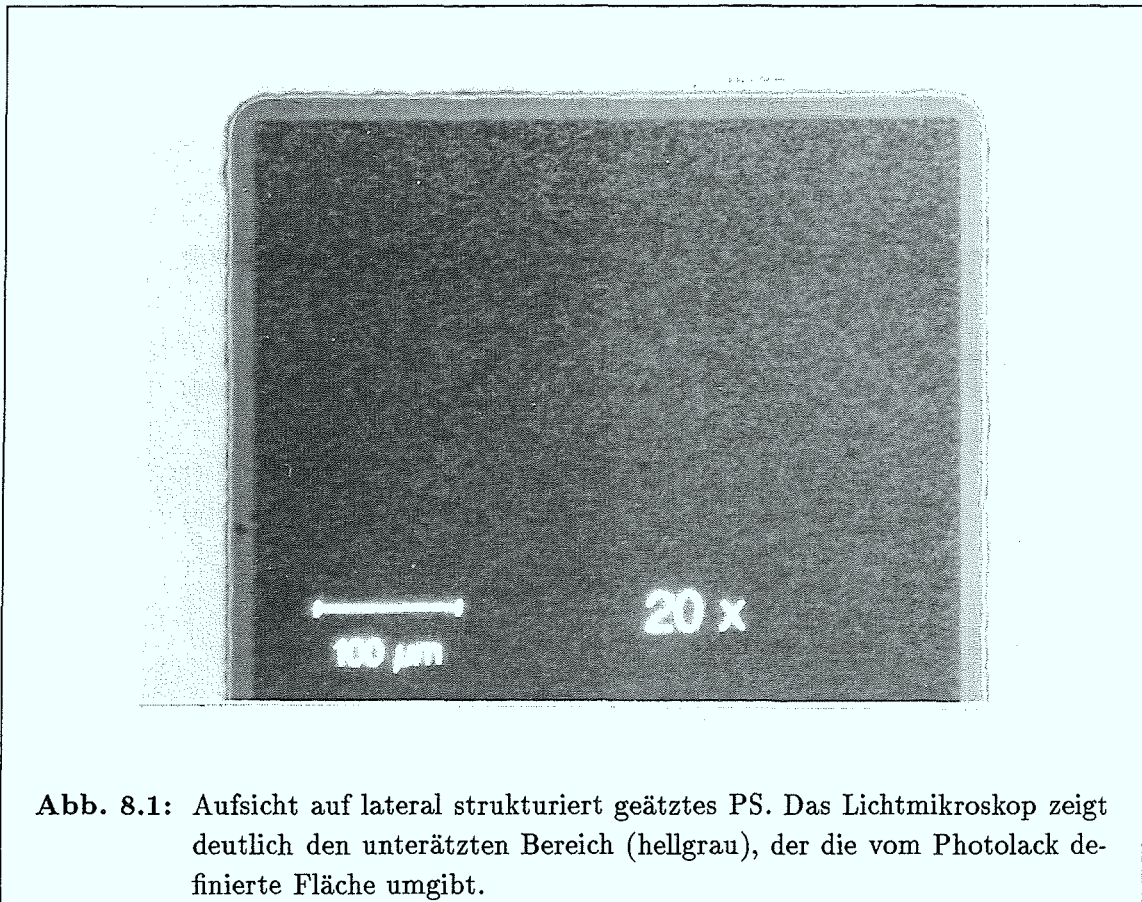
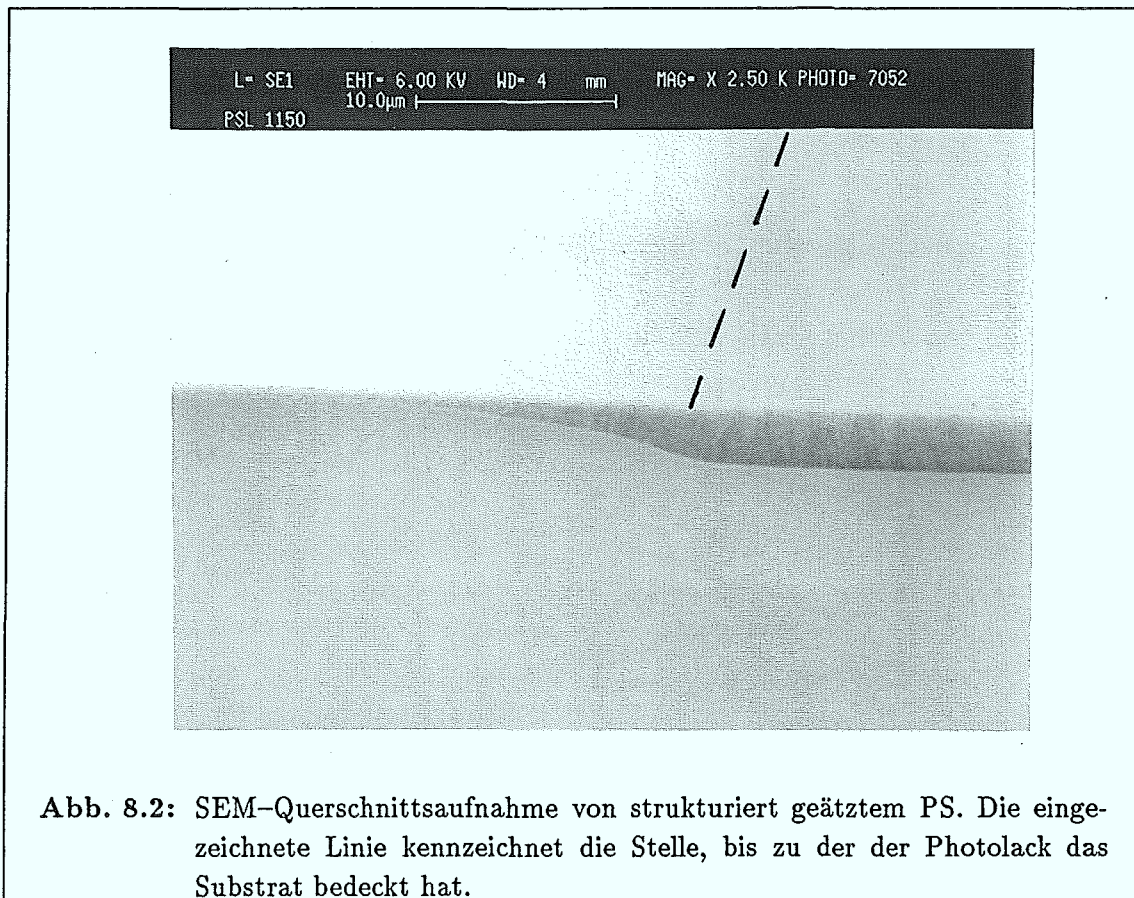


Abb. 8.1: Aufsicht auf lateral strukturiert geätztes PS. Das Lichtmikroskop zeigt deutlich den unterätzten Bereich (hellgrau), der die vom Photolack definierte Fläche umgibt.

die Lauge *KOH*, die Silicium anisotrop ätzt, was zu einer Oberflächenrauigkeit des Substrates führt. Daher muß die Zeit möglichst kurz gehalten werden, die die Probe im Entwickler verbleibt, nachdem der Photolack sich an den belichteten Stellen aufgelöst hat. Da die Oberfläche des PS unter dem Photolack nicht rau ist, können diese Bereiche mit dem SEM unterschieden werden. Mit dem Lichtmikroskop wird senkrecht auf die Schicht geschaut. Da das Interface zwischen dem PS und dem *c-Si*, auf dem Bereich der nicht vom Photolack bedeckt war – im Vergleich zu dem Bereich unter dem Photolack – parallel zur Substratoberfläche verläuft, wird das Licht anders reflektiert. Außerdem hat auch die Rauigkeit der PS-Oberfläche, die sich bis zum Interface zum *c-Si* fortsetzt, einen Einfluß auf das reflektierte Licht.

Strukturgrößen

Im Folgenden soll untersucht werden, welche Parameter einen Einfluß auf das Unterätzen des Photolackes haben. Die für diese Untersuchung verwendete Strukturen



bestanden aus äquidistanten, parallelen Rechtecken, die eine Länge von 1 cm hatten. Die Fläche, die mit dem Elektrolyten in Kontakt kommen soll, betrug bei allen Strukturen $0,2 \text{ cm}^2$. Daraus ergibt sich, mit der Breite, die Anzahl der Rechtecke:

- Struktur (1): 1 Rechteck mit einer Breite von $2000 \mu\text{m}$
- Struktur (2): 2 Rechtecke mit einer Breite von je $1000 \mu\text{m}$
- Struktur (3): 4 Rechtecke mit einer Breite von je $500 \mu\text{m}$
- Struktur (4): 8 Rechtecke mit einer Breite von je $250 \mu\text{m}$
- Struktur (5): 20 Rechtecke mit einer Breite von je $100 \mu\text{m}$
- Struktur (6): 40 Rechtecke mit einer Breite von je $50 \mu\text{m}$
- Struktur (7): 80 Rechtecke mit einer Breite von je $25 \mu\text{m}$

- Struktur (8): 200 Rechtecke mit einer Breite von je $10\ \mu\text{m}$

Der Abstand der Rechtecke zueinander entsprach ihrer Breite.

Einfluß des Abstandes der geätzten Strukturen

Ein Vergleich von Proben, bei denen die oben beschriebenen Maskenstrukturen verwendet worden sind, zeigt keine Änderung der Unterätzweite. Bei den zur Herstellung der porösen Schicht gewählten Parametern – $66,5\ \text{s}$; $51,5\ \text{mA/cm}^2$ – trat ein Unterätzen von konstant $20 \pm 3\ \mu\text{m}$ auf. Dies führte bei den kleinen Strukturen dazu, daß sich die Unterätzbereiche überschneiden und zu einer durchgängigen porösen Schicht führten (Abb. 8.3). Die Bereiche, die während des Ätzprozesses von Photolack bedeckt waren, sind nur anhand einer Tiefenmodulation des PS zu erkennen. Das Überlappen der Ätzbereiche macht eine Herstellung von Bereichen, die näher zusammen liegen als die Ätzmaske unterätzt wird, nicht sinnvoll. Ein weiterer Nachteil des Unterätzens ist die nicht mehr exakt einstellbare Stromdichte. Wenn die Fläche, die unterätzt wird, in der gleichen Größenordnung liegt wie die zu ätzende Fläche, kann sich die Stromdichte während des Ätzprozesses um mehr als einen Faktor zwei ändern. Dies bewirkt sowohl eine nicht kontrollierbare Mikrostruktur, als auch eine nicht definierbare Äztiefe. Aus diesem Grund muß die Fläche des Unterätzens entweder sehr klein sein gegenüber der Gesamtätzfläche, oder ein Weg gefunden werden, das Unterätzen zu vermeiden. Deshalb beschäftigen sich die nächsten Abschnitte mit den Parametern, die das Unterätzen beeinflussen.

Da die Unterätzrate, wie gerade beschrieben, unabhängig vom Abstand der Strukturen ist, liegt die Vermutung nahe, daß der Photolack während der Herstellung der porösen Schicht vom Substrat abgelöst wird. Um dies zu testen, wurde eine Probe 1 Stunde unter Elektrolyt stehen gelassen, bevor der Strom eingeschaltet worden ist. Dies hat zwar zu einer unregelmäßigeren Unterätzfront geführt, aber im Mittel war die Unterätzrate genauso groß, was gegen ein Ablösen des Photolackes durch den Elektrolyten spricht.

Einfluß der Photolithographieschritte

Da die Ätzrate von SiO_2 in HF sehr groß ist, kann eine Oxidschicht unter dem Photolack zu einem Ablösen führen und so das Unterätzen erklären. Aus diesem

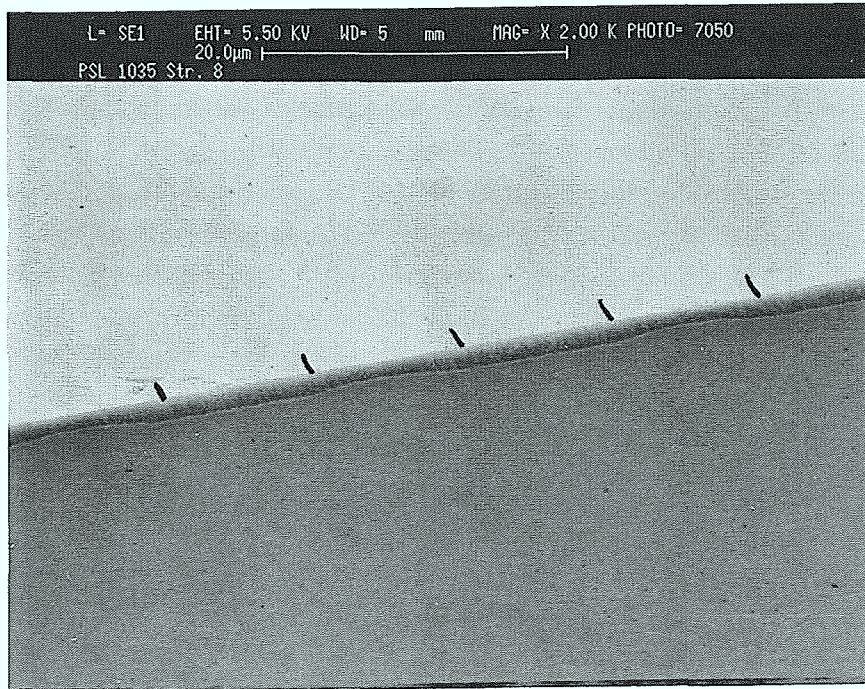


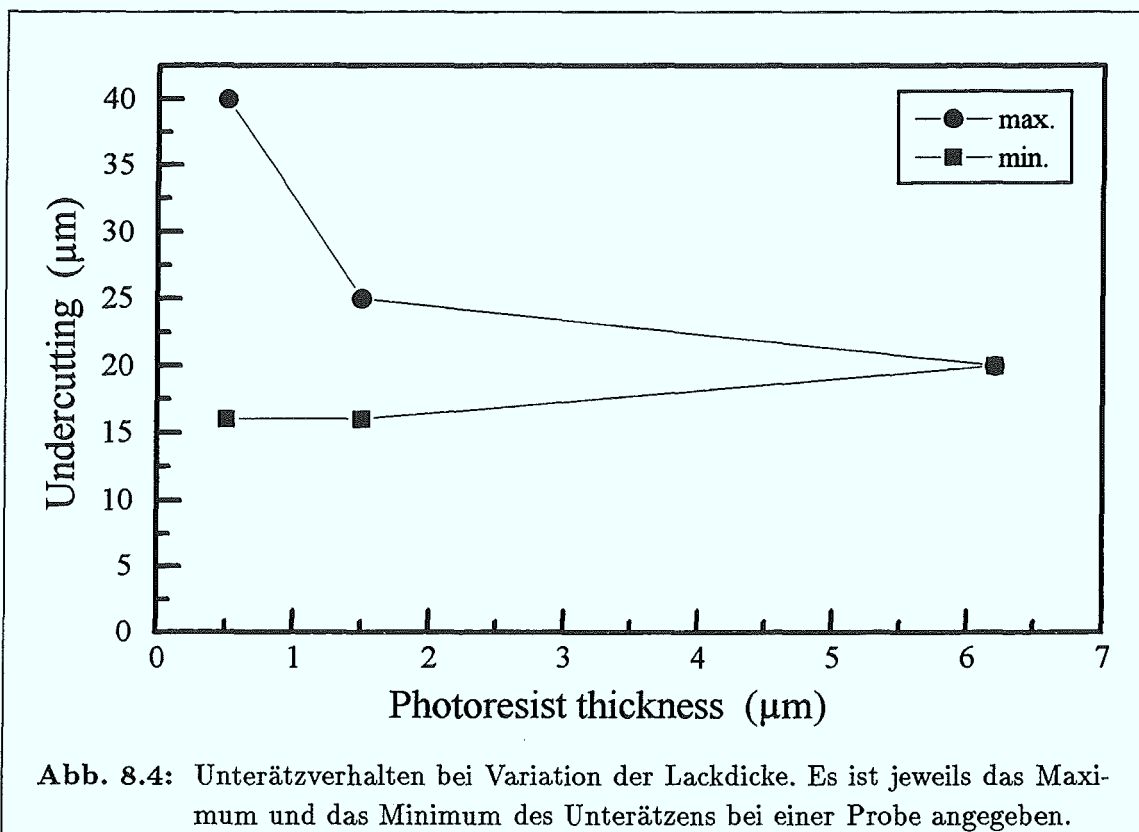
Abb. 8.3: SEM-Querschnittsaufnahme von strukturiert geätztem PS. Die eingezeichneten Linien kennzeichnen die Übergänge zwischen den Bereichen, die vom Photolack bedeckten waren und den Bereichen, die geätzt werden sollten. Die Größe der Strukturen betrug $10\ \mu\text{m}$.

Grunde ist – zusätzlich zu den Prozessschritten der Lithographie (Kap. 8.1.1) – ein Schritt eingeführt worden, in dem das natürliche Oxid unter Verwendung einer 2% *HF*-haltigen Ethanollösung entfernt worden ist. Direkt im Anschluß ist die Probe belackt worden. Eine andere Probe ist zuerst mit einem Haftvermittler (HMDS) beschichtet worden, bevor sie belackt wurde, um die Haftung des Photolackes auf dem *Si*-Substrat zu erhöhen. Beide Proben zeigen das gleiche Unterätzverhalten, das auch bei den Standardprozessschritten beobachtet wird. Dieses Verhalten spricht ebenfalls gegen ein Ablösen des Photolackes vom *Si*-Substrat.

Einfluß der Photolackdicke

Betrachtet man das System Elektrolyt-Photolack-Siliciumsubstrat während von außen Spannung angelegt wird, so bildet der Elektrolyt die eine Seite und das *Si*-

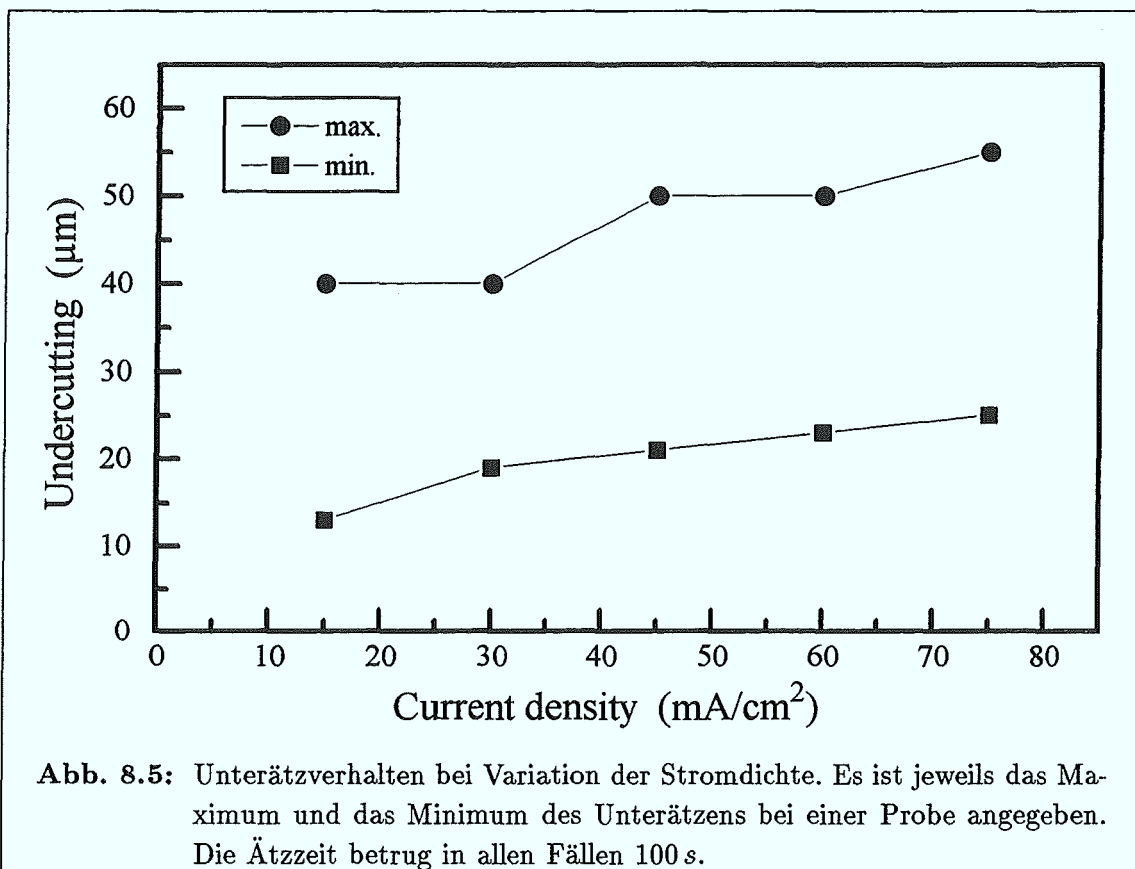
Substrat die andere Seite eines Plattenkondensators. Ladungsträger können sich am Interface Photolack-Substrat sammeln und in Richtung der zu ätzenden Strukturen abfließen, wo sie zum Auflösungsprozeß beitragen. Auf diese Weise könnte es zu einem Unterätzen kommen, ohne das sich der Photolack vom Substrat ablöst. Da die Kapazität eines Plattenkondensators umgekehrt proportional zum Abstand der Platten ist, sollte die Lackdicke einen Einfluß auf das Unterätzverhalten haben, wenn die Annahme einer genügend großen Kapazität des Photolack-Kondensators gerechtfertigt ist. Das Ergebnis des Testes ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Die Testreihe ist mit der Struktur (3) (siehe oben), bei einer Stromdichte von 53 mA/cm^2 und einer Ätzzeit von $66,5 \text{ s}$, durchgeführt worden. Die verwendeten Lacke waren: AZ 5206 ($0,5 \mu\text{m}$), AZ 5214 ($1,5 \mu\text{m}$) und AZ 4562 ($6,2 \mu\text{m}$). Die Dicken in Klammern sind die mit einem Oberflächenprofiler gemessenen Werte. Da die Unterätzweite stark entlang eines Streifens variiert, wurde jeweils an den Stellen gemessen, an den das geringste bzw. das größte Unterätzen auftrat. Das Ergebnis ist in erster Linie, daß der dicke Lack eine sehr genau definierte Unterätzfront gewährleistet. Mit abnehmender Lackdicke tritt eine immer größer werdende Rauigkeit in der Unterätzfront



auf, gleichzeitig verdoppelt sich das Maximum des Unterätzens. Da ein großer Unterschied zwischen dem Minimum und dem Maximum des Unterätzens auftritt, ist eine abschließende Beurteilung der Ergebnisse schwierig. Der Effekt könnte auch von den Eigenschaften der unterschiedlichen Photolacke verursacht werden. Aus diesem Grund spricht diese Versuchsreihe weder für, noch gegen das Ablösen des Photolackes vom Substrat. Mit weiteren Versuchen soll in den nachfolgenden Kapiteln geklärt werden, ob ein Kondensatoreffekt, oder ein Ablösen des Photolackes vom Substrat für das Unterätzen verantwortlich ist.

Einfluß der Stromdichte

Wenn der Photolack sich vom Substrat löst, sollte das Unterätzen nicht von der Stromdichte abhängen, mit der die poröse Schicht hergestellt wird. Die Kapazität des Kondensators hängt allerdings von der angelegten Spannung ab, die sich auch vergrößert, wenn die Stromdichte erhöht wird. Für diese Testreihe ist wiederum die



Struktur (3) verwendet worden. Geätzt wurde jeweils 100 s. Gemessen wurde wiederum das Maximum und das Minimum des Unterätzens (Abb. 8.5). Es zeigt sich, daß das Unterätzen von der Stromdichte abhängt. Sowohl das Minimum als auch das Maximum des Unterätzens steigt um mehr als $10 \mu\text{m}$ von der kleinsten bis zur größten Stromdichte. Dies würde ein Argument für das Kondensatormodell sein. Berücksichtigt man aber, daß es beim Herstellungsprozeß des PS zu einer Wasserstoffentwicklung kommt (Kap. 2.1), so ist eine alternative Erklärung, daß der aus der porösen Schicht aufsteigende Wasserstoff die Ablösung des Photolackes unterstützt. Bei einer größeren Stromdichte entsteht mehr Wasserstoff, was den Ablösungsprozeß beschleunigt.

Einfluß der Ätzzeit

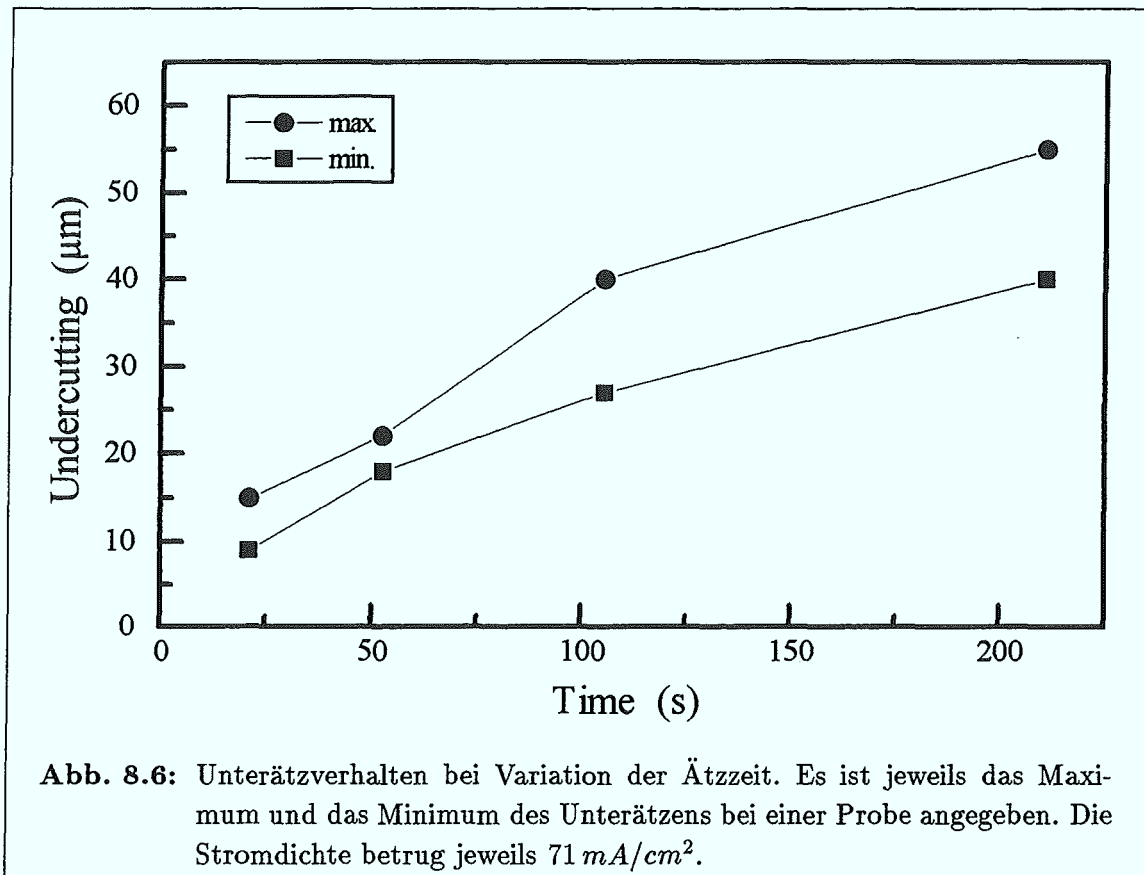
Zum Abschluß der Untersuchung der Parameter, die das Unterätzen beeinflussen, soll die Abhängigkeit von der Ätzzeit betrachtet werden. Zu erwarten ist sowohl nach dem Kondensatormodell, als auch nach dem Modell, das die Ablösung des Photolackes voraussetzt, daß das Unterätzen mit der Zeit skaliert. In Abbildung 8.6 ist das Ergebnis der Reihe dargestellt, bei der Proben mit einer Stromdichte von 71 mA/cm^2 , unterschiedlich lang geätzt worden sind. Da beide Modelle das Gleiche vorausgesagt haben, ist ein Anstieg mit der Zeit nicht verwunderlich.

Eine Auftragung der Meßwerte, die bei der Stromdichtevariation und der Ätzzeitvariation erhalten worden sind, in Abhängigkeit der geflossenen Ladung ist auch möglich. Die so dargestellten Werte streuen über einen weiten Bereich. Daher ist keine direkte Abhängigkeit des Unterätzens von der geflossenen Ladung gegeben.

Abschließend kann gesagt werden, daß noch nicht endgültig geklärt ist, welcher Effekt für das Unterätzen verantwortlich ist, obwohl vieles für das Ablösen des Photolackes vom Substrat spricht. Aber einige wichtige Punkte, wie z.B. der Langzeittest des Photolackes im Elektrolyten – ohne daß eine Spannung angelegt worden ist – sprechen dagegen.

8.1.3 Tiefenprofil

Das Tiefenprofil des strukturiert geätzten PS ist nach dem Ablösen der porösen Schicht – wie in Kapitel 4.6 dargestellt – mit einem Oberflächenprofilier gemessen worden. Bei dieser Art ein Oberflächenprofil zu messen, ist zu beachten, daß der



Oberflächenprofiler die Meßwerte umskaliert. Zwischen der Abzisse und der Ordinate ist ein Unterschied von typisch Faktor 1000 bei den Messungen. Die Darstellung der Oberfläche ist aus diesem Grund zwar stark verzerrt, macht eine Beurteilung von Unterschieden im Oberflächenprofil aber erst möglich. Die in Kapitel 8.1.2 vorgestellte Ätzmasken-Struktur (3), mit einer Breite und einem Abstand der Rechtecke von $500 \mu\text{m}$, ist als Standardmaske verwendet worden, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Anhand eines Tiefenprofils der Ätzmasken-Struktur (3) werden zunächst die für die Auswertung der Ätzprofile wichtigen Parameter definiert und ein Vorschlag gemacht, wie ein Ätzprofil anhand von nur zwei Größen beurteilt werden kann.

Begriffsdefinition

In Abbildung 8.7 ist das Ätzprofil einer Probe dargestellt. Das Ätzprofil zeigt starke Abweichungen von dem idealen Rechteckprofil. Zu erkennen ist eine Krümmung des

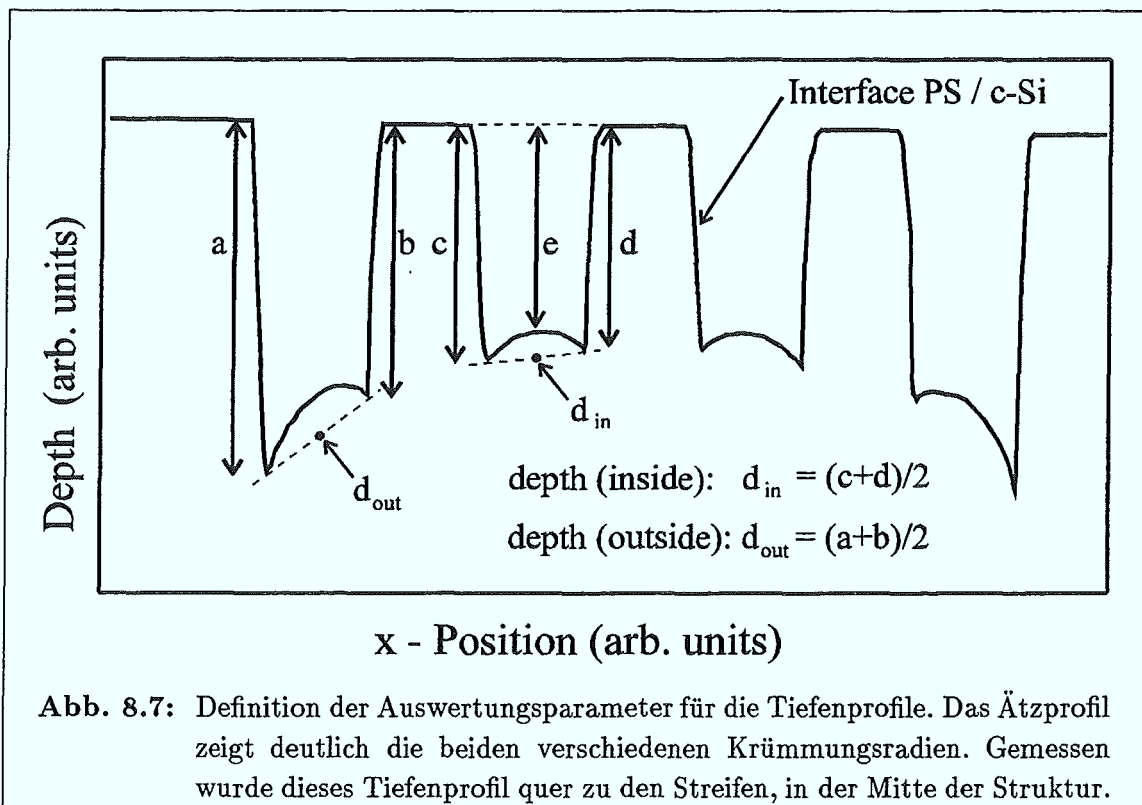
Interfaces zwischen PS und *c-Si*, die über die gesamte Weite der vier Strukturen hinwegreicht. Zusätzlich ist eine Krümmung zu beobachten, die bei jeder einzelnen Struktur auftritt. Um eine quantitative Auswertung zu ermöglichen, müssen Größen gefunden werden, die ein Maß für die Krümmungen des Interfaces sind. Um dies zu erreichen, werden den verschiedenen Ätztiefen Variablen zugeordnet. Von Außen nach Innen ist die Ätztiefe der Strukturkanten mit *a*, *b*, *c*, und *d* bezeichnet. Damit ist die durchschnittliche Ätztiefe der äußeren Struktur $d_{out} = (a + b)/2$ und die durchschnittliche Ätztiefe der inneren Struktur $d_{in} = (c + d)/2$. Zusammen mit der Ätztiefe in der Mitte der inneren Struktur *e* ist es möglich, prozentuale Tiefenunterschiede als Maß für die Krümmung des Interfaces PS / *c-Si* anzugeben:

$$b_{sr} = \frac{d_{in} - e}{(d_{in} + e)/2} \quad (8.1)$$

bzw.

$$b_{ov} = \frac{d_{out} - d_{in}}{(d_{out} + d_{in})/2} \quad (8.2)$$

Dabei ist b_{sr} ein Maß für die Krümmung, die von der Weite der einzelnen Struktur und ihrem Abstand von den Nachbarn – siehe dazu auch den letzten Abschnitt



dieses Kapitels – abhängt (*structure related bending*). Ein Maß für die Krümmung über die gesamte Weite der geätzten Strukturen (*overall bending*) ist die Größe b_{ov} . Der absolute Fehler, mit dem diese prozentualen Größen bestimmt werden können ist auf $\pm 3\%$ abgeschätzt worden. Es sei betont, daß mit diesen Größen nur Proben verglichen werden können, die mit identischen Ätzmasken hergestellt worden sind, deren Strukturbreite gleich dem Abstand zwischen den Strukturen ist. Diese Bedingung muß erfüllt sein, da die laterale Ausdehnung der geätzten Strukturen nicht in die Größen b_{sr} und b_{ov} eingeht. Außerdem muß immer ein Streifen aus der Mitte und ein Randstreifen zur Definition von b_{sr} und b_{ov} verwendet werden.

Das Tiefenprofil längs und quer zu den Strukturstreifen

Um einen Eindruck von dem gesamten Tiefenprofil der strukturiert hergestellten Proben zu gewinnen, werden an dieser Stelle Messungen an Proben vorgestellt, die besonders deutlich die beiden Krümmungen zeigen. In Abb. 8.8 ist eine Tiefenprofilmessung eines mittleren Streifens dargestellt, die längs zu den Streifen durchgeführt worden ist. Dabei zeigt sich der große Unterschied zwischen der Ätzrate in der Mitte der Struktur und am Rand. Abbildung 8.8 macht deutlich, daß es wichtig ist, immer in der Mitte der Struktur zu messen, da die Ätzrate zum Rand immer schneller zunimmt. Daß dies auch Auswirkungen auf die beiden durch b_{sr} und b_{ov} charakterisierten Krümmungen hat, ist in Abbildung 8.9 zu erkennen. Durch die

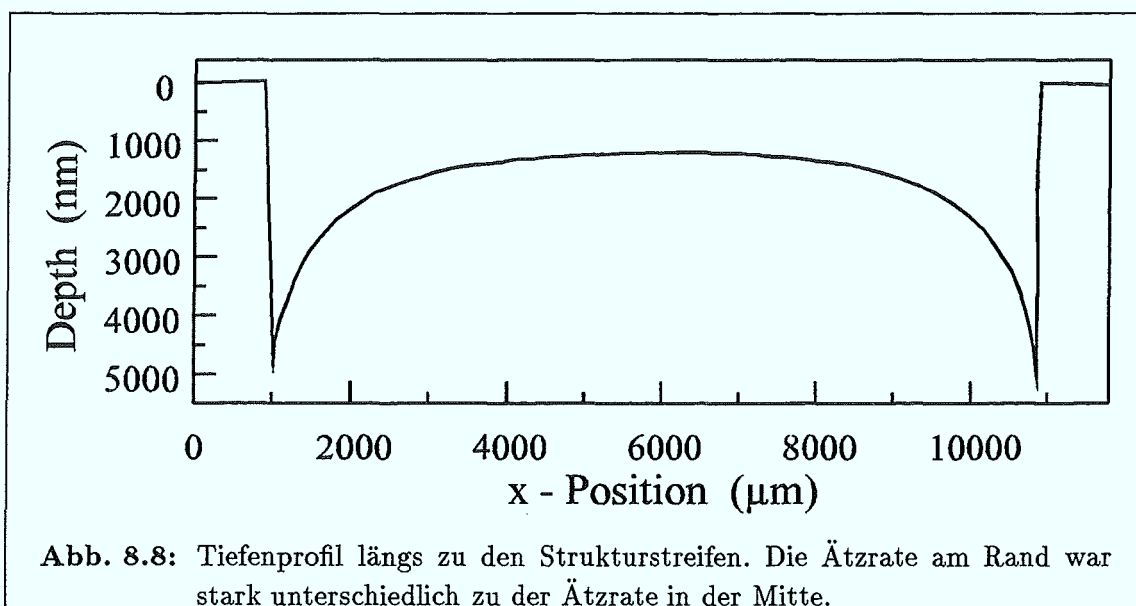
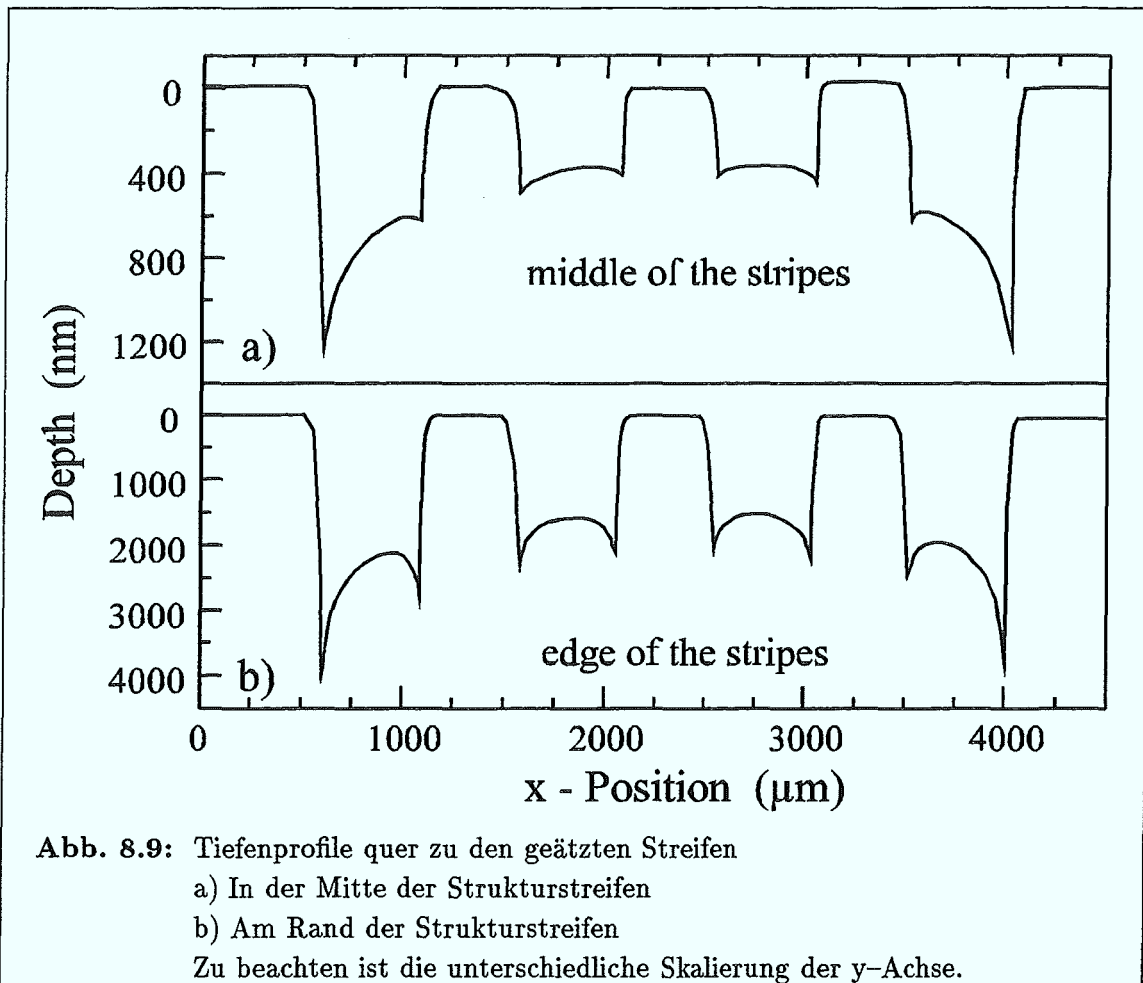


Abb. 8.8: Tiefenprofil längs zu den Strukturstreifen. Die Ätzrate am Rand war stark unterschiedlich zu der Ätzrate in der Mitte.



stark unterschiedliche Skalierung der y-Achse ist es möglich auch mit dem Auge zu beurteilen, daß die mit den einzelnen Strukturen gekoppelte Krümmung stark zugenommen hat, während die Krümmung über die gesamte geätzte Struktur hinweg in etwa gleichbleibt. Durch die oben eingeführten prozentualen Tiefendifferenzen zwischen Strukturrand und -mitte, ist es möglich eine quantitative Aussage über den Krümmungsunterschied zu machen:

- In der Mitte der Struktur sind die prozentualen Tiefendifferenzen:
 - $b_{sr} = 19 \pm 3\%$
 - $b_{ov} = 70 \pm 3\%$
- Am Rand der Struktur sind die prozentualen Tiefendifferenzen:

$$- b_{sr} = 32 \pm 3 \%$$

$$- b_{ov} = 43 \pm 3 \%$$

An diesen Werten ist deutlich zu erkennen, daß die strukturgebundene Krümmung sich im Verhältnis zu der Äztiefe fast verdoppelt, während die Krümmung, die über die gesamte Ätzstrukturen hinweg geht, abnimmt.

Modelle für das Tiefenprofil

Die inhomogenen Äztiefen für strukturiert hergestelltes PS können auf zweierlei Arten begründet werden. Eine Erklärung leitet sich von der Beeinflussung der Feldlinien im Substrat ab, die andere Erklärung benutzt den Elektrolyten zur Begründung der Tiefenprofile. An dieser Stelle sollen die beiden Modelle kurz dargestellt werden.

Betrachtet man die Rückseite eines *Si*-Wafers als eine Elektrode, und die Oberfläche als eine weitere Elektrode, so entsteht ein homogenes Feld im Inneren des Wafers, wenn eine Spannung angelegt wird. Wird jedoch die Oberfläche mit einem Photolack versehen, so daß nur definierte Bereiche an der Oberfläche des Wafers die zweite Elektrode darstellen, so ist der Feldverlauf im Inneren des Wafers nicht mehr homogen. In einem einfachen, elektrostatischen Bild wird der Stromfluß im Wafer durch den Feldverlauf vorgegeben. Dieser weist an den Rändern der strukturierten Bereiche eine Erhöhung der Feldstärke auf. Eine Rechnung mit diesem Ansatz ergab das in Abbildung 8.10 dargestellte Ergebnis [103]. Dazu ist eine Waferdicke von $500 \mu\text{m}$ angenommen worden, was der handelsüblichen Dicke entspricht. Die Breite der Elektroden auf der Oberseite des Wafers betrug genau wie ihr Abstand $240 \mu\text{m}$. Die Fläche zwischen den Elektroden auf der Oberseite und der Rückseite des Wafers ist in quadratische Flächen aufgeteilt worden, um auf diese Weise das elektrische Feld und damit den Stromfluß zu berechnen. Der verstärkte Stromfluß an den Strukturkanten würde zu einer größeren Ätzrate führen. Wenn das Bild an einer horizontalen Achse gespiegelt wird, so erhält man ein Bild, das den gemessenen Tiefenprofilen entspricht.

Die gleiche Argumentation, wie sie gerade auf den Feldverlauf im Substrat angewendet worden ist, kann auch auf den Feldverlauf im Elektrolyten angewendet werden. Aus diesem Grunde ist es sehr schwer, zu unterscheiden, welcher Effekt der Entscheidende ist. Außerdem ist es möglich, daß beide Modellvorstellungen richtig sind, und die Effekte sich verstärken.

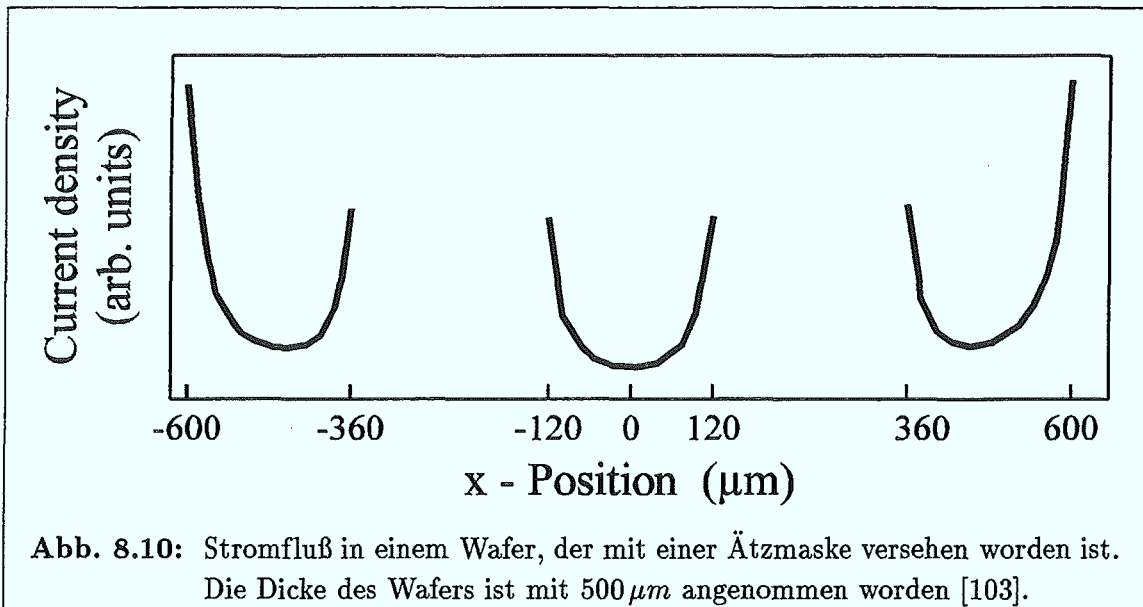


Abb. 8.10: Stromfluß in einem Wafer, der mit einer Ätzmaske versehen worden ist. Die Dicke des Wafers ist mit $500\ \mu\text{m}$ angenommen worden [103].

Um den Einfluß des Elektrolyten zu testen, ist ein Versuch durchgeführt worden, bei dem ein kleiner Teflonblock mit Photolack auf dem Wafer befestigt worden ist. Es kann so an dieser Stelle nicht zu einer Verstärkung von Feldlinien im Elektrolyten kommen. Eine größere Ätzrate sollte an dieser Kante nicht auftreten. Dieser Versuch zeigte teilweise Erfolg. Da aber eine Standardprozessierung des Photolackes aufgrund des darauf aufliegenden Teflonblockes nicht möglich ist – eine vollständige Verdunstung der Lösungsmittel aus dem Photolack ist nicht möglich – kam es zu keiner geraden Strukturkante, was die Aussagekraft der Meßergebnisse einschränkt. Weitere Versuche in dieser Richtung sind noch durchzuführen.

Einfluß der Ätzzeit und der Stromdichte

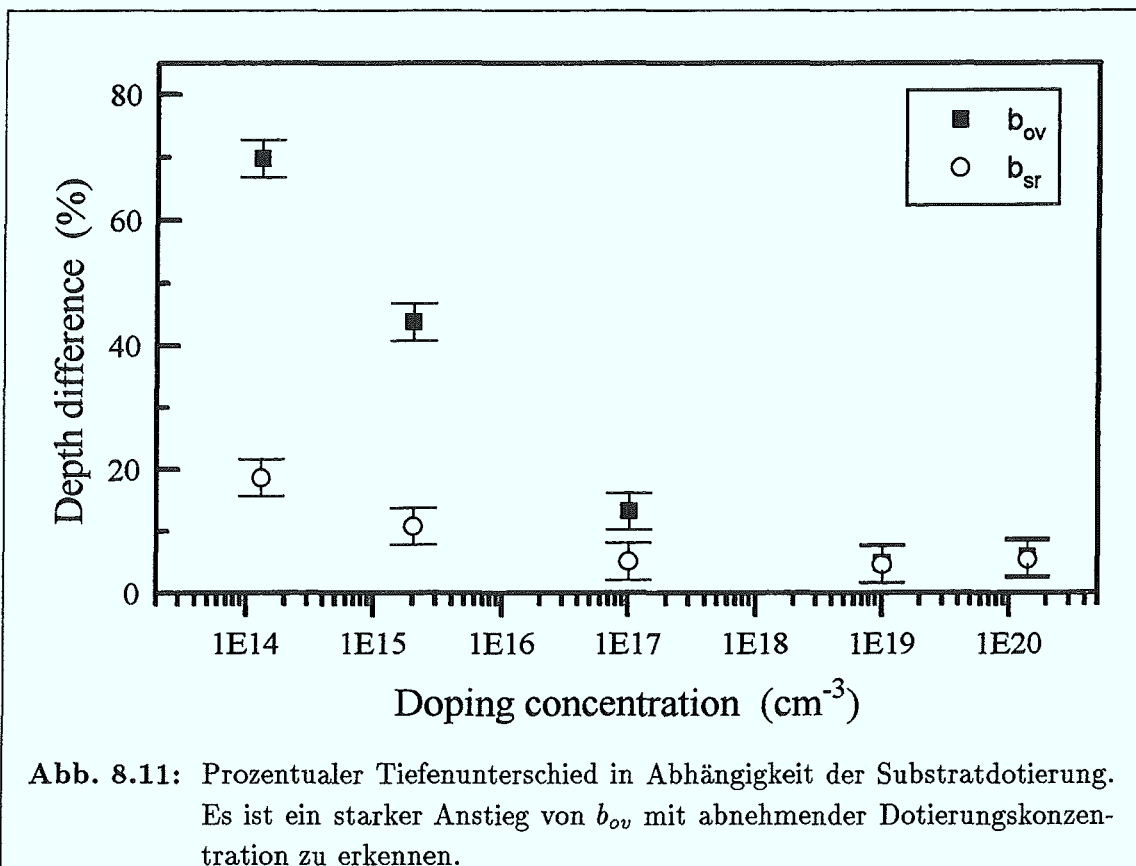
Durch die Größen b_{sr} und b_{ov} ist es möglich ungeachtet ihrer Dicke, poröse Schichten danach zu beurteilen, ob die Interfacekrümmung sich verändert hat. Im Rahmen des Fehlers von $\pm 3\%$ veränderten sich b_{sr} und b_{ov} , sowohl bei unterschiedlichen Stromdichten, als auch bei unterschiedlich langen Ätzzeiten nicht.

Ätzprofil bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen

Eine Möglichkeit zu unterscheiden, ob der Elektrolyt oder das Substrat die entscheidende Größe bei der Inhomogenität der Ätzrate ist, bietet sich durch die Verwen-

derung von unterschiedlich hoch dotiertem Substratmaterial. Die Auswertung dieser Versuchsreihe ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Der Einfluß der Dotierkonzentration auf die Inhomogenität der Ätzrate ist sehr groß. Mit abnehmender Dotierkonzentration steigt b_{ov} sehr rasch von 10 % auf 70 %. Auch die strukturgebundene Krümmung steigt leicht an. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß das Substrat die entscheidende Rolle in der Beeinflussung der Stromdichte und damit der Ätzrateninhomogenität spielt. Zugleich zeigen diese Messungen, daß die Modellvorstellung mit Elektroden auf einem Wafer und der elektrostatischen Lösung dieses Ansatzes, nicht ausreicht, um das Problem vollständig zu erfassen. Dieses Modell beinhaltet keinen Einfluß des Wafermaterials. Der Effekt der größeren Interfacekrümmung könnte auch verursacht werden, durch eine Veränderung des Potentials am Interface Substrat/Elektrolyt. Aus diesem Grunde ist allein mit dieser Meßreihe keine endgültige Entscheidung über die Verursachung des Ätzprofils möglich.

Um zu einer Aussage zu gelangen, ist eine niederdotierte ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) Silicium-Schicht, die epitaktisch auf hochdotiertem Substrat ($1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) gewachsen worden

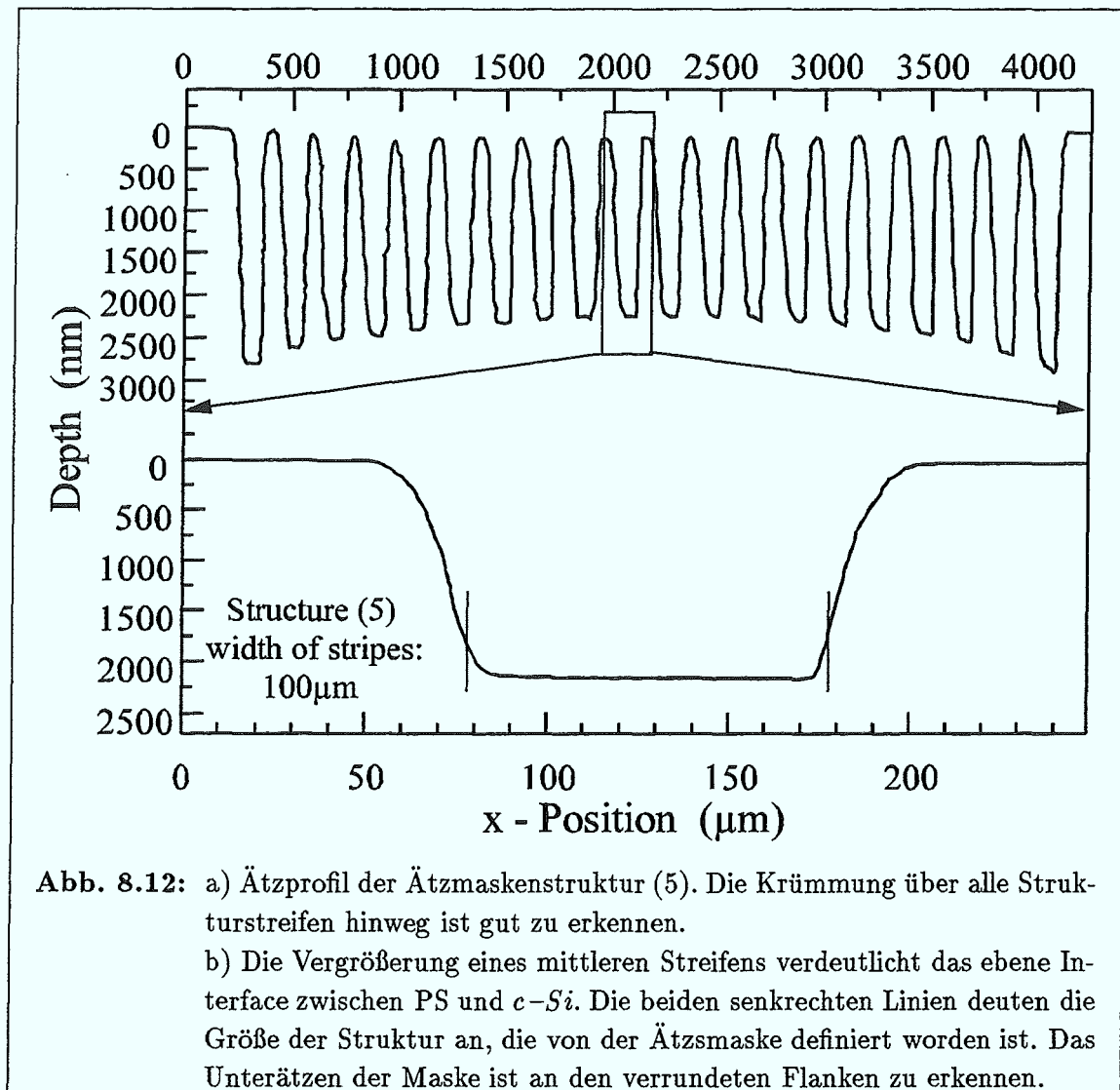


ist, strukturiert geätzt worden. Dieses ist damit zu vergleichen, daß der Rückseitenkontakt nicht mehr $500\ \mu\text{m}$ sondern nur noch die Dicke der Epitaxieschicht – $15\ \mu\text{m}$ – von der Oberfläche des Wafers entfernt ist. In dem einfachen elektrostatischen Modell heißt dies, daß der Abstand zwischen den Elektroden stark reduziert wird, was zu einer weniger starken Ausprägung der Feldstärkeerhöhung an den Rändern der Strukturen führt. Aus Abbildung 8.11 ist ein Wert von $b_{ov} = 43\%$ für normale Substrate der Dotierungskonzentration $2 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ abzulesen. Aus der Herstellung von strukturiert geätztem PS, unter Verwendung der dünnen Epitaxie-Schichten, erhält man einen Wert von 10 bis 12 % für b_{ov} , bei verschiedenen Herstellungszeiten. Dies bedeutet, daß zumindest die Inhomogenität der Ätzrate, die über die gesamte geätzte Struktur hinwegreicht, vom Feldlinienverlauf im Substrat verursacht wird.

Abhängigkeit von der Strukturgröße

Bisher sind die Untersuchungen nur mit der Ätzmaskenstruktur (3) gemacht worden, da eine Vergleichbarkeit der Meßergebnisse gewährleistet sein mußte. Als nächster Schritt wird das Ätzprofil in Abhängigkeit von der Strukturgröße betrachtet. Dazu wurde mit allen in Abschnitt 8.1.2 vorgestellten Ätzmaskenstrukturen poröses Silicium strukturiert hergestellt. Die Ätzzeit betrug $66,5\ \text{s}$, wobei eine Stromdichte von $51,5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ eingestellt wurde.

Mit Abnahme der Breite und des Abstandes der strukturierten Streifen wird die strukturgebundene Krümmung des Interfaces PS / *c-Si* immer kleiner, während die Krümmung über die gesamte Breite aller Streifen – im Rahmen der Beurteilungsgenauigkeit – gleichbleibt. Bei einer Breite der strukturierten Streifen von $250\ \mu\text{m}$ zeigt sich noch das aus den vorhergehenden Abschnitten bekannte Verhalten: Beide Krümmungen sind noch zu erkennen. Bei der nächstkleineren Struktur, die aus Streifen der Breite $100\ \mu\text{m}$ besteht, zeigt sich keine strukturgebundene Krümmung mehr (Abb. 8.12). Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß dies unabhängig von dem Abstand der Strukturen voneinander ist: Das Interface zwischen PS und *c-Si* ist immer eben, wenn die Strukturbreite klein genug ist. Aus diesem Grunde ist die strukturgebundene Krümmung – im Gegensatz zu der Krümmung, die über die gesamten geätzten Bereiche hinweg reicht – kein Problem im Hinblick auf eine Bauelementanwendung des PS, solange nur Strukturgrößen $\leq 100\ \mu\text{m}$ benötigt werden.



8.2 Andere Materialien für Ätzmasken

Bisher ist als einziges Maskenmaterial Photolack verwendet worden. In diesem Kapitel sollen andere Materialien kurz vorgestellt werden und eine Beschreibung der bisherigen Untersuchungen erfolgen.

Die Ursache des in Kapitel 8.1.2 beschriebenen Unterätzens des Photolackes sollte mittels verschiedener Ätzmaskenmaterialien zu klären sein. Es ist nicht zu erwarten, daß sich alle Ätzmaskenmaterialien auf gleiche Weise bzw. gleichschnell vom Substrat ablösen. Aus diesem Grund sind Ätzmasken der Struktur (3) (siehe Kap.

8.1.2) aus PECVD-Siliciumnitrid (SiN) und aus Polyimid auf Substraten mit einer Dotierkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ hergestellt worden. Bei beiden Materialien tritt das Problem auf, daß sie nicht resistent genug gegenüber dem HF im Elektroden sind. Dies läßt sich lösen, indem die Proben vor der Herstellung des PS bei hohen Temperaturen getempert bzw. ausgebacken werden. Dieser Prozeßschritt macht ein späteres Ablösen der Ätzmaske ohne eine Beeinflussung der porösen Schicht allerdings schwierig, was gegenüber dem Photolack ein Nachteil ist.

SEM-Aufnahmen haben gezeigt, daß bei Polyimid genau das gleiche Unterätzverhalten beobachtet werden kann, wie beim Photolack. Dies spricht gegen die Erklärung des Unterätzens durch ein Ablösen des Photolackes. Eine quantitative Auswertung war nicht möglich, da diese durch ein Vermessen des Unterätzens durch eine Betrachtung der Substratoberfläche mit einem Lichtmikroskop geschieht. Da aber das Polyimid auch nach der Herstellung des PS noch vorhanden ist, macht es eine Betrachtung der Substratoberfläche unmöglich. Eine Auswertung der Ätzprofile ist nicht sinnvoll, da Polyimid einen Umkehrprozeß bei der Belichtung erfordert, was in einer inversen Struktur (3) – d.h. daß nur die Streifen nicht geätzt worden sind – resultiert. Bei Siliciumnitrid hat die Messung des Tiefenprofils ergeben, daß sich die Krümmungen des Interfaces PS / c -Si genauso einstellt wie bei den Photolackätzmasken. Eine Betrachtung des Querschnittes der Probe zeigt deutlich, daß ein isotropes Ätzen in alle Richtungen stattfindet. Dies bedeutet, daß das Ätzprofil senkrecht auf der Waferoberfläche steht [104] und sich nicht – wie bei den Photolackmasken (Abb. 8.2) – asymptotisch der Waferoberfläche nähert.

Zusammen mit den Untersuchungen aus Kap. 8.1.2 folgt daraus, daß die Ablösung der Photolackätzmasken und des Polyimids vermutlich durch die Bildung von Wasserstoff während des Ätzens erfolgt. Findet kein Stromfluß statt, so wird der Lack auch nicht vom Substrat abgelöst.

Als weitere Maskenmaterialien kommen verschiedene Metalle in Frage. Bei der Auswahl muß berücksichtigt werden, daß die Resistenz der Metalle gegenüber HF gewährleistet ist. Ein Unterschied zu den bisher besprochenen Materialien besteht darin, daß bisher nur Isolatormaterialien verwendet worden sind. Fließt ein Strom durch die Ätzmaske, so verändert dies die Stromdichte, die für den Ätzprozeß zur Verfügung steht. Ein weiteres Problem besteht darin, daß bei einem Stromfluß die Metallmaske anodisch oxidiert wird, was wiederum zu einer Stromdichteänderung führt.

Eine andere Möglichkeit ist, ein Metall zu verwenden, das vollständig chemisch inert gegenüber Reaktionen mit dem Elektrolyten ist. In diesem Fall fließt kein Strom

durch die Ätzmaske, da ein Stromfluß an einem Interface Elektrode / Elektrolyt nur durch eine elektrochemische Reaktion stattfinden kann. Ein inertes Maskenmaterial ist z.B. Gold. Dies steht im Gegensatz zu Berichten in der Literatur, die von einer Beeinflussung des Unterätzverhaltens sprechen, indem ein Stromfluß durch eine Goldmaske in den Elektrolyten ermöglicht wird [102]. Wird eine Goldätzmaske verwendet, so erhält man bei der strukturierten Herstellung des PS wieder ein Tiefenprofil, wie es schon aus der Strukturierung mit Photolack bekannt ist.

Abschließend kann gesagt werden, daß Photolack den Vorteil einer Prozessierung in wenigen Arbeitsschritten bietet und er nach der Herstellung des PS gut wieder entfernt werden kann. Eine Herstellung von kleinen, strukturiert geätzten porösen Bereichen ist allerdings nicht möglich. Siliciumnitridätzmasken haben den Nachteil, daß sie aufwendiger herzustellen sind. Aus diesem Grund ist eine Wahl des Ätzmaskenmaterials je nach Anforderung notwendig.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist poröses Silicium untersucht worden, das auf p -dotierten Substraten hergestellt worden ist. Dabei sind die Proben mittels Lichtmikroskop, Oberflächenprofiler, SEM sowie RAMAN-, Photolumineszenz-, spektroskopischer Ellipsometrie, IR- und VIS-UV-Reflexions-Spektroskopie charakterisiert worden.

Um eine präzise Herstellung von Schichten aus porösem Silicium zu erlauben, ist eine Eichung der Ätzrate in Abhängigkeit von der verwendeten Stromdichte mittels eines Rasterelektronenmikroskops erfolgt. Zusammen mit einer Neubetrachtung gravimetrischer Messungen, ist es möglich gewesen, die makroskopischen Größen von PS – die Schichtdicke und die Porosität – genauer als bisher zu bestimmen.

Um die Photolumineszenz des porösen Siliciums zu steigern sind verschiedene Wege gewählt worden. Zum Einen ist poröses Silicium überkritisch getrocknet worden, was einen völlig neuen Weg in der porösen Silicium Technologie darstellt. Dies hat dazu geführt, daß eine maximale Porosität erzielt worden ist, die – absolut – gesehen um über 15 % höher lag, als die bis dahin erreichten Porositäten. Damit verbunden war ein exponentieller Anstieg in der Photolumineszenzintensität. Es hat sich jedoch gezeigt, daß mittels RAMAN-Spektroskopie keine Aussagen über die Mikrostruktur von hochporösem überkritisch getrockneten PS gemacht werden kann. Eine Erwärmung des PS während der Messung und die starke Oxidation des PS durch den Trocknungsprozeß, machen eine Bestimmung der Kristallitgrößenverteilung unmöglich.

Eine weitere Möglichkeit die Photolumineszenz zu steigern, ist die Herstellung von PS unter Beleuchtung. Aufbauend auf Ergebnissen der Arbeitsgruppe [6], war es möglich, die Photolumineszenz von PS aus p -Si so weit zu steigern, daß die Intensität erstmals in der Größenordnung von PS aus n -Si lag. Dabei hat sich gezeigt, daß die Photolumineszenz mit der Beleuchtungsdauer und Intensität zunimmt. Als besonders geeignet für die Beleuchtung, hat sich die 647 nm Linie des Kr⁺-Ionenlasers

herausgestellt. Da die intensiv beleuchteten Proben aber sehr instabil sind, ist es wünschenswert, die Möglichkeiten des überkritischen Trocknungsprozesses in der Zukunft bei beleuchteten Proben auszunutzen.

Um Schichtsysteme aus porösem Silicium als optische Filter und Reflektoren einsetzen zu können, war es notwendig, eine Bestimmung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der zur Herstellung verwendeten Stromdichte vorzunehmen. Dadurch war es möglich, BRAGG-Reflektoren zu entwerfen, deren Reflexionsmaxima vom roten bis zum blauen Bereich des sichtbaren Spektrums reichen. Weitere Arbeit ist auf diesem Gebiet notwendig, da eine Verwendung von hochdotierten Substraten einen größeren Bereich im Brechungsindex erlaubt und somit eine Verbesserung der optischen Eigenschaften der porösen Übergitter zu erwarten ist.

Anhand eines oxidierten FABRY-PEROT-Filters ist gezeigt worden, daß es möglich ist, ein optisches Bauelement aus PS herzustellen, welches wenig empfindlich gegenüber Umwelteinflüssen ist. Damit ist ein großer Schritt in Richtung Einsatzfähigkeit als optisches Bauelement gelungen.

Ein weiterer wichtiger Schritt in Richtung Bauelement ist durch die strukturierte Herstellung von PS vollzogen worden. Die Inhomogenitäten im Tiefenprofil der geätzten Bereiche konnten dem Einfluß des Substrates zugeordnet werden. In dem *Si*-Substrat, dessen Oberfläche nur teilweise durch den Elektrolyten kontaktiert wird, bildet sich ein inhomogenes, elektrisches Feld aus. Dies führt zu einem verstärkten Ätzen in den Randbereichen der durch die Ätzmaske definierten Strukturen. Es ist jedoch noch nicht geklärt worden, aus welchem Grund die Dotierungskonzentration einen Einfluß auf das Ätzprofil hat. Um die Ätzprofile von strukturiert hergestelltem PS quantitativ zu erfassen, sind zwei neue Größen eingeführt worden, die die prozentuale Tiefendifferenz beschreiben.

Auf dem weiten Gebiet der Materialien, die für Ätzmasken verwendet werden können, sind erste Untersuchungen durchgeführt worden, die gezeigt haben, daß eine Strukturierung mittels Photolack keine Strukturabstände unterhalb von $50 \mu m$ erlaubt, da der Photolack abgelöst wird. Dieser Ablöseprozeß ist von der Stromdichte abhängig, was auf eine Ablösung des Lackes durch Wasserstoff hinweist, der bei der Herstellung von PS entsteht. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet müssen zeigen, ob ein geeignete Ätzmaskenmaterial gefunden werden kann, das nach der Ätzung des PS wieder entfernt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J., **35**, 333, (1956)
- [2] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046, (1990)
- [3] A. Halimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiesy, F.Gaspard, R.Herino, M.Ligeon und F.Muller, Appl. Phys. Lett., **59** (3), 304, (1991)
- [4] A. Richter, P. Steiner, F. Koslowski und W. Lang, IEEE Electron Device Letters, **12**, 691, (1991)
- [5] L.T. Canham, W.Y. Leong, M.I.J. Beale, T.I. Cox und L. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2563, (1992)
- [6] M. Thönissen: *Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silicium*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1993), M. Thönissen, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2979, ISSN 0944-2952
- [7] L.T. Canham, A.G. Cullis, C. Pickering, O.D. Dosser, T.I. Cox und T.P.Lynch, Nature, **368**, 133, (1994)
- [8] C. Pickering, M.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson und R. Greef, J. Phys. C: Solid State Phys., **17**, 5535, (1984)
- [9] R.L. Smith und S.D. Collins, J. Appl. Phys., **71** (8), R1, (1992)
- [10] V. Lehmann und U. Gösele, Appl. Phys. Lett., **58**, 856, (1991)
- [11] R. Memming und G. Schwandt, Surf. Sci., **4**, 109, (1966)
- [12] V. Lehmann: *Untersuchung der Siliciumoberfläche mit elektrochemischen Methoden*, Doktorarbeit, Universität Erlangen, (1988)
- [13] H. Föll, Appl. Phys. A, **53**, 8, (1991)

- [14] V. Lehmann und H. Föll, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (2), 653, (1990)
- [15] V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (10), 2836, (1993)
- [16] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil und J.C. Pfister, *J. Crystal Growth*, **68**, , (1984)
- [17] H. Sugiyama und O. Nittono, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28** (11), L2013, (1989)
- [18] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe und A. Hiraki, *Jap. J. Appl. Phys.*, **29** (2), L201, (1990)
- [19] D. Bellet, G. Dolino, M. Ligeon, P. Blanc und M. Krisch, *J. Appl. Phys.*, **71** (1), 123, (1992)
- [20] T. van Buuren, Y. Gao, T. Tiedje, J.R. Dahn und B.M. Way, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (24), 3013, (1992)
- [21] V. Lehmann, H. Cerva und U. Gösele, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **256**, 3, (1992)
- [22] IUPAC: *Manual of Symbols and Terminology*, (1972)
- [23] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew und A.G.Cullis, *J. Cryst. Growth*, **73**, 622, (1985)
- [24] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew und A.G. Cullis, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 86, (1985)
- [25] R.L. Smith und S.D. Collins, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-33**, 83, (1986)
- [26] R.C. Anderson, R.S. Muller und C.W. Tobias, *Sensors and Actuators*, **A-23**, 835, (1990)
- [27] R.L. Smith, S.F. Chuang und S.D. Collins, *J. Electronic Materials*, **17** (6), 533, (1988)
- [28] V. Lehman und U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (8), 856, (1991)
- [29] L. Canham, *Physics World*, **3**, 41, (1992)
- [30] G.D. Sanders und Yia-Chung Chang, *Phys. Rev. B*, **45** (16), 856, (1992)

- [31] A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Naish, L.T. Canham, P.D.J. Calcott und A. Qteish, *Phys. Rev. Lett.*, **69** (8), 1232, (1992)
- [32] J.P. Proot, C. Delerue und G. Allan, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1948, (1992)
- [33] S. Frohnhoff: *Spektroskopische Untersuchungen zur Bildung und Degradation poröser Silicium-Schichten*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1993), S. Frohnhoff, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2765, ISSN 0944-2952
- [34] M.G. Berger: *Charakterisierung gestörter und nanokristalliner Halbleiterschichten mittels inelastischer Lichtstreuung*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1992), M.G. Berger, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2607, ISSN 0366-0885
- [35] H. Münder, St. Frohnhoff, M.G. Berger, M. Marso, M. Thönissen, R. Arens-Fischer und H. Lüth, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **358**, (1995)
- [36] H. Münder: *Mikrostruktur des porösen Siliciums*, Doktorarbeit, RWTH Aachen, (1992), H. Münder, in *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, Jül- 2606, ISSN 0366-0885
- [37] G. Bomchil, A. Halimaoui und R. Herino, *Micrelectronic Eng.*, **8**, 293, (1988)
- [38] G. Bomchil, A. Halimaoui und R. Herino, *Appl. Surf. Sci.*, **41** (42), 604, (1989)
- [39] N. Noguchi und I. Suemune, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1492, (1993)
- [40] W. Theiß, P. Grosse, H. Münder, H. Lüth, R. Herino und M. Ligeon, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **238**, 215, (1993)
- [41] H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, T. Eickhoff und H. Lüth, *Appl. Surf. Science*, **56-58**, 6, (1992)
- [42] T. Ito et al., *Physica B*, (1991)
- [43] H. Lüth: *Surfaces and interfaces of solid materials*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1995)
- [44] F.J. Grunthner, P.J. Grunthner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian und A. Madhukar, *Phys. Rev. Lett.*, **43** (22), 1683, (1979)
- [45] R.W. Hardemann et al., *Surf. Sci.*, **152**, 422, (1991)

- [46] A. Roy et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1665, (1991)
- [47] S.M. Sze: *VLSI Technology*, McGraw Hill International Edition, New York, (1988)
- [48] P.D.J. Calcott, K.J. Nash, L.T. Canham, M.J. Kane und D. Brumhead: *The luminescence mechanism of porous silicon*, In: *Microcrystalline Semiconductors: Material Science and Devices*, Band 283 der Reihe *MRS Symp. Proc.*, Seite 143, MRS, (1993)
- [49] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov und V. Gavrilenko: *Some perspectives on the luminescence mechanism via surface-confined states of porous silicon*, In: *Microcrystalline Semiconductors: Material Science and Devices*, Band 283 der Reihe *MRS Symp. Proc.*, Seite 197, MRS, (1993)
- [50] G. D. Sanders und Yia-Chung Chang, *Phys. Rev. B*, **45**, 856, (1992)
- [51] D. Andsager, J. Hilliard, J.M. Hetrick, L.H. AbuHassan, M. Plisch und M.H. Nayfeh, *J. Appl. Phys.*, **74**, 4783, (1993)
- [52] H. Münder, M.G. Berger, S. Frohnhoff, M. Thönissen, H. Lüth, W. Theiß und L. Küpper: *The influence of microelectronic processing steps on the properties of porous Si-layers*, In: *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, Band 244 der Reihe *NATO ASI Series, Series E: Appl. Sci.*, Seite 75-80, Kluwer Academic Publishers, (1993)
- [53] C.V. Raman, *Ind. J. Phys*, **2**, 387, (1928)
- [54] G. Landsberg und L. Mandelstam, *Naturwiss.*, **16**, 57, (1928)
- [55] M. Cardona (Herausgeber): *Lightscattering in Solids I*, Band 8 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1983)
- [56] M. Cardona und Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids II*, Band 50 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1982)
- [57] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids III*, Band 51 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1982)

- [58] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids IV*, Band 54 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1984)
- [59] M. Cardona und G. Güntherodt (Herausgeber): *Lightscattering in Solids V*, Band 66 der Reihe *Topics in Applied Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, (1989)
- [60] W. Hayes und R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals*, John Wiley & Sons, New York, (1978)
- [61] L.D. Landau und E.M. Lifshitz : *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford, (1968)
- [62] W. Richter und G. Höhler : *Resonant Raman Scattering in Semiconductors*, Band 78 der Reihe *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1976)
- [63] A. Compaan und H.J. Trodahl, Phys. Rev. B, **29** (2), 793, (1984)
- [64] W. Richter: Band 78 der Reihe *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1976)
- [65] H. Richter, Z.P. Wang und L. Ley, Solid State Commun., **39**, 625, (1981)
- [66] I.H. Campbell und P.M. Fauchet, Solid State Commun., **58** (10), 739, (1986)
- [67] H. Ibach und H. Lüth : *Festkörperphysik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 2. Auflage, (1990)
- [68] D. Bergman: *Les Méthodes de l'Homogénéisation*, Edition Eyrolles, Paris, (1985)
- [69] J.C. Maxwell Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London, **203**, 385, (1904)
- [70] H. Looyenga, *Physica*, **31**, 401, (1965)
- [71] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig), **24**, 636, (1935)
- [72] U. Rossow: *Spektroskopische Ellipsometrie an Halbleitergrenzflächen*, Doktorarbeit, TU Berlin, (1993)
- [73] R.M.A. Azzam und N.M. Bashara (Herausgeber): *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing Company, (1977)

- [74] H. Lüth, *J. de Physique*, **11**, C5-115, (1977)
- [75] F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg und H.L. Steinberg, *J. Res.*, **67A**, 4766, (1963)
- [76] M. U. Oehlers: *Charakterisierung von Halbleiterschichtsystemen mittels Mikro-Raman-Spektroskopie*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1990)
- [77] D. Bermejo und M. Cardona, *J. Non-Cryst. Sol.*, **32**, 405, (1979)
- [78] R.T. Collins, M.A. Tischler und J.H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (14), 1649, (1992)
- [79] W. Theiß: *Optische Eigenschaften inhomogener Materialien*, Doktorarbeit, RWTH Aachen, (1989)
- [80] Markus Arntzen: *Optische Spektroskopie an vertikal strukturiertem, porösem Silicium*, Diplomarbeit, RWTH Aachen, (1994)
- [81] P. Grosse in *Festkörperprobleme / Advances in solid states* Vieweg, Braunschweig, (1991)
- [82] SCOUT Doing optics by computer: *A Windows application written by W. Theiß*, University of Technology Aachen (RWTH), Germany
- [83] W. Theiß: *IR-Spectroscopy of porous silicon*, Courses given at the International Winter School Les Houches February 1994, Les Editions de Physique (France), Springer Verlag (Germany), (1995)
- [84] W. Theiß: *The Use of Effective Medium Theories in Optical Spectroscopy in Festkörperprobleme / Advances in solid states*, Band 33, Seite 149, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, (1994)
- [85] Brendel, *J. Appl. Phys.*, **1**, 71, (1992)
- [86] W. Theiß: *private Mitteilungen*
- [87] B. Drevillon, J.Y. Parey, M. Stchakowsky, R. Benferhat, Y. Josserand und B. Schlayen, *SPIE Proceedings*, (1990)
- [88] J. Czochralski, *Z. Phys. Chemie*, **92**, 219, (1917)
- [89] W. Keller und A. Mühlbauer: *Float-Zone Silicon*, Marcel Dekker, New York, (1981)

- [90] W.F. Beadle, R.D. Plummer und J.C.C. Tsai: *Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers*, (in Druck)
- [91] Landolt Börnstein: *Semiconductors, Group III Crystals and Solid State Physics*, Band 17, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, (1984)
- [92] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand und J.L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (8), 1994, (1987)
- [93] M.G. Berger: *Poröses Silicium für die Mikrooptik: Herstellung, Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen*, Doktorarbeit, RWTH Aachen, (1995)
- [94] M.G. Berger, C. Dieker, M. Thönissen, L. Vescan, H. Lüth, H. Münder, W. Theiß M. Wernke und P. Grosse, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **27**, 1333, (1994)
- [95] M.J. Bommel und A.B. deHaan, *J. Mat. Sci.*, **29**, 943, (1994)
- [96] S.S. Kistler, *Nature*, **127**, 741, (1931)
- [97] U. Klett, T. Heinrich, A. Emmerling und J. Fricke, *Proc. Int. Symp. Advances in Sol-Gel Processing*, Chicago, Aug. 25–26, (1993)
- [98] U. Grüning und A. Yelon, *Thin Solid Films*, **255**, 135, (1995)
- [99] V. Petrova-Koch, A. Kux, F. Müller, T. Muschik, F. Koch und V. Lehmann: *Composition and morphology of luminescent porous Si*, In: *Light Emission from Silicon*, Band 256 der Reihe *MRS Symp. Proc.*, Seite 41, MRS, (1993)
- [100] W. Theiß, R. Arens-Fischer, M. Arntzen, M.G. Berger, S. Frohnhoff, S. Hilbrich und M. Wernke: *Probing optical transitions in porous silicon by reflectance spectroscopy in the near infrared, visible and uv*, *MRS Symp. Proc.*, MRS, (1995), (in Druck)
- [101] *Handbook of optics*, McGraw Hill, (1978)
- [102] W. Lang P. Steiner, *Thin Solid Films*, **255**, 52, (1995)
- [103] M. Marso: *private Mitteilungen*
- [104] M. Krüger, R. Arens-Fischer, M. Thönissen, H. Münder, M.G. Berger, H. Lüth, S. Hilbrich und W. Theiß, *Thin Solid Films*, (in Druck), (1996)

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Vergabe der Diplomarbeit und die Möglichkeit, diese am Institut für Schicht- und Ionentechnik durchführen zu können,

Herrn Dipl. Phys. M.G. Berger für die hervorragende Betreuung der Arbeit, die vielen Diskussionen zum Thema strukturiertes poröses Silicium und die ständige Offenheit für Fragen und Diskussionen zur Physik,

Herrn Dipl. Phys. M. Thönissen für die Einarbeitung in die experimentellen Techniken und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre,

Herrn Dr. H. Münder für die Bereitschaft immer zur Stelle zu sein, wenn Hilfe benötigt wurde,

Herrn Dipl. Phys. S. Frohnhoff, Herrn O. Glück und Herrn Dipl. Phys. M. Krüger für die sehr gute Zusammenarbeit,

den gesamten porSi-Leuten für den großen Spaß, den es gemacht hat, mit Ihnen an dem sehr interessanten Thema poröses Silicium zu arbeiten,

Herrn Dr. W. Theiß, Herrn Dipl. Phys. M. Arntzen sowie Herrn Dipl. Phys. S. Hilbrich für die Reflexionsmessungen und deren Diskussion,

Herrn Dr. M. Marso für die Diskussionen zum Thema strukturiertes poröses Silicium und die Rechnungen zu Feldverläufen in strukturierten Wafern,

Frau K. Winz für die Ellipsometriemessungen,

Herrn Dipl. Ing. H.-P. Bochem für die SEM-Aufnahmen,

dem gesamten Reinraumteam für die Einweisung in die Photolithographie und die vielen Tips zu diesem Thema,

Herrn Dipl. Phys. M.G. Berger und Herrn Dr. H. Münder für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskriptes,

sowie allen Mitarbeiter des Instituts für Schicht- und Ionentechnik für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Jül-3210
März 1996
ISSN 0944-2952