

Herstellung von spannungsoptimierten Silizium-Membranen  
durch den elektrochemischen Ätzstopp an pn-Übergängen

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim  
Fachbereich Physik  
der Universität Kassel  
Universität des Landes Hessen

von  
Eva Soßna  
aus Regensburg

Kassel  
2002

Betreuer der Arbeit	Prof. Dr. R. Kassing
Erstgutachter	Prof. Dr. R. Kassing
Zweitgutachter	Prof. Dr. H. Hillmer

Prüfungsgremium	Prof. Dr. H. Deuling
	Prof. Dr. H. Hillmer
	Prof. Dr. R. Kassing
	Prof. Dr. K. Röhl

Tag der mündlichen Prüfung: 6.12.2002



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>iii</b>
<b>1 Silizium - das Ausgangsmaterial</b>	<b>1</b>
1.1 Allgemeine Eigenschaften von Silizium . . . . .	1
1.1.1 Herstellung . . . . .	2
1.1.2 Kristallstruktur . . . . .	3
1.2 Halbleiter/Vakuum-Grenzfläche . . . . .	5
1.3 Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche . . . . .	7
1.3.1 Energiezustände im Elektrolyten . . . . .	8
1.3.2 Phasengrenzfläche . . . . .	9
1.3.2.1 Struktur der Ladungsverteilung . . . . .	9
1.3.2.2 Energieverlauf . . . . .	10
1.3.2.3 Ladungstransfer und Reaktionskinetik . . . . .	12
1.3.2.4 Oberflächenzustände an der Phasengrenze . . . . .	13
<b>2 pn-Übergang im Silizium</b>	<b>15</b>
2.1 pn-Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	16
2.1.1 Raumladung . . . . .	16
2.1.2 Elektrisches Feld . . . . .	17
2.1.3 Potential . . . . .	19
2.1.4 Weite der Raumladungszone . . . . .	20
2.1.5 Bändermodell . . . . .	20
2.2 pn-Übergang im Nichtgleichgewicht . . . . .	21
2.2.1 Phänomenologische Betrachtung . . . . .	21
2.2.2 Shockley´sche Vereinfachungen . . . . .	22
2.2.3 Raumladungszone . . . . .	22
<b>3 Ätzverhalten von Silizium</b>	<b>25</b>
3.1 Trockenätzen . . . . .	25
3.2 Naßchemische Ätzen . . . . .	27
3.2.1 Isotropes Ätzen . . . . .	28
3.2.2 Anisotropes Ätzen . . . . .	28
3.3 Ätzen von Silizium in KOH-Lösung . . . . .	30
3.3.1 Phasengrenzfläche Si/KOH-H <sub>2</sub> O . . . . .	30
3.3.2 Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen . . . . .	32
3.3.3 Anisotropieeffekte . . . . .	38

3.4	Elektrochemisches Ätzen . . . . .	38
3.5	Ätzen von Siliziumdioxid in KOH-Lösung . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Ätzstoppmethoden</b>	<b>43</b>
4.1	Ätzstopp an p <sup>+</sup> -Silizium . . . . .	44
4.2	Elektrochemischer Ätzstopp . . . . .	46
4.2.1	Experiment . . . . .	46
4.2.1.1	Probenpräparation . . . . .	46
4.2.1.2	Aufbau . . . . .	49
4.2.2	Resultat . . . . .	50
4.2.3	Erklärung des anodischen Ätzstopps . . . . .	52
4.3	Mittels pn-Übergang kontrollierter elektrochemischer Ätzstopp . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Ellipsometrie</b>	<b>61</b>
5.1	Grundgleichungen der Ellipsometrie . . . . .	62
5.2	Meßaufbau der IR-VASE <sup>TM</sup> . . . . .	65
5.3	Auswertverfahren . . . . .	67
5.4	Ergebnis . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Elastische Eigenschaften</b>	<b>75</b>
6.1	Elastizitätstheorie . . . . .	75
6.2	Eigenschaften des Siliziums . . . . .	77
<b>7</b>	<b>Laser-Speckle Extensometer</b>	<b>79</b>
7.1	Meßmethode . . . . .	79
7.2	Herstellung der Proben . . . . .	80
7.3	Versuchsdurchführung und Ergebnisse . . . . .	81
<b>8</b>	<b>Laserakustische Oberflächenwellen</b>	<b>85</b>
8.1	Theorie . . . . .	85
8.2	Meßmethode . . . . .	86
8.3	Ergebnisse . . . . .	88
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>Ätzraten des Si und SiO<sub>2</sub> in KOH</b>	<b>95</b>
	Literaturverzeichnis	97
	Liste der Veröffentlichungen	105
	Danksagung	107
	Lebenslauf	109
	Erklärung	111

# Einleitung

Vor über 40 Jahren begann die „Siliziumrevolution“ [1] mit der Einführung der ersten integrierten Schaltung (IC: integrated circuit). Mikroelektromechanische Systeme (MEMS) sind der nächste logische Schritt. MEMS ist eine relativ neue Technologie. Sie nutzt die existierenden Infrastrukturen der Mikroelektronik aus, wobei insbesondere die präzisen lithographischen Verfahren und das Konzept der parallelen Fertigungsprozesse angewendet werden. Es entstehen komplexe dreidimensionale mikromechanische Systeme mit Strukturgrößen im sub-Mikrometer-Bereich.

Die Herstellung mikromechanischer Bauelemente auf der Basis von Silizium ermöglicht die monolithische Integration von mikroelektronischen Funktionsgruppen und mechanischen Elementen auf einem Chip. Für eine Vielzahl von Anwendungen ist dies äußerst interessant, da auf diesem Weg ganz allgemein intelligente Sensor- und Aktuatorssysteme herstellbar sind [2].

Der Sensorik kommt in vielen Bereichen der Technik in zunehmendem Maße eine Schlüsselrolle zu. Sensoren sind die Sinnesorgane künstlicher Systeme, die die Schnittstelle der Ansteuerungselektronik zur Außenwelt bilden [3].

Drucksensoren bestehen im wesentlichen aus einer allseitig eingespannten Membran. Bei Beschleunigungssensoren [4, 5] werden neben Membranen auch elastische Biegebalken (Cantilever) als Signalaufnehmer benutzt. Cantilever mit einer scharfen Spitze am offenen Ende werden auch als Sonden für Rastermikroskopieverfahren wie AFM (atomic force microscopy) [6] und SNOM (scanning near-field optical microscopy) [7] verwendet.

All diesen Sensoren liegen Siliziummembranen zu Grunde. Die Membranen werden mit unterschiedlichen Verfahren hergestellt. Zum Teil kann man Opferschichten benutzen. Will man jedoch Membranen aus kristallinem Silizium, so muß man auf Ätzstopptechniken zurückgreifen. Eine gängige Methode verwendet vergrabene  $p^+$ -Schichten. Die sehr hohe Dotierung des Siliziums führt jedoch zu unüberwindbaren Problemen bei der Schaltungskreisintegration. Die Verwendung von pn-Übergängen beim elektrochemischen Ätzen als Ätzstopp scheint eine aussichtsreiche Lösung. Die Dotierstoffkonzentrationen sind unkritisch, da sie die Elektronik nicht beeinflussen. Die Siliziummembranen lassen sich mit den üblichen Standard-IC-Prozessen herstellen.

Dünne Siliziummembranen finden nicht nur in der Sensorik sondern auch als Masken für Lithographieverfahren der nächsten Generation (NGL: next generation lithography) Anwendung [8]. Dabei lassen die strukturierten Membranen in den gewünschten Gebieten die Korpuskularstrahlen wie Elektronen oder Ionen (IPL: Ionenprojektionslithographie) durch und in den anderen Bereichen werden sie gestoppt. Somit wird der Kontrast der Abbildung erzeugt.

Mit der fortschreitenden Miniaturisierung der mikroelektromechanischen Systeme kommt

den mechanischen Eigenschaften von dünnen Schichten, die bisher als unkritisch gesehen wurden, größere Bedeutung zu. Besonders wenn dünne Schichten gegenüber äußeren Kräften mechanisch stabil sein müssen. Zur Auslegung solcher Systeme werden Angaben über mechanische Eigenschaften und elastische Größen wie Young'sches Modul gefordert. Da über solche Werkstoffe bestenfalls eingehende Eigenschaftsdaten von makroskopischen Materialdimensionen vorliegen, ist es von großer Bedeutung, diese Eigenschaften an dünnen Strukturen direkt zu bestimmen. Eine Übertragung aufgrund des signifikanten Oberflächen-Volumenverhältnisses scheint fraglich. Dieser sogenannte Größeneinfluß wird in jüngster Zeit auch an den mechanischen Eigenschaften von dünnen Folien und Filmen untersucht [9]. Das bedeutet wiederum, daß unerwartete Eigenschaftsänderungen auftreten können, wenn die Dimensionen der Probe die Größe von mikrostrukturellen Parametern annimmt.

Obwohl in der Literatur [10, 11] die elastischen Eigenschaftswerte von Silizium angegeben sind, so sind sie für zweidimensionales Silizium kaum gemessen worden. Zudem ist bekannt, daß Dotierungen des Siliziums mit Fremdatomen im Bereich von  $10^{19}$  Atomen pro  $\text{cm}^3$  zu inneren Spannungen führen. Dies kann wiederum die elastischen Größen beeinflussen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zum einen darin, eine physikalisch-chemische Erklärung für den elektrochemischen Ätzstopp zu finden. Dabei sollten Effekte untersucht werden, die einen Einfluß auf das Ätzstoppverhalten haben, wozu insbesondere

- die Verarmungszone unterhalb der p-Silizium/Elektrolyt-Phasengrenzfläche
- sowie die Raumladungszone des in Sperrichtung geschalteten pn-Übergangs zählten.

Das andere Ziel lag in der Untersuchung des Einflusses von starken Dotierungen im Silizium auf dessen elastische Eigenschaften, im speziellen bei  $\mu\text{m}$ -dünnen Membranen, die mittels elektrochemischen Ätzstopps hergestellt wurden.

Da einkristallines Silizium als Ausgangsstoff zur Herstellung der Membranen verwendet wird, ist in Kapitel 1 eine Übersicht der Eigenschaften des Siliziums gegeben. In Kapitel 2 wird dann genauer auf den pn-Übergang im Silizium eingegangen.

Die Kapitel 3 bis 5 stellen einen Hauptteil der Arbeit dar. Zunächst wird in Kapitel 3 allgemein das Ätzen von Silizium vorgestellt, wobei der Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen und die elektrochemischen Effekte ausführlich beschrieben werden. Diese Erkenntnisse ermöglichen es in Kapitel 4, den mittels pn-Übergangs kontrollierten elektrochemischen Ätzstopp vollständig zu beschreiben. Dazu fließen die Ergebnisse der ellipsometrischen Untersuchungen aus Kapitel 5 ein.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den elastischen Eigenschaften der Siliziummembranen. Dabei wird auf Einfluß der hohen Dotierstoffkonzentrationen ein besonderes Augenmerk gelegt. Nach einer kurzen Einführung der Elastizität in Kapitel 6 werden zwei unterschiedliche Meßmethoden vorgestellt. Mit einem Laser-Speckle-Extensometer werden in Kapitel 7 die Siliziummembranen als ganzes vermessen. In Kapitel 8 ermöglicht die laserakustische Oberflächenmethode gezielt, den Elastizitätsmodul der stark mit Phosphor dotierten Schichten zu ermitteln.

Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt und deren Potential in Hinblick auf zukünftige Entwicklungen herausgestellt.

# Kapitel 1

## Silizium - das Ausgangsmaterial

Silizium (lat. silex - Kiesel) ist das Ausgangsmaterial für die Mikrostrukturtechnologie. Nur wenige Materialien haben sowohl gute elektrische als auch zugleich hervorragende mechanische Eigenschaften. Oft setzt die Mikrostrukturtechnologie eine Kombination aus beiden Eigenschaften voraus. Silizium erfüllt diese Anforderungen in nahezu idealer Weise und eignet sich daher gut für die Herstellung von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS). Seit Jahrzehnten werden die elektrischen Eigenschaften von Silizium in der Massenproduktion von integrierten Schaltungen (IC) genutzt. Die physikalischen Eigenschaften erlauben es, unterschiedliche Sensoren zu realisieren, die auf thermischen, magnetischen oder optischen Effekten des Siliziums basieren. Die mechanischen Eigenschaften des einkristallinen Siliziums ermöglichen es, stark miniaturisierte Präzisionsstrukturen zu erzeugen. Die Perfektion des Siliziumkristalls führt zu einer zuverlässigen Reproduktion.

Darüberhinaus besitzt Silizium mit Siliziumdioxid ein äußerst stabiles Oxid, das als Passivierungs- und Isolationsschicht verwendet werden kann.

Verfahren, die in der Mikrosystemtechnik Anwendung finden, sind der Silizium-Planartechnologie entlehnt. Auf einem einkristallinen Siliziumsubstrat werden komplexe Folgen dünner Schichten aus Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgebaut und anschließend durch Lithographie und Ätzprozesse strukturiert. Der Schichtaufbau erfolgt durch Aufdampfen, Sputtern, chemische oder elektrochemische Abscheidungen sowie Epitaxie. Außerdem können oberflächennahe Schichten des Siliziumsubstrats durch Dotierung mit Fremdatomen durch chemische Reaktionen, z.B. Bildung einer Oxidschicht in oxidierender Atmosphäre, verändert werden. So bietet Silizium die Möglichkeit, die für die Mikroelektronik bekannten Fertigungsverfahren in die Mikrosystemtechnik zu übernehmen.

Silizium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der zugänglichen Erdkruste. Es ist mit einem Prozentanteil von 27,5% [12] in ihr enthalten. Dabei kommt es nur verbunden mit Sauerstoff als Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) oder in Form von Silikaten (Salze der Kieselsäuren) z.B. im Granit, sowie in Tonen und Sanden vor.

### 1.1 Allgemeine Eigenschaften von Silizium

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Silizium sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.



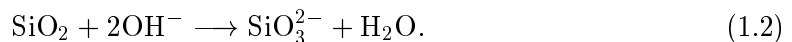
<b>mechanische Eigenschaften</b>	
Gitterkonstante $a$	0,543 nm
Abstand nächster Nachbarn $d$	0,235 nm
Dichte $\rho$	2,329 g/cm <sup>3</sup>
E-Modul $E_{[100]}$	129,2 GPa
E-Modul $E_{[110]}$	168,4 GPa
Härte nach Knoop	1.150 Kg/mm <sup>2</sup>
<b>thermische Eigenschaften</b>	
Wärmekapazität $c_P$	690 J/kgK
Wärmeleitfähigkeit $k_{th}$	156 W/Km
Schmelzpunkt $K$	1.685 K
therm. Ausdehnungskoeffizient	2,56 $\mu\text{m}/\text{K}$
<b>optische Eigenschaften</b>	
Brechungsindex $n(\lambda = 633\text{nm})$	3,4
stat. Dielektrizitätskonstante $\epsilon$	11,8
<b>elektrische Eigenschaften</b>	
Bandabstand (indirekt, bei 0°K) $E_G$	1,12 eV
Elektronenbeweglichkeit	120 - 1.500 cm <sup>2</sup> /Vs
Löcherbeweglichkeit	70 - 500 cm <sup>2</sup> /Vs
spezif. elektrischer Widerstand	< 10 <sup>5</sup> $\Omega\text{cm}$

Tabelle 1.1: *Physikalische Eigenschaften von einkristallinem (100)Silizium bei Raumtemperatur ( $T = 296\text{K}$ ) [13].*

Durch die sich auf der Oberfläche bildende Siliziumdioxid-SiO<sub>2</sub>-Schutzschicht, wird Silizium von allen Säuren mit Ausnahme der Flußsäure (HF) praktisch nicht angegriffen. In heißen Laugen dagegen löst sich Silizium exotherm unter Wasserstoffentwicklung



und Silikatbildung

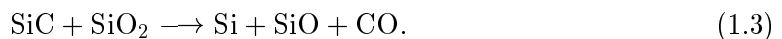


Daraus leitet sich eine sehr komplexe Verwendbarkeit durch seine Strukturierbarkeit als Ausgangsmaterial für die Mikrosystemtechnik ab (vgl. Kapitel 3).

### 1.1.1 Herstellung

Ausgangspunkt für die Mikroelektronik und Mikrostrukturtechnologie aus Silizium sind Scheiben (Wafer) aus einkristallinem Silizium mit höchster Reinheit.

Das Rohmaterial ist Quarz (SiO<sub>2</sub>), das bei einer Temperatur von 2000°C durch Reduktion mit kohlenstoffhaltigen Materialien in einem Lichtbogenofen zu metallurgisch reinem Silizium (98% Reinheit) reagiert. Es bildet sich zunächst Siliziumkarbid (SiC), dann erfolgt eine weitere Reduktion zu Silizium:



Dieses Silizium wird mechanisch pulverisiert und reagiert mit Salzsäure (HCl) zu Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ , Siedepunkt  $32^\circ\text{C}$ ), das anschließend durch fraktionierte Destillation gereinigt wird.

Hochreines Silizium (EGS, electronic grade silicon), das nun Verwendung in der Halbleiterindustrie finden kann, wird durch Reduktion des technischen Siliziums mit elementarem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) aus dem gereinigten  $\text{SiHCl}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  gewonnen :



Auf dünnen Siliziumstäben (Seelen) wächst das polykristalline Silizium mit einer Reinheit von 99,9% (min.) zu Stäben.

Diese Stäbe dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von einkristallinem Silizium. Die beiden wichtigsten Verfahren sind das Tiegelziehverfahren nach Czochralsky (CZ) und das tiegelfreie Zonenziehverfahren (FZ, Float-Zone-Verfahren).

Beim Tiegelziehverfahren nach Czochralsky taucht ein Impfkristall der gewünschten Kristallrichtung<sup>1</sup> in eine Schmelze aus dem polykristallinen Silizium. Unter langsamer Rotation wird der Impfling aus der Schmelze gezogen (einige mm/min), wobei Silizium als einkristalliner Stab erstarrt. Die Dotierung erfolgt durch Zugabe von Dotierstoffen (Arsen, Antimon, Bor, Phosphor) in die Schmelze. Von Nachteil ist bei diesem Verfahren, daß die Siliziumkristalle infolge der Reaktion der Schmelze mit dem Quarztiegel vermehrt Sauerstoff enthalten, so daß man keine hohen spezifischen Widerstandswerte ( $\leq 50 \Omega \text{ cm}$ ) erlangt.

Beim Zonenziehverfahren (FZ) entfällt dieser Nachteil. Hier wird ebenfalls in einer inerten Atmosphäre ein polykristalliner Siliziumstab, der vertikal über einem Impfkristall eingespannt ist, durch induktive Erwärmung abschnittsweise (wenige cm) langsam geschmolzen. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit von Verunreinigungen in flüssigem und festem Silizium ist das wiedererstarre Material reiner als die Schmelze<sup>2</sup>, d.h. die Verunreinigung wird durch den Kristall ans Ende des Stabes geschoben. Dotiert wird durch die Beimischung gasförmiger Dotierstoffe (Phosphin  $\text{PH}_3$ , Diboran  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) zum Schutzgas.

Zum Schluß wird der Siliziumstab auf den gewünschten Durchmesser abgeschliffen und in einzelne Scheiben gesägt. Durch einen abschließenden komplexen Schleifprozeß der Oberfläche dieser Scheiben werden extrem planare Siliziumwafer erhalten, die eine totale Dickenvariation von  $\leq 3 \mu\text{m}$  haben können [15].

### 1.1.2 Kristallstruktur

Silizium ist wie Kohlenstoff ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Im Grundzustand hat das freie Siliziumatom die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}]3s^23p^2$ . Es könnte demnach nur zwei Bindungen ausbilden mit einem Bindungswinkel von  $90^\circ$  (denn zwei p-Orbitale stehen senkrecht aufeinander). Da Silizium in der Natur

<sup>1</sup>im allgemeinen (100) oder (111), für mikromechanische Anwendungen auch (110)

<sup>2</sup>Der Segregationskoeffizient

$$k = \frac{c_s}{c_l}, \quad (1.5)$$

ist für die meisten Stoffe kleiner 1, dabei sind  $c_s$  bzw.  $c_l$  die Konzentrationen der Verunreinigung in fester (s, solid) bzw. flüssiger (l, liquid) Phase [14].

aber ausschließlich im vierbindigen Zustand vorliegt, muß ein Elektron aus dem 3s-Orbital in das unbesetzte energiereichere 3p-Orbital angehoben werden. Gleichwertige Bindungen aus s- und p-Orbitalen mit Bindungswinkeln von  $109^\circ 28'$  erhält man nach Pauling durch mathematisches Mischen (= Hybridisieren) der Atomorbitale (AO). Aus einem s- und drei p-Orbitalen entstehen vier gleichwertige  $sp^3$ -Hybridorbitale [16, 17], die jeweils mit einem Elektron besetzt sind und auf Grund der elektrostatischen Abstoßung vom Siliziumatom ausgehend in die Ecken eines Tetraeders gerichtet sind. Die Hybridorbitale haben nicht nur eine günstigere Orientierung auf die Bindungspartner, sie besitzen auch eine größere räumliche Ausdehnung als die nicht hybridisierten Atomorbitale. Dies ergibt eine bessere Überlappung und somit eine stärkere Bindung. Es entstehen  $\sigma$ -Bindungen, bei denen die Bindung rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie der verknüpften Atome ist. Der Bindungsabstand zweier Siliziumatome beträgt  $2,35 \text{ \AA}$ . Abbildung 1.1 zeigt schematisch die tetraedische Anordnung der Hybridorbitale am Beispiel eines einzelnen Siliziumatoms.

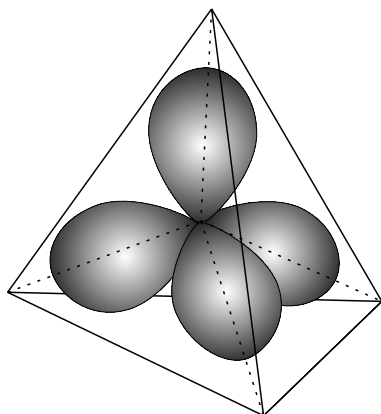


Abbildung 1.1:  $sp^3$ -Hybridorbitale des Siliziumatoms. Die vier Orbitale, die in die Ecken eines Tetraeders weisen, bilden zueinander einen Valenzwinkel von  $109^\circ 28'$ . Dabei ist jedes der Orbitale mit einem ungepaarten Elektron besetzt.

Um das anisotrope Ätzverhalten von einkristallinem Silizium zu verstehen, ist es wichtig, die Geometrie des Kristallgitters zu kennen. Ebenso kann man viele physikalische Eigenschaften des Siliziums direkt auf die Gitterstruktur zurückführen. Abbildung 1.2 zeigt die Elementarzelle des Siliziumgitters.

In der Siliziumstruktur liegen dreidimensionale kovalente Bindungen vor, bei der jedes Atom von vier nächsten Nachbarn (Koordinationszahl 4) in tetraedischer Konfiguration umgeben ist. Die Bindungswinkel betragen exakt  $109^\circ 28'$ , wie es für unverzerrte  $sp^3$ -hybridisierte Siliziumatome zu erwarten ist. Das Gitter des Siliziums läßt sich durch zwei ineinandergestellte, kubisch flächenzentrierte Strukturen, die entlang der Raumdiagonale verschoben sind darstellen (Diamantstruktur<sup>3</sup>). Die Verschiebung beträgt, ausgedrückt in den Komponenten des Basisvektors  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ , mit der Gitterkonstante  $a = 5,43 \text{ \AA}$ . Der Abstand zu den nächsten Nachbarn beträgt also  $a\frac{\sqrt{3}}{4} = d = 2,35 \text{ \AA}$ .

Die Kristallstruktur des Siliziums wird durch die Anordnung der Siliziumatome in der Konfiguration der kubischen Diamantstruktur korrekt wiedergegeben. Die wichtigsten niedrig indizierten kristallographischen Ebenen der kubischen Elementarzelle sind in Abbildung 1.3 dargestellt.

<sup>3</sup>Die Diamantstruktur ist typisch für die kovalent gebundenen Elemente aus der IV-Hauptgruppe des Periodensystems (C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn), ferner für III-V-Verbindungen, wobei die Plätze  $(000)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  jeweils durch die beiden verschiedenen Atome besetzt sind (Zinkblendstruktur).

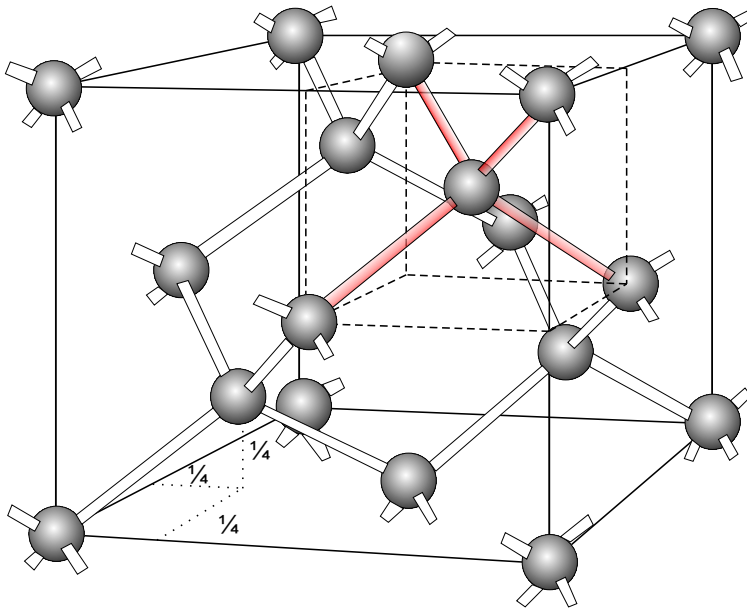


Abbildung 1.2: Elementarzelle von kristallinem Silizium. Sie entspricht dem des kubisch flächenzentrierten Diamantgitters und besteht aus einem Netzwerk von vierbindigen Si-Atomen, die jeweils das Zentrum eines Tetraeders bilden (vgl. markierten Oktanten).

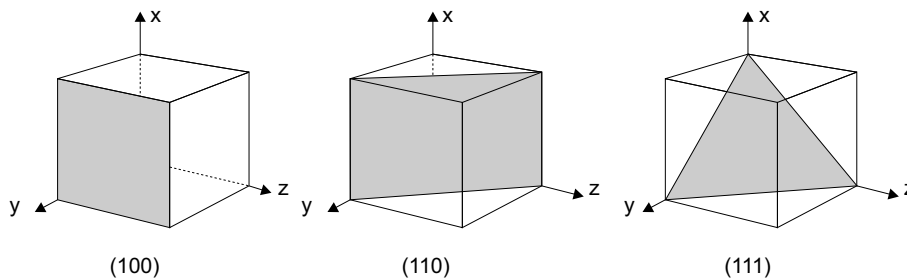


Abbildung 1.3: Ausgezeichnete Ebenen im kubischen Kristallsystem.

Die kristallographischen Ebenen sind für das anisotrope Ätzen von kristallinem Silizium von großer Bedeutung. In Abschnitt 3.2.2 wird auf diesen Einfluß vertieft eingegangen.

## 1.2 Halbleiter/Vakuum-Grenzfläche

Silizium besitzt auch Oberflächen, bei denen das homogene Innere des Halbleiters aufhört und an benachbarte Stoffe in unterschiedlichem Aggregatzustand grenzt. Dabei kann es sich um einen Gasraum, eine Flüssigkeit oder einen anderen Festkörper handeln.

Gegenstand der folgenden Betrachtung ist die Phasengrenze Halbleiter/Vakuum (bzw. Halbleiter/Gasphase), die Halbleiteroberfläche im engeren Sinne. Die Phasengrenze Halbleiter/Flüssigkeitsphase wird unter 1.3 diskutiert. Auf den pn-Übergang als Spezialfall der Phasengrenze zwischen Halbleiter und Halbleiter wird in Kapitel 2 ausführlich eingegangen.

Im Gegensatz zur Situation im ungestörten Inneren eines Festkörpers können nach Tamm [18] an der Oberfläche lokalisierte Elektronenzustände existieren, die Oberflächenzustände. In der Literatur [19, 20] wird zwischen Tamm'schen- und Shockley-Zuständen unterschieden. Tamm benutzt für seine quantenmechanischen Rechnungen ein eindimensionales, kastenförmiges Gitterpotential mit einem asymmetrischen Potentialverlauf an der Oberfläche. Das Ergebnis zeigt, daß innerhalb der Bandlücke des Halbleiters lokalisierte Zustände existieren. Shockley [21] betrachtet ebenfalls den Verlauf der potentiellen Energie eines eindimensionalen Gitters, jedoch ist hier der Potentialverlauf nicht kastenförmig angenähert. Hier ist die Annahme, daß das Potential bis zur Oberfläche periodisch bleibt und somit das Gitter symmetrisch abgeschlossen ist. Das Ergebnis zeigt, im Gegensatz zu Tamm, daß für große interatomare Abstände keine Oberflächenzustände möglich sind. Erst bei kleineren Abständen ergeben sich an der Oberfläche lokalisierte Zustände. Diese eindimensionalen Modelle sind für den dreidimensionalen Kristall erweitert worden, dabei ist es üblich zwischen Tamm'schen Zuständen bei starker Wechselwirkung und Shockley-Zuständen bei schwächerer Wechselwirkung zu unterscheiden. Die Praxis zeigt jedoch, daß dies ein grobes Schema darstellt und viele Oberflächenzustände nicht in diese einfache theoretische Klassifizierung passen [22].

Im folgenden werden nichtrekonstruierte (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen eines kubisch flächenzentrierten Diamantgitters betrachtet. In Abbildung 1.4 sind die Situationen dieser Ebenen im Querschnitt und in der Aufsicht dargestellt [23]. In Teil a) der Abbildung

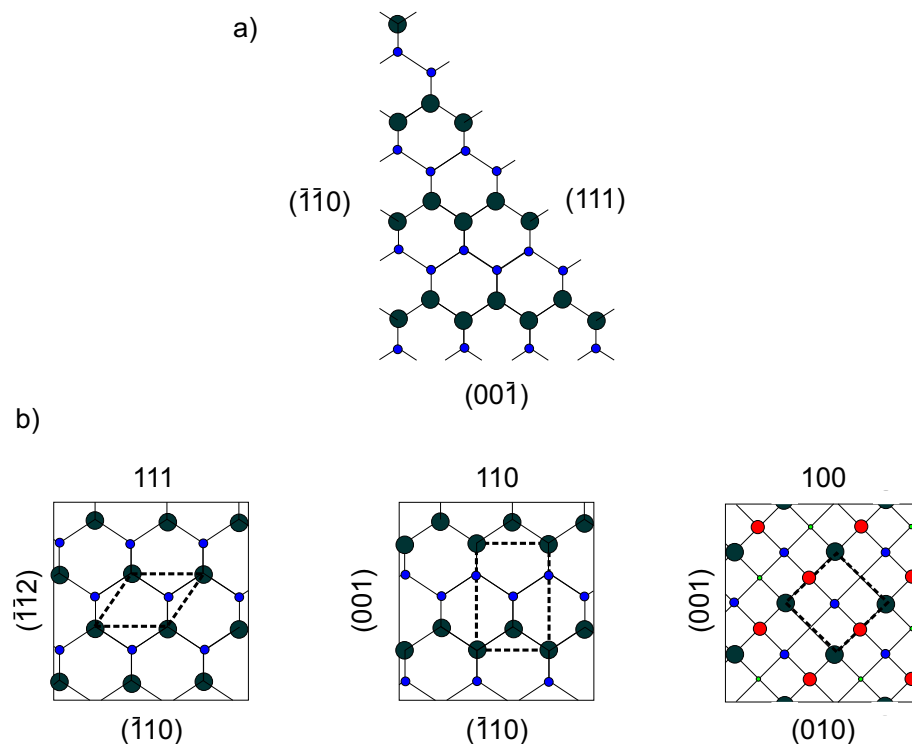


Abbildung 1.4: Darstellung der kristallographischen Verhältnisse im Diamantgitter. a) zeigt in einem Querschnitt die drei Hauptkristallebenen, b) die Aufsicht auf diese Ebenen, wobei kleinere Atomgrößen tieferliegende Atome bedeuten [22, 23].

1.4 ist zu erkennen, daß jede der drei Hauptkristallebenen ungesättigte Hybridorbitale (Dangling-Bonds) ins Vakuum streckt. Die Aufsicht der Oberflächenelementarzellen ist in Teil 1.4b dargestellt. Es läßt sich erkennen, daß die (111)-Ebene nur ein Dangling-Bond pro Elementarzelle besitzt, während es bei der (110)-Ebene zwei Dangling-Bonds sind. Die höchste Dichte besitzt die (100)-Ebene, wo jedes Atom selbst zwei Dangling-Bonds aufweist. Quantenmechanische Modellrechnungen [23] zeigen, daß die Wechselwirkung der in der Bandlücke liegenden Oberflächenzustände untereinander bei idealen (100)- und (110)-ebenen zur Aufspaltung in zwei Energiebänder innerhalb der Grenzen der Bandlücke führt. Die Lage der Oberflächenzustände, die den Dangling-Bonds zugeordnet sind, ist in etwa die Mitte der Bandlücke. Insbesondere zeigen Rechnungen von Schlüter et al. [24], daß bei idealen (111)-Ebenen die Dangling-Bond Zustände exakt in der Mitte der Bandlücke liegen. In der gleichen Arbeit wurde die Lage der Back-Bond Oberflächenzustände berechnet. Diese Zustände stellen die Bindung der Oberflächenatome mit den nächsten Atomreihen dar. Ihre energetische Lage ist zum Teil innerhalb des Valenzbandes anzusiedeln, was aus der Arbeit von Appelbaum et.al. [25] hervorgeht. Das bedeutet, daß die Bindung der Oberflächenatome zum Kristall nach der Spaltung in der (111)-Ebene durch die Ausbildung der Back-Bonds gestärkt wird.

Der Einfluß von Oberflächenzuständen bei dotierten Halbleitern auf die Austrittsarbeit wurde von Allen et. al [26] untersucht. Es zeigt sich, daß die Austrittsarbeit nicht wie zu erwarten von der Lage der Fermi-Niveaus im Festkörperinneren abhängt, sondern wesentlich durch die Füllung der Oberflächenzustände in der Bandmitte von Elektronen der Dotieratome beeinflusst wird. Dieses Phänomen wird als Fermilevel-Pinning bezeichnet. Beispielsweise bildet sich beim n-Halbleiter eine Verarmungsrandschicht aus, da negative Ladungen in den Oberflächenzuständen existieren, die aus der Halbleiterräumladungszone stammen. Die Halbleiterrandschicht ist an Majoritätsladungsträgern verarmt. Es entsteht eine positiv ausgedehnte Raumladungszone, was dazu führt, daß die Elektronen aus dem Kristallinneren am Erreichen der Oberfläche durch die dort entstandene Dipolschicht behindert werden. Die Austrittsarbeit ergibt sich dann aus der Überlagerung des abstoßenden Potentials der Oberfläche und der Verschiebung des Fermi-Niveaus bei Dotierung.

Die hier ausgeführten Eigenschaften der Oberflächen beziehen sich auf nichtrekonstruierte Strukturen im Vakuum. Die realen Oberflächen unterliegen jedoch meist dem Vorgang der Rekonstruktion, d.h. der räumlichen Neuordnung der Oberfläche bzw. der oberflächennahen Atome. So besitzt z.B. das gespaltene (111)-Si eine metastabile  $2 \times 1$  Rekonstruktion, die bei Temperaturen über  $380^\circ\text{C}$  in die irreversible  $7 \times 7$  Struktur übergeht [27, 28, 29]. Die strukturellen Veränderungen der realen Oberfläche gegenüber der idealisierten Oberfläche verkompliziert auch die elektronische Struktur. Diese Veränderungen können jedoch in Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter erläutert werden.

### 1.3 Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche

Beim anisotropen Ätzen von Silizium spielt der Transfer von Ladungsträgern über die Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche hinweg eine entscheidende Rolle. Dies gilt für den in dieser Arbeit betrachteten Fall des potentialgesteuerten Ätzens, ist aber auch bereits für den stromlosen Ätzmechanismus bestimmend und im besonderen beim Mechanismus des



Dabei wird für das Fermi-Niveau der NHE  $E_{ref}$  in der Regel mit -4,5 eV angegeben [30, 34], jedoch erscheinen in der Literatur auch Werte von -4,73 eV [35] bis -4,31 eV [36].

### 1.3.2 Phasengrenzfläche

Taucht der Halbleiter Silizium in den Elektrolyten ein, so versucht das System seine unterschiedlichen Elektronenaffinitäten durch einen Stromfluß auszugleichen bis die Fermi-Niveaus der beiden Phasen angeglichen sind.

$$E_{F, Halbleiter} = E_{F, redox}. \quad (1.8)$$

Es entstehen durch die Umverteilung der Ladungsträger elektrische Doppelschichten<sup>4</sup>, die die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Phasenübergangs kontrollieren.

#### 1.3.2.1 Struktur der Ladungsverteilung

Die elektrische Doppelschicht (vgl. Abb. 1.6) der Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenzfläche besteht aus der Raumladungszone des Halbleiters ( $\sim 1000 \text{ \AA}$ ) und auf der Elektrolytseite der Helmholtz-Schicht ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) und der Gouy-Chapman-Schicht ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) [30].

Auf der Elektrolytseite kommt es zu einer Umorientierung der Lösungsmitteldipole und der Ionen. So können sich die solvatisierten (hydratisierten) Ionen dem Halbleiter, allein durch die Solvathülle beschränkt, nähern. Die dabei gebildete starre Ladungsschicht läßt sich in zwei Bereiche teilen. Der erste Bereich ist die innere Helmholtz-Schicht (IHP), die sich aus der Schwerpunktsebene der spezifisch (kontakt-)adsorbierten Ionen und der ausgerichteten Lösungsmitteldipolen bildet. Dafür verantwortlich sind die Dispersionskräfte, die durch die Dipolmomente auftreten. Nach Stern [37] können sich die solvatisierten Ionen insgesamt auf eine feste Distanz dem Festkörper nähern, die durch die jeweilige Solvathülle vorgegeben ist. Die gedachte Ebene durch die Schwerpunkte der Ionen ist die äußere Helmholtz-Schicht (OHP). Sowohl die äußere (OHP) als auch die innere Helmholtz-Schicht (IHP) tragen zum elektrischen Potentialverlauf der gesamten Doppelschicht  $V_{DS}$  mit  $V_H$  bei.

Die Ladungsverteilung ab hier ins Lösungsinere hängt nun hauptsächlich von der Ionenkonzentration im Elektrolyten ab. Bei niedrigen Konzentrationen bildet sich die Gouy-Chapman-Schicht aus, es liegt eine diffuse Verteilung vor. Da die in dieser Arbeit verwendete 40 Gew.%ige Kaliumhydroxidlösung eine hohe Ionenkonzentration besitzt, entfällt der größte Teil der Ladung auf die OHP (keine Gouy-Chapman-Schicht). Damit kann der Elektrolyt mit seinen flächig angeordneten Ladungen wie eine Kondensatorplatte behandelt werden.

Auf Grund der relativ zum Elektrolyten geringen Anzahl an Ladungsträgern kommt es auf der Halbleiterseite nicht zu einer Konzentration der Ladung an der Oberfläche, sondern zu einer Verteilung im oberflächennahen Bereich der Raumladungszone (vgl. Kapitel 2) mit einem dementsprechend gekrümmten Potentialverlauf  $V_{HL}$ .

---

<sup>4</sup>Die elektrische Doppelschicht besteht aus einer Schicht mit positiver und einer mit negativer Ladung.



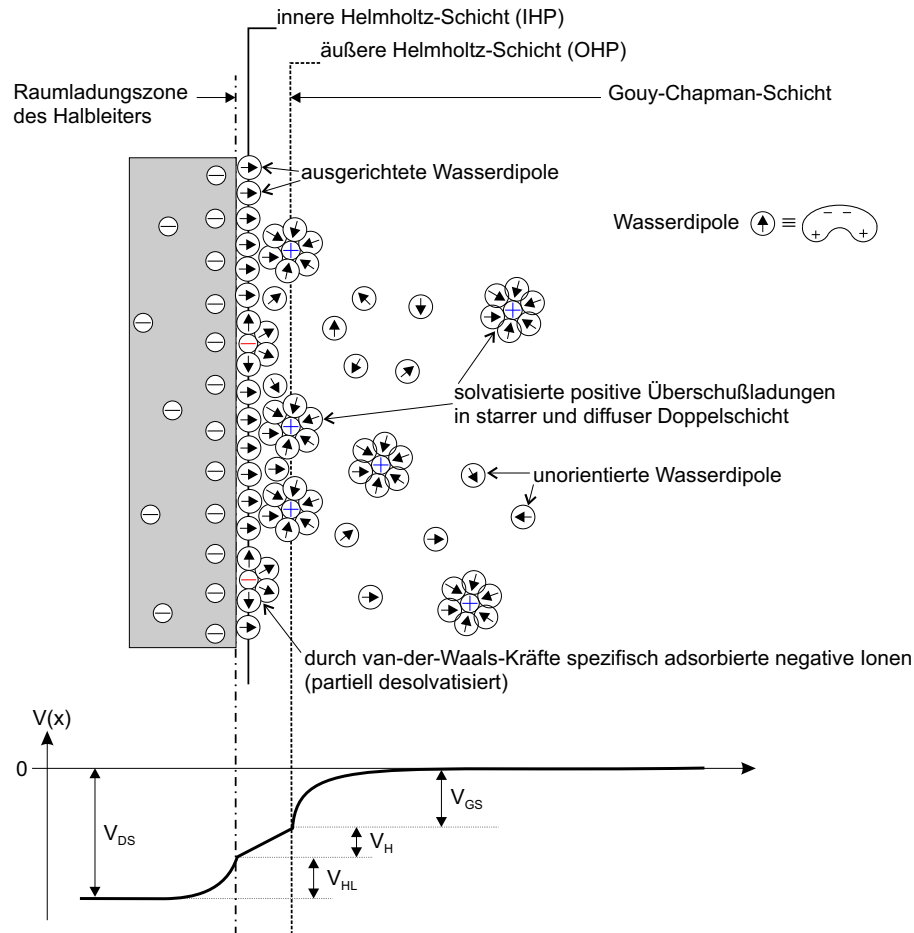


Abbildung 1.6: Struktur der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt mit dem dazugehörigen Potentialverlauf.

Insgesamt setzt sich der Potentialunterschied  $V$  im betrachteten System Si/KOH-H<sub>2</sub>O dieser Arbeit aus dem Anteil der Helmholtz-Schicht  $V_H$  und des Halbleiters  $V_{HL}$  zusammen:

$$V = V_H - V_{HL}. \quad (1.9)$$

### 1.3.2.2 Energieverlauf

Durch den Ausgleich der Fermi-Niveaus der beiden Phasen wird eine Umverteilung der Ladungsträger und damit des elektrischen Potentials in der Doppelschicht (siehe Abb. 1.6) verursacht, was zu einer Veränderung des Verlaufs der elektronischen Energien führt.

Innerhalb der Raumladungszone ändert sich die Konzentration der Ladungsträger allmählich, dies äußert sich im Verlauf der potentiellen Energie der Elektronen. Es kommt somit zu einer Verbiegung der Bänder, dabei werden drei Fälle unterschieden (Abb. 1.7):

- Die Akkumulationsraumladungszone besteht aus Majoritätsladungsträgern, deren Konzentration an der Oberfläche größer als im Inneren des Kristalls ist.

- Bei der Verarmungsraumladungszone ist die Konzentration der Majoritätsladungsträger geringer als im Kristallinneren. Die Ladung der Zone wird im wesentlichen von ortsfest ionisierten Dotieratomen getragen.
- In der Inversionsraumladungszone befinden sich Minoritätsladungsträger, deren Konzentration die der Majoritätsladungsträger im Kristallinneren übersteigt.

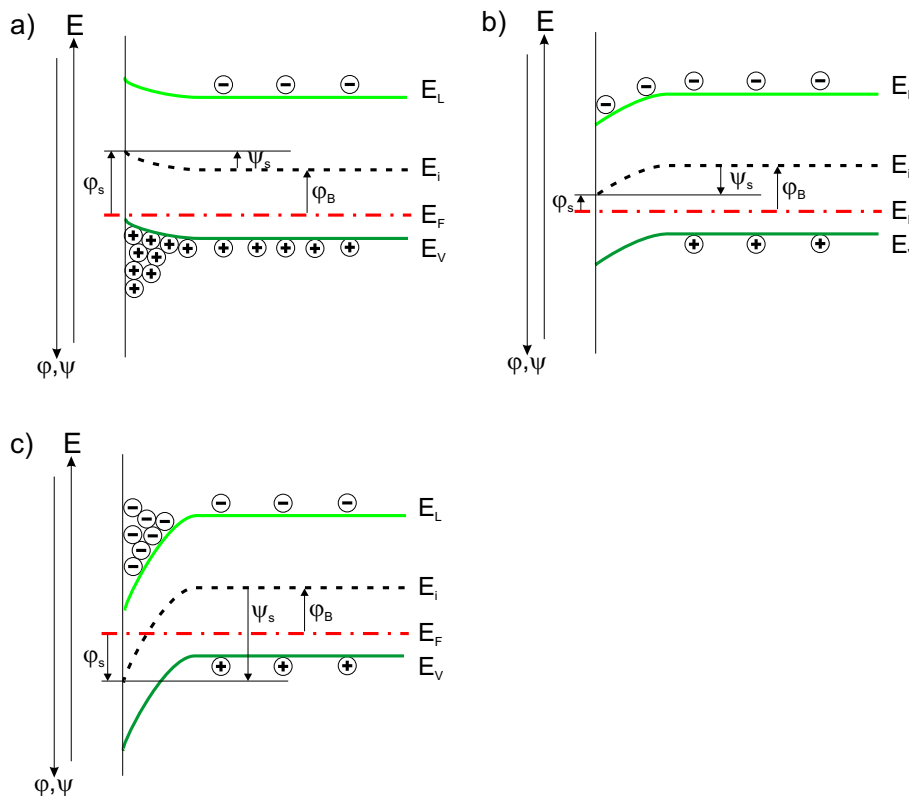


Abbildung 1.7: Verlauf der Energiebänder eines p-Halbleiters entsprechend der

a: Akkumulation:  $\psi_s \leq 0$ ,

b: Verarmung:  $-\varphi_B > \psi_s > 0$  und

c: Inversion:  $\psi_s > -\varphi_B < 0$  der freien Ladungsträger an der Oberfläche.

(Oberflächenpotential  $\varphi_s$ , Volumenpotential  $\varphi_B$  und Bandverbiegung  $\psi_s (= \varphi_s - \varphi_B)$ .)

Es können zwei Grenzfälle für die Verteilung des Spannungsabfalls auf die Helmholtz-Schicht und auf die Raumladungszone unterschieden werden, die von der Art der Ausbildung der Phasengrenzflächen abhängt.

Im ersten Fall, dem Bandkanten-Pinning, bleiben die Bandkanten der Halbleiteroberfläche im Energiediagramm fest und eine angelegte Spannung verändert allein die Verbiegung des Bands. Der Anteil des Potentialabfalls über die Helmholtz-Schicht bleibt konstant. Gleichzeitig verschiebt sich das Fermi-Niveau um  $\Delta E_F = e \cdot \Delta V$  entsprechend dem Vorzeichen der äußeren angelegten Spannung  $\Delta V$ . Die Spannung, bei der die Bandverbiegung völlig aufgehoben ist, so daß  $\psi_s = 0$  gilt, nennt man Flachbandspannung  $V_{Fb}$ .

Beim Fermilevel-Pinning (vgl. auch Abschnitt 1.2), dem zweiten Grenzfall, bleibt der ur-

sprüngliche Abstand von Fermi-Niveau und Bandkanten konstant und damit auch die Bandverbiegung in der Raumladungszone des Halbleiters. Die Spannung fällt einzig über der Helmholtz-Schicht ab. Das Fermi-Level-Pinning tritt bei hohen Konzentrationen von Oberflächenzuständen, starker Aufladung der Oberfläche und Veränderungen der Dipolmomente des Helmholtz-Potentialabfalls durch Chemisorptionsprozesse auf.

Der erste Grenzfall entspricht der idealen Halbleiterelektrode. Jedoch sind viele Elektrodentypen bekannt, die zwischen den beiden Fällen liegen [38].

### 1.3.2.3 Ladungstransfer und Reaktionskinetik

Im Elektrolyten werden die (solvatisierten) Ionen durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld auf die Elektrode hin beschleunigt, sie kommen dabei auf Grund von thermischen Stößen nur auf eine konstante Geschwindigkeit. In unmittelbarer Nähe der Elektrode verringert sich die Zahl der Stöße durch das starke elektrische Feld. Die Ionen werden polarisiert und energetisch angeregt. Ein Gefälle der Ionenkonzentration an der Oberfläche, hervorgerufen durch den schnellen Verbrauch der Ionen bei den chemischen Reaktionen, fördert zusätzlich die Bewegung der Ionen zur Halbleiterelektrode.

Die elektrochemischen Reaktionen an der Halbleiteroberfläche, auf die in den Kapiteln 3 und 4 genauestens eingegangen wird, beinhalten mehrere Reaktionsschritte wie die Adsorption eines solvatisierten Ions an der Oberfläche, den Elektronentransfer zwischen Elektrode und Ion usw., die z.T. sehr schnell ablaufen oder zeitlich limitiert sind. Der Elektronentransfer vom Ion zur Elektrode oder umgekehrt wird durch eine Energiebarriere, die inneren Helmholtz-Schicht, behindert. Da die Barriere sehr dünn ist (wenige Å), kann sie von den Elektronen durchtunnelt werden mit der Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T \propto e^{-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m_e(E_{top}-E)}}. \quad (1.10)$$

Dabei entspricht  $l$  der räumlichen Ausdehnung,  $E_{top}$  der energetischen Höhe der Barriere und  $E$  dem Energiezustand des Ions. Eine von außen angelegte Spannung und somit deren elektrische Anregung hebt das Niveau des Ions so an, daß die Tunnelbedingung für den Elektronentransfer erfüllt wird. Mit der Boltzmann-Verteilung läßt sich die energetische Verteilung der Ionen berechnen. Dabei gilt z.B. für die  $\text{OH}^-$ -Ionen:

$$n(E) = n_0 \cdot e^{-\frac{E-E_0}{k_B T}}. \quad (1.11)$$

$n$  ist die Konzentration der Ionen mit der Energie  $E$  an der Elektrode, die die Tunnelbedingung erfüllen.  $n_0$  ist die Ionenkonzentration im Grundzustand (im inneren des Elektrolyten) mit der Energie  $E_0$ . Ein positiv angelegtes Potential  $V$  verschiebt den Grundzustand der  $\text{OH}^-$ -Ionen gegenüber der Elektrode nach oben

$$E_0 \rightarrow E_0 + \alpha eV. \quad (1.12)$$

Die Konzentration der angeregten Ionen  $n^*$ , die die Tunnelbedingung erfüllen, ist

$$n^* = n_0 \cdot e^{-\frac{E-E_0-\alpha eV}{k_B T}}. \quad (1.13)$$

$\alpha$  ist der Durchtrittsfaktor [39], der berücksichtigt, daß sich das Potential über die ganze Helmholtz-Schicht erstreckt, die Ionen aber nur bis zur inneren Helmholtz-Schicht vordringen können. Sein Wert liegt zwischen 0 und 1. Der elektrische Strom  $i$  ist proportional zur Konzentration der angeregten Ionen  $n^*$  und der Tunnelwahrscheinlichkeit  $T$ .

$$\begin{aligned} i_+ &\propto T \cdot n^{ast} \\ &\propto i_0 \cdot e^{\frac{\alpha e V}{k_B T}} = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha F V}{R T}}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

$i_+$  kennzeichnet den zur Anode fließenden Strom. In der Elektrochemie [40] benützt man anstelle von  $\frac{e}{k_B}$  den Ausdruck  $\frac{F}{R}$ , wobei  $F$  die Faraday-Konstante und  $R$  der Widerstand ist. Zur Kathode hin läuft die chemische Reaktion entgegengesetzt ab,

$$i_- = i_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha)FV}{RT}}. \quad (1.15)$$

Den Gesamtreaktionsstrom

$$i = i_+ - i_- \quad (1.16)$$

bilden die gegenläufigen Ströme. Daraus erhält man die Butler-Volmer-Gleichung:

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha F V}{R T}} - e^{\frac{-(1-\alpha)FV}{R T}} \right), \quad (1.17)$$

die eine Beziehung zwischen (Ätz-)Strom, somit der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit, und dem elektrischen Potential aufstellt. Da in den meisten Fällen der exponentiell abfallende Term vernachlässigt werden darf, erhält man mit wachsendem Potential einen exponentiellen Anstieg des Stromes an der Halbleiter/Elektrolyt-Phasengrenze, vergleichbar dem Durchlaßstrom eines Schottky-Kontakts.

Wird die Halbleiterelektrode im Verlauf der chemischen Reaktionen mit einer unlöslichen und nicht-leitenden Schicht bedeckt, so muß die Butler-Volmer-Gleichung 1.17 mit einem Bedeckungsterm  $\theta$  vervollständigt werden [41]:

$$i = i_0 (1 - \theta) \cdot e^{\frac{\alpha F V}{R T}} \cdot e^{-\alpha' \theta}. \quad (1.18)$$

Ist die Bedeckung sehr gering, so bleibt der (Ätz-)Strom wie in Gleichung 1.14 ansteigend:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha F V}{R T}}. \quad (1.19)$$

Mit dicker werdender Schichtbedeckung erhält man einen schnell abfallenden Strom:

$$i = i' (1 - \theta) \cdot e^{-\alpha' \theta} \quad (1.20)$$

mit  $i' = i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha F V}{R T}}$ .

#### 1.3.2.4 Oberflächenzustände an der Phasengrenze

Am Phasenübergang der Festkörperoberfläche zum Elektrolyten existieren auf Grund der Änderung der periodischen Gitteranordnung des Kristalls lokalisierte Elektronenzustände analog zum Festkörper/Vakuum-Übergang (vgl. Abschnitt 1.2). Dazu gehören neben den Adsorbaten sowohl Dangling-Bonds als auch Back-Bonds, die sich energetisch innerhalb

der Bandlücke des Halbleiters befinden können. Durch die Besetzung von freien Oberflächenzuständen kann sich dort eine Ladung aufbauen, die zu einem Teil zum Potentialabfall beiträgt. Das heißt, daß das Potential, das über die Helmholtz-Schicht abfällt, größer wird, denn nach den Konventionen der Elektrochemie werden die Oberflächenzustände der Helmholtz-Schicht zugeordnet. Gleichzeitig wird die Raumladung um diesen Anteil geringer.

Wird an eine Elektrode mit Oberflächenzuständen ein externes Potential angelegt, so fällt ein Teil der Spannung an den Oberflächenzuständen und damit an der Helmholtz-Schicht ab. Ursächlich dafür ist die Ladung bzw. Entladung der Oberflächenzustände. Diese Mechanismen haben einen entscheidenden Einfluß auf das naßchemische Ätzen (Abschnitt 3.3) und im besonderen auch auf den elektrochemischen Ätzstopp (Kapitel 4). Zu den Oberflächenzuständen kommt beim elektrochemischen Ätzstopp noch der Beitrag des pn-Übergangs im Siliziumsubstrat.



die Majoritätsladungsträger und die Elektronen sind die Minoritätsladungsträger im p-Halbleiter. Im n-Silizium sind ortsfeste Donatoren vorhanden. Die ionisierten Donatoren sind positiv geladen und haben jeweils ein Elektron an das Leitungsband abgegeben. Die Elektronen sind die Majoritätsladungsträger und die Löcher sind die Minoritätsladungsträger im n-Silizium.

Im Siliziumgitter des pn-Übergangs ist an der Grenzfläche ein extrem starker Konzentrationsgradient für freie Ladungsträger vorhanden. Getrieben durch das Verlangen nach Ausgleich des Konzentrationsgradienten diffundieren die Majoritätsladungsträger jeweils in das andere Gebiet hinein. Der so entstehende Diffusionsstrom  $j_D$  ist positiv, das heißt, er fließt vom p-Gebiet zum n-Gebiet.

$$j_D = j_{nD} + j_{pD} \quad (2.1)$$

mit dem Elektronen-  $j_{nD}$  und Löcherdiffusionsstrom  $j_{pD}$ .

In dem Maße wie die Elektronen abwandern, hinterlassen sie unkompenzierte ortsfeste positive Störstellen (ionisierte Donatoren). Entsprechend entsteht im p-Gebiet nahe des pn-Übergangs eine negative Raumladung aus ionisierten Akzeptoren. So entsteht durch die Diffusion der freien Ladungsträger ein elektrisches Feld  $E$ .

Dieses elektrische Feld  $E$  übt eine Kraft auf die freien Ladungsträger aus, so daß ein Feldstrom  $j_F$  entsteht.

$$-j_F = -j_{nF} - j_{pF} \quad (2.2)$$

mit dem Elektronen-  $j_{nF}$  und Löcherfeldstrom  $j_{pF}$ .

Also bildet sich auf Grund der Diffusion ein Feldstrom, der dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. In dem Maße, in dem die freien Ladungsträger abdiffundieren, steigt das elektrische Feld an, bis sich sowohl für Löcher als auch Elektronen ein Gleichgewicht zwischen Diffusionsstrom und Feldstrom einstellt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Gesamtstrom gleich Null.

Im Bereich des pn-Übergangs bildet sich eine Raumladungszone (RLZ) aus. Zwischen der Raumladungszone und den Kontakten befinden sich die neutralen Bahngebiete (NBG).

## 2.1 pn-Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt an jeder Stelle der Festkörperanordnung die Gleichgewichtsbeziehung:

$$n(x) \cdot p(x) = n_i^2. \quad (2.3)$$

Betrachten wir nun einen abrupten asymmetrischen p<sup>+</sup>n-Übergang (Abb. 2.2a). Dies beinhaltet die Vereinfachung, daß die Dotierungskonzentrationen von p-Halbleiter und n-Halbleiter nicht fließend ineinander übergehen, sondern rechteckförmige Funktionen des Ortes sind. Das + Zeichen zeigt an, daß die p-Seite viel stärker dotiert ist als die n-Seite, so daß gilt  $N_A \gg N_D$ .

### 2.1.1 Raumladung

Der pn-Übergang liegt an der Stelle  $x = 0$ . Durch die Diffusion der freien Ladungsträger bildet sich im Bereich des pn-Übergangs eine Raumladungszone. Die Raumladung auf der

p-Seite der Raumladungszone wird durch negativ ionisierte Akzeptoren gebildet und die Raumladung auf der n-Seite durch positiv ionisierte Donatoren.

Es wird vereinfachend angenommen, daß die Raumladung eine rechteckförmige Funktion des Ortes ist (Abb. 2.2b). Dies beinhaltet, daß nahezu alle Majoritätsladungsträger im Bereich der Raumladungszone abdiffundiert sind. Die Weiten der Raumladungszonen im p-Gebiet und n-Gebiet werden als  $x_p$  und  $x_n$  bezeichnet. Ausgehend von einer vollständigen Ionisation aller Dotieratome in der Raumladungszone, kann die Höhe der Raumladung  $\rho$  mit den Dotierungskonzentrationen bestimmt werden:

$$\rho = -qN_A \quad \text{für } (-x_p < x < 0), \quad (2.4)$$

$$\rho = qN_D \quad \text{für } (0 < x < x_n). \quad (2.5)$$

Die Randbedingung, daß die gesamte Ladung in einem Bauteil gleich Null ist, wird als Neutralitätsbedingung (2.6) bezeichnet. Mit der beschriebenen Approximation gilt:

$$\rho(-x_p < x < 0) \cdot x_p \cdot A + \rho(0 < x < x_n) \cdot x_n \cdot A = 0. \quad (2.6)$$

Daraus folgt mit den Gleichungen (2.4) und (2.5) die Ladungsbilanz für den pn-Übergang:

$$N_A \cdot x_p = N_D \cdot x_n. \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Elektrisches Feld

Entsprechend der Poisson-Gleichung [43]

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} \cdot \rho \quad (2.8)$$

wird das elektrische Feld durch Integration über die Raumladungszone berechnet. Die Feldstärke ist negativ, so daß das Feld entgegengesetzt zur x-Richtung verläuft.

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx \quad (2.9)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Feldstärke an den Kontakten gleich Null ist und die neutralen Bahngebiete raumladungsfrei sind, erhalten wir die Feldstärke (Abb. 2.2c) in der Raumladungszone:

$$E(x) = -\frac{q \cdot N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot (x + x_p) \quad \text{für } (-x_p < x < 0), \quad (2.10)$$

$$E(x) = \frac{q \cdot N_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot (x - x_n) \quad \text{für } (0 < x < x_n). \quad (2.11)$$

Das Maximum der Feldstärke liegt am pn-Übergang an der Stelle

$$x = 0 : E(0) = -\frac{q \cdot N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot x_p = -\frac{q \cdot N_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot x_n. \quad (2.12)$$



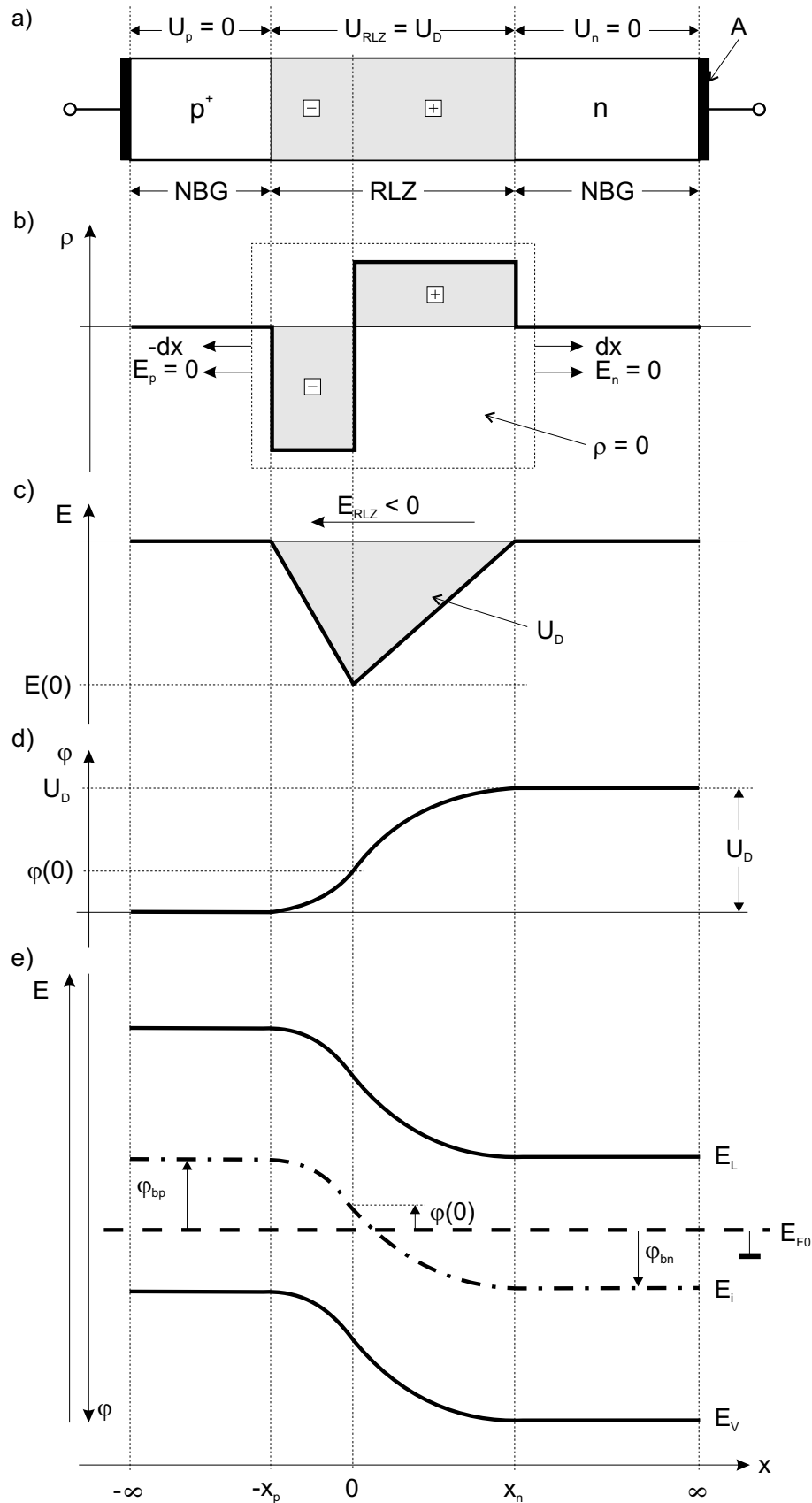


Abbildung 2.2: Geometrie und Verlauf von b) Raumladung  $\rho$ , c) Feldstärke  $E$ , d) Potential  $\varphi$  und e) Energiebänder in einem a) asymmetrischen abrupten pn-Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht.

### 2.1.3 Potential

Das Potential  $\varphi$  in der Probe (Abb. 2.2d) kann wiederum durch die Integration über das Feld berechnet werden:

$$\varphi(x) = - \int_{-\infty}^{\infty} E(x) dx. \quad (2.13)$$

In den neutralen Bahngebieten am Rand der Raumladungszone kann das Potential als Volumenpotential<sup>3</sup> von p-Halbleiter und n-Halbleiter entsprechend den Gleichungen (2.14) und (2.15) berechnet werden:

$$\varphi(-x_p) = \varphi_{bp}; \quad \varphi(x_n) = \varphi_{bn}. \quad (2.16)$$

Somit kann das Potential wie folgt für das p-Gebiet

$$-x_p \leq x \leq 0 : \quad \varphi(x) = \varphi_{bp} + \frac{q \cdot N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot \frac{(x + x_p)^2}{2} \quad (2.17)$$

und das n-Gebiet

$$0 \leq x \leq w_n : \quad \varphi(x) = \varphi_{bn} - \frac{q \cdot N_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot \frac{(x - x_n)^2}{2} \quad (2.18)$$

beschrieben werden.

Am pn-Übergang gilt für das Potential:

$$x = 0 : \quad \varphi(0) = \varphi_{bp} + \frac{q \cdot N_A}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot \frac{x_p^2}{2} = \varphi_{bn} - \frac{q \cdot N_D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{HL}} \cdot \frac{x_n^2}{2}. \quad (2.19)$$

Mit Kenntnis des Potentials kann das Energiebändermodell konstruiert werden. Das Fermi-niveau im thermodynamischen Gleichgewicht ist im gesamten Halbleiter konstant<sup>4</sup>. Da die Änderung des Potentials im Halbleiter auf die Diffusion der Majoritätsladungsträger zurückgeführt werden kann, wird die Potentialstufe  $U_d$  am pn-Übergang als Diffusionsspannung bezeichnet. Die Diffusionsspannung ist gleich der Differenz der Volumenpotentiale von p-Halbleiter (2.14) und n-Halbleiter (2.15).

Diese über der Raumladungszone abfallende Spannung kann entsprechend den Gleichungen (2.17) und (2.18) berechnet werden:

$$U_d = \varphi_{bn} - \varphi_{bp} = \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{N_A \cdot N_D}{n_i^2}. \quad (2.20)$$

---

<sup>3</sup>Volumenpotential  $\varphi_b$ :

$$\varphi_{bp} \approx -\frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{N_A}{n_i} < 0 \quad \text{Volumenpotential im p-Halbleiter,} \quad (2.14)$$

$$\varphi_{bn} \approx \frac{kT}{q} \cdot \ln \frac{N_D}{n_i} > 0 \quad \text{Volumenpotential im n-Halbleiter.} \quad (2.15)$$

Der Betrag des Volumenpotentials entspricht dem Abstand zwischen dem Fermi-niveau  $E_F$  und dem Eigenleitungsniveau  $E_i$ .

<sup>4</sup>Zur Konstruktion des ortsabhängigen Bändermodells wird das Potential an der Stelle  $x = 0$  so gewählt, daß der Nullpunkt der Elektronenenergie auf dem Fermi-niveau liegt.

### 2.1.4 Weite der Raumladungszone

Zur Berechnung der Variablen  $x_p$  und  $x_n$  der Raumladungszone werden die Gleichungen für die maximale Feldstärke (2.12) und das Potential (2.19) am pn-Übergang unter Verwendung der Potentialbilanz (2.20) nach  $x_p$  und  $x_n$  aufgelöst.

In die Potentialbilanz wird zuerst die Differenz der Volumenpotentiale von Gleichung (2.19) eingesetzt:

$$U_d = \varphi_{bn} - \varphi_{bp} = \frac{q}{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}} \cdot (N_D \cdot x_n^2 + N_A \cdot x_p^2). \quad (2.21)$$

Mit der Ladungsbilanz von Gleichung (2.7)

$$N_A \cdot x_p = N_D \cdot x_n \Leftrightarrow x_p = \frac{N_D}{N_A} \cdot x_n \Leftrightarrow x_n = \frac{N_A}{N_D} \cdot x_p \quad (2.22)$$

kann sowohl  $x_p$  als auch  $x_n$  in Gleichung (2.21) substituiert werden.

Durch das Auflösen nach  $w_p$  und  $w_n$  erhält man die Weite der Raumladungszonen im p-Bereich

$$x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}}{q} \cdot \frac{N_D}{N_A \cdot (N_A + N_D)} \cdot U_d} \quad (2.23)$$

und im n-Bereich

$$x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}}{q} \cdot \frac{N_A}{N_D \cdot (N_A + N_D)} \cdot U_d}. \quad (2.24)$$

Somit entspricht die gesamte Weite der Raumladungszone

$$x_{RLZ} = x_p + x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}}{q} \cdot \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \cdot U_d}. \quad (2.25)$$

Als Folge der Ladungsbilanz ist die Ausdehnung der Raumladungszone in diesem Gebiet umso geringer, je höher die Dotierung ist.

### 2.1.5 Bändermodell

Die neutralen Bahngebiete werden nicht durch den pn-Übergang beeinflusst. In der Raumladungszone muß der Verlauf der Energiebänder eine stetige Fortsetzung der Energiebänder in den neutralen Bahngebieten beinhalten (Abb. 2.2e). Ein freies Elektron welches sich im Bereich der Leitungsbandunterkante durch den Halbleiter bewegt, ändert seine Energie entsprechend des ortsabhängigen Potentials. Somit kommt es in Abhängigkeit zum Potentialverlauf im Bereich der Raumladungszone zu einer Bandverbiegung von Leitungsband, Valenzband und Eigenleitungsniveau. Das Fermi-niveau bleibt dabei konstant über den ganzen Halbleiterbereich.

## 2.2 pn-Übergang im Nichtgleichgewicht

### 2.2.1 Phänomenologische Betrachtung

Nun wird am pn-Übergang eine äußere Spannung angelegt. In Abbildung 2.3 zeigt sich die Veränderung im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht.

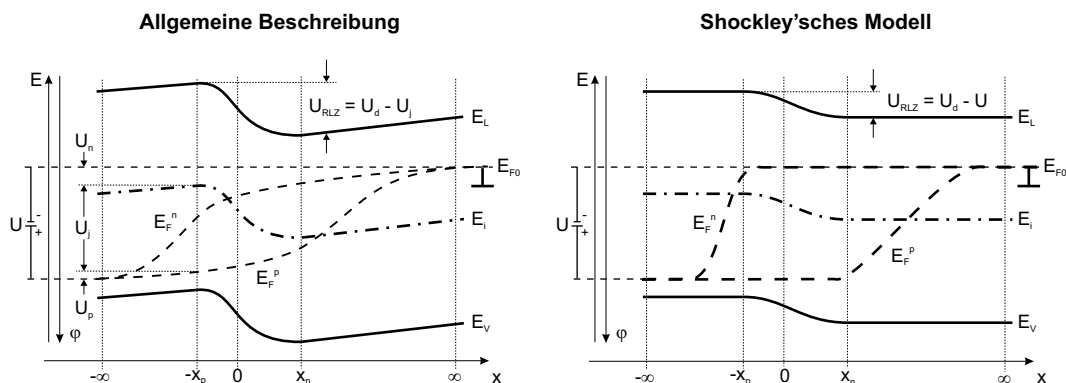


Abbildung 2.3: Der pn-Übergang im Nichtgleichgewicht bei Durchlaßspannung. Vergleichende Darstellung von Potential, Bändermodell und Strömen im allgemeinen Fall und entsprechend der idealisierenden Vereinfachung des Shockley'schen Modells.

Beim Anlegen einer Spannung  $U$  in Durchlaßrichtung am pn-Halbleiter fließt ein Strom in die selbige. Der Spannungsabfall auf Grund des Stromes entspricht der äußeren Klemmspannung und wird dem Spannungsabfall durch die Diffusionsspannung überlagert. Weil die Konzentrationen von Elektronen und Löchern in der Raumladungszone niedriger sind und somit die spezifische Leitfähigkeit<sup>5</sup> dort entsprechend gering ist, fällt in der Raumladungszone der größte Teil der Klemmspannung ab. Dieser Teil des Spannungsabfalls wird mit  $U_j$  bezeichnet. Die verbleibenden Teile der Klemmspannung sind die Spannungsabfälle  $U_p$  und  $U_n$  im neutralen Bahnggebiet des von p- und n- Halbleiters.

Im Durchlaßbetrieb wirkt der Spannungsabfall  $U_j$  über der Raumladungszone der Diffusionsspannung  $U_d$  entgegen. Die mit der Raumladung verknüpfte Potentialschwelle wird um den Wert  $U_j$  verringert, so daß im Durchlaßbetrieb  $U_{RLZ} = U_d - U_j$  gilt, während im thermodynamischen Gleichgewicht  $U_{RLZ} = U_d$  ist.

Um eine analytische Lösung des Problems zu ermöglichen, führt man das Shockley'sche Modell des pn-Übergangs ein.

<sup>5</sup>Der Feldstrom im Halbleiter kann phänomenologisch mit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Feldstärke  $E$  beschrieben werden.

$$j_F = \sigma \cdot E \quad (2.26)$$

### 2.2.2 Shockley'sche Vereinfachungen

Das Shockley'sche Modell des pn-Übergangs geht von drei Annahmen aus:

1. Quasineutralität in den Bahngebieten,
2. schwache Injektion<sup>6</sup>,
3. keine Rekombination und Generation in der Raumladungszone.

Die Bahngebiete seien auch bei Stromfluß annähernd neutral, so daß die Spannungsabfälle  $U_n$  und  $U_p$  über den Bahngebieten vernachlässigbar klein sind im Vergleich zum Spannungsabfall  $U_j$  über der Raumladungszone. Somit muß nahezu die gesamte angelegte Klemmspannung  $U = U_j + U_n + U_p \approx U_j$  über der Raumladungszone abfallen und die mit der Raumladungszone verknüpfte Potentialschwelle wird  $U_{RLZ} = U_d - U$ .

Trotz der Vereinfachungen mit dem Shockley'schen Modell stimmt die so gefundene analytische Beschreibung des elektrischen Verhaltens des pn-Übergangs für den Fall niedriger Ströme hervorragend mit experimentellen Ergebnissen überein.

Im Weiteren ist das Verhalten der Raumladungszone in Nichtgleichgewicht (besonders im Sperrfall) von entscheidendem Interesse für den elektrochemischen Ätzstopp mit Hilfe eines pn-Übergangs (Abschnitt 7.2).

### 2.2.3 Raumladungszone

Liegt am pn-Übergang eine zusätzliche äußere Spannung  $U$  an, so ändert sich die Gesamtpotentialschwelle über dem pn-Übergang. Beim Durchlaßbetrieb wirkt der Spannungsabfall  $U$  über der Raumladungszone der Diffusionsspannung  $U_d$  entgegen. Die Gesamtpotentialschwelle wird im Durchlaßbetrieb um die von außen angelegte Spannung  $U$  erniedrigt, im Sperrbetrieb darum erhöht:

$$U_d - U \quad \text{für den Durchlaßfall (positive Spannung am p-Gebiet, } U > 0), \quad (2.27)$$

$$U_d + U \quad \text{für den Sperrfall (negative Spannung am p-Gebiet, } U < 0). \quad (2.28)$$

Im Durchlaßbetrieb verringert sich der Spannungsabfall über der Raumladungszone auf Grund der angelegten äußeren Spannung. Es werden also Elektronen in das p-Gebiet und Löcher in das n-Gebiet injiziert, so daß die Ladungsträgerkonzentrationen in der Raumladungszone höher sind als ihre Gleichgewichtswerte. Im Sperrbetrieb erhöht sich der Spannungsabfall über der Raumladungszone. Aus den Bahngebieten werden Minoritätsträger extrahiert. Die Ladungsträgerkonzentration der Raumladungszone wird geringer.

Wie der Spannungsabfall über der Raumladungszone ist auch die Feldstärke beim Durchlaßbetrieb kleiner bzw. beim Sperrbetrieb größer als im thermodynamischen Gleichgewicht. Wenn sich im Nichtgleichgewicht die Feldstärke über der Raumladungszone ändert, müssen sich wegen  $N_A, N_D = \text{const.}$  auch die Grenzen der Raumladungszone verschieben, da Feldstärke und Raumladung durch die Poisson-Gleichung (2.8) miteinander verknüpft

---

<sup>6</sup>Schwache Injektion liegt im Halbleiter vor, wenn die Minoritätsträgerkonzentrationen unter den Gleichgewichtswerten der jeweiligen Majoritätsträgerkonzentrationen bleiben.

sind. In den bisherigen Beziehungen (2.23) und (2.24) ist damit  $U_d$  durch  $U_d - U$  (Durchlaßbetrieb) respektive  $U_d + U$  (Sperrbetrieb; Abb. 2.4d) zu ersetzen [42]:

$$x_p(U) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}}{q} \cdot \frac{N_D}{N_A \cdot (N_A + N_D)} \cdot (U_d + U)}, \quad (2.29)$$

$$x_n(U) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}}{q} \cdot \frac{N_A}{N_D \cdot (N_A + N_D)} \cdot (U_d - U)}. \quad (2.30)$$

Somit beträgt die gesamte Weite der Raumladungszone jetzt

$$x_{RLZ}(U) = x_p + x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{HL}}{q} \cdot \left( \frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \cdot (U_d - U)}. \quad (2.31)$$

Die Gesamtladung in der Raumladungszone ist im Durchlaß- und im Sperrfall wegen der Quasineutralität der Bahngebiete gleich Null. Im Durchlaßbetrieb wird die Raumladungszone schmaler, im Sperrbetrieb weiter (Abb. 2.4a).

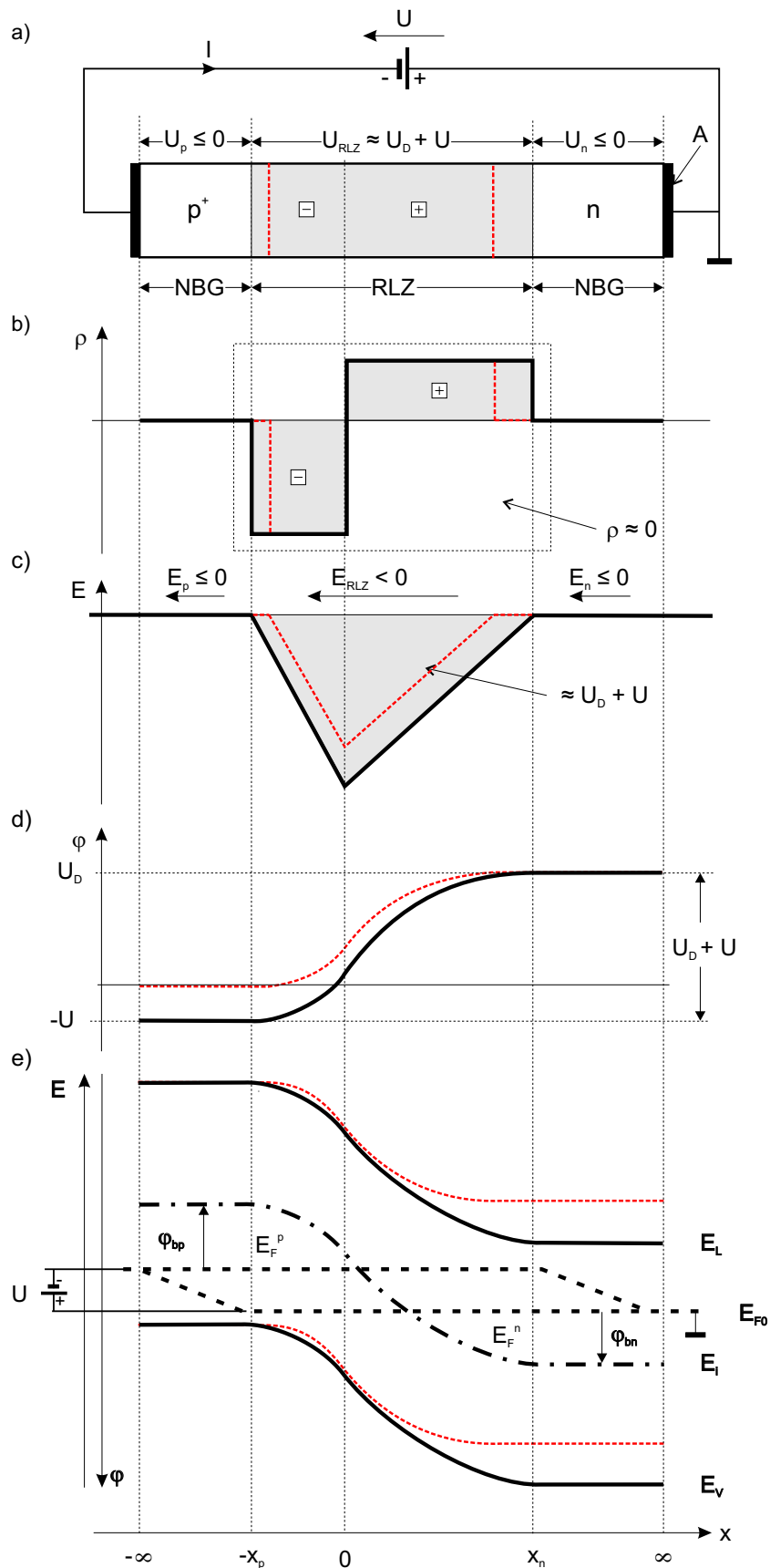


Abbildung 2.4: Geometrie und Verlauf von b) Raumladung  $\rho$ , c) Feldstärke  $E$ , d) Potential  $\varphi$  und e) Energiebänder in einem a) asymmetrischen abrupten pn-Übergang im Sperrbetrieb. (Rot gestrichelt: Ausgangszustand im thermodynamischen Gleichgewicht.)

## Kapitel 3

# Ätzverhalten von Silizium

Das Ätzen von Silizium ist eine Schlüsseltechnologie sowohl in der Mikroelektronik als auch in der Mikromechanik mit ihren dreidimensionalen Strukturen. Die verwendeten Ätzverfahren, Trockenätzen und naßchemisches Ätzen, ermöglichen dabei durch gezielten Materialabtrag den Aufbau verschiedenartiger, Mikrometer-großer zwei- und dreidimensionaler Strukturen wie Gruben, Brücken, Biegebalken und Membranen. Diese Strukturen dienen unter anderem als Bauelemente für Mikroaktuatoren und Mikrosensoren. Es lassen sich aber auch gleichzeitig kleinste Dimensionen von integrierten Strukturen im sub-Mikrometerbereich erreichen.

Eine charakteristische Eigenschaft ist die Richtungsabhängigkeit des Ätzens. Man bezeichnet einen Ätzprozeß als isotrop, wenn die Ätzgeschwindigkeit im Strukturmaterial in allen Richtungen gleich groß ist, anderenfalls ist er anisotrop. Löst ein Ätzmedium nur ein bestimmtes Material auf und verhält sich gegenüber anderen Stoffen inaktiv, dann nennt man es selektiv. Die Selektivität und die Isotropie eines Ätzverfahrens spielen eine entscheidende Rolle bei der Mikrostrukturierung.

### 3.1 Trockenätzen

Bis weit in die 70er Jahre hinein erfolgte das Ätzen ausschließlich naßchemisch (Kap. 3.3ff.). Mit kleiner werdenden Strukturgrößen (2-3  $\mu\text{m}$ ) war man schließlich gezwungen, von der naßchemischen Ätztechnik zur physikalischen Trockenätztechnik überzugehen [2]. Somit konnte die Einstellung der Strukturgeometrie über Maßvorhalte in der Lithographie wieder praktiziert werden, da für viele Anwendungen senkrecht und gut definierte Ätzkanten benötigt werden.

Bei Verwendung von Trockenätzmethoden wird die zu strukturierende Siliziumscheibe einem ionisierten Gas ausgesetzt. Das Ätzen findet dabei durch eine chemische und/oder physikalische Wechselwirkung zwischen den Ionen des Gases und Atomen des Strukturmaterials statt. Die Technik des Trockenätzens ermöglicht die Strukturierung von praktisch allen in der Mikrosystemtechnologie und Mikroelektronik verwendeten Stoffen, u.a. auch von naßchemisch schwer zu behandelnde Materialien wie Platin. Die gegenwärtig gebräuchlichen Techniken lassen sich in drei Gruppen unterteilen (Abb. 3.1):



- physikalisches Sputterätzen oder Ionenstrahlätzen,
- chemisches Plasmaätzen und
- kombinierte physikalische/chemische Ätzverfahren, wie das reaktive Ionenätzen.

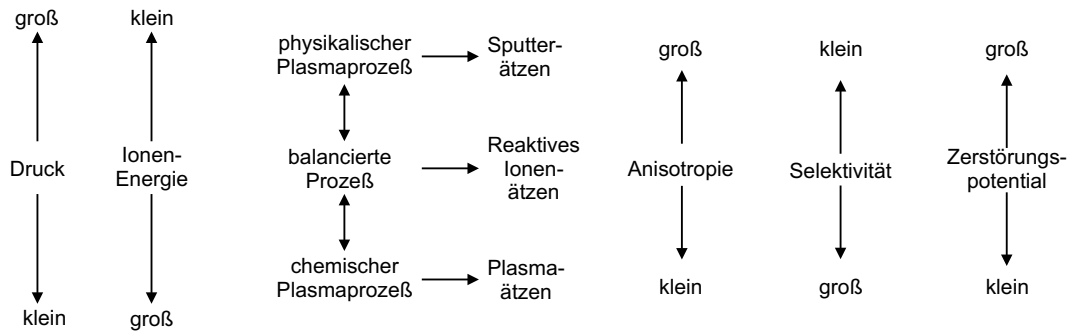


Abbildung 3.1: *Physikalische und chemische Prozesse in einem Plasma und deren Resultate auf dem Silizium.*

Beim Sputterätzen erfolgt der Abtrag des Substratmaterials rein physikalisch, in dem die Oberfläche mit beschleunigten, chemisch neutralen, positiven Halogenionen (Argon-, Helium- und Xenonionen; Energie  $> 500$  eV) beschossen wird. Dies führt durch Impulsübertrag der einfallenden Ionen auf die Substratatome zu einer Zerstäubung der Oberfläche (Abb. 3.2). Das Ätzen findet in einem Vakuumreaktor statt, der zwei flache, in einem Abstand von einigen Zentimetern gegenüberliegende Elektroden enthält. Zwischen den Elektroden wird das Plasma gezündet. Inerte Ionen werden erzeugt. Sie werden durch das elektrische Feld beschleunigt und prallen auf das zu bearbeitende Siliziumsubstrat, das auf der Kathode befestigt ist.

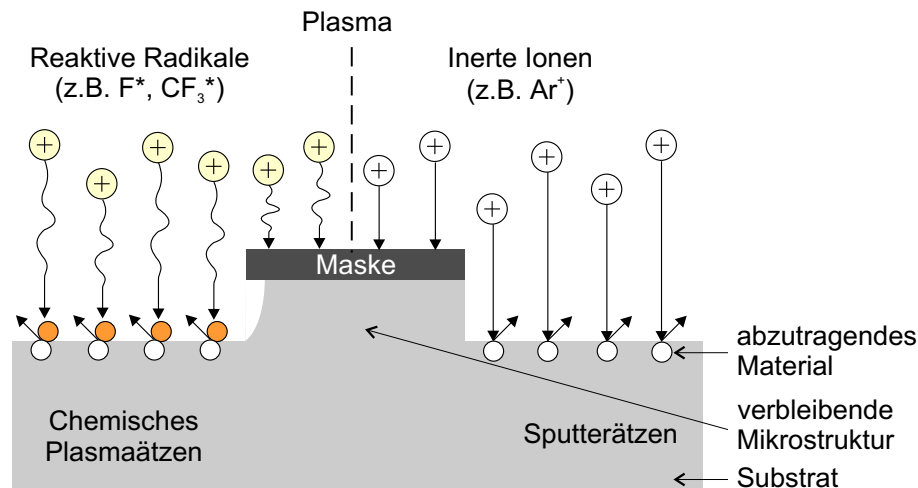


Abbildung 3.2: Grundverfahren der Trockenätztechnik.

Im Gegensatz zu den physikalischen Verfahren werden beim chemischen Plasmaätzen reaktive Gase eingesetzt, die in einem Plasma zerfallen, so daß angeregte und ätzaktive Radikale entstehen. Wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, diffundieren diese Teilchen zur Oberfläche

des Substrats, wo sie einen chemischen Ätzvorgang hervorrufen. Als Ätzgase für Silizium werden oft fluor- und chlorhaltige Medien eingesetzt. Damit können einkristallines oder polykristallines Silizium, Siliziumdioxid, Siliziumnitrid und verschiedene Metalle geätzt werden. Geätzt wird in einem Aufbau, wie er in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist.

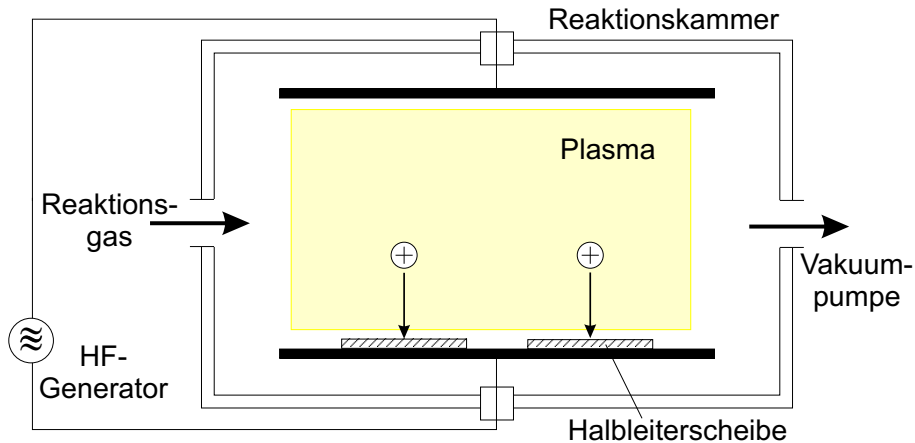


Abbildung 3.3: *Prinzipieller Aufbau eines Parallelplattenreaktors zum Trockenätzen.*

Die Methoden der ersten Gruppe sind allesamt anisotrop, was zwar zu einer geometrisch präzisen Strukturierung mit sehr glatten Seitenwänden führt, aber praktisch keine Selektivität gewährt, d.h. die verwendeten Materialien werden alle mit nahezu gleicher Geschwindigkeit geätzt. Das chemische Plasmaätzen ist im Gegensatz zum Sputterätzen vollständig isotrop, besitzt aber gute selektive Eigenschaften (Abb. 3.1). Die Ätzraten der physikalischen Verfahren erreichen lediglich einige 10 nm/min, die der chemischen Verfahren bis zu 100 nm/min [3].

Eine Alternative sind kombinierte Trockenätzverfahren, die gleichermaßen die physikalische und chemische Energie reaktiver Teilchen ausnutzen und somit eine hohe Selektivität mit der Anisotropie vereinigen können. Beim reaktiven Ionenätzen (RIE, reactive ion etching) werden reaktive Ionen und Radikale im Gegensatz zum Plasmaätzen in einem elektrischen Feld in Richtung der Ätzoberfläche beschleunigt. Möglich ist auch eine zusätzliche Zuführung von Inertgasen in den Reaktor, damit die physikalische Ätzkomponente durch die dabei entstehenden inerten Ionen verstärkt wird. Die Ätzraten bewegen sich dabei zwischen 20 nm/min und 200 nm/min [3]. Eine genaue Beschreibung vieler Vorgänge, deren Erklärungen und Möglichkeiten finden sich bei I.W. Rangelow [46].

Das Trockenätzen, besonders das reaktive Ionenätzen, fand im Rahmen dieser Arbeit zur Strukturierung der Siliziummembranen Verwendung. Zur Herstellung der Membranen wurden naßchemische Verfahren verwendet auf die im Folgenden genau eingegangen wird.

## 3.2 Naßchemische Ätzen

Beim naßchemischen Ätzen löst eine Ätzflüssigkeit (Säure oder Lauge) das Material auf, das entfernt werden soll. Das Ätzen erfolgt durch Eintauchen des Substrats in ein Ätzbad oder durch Besprühen mit der Ätzflüssigkeit. Beim naßchemischen Ätzen unterscheidet

man je nach Strukturmaterial und Ätzlösung zwischen isotropen und anisotropen Verfahren.

### 3.2.1 Isotropes Ätzen

Bei amorphen oder polykristallinen Materialien sind die naßchemischen Ätzverfahren immer isotrop, d.h. die Ätzrate ist unabhängig von der Richtung. Deshalb entstehen während des Ätzens eines Polysiliziumsubstrates weiche, runde Vertiefungen; gleichzeitig findet eine Unterätzung des Photolacks statt. Für einkristallines Silizium sind die gebräuchlichsten isotropen Ätzlösungen Mischungen aus Fluß-, Salpeter und Essigsäure (HNA-Lösungen)<sup>1</sup> [14]. Auch elektrochemisches Ätzen in einer HF/H<sub>2</sub>O-Lösung mit einer Siliziumscheibe als Anode und einer Platinkathode ist ein isotroper und dotierungsabhängiger Prozeß.

In der Mikrosystemtechnologie sind in der Regel keine weichen Übergänge, sondern scharf abgrenzende Kanten und Wände in den Mikrostrukturen erwünscht. Dies beschränkt das Anwendungspotential des isotropen Verfahrens für die Tiefenstrukturierung. Ab einer Strukturbreite von ca. 2-3  $\mu\text{m}$  und darunter ist daher das isotrope naßchemische Ätzen auf Grund der Unterätzungen nicht mehr für die Tiefenstrukturierung einsetzbar.

Ein großes Anwendungsfeld haben isotrope Ätzlösungen dagegen in der Oberflächenmikromechanik, wo einzelne Schichten in mehrstöckigen, auf der Oberfläche eines Substrats aufgebaute Schichtstrukturen selektiv gegenüber anderen Schichten geätzt werden müssen. In der Mikrooptik können so durchstimmbare Filter mit Luftspalten (Air Gap-Filter) hergestellt werden.

### 3.2.2 Anisotropes Ätzen

Einkristallines Silizium kann im Gegensatz zu Polykristallen auch anisotrop geätzt werden, was eine präzise Tiefenstrukturierung einer Einkristall-Siliziumscheibe ermöglicht. Beim einkristallinen Silizium befinden sich wie in Kapitel 1.1.2 ausführlich beschrieben die Atome jeweils im Zentrum der Seitenflächen und an den Ecken des Einheitswürfels, dessen Kanten ein rechtwinkliges Koordinatensystem bilden (Abb. 1.4 und Abb. 1.3). Im Gegensatz zu Polysilizium ist bei einkristallinem Silizium die Ätzgeschwindigkeit von der Kristallorientierung abhängig. Viele Ätzlösungen weisen nämlich ein scharfes Minimum der Ätzgeschwindigkeit bei der (111)-Kristallebene auf, so daß der Ätzprozeß bei dieser Ebene zum Stillstand kommt. Dadurch lassen sich vorherbestimmte, geometrisch präzise Mikrostrukturen mit scharfen Ecken und Kanten im Siliziumsubstrat definieren.

Ist die Siliziumscheibe so geschnitten, daß die laterale Ätzrate viel kleiner ist als die vertikal gerichtete, wird die Maskierung praktisch nicht untergraben. Beim Ätzen entstehen dann bei (110) orientierten Siliziumscheiben senkrechte und bei (100)-Silizium V-förmige und invers-pyramidenförmige Vertiefungen, die an ihren Rändern durch die (111)-Ebene begrenzt sind (Abb. 3.4). Die Strukturwände sind dabei sehr glatt, da die Ätzrate entlang der (111)-Kristallebene mehr als hundert mal höher ist als die Ätzrate senkrecht zu dieser Ebene.

---

<sup>1</sup>Einige Mischungen wirken auch selektiv: p- oder n-Dotierungen mit einer Dichte größer  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erhöhen die Ätzrate um etwa den Faktor 150.

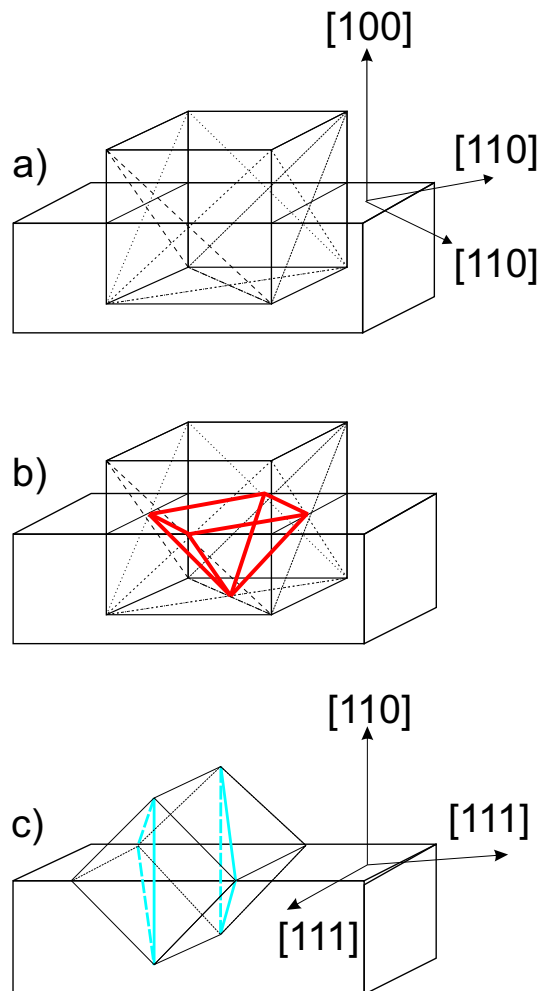


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer kristallographischen Ätzstruktur in einer einkristallinen Siliziumscheibe mit den Kristallebenen der Orientierung  $(100)$  und  $(110)$ . Der Quader verbildlicht jeweils die Siliziumscheibe.

Bei a und b handelt es sich um  $(100)$ -Silizium.

a: Der Würfel stellt eine kristallographische Einheitszelle dar. Die Kanten der dreieckig begrenzten  $(111)$ -Flächen sind gestrichelte Linien.

b: Eine parallel zu den Schnittstellen der  $(111)$ -Flächen mit der Substratebene angeordnete quadratische Maske führt beim anisotropen Ätzen zu einer pyramidenförmigen Grube, deren Schnittflächen durch  $(111)$ -Flächen gebildet werden.

c: Der Würfel stellt eine kristallographische Einheitszelle im  $(110)$ -Silizium dar. Die Kanten der dreieckig begrenzten  $(111)$ -Flächen, die senkrecht zur  $(110)$ -orientierten Oberfläche stehen, sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Die mit dem anisotrop naßchemischen Ätzen erreichbaren Strukturabmessungen, die nur durch die Auflösung des photolithographischen Verfahrens eingeschränkt sind, erlauben eine dichte Anordnung von Ätzvertiefungen im Substrat. Aus diesem Grund hat sich das anisotrop naßchemische Ätzenverfahren in der Mikrosystemtechnologie als Schlüsseltechnik durchgesetzt.

Alle anisotropen Ätzlösungen bestehen aus wässrigen, alkalischen Lösungen, deren Komponenten entweder organisch oder anorganisch sind. Zu den anorganischen Ätzlösungen zählen vor allen wässrige Lösungen von KOH, welche in dieser Arbeit als Ätzmedium Verwendung fand und dessen Ätzmechanismus im folgenden Kapitel 3.4 beschrieben wird, wobei aber auch andere Alkali-OH Verbindungen benutzt werden können. Da die Alkalimetalle zum Teil das Siliziumsubstrat verunreinigen können, werden in der Mikroelektronik ausschließlich organische Ätzlösungen verwendet, bei denen das Alkali-Kation meistens durch modifizierte Ammoniumionen ausgetauscht wird (z.B. TMAH, Tetra-Methyl-Ammonium-Hydroxid).

### 3.3 Ätzen von Silizium in KOH-Lösung

Zur Beschreibung des Ätzmechanismus von Silizium in alkalischen Lösung werden in der Literatur verschiedene Modelle vorgeschlagen. Elwenspoek [47] geht z.B. von einer thermodynamischen Betrachtungsweise aus. Es gibt ebenso eine Vielzahl von chemischen Modellen [48, 49, 50, 51, 52] als auch elektrochemischen Modellen [53, 54, 55, 56] zur Erklärung des Auflösungsmechanismus.

Im folgenden wird der (elektro-)chemische Ätzmechanismus an einer (100)-Siliziumoberfläche detailliert beschrieben. Hiermit ist eine ganzheitliche Beschreibung des Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen (KOH)-Lösungen möglich. Die so gewonnenen Erkenntnisse sowohl der einzelnen chemischen Schritte als auch der elektrochemischen Vorgänge bilden im weiteren die Grundlage für die Erklärung des elektrochemischen Ätzstopps (Kapitel 4).

#### 3.3.1 Phasengrenzfläche Si/KOH-H<sub>2</sub>O

Bei den für die Siliziumstrukturierung notwendigen Ätzvorgängen ist die Phasengrenzfläche Silizium/Elektrolyt(KOH-H<sub>2</sub>O) von entscheidender Rolle. Zum besseren Verständnis ist eine energetische Betrachtung beider Seiten nötig. Auf Seite des Elektrolyten steht dabei das bei stark basischen Lösungen stabile Redoxpaar H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup> im Mittelpunkt. Die Kationen K<sup>+</sup> spielen eine untergeordnete Rolle. Abbildung 3.5 zeigt dazu ein Energiediagramm der beiden Phasen in unendlichem Abstand.

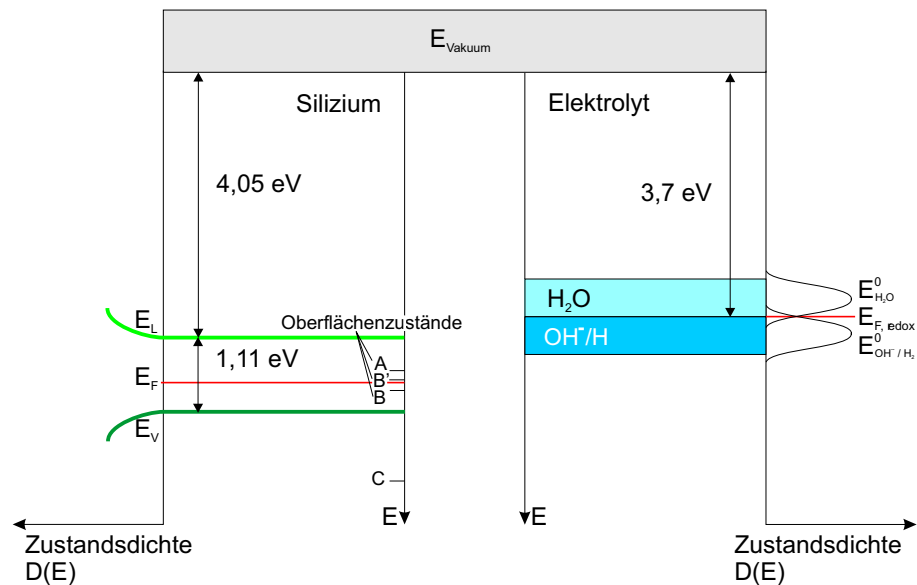


Abbildung 3.5: *Energiebändermodell und Zustandsdichten für Silizium und den Elektrolyten bei unendlichem Abstand.*

Im Silizium beträgt der Abstand der unteren Kante des Leitungsbandes  $E_L$  zum Vakuumniveau 4,05 eV [43]. Die indirekte Bandlücke  $E_g$  ist bei Raumtemperatur ( $T = 300$  K) gleich 1,11 eV [13]. Die Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$  ist eine Funktion des Typs und der Konzentration des Dotierstoffes. Das in Abbildung 3.5 dargestellte Silizium ist leicht p (positiv) dotiert. In dem Ätzmodell spielen drei Arten von Oberflächenzuständen eine Rolle, die im folgenden mit A, B und C benannt werden. Bei Zustand A handelt es sich um die freien Bindungen der Oberflächenatome, die Dangling-Bonds. B stellt dagegen die  $\sigma$ -Bindungorbitale der Oberflächenatome zu den nächst darunterliegenden Siliziumatomen dar (Back-Bonds). Das mit C bezeichnete Energieniveau repräsentiert die Si-O-Bindungen, die bei der Anlagerung von Hydroxidionen entstehen. Die energetische Lage dieser Bindungen, relativ zu den Bandkanten des Halbleiters, ist auf Grund der geringen Beeinflussung durch den Kristall weitgehend unabhängig von der Dotierung.

Für den Elektrolyten wird aus Konsistenzgründen zur Darstellung des Halbleiters ebenfalls ein Bändermodell und nicht das sonst übliche Zustandsdichtediagramm verwendet. Der besetzte Zustand entspricht dem reduzierten Partner des Redoxpaares, also den Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ). Der unbesetzte Zustand ist der oxidierte Partner Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Normalerweise beziehen sich die Energieniveaus des Festkörpers auf das Vakuumniveau, dem die Energie Null zugeordnet ist. In der Elektrochemie wird die Fermi-Energie der Normal-Wasserstoff-Elektrode als Referenz unter Standardbedingungen als Nullpunkt definiert. Um die energetischen Verhältnisse, die während des Siliziumätzens eine Rolle spielen, anschaulich betrachten zu können, muß eine Relation zwischen beiden Nullpunkten definiert sein. Verschiedene Autoren geben die energetische Lage der Normal-Wasserstoff-Elektrode gegenüber dem Vakuumniveau mit -4,5 eV an [30, 34].

Gemäß der Nernstschen Gleichung

$$E = E_0 + 0,059\text{eV} \cdot \log c [\text{H}^+] = E_0 - 0,059\text{eV} \cdot \text{pH} \quad (3.1)$$

verkleinert sich das Normalpotential der Wasserstoffelektrode um 59 meV pro pH-Einheit [57]. Die während dieser Arbeit verwendeten 40 Gew.% Kaliumhydroxid(KOH)-Lösungen entsprechen ca. 8,3 molaren Lösungen. Daher liegt der pH-Wert ungefähr bei 15. Gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode verkleinert sich das Potential somit um ca. 0,9 eV und die Potentialdifferenz verkleinert sich dementsprechend um diesen Betrag. Das hat zur Folge, daß das Fermi-Niveau des Redoxpaares  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  nach Gleichung (3.1) sich bei einem Wert von -3,7 eV zum Vakuumniveau befindet. Eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Zustände von Redoxpaaren ist bei Morrison [30] zu finden. Um die Potentialverteilung im Elektrolyten anzugeben, sind die Zustandsdichten  $D(E)$  der Energieniveaus sowohl des Halbleiters als auch des Elektrolyten eingetragen. Dabei wird der Elektrolyt über ein Energieniveauschema und nicht mit Hilfe des chemischen Potentials dargestellt, um eine einheitliche Beschreibung beider Systeme zu erhalten. Die Beschreibung der Energieniveaus der Ionen in Lösung ist auf Grund der sich ständig verändernden Solvathülle dabei sehr komplex. Dadurch ist das Potential nicht eindeutig definiert. Die Zustandsdichte  $D(E)$  wird in Näherung durch eine Gauß-Verteilung beschrieben [30].

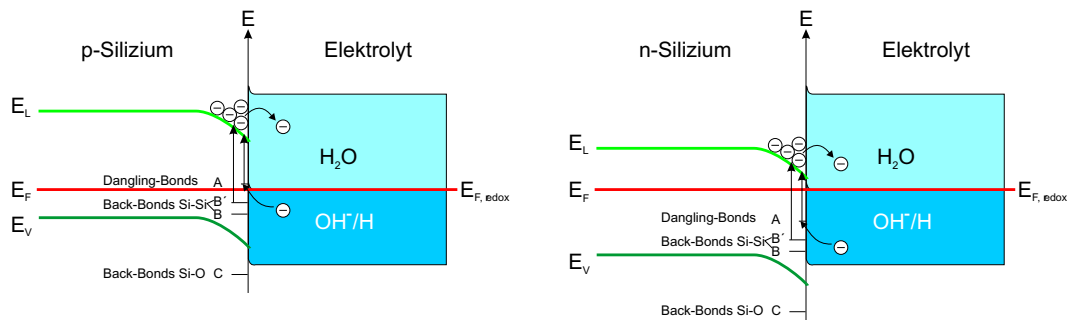


Abbildung 3.6: Darstellung der Gleichgewichtssituation im Bändermodell zwischen leicht dotiertem p- und n-Silizium und dem Elektrolyten.

Bringt man die beiden Systeme in Kontakt, was dem Eintauchen der Siliziumscheibe in die Kaliumhydroxid-Lösung entspricht, so erfolgt ein Ladungsaustausch zwischen den Phasen bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Im Energiediagramm entspricht dies einem Angleichen der Fermi-Niveaus (Abb. 3.6). Unabhängig von der Dotierung kommt es zu einer Abwärtskrümmung des Leitungsbandes  $E_L$  und Valenzbandes  $E_V$  des Siliziums. Die Ausbreitung der Raumladungszone hängt von der Dotierstoffkonzentration und damit von der Leitfähigkeit der Siliziumscheiben ab. Die Breite der Raumladungszone eines moderat, mit ca.  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , dotierten Halbleiters beträgt ca.  $1 \mu\text{m}$ . Durch das Potentialgefälle an der Phasengrenze werden ebenso die Zustände des Redoxpaares beeinflusst. Bei der hier sehr hochkonzentrierten ionischen KOH-Lösung stellt sich auf der Elektrolytseite eine Raumladungszone mit einer Breite von nur 1 nm bis 10 nm ein.

In diesem Zustand findet nun die Auflösung des Oberflächensiliziums, das Ätzen, in der basischen Kaliumhydroxid-Lösung statt.

### 3.3.2 Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen

Die Nettoreaktion des Ätzens besteht aus dem Oxidationsschritt des Siliziums an der Kristalloberfläche zu  $\text{Si}^{4+}$  und dem Reduktionsschritt der Wassermoleküle zu  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}_2$  ( $k_9$  in Abb. 3.8). Dabei kann die Oxidation des Siliziums in zwei Teilschritte aufgegliedert werden. Im ersten werden die Hydroxidionen chemisch an die Dangling-Bonds des Siliziums gebunden. Daran schließt sich das Aufbrechen der rückwärtigen Bindungen. Insgesamt gelangen bei der Oxidation vier Elektronen pro Siliziumatom ins Leitungsband, die für den Fortgang der Reaktion entscheidend sind.

Der Verlauf der Reaktionen an den Oberflächenatomen wird in dem Molekülorbital-Schema in Abbildung 3.7 dargestellt. Es handelt sich dabei um nicht rekonstruierte Oberflächen einer (100) orientierten Siliziumscheibe.

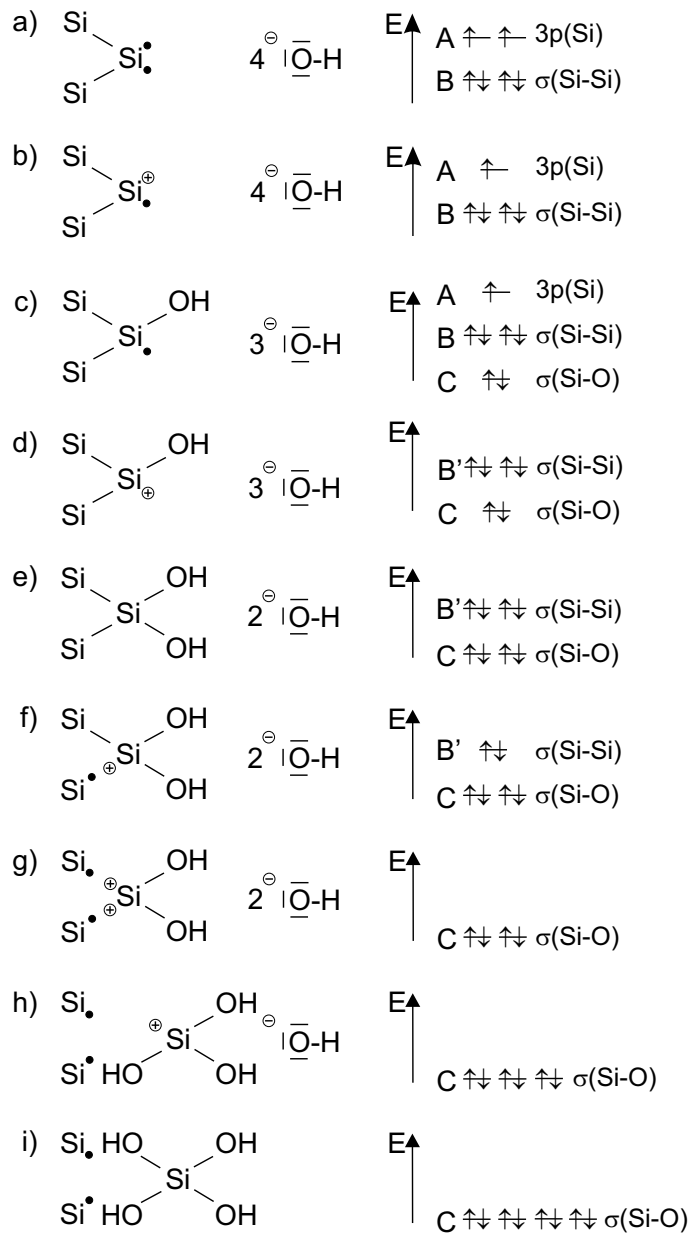


Abbildung 3.7:  
Molekülorbital-Schema zur Bindung von Hydroxidionen an die Dangling-Bonds des (100)-Siliziums mit den verschiedenen Teilschritten:  
a: Ausgangskonfiguration;  
b: Elektronenübergang ins freie Leitungsband;  
c: Bindungsbildung eines Hydroxidions;  
d: Thermische Anregung eines Elektrons ins Leitungsband;  
e: Bindung eines zweiten Hydroxidions, dabei erhöht sich die Orbitalenergie von B auf B';  
f, g: Schwächung der rückwärtigen Bindungen, die Elektronen gehen ins Leitungsband;  
h, i: Anlagerung von zwei weiteren Hydroxidionen, Bildung von Orthosilikatsäure.



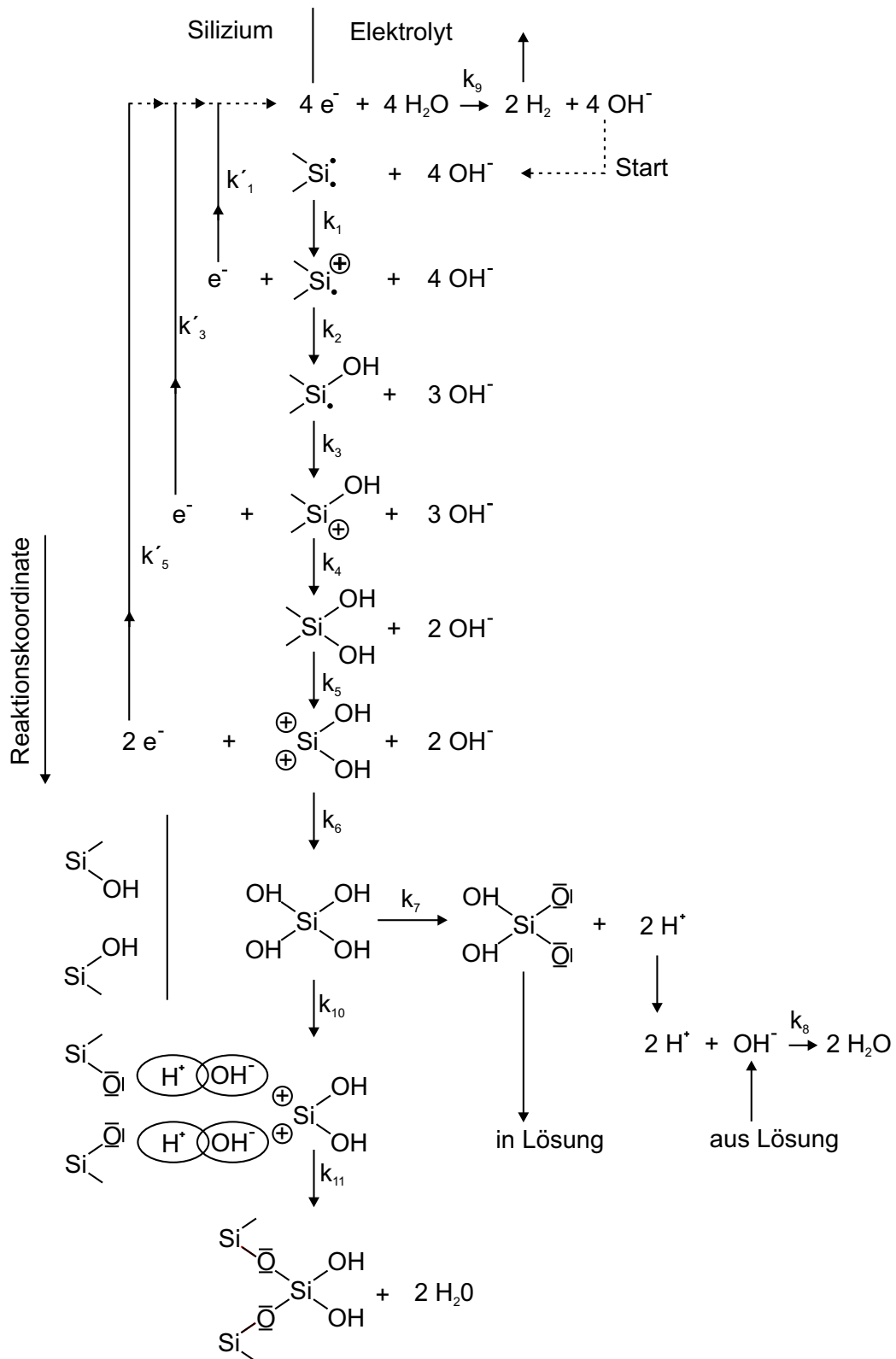
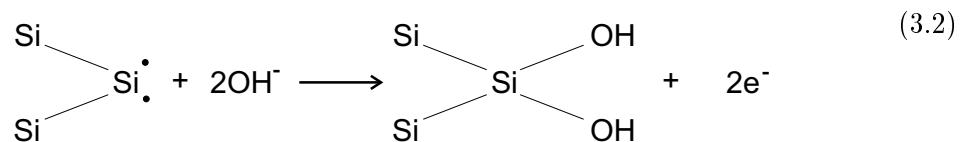


Abbildung 3.8: Übersichtsschema der chemischen Gesamtreaktion des Siliziumätzens in KOH-Lösung. Jedem Teilschritt ist eine Geschwindigkeitskonstante zugeordnet. Die Abbildung gibt jedoch nicht immer die tatsächliche Verknüpfung der Teilschritte an.

In Abbildung 3.8 ist das Übersichtsschema der Gesamtreaktion ebenfalls anhand der Oberflächenatome gezeigt. Dabei ist jedem chemischen Teilschritt eine Geschwindigkeitskonstante  $k$  zugeordnet, auf deren Gewichtung im Folgenden eingegangen wird. Jedoch gibt die Abbildung nicht genau die tatsächliche Verknüpfung der Teilschritte an. Im nachfolgenden Mechanismus des Siliziumätzens in alkalischen Lösungen werden beide Schemata sich ergänzend betrachtet.

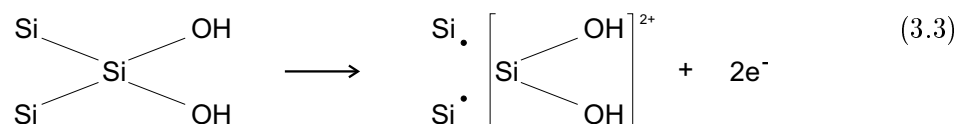
Die Besetzung der einzelnen Oberflächenenergieniveaus vor dem Kontakt der beiden Phasen Silizium und alkalischer Lösung ist in Abbildung 3.7a zu sehen. Die Back-Bonds (Zustand B) sind zwei voll besetzte  $\sigma$ -Bindungsorbitale, die Dangling-Bonds (A) zwei halbgefüllte degenerierte 3p-Zustände. Bei Kontakt stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche durch Ladungstransfer ein. Ausgehend von der Situation in Abbildung 3.7a wird zu Beginn der Reaktion ein Elektron aus dem 3p-Orbital thermisch angeregt und ins Leitungsband injiziert. Das zurückbleibende Loch ist nun für die Bindung mit einem Hydroxidion frei, siehe Abbildung 3.7b sowie  $k_1$  und  $k'_1$  in Abbildung 3.8. Nun kann das Hydroxidion in unmittelbarer Folge an das freie Dangling-Bond anbinden, so daß eine Si-O-Bindung entsteht (Abb. 3.7c und  $k_2$  in Abb. 3.8). Dieser Schritt entspricht einer Chemisorption. Dabei wird ein  $\sigma$ -Orbital besetzt, dessen energetische Lage der Oberflächenzustand C ist (Abb. 3.7c). Jetzt wird ein weiteres Elektron aus einem 3p-Orbital des betrachteten Siliziumatoms thermisch angehoben (Abb. 3.7d und  $k_3$  und  $k'_3$  in Abb. 3.8), so daß wiederum ein Hydroxidion mit dem Siliziumatom eine Bindung eingehen kann. Es bildet sich eine zweite  $\sigma$ -Si-O-Bindung an der Oberfläche aus (Abb. 3.7d und  $k_4$  in Abb. 3.8 sowie Gl. (3.2)). Die thermische Anregung der Elektronen und die Ausbildung von  $\sigma$ -Si-O-Bindung sind zeitlich unkorreliert und können an den unterschiedlichsten Stellen der Siliziumkristalloberfläche stattfinden. Die so entstandenen stark polarisierten  $\sigma$ -Si-O-Bindung schwächen die rückwärtigen  $\sigma$ -Orbitale. Im Energiediagramm ist dies als Anhebung der Back-Bond Energieniveaus vom Zustand B zu B' angedeutet (Abb. 3.5). Verursacht wird diese Schwächung der rückwärtigen Bindung durch die starke Elektronegativität der Sauerstoffatome.

Durch die Chemisorption der Hydroxidionen werden zwei Elektronen pro Siliziumatom ins Leitungsband injiziert. Auf Grund der Richtung des elektrischen Feldes in der Raumladungszone bleiben die Elektronen an der Oberfläche lokalisiert. Die Elektronen sind bildlich gesprochen in dem Potentialtopf gefangen, der durch die nach unten gerichtete Bandverbiegung entstanden ist.

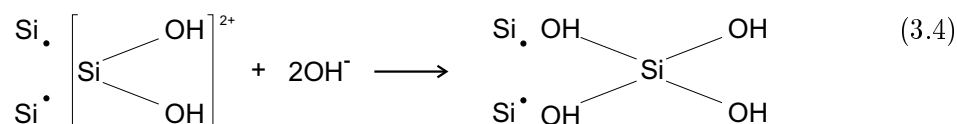


Um den entstandenen Oberflächenkomplex im weiteren Verlauf zu lösen, müssen die geschwächten rückwärtigen Si-Si-Bindungen (B') aufgebrochen werden. Die Schwächung tritt durch die stärkere Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber der des Siliziums auf. Die restlichen zwei Bindungselektronen werden durch thermische Anregung ins Leitungsband angehoben (Abb. 3.7f-h und  $k_5$  und  $k'_5$  in Abb. 3.8). Die Energiedifferenz zwischen der  $\sigma$ -Si-Si-Bindung B' und dem Leitungsband entspricht der gemessenen Aktivierungsenergie

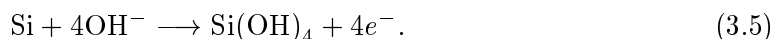
von 0,6 eV für KOH-Lösungen [53]. Diese Reaktion stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dar. Das Siliziumatom ist nun vollständig oxidiert, die vier angeregten Elektronen sind im Leitungsband an der Oberfläche lokalisiert. Übrig bleibt ein physisorbierter, zweifach positiv geladener Siliziumhydroxid-Komplex (Gl. (3.3) und Abb.3.7g), und neue, an die Oberfläche gerückte Siliziumatome mit den entsprechenden Dangling-Bonds.



Der adsorbierte Siliziumhydroxid-Komplex muß noch abgelöst werden. Dies geschieht durch die Anlagerung von zwei weiteren Hydroxidionen aus der Lösung, welche direkt an die halbgefüllten B'-Zustände ankoppeln können. Dabei ist anzunehmen, daß das Aufbrechen der Bindungen und das Anlagern von Hydroxidionen in rascher Folge, vielleicht sogar korreliert, abläuft. In jedem Fall wird dabei Orthosilikatsäure (Gl. (3.4)) gebildet (Abb. 3.7i und  $k_6$  in Abb. 3.8)[58].

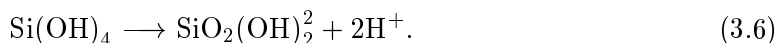


Zusammengefaßt läßt sich Oxidation wie folgt schreiben:



Von diesem Schritt an sind zwei Reaktionswege möglich. Einerseits existiert die Möglichkeit zur oberflächlichen Vernetzung der Komplexe zu einem Oxid ( $k_{10}$  und  $k_{11}$  in Abb. 3.8) auf die in Kapitel 4.2.3 eingegangen wird, oder der elektrisch neutrale Komplex diffundiert von der Oberfläche ins Lösungsinere und reagiert dort weiter ( $k_7$  und  $k_8$  in Abb. 3.8).

Der ins Lösungsinere diffundierende neutrale Orthosilikatsäure-Komplex ist jedoch oberhalb eines pH-Werts von 12 im Elektrolyten instabil. Er reagiert zu einem  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ -Komplex unter Abspaltung von zwei Protonen ( $k_7$  in Abb. 3.8), was mit Ramanspektroskopie [50] nachgewiesen wurde:



Die so freigesetzten Protonen reagieren anschließend mit den in großen Mengen vorhandenen Hydroxidionen zu Wasser ( $k_8$  in Abb. 3.8):

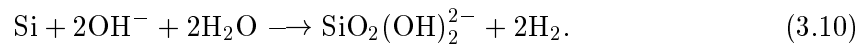


Die Ladungsneutralität der Gesamtreaktion gewährleistet die parallel zur Oxidation verlaufende Reduktion des Wassers. Hierbei werden die oberflächennahen, sich im Leitungsband befindlichen Elektronen wieder verbraucht. Im Übersichtsschema (Abb. 3.8) wird

dieser Vorgang durch die gestrichelten Linien angedeutet. Es werden bei dieser Reduktion der während der Ätzreaktion deutlich sichtbare Wasserstoff<sup>2</sup> und die Hydroxidionen produziert ( $k_9$  in Abb. 3.8):



Im Energiediagramm der Abbildung 3.6 korrespondiert dieser Schritt mit dem Übergang der an der Siliziumoberfläche lokalisierten Leitungsbandelektronen in unbesetzte Zustände des  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Redoxpaares. Aus diesem Grund ist es notwendig, daß ein Überlapp zwischen dem Leitungsband des Halbleiters und den unbesetzten Zuständen des Elektrolyten besteht [54]. Die bei dieser Reaktion entstandenen Hydroxidionen tragen bevorzugt zur Oxidation des Siliziums bei, da sie unmittelbar an der Oberfläche des Siliziumkristalls gebildet werden, während die sich im Elektrolyt befindlichen Hydroxidionen die repulsive Kraft des negativ geladene Festkörpers überwinden müssen. Dies ist ebenfalls im Übersichtsschema durch die unterbrochene Linie gekennzeichnet. Die Hydroxidionen aus dem Lösungsinnen werden nur für die Initialreaktion gebraucht. Aus den vorangehenden Gleichungen (Gl. (3.2) - (3.9)) läßt sich folgende Nettoreaktionsgleichung bilden:



Wie aus der Nettoreaktionsgleichung ersichtlich ist, werden pro abzulösendem Siliziumatom zwei Hydroxidionen verbraucht, was zu einem Absinken des pH-Wertes in Abhängigkeit von der gelösten Siliziummenge führt. Dieser Effekt wirkt sich bei schwächeren Laugen besonders stark aus. Zusätzlich sinkt die Löslichkeit der Ätzprodukte. Infolgedessen kann bei alkalischen Ätzlösungen mit sehr hohem pH-Wert, wie z.B. das verwendete KOH, mit der gleichen Lösungsmenge ca. tausendmal mehr Silizium geätzt werden, bevor Ätzprodukte auskristallisieren, als bei Ätzlösungen auf der Basis von Ethylendiamin oder Ammoniumhydroxid, deren pH-Wert bei ca. 12 liegt.

Ausgehend von der vorangegangenen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich die Abhängigkeit der Ätzrate von der Konzentration des Wassers und des Kaliumhydroxids erklären. Danach kann für die Berechnung der Ätzrate  $R$  folgende empirische Formel gemäß der Arrhenius-Gleichung aufgestellt werden:

$$R = k_0 [\text{H}_2\text{O}]^4 [\text{KOH}]^{\frac{1}{4}} e^{\frac{-E_a}{k_B T}}. \quad (3.11)$$

Dabei ist  $k_0$  der präexponentielle Faktor und  $E_a$  die Aktivierungsenergie. Die Einflüsse der unterschiedlichen Kristallrichtungen auf die Ätzrate werden über die Aktivierungsenergie definiert<sup>3</sup>.

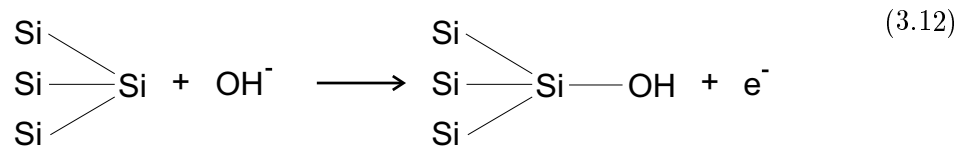
<sup>2</sup>Es entweichen an den Ätzfronten ständig Gasblasen ( $\text{H}_2 \uparrow$ ).

<sup>3</sup>Entsprechende Berechnungen der Ätzrate  $R$  für unterschiedliche Konzentrationen, Kristallrichtungen und Temperaturen  $T$  finden sich im Anhang A.

### 3.3.3 Anisotropieeffekte

Das für verschiedene Kristallrichtungen differenzierte Ätzverhalten führt zum anisotropen Ätzen. Die Anisotropieeffekte, wie z.B. die wesentlich geringere Ätzrate von (111)-Kristallebenen, lassen sich auf Energieunterschiede in den rückwärtigen Bindungen (Back-Bonds) des Siliziums zurückführen. Ihrerseits resultieren diese Unterschiede aus den unterschiedlichen Bindungssituationen der Oberflächenatome zum Kristall und der damit verbundenen verschiedenen Anzahl von freien Oberflächenbindungen (Dangling-Bonds). Die freien Oberflächenbindungen stehen wiederum für die Anlagerung von Hydroxidionen zur Verfügung.

Die geringste Anzahl an freien Bindungen hat die (111)-Oberfläche mit nur einer freien Bindung pro Einheitszelle, während die (110)- und (100)-Oberflächen zwei besitzen. Dabei hat die (100)-Ebene die höchste Dichte an Dangling-Bonds. Bei der Initialreaktion an der (111)-Kristallebene kann nur ein Hydroxidion an das Siliziumatom anbinden.



Beim nächsten Schritt müssen analog zum Ätzmechanismus der (100)-Ebene nun drei Elektronen ins Leitungsband abgegeben werden. Gleichzeitig liegt die energetische Lage der B'-Orbitale unterhalb der für die (100)-Ebene, da hier die drei Rückbindungen nur durch ein Sauerstoffatom polarisiert werden. Die Ladungsverschiebung ist damit weniger stark ausgeprägt und somit ist die Aktivierungsenergie für den Auflösungsprozeß der (111)-Kristallebene entsprechend größer. Theoretische Berechnungen [59] der Bandstrukturen von niedrig indizierten Siliziumebenen unterstützen dies. Sie ergaben den niedrigsten Energiewert für die rückwärtigen Bindungen der (111)-Oberflächenzustände, den höchsten für die (110)-Ebene. Für (100)-Ebene lag der Energiewert dazwischen.

Die (110)-Oberfläche hat genau wie die (111)-Ebene nur eine freie Bindung pro ausgesetztem Atom, aber zwei pro Oberflächenelement. Zwei der Rückbindungen liegen in der (110)-Ebene, was die Erklärung für ihre großen berechneten Energielevel ist [59]. Obwohl die initiierende Reaktion der (111)-Ebene entspricht (Gl. (3.12)), ist die Dichte der Si-OH-Bindungen ähnlich der der (100)-Ebene. Der Hauptgrund für die hohe Ätzrate bei (110)-Oberflächen ist das hohe Energieniveau der rückwärtigen Bindungen. Ein anderes Argument für die hohe Ätzrate der (110)-Oberfläche ist die auf Grund der geringeren Packungsdichte leichtere Penetrierbarkeit durch Hydroxidionen [53].

## 3.4 Elektrochemisches Ätzen

Der zuvor in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Mechanismus des Ätzens von Silizium in einer alkalischen Kaliumhydroxid-Lösung läßt sich ergänzen. Dazu haben eine Anzahl von Autoren [48, 49, 55, 60, 61, 62, 63] potentiometrische Untersuchungen durchgeführt, deren Beobachtungen einander bestätigen und weiterführen. Wird bei dem Modell zuvor von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen, bei dem sich die Fermi-Niveaus des Siliziums

und Elektrolyts anpassen, so ist dieser beim Auflösungsprozeß jedoch nicht vorhanden. In dem erweiterten Modell wird die negative Aufladung der Siliziumscheibe während des Ätzprozesses berücksichtigt, wobei sich nun zwischen Silizium und Elektrolyt ein offenes Stromkreispotential (OCP, Open-Circuit-Potential) aufbaut und die Fermi-Niveaus nun nicht mehr angeglichen sind. Auf dieser Basis beschreiben Chen et al. [62] und Nemiroovskiy et al. [63] ein genaueres, quantitatives Bändermodell des Silizium/Elektrolyt-Kontakts. Das elektrochemische Ätzen wird durch das Messen von Strom-Spannungs-Kennlinien untersucht. Das Potential des Siliziums als Arbeitselektrode wird mit Hilfe eines Potentiostaten gegenüber einer Referenzelektrode, z.B. einer gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE, Saturated Calomel Electrode), reguliert. Der Strom, der zwischen dem Silizium und der Gegenelektrode (Au) fließt, wird als Funktion des Potentials der Arbeitselektrode gemessen. Abbildung 3.9 zeigt eine typische Strom-Spannungs-Kennlinie für p- und n-Silizium in einem alkalischen Lösungsmittel.

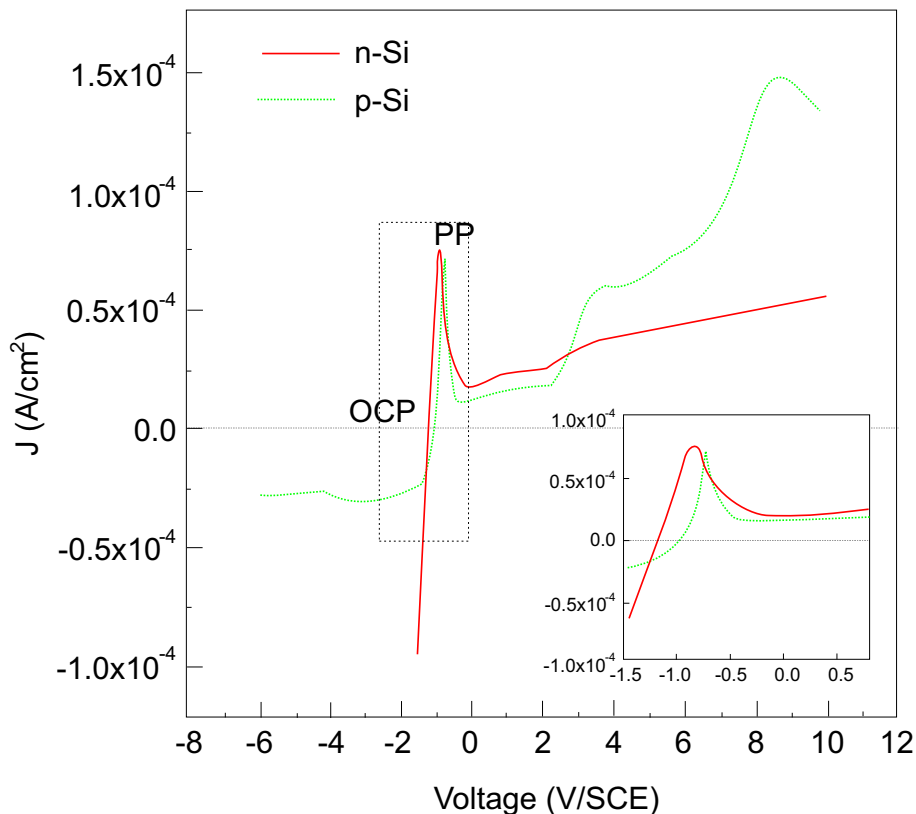


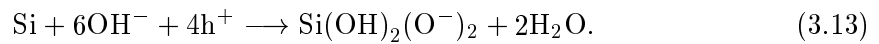
Abbildung 3.9: Strom-Spannungs-Kennlinie für einen Kontakt zwischen n-Silizium bzw. p-Silizium und einer 2M KOH-Lösung im Dunklen. Die eingblendete Vergrößerung stellt die Kurve nahe des OCP dar [62].

Beim elektrochemischen Ätzen von p-Silizium wird im Vergleich zu dem OCP-Wert negativeren Potentialen ein kleiner kathodischer Strom gemessen. Es zeigt sich kaum ein Einfluß auf die Ätzrate. Im Gegensatz dazu gibt es beim n-Silizium einen starken kathodischen Strom bei negativen Potentialen. Dies beruht auf der Reduktion von Wasser durch Leitungsbandelektronen zu Wasserstoff. Es kommt bei n-Silizium zum Ätzstopp und zur

elektrolytischen Zersetzung von Wasser mit Hilfe von Leitungsbandelektronen zu Wasserstoff.

Der OCP-Punkt entspricht dem außenstromlosen Auflösungsmechanismus von Silizium in alkalischen Lösungen, die hier rein chemischer Natur sind. Er hängt kaum von der Dotierung des Siliziums ab und liegt zwischen -1,25 V und -0,95 V.

Bildet das Silizium die Anode in der elektrochemischen Zelle, so können auch die Bindungselektronen an der Oberfläche entfernt werden. Da die bindenden Elektronen zum Valenzband gehören, wird der Prozeß des anodischen Ätzens durch die freien Löcher im Valenzband getragen. Die Lokalisierung zweier Löcher an der Siliziumoberfläche entspricht dem Aufbrechen der Bindung. Bei hohen pH-Werten kann die anodische Reaktion geschrieben werden als [64]



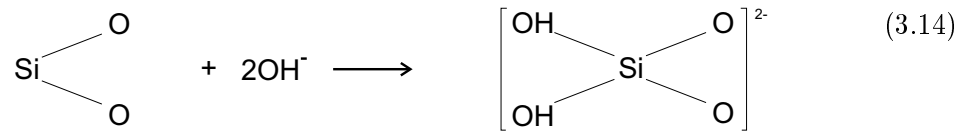
Die Ätzrate des anodischen Ätzens ist durch die Konzentration der Oberflächenlöcher determiniert.

Mit ansteigendem Potential steigt der Strom (vgl. Gl. (1.14), Abschnitt 1.3.2.3) ebenso an. In diesem Bereich löst sich der Halbleiter korrespondierend zum Anstieg der Löcherkonzentration an der Oberfläche anodisch auf (Gl. (3.13)). Wenn ein kritischer Strom (Passivierungsstrom) erreicht ist, ist die Löslichkeit der Auflösungsprodukte überschritten und es bildet sich eine Oxidschicht [65], die einen weiteren Stromanstieg verhindert. Bei Potentialen die positiver als das Passivierungspotential (PP) sind, bildet sich eine blockierende Oxidschicht und der anodische Strom fällt zu einem geringeren Wert ab. Die Größe dieses Passivierungsstroms hängt nun von der Ätzrate des Siliumoxids ab. Ca. 300 mV über dem OCP befindet sich das Passivierungspotential. Von p-Silizium liegt es ungefähr bei -0,71 V und von n-Silizium bei ungefähr -0,92 V. Auf dieser Basis wird in Kapitel 4 der Ätzstopp an hochdotiertem p<sup>+</sup>-Silizium und der Ätzstopp „am“ pn-Übergang erklärt. Die potentialabhängige Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit des Oxidationsschritts läßt sich auf die Wirkung der elektrostatischen Kräfte zwischen der Siliziumoberfläche und den negativ geladenen Hydroxidionen zurückführen. Bei schwach anodischen Potentialen verringert sich die negative Raumladung der Siliziumelektrode, so daß die repulsive Kraft auf die Hydroxidionen abnimmt und damit die Ätzrate steigt. Umgekehrt nimmt im kathodischen Bereich die abstoßende Kraft zu, so daß die Ätzrate sinkt. Die Änderung der Dichte der Hydroxidionen an der Siliziumoberfläche ist äquivalent zur Änderung der Dichte der besetzten Zustände  $D_{red}$  und führt somit zu einer Erniedrigung der entsprechenden Teilströme. Dabei sind diese hier beschriebenen Effekte unabhängig vom Dotiertyp.

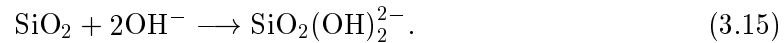
### 3.5 Ätzen von Siliziumdioxid in KOH-Lösung

Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) entsteht also jenseits des Passivierungspotentials und spielt wie in Abbildung 3.8 angedeutet eine nicht unwichtige Rolle bei den Ätzprozessen des Siliziums bzw. bei den Ätzstoppprozesse wie im Kapitel 3 beschrieben.

Für das Ätzen von Siliziumdioxid in einer Kaliumhydroxid-Lösung kann die einfache chemische Reaktion



angenommen werden, die durch folgende Gleichung zu beschreiben ist:



Zwischen der Ätzrate von Siliziumdioxid und der Konzentration der Hydroxidionen zeigen experimentelle Ergebnisse einen linearen Verlauf bis zu einer Hydroxidionenkonzentration von 35 Gew.% [53]. Für höhere Kaliumhydroxidkonzentrationen sinkt die Ätzrate mit dem Quadrat der Konzentration des Wassers, was zeigt, daß auch Wasser in diesem Reaktionsmechanismus eine Rolle spielt.

In Standardätzlösungen mit einer Kaliumhydroxidkonzentration von 40 Gew.% und einer Temperatur von 60 °C hat Siliziumdioxid eine Ätzrate von 0,06  $\mu\text{m}/\text{h}$ , während Silizium unter diesen Bedingung eine Ätzrate von 20  $\mu\text{m}/\text{h}$  aufweist. Dies führt zu einem Ätzratenverhältnis von etwa 1:300. Auf Grund der Selektivität können Siliziumdioxidschichten beim anisotropen Ätzen von Silizium in alkalischen Lösungen als Maskierungsschicht dienen<sup>4</sup>. Das Abnehmen des Ätzratenverhältnisses Si/SiO<sub>2</sub> mit steigender Temperatur und pH-Wert der Lösung ist eine Folge der größeren Aktivierungsenergie der Siliziumdioxidätzrate und seiner linearen Beziehung zur Hydroxidionenkonzentration, während die Ätzrate des Siliziums hauptsächlich von der Wasserkonzentration abhängt.

---

<sup>4</sup>Im Anhang A finden sich die Siliziumdioxidätzraten für unterschiedliche KOH-Konzentrationen.





## Kapitel 4

# Ätzstoppmethoden

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten den Ätzvorgang zu stoppen. Man kann dazu, wie zuvor in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, die Abhängigkeit der Ätzgeschwindigkeit von der Kristallrichtung benützen, was Verwendung bei zwei- und dreidimensionalen Strukturierungen findet. Eine andere Möglichkeit ist, die Selektivität des Ätzmediums bezüglich der unterschiedlichen Materialien zu nutzen.

Zur Herstellung dünner Siliziummembranen im Bereich von einigen wenigen Mikrometern werden die unterschiedlichsten Methoden benutzt. Dabei ist es für die Anwendungen später wichtig, nicht nur die genaue Dicke zu kennen, sondern auch die Homogenität [66] der Membran zu gewährleisten.

Das alleinige Ätzen des Siliziums nach Zeit, um sehr dünne Schichten zu erhalten, ist sehr problematisch, besonders wenn die Dicken im Bereich um einige Mikrometer liegen sollen. Denn die totale Dickenvariation (TTV, total thickness variation; typisch  $\leq 3\mu\text{m}$ ) des Ausgangsmaterials verhindert, eine großflächig homogene Membran mit definierter Dicke zu ätzen. Es kann im Extremfall zu Löchern kommen. Deshalb ist ein anderer Kontrollmechanismus des Ätzstopps unbedingt notwendig.

Eine sehr kostspielige und aufwendige Methode ist der Einsatz von SOI (Silicon on Insulator) Siliziumscheiben, mit einer vorgegebenen Schichtdicke. Dabei kommt es auf die Qualität der mittels Epitaxie oder durch Bonden und anschließendes Abschleifen gewonnenen SOI-Schichten.

Eine einfachere Art ist auch oft die Anwendung von stark mit Bor dotierte  $p^+$ -Siliziumschichten, die einen gewissen Ätzstopp bezüglich der alkalischen Ätzlösung aufweisen. Bei beiden Methoden ist man jedoch bereits von Anfang an auf eine Membrandicke festgelegt.

Ausgehend von den Beobachtungen des elektrochemischen Ätzens in Kapitel 3.5 zeigt sich ein anderes Verfahren zur Herstellung von dünnen Siliziummembranen aus dem Volumenmaterial als sehr geeignet. Die anodische Passivierung des Siliziums, dessen genauer Mechanismus erklärt wird, kommt zur Membranherstellung zum Einsatz.

Wenn es darum geht, die Membrandicke individuell einzustellen, spielt beim elektrochemischen Ätzstopp der pn-Übergang eine wichtige Rolle. Wie dieser und die an ihn angelegte anodische Sperrspannung, die ihrerseits wiederum variieren kann, Einfluß auf die Dicke nehmen, wird dargestellt.

## 4.1 Ätzstopp an $p^+$ -Silizium

Bereits Palik et al. [56, 60, 67] beschrieben das Phänomen, daß die Auflösung des Siliziums bei Erreichen einer stark mit Bor dotierten  $p^+$ -Siliziumschicht zum Stillstand kommt, somit ein Ätzstopp eintritt. Oberhalb einer Bor-Dotierkonzentration von ca.  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  tritt eine drastische Reduzierung der zuvor konstanten Ätzrate auf (Abb. 4.2). Der Siliziumhalbleiter zeigt ein quasi metallisches Verhalten, denn aus experimentellen Untersuchungen der optischen Absorptionskante von Silizium ist bekannt, daß bei einer positiven Dotierung von  $2,2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  Entartung einsetzt [68]. Das bedeutet, daß das Fermi-niveau, das sich bei einem nichtentarteten Halbleiter immer in der verbotenen Bandlücke befindet, in das Valenzband absinkt (Abb. 4.1).

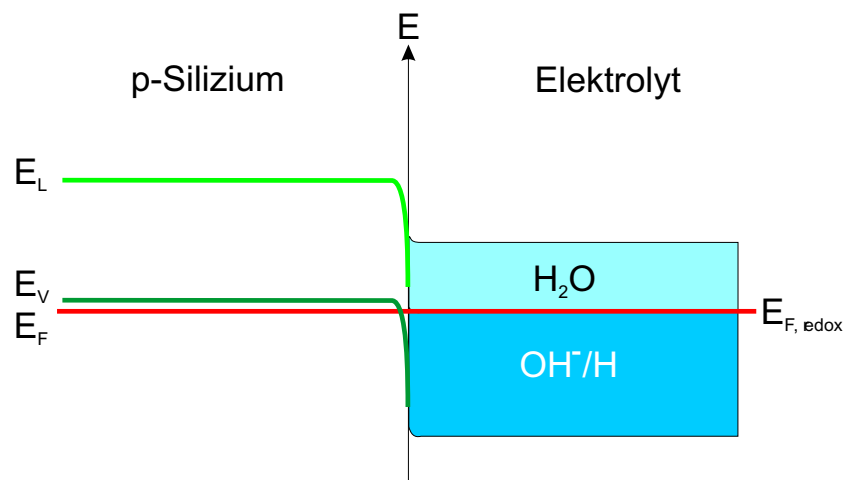


Abbildung 4.1: Bändermodell einer sehr stark Bor-dotierten Siliziumschicht in einem alkalischen Elektrolyten.

Konsequenterweise schrumpft die Breite der Raumladungszone an der Phasengrenze Silizium/Elektrolyt kontinuierlich mit steigender Dotierkonzentration. Bei Erreichen der Entartung wird Silizium mit einem Metall vergleichbar, d.h. die Raumladungszone entartet zu einer Oberflächenladung mit einer Ausdehnung in der Größenordnung einer Atomlage (ca.  $1 \text{ \AA}$ ). Diese sehr dünne Schicht kann die vier beim Oxidationsschritt (Gl. 3.5) ins Leitungsband injizierten Elektronen nicht einsperren, wie dies bei moderat dotiertem Silizium der Fall ist.

Die injizierten Elektronen tunneln durch die Schicht der Oberflächenladung ins Innere des Kristalls [54]. Auf Grund der sehr hohen Löcherkonzentration dort, rekombinieren die Elektronen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit mit den Löchern aus dem Valenzband. Als Folge stehen die injizierten Elektronen nicht mehr für den Reduktionsschritt (Gl. 3.8, 3.9) in ausreichender Menge zur Verfügung.

Die restliche Ätzrate, die für hohe Bor-Konzentrationen beobachtet wird, wird von den an der Oberfläche im Leitungsband befindlichen Elektronen bestimmt. Im Gleichgewichtszustand ist die Anzahl der freien Elektronen umgekehrt proportional zu der der freien Löchern respektive zur Bor-Konzentration. Ausgehend davon, daß vier Elektronen für die Auflösung eines Siliziumatoms benötigt werden und daß die Elektronen ununterscheid-

bar im Potentialtopf sind, ist die Abnahme der Ätzrate in vierter Potenz von der Bor-Konzentration abhängig.

Untersuchungen von Seidel et al. [54] stellten eine geringfügige Temperaturabhängigkeit der kritischen Bor-Konzentration, die den Beginn des Absinkens der Ätzrate markiert, fest. Für die gleiche Reduzierung der Ätzrate wird bei größeren Temperaturen eine höhere Bor-Konzentration benötigt. Dieser Effekt zeigt eine Aktivierungsenergie von etwa 25 meV und ist von der Zusammensetzung des Elektrolyten unabhängig. Die Ursache kann in der Temperaturabhängigkeit der Grenzdotierung für das Einsetzen der Entartung des Siliziums liegen.

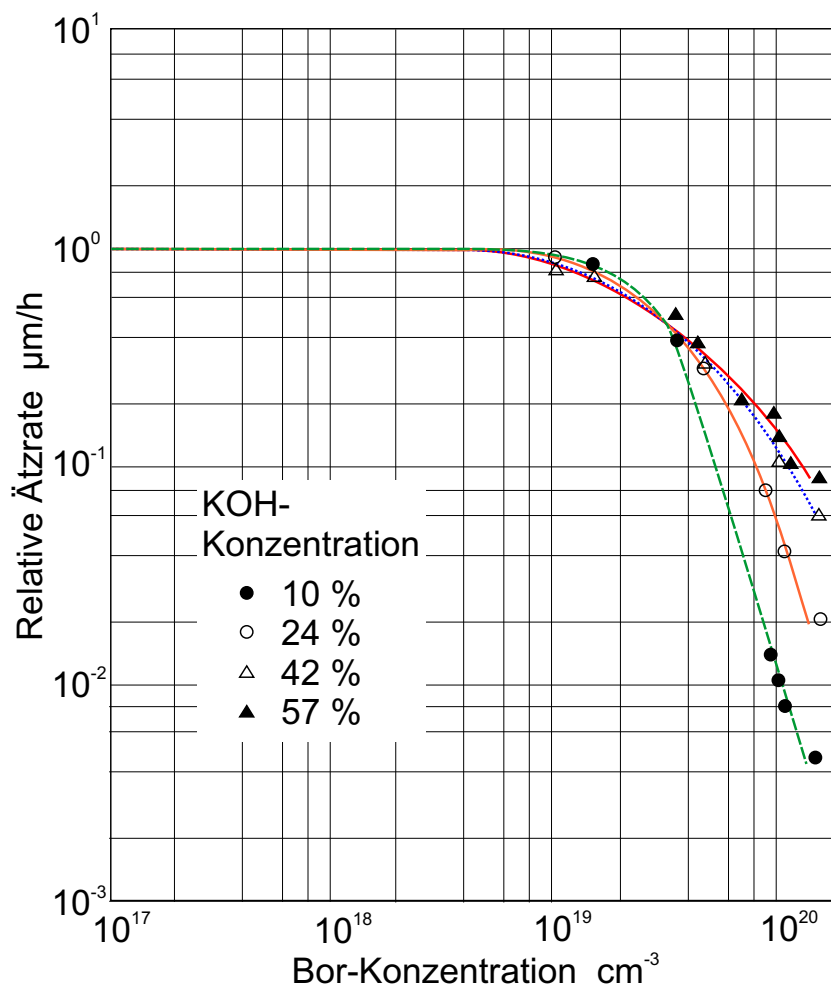


Abbildung 4.2: Relative Ätzrate von (100)-Silizium als Funktion der Bor-Konzentration für verschiedene KOH-Lösungen (nach [69]).

Auch ist bei KOH-Lösungen eine Verschiebung des Beginns der Abnahme der Ätzrate zu höheren Bor-Konzentrationen hin und eine Verrundung des Übergangs mit zunehmender Lösungskonzentration in Abbildung 4.2 zu beobachten. Da der durch die hohe Bordotierung induzierte Elektronenmangel zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Reduktionsschritt (Gl. 3.8, 3.9) führt, ist bei Ätzlösungen, deren Reaktionsgeschwindigkeit

keit ohnehin durch den Reduktionsschritt begrenzt wird, ein weniger abrupter Übergang zu erwarten. Dieser Effekt führt dazu, daß bei einer fest gegebenen Dotierkonzentration des Siliziums mit steigender KOH-Konzentration eine geringere Reduktion der Ätzrate zu erzielen ist.

Die so erzielten Membrandicken hängen ausschließlich von der Tiefe der Bordotierung ab. Die Dotierung mit Bor in diesen hohen Konzentrationen führt aber auch zu erheblichen Nachteilen. Es ist nicht möglich, aktive elektronische Bauelemente in diesen hoch Bor-dotierten Materialien zu integrieren. Ein anderes Problem mit der hohen Dotierung ist die in das Silizium induzierte mechanische Spannung, was zu Verbiegungen und im schlimmsten Fall zum Bruch der Mikrostrukturen führen kann [70]. Alterungsstudien bringen ausserdem zum Vorschein, daß mechanische Strukturen, die mittels dem Ätzstopp an  $p^+$ -Silizium hergestellt wurden, mechanische Instabilitäten aufweisen [71].

Konsequenterweise muß der Ätzstopp an mit Bor hochdotiertem Silizium für mechanische Strukturen mit höchster Qualität ersetzt werden.

## 4.2 Elektrochemischer Ätzstopp

Eine sehr gute Alternative zum Ätzstopp an hoch Bor-dotiertem  $p^+$ -Silizium stellt die elektrochemische Ätztechnik mit dem entsprechenden Ätzstopp dar, da niedrige Dotierkonzentrationen verwendet werden. Somit können mit der Art und der Konzentration der Dotierstoffe mechanische Eigenschaften der mikromechanischen Struktur gezielt eingestellt werden. Zudem ist der elektrochemische Ätzstopp besonders geeignet für die Fertigung von in elektronische Bauelemente integrierte mechanische Strukturen wie z.B. Membranen als Mikrosensoren für Neigung [72], Temperatur [73] und Druck [74].

### 4.2.1 Experiment

Zur Herstellung der dünnen Membranen mittels elektrochemischen Ätzstopps ist es notwendig, die Siliziumscheiben dementsprechend vorzubereiten. Im Besonderen ist ein wohl definierter pn-Übergang notwendig, d.h., daß die verwendeten schwach p-dotierten Siliziumscheiben n-dotiert werden müssen.

Abbildung 4.3 zeigt die einzelnen Schritte und Vorgänge des Experiments bzgl. des Siliziums.

#### 4.2.1.1 Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial wurden schwach mit Bor dotierte, (100)-orientierte, beidseitig polierte p-Siliziumscheiben mit einem spezifischen Widerstand von 12 - 17  $\Omega\text{cm}$  und einer Dicke von 445  $\mu\text{m}$  verwendet, wobei die absolute Dickenvariation (TTV) maximal bis zu 3  $\mu\text{m}$  betrug.

- **Oxidation des Siliziums**

Als erstes wird die Siliziumscheibe oxidiert. Dabei sind hier die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Siliziumoxids von Interesse. Zum einen ist es ein ausgezeichneter

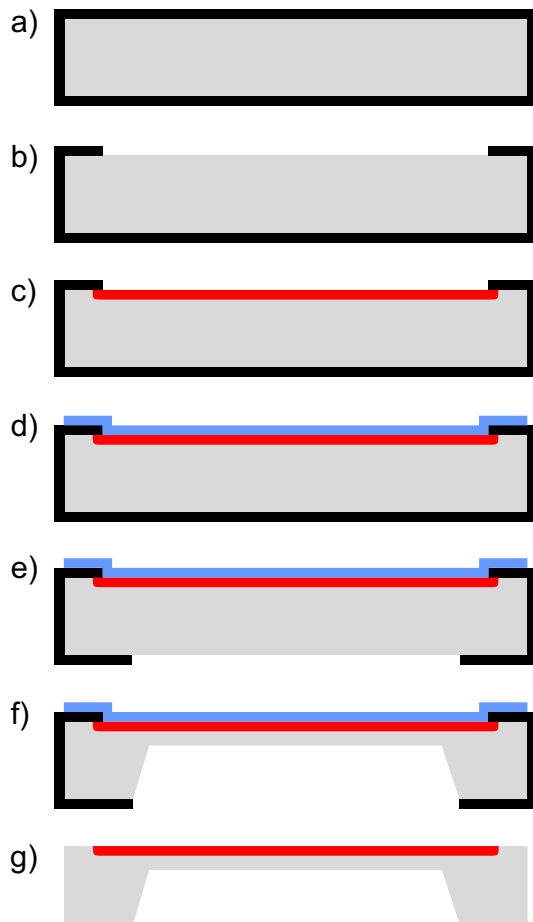


Abbildung 4.3: Prozessschritte bei der Membranherstellung:

- a: Ein p-Siliziumwafer wird oxidiert;  
 b: Lithographie auf der Frontseite für das Diffusionsfenster;  
 c: n-Dotierung (Phosphor-Diffusion/Implantation);  
 d: Deposition des Metallkontakts;  
 e: Rühseitenpräparation für das Membranätzen;  
 f: Membranherstellung mittels elektrochemischen Ätzstopps;  
 g: Entfernung des Metallkontakts und des restlichen Siliziumoxids.

Isolator und auf der anderen Seite dient es als Maskierschicht für die später folgenden Dotier- und Ätzprozesse<sup>1</sup>.

Siliziumdioxid läßt sich mit Hilfe der thermischen Oxidation (Temperaturbereich von 700-1200 °C) mit hoher Qualität und auch in dicken Schichten (hier ca. 2  $\mu\text{m}$ ) herstellen. Dabei bildet sich die Oxidschicht durch chemische Reaktionen des Siliziumsubstrats mit den Oxidationsmitteln Sauerstoff bzw. Wasser (gasförmig):

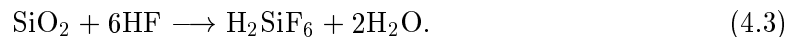


Das Oxidwachstum vollzieht sich an der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche, so daß das Oxidationsmittel zur Grenzschicht, die immer tiefer ins Siliziuminnere hineinwandert, diffundieren muß. Zugleich expandiert das Volumen bei der Siliziumoxidation, denn ein Oxidmolekül mit einem Volumen von 45 Å<sup>3</sup> beansprucht mehr Platz als ein Siliziumatom mit einem Volumen von 20 Å<sup>3</sup> [75]. Zur Bildung einer Siliziumdioxidschicht der Dicke  $d_{ox}$  wird eine Siliziumschicht der Dicke  $0,44 \cdot d_{ox}$  verbraucht [76].

Die Strukturierung des Siliziumdioxids erfolgt über einen lithographischen Prozeß durch das Ätzen mit Flußsäure (HF). Dabei reagiert die Flußsäure mit dem Siliziumdioxid zu

<sup>1</sup>Siliziumdioxid hat eine 300-fach kleinere Ätzrate als Silizium in einer KOH-Lösung (vgl. Kapitel 3.5).

einem löslichen Fluorkomplex, wie folgt:



Um den Einsatz von Photolacken als Maskierungsschicht zu ermöglichen, wird stark verdünnte, mit Ammoniumfluorid versetzte Flußsäure eingesetzt, sog. gepufferte Flußsäure (BHF; Firma Merck: AF 87,5 -12,5).

### • Lithographie

Die Lithographie dient dazu, das nun oxidierte Siliziumsubstrat für nachfolgende ganzflächige Prozeßschritte vorzubereiten. Dazu wird eine auf dem Substrat befindliche Photolackschicht lithographisch strukturiert, so daß bestimmte Bereiche durch den verbleibenden Photolack bedeckt und somit geschützt sind. Vor dem Belacken mit dem Positivresist AZ1518 (Firma Hoechst) wird der Wafer mit Hexamethyldisilazan (HMDS), das als Haftvermittler dient, behandelt.

Die Belichtung erfolgte parallel mit Hilfe einer Maskenprojektion. Bei der verwendeten Kontaktbelichtung wird die Maske direkt auf das Substrat gepreßt. Dadurch kann eine hervorragende Strukturauflösung auch im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich je nach verwendeter Wellenlänge erreicht werden.

Nach der Belichtung der Lackschicht, bei der ihre Molekülketten je nach Photolackart gebrochen oder vernetzt werden, entfernt man den belichteten (positiver) oder den unbelichteten (negativer) Photolack in speziellen Entwicklerlösungen (hier: 0,8 % KOH-Lösung). Das heißt, die Maske wird auf einen neuen Musterträger kopiert. Die eigentliche Strukturierung erfolgt in einem weiteren Prozeßschritt, hier: dem Ätzen des Siliziumdioxids.

### • n-Dotierung

Die an der Frontseite des Wafers strukturierte Siliziumdioxidschicht dient nun als Maske für die n-Dotierung der p-Siliziumscheibe, um den pn-Übergang für den elektrochemischen Ätzstopp herzustellen. Grundsätzlich gibt es zur Dotierung die Methoden der Diffusion aus der Gasphase oder dotierten Oberflächenbelägen und das Einbringen von Dotieratomen in Form von extern beschleunigten Ionen (Ionenimplantation). Für große Tiefen des pn-Übergangs (in dieser Arbeit werden  $\sim 2 \mu\text{m}$  verwendet) findet die Diffusion Anwendung.

Im ersten Schritt der Diffusion wird die Oberfläche des Siliziumsubstrats mit dem Dotiermittel (Phosphor dotiertem Silikatglas (PSG) oder dem flüssigen  $\text{POCl}_3$ ) belegt. D.h. es kommt zu einer Diffusion aus einer unerschöpflichen Quelle, womit man als Verlauf der Konzentration der Dotieratome im Halbleiter ein Fehlerfunktionsprofil erhält.

Der zweite Schritt besteht aus der Nachdiffusion (Drive-in), die im allgemeinen in oxidierender Atmosphäre durchgeführt wird, um die Ausdiffusion von Dotieratomen zu verhindern. Die oberflächlich hohe Dotierstoffkonzentration wird reduziert und gleichzeitig ins Innere verteilt. Es kommt zu einem Gauß-Profil für die nun stattfindende Diffusion aus einer erschöpflichen Quelle. Insgesamt setzt sich das Dotierprofil aus einer Faltung von Gauß- und Fehlerfunktionsprofil. Dies führt zu einem relativ scharfen Dotierprofil (vgl. Abb. 5-10 in [69]).

Mit der Phosphordotierung wird nicht nur der pn-Übergang definiert sondern man kann damit auch die innere Spannung der Membran [77] einstellen.

- **Metallkontakt**

Nach der Diffusion wird die dotierte n-Schicht komplett mit einem Metall als elektrischen (ohmschen) Kontakt bedeckt. Auf Grund der Tatsache, daß die spätere Membran mit einer Dicke von wenigen Mikrometern sehr empfindlich ist, können Spannungen zwischen Metallschicht und Silizium sie zerstören. Deshalb wird nur eine sehr dünne Chromschicht (30 nm) auf das n-Silizium aufgebracht, um die Verspannung zwischen den beiden Materialien möglichst klein zu halten.

Die Chromschicht wird aufgedampft. Beim Aufdampfen wird der Schichtwerkstoff aus dem Festkörper verdampft; das Chrom wird hierfür in einer Vakuumkammer mittels Elektronenstrahls stark erhitzt. Die abdampfenden Chromteilchen haben im Vakuum eine große freie Weglänge und kondensieren am Siliziumsubstrat aus.

Die so präparierte Siliziumscheibe kann nun so zur Membranherstellung verwendet werden. Es müssen jedoch noch Vorkehrungen zum Schutz der Chromelektrode getroffen werden, wie sie im Folgenden beschrieben sind.

#### 4.2.1.2 Aufbau

Der Gesamtaufbau der elektrochemischen Ätzeinrichtung ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Als Ätzgefäße dienten sowohl ein doppelwandiges Glasgefäß als auch eine Teflonwanne. Die Temperaturkontrolle erfolgte beim Glasgefäß mit einem Bad-Umwälzthermostaten, dabei wurde der Dampf mit Hilfe eines Rückflußkühlers kondensiert. Die Teflonwanne hatte dagegen einen steuerbaren Heizkörper am Boden und wurde gegen die Umgebung thermisch isoliert. Zur besseren Beobachtung des Ätzprozesses wurde ein Deckel aus Plexiglas angefertigt.

Wie in der Elektrochemie üblich wird für den elektrochemischen Aufbau eine Dreielektrodenanordnung verwendet, bestehend aus einer Arbeitselektrode, der mit Chrom kontaktierten Siliziumscheibe, einer Gegenelektrode und einer (Wasserstoff)-Referenzelektrode. Als Gegenelektrode eignet sich bereits ein dünnes Goldblech bzw. ein um einen Glasstab geschlungener Golddraht, da auf Grund der sehr hohen Leitfähigkeit des Elektrolyten kein Potentialabfall zwischen Anode und Kathode gemessen werden kann [78]. Durch den Einsatz der H<sub>2</sub>-Referenzelektrode Hydroflex (Firma Gaskatel) kann, wie bei bisherigen Referenzelektroden üblich, auf eine Elektrolytbrücke verzichtet werden.

Für die Kontaktierung der Siliziumprobe wurde ein spezieller Probenhalter aus Teflon bzw. Plexiglas konstruiert. Neben dem Schutz der metallischen Kontakte vor dem aggressiven Ätzmedium dient die Halterung auch dazu, daß keine weitere elektrisch leitende Phase gleichzeitig sowohl mit dem Silizium als auch mit dem Elektrolyten verbunden war. Der Probenhalter selbst bestand aus zwei Flanschen, in deren Verbindungsebene die Siliziumscheibe eingelegt wurde. Nach Außen hin wurde die Probe mit Hilfe zweier O-Ringe aus Ethylenpropylenkautschuk (EPDM) abgedichtet. Zur elektrischen Kontaktierung diente eine speziell angefertigte Edstahlscheibe. Dieser Kontakt ist so konzipiert, daß er



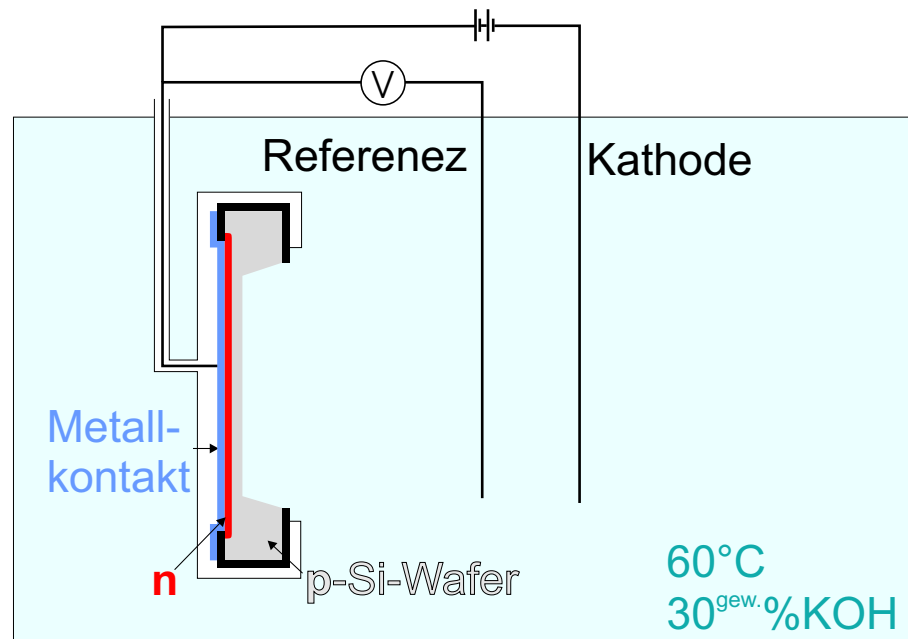


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus einer elektrochemischen Ätzzelle.

die entstehenden Spannungen, die in der Halterung während des Ätzens herrschen, in Bezug auf die Siliziumscheibe minimiert. Dies ist besonders für die entstehende, dünne Membran wichtig, um sie vor der Zerstörung auf Grund äußerer Verspannungen zu schützen.

Als alkalischer Elektrolyt wurde in allen Versuchen eine 40 <sup>Gew.%</sup> Kaliumhydroxid(KOH)-Lösung bei 60 °C verwendet. Sie wurde aus kommerziell erhältlichen Kaliumhydroxidplättchen (Qualität: pro analysis) mit destilliertem Wasser angesetzt. So wurde ein Elektrolyt mit dem pH-Wert von 15 erhalten, der einem elektrochemischen Potential von 3,7 eV entspricht.

In dieser Konfiguration wurden die Experimente zum elektrochemischen Ätzstopp durchgeführt.

## 4.2.2 Resultat

Während des gesamten Ätzzvorgangs wurde sowohl das angelegte Potential, die damit verbundene Referenzspannung als auch der in der Dreielektrodenanordnung fließende Strom aufgezeichnet.

Wie man in Abbildung 4.5 deutlich sieht, fließt während der meisten Zeit des Ätzens vom Start beginnend ein zu vernachlässigender kleiner Strom. Es kommt erst im Bereich des elektrochemischen Ätzstopps während eines Zeitfensters von ca. 40 Minuten zu starken Veränderungen der Stromkennlinie, die danach wieder auf einem konstanten Wert verharret. Der elektrische Strom hängt bei einer Elektrolyt/Halbleiter-Phasengrenzfläche vom Potential und der Konzentration der angeregten Ionen, die tunneln, ab (vgl. Kapitel 1.3.2.3). Da bei der Ätzreaktion des Siliziums immer Siliziumhydroxid-Komplexe adsorbiert sind, muß die Butler-Volmer-Gleichung (1.17) mit einem Bedeckungsterm erweitert

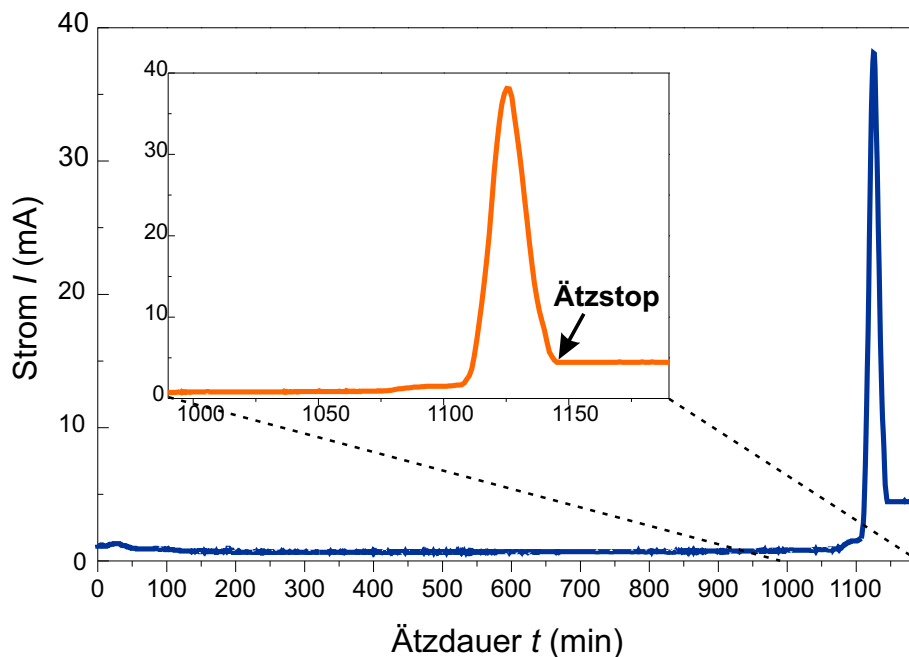


Abbildung 4.5: Verhalten des Stroms  $I$  als Funktion der Zeit  $t$  beim elektrochemischen Ätzen und im besonderen im Bereich des elektrochemischen Ätzstopps.

werden. Jedoch ist die Bedeckung so gering, da sie zwar ständig gebildet wird, aber auch gleich wieder in Lösung übergeht, daß der Gesamtstrom im System exponentiell ansteigt. Der ab einem gewissen Zeitpunkt stark abfallende Strom indiziert wiederum nach Gleichung (1.20) eine dicker werdende Schichtbedeckung, die wie der gemessene Strom konstant bleibt. Gleichzeitig läßt sich ein Ausbleiben der Blasenbildung, die mit der Redoxreaktion des Siliziumätzens einhergeht, an der Siliziumoberfläche beobachten.

Somit ist der Ätzstopp des Siliziums im Elektrolyten bei einer anodischen Passivierungsspannung mit Erreichen eines konstanten Stroms nach dem markanten Peak nachweisbar. Wird das von außen angelegte anodische Potential abgeschaltet, tritt nach einigen 10 Sekunden, wiederum durch die Blasenbildung deutlich gemacht, das Siliziumätzen wieder ein. D.h. die gebildete Bedeckung muß wiederum durch den Elektrolyten ätzbar sein und sich durch das Anlegen einer äußeren Spannung bilden. Es muß sich daher um Siliziumoxid, mit der 300-fach kleineren Ätzgeschwindigkeit, handeln.

Das Experiment wurde nicht nur mit Spannungen kurz über dem Passivierungspotential durchgeführt, sondern von besonderem Interesse war der Einfluß der Größe des anodischen Potentials. Dabei zeigt sich in Abbildung 4.6 deutlich die Abhängigkeit des Ätzstoppzeitpunktes von der angelegten anodischen Spannung, die zwischen 2 V und 11 V lag. Mit zunehmender äußerer Spannung verkürzt sich die Ätzdauer  $t$ .

Dadurch, daß mit der angelegten anodischen Spannung der Zeitpunkt des Ätzstopps korreliert, kann man auf unterschiedliche Dicken bei den entstandenen Membranen schließen. Betrachtete man die entstanden Membranen im Gegenlicht, bestätigte sich dies durch eine unterschiedliche Rottönung (von orange bis braun), die wiederum auf verschiedene Schichtdicken zurückzuführen ist.

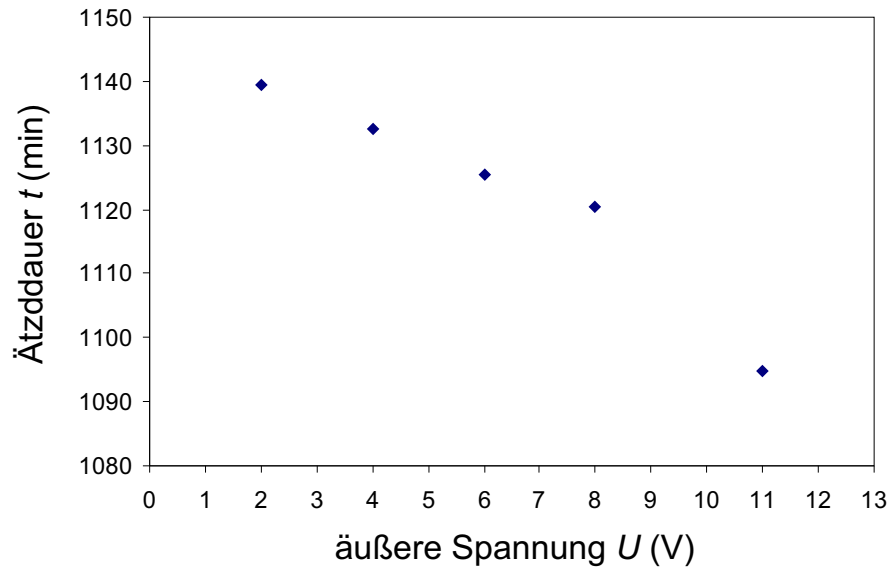


Abbildung 4.6: Abhängigkeit des Ätzstoppzeitpunktes von den verschiedenen anodischen Potentialen.

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen der im elektrochemischen Ätzsystem angelegten Spannung und dem Ätzstopp.

### 4.2.3 Erklärung des anodischen Ätzstopps

Wie beim elektrochemischen Ätzen in Kapitel 3.4 beschrieben, kommt es bei schwach anodischen Potentialen zu einer leichten Erhöhung der Ätzrate, die auf die Verringerung der negativen Raumladungszone im Halbleiter und der damit herabgesetzten repulsiven Kraft auf die Hydroxidionen zurückzuführen ist. Ab einem genügend großen anodischen Potential ( $\geq -0,71$  V) setzt die Passivierung ein. Bis dahin steigt der anodische Strom nach Gleichung (1.19) exponentiell an und fällt dann abrupt (Gl. (1.20)) ab (vgl. Abb. 4.5), da die Phasengrenze nun mit Siliziumdioxid bedeckt wird. Die Entstehung des Siliziumdioxids verändert die Struktur der Phasengrenzfläche von Silizium/Elektrolyt zu Silizium/SiO<sub>2</sub>/Elektrolyt wie in Abbildung 4.7 deutlich zu sehen ist.

Der Beginn der Passivierung setzt mit Erreichen des Flachbandpotentials, dem Punkt, an dem keine Nettoladung im Festkörper existiert und keine Raumladungszone vorhanden ist, ein. Die Hydroxidionen müssen nun kein abstoßendes Potential mehr überwinden. Bei weiterer Erhöhung der anodischen Spannung wird das Vorzeichen der Oberflächenladung umgekehrt (positive Raumladungszone), was zu einer vermehrten Andiffusion von Hydroxidionen führt und somit zur Bildung einer passivierenden Siliziumdioxidschicht. Gleichzeitig werden viele Elektronen ins Innere des Siliziumkristalls injiziert. Somit sind für den Reduktionsschritt des Ätzens nach Gleichung (3.8) weniger Elektronen an der Oberfläche vorhanden. Was wiederum passivierend auf die Gesamtreaktion des Siliziumätzens wirkt.

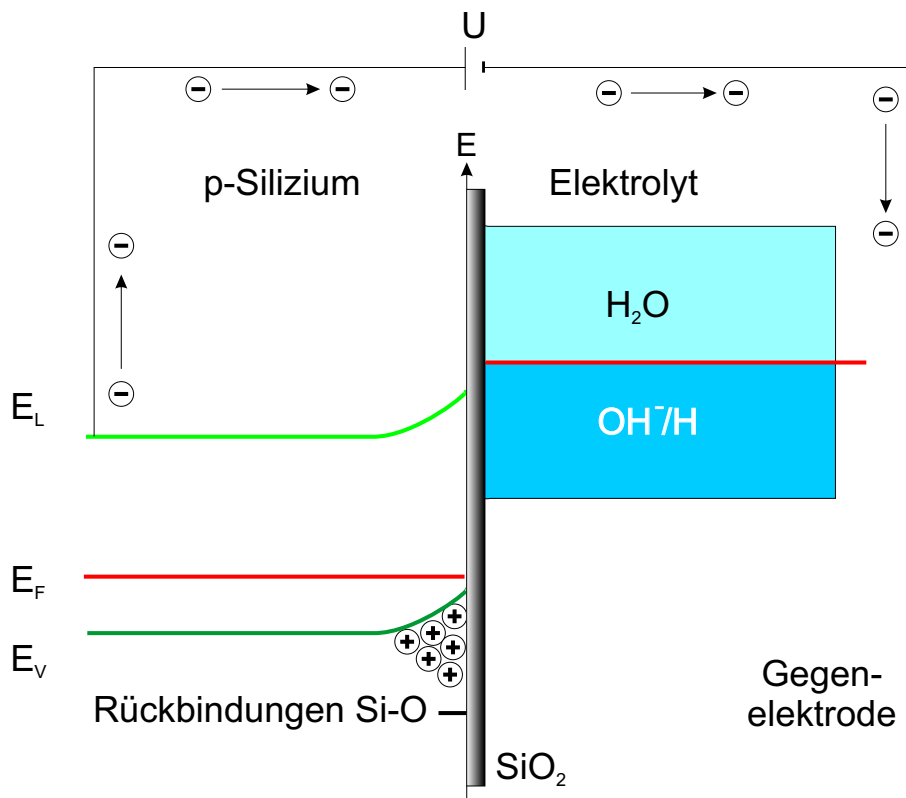


Abbildung 4.7: Darstellung des Bändermodells zwischen anodisch vorgespanntem p-Silizium und dem Elektrolyten mit entstandener Oxidschicht.

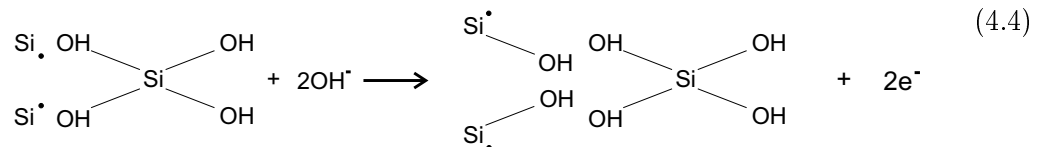
Die entscheidende Erklärung des Passivierungsschritts ist die Entstehung des Siliziumdioxids. In der Literatur werden zwei mögliche Mechanismen für die anodische Entstehung von Siliziumdioxid auf einem Siliziumsubstrat vorgeschlagen, wenn es sich um das elektrochemische Ätzen in einer KOH-Lösung handelt: die Auflösung von Wasser oder Wasserstoff [48, 55, 75]. In bezug auf den Ort des Oxidwachstums, kann die Bildung einer Nukleationsschicht auf dem reinen Silizium (Wachstum auf der Oberfläche) und das Wachstum des Oxids auf einer bereits existierenden Siliziumdioxidschicht (Volumenwachstum) unterschieden werden [79]. Ähnlich wie beim Siliziumätzen spielen die Nukleationsbarrieren eine wichtige Rolle, besonders für das Oxidwachstum an der Oberfläche [47].

Auch muß herausgestellt werden, daß man nach ellipsometrischen Untersuchungen [60, 61] die Oxide für verschiedene anodische Potentiale klassifizieren kann. Weiche Oxide, die sich bei einem offenen Stromkreispotential bilden, lassen sich von Hydroxidionen in Lösung bringen. Dagegen wirkt die harte Oxidschicht, die beim Passivierungspotential entsteht, als Diffusionsbarriere, so daß der Ätzvorgang zum Erliegen kommt.

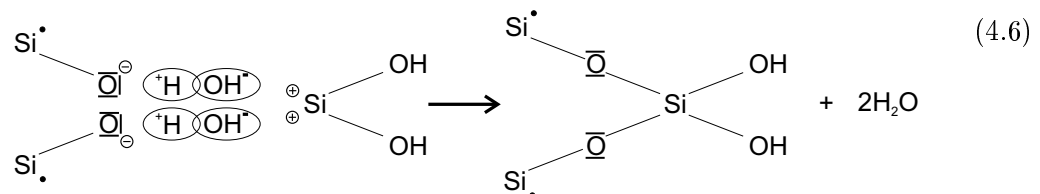
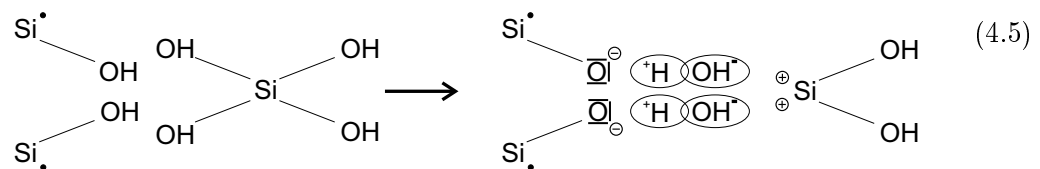
Die Passivierung des Siliziums läßt sich durch eine Vernetzungsreaktion von Si-OH-Gruppen unter Wasserabspaltung erklären. Hier vernetzen die  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Oberflächenkomplexe mit Si-OH-Gruppen der darunterliegenden Siliziumoberfläche zu Si-O-Bindungen, d.h. zu einem Siliziumdioxid. Im Übersichtsschema der Gesamtreaktion (Abb. 3.8) ist die Vernetzungsreaktion mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{10}$  bereits eingezeichnet. Jedoch ist das Gleich-

gewicht im Fall des spannungslosen Ätzens deutlich zur Ablösung des  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Komplexes ( $k_7$ ) hin verschoben, die Vernetzung ist von untergeordneter Bedeutung.

Ist die Siliziumelektrode anodisch polarisiert, kommt es zu einer zusätzlichen Andiffusion einer größeren Anzahl von Hydroxidionen. Dies führt neben der Erhöhung der Ätzgeschwindigkeit zu einer Beschleunigung der Vernetzungsreaktion, was durch folgende Reaktionssschritte deutlich gemacht wird. Bevor der Oberflächenkomplex unter der Abspaltung zweier Protonen ins Lösungsinere diffundieren kann, bilden sich in tieferliegenden Atomebenen bereits neue  $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppen.



Die so entstandenen  $\text{Si}(\text{OH})$ -Gruppen vernetzen unter Wasserabspaltung zu  $\text{Si-O-Si}$  (Abb. 3.8  $k_{10}$  und  $k_{11}$ ). Die Reaktionsabfolge ist in den chemischen Reaktionsgleichungen (4.5) und (4.6) dargestellt:

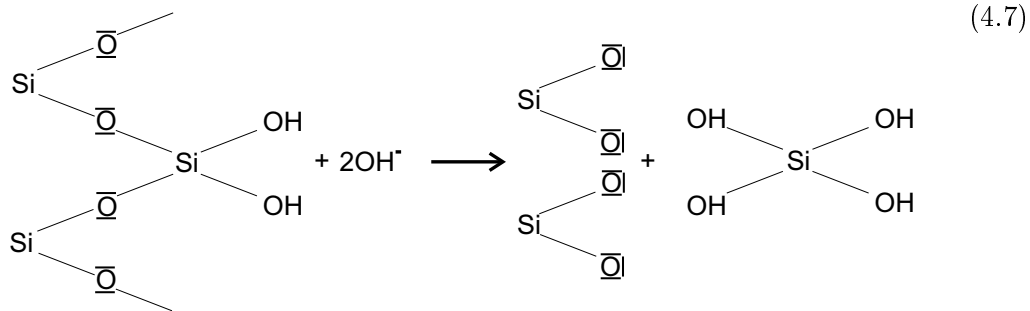


Mit steigendem anodischen Potential nimmt die Anzahl der  $\text{Si-O}$ -Bindungen zu. Langsam bildet sich ein zuerst flächendeckendes und dann in die Tiefe wachsendes Siliziumdioxid aus. Jetzt müssen die Hydroxidionen, um weiterhin das Silizium zu ätzen, durch diese Schicht hindurchdiffundieren, damit sie an die darunter neu erzeugten Dangling-Bonds gelangen. Grundsätzlich ist dieser Vorgang, mit der thermischen Oxidation von Silizium zu vergleichen. Dort findet die Oxidation ebenfalls an der  $\text{Si/SiO}_2$ -Grenzfläche statt, so daß das Oxidationsgas durch die bereits gebildete Siliziumdioxidschicht zur Grenzschicht diffundieren muß.

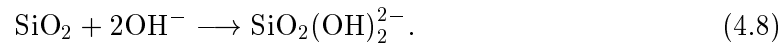
Da das anodisch gebildete Oxid wesentlich kompakter als die lockere Anbindung der adsorbierten  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Oberflächenkomplexe beim spannungslosen Ätzen ist, wird die Andiffusion der Hydroxidionen an den Reaktionsort erschwert. Es wird ein Abfall der Ätzrate nach dem Erreichen des Maximums beobachtet. Ab einem bestimmten anodischen Potential der Siliziumelektrode ist die Vernetzungsrate so hoch, daß die daraus resultierende Dicke der Siliziumdioxidschicht ausreicht, um die Andiffusion weiterer Hydroxidionen ins

Innere zu verhindern. Das Siliziumätzen geht in die um Größenordnungen langsamere Oxidätzreaktion (Abschnitt 3.5) über. Nun ist de facto der Ätzstopp eingetreten.

Ausgehend von Gleichung 4.6 wird zunächst der verbleibende, oberflächliche Si-OH-Komplex abgelöst und die Passivierungsschicht in ein stöchiometrisches Oxid umgewandelt.



Die Reaktion geht nun in eine reine Oxidätzreaktion nach Gleichung 3.14 über:



Zunächst ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Siliziumdioxids höher als die Ätzrate. Die Andiffusion der Hydroxidionen wird aber durch die wachsende Oxiddicke zunehmende erschwert, so daß die Wachstumsgeschwindigkeit abnimmt, bis sich schließlich ein Gleichgewicht einstellt.

Die restliche Ätzrate der Siliziumelektrode im Ätzstoppbereich stimmt mit dem dort gemessenen Strom überein, wenn pro aufgelöstem Siliziumatom vier Elektronen ins Leitungsband gelangen. Es existiert also ein Gleichgewichtszustand zwischen dem chemischen abgetragenen und dem elektrochemisch nachgebildeten Siliziumdioxid. Der Reststrom wird somit gleichsam durch die Ätzgeschwindigkeit des Siliziumdioxids gesteuert (Abb. 4.5).

Der so zu erklärende anodische Ätzstopp ist im allgemeinen sowohl für p- als auch n-Silizium zutreffend, wenn man jeweils oberhalb des unterschiedlichen Passivierungspotentials arbeitet.

### 4.3 Mittels pn-Übergang kontrollierter elektrochemischer Ätzstopp

Bei den im Experiment verwendeten Siliziumscheiben handelt es sich nicht nur um rein p- bzw. n-dotiertes Silizium. Sondern es werden p-grunddotierte Siliziumwafer mit einem pn-Übergang, der durch Diffusion mit Phosphor entstand, verwendet. Welchen Einfluß hat nun der pn-Übergang auf diesen Ätzstoppmechanismus?

Bereits Waggener [80] beschrieb 1969 das Phänomen des elektrochemisch kontrollierten Dünnens von Silizium. Diese Technik wurde dazu benutzt dreidimensionale Strukturen für die Mikromechanik und Mikrosensorik zu erstellen wie Balken und Membranen [81, 82]. Oft schreibt man in der allgemeinen Literatur [14, 69, 83] noch über den elektrochemischen Ätzstopp (ECES, electrochemical etch-stop): „Wird ein pn-Übergang mit Potentialen von

ca. 0,6 bis 1 V anodisch polarisiert, so kann das p-dotierte Substratmaterial elektrochemisch abgetragen werden, während das n-dotierte Material nicht angegriffen wird“. Dies impliziert einen Ätzstopp am pn-Übergang. Was wiederum dem Resultat widerspricht, das bei veränderten anodischen Potentialen auftritt: eine unterschiedliche Rotfärbung und damit Dicke der geätzten Membranen.

Auch aus publizierten Resultaten [81, 82, 84, 85, 86, 87, 88] wird jedoch klar, daß der elektrochemische Ätzstopp nicht am Übergang sondern vielmehr im p-Siliziumsubstrat eintritt. In den meisten Anwendungen ist eine genaue Kontrolle der hergestellten Membrandicke obligatorisch. Deshalb ist es von größter Wichtigkeit auf dem Gebiet der mikroelektromechanischen Systeme (MEMS), den vorzeitigen Stopp des Ätzprozesses zu verstehen und seine exakte Lage vorauszuberechnen.

Einige Publikationen versuchten bereits, den verfrüht einsetzenden Stopp des elektrochemischen Ätzens von Silizium in alkalischen Lösungen qualitativ zu beschreiben. Leckströme der Diode [89], die Verjüngung des Wafers [88] und Bipolareffekte des n-Schicht/p-Schicht/-Elektrolyt-Systems [86] sollten einen vorzeitigen Ätzstopp erzeugen. Es wurde auch der Abbruch des Ätzvorgangs vor dem pn-Übergang und sogar noch vor der Verarmungszone des pn-Übergangs beobachtet [53, 86, 87].

Das hier vorgeschlagene Modell basiert auf dem Bipolareffekt [86] und der Tatsache, daß sowohl n-Silizium als auch p-Silizium beim Eintauchen in eine alkalische Lösung eine elektronisch entartete Schicht an der Grenzfläche mit der flüssigen Phase aufweist. In die Inversionsraumladungszonen<sup>2</sup> werden Elektronen, die bei der Oxidation des Siliziums mit Hydroxidionen entstehen, ins Leitungsband des p-Siliziums injiziert. Diese sind auf Grund der Richtung des elektrischen Feldes an der Oberfläche lokalisiert. Daher existiert eine Verarmungszone gerade unterhalb der Silizium/Elektrolyt-Phasengrenzfläche, die das p-Volumenmaterial von der dünnen n<sup>+</sup>-Schicht trennt.

Die zu dünnende Siliziumscheibe besteht somit eingetaucht in das alkalische Ätzbad aus der folgenden Schichtfolge: Der n-Siliziumschicht (an der die anodische Spannung  $U > U_{PP}$  anliegt), der Raumladungszonen am pn-Übergang, dem p-Substrat, der Verarmungszone unterhalb der Silizium/Elektrolyt-Phasengrenzfläche und der n<sup>+</sup>-Inversionsschicht. Im allgemeinen Aufbau für den elektrochemischen Ätzstopp liegt am pn-Übergang die Spannung in Sperrichtung an, wohingegen der induzierte Übergang in Durchlaßrichtung vorgespannt ist.

Solange die Dicke des neutralen p-Siliziums größer als die Diffusionslänge der Elektronen ist, kann man die Diode und die induzierte Grenzflächendiode als getrennte Elemente betrachten. Sobald die Dicke des p-Siliziums kleiner als die Diffusionslänge der Elektronen ist, wird ein npn-Bipolartransistor aufgebaut [86]). In dieser Situation fließt nun Strom durch den pn-Übergang.

Der schematische Aufbau des induzierten npn-Transistors noch während des Ätzvorgangs wird in Abbildung 4.8 dargestellt. Der Emitter ist die oberflächige n<sup>+</sup>-Schicht zusammen mit der Ladungsschicht, der inneren Helmholtz-Schicht, in der flüssigen Phase. Die Basis stellt das p-Substrat und den Kollektor die n-dotierte Siliziumschicht dar. Dabei wird die Spannung in Bezug auf den Elektrolyten gemessen.

Solange der Ätzprozeß von statten geht, nimmt die Breite des restlichen neutralen p-

<sup>2</sup>Minoritätsladungsträgerkonzentration > Majoritätsladungsträgerkonzentration im Kristallinneren

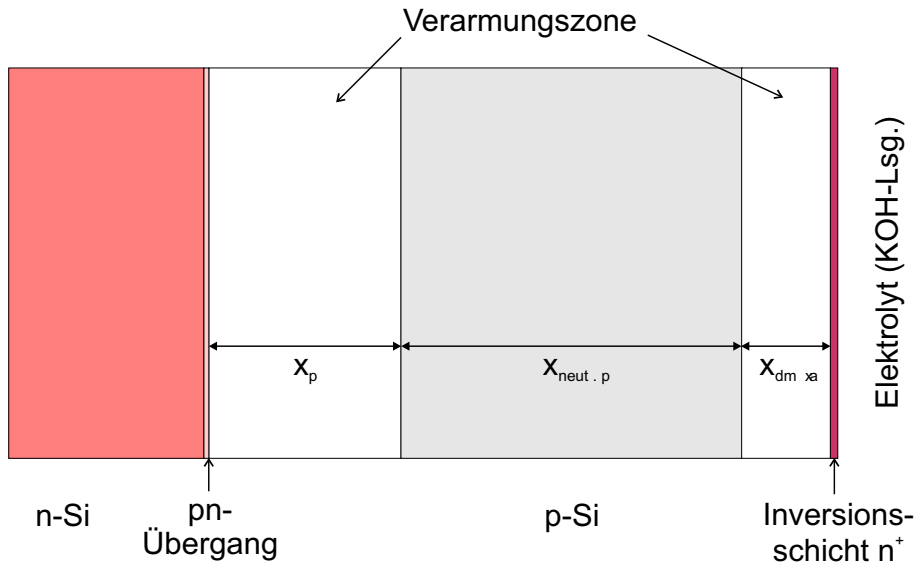


Abbildung 4.8: Aufbauschema des induzierten npn-Bipolartransistors während des noch andauernden Ätzvorgangs.

Siliziums  $x_{neut.p}$  ständig ab. Ab einem bestimmten Moment ist  $x_{neut.p}$  in dem Bereich, daß die Diffusionslänge der Elektronen den eingebauten npn-Transistor aktiviert [86]. Das Silizium wird solange geätzt, wie die Substratvorspannung im Bereich nahe des offenen Stromkreispotentials (OCP) liegt. Ab dem Punkt, an dem sich die beiden Verarmungszonen berühren (Abb. 4.9), wird die Substratvorspannung abgebrochen und das p-Silizium ist auf einmal mit dem anodischen Passivierungspotential über die n-Siliziumschicht verbunden. Der Ätzvorgang erliegt. Die durch Oxidation injizierten Elektronen verschwinden von der Siliziumoberfläche und sind nun nicht länger für den Verbrauch im Reduktionsschritt vorhanden. Somit stoppt der Ätzprozeß, da diese Elektronen für die Bildung von löslichen Reaktionsprodukten in der Endreaktion notwendig sind. Es kommt zum zuvor ausführlich beschrieben anodischen Ätzstopp.

Aus Abbildung 4.9 wird klar ersichtlich, daß zum Zeitpunkt des Ätzstopps weiterhin noch p-Silizium vorhanden ist. Die Dicke des verbliebenen p-Siliziums, der Stopzone  $d_{stop}$ , ist durch

$$d_{stop} = x_p + x_{dmax} \quad (4.9)$$

vorgegeben. Dabei ist  $x_p$  die Breite der Verarmungszone des pn-Übergangs im p-Silizium und  $x_{dmax}$  die Breite der induzierten Verarmungszone unterhalb der Phasengrenzfläche p-Silizium/Elektrolyt in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung.

Auf Grund der anfänglichen großen Differenz zwischen dem Fermi-Level  $E_F$  des p-Siliziums und dem Redoxlevel  $E_{F,redox}$  des alkalischen Elektrolyten kommt es zur Bildung einer Inversionsschicht (siehe Abb. 1.7c) mit einer typischen Breite von 1 bis 10 nm [90]. Das Oberflächenpotential  $\varphi_S$  ist hier größer als das Volumenpotential  $\varphi_B$ . Ausgehend von der Verarmungsapproximation, die auch zur Beschreibung des pn-Übergangs verwendet wird,



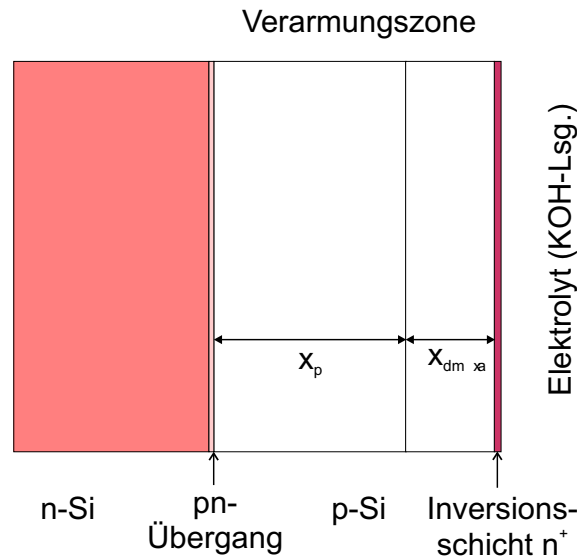


Abbildung 4.9: Aufbauschema des induzierten npn-Bipolartransistors beim Ätzstopp

und der eindimensionalen Poisson-Gleichung ist das Oberflächenpotential

$$\varphi_S = \frac{qN_A x_d^2}{2\varepsilon_{Si}}. \quad (4.10)$$

Bei einer starken Inversion ist die Elektronenkonzentration an der Oberfläche gleich der Störstellenkonzentration des Substrats [90]. Somit läßt sich das inverse Oberflächenpotential  $\varphi_S(inv)$  wie folgt schreiben:

$$\varphi_S(inv) \cong 2\varphi_B = \frac{2k_B T}{q} \cdot \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right). \quad (4.11)$$

Dementsprechend berechnet sich die maximale Breite der induzierten Verarmungszone  $x_{dmax}$  bei starker Inversion aus den Gleichungen 4.10 und 4.11 wie folgt:

$$x_{dmax} = \frac{2}{q} \sqrt{k_B T \cdot \frac{\varepsilon_{Si}}{N_A} \cdot \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right)}. \quad (4.12)$$

Aus diesen Überlegungen heraus kann mit der bekannten Tiefe der n-Dotierung  $x_j$ , der Tiefe der am Phasenübergang p-Silizium/Elektrolyt induzierten maximalen Verarmungszone  $x_{dmax}$  und der Ausweitung der Raumladungszone im p-Silizium  $x_p$  nach Gleichung (2.29) die Gesamtdicke der Membran  $d$  folgendermaßen beschrieben werden:

$$d = x_j + x_{dmax} + x_p \quad (4.13)$$

$$= x_j + x_{dmax} + \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si}}{q} \cdot \frac{N_N}{N_A} \cdot \frac{1}{N_D + N_A} \cdot (U_d + U)}.$$

Von den Gleichungen (2.20), (4.12) und (4.13) ausgehend zeigt sich, daß die gesamte Membrandicke  $d$  von folgenden Faktoren abhängig und dadurch einstellbar ist:

- der Dotierstoffkonzentration des p-Siliziumsubstrats  $N_A$ ,
- der Dotierstoffkonzentration der n-Siliziumschicht  $N_D$ ,
- der Tiefe der n-Dotierung  $x_j$ ,
- der Temperatur  $T$  des Ätzsystems und
- der anodischen Sperrspannung  $U$ .

Es ist nun möglich, mit einem fest definierten pn-Übergang allein durch das Anlegen unterschiedlicher anodischer Potentiale, die jenseits des Passivierungspotentials liegen, die Dicke der Membran aktiv zu variieren. Zudem können durch geeignet gewählte Dotierstoffe und deren Konzentration die Nachteile beim Ätzstopp an mit Bor hochdotiertem p-Silizium behoben werden. Einer Integration von elektronischen Bauelementen steht nun nichts mehr im Wege.

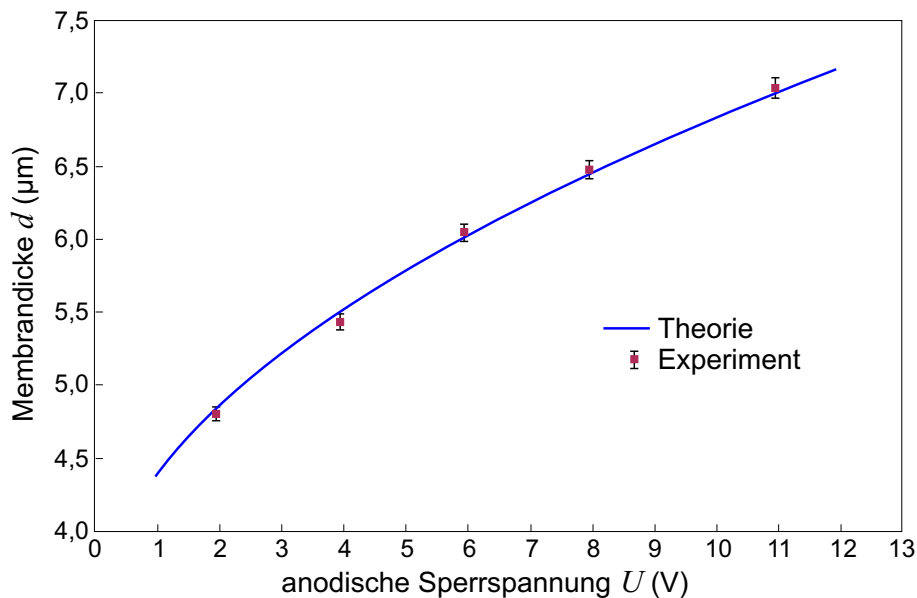


Abbildung 4.10: *Experimentelles Ergebnis der Abhängigkeit der totalen Membrandicke von der angelegten anodischen Spannung und die theoretischen Werte.*

In Abbildung 4.10 wird die theoretisch vorherbestimmte Membrandicke mit ihrer Proportionalität zum angelegten anodischen Potential durch eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten bestätigt.

Für die experimentellen Ergebnisse wurde ein optisches Meßverfahren in Betracht gezogen, da die Messung der Membrandicke zerstörungsfrei sein muß. Auf Grund der Absorption der Silizium-Membran im roten Spektralbereich wurde die Dickenmessung mittels Infrarot-Ellipsometrie vorgenommen, worauf im nächsten Kapitel eingegangen wird. Dabei konnte zugleich der gesamte Schichtaufbau der Membran mit dem entsprechenden Dotierprofil bestimmt werden.

Insgesamt konnte erstmals gezeigt werden, daß es einen direkten Zusammenhang zwischen der Membrandicke und dem angelegten anodischen Potential beim elektrochemischen Ätzstopp mit Hilfe eines pn-Übergangs gibt. Mit dieser Methode lassen sich durch Verwendung von variablen anodischen Spannungen gezielt die Dicken der Membranen einstellen.

## Kapitel 5

# Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine sehr geeignete optische Meßmethode zur Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Schichten. Bei der Ellipsometrie wird nicht die Intensität des Lichts gemessen, sondern die Änderung der Polarisation bei der Wechselwirkung von Licht mit einem Schichtsystem.

Die Vorteile der Ellipsometrie liegen in der zerstörungsfeien Meßtechnik und ihrer hohen Selektivität. Sie kann im Gegensatz zu einfachen Reflexionsmessungen gleichzeitig beide Komponenten, den Realteil und den Imaginärteil, des optischen Verhaltens der Probe ohne die Kramers-Kronig-Transformation anzuwenden bestimmen. Zudem leitet sie ihre große Sensibilität bzgl. Schichten und Mikrostruktureffekten von der Messung der relativen Phasenverschiebung in dem reflektierten, polarisierten Lichtstrahl ab. Weiterhin handelt es sich bei der Ellipsometrie mit rotierendem Polarisator (RPE, rotating polarisator ellipsometer), das hier verwendet wurde, um ein absolutes Verfahren, d.h. es werden keine Kalibrierstandards benötigt.

Die ellipsometrischen Messungen an den Membranen wurden im infraroten (IR) Spektralbereich durchgeführt. Jenseits der kritischen Wellenlänge des Siliziums ( $1,1 \mu\text{m}$ ) wird dieses transparent. Somit macht die Empfindlichkeit des hier verwendeten Meßsystems es möglich, die gesamten Membrandicken zu vermessen. Die kritische Wellenlänge verschiebt sich jedoch mit zunehmender Dotierung immer stärker zu längeren Wellenlängen hin. Neben der Schichtdicke selbst können auch noch der Dotierungsgrad und das Dotierprofil bestimmt werden.

Das mittlere und ferne Infrarotspektrum von dotierten Halbleitern ist oft von der optischen Absorption der freien Ladungsträger dominiert. Auf Grund der direkten Abhängigkeit der Absorption von der Ladungsträgerdichte konnten die Volumendichten der Ladungsträger mittels Transmissions- und Reflektionsspektroskopie im Infraroten gemessen werden [91]. Wenn die Oberflächenschichten eine andere Ladungsträgerdichte haben als das Substrat selbst, erlauben die optischen Interferenzeffekte, die Dicke dieser Schichten zu messen.

Zuerst wird im folgenden auf Prinzip der Ellipsometrie erklärt und der Aufbau des spektroskopischen IR-Ellipsometers vorgestellt. Im besonderen wird auf die Methode der Auswertung bzgl. der Konzentration und des Profils der Ladungsträger eingegangen.

## 5.1 Grundgleichungen der Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Meßmethode, die sich mit der Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion von polarisiertem Licht an einer Substratoberfläche befaßt (Abb. 5.1).

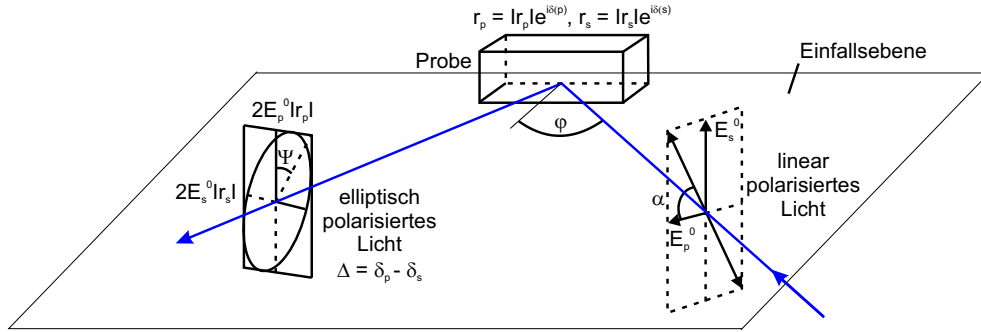


Abbildung 5.1: Ellipsometrieprinzip

Dies kann durch die Auswertung des von der Halbleiterprobe reflektierten Lichts ermittelt werden. Das Verhalten des Lichts als elektromagnetische Welle wird in dielektrischen Medien durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. In den Materialgleichungen

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\varepsilon} \vec{E}, \quad (5.1)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}, \quad (5.2)$$

wird die Beziehung zwischen dem äußeren angelegten elektrischen Feld  $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$  und der elektrischen Verschiebungsdichte  $\vec{D}$  bzw. der Polarisation  $\vec{P}$  im Medium durch die Materialkonstanten Suszeptibilität  $\chi$  und dem dielektrischen Tensor  $\varepsilon$  hergestellt.  $\varepsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Das elektrische Feld  $\vec{E}$  einer ebenen elektromagnetischen Welle am Ort  $\vec{r}$  ist

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (5.3)$$

mit der Kreisfrequenz des Feldes  $\omega$  und dem Impulsvektor des Lichts  $\vec{k}$ .

Das Feld  $\vec{E}$  steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und kann durch eine Linearkombination linear unabhängiger Einheitsvektoren im kartesischen Koordinatensystem dargestellt werden. Bei Ausbreitung in  $z$ -Richtung kann  $\vec{E}$  verkürzt durch die Feldkomponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung als Jones-Vektor [92] beschrieben werden:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Dabei sind  $E_x$  und  $E_y$  komplexe Größen, die sich polar schreiben lassen:

$$E_x = |E_x| e^{i\delta_x} \quad \text{und} \quad E_y = |E_y| e^{i\delta_y}. \quad (5.5)$$

Die Phasen  $\delta_x$  und  $\delta_y$  sind abhängig von der Wahl des zeitlichen und räumlichen Nullpunkts; daher sind sie meist nur relativ zueinander als Phasendifferenz  $\delta_x - \delta_y$  zugängliche Größen.

Im allgemeinen Fall ergibt die Polarisation einer Lichtwelle eine Ellipse und ist unabhängig vom Betrag der Feldstärke ( $|\vec{E}| = 1$ ). Die Polarisationsellipse wird durch die jeweils charakteristische Größe beschrieben:

$$\frac{E_x}{E_y} = \frac{|E_x| e^{i\delta_x}}{|E_y| e^{i\delta_y}} = \frac{|E_x|}{|E_y|} e^{i(\delta_x - \delta_y)}. \quad (5.6)$$

Verschiedene Sonderfälle von Polarisationszuständen werden zur Verdeutlichung in Abbildung 5.2 herausgegriffen.

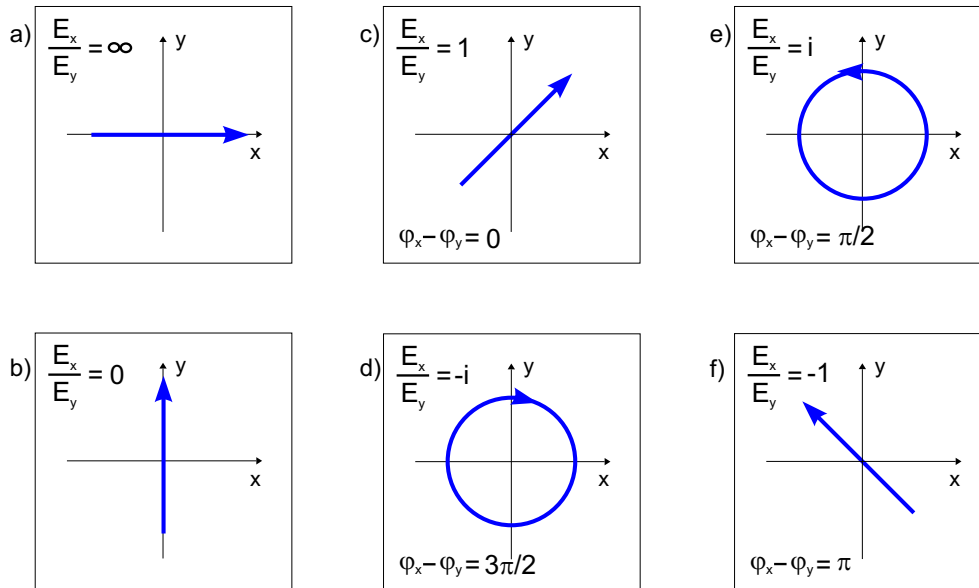


Abbildung 5.2: Spezialfälle von Polarisationszuständen; dabei gilt für c) - f), daß  $|E_x| = |E_y|$ .

Die Polarisation wird durch Retarderplättchen (z. B.  $\lambda/4$ - oder  $\lambda/2$ -Plättchen), die die optische Wegstreckendifferenz zwischen zwei Wellen nützen, verändert. Durch lineare Kombination aus zwei der zuvor betrachteten Sonderfälle (Abb. 5.2) läßt sich jede beliebige Ellipse konstruieren.

Trifft nun linear polarisiertes Licht auf eine ebene Oberfläche, so ändern sich sowohl die Amplitude als auch die Phase  $\delta$  der parallelen (p) und senkrechten (s) Vektorkomponenten des elektrischen Feldes. Der resultierende Polarisationszustand ist im allgemeinen elliptisch (Abb. 5.1). Die Meßmethode der Ellipsometrie erlaubt es, daß so entstandene elliptisch polarisierte Licht zu vermessen und damit sowohl den ellipsometrischen Winkel  $\Delta$ , die Phasendifferenz

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (5.7)$$

als auch den ellipsometrischen Winkel  $\Psi$ , das Verhältnis der Amplituden,

$$\Psi = \arctan \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (5.8)$$

zu bestimmen.

Aus den Gleichungen (5.7) und (5.8) folgt der komplexe ellipsometrische Koeffizient

$$\rho = \frac{|r_p|}{|r_s|} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (5.9)$$

die fundamentale Grundgleichung der Ellipsometrie.

Der Reflexionskoeffizient  $r_p$  ist

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (5.10)$$

und  $r_s$  dementsprechend definiert mit dem einfallenden elektrischen Feld  $E_i$  und dem reflektierten elektrischen Feld  $E_r$ .

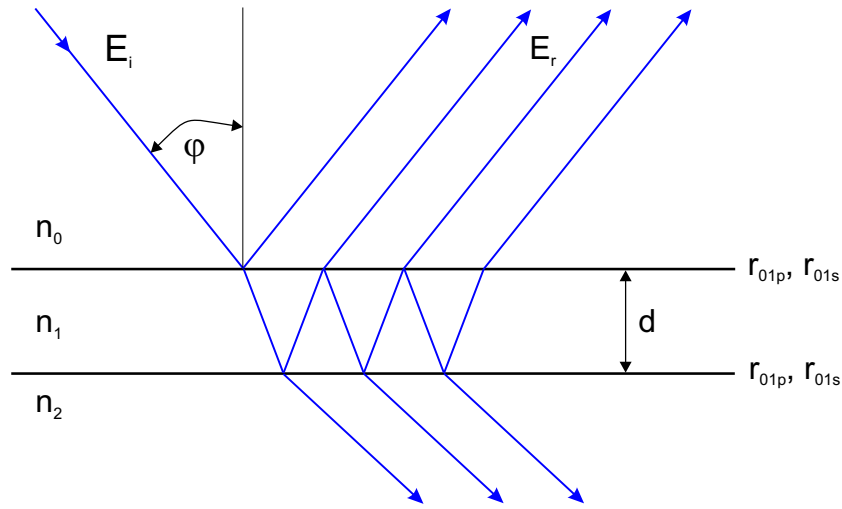


Abbildung 5.3: Reflexionsvorgänge an einem Mehrschichtmodell

Elliptisch polarisiertes Licht entsteht auch bei Vielfachreflexionen in einer Schicht (Abb. 5.3). Die Reflektivität der Schicht ist (unter Zugrundelegung der Zeitabhängigkeit  $e^{-i\omega t}$  für die komplexe elektrische Feldstärke) gegeben durch

$$r_i = \frac{r_{01i} + r_{12i} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01i} r_{12i} e^{-i2\beta}} \quad \text{mit } i = p, s. \quad (5.11)$$

Hier beziehen sich die Indizes 01, 12 auf die erste bzw. zweite Grenzfläche, und es gilt, daß die Phasendifferenz  $\beta$  zwischen dem ersten Reflex an der Schichtoberfläche und dem zweiten Reflex nach Transmission durch die Schicht und Reflexion an der Substratoberfläche

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi} \quad (5.12)$$

ist, mit der geometrischen Dicke  $d$  der Schicht und  $n_1$  deren Brechungsindex.

Für ein optisch isotropes Substrat mit einer reinen Oberfläche sind die Reflexionskoeffizienten nach Fresnel

$$r_{ghi} = \frac{n_g \cos \varphi_h - n_h \cos \varphi_g}{n_g \cos \varphi_h + n_h \cos \varphi_g} \quad \text{mit } g, h = 0, 1, 2; \quad i = p, s. \quad (5.13)$$

Die Winkel  $\varphi$  und die Brechzahlen  $n$  hängen durch das Snelliussche Gesetz zusammen:

$$n_0 \cdot \sin \varphi_0 = n_1 \cdot \sin \varphi_1 = n_2 \cdot \sin \varphi_2. \quad (5.14)$$

Wenn der Polarisationszustand des einfallenden Strahls bekannt ist, kann man die Änderung der Polarisation auf Grund der Wechselwirkung mit der Probe bestimmen und daraus wiederum viele ihrer optischen Eigenschaften.

Bei absorbierenden Schichten bzw. Substraten ist der komplexe Brechungsindex

$$\tilde{n} = n + ik, \quad (5.15)$$

mit dem Realteil des Brechungsindex  $n$  und dem Imaginärteil  $k$ , dem Extinktionskoeffizienten. Der Extinktionskoeffizient hängt wiederum von der Absorptionskonstante  $\alpha$  und der Wellenlänge im Vakuum  $\lambda$  wie folgt ab:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}. \quad (5.16)$$

Die dielektrische Funktion ist

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad (5.17)$$

mit

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = 2nk. \quad (5.18)$$

Somit kann die pseudodielektrische Funktion für einen komplexen Schichtaufbau aus der Gleichung

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \langle \varepsilon_1 \rangle + i \langle \varepsilon_2 \rangle \\ &= \langle \tilde{n} \rangle^2 = (\langle n \rangle + i \langle k \rangle)^2 \\ &= \varepsilon_a \sin^2 \varphi^2 \cdot \left[ 1 + \tan^2 \varphi^2 \cdot \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

berechnet werden [92]. Dabei ist  $\varepsilon_a$  die dielektrische Funktion der Umgebung (hier: Luft,  $\varepsilon_{Luft} = 1$ ).

Aus der spektroskopischen Messung der ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  erhält man den ellipsometrischen Koeffizienten  $\rho$  und somit die Schichtdicke  $d$ , den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  und die Werte der dielektrischen Funktion  $\varepsilon$ .

## 5.2 Meßaufbau der IR-VASE<sup>TM</sup>

Die Proben wurden im Infrarot-Spektralbereich mit einem spektroskopischen Ellipsometer unter variablen Winkeln (IR-VASE<sup>TM</sup>: infrared variable angle spectroscopic ellipsometer [93], der Firma J.A. Woollam Co., Inc.) vermessen (Abb. 5.4).

Das Meßsystem besteht aus einem rotierenden Kompensator Ellipsometer (RCE: rotating compensator ellipsometer) mit variablen Einfallswinkeln, bei dem ein Infrarotspektrometer als Lichtquelle dient. Der HeNe-Laser wird nur zur Justierung des IR-Strahls auf der



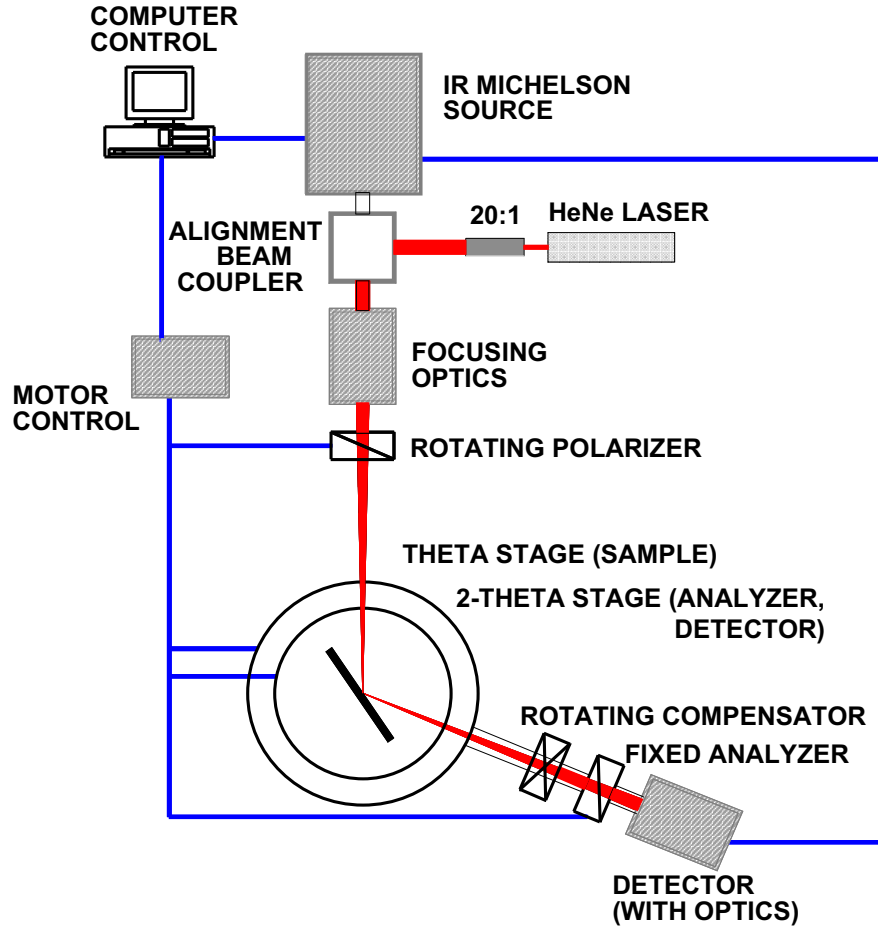


Abbildung 5.4: Schematische Anordnung des einzelnen Komponenten des IR-VASE [94]

Probe eingekoppelt. Mit einem Computer werden das Infrarotspektrometer, der rotierende Polarisator, ein hoch präziser  $\theta - 2\theta$  Verfahrtsch und der rotierende Kompensator gesteuert. Ein Parabolspiegel fokussiert den Strahl zu einem Fleck mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Winkelverbreiterung von  $3^\circ$ . Die Intensität des reflektierten Spektrums erhält man mittels des Detektors aus einer Vielzahl von Kompensator und Polarisator Azimutwinkeln. Aus dieser Information werden die ellipsometrischen  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Spektren berechnet. Der Kompensator stellt nicht nur die Genauigkeit des ellipsometrischen Winkels  $\Delta$  über seinen vollen  $360^\circ$  Bereich sicher, sondern kann ebenso den Grad der Depolarisation, die durch die Probe hervorgerufen wird, messen. Aus diesen Informationen werden die ellipsometrischen  $\Psi$ - und  $\Delta$ -Spektren berechnet.

Für die Ellipsometrie mit rotierenden Komponenten läßt sich die Intensität am Detektor ( $I_D = E_D E_D^*$ ) aus den Feldstärken mit Hilfe von Jones Matrizen wie folgt beschreiben:

$$E_D = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos A & \sin A \\ -\sin A & \cos A \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos P & -\sin P \\ \sin P & \cos P \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (5.20)$$

was zu

$$E_D = \begin{bmatrix} r_p \cos P \cos A + r_s \sin P \sin A \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

führt. Dabei ist  $P$  der Azimutwinkel des Polarisators bezüglich der Einfallsebene und  $A$  der des Analysators. Mit Gleichung (5.9) ergibt sich für die Intensität als Fourier-Reihe [95]

$$I_D \propto 1 + a \cos(2A) + b \sin(2P). \quad (5.22)$$

Somit wird am Detektor eine Fourier-Transformation mit den Fourier-Koeffizienten  $a$  und  $b$  gemessen. Mit  $a$  und  $b$  aus dem Experiment können dann

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+a}{1-a}} |\tan P| \quad (5.23)$$

und

$$\cos \Delta = \frac{b}{\sqrt{1-a^2}} \frac{\tan P}{|\tan P|} \quad (5.24)$$

bestimmt werden, woraus schließlich über Gleichung (5.9)  $\rho$  ermittelt wird.

Bei dieser Arbeit wurden die Daten in dem Spektralbereich  $330 - 5000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2 - 30 \mu\text{m}$ ) aufgenommen. Die Auflösung der Daten betrug  $32 \text{ cm}^{-1}$ . Es wurde dabei unter den Winkeln  $60^\circ$ ,  $65^\circ$  und  $70^\circ$  eingestrahlt. Die Messungen ergaben ellipsometrische Daten mit guter Empfindlichkeit und gutem Signal-Rausch-Verhältnis.

Das ellipsometrische Spektrum umfaßt die Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  bei jeder Wellenlänge. Sie sind sensibel für die verschiedenen Schichten und die Mikrostruktur der Probe [92, 96].

### 5.3 Auswertverfahren

Im allgemeinen können ellipsometrische Spektren nicht invertiert werden; deshalb muß die Information durch Optimierung des passenden optischen Modells, das die Daten abgleicht, gewonnen werden. In diesem Fall wurde mit der Software WVASE32<sup>TM</sup>, die den Levenberg-Marquardt Algorithmus [97] für die Regressionsanalyse benutzt (genau beschrieben bei Herzinger et. al. [98]), gearbeitet. Der Levenberg-Marquardt Algorithmus gleicht die verschiedenen Parameter ab, bis der mittlere (gewichtete) quadratische Fehler zwischen den kalkulierten und den gemessenen ellipsometrischen Werten minimiert ist. Eine Ausgabe des Fitting-Programms ist die normale 90% Konfidenzgrenze, die während der Regressionsprozedur berechnet wird. Die objektive Genauigkeit der 90% Konfidenzgrenze hängt unter anderem vom Minimum des systematischen Fehlers sowohl der Daten als auch des optischen Modells ab [96]. Dem optische Verhalten liegt das klassische Drude Modell zugrunde.

Das klassische Drude-Modell [91] beschreibt die Wechselwirkung der freien Ladungsträger in Halbleitern und Metallen mit Licht. Eine Version dieses Modells mit dem Widerstand  $\rho$  und der mittleren Streuzzeit  $\tau$  wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\varepsilon(E = \hbar\omega) = \frac{-\hbar^2}{\varepsilon_0 \rho (\tau E^2 + i\hbar E)} \quad (5.25)$$

mit

$$\rho = \frac{m^*}{Ne^2\tau} = \frac{1}{Ne\mu}. \quad (5.26)$$

Die regelbaren Fitparameter sind der Widerstand  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) und die Streuzeit  $\tau$  (s). Die daraus resultierenden Parameter, die von Interesse sind, sind die effektive Masse der Ladungsträger  $m^*$ , die Konzentration der Ladungsträger  $N$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) und die Beweglichkeit der der Ladungsträger  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Die physikalischen Konstanten sind das Plank'sche Wirkungsquantum  $\hbar$ , die dielektrische Konstante für Vakuum  $\varepsilon_0$  und die Elektronenladung  $e$ .

Ein IR-spezifisch parametrisiertes Modell für Silizium besteht aus einem Drude-Modell für freie Ladungsträger überlagert mit dem Sellmeier-Modell[93]

$$\varepsilon_1 = \text{Offset} + \frac{A}{E_A^2 - E^2} + \frac{B}{E_B^2 - E^2} + \dots \quad (5.27)$$

Die Sellmeier-Terme<sup>1</sup> erklären den Effekt der IR-Dispersion auf Grund des Interbandübergangs oberhalb der Bandabstandsenergie. Die Werte der verwendeten Sellmeier-Terme wurden aus ellipsometrischen Messungen an Silizium für den Spektralbereich 0,73 - 6,5 eV bestimmt [98].

Das optische Verhalten jeder einzelnen Siliziumschicht läßt sich somit im infraroten Spektralbereich schreiben als Kombination der klassischen Drude-Gleichung (5.25) mit dem Sellmeier-Modell (5.27):

$$\varepsilon_j = \text{Offset} + \frac{A}{E_A^2 - E^2} - \frac{1}{\varepsilon_0 \rho_{dcj}} \frac{\hbar^2}{E^2 \tau + i\hbar E}, \quad (5.28)$$

wobei  $\varepsilon_j$  die komplexe dielektrische Funktion der  $j$ -ten Schicht ist. Die Terme *Offset*,  $A$  und  $E_A$  umfassen das Sellmeier-Modell für die dielektrische Restempfindlichkeit des Interbandübergangs.  $E$  ist die Energie der einfallenden Photonen und  $\tau$  die mittlere Streuzeit der freien Ladungsträger. Die Größe  $\rho_{dcj}$  entspricht dem Gleichstromwiderstand der  $j$ -ten Schicht. Er ist umgekehrt proportional zur Elektronenladung  $e$ , Ladungsträgerkonzentration  $N_j$  und der Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu$  ( $\mu = e\tau/m^*$ , mit  $m^*$  der effektiven Masse der Ladungsträger). In dieser Untersuchung wird angenommen, daß  $\tau$  unabhängig von der Photonenenergie ist.

Das Widerstandsprofil der Proben kann direkt aus Gleichung (5.28) bestimmt werden.

Ebenso ist das Profil der freien Ladungsträger  $N_j$  bestimmbar, wenn man für die Abhängigkeit des Widerstands sowohl die Konzentration  $N_j$  als auch die Beweglichkeit  $\mu$  mit  $1/\rho = e\mu N_j$  in Betracht zieht. Dies kann schwierig werden, da  $\mu = e\tau/m^*$  und somit die beiden Parameter, die effektive Masse  $m^*$  und die mittlere Streuzeit  $\tau$ , starke Funktionen der Dotierung in hoch dotiertem Silizium sind.

Im allgemeinen variiert die Ladungsträgerkonzentration der einzelnen Schichten  $N_j$  mit der Tiefe gemäß der Gauß'schen Verteilungsfunktion

$$N_j = N_{max} e^{\left(-\frac{1}{2} \frac{j \cdot d - R}{\Delta R}\right)^2}. \quad (5.29)$$

<sup>1</sup>Die Terme *Offset*,  $A$ ,  $B$  und  $E_A$ ,  $E_B$  sind die Fitparameter bei der Energie  $E$ .

In Gleichung (5.29) ist die Tiefe der  $j$ -ten Schicht definiert durch  $(j/n)d$ , wobei  $d$  die Gesamtschichtdicke der abgestuften Mehrschicht und  $n$  die Gesamtzahl der Schichten ist [99].  $R$  ist der Bereich und  $\Delta R$  die Standardabweichung der Gauß'schen Funktion. Dies gilt für die Diffusion aus erschöpflichen Quellen. Das Dotierungsprofil setzt sich jedoch aus einer Kombination von Gauß'scher und Fehlerfunktion zusammen (vgl. Abschnitt 4.2.1.1).

Die komplementäre Fehlerfunktion schreibt sich als

$$N_j = \frac{N_{sub}}{2} \operatorname{erfc} \left( d \frac{\frac{j}{n} - \frac{1}{2}}{\Delta 2\sqrt{Dt}} \right) + N_{epi}. \quad (5.30)$$

Hier entsprechen  $N_{sub}$  und  $N_{epi}$  der Ladungsträgerkonzentration des Subtrats und der unerschöpflichen Quelle, dementsprechend ist  $d$  die Dicke der Diffusionszone und  $Dt$  das Produkt aus Diffusionskonstante und Zeit. Während der Analyse werden  $N_{sub}$ ,  $N_{epi}$  und entweder  $d$  oder  $Dt$  angenähert [100].

Unter der Näherung, daß die Beweglichkeit der freien Ladungsträger  $\mu$  bei Konzentrationen über  $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  konstant ist [101], hat  $1/\rho_{dcj}$  die gleiche funktionale Form wie  $N_j$ . Dies erlaubt, die optischen Daten anzugleichen.

Unter der Nutzung des zuvor beschriebenen modifizierten Drude-Modells (5.28) berechnen sich die jeweiligen Dotierungen mittels des ASTM-Standards F723-88 [102] aus den folgenden empirischen Gleichungen für die Bor-Dotierung

$$\rho = \frac{1,305 \cdot 10^{16}}{N} + \frac{1,133 \cdot 10^{17}}{N \left[ 1 + (2,58 \cdot 10^{19} N)^{-0,737} \right]} \quad (5.31)$$

und für die Phosphor-Dotierung

$$\rho = \frac{6,242 \cdot 10^{18}}{N} \cdot 10^Z, \quad (5.32)$$

wobei

$$Z = \frac{-3,0769 + 2,2108 y - 0,62272 y^2 + 0,057501 y^3}{1 - 0,68157 y + 0,19833 y^2 - 0,018376 y^3} \quad (5.33)$$

und

$$y = (\log_{10} N) - 16 \quad (5.34)$$

ist. Ausgehend von den Gleichungen (5.31), (5.32) und der Annahme, daß der (optische) Hochfrequenzwiderstand identisch mit dem Gleichstromwiderstand, für den diese Gleichungen angewendet werden, ist, läßt sich die optische Antwort der einzelnen Siliziumschichten als Funktion der Dotierstoffkonzentration beschreiben.

## 5.4 Ergebnis

Die Auswertung der zuvor mittels elektrochemischen Ätzstopps hergestellten pn-Membranen aus Silizium geschah mit der IR-VASE (Spektralbereich:  $330 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , Einfallswinkel  $\varphi = 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ$ ) an einer definierten, gleichbleibenden Stelle der Membran. Die Daten wurden von beiden Seiten, der geätzten und der ungeätzten Seite, erfaßt und analysiert.

Die ungeätzte, hoch dotierte Seite der Membran absorbiert stark die längeren IR-Wellenlängen. Von der Rückseite, der geätzten Seite, dringt das Infrarotlicht durch bis zu  $6 \mu\text{m}$  des niedrig dotierten Siliziums und wird dann von der hochdotierten Region reflektiert. Dabei produziert es starke Interferenzoszillationen (die Daten sind mit E markiert). Von der Vorderseite aus kann das Infrarotlicht nicht hinter die hochdotierte  $n^+$ -Schicht eindringen, daraus resultiert in einem bestimmten Bereich das Ausbleiben von Interferenzoszillationen (die Daten sind mit Er markiert).

Durch die Erfassung der Daten von beiden Seiten der Membran ist es möglich, die Korrelation zwischen der Dicke der hochdotierten Schicht und den optischen Konstanten zu beseitigen. Die zusätzliche Messung erhöht ebenso die Sensitivität bezüglich der Form des freien Ladungsträgerprofils in der hochdotierten Schicht. Die Daten von beiden Seiten werden dann kombiniert für eine einzige, gleichzeitige Auswertung nach dem zuvor beschriebenen Verfahren.

Im Folgenden wird die pn-Membran, die bei einer anodischen Spannung von 11 V elektrochemisch geätzt und gestoppt wurde, als Beispiel für alle genauer betrachtet.

Die ellipsometrischen Messungen bei einem Einfallswinkel von  $65^\circ$  von der Vorderseite (E) und der Rückseite (Er) führen zu den Winkeln  $\Psi$  (Abb. 5.5) und  $\Delta$  (Abb. 5.6). Die Abbildungen zeigen ebenfalls das Ergebnis der simultanen Analyse der beiden Datensätze. Sie beschreiben bestens das optische Verhalten der Membran im IR-Bereich.

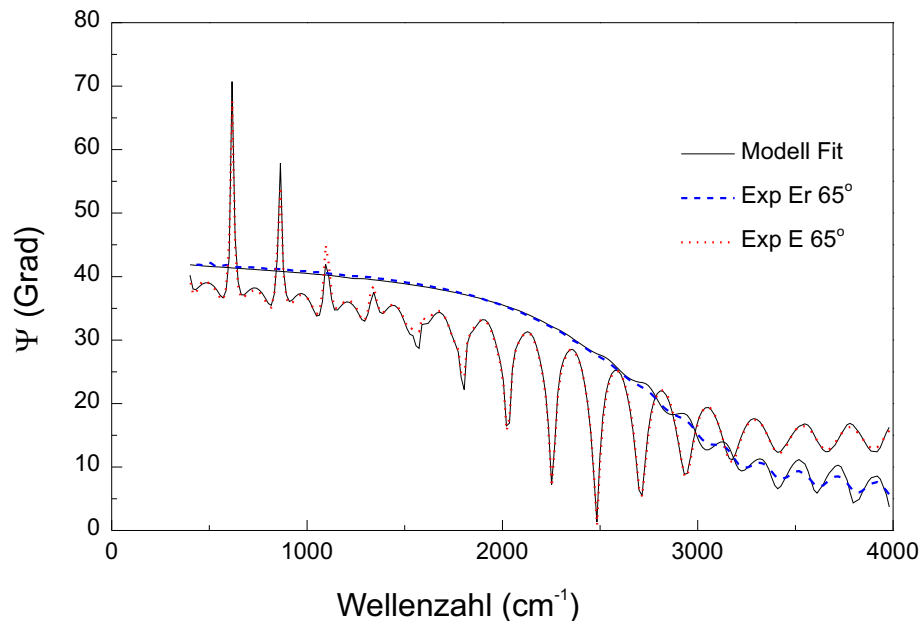


Abbildung 5.5: Experimentelles Ergebnis des ellipsometrischen Winkels  $\Psi$  gemessen mit IR-VASE bei einem Einfallswinkel  $\varphi = 65^\circ$  und die korrespondierenden Fits (Er: Ellipsometrie von der hochdotierten Seite; E: Ellipsometrie von der geätzten Seite. 11V).

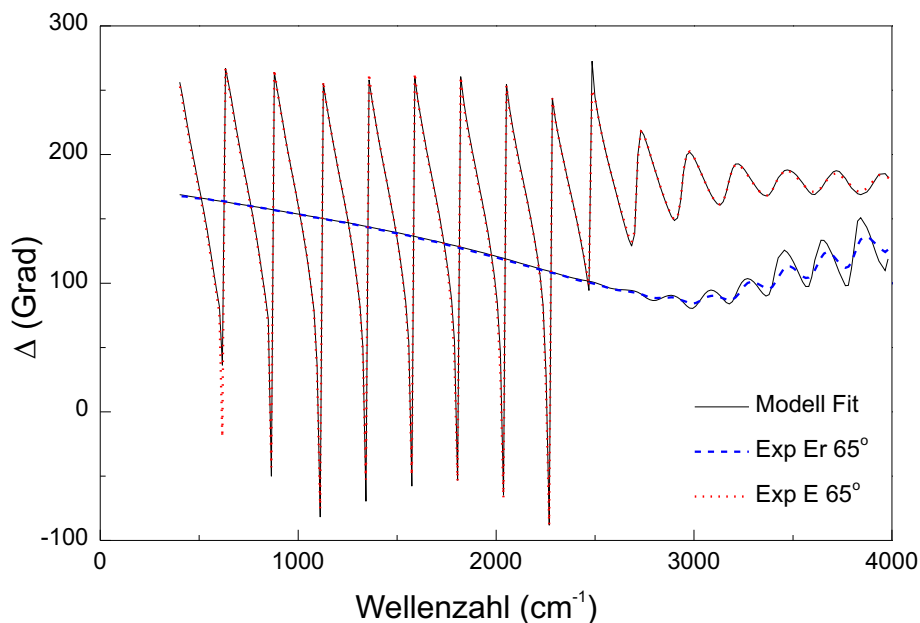


Abbildung 5.6: Experimentelles Ergebnis des ellipsometrischen Winkels  $\Delta$  gemessen mit IR-VASE bei einem Einfallswinkel  $\varphi = 65^\circ$  und die korrespondierenden Fits (Er: Ellipsometrie von der hochdotierten Seite; E: Ellipsometrie von der geätzten Seite (11V)).

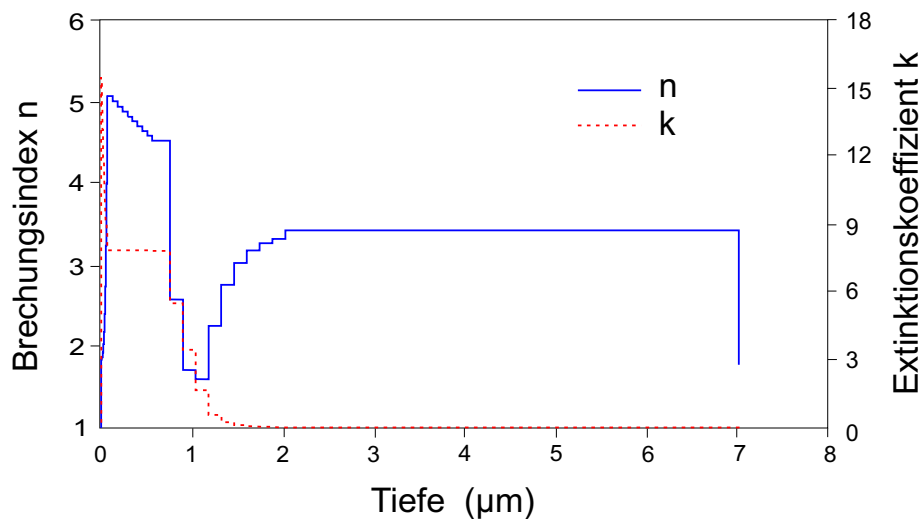


Abbildung 5.7: Tiefenprofil der optischen Konstanten, Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$ , ausgehend von der stark mit Phosphor dotierten ( $n^+$ ) Membranseite bei der Wellenzahl  $700 \text{ cm}^{-1}$  (11V).

Aus der Analyse der ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  läßt sich auf das optisch dielektrische Verhalten der stark mit Phosphor dotierten pn-Membran schließen. Der Verlauf der optischen Konstanten, Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$ , berechnet sich für jede beliebige Wellenlänge aus den Gleichungen (5.19) und (5.28). Abbildung 5.7 zeigt ausschließlich das Verhalten der optischen Konstanten bei einer Wellenlänge von  $14,3 \mu\text{m}$ . Dabei geht das Tiefenprofil von der hochdotierten n-Seite aus.

Wiederum kann aus dem so gewonnen Verlauf der optischen Konstanten das Tiefenprofil der freien Ladungsträger (Abb.5.8) unter Einbeziehung der empirischen Gleichungen (5.31) und (5.32) berechnet werden.

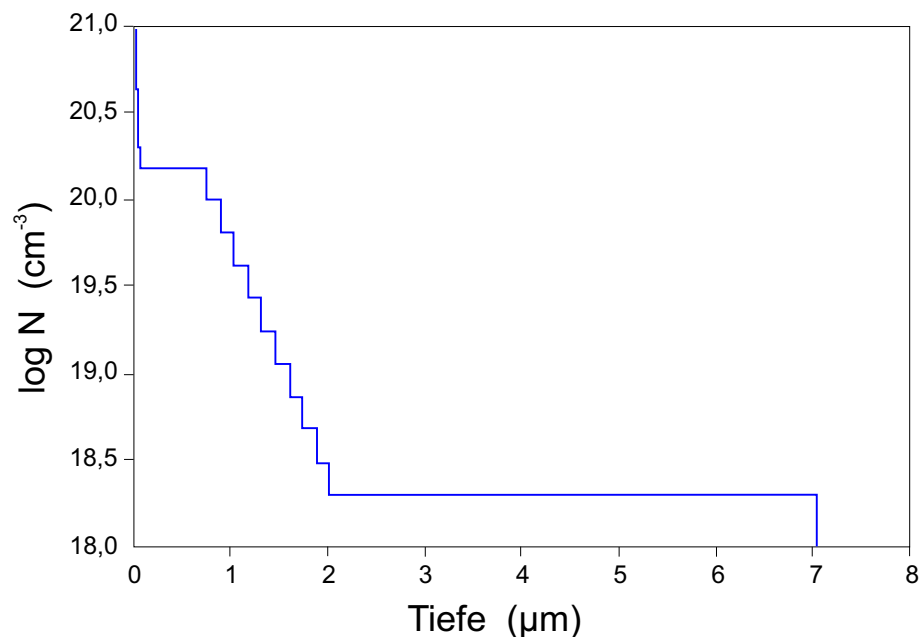


Abbildung 5.8: Aus den optischen Konstanten resultierendes Tiefenprofil der freien Ladungsträger der Probe 11V.

Anzumerken ist, daß das Dotierniveau unterhalb von  $ca. 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  schwierig zu messen ist, es sein denn man erweitert den Wellenlängenbereich der Messung. Da die Konzentration der Dotieratome in der  $n^+$ -Schicht der pn-Membranen weit darüber liegt, lassen sich das Dotierniveau und das entsprechende Profil genau bestimmen. Aus der Grafik ergibt sich für die Konzentration der freien Ladungsträger ein Wert von  $1,6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die Werte für das Dotierniveau sind bei allen Proben gleichbleibend. Die Schichtdicke der stark mit Phosphor dotierten Schicht ist hier  $2,03 \mu\text{m}$ . Für das eigentliche Substratmaterial kann auf Grund einer Dotierung mit  $10^{15}$  nur die Schichtdicke angegeben werden.

Das detaillierte Resultat der Schichtanalyse mittels IR-VASE an der bei 11V geätzten pn-Membran zeigt Tabelle 5.1. Die Schichtdicken wurden durch Datenfits ermittelt. Das 90% Konfidenzintervall für das Volumenmaterial und die hochdotierte Siliziumschicht betrug  $\pm 0,05 \mu\text{m}$ . Die absolute Membrandicke beträgt  $7,036 \mu\text{m}$ . Die Dicke der stark dotierten Region  $2,03 \mu\text{m}$  entspricht hervorragend der Messung an der Probe, die mit Standardmethoden der IC-Technologie ausgeführt wurde.

Die Tabelle 5.1 zeigt auch gut, daß die Siliziumoxidschicht an der Ätzfront dicker ist als die

natürliche Oxidschicht. Damit bestätigt sich wiederum das Modell des Ätzstopps durch vermehrtes Entstehen einer Siliziumoxidschicht.

Oxid an der Ätzfront	0,005	±	0,0005	μm
p-Schicht	5,00	±	0,010	μm
n <sup>+</sup> -Schicht	2,03	±	0,04	μm
natürliches Oxid	0,001	±	0,0001	μm
Gesamtdicke	7,036	±	0,05	μm

Tabelle 5.1: Dicke der Membran, die bei einer anodischen Spannung von 11 V geätzt wurde, aufgeschlüsselt in die Dicken der einzelnen unterschiedlichen Schichten. (Der Fehler repräsentiert das 90% Konfidenzintervall der Daten, unter der Annahme keiner systematischen Fehler [98]).

Normalerweise vermisst man mit der spektralen Ellipsometrie dünne Schichten auf einem Substrat. In diesen Fall liegt als Probe eine Membran vor, die ausschließlich die dünne Schicht darstellt. Daher wurde für eine korrekte Auswertung Luft mit einer Dicke von 1 mm als Substrat auf der Rückseite der pn-Membran angenommen.

Jede einzelne pn-Membran, die mittels elektrochemischen Ätzstopps bei den anodischen Spannungen 2 V, 4 V, 6 V, 8 V und 11 V hergestellt wurde, wurde auf diese Weise genauestens analysiert. Dies ergab die in Tabelle 5.2 dargestellten Ergebnisse der einzelnen mit Phosphor (n<sup>+</sup>) und mit Bor (p) dotierten Schichten und somit die absolute Dicke der pn-Membran.

anodische Spannung	n <sup>+</sup> -Schicht	p-Schicht	Gesamtdicke der Membran
2 V	1,95 μm	2,86 μm	4,81 μm
4 V	2,07 μm	3,36 μm	5,43 μm
6 V	2,01 μm	4,04 μm	6,05 μm
8 V	2,19 μm	4,29 μm	6,48 μm
11 V	2,03 μm	5,00 μm	7,03 μm

Tabelle 5.2: Gesamtergebnis der Membrandicken ( $\pm 0,05\mu\text{m}$ ) und ihres jeweiligen Schichtaufbaus bei anodischen Spannungen zwischen 2 und 11 V.

Die so erhaltenen Dicken der Membran gingen in die Abbildung 4.10 im Kapitel 7.2 als experimentelle Meßwerte ein. Man sieht im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus Theorie, die den Ätzstopp beim elektrochemischen Ätzen von Silizium mit Hilfe eines anodisch vorgespannten pn-Übergangs beschreibt.





## Kapitel 6

# Elastische Eigenschaften

Die vorangegangenen Kapitel beschäftigten sich unter anderem mit der definierten Herstellung von dünnen Silizium-Membranen. Diese Membranen finden z.B. strukturiert Einsatz als offene Masken für zukünftige Lithographiemethoden die Korpuskularstrahlen benutzen, wie die Ionen-Projektions-Lithographie (IPL). Für die präzise Herstellung dieser Masken sind die mechanischen Werkstoffeigenschaften des verwendeten (hoch-)dotierten Siliziums von großem Interesse. Es werden zur Optimierung des Herstellungsprozesses Simulationen mittels der Finiten Elemente (FE) Methode durchgeführt. Hier wird dem Einfluß der mechanischen Beanspruchung und Eigenschaften Rechnung getragen, um die Verzerrung in das Maskenlayout mit einzubeziehen. Eine dieser wichtigen mechanischen Parameter ist der Elastizitäts-Modul (E-Modul, Young'scher Modul).

### 6.1 Elastizitätstheorie

Wird an einem festen Körper mit einer Kraft  $F$  senkrecht zur Fläche  $A$  gezogen, so erfährt er eine Längenänderung  $\Delta l$  (Abb. 6.1).

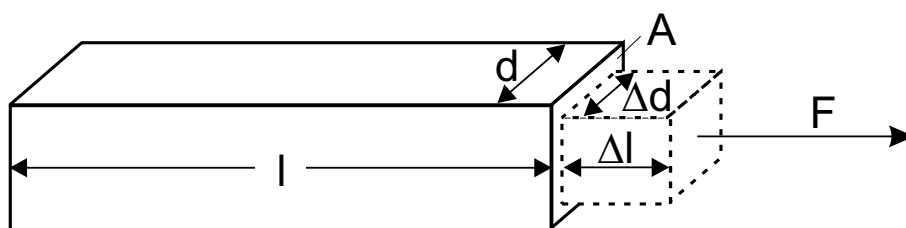


Abbildung 6.1: *Elastische Zugspannung. Ein Stab wird durch die Kraft  $F$  um  $\Delta l$  verlängert.*

Es ist zweckmäßig, eine relative Dehnung

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (6.1)$$

einzuführen. Als elastische Spannung  $\sigma$  wird die wirkende Kraft pro Querschnittsfläche

verstanden:

$$\sigma = \frac{F}{A}. \quad (6.2)$$

Bei der Dehnung eines Körpers unter dem Einfluß einer Spannung ändern sich auch die Querdimensionen  $\Delta d$  (Abb. 6.1). Man definiert als Querkontraktionszahl oder Poissonzahl  $\nu$  das Verhältnis

$$\nu = \frac{\Delta d}{d} : \frac{\Delta l}{l} \quad (6.3)$$

von Querkontraktion zu Dehnung  $\epsilon$ .

Im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie ist der Spannungstensor  $\hat{\sigma}$  mit dem Verzerrungstensor  $\hat{\epsilon}$  durch einen Tensor vierter Stufe  ${}^4\hat{C}$  (sog. Tensor der elastischen Konstanten) durch das Hooke'sche Gesetz verbunden:

$$\hat{\sigma} = {}^4\hat{C} \cdot \hat{\epsilon}. \quad (6.4)$$

Bezieht man die thermische Ausdehnung noch mit in die Betrachtung ein, so läßt sich das Hooke'sche Gesetz allgemein formulieren durch:

$$\hat{\sigma} = {}^4\hat{C} \cdot [\hat{\epsilon} - \hat{\alpha}(T - T_0)], \quad (6.5)$$

wobei  $\hat{\alpha}$  den Tensor des Temperatúrausdehnungskoeffizienten und  $(T - T_0)$  die Temperaturdifferenz darstellt.

Auf Grund der Symmetrie des Verzerrungstensors  ${}^4\hat{C}$  reduziert sich im allgemeinsten Fall (niedrige Symmetrie) die Anzahl der unabhängigen Komponenten von 81 auf 21, um das elastische Verhalten eines Körpers zu beschreiben<sup>1</sup>. Im Fall einer höheren Kristallsymmetrie reduziert sich die Zahl weiter.

Für einen kubischen Kristall (z.B. Silizium) genügen drei elastische Konstanten:  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$ . Die Matrix der Elastizitätsmoduln  $c_{ij}$  hat folgende Form:

$${}^4\hat{C} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}. \quad (6.6)$$

Die Elastizitätskoeffizienten  $s_{jk}$  sind die inverse Matrix zu den Elastizitätsmoduln (6.6).

$$c_{ij} \cdot \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{bmatrix} = \delta_{ik}. \quad (6.7)$$

<sup>1</sup>Im isotropen Fall existieren nur zwei unabhängige Komponenten.

Im anisotropen Fall wird der E-Modul (Young'sche Modul)  $E$  als materialabhängiger Proportionalitätsfaktor zwischen der angelegten Spannung und der auftretenden relativen Ausdehnung in einer Richtung verwendet:

$$E = \frac{\sigma_i}{\epsilon_i}. \quad (6.8)$$

Die Poissonzahl  $\nu$  bezüglich zwei verschiedener Richtung kann auf folgende Weise definiert werden:

$$\nu_{ij} = -\frac{\epsilon_j}{\epsilon_i}, \quad (6.9)$$

wobei  $i$  und  $j$  hier die Werte 1, 2 oder 3 (das entspricht den Richtungen xx, yy oder zz) annehmen können.

Mit Hilfe der Elastizitätsmoduln  $c_{ij}$  und den Elastizitätskoeffizienten  $s_{jk}$  lassen sich der E-Modul  $E$ , die Poissonzahl  $\nu$  und der Schubmodul  $G$  wie folgt ausdrücken:

$$\frac{1}{E} = s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + c_{12})}, \quad (6.10)$$

$$\nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}, \quad (6.11)$$

$$\frac{1}{G} = s_{44} = \frac{1}{c_{44}}. \quad (6.12)$$

Bei Anwendung einer Kraft in  $[hkl]$ -Richtung kann das elastische Verhalten von Silizium beschrieben werden durch:

$$\frac{1}{E_{[hkl]}} = s_{11} - s \cdot \frac{k^2 l^2 + l^2 h^2 + h^2 k^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (6.13)$$

mit

$$s = 2(s_{11} - s_{12}) - s_{44}.$$

## 6.2 Eigenschaften des Siliziums

Da Silizium ein anisotroper kubischer Kristall ist, gelten für reines Silizium folgende Werte [10]:

- die Elastizitätskoeffizienten [TPa<sup>-1</sup>]:  $\begin{matrix} s_{11} & s_{12} & s_{44} \\ 7,73 & -2,15 & 12,7; \end{matrix}$
- die Elastizitätsmoduln [GPa]:  $\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{44} \\ 165 & 63 & 79,1. \end{matrix}$

Unter Verwendung der Gleichung (6.13) lassen sich mit den oben stehenden Elastizitätskoeffizienten  $s_{jk}$  die Young'schen Moduln  $E$  für bestimmte Kristallrichtungen berechnen [10, 13]:

- Young'sche Moduln [GPa]:  $\begin{matrix} E_{[100]} & E_{[110]} & E_{[111]} \\ 129,2 & 168,4 & 188. \end{matrix}$

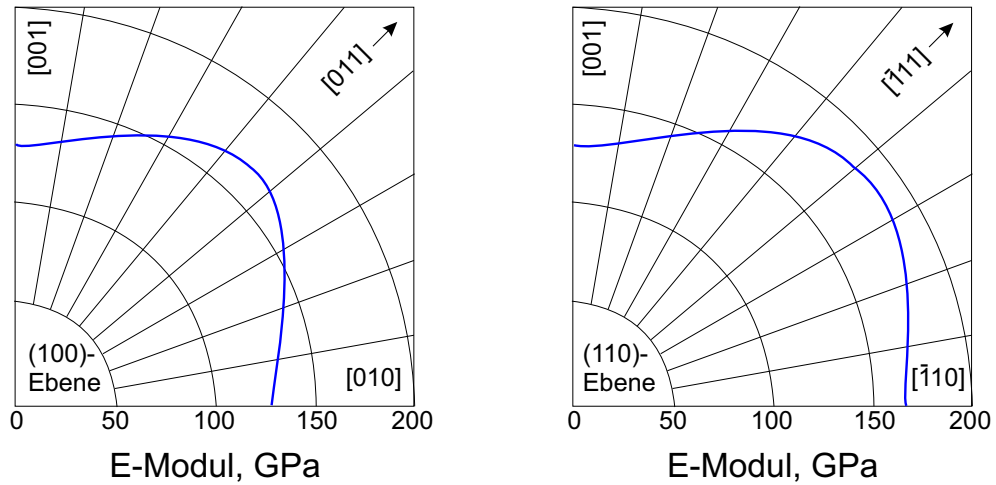


Abbildung 6.2: Abhängigkeit des E-Moduls  $E$  von Silizium von der Kristallrichtung in der (100)-Ebene und in der (110)-Ebene [14].

Für reines Silizium gelten die hier (Abb. 6.2) aufgezeigten Werte des E-Moduls in Abhängigkeit der Kristallrichtung. Einige Untersuchungen zeigen, daß sich die Elastizitätskonstanten für (hoch-)dotiertes Silizium ändern [11, 103, 104].

Alle Methoden für die Messung von elastischen Konstanten können in zwei Gruppen unterteilt werden. In den nächsten beiden Kapiteln wird der Young'sche-Modul von dotiertem Silizium einmal mit einer statischen Methode (Kapitel 7) und zum anderen mit einer dynamischen Methode (Kapitel 8) untersucht.

## Kapitel 7

# Laser-Speckle Extensometer

Als wichtige statische Methode zur Bestimmung der Elastizität von hochdotiertem pn-Silizium kann das Zugverfahren genannt werden. Dabei wird gleichzeitig eine Kraft-Dehnungskurve aufgenommen. Aus der Steigung dieser Kurve im linearen Bereich kann der Young'sche Modul ermittelt werden.

Normalerweise erfolgt bei großen Proben die Aufnahme der Ausdehnung durch die Widerstandsänderung von aufgeklebten Dehnungsmeßstreifen [105]. Da die Dehnungsmeßstreifen eine Dicke von ca.  $23 \mu\text{m}$  haben, kann diese Methode zur Ausdehnungsbestimmung für dünne Folien mit einer Dicke von wenigen Mikrometern nicht verwendet werden. Für diesen Fall ist eine berührungslose Dehnungsermittlung notwendig, die durch die Laser-Speckle-Korrelationsmethode erfüllt ist.

Somit kann nun auch der E-Modul der sehr dünnen pn-Silizium-Membranen/-Folien bestimmt werden.

### 7.1 Meßmethode

Die Dehnung wurde berührungslos mittels eines Laser-Speckle Extensometer gemessen. Detailliert ist der Lasersensor in [106] beschrieben, so daß hier nur kurz das Prinzip dargestellt wird. Beim Auftreffen von kohärentem, monochromatischem Licht auf einer optisch rauhen Oberfläche kommt es zwischen den einzelnen reflektierten Wellen zu Interferenzen, die ein regelloses Muster aus Lichtflecken, die sogenannten Speckles, hervorrufen. Das verwendete Laser-Speckle Extensometer basiert auf der Verfolgung der Laserspeckle mit dem Korrelationsverfahren. Das Meßgerät ist durch Mustervergleiche in der Lage, Verschiebungen von Oberflächenelementen der Probe zu bestimmen. Die mit einem Oberflächenelement verbundene Bewegung des Laserspeckles der Probe wird linear übernommen. Der prinzipielle Aufbau ist aus Abbildung 7.1 ersichtlich.

Das Laser-Speckle Extensometer verwendet zwei im Abstand der gewünschten Basislänge (20 mm) auf die Probe gerichtete Laserstrahlen (Leistung: 0,5 mW bis max. 15 mW; Durchmesser:  $\sim 3$  mm; Wellenlänge: 680 nm). Die an diesen Stellen entstehenden charakteristischen Specklemuster werden über zwei Optiken von zwei CCD-Kameras erfaßt. Die Specklemuster werden danach digital verarbeitet. Nach der Dehnung werden diese wieder aufgenommen und mit dem ursprünglichen Muster gekreuzkorreliert. Dieses Verfahren

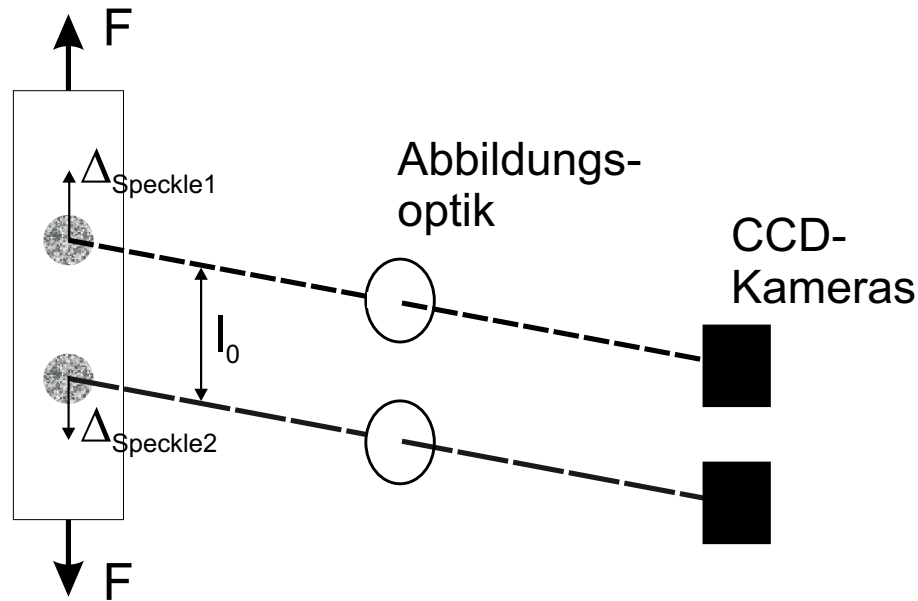


Abbildung 7.1: Schema des optischen Aufbau der Laser-Speckle-Korrelationsmethode

benötigt auf der Probe keine Markierung oder Präparation der Oberfläche und ist somit weitgehend unabhängig vom Werkstoff und der Probenform.

Die Laser-Speckle Korrelationstechnik wurde bereits von Yamaguchi [107] beschrieben und von Anwander et.al. [108] weiterentwickelt. Es ist bekannt, daß jegliche Art von Oberflächenveränderungen, sowie Luftturbulenzen etc. zu Dekorrelationseffekten führen und somit den praktischen Einsatz der Speckle-Methode begrenzen. Um diese Effekte zu minimieren, wurde eine wiederholte Initialisierung des Systems vorgenommen, die Speckle-Bilder gespeichert und dann miteinander korreliert.

Die Funktionsweise des Lasersensors entspricht im wesentlichen einem nicht kontaktierten Wegaufnehmer mit vorgegebener Basislänge. Die mit diesem System erreichte Dehnungsauflösung beträgt für die Basislänge von 20 mm etwa  $2 \cdot 10^{-5}$ .

Zur Ermittlung der Dehnung der Probe wurden über das Laser-Speckle-Korrelationsverfahren zwei Oberflächenelemente in ihrer dehnungsbedingten Bewegung verfolgt. Die wahre Dehnung  $\epsilon$  ergibt sich nach Gleichung (6.1) aus der relativen Verschiebung von zwei Oberflächenelementen  $\Delta_{Speckle1}$ ,  $\Delta_{Speckle2}$  geteilt durch deren ursprünglichen Abstand  $l_0$ :

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta_{Speckle1} - \Delta_{Speckle2}}{l_0}. \quad (7.1)$$

## 7.2 Herstellung der Proben

Bei den Proben handelte es sich um Folien aus pn-Silizium, die speziell für diese Versuchsanordnung hergestellt wurden. Die Folien mußten auf Grund der Anordnung der Laser-Speckle ( $l_0 = 20$  mm, Speckledurchmesser  $\sim 3$  mm) eine Mindestgröße besitzen. Zugleich standen nur 3-Zoll Siliziumwafer zur Verfügung. Bei dem zu entwickelnden Design kam

es besonders darauf an, eine zerstörungsfreie Herausnahme der Folien zu ermöglichen. Sollbruchstellen bei der Aufhängung ermöglichten dies. Zudem war ein weicher Übergang zwischen Aufhängung und der dünnen Membran notwendig (Abb. 7.2).

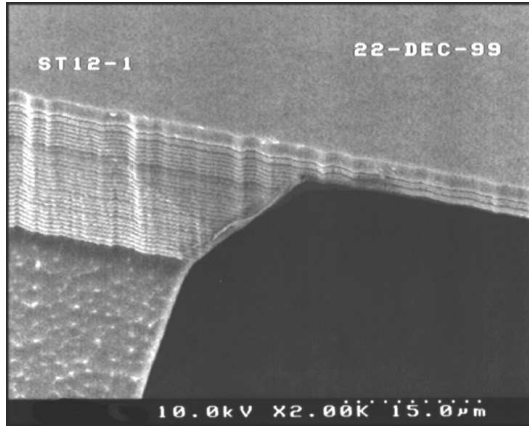


Abbildung 7.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts der 5  $\mu\text{m}$  Silizium-Folie und deren Aufhängung.

Die Folie selbst wurde naßchemisch in einer KOH-Lösung anisotrop geätzt. Der schräge Übergang zwischen Halterung und Membran kam durch den Ätzstopp an der (111)-Ebene des Siliziums zustande. Die Dicke der Membran wurde durch den elektrochemischen Ätzstopp (Kapitel ) eingestellt. Freigeätzt wurde die Folie mittels Gas-Chopping CITE, das auf Grund der abwechselnden isotropen Deposition einer polymeren Schutzschicht und dem darauffolgenden anisotropen Plasmaätzen ein senkrecht, tiefes Ätzprofil ermöglicht.

### 7.3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die so hergestellten Membranfolien wurden dann mittels der Laser-Speckle-Korrelationsmethode vermessen. Das Ausgangsmaterial war immer p(100)-Silizium mit einer Borgrunddotierung von  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und einer hochdotierten n-Schicht der Dicke  $x_j = 1,75 \mu\text{m}$  und der Phosphorkonzentration  $1,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Zum Vergleich und Überprüfung der Meßmethode und des Meßaufbaus wurde ein dotierter pn-Siliziumwafer mit der Gesamtdicke von  $425 \mu\text{m}$  benutzt. Die in die speziellen Halterungen eingeklebten Proben aus dem Siliziumwafer wurden zur Überprüfung der Axialität mit mehreren Dehnungsmeßstreifen bestückt. Die Belastung der Proben erfolgte in [110]-Richtung mit einer Vorspannung von 2 MPa bis zu einer maximalen Spannung von 20 MPa. Die Prüfgeschwindigkeit betrug  $0,5 \text{ mm/min}$ . Zur Bestimmung des E-Moduls wurden mehrere Be- und Entlastungszyklen durchgeführt. Die Messungen erfolgten sowohl mit dem Lasersensor als auch mit den Dehnungsmeßstreifen. Trotz der spiegelnden Oberfläche des polierten Siliziumwafers konnten Speckles sichtbar gemacht werden. Die Spannungsrechnung erfolgte unter Anwendung der gemessenen Dicke von  $0,425 \text{ mm}$  und einer Breite von etwa  $5 \text{ mm}$ . Aus der Steigung der Geraden wurde der E-Modul bestimmt. Der Mittelwert des Young'schen-Modul  $E_{[110]}$  des Siliziumwafers ist  $169,0 \pm 3,2 \text{ GPa}$  und stimmt gut mit dem Literaturwert [10] überein.

Von großem Interesse sind nun die Meßergebnisse bei den pn-Siliziumfolien. Der Meßvorgang erfolgte, wie oben angegeben. Dazu wurden die Folien vorsichtig aus den Wa-



fern gebrochen und in die Halterungen eingeklebt. Danach folgte die Justierung mit einer CCD-Kamera und mit einem 5-Achsentsch, um jegliche Verkippung auszuschließen. Die Messung wurde an verschiedenen Positionen und auf beiden Seiten der Folie durchgeführt. Dabei waren die Siliziumfolien 8 mm breit und 5 bzw. 16  $\mu\text{m}$  dick. Abbildung 7.3 zeigt das Spannung-Dehnungsdiagramm der 5  $\mu\text{m}$  Folie.

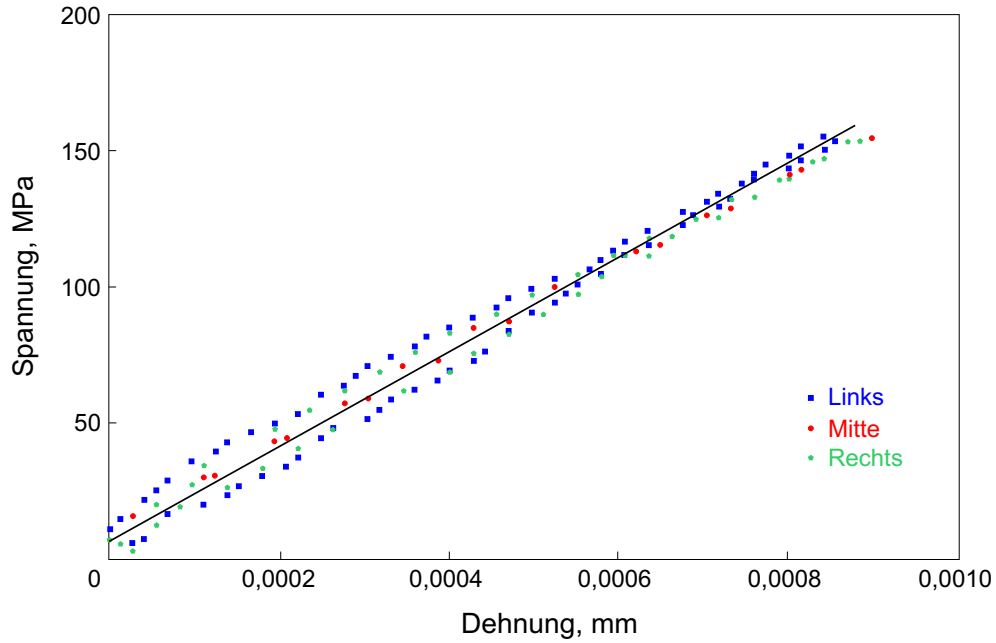


Abbildung 7.3: Spannung-Dehnungsdiagramm für die 5  $\mu\text{m}$  Siliziumfolie (Dehnungsmessung erfolgte am rechten und linken Rand und in der Mitte der Folie).

Die aus den jeweiligen Steigungen berechneten Werte des Young'schen Modul  $E_{[110]}$  ergeben bei der 16  $\mu\text{m}$  Folie  $165,9 \pm 7,9$  GPa und bei der 5  $\mu\text{m}$  Folie  $164,1 \pm 3,5$  GPa.

Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$E_{[110]}$ -Modul [GPa]
425	$169,0 \pm 3,2$
16	$165,9 \pm 7,9$
5	$164,1 \pm 3,5$

Tabelle 7.1: Die Dickenabhängigkeit des Young'schen Modul  $E_{[110]}$  von  $pn(100)$ -Silizium-Folien mit einer Dotiertiefe  $x_j = 1,75 \mu\text{m}$  (Phosphorkonzentration:  $1,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , Bor-konzentration:  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ).

In Tabelle 7.1 sind die Young'schen Module  $E_{[110]}$  bezüglich der Probendicke nochmals zusammengestellt. Es zeigt sich eine Abnahme des E-Moduls bei den dünnen Membranen. Somit muß die starke Dotierung mit Phosphor einen Einfluß auf die mechanische Eigenschaft der Elastizität haben.

Es ist zu berücksichtigen, daß die Werte jeweils den E-Modul über die gesamte Dicke

der Siliziumfolie mit ihrer hochdotierten n-Schicht ( $1,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) darstellen. Für die ausschließliche Messung der Dotierschicht muß ein anderes Verfahren angewendet werden.



## Kapitel 8

# Laserakustische Oberflächenwellen

Eine andere Möglichkeit, die Elastizität allein der hochdotierten Siliziumschicht zu bestimmen, sind dynamische Meßmethoden. Zu diesen zählen auch diejenigen, die die Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit von akustischen Wellen im Material von dessen elastischen Eigenschaften ausnutzen. Für die Ermittlung der elastischen Eigenschaften eines Volumenmaterials können elastische Volumenwellen [109] verwendet werden.

Für die Untersuchung von dünnen Schichten ist diese Methode jedoch ungeeignet. Die zu untersuchende Schicht ist im Vergleich zum Substrat so dünn, daß sie fast keinen Einfluß auf die Ausbreitung der Volumenwelle hat. Dünne Schichten lassen sich jedoch mit Hilfe der Ausbreitungsgeschwindigkeit von akustischen Oberflächenwellen vermessen.

In dieser Arbeit wurden erstmals laserakustische Oberflächenwellen dazu verwendet, den E-Modul von stark mit Phosphor dotierten dünnen Siliziumschichten im p(100)-Silizium zu bestimmen.

### 8.1 Theorie

Akustische Oberflächenwellen sind mechanische Schwingungen mit hohen Frequenzen. Sie breiten sich nur an der Oberfläche des Substrats aus. Ihre Amplitude klingt mit zunehmender Tiefe  $z$  des Materials exponentiell ab [109]:

$$u = konst. \cdot e^{i(kx - \omega t)} \cdot e^{-z \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}}. \quad (8.1)$$

Dabei ist  $u$  eine Komponente des Verschiebungsvektors,  $c$  die entsprechende Ausbreitungsgeschwindigkeit (longitudinal oder transversal),  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $k$  der Wellenvektor. Die Oberfläche liegt in der  $xy$ -Ebene. Die Eindringtiefe der Oberflächenwellen nimmt mit steigender Frequenz ab (Abb. 8.1). Die Eindringtiefe darf aber die zu untersuchende Schichtdicke nicht unterschreiten.

Im einfachen Fall eines homogenen, isotropen Materials hat die Welle keine Dispersion, d.h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  hängt nicht von der Frequenz ab. Sie ist aber eine Funktion des E-Moduls  $E$ , der Poissonzahl  $\nu$  und der Dichte  $\rho$  [110]:

$$c = \frac{0,87 + 1,12 \nu}{1 + \nu} \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \nu)}}. \quad (8.2)$$

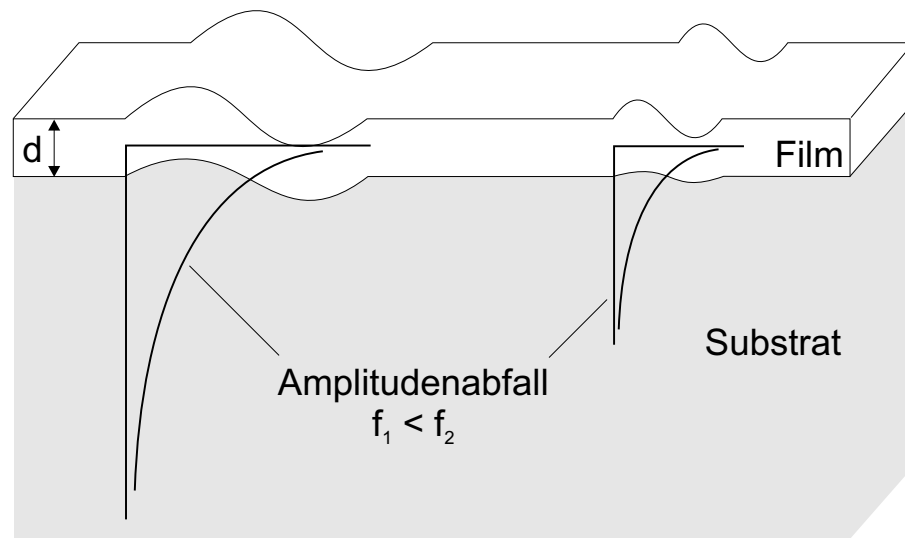


Abbildung 8.1: Ausbreitung zweier Oberflächenwellen mit den unterschiedlichen Frequenzen  $f_1$  und  $f_2$  in einem beschichteten Werkstoff.

Sobald das Substrat beschichtet ist, zeigt die Oberflächenwellenausbreitung Dispersion. Dies führt dazu, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit nun von der Frequenz abhängig ist. Da Oberflächenwellen verschiedener Frequenzen unterschiedlich tief in das Material eindringen (Abb. 8.1), werden sie auch unterschiedlich stark vom Film beeinflusst. Höherfrequente Wellen werden stärker vom zu untersuchenden Film beeinflusst als niederfrequente, die tiefer in das Substrat eindringen. Man kann somit ein Frequenzspektrum der Ausbreitungsgeschwindigkeit messen.

Oberflächenwellen in beschichteten Substraten sind offensichtlich durch komplexere Gleichungen als (8.2) bestimmt, da sie auch durch die Beschichtung beeinflusst werden. Die dazugehörige Theorie, wie sie Farnell et al. [111] beschreiben, wurde in die Software zur Auswertung implementiert. In diesem Fall ist die Phasengeschwindigkeit  $c$  als Funktion der Substratparameter  $(E, \nu, \rho)$  und Schichtparameter  $(E', \nu', \rho')$  definiert:

$$c = \frac{\omega}{k} = c(E, E', \nu, \nu', \rho, \rho', k \cdot d). \quad (8.3)$$

Dabei zeigt sich auch die Abhängigkeit vom Wellenvektor  $k$  und der Filmdicke  $d$ . Somit lassen sich, wie aus Gleichung (8.3) ersichtlich ist, nicht nur der E-Modul, sondern auch die Schichtdicke  $d$  und die Dichte des Films  $\rho'$  ermitteln.

## 8.2 Meßmethode

Eine wichtige Voraussetzung für die Messung besteht darin, daß die Oberflächenwellen in einem breiten Frequenzspektrum angeregt und empfangen werden. Der Aufbau der Meßapparatur ist in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt.

Die Pulse des Stickstofflasers (Wellenlänge: 337 nm; Pulsleistung: 800 kW; Pulsdauer: 0,5 ns) werden mit einer Zylinderlinse in einer Linie (Breite: ca. 5 mm) auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch die kurzzeitige lokale Erwärmung der Oberfläche entsteht ein

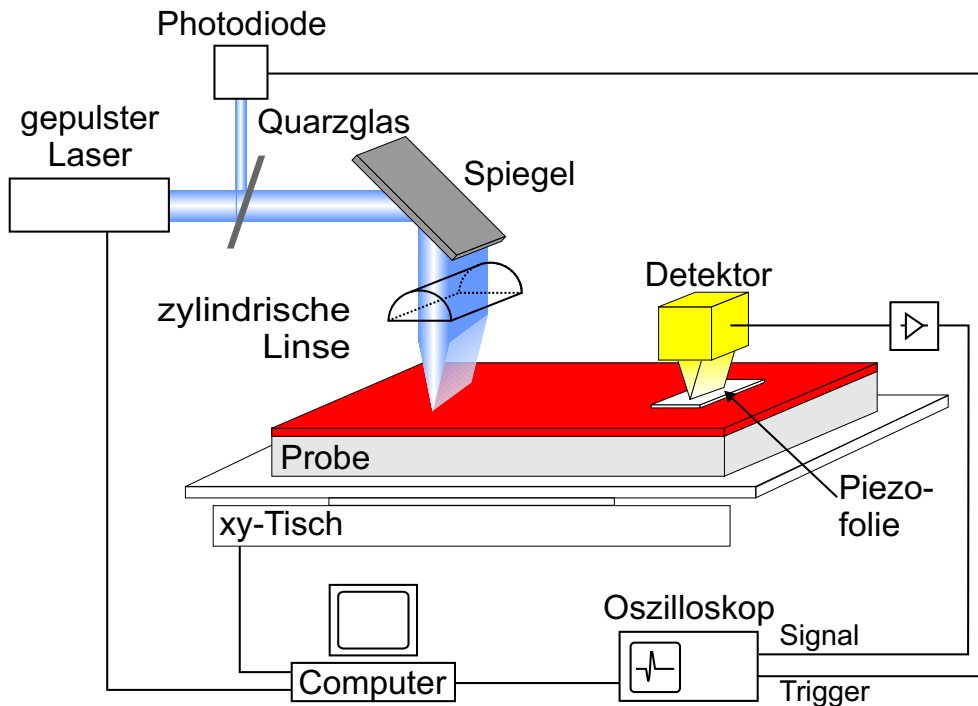


Abbildung 8.2: Schematischer Aufbau der Meßapparatur.

Schallimpuls, der sich über die Oberfläche hin ausbreitet. Der Impuls der Oberflächenwelle wird mit einem piezoelektrischen Detektor [112] in kurzer Entfernung (wenigen Millimetern) empfangen. Dabei preßt ein Stahlkeil eine piezoelektrische Folie auf die Probe. Der Detektor erlaubt es, Oberflächenwellen mit einer Bandbreite von 200 MHz bei Proben mit geringer Ultraschallabschwächung aufzunehmen.

Die Erfassung des Signals der Oberflächenwellen wird mit einem digitalen Oszilloskop durchgeführt, das durch das Photodiodensignal getriggert wird. Die Probe und der Detektor befinden sich auf einem Verschiebetisch ( $\Delta x = \pm 2 \mu\text{m}$ ). Ein Computer realisiert die Signalverarbeitung und kontrolliert die Meßprozedur.

Für die Messung wird der Abstand zwischen Laserbrennlinie und Detektor definiert verändert ( $x_1, x_2$ ). Die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwellen  $c$ , die von der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  abhängt, wird aus folgender Beziehung [113] erhalten:

$$c(\omega) = \frac{(x_2 - x_1) \cdot \omega}{\Phi_2(\omega) - \Phi_1(\omega)}. \quad (8.4)$$

$\Phi_1(\omega)$ ,  $\Phi_2(\omega)$  sind die Phasenwerte<sup>1</sup> der Oberflächenwelle der Frequenz  $\omega$ . In Abbildung 8.3 ist zu sehen, daß die beiden Schallsignale, die bei  $x_1$  und  $x_2$  aufgenommen wurden, eine unterschiedliche Form besitzen. Dies ist typisch für die Ausbreitung der Oberflächenwellen in beschichteten Medien. Darin kommt die Dispersion zum Ausdruck.

<sup>1</sup> $\Phi(\omega) = kx = 2\pi \frac{x}{\lambda}$ .

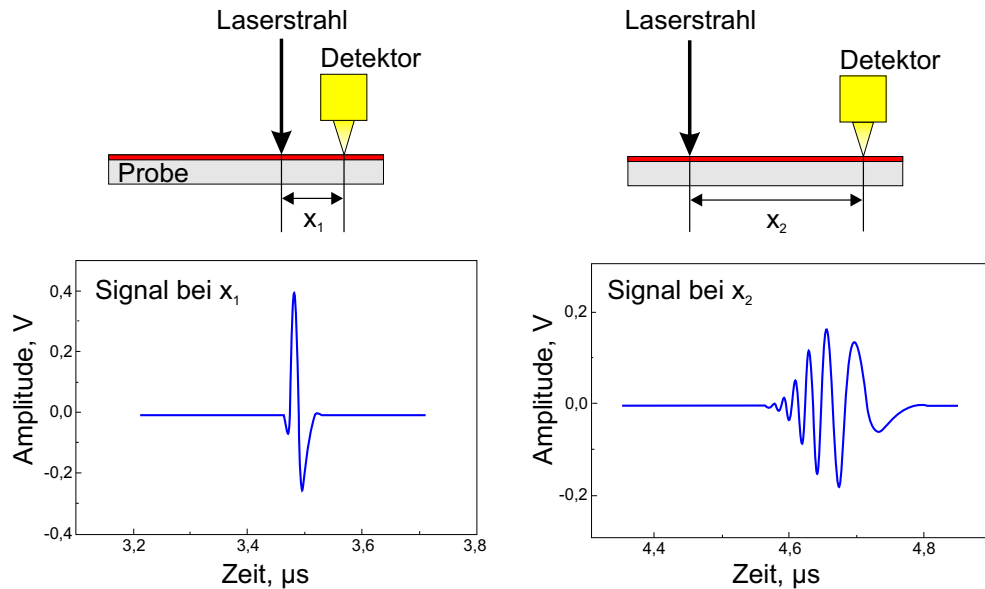


Abbildung 8.3: Die Position des Laserstrahls, der die Oberflächenwellen induziert, mit verschiedenen Abständen  $x_1$  und  $x_2$  zum Detektor und die entsprechend aufgenommenen Signale.

Aus der Fourier-Transformation der beiden Signale wird die Phasendifferenz gewonnen. Auf diese Weise werden die Geschwindigkeiten bei verschiedenen Frequenzen  $\omega_k$  ermittelt. Die Materialparameter (E-Modul  $E$ , Schichtdicke  $d$  und Dichte des Films  $\rho$ ) werden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet:

$$\sum_k [c(\omega_k) - c(E, E', \nu, \nu', \rho, \rho', d, \omega_k)] \rightarrow \min. \quad (8.5)$$

Der erste Term ist die gemessene Kurve  $c(\omega)$  und der zweite stellt die theoretischen Werte dar.

Der Fehler dieser Meßmethode hängt von der Genauigkeit der Zeit- und Wegmessung ab. Wenn auf einer Länge von  $|x_2 - x_1| = 5$  mm gemessen wird, dann liegt der Fehler im Bereich von  $\Delta c/c \leq 0,5$  % [114].

### 8.3 Ergebnisse

Da es sich bei (100)-Silizium um ein anisotropes Medium handelt, treten richtungsabhängig unterschiedliche E-Moduln auf. Auch in diesem Fall läßt sich die Meßmethode der laserakustischen Oberflächenwellen gut anwenden, denn die Richtung der Meßstrecke ist frei wählbar.

Es wurde eine n(100)-Siliziumprobe mit einem dünnen Bor dotierten Film ( $2,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) untersucht. Die Messungen erfolgten in der [110]-Richtung bzw. senkrecht dazu. Die Werte für die [100]-Richtung ergaben sich aus einer Drehung der Meßstrecke um  $45^\circ$ .

Die Ergebnisse der Untersuchung des E-Moduls stehen in Tabelle 8.1. Sie stimmen gut mit den Literaturwerten [13, 10] überein.

(100)-Silizium	E-Modul [GPa]
[100]-Richtung	$130,8 \pm 3,94$
[110]-Richtung	$167,5 \pm 0,93$

Tabelle 8.1: Die Richtungsabhängigkeit des Young'schen Modul von  $p(100)$ -Silizium (Borkonzentration  $2,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt kann sich der E-Modul durch hohe Dotierung des Siliziums ändern. Dazu wurde Silizium mit einem pn-Übergang, wie er für den elektrochemischen Ätzstopp Verwendung findet, untersucht. Dabei war der Young'sche Modul der stark mit Phosphor dotierten dünnen Schicht von großem Interesse.

Die starke Dotierung des Siliziums mit Phosphor in einer  $1,0 \mu\text{m}$  dünnen Schicht zeigt in Abbildung 8.4 eine deutliche Auswirkungen auf das Dispersionsspektrum. Die Geschwindigkeit der Oberflächenwellen  $c$  nimmt mit zunehmender Frequenz ab. Die Schicht besitzt somit eine niedrigere Schallgeschwindigkeit als das Substrat. Dies ist ein Indiz dafür, daß der E-Modul des Films im Vergleich zum E-Modul des Substrats kleiner ist. Für ein homogenes, unbeschichtetes Material würde hingegen das Spektrum eine gerade Linie parallel zur Frequenzachse geben.

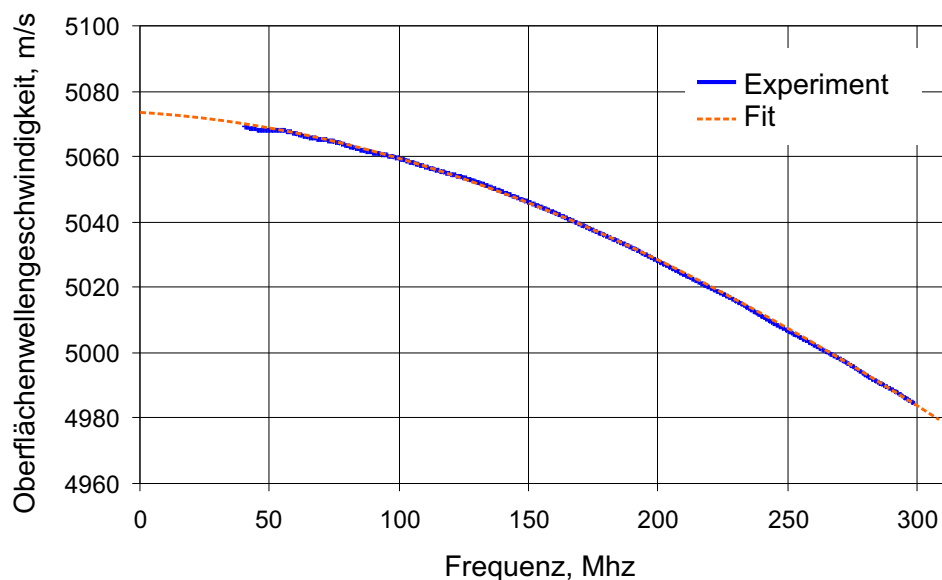


Abbildung 8.4: Dispersionsspektrum der Oberflächenwellengeschwindigkeit  $c$  gemessen an einer stark mit Phosphor dotierten Siliziumschicht in  $[110]$ -Richtung auf  $p(100)$ -Silizium und der berechnete Kurvenverlauf für den E-Modul.

Der Verlauf der gemessenen Kurve wird vom E-Modul, der Dichte und der Dicke der



Schicht bestimmt. Diese Daten lassen sich aus dem Kurvenverlauf berechnen. Die extrapolierten Dicken des dotierten Films waren in sehr guter Übereinstimmung mit den angegebenen Werten. Im weiteren wurde der E-Modul in der [110]-Richtung vermessen ( $E_{[110]}$ ). Dabei kam es zu den in Tabelle 8.2 gezeigten Werten des Young'schen -Moduls  $E_{[110]}$  in Abhängigkeit von der Konzentration des Dotierstoffes Phosphor.

	Dotierkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]	E-Modul $E_{[110]}$ [GPa]
n(100)-Si	$0,7 \cdot 10^{20}$	$159,2 \pm 0,40$
Phosphor	$2,6 \cdot 10^{20}$	$157,8 \pm 0,84$
	$3,8 \cdot 10^{20}$	$156,4 \pm 0,64$

Tabelle 8.2: Der Young'sche-Modul  $E_{[110]}$  in Abhängigkeit von der Konzentration des Dotierstoffes Phosphor im n(100)-Silizium.

Wie aus der Tabelle 8.2 klar ersichtlich ist, ist der Young'sche Modul  $E_{[110]}$  in einer stark (in der Größenordnung  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) mit Phosphor dotierten Siliziumschicht kleiner als der des reinen Siliziums. Der E-Modul nimmt in diesem Konzentrationsbereich ( $0,7 \cdot 10^{20} - 3,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) weiter kontinuierlich ab. Bei der höchsten Konzentration beträgt er nur noch  $156,4 \pm 0,64$  GPa.

Somit zeigt sich erstmals, daß eine Dotierstoffkonzentration im Bereich von  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  einen nicht zu vernachlässigen Einfluß auf den Materialparameter Elastizität des dotierten Siliziums hat. Der E-Modul  $E_{[110]}$  verringert sich um circa 7 %.

Die so mittels der laserakustischen Oberflächenwellen-Methode neu gewonnenen Werte für den Young'schen Modul  $E_{[110]}$  gehen in weitere FE-Berechnung des Maskenlayouts ein.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zum einen darin, die physikalisch-chemische Erklärung des elektrochemischen Ätzstopps von Silizium in alkalischen Lösungen zu finden. Im Besonderen sollte der Einfluß des in Sperrichtung geschalteten pn-Übergangs auf den Ätzstopp beschrieben werden.

In den bisher veröffentlichten Arbeiten wurde oftmals vom elektrochemischen Ätzstopp am pn-Übergang geschrieben. Dies implizierte den ausschließlichen Erhalt des n-dotierten Siliziummaterials als Membran bei vollständigem Wegätzen des p-Siliziums [80, 83, 14, 69]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen jedoch, daß diese vergleichsweise einfache Betrachtungsweise falsch ist.

Ausgangspunkt waren die chemischen Ätzmechanismen des Siliziums respektive des Siliziumdioxids in einer KOH-Lösung. Sie zeigten den starken Einfluß der Oberflächenelektronen im Leitungsband des Siliziums und der Hydroxidionen des Elektrolyten auf den Auflösungsmechanismus des Siliziums. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Ätzen kam dem angelegten Potential eine wichtige Rolle zu. Selbst beim außenstromlosen Ätzen von Silizium baute sich ein offenes Stromkreispotential (OCP) auf. Durch das Anlegen einer anodischen Spannung konnten die Oberflächenelektronen abfließen und die Konzentration der Oberflächenlöcher determinierte nun die Ätzrate. Mit steigendem Potential stiegen der Strom und die Ätzrate an. Beim Erreichen des Passivierungspotentials war die Löslichkeit der Reaktionsprodukte des Siliziums überschritten. Es bildete sich eine blockierende Oxidschicht. Auf Grund der wesentlich geringeren Ätzrate des Siliziumdioxids im Gegensatz zu Silizium (ca. 1:300) kam der Ätzvorgang zum Erliegen.

Der elektrochemische Ätzstopp ließ sich mittels pn-Übergangs kontrollieren. Im Gegensatz zum reinen anodischen Ätzstopp am Silizium wurden nun Siliziumscheiben mit einem pn-Übergang verwendet. Der Ätzmechanismus änderte sich hinsichtlich des Zeitpunktes und des Ortes des Ätzstopps. Während des gesamten Ätzvorgangs lag am pn-Übergang eine anodische Sperrspannung oberhalb des Passivierungspotentials an. Durch Veränderungen des Potentials an der n-Schicht änderte sich die Weite der Raumladungszone. Nur das p-Siliziumsubstrat war dem alkalischen Elektrolyten ausgesetzt. An der Phasengrenze p-Silizium/Elektrolyt bildete sich durch die Elektronen des Oxidationsschritts beim Ätzen eine sehr dünne  $n^+$ -Schicht aus. Davon wurde das p-Silizium durch eine Verarmungszo-

ne getrennt. Dieser induzierte Übergang war in Durchlaßrichtung vorgespannt. Solange die Substratspannung im OCP-Bereich war, wurde das Silizium geätzt, die Breite des neutralen p-Siliziums nahm ab. Sobald sich die Raumladungszone des pn-Übergangs im p-Silizium und die induzierte Verarmungszone berührten, flossen die Oberflächenelektronen ab. Die Elektronen waren nicht mehr für den notwendigen Reduktionsschritt vorhanden. Der Ätzprozeß stoppte.

Es zeigte sich, daß die Dicke der Membran von den Dotierstoffkonzentrationen des p-Siliziumsubstrats und der n-Siliziumschicht, der Tiefe der n-Dotierung, der Temperatur im Ätzsystem und der anodischen Sperrspannung abhängig ist. Es gibt also einen direkten Zusammenhang zwischen der Membrandicke und dem angelegten anodischen Potential beim elektrochemischen Ätzstopp über die Weite der Raumladungszone im p-Siliziumsubstrat. Somit lassen sich Siliziummembranen unterschiedlicher Dicke allein durch gezieltes Anlegen einer anodischen Spannung, die jenseits des Passivierungspotentials liegt, herstellen.

Zur Bestätigung der Annahmen wurden im Experiment aus pn-Siliziumscheiben elektrochemisch Membranen in 40 Gew. % KOH-Lösung bei 60 °C geätzt. Dabei lagen anodische Sperrspannungen im Bereich von 2 bis 11 V für den elektrochemischen Ätzstopp an. Die theoretisch vorherbestimmten Dicken der so geätzten Siliziummembranen konnten mittels Schichtdickenmessung durch Ellipsometrie verifiziert werden.

Die ellipsometrischen Messungen an den Siliziummembranen wurden im infraroten Spektralbereich durchgeführt. Da die hoch mit Phosphor dotierten n-Schichten der Siliziummembranen die längeren IR-Wellenlängen stark absorbierten, wurden die Membranen von beiden Seiten vermessen. Dies ermöglichte wiederum, das Ladungsträgerprofil der jeweiligen hochdotierten Schicht sichtbar zu machen.

Das weitere Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der Untersuchung des Einflusses starker Dotierungen im Silizium auf dessen elastische Eigenschaften. Ein Untersuchungsobjekt waren dabei dünne Siliziummembranen und -schichten.

Der Young'sche Modul läßt sich bei einem Zugversuch durch Messung der Ausdehnung ermitteln. Ein Problem lag in der zerstörungsfreien Messung der sehr dünnen pn-Siliziummembranen. Somit wurde die Dehnung berührungslos mit Hilfe des Laser-Speckle Extensometers gemessen. Die durch Laser entstandenen charakteristischen Specklemuster wurden vor und nach der Dehnung aufgenommen und bezüglich der Verschiebung ausgewertet. Es zeigte sich, daß bei gleichbleibender, starker Dotierung mit Phosphor der E-Modul der dünner werdenden Siliziummembranen abnahm.

Um den Einfluß unterschiedlich hochdotierter dünner Siliziumschichten auf die Elastizität zu untersuchen, wurden laserakustische Oberflächenwellen benutzt. Die entstandenen Schallsignale wurden für zwei unterschiedlich lange Wegstrecken aufgenommen. Daraus ließ sich die Phasendifferenz und somit die Phasengeschwindigkeit ermitteln. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen war bei den beschichteten Substraten nicht nur von der Anregungsfrequenz sondern auch von ihren Materialparametern wie dem Elastizitäts-Modul abhängig. Aus den Messungen ergab sich, daß bei einer Phosphordotierung des Siliziums im Bereich  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  sich der E-Modul um 7 % verringerte.

Weiter wäre es von großem Interesse, die Auswirkungen der Dotierung mit anderen Stoffen bzw. anderer Schichtsysteme bezüglich ihrer elastischen Eigenschaften zu untersuchen.

Durch den mittels pn-Übergang kontrolliertem elektrochemischen Ätzstopp lassen sich Membranen mit den unterschiedlichsten Anforderungen für die Sensorik herstellen. Es können die Materialeigenschaften mit Hilfe der Dotierung eingestellt werden. Zudem ist die Membrandicke einfach reproduzierbar einstellbar. Bei niedrigen Dotierungen steht weiterhin auch einer Integration von elektronischen Bauelementen nun nichts mehr im Wege steht.



## Anhang A

# Ätzzraten des Si und SiO<sub>2</sub> in KOH

Die Ätzzraten von Silizium in einer KOH-Lösung im Konzentrationsbereich von 10 - 60 Gew. % können in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nach der in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Gleichung (3.11) berechnet werden [53]. Die berechneten Werte, die in den Tabellen A.1 und A.2 dargestellt sind, zeigen deutlich das für die verschiedenen Kristallrichtungen (100) und (110) unterschiedliche Ätzverhalten. Dies führt zum anisotropen Ätzen.

Gew. % KOH	(100)-Silizium-Ätzzrate in $\mu\text{m}/\text{h}$ bei den Temperaturen [°C]								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	1,49	3,2	6,7	13,3	25,2	46	83	140	233
15	1,56	3,4	7,0	14,0	26,5	49	86	147	245
20	1,57	3,4	7,1	14,0	26,7	49	86	148	246
25	1,53	3,3	6,9	13,6	25,9	47	84	144	239
30	1,44	3,1	6,5	12,8	24,4	45	79	135	225
35	1,32	2,9	5,9	11,8	22,3	41	72	124	206
40	1,17	2,5	5,3	10,5	19,9	36	64	110	184
45	1,01	2,2	4,6	9,0	17,1	31	55	95	158
50	0,84	1,8	3,8	7,5	14,2	26	46	79	131
55	0,66	1,4	3,0	5,9	11,2	21	36	62	104
60	0,50	1,1	2,2	4,4	8,4	15	27	47	78

Tabelle A.1: (100)-Silizium-Ätzzraten in  $\mu\text{m}/\text{h}$  für verschiedene KOH-Konzentrationen und Ätzztemperaturen. (Die Berechnung dieser Werte erfolgte nach Gleichung (3.11) mit  $E_a = 0,595 \text{ eV}$  und  $k_0 = 2480 \mu\text{m}/\text{h} \cdot (\text{mol}/\text{l})^{4,25}$  [53].)

Von thermisch gewachsenem Siliziumdioxid läßt sich die Ätzzrate in KOH durch eine numerische Näherung angeben. Dabei wird eine lineare Beziehung zwischen Ätzzrate und KOH-Konzentration bei Konzentrationen bis zu 35 Gew. % KOH angenommen. Für höhere Konzentrationen wird eine Abnahme der Ätzzrate beobachtet, die dem Quadrat der H<sub>2</sub>O-Konzentration proportional ist. Die nach diesem Modell berechneten Ätzzraten für SiO<sub>2</sub> sind in Tabelle A.3 zusammengefaßt.

Gew. % KOH	(110)-Silizium-Ätzrate in $\mu\text{m}/\text{h}$ bei den Temperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ]								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	2,2	4,8	10,1	20,1	38	71	126	216	362
15	2,3	5,1	10,6	21,2	40	74	132	228	381
20	2,3	5,1	10,7	21,3	41	75	133	229	383
25	2,3	5,0	10,4	20,6	39	73	129	222	372
30	2,1	4,7	9,8	19,4	37	68	121	209	350
35	2,0	4,3	8,9	17,8	34	63	111	192	321
40	1,7	3,8	8,0	15,9	30	56	99	171	285
45	1,5	3,3	6,9	13,7	26	48	85	147	246
50	1,2	2,7	5,7	11,3	22	40	71	122	204
55	1,0	2,2	4,5	9,0	17	31	56	96	161
60	0,7	1,6	3,4	6,7	13	24	42	72	121

Tabelle A.2: (110)-Silizium-Ätzraten in  $\mu\text{m}/\text{h}$  für verschiedene KOH-Konzentrationen und Ätztemperaturen. (Berechnet nach Gleichung (3.11) mit  $E_a = 0,60 \text{ eV}$  und  $k_0 = 4500 \mu\text{m}/\text{h} \cdot (\text{mol}/\text{l})^{4,25}$  [53].)

Gew. % KOH	Ätzrate von thermischen $\text{SiO}_2$ in $\text{nm}/\text{h}$ bei den Temperaturen [ $^{\circ}\text{C}$ ]								
	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	0,40	1,22	3,5	9,	23	54	123	266	551
15	0,63	1,91	5,4	14,4	36	85	193	416	862
20	0,88	2,66	7,5	20,0	50	118	268	578	1200
25	1,14	3,46	9,8	26,0	65	154	348	752	1560
30	1,42	4,32	12,2	32,5	81	193	435	940	1950
35	1,44	4,37	12,4	32,8	82	195	440	949	1970
40	1,33	4,03	11,4	30,3	76	180	406	876	1820
45	1,21	3,67	10,4	27,5	69	163	369	797	1650
50	10,8	3,28	9,3	24,6	62	146	330	713	1480
55	0,95	2,87	8,1	21,6	54	128	289	624	1290
60	0,81	2,45	6,9	18,4	46	109	246	532	1100

Tabelle A.3: Berechnete Ätzraten von thermisch gewachsenem  $\text{SiO}_2$   $\text{nm}/\text{h}$  für verschiedene KOH-Konzentrationen und Ätztemperaturen. Die Berechnungen basieren auf dem oben beschriebenen Modell [53].

# Literaturverzeichnis

- [1] Sandia National Laboratories. Vision of MEMS. <http://www.sandia.gov/>.
- [2] Anton Heuberger. *Mikromechanik*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [3] Sergej Fatikow. *Einführung in die Mikrosystemtechnik und Mikrorobotik*. Skript zur Vorlesung, Universität Karlsruhe, 2. edition, 1997.
- [4] F. Goodenough. Airbags boom when an I.C. accelerometer sees 50G. *Electronic Design*, August 1991.
- [5] J. Fricke and E. Obermeier. Cantilever beam accelerometer based on surface micro-mechanic technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 3(4):190–192, 1993.
- [6] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver, and C.F. Quate. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(4):3386–3396, 1990.
- [7] Christophé Mihalcea. *Mikromechanische Herstellung optischer Nahfeldsensoren für die Rastersondenmikroskopie*. Inauguraldissertation, Universität-Gesamthochschule Kassel, 1998.
- [8] R. Kassing, R. Käismaier, and I.W. Rangelow. Lithographie der nächsten Generation. *Physikalische Blätter*, 56(2):31–36, 2000.
- [9] E. Arzt. Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review. *Acta Materialica*, 46(16):5611–5626, 1998.
- [10] A.G. Every and A.K. McCurdy. *Landolt-Börnstein*, volume III of 29a, chapter 1.2.1. Springer, Berlin, 1992.
- [11] R. Hull (ed.). *Properties of Crystalline Silicon*. INSPEC, London, 2nd edition, 1999.
- [12] Latscha and Klein. *Anorganische Chemie*. Springer, Berlin, 7. edition, 1996.
- [13] M. Schulz and R. Blachnik. *Landolt-Börnstein*, volume III of 17a, chapter 1.2, pages 43–87. Springer, Berlin, 1982.
- [14] S. Büttgenbach. *Mikromechanik*. B.G. Teubner, Stuttgart, 2. edition, 1994.



- [15] S. Wolf and R.N. Tauber. *Silicon Processing for VLSI Era*, volume 1. Lattice Press, California, 1986.
- [16] N.N. Greenwood und A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. VCH, Weinheim, 1990.
- [17] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [18] I.E. Tamm. *Zeitschr. f. Physik*, (76):849, 1932.
- [19] J. Kontecky. On the theory of surface states. *J. Phys. Chem. Solids*, (14):233, 1960.
- [20] A. Many, Y. Goldstein, and N.B. Grover. *Semiconductor surfaces*. North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [21] W. Shockley. On the surface states associated with a periodic potential. *Phys. Rev.*, (56):317, 1939.
- [22] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press, New York, 1988.
- [23] I. Ivanov, A. Mazur, and J. Pollmann. The ideal (111), (110) and (100) surfaces of Si, Ge and GaAs; a comparison of their electronic structure. *Surf. Science*, (92):365–384, 1980.
- [24] M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie, and M.L. Cohen. Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Underreconstructed (1 x 1) and reconstructed (1 x 2) model structure. *Phys. Rev.*, B(12):4200, 1975.
- [25] J.A. Appelbaum and D.R. Hamann. Surface states and surface bonds of Si (111). *Phys. Rev. Let.*, (31):106, 1973.
- [26] F.G. Allen and G.W. Gobelli. Work function, photoelectric threshold and surface states of atomic clean Silicon. *Phys. Rev.*, (127):150, 1962.
- [27] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. 7 x 7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Let.*, (50):120, 1983.
- [28] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi. Structural analysis of Si(111)-7 x 7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy. *J. Vac. Sci. Technol.*, A(3), 1985.
- [29] R.S. Becker, J.A. Golovchenko, G.S. Higashi, and B.S. Swartzentruber. New reconstructions on Silicon (111) surfaces. *Phys. Rev. Let.*, (57):1020, 1986.
- [30] S. Roy Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Plenum Press, New York, 1980.
- [31] H. Gerischer. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, chapter Semiconductor electrode reactions. P. Delahay (ed.), Interscience Publishers, New York, 1961.
- [32] W.P. Gomes and F. Cardon. Electron energy levels in semiconductor electrochemistry. *Prog. Surf. Science*, (12):155, 1982.

- [33] R. Memming. *Processes at semiconductor electrodes*, volume 7 of *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. B.E. Conway, J.O.M. Bockris (eds.), Plenum Press, New York, 1983.
- [34] F. Lohmann. Fermi-nivea und flachbandspannung von molekülkristallen aromatischer kohlenwasserstoffe. *Z. Naturforsch.*, (22a):843, 1967.
- [35] R. Gomer and G. Tryson. An experimental determination of absolute half-cell emf's and single ion free energies of solvation. *J. Chem. Phys.*, (66):4413, 1977.
- [36] S. Trasatti. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, chapter 10. H. Gerischer, C.W. Tobias (eds.), John Wiley, New York, 1977.
- [37] O. Stern. Zur theorie der elektrischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.*, 30:508, 1924.
- [38] R.L. van Meirhaeghe, F. Cardona, and W.P. Gomes. A quantitative expression for partial fermi level pinning at semiconductor/redox electrolyte interfaces. *J. Electroanal. Chem.*, (188):287, 1985.
- [39] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH Verlag, Weinheim, 1987.
- [40] C.H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. edition, 1998.
- [41] N.A. Terrell and H. Eyring. *Physical Chemistry, An advanced Treatise*, volume IX of A, chapter Principles of electrode kinetics in physical chemistry. Henry Eyring(Ed.), Academic Press, New York, 1970.
- [42] R. Paul. *Elektronische Halbleiterbauelemente*. B. G. Teubner, Stuttgart, 3. edition, 1989.
- [43] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 1981.
- [44] K. Seeger. *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag, Wien, 1973.
- [45] R. Kassing. *Physikalische Grundlagen der elektronischen Halbleiterbauelemente*. AULA-Verlag, Wiesbaden, 1997.
- [46] Ivo W. Rangelow. *Deep Etching of Silicon*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Warschau, 1996.
- [47] M. Elwenspoek. On the mechanism of anisotropic etching of Silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 140(7):2075, 1993.
- [48] E.D. Palik, O.J. Glembocki, and Jr. I. Heard. Study of bias-dependent etching of si in aqueous KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 134(2):404, 1987.
- [49] O.J. Glembocki, R. Stahlbush, and M. Tomkiewicz. Bias-dependent etching of silicon in aqueous KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 132(1):145, 1985.

- [50] E.D. Palik, H.F. Gray, and P.B. Klein. A raman study of etching Silicon in aqueous KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 130:956, 1983.
- [51] R.M. Finne and D.L. Klein. A water-amine-complexing agent system for etching Silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 114(9):965, 1967.
- [52] L.D. Kendall. A new theory for the anisotropic etching of Silicon and some under-developed chemical micromachining concepts. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(4), 1990.
- [53] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions - I. Orientation dependence and behavior of passivation layers. *J. Electrochem. Soc.*, 137(11):3612, 1990.
- [54] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgärtel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions - II. Influence of dopant. *J. Electrochem. Soc.*, 137(11):3626, 1990.
- [55] J.W. Faust and E.D. Palik. Study of the orientation dependent etching and initial anodization of si in aqueous KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 130(6):1413, 1983.
- [56] N.F. Raley, Y. Sugiyama, and T. van Duzer. (100) Silicon etch-rate dependence on boron concentration in Ethylenediamine-Pyrocatechol-water solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 131:161, 1984.
- [57] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter der Gruyter, Berlin, 1990.
- [58] A.J. Nijdam, E. van Veenendaal, G.E. Gardeniers, A.P.M. Kentgens, G.H. Nachtegaal, and M. Elwenspoek.  $^{29}\text{Si}$ -nuclear magnetic resonance on the etching products of Silicon in Potassium Hydroxide Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 147(6):2195, 2000.
- [59] I. Ivanov, A. Mazur, and J. Pollmann. The ideal (100), (110) and (100) surfaces of Si, Ge and GaAs; a comparison of their electronic structure. *surf. Sci.*, 92:365, 1980.
- [60] E.D. Palik, V.M. Bermudez, and O.J. Glembocki. Ellipsometric study of the etch-stop mechanism in heavily doped silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 132(1):135, 1985.
- [61] R.L. Gealer, H.K. Karsten, and S.M. Ward. The effect of an interfacial p-n junction on the electrochemical passivation of silicon in aqueous ethylenediamine-pyrocatechol. *J. Electrochem. Soc.*, 135(5):1180, 1988.
- [62] Lai-Cheng Chen, Minjan Chen, Chenhsin Lien, and Chi-Chao Wan. The band model and the etching mechanism of silicon in aqueous KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 142(1):170, 1995.
- [63] Y. Nemirovsky and A. El-Bahar. The non equilibrium band model of silicon in TMAH and in anisotropic electrochemical alkaline etching solutions. *Sensors and Actuators*, A(75):205–214, 1999.
- [64] C.M.A. Ashruf, P.J. French, P.M. Sarro, P.M.M.C. Bressers, and J.J. Kell. Electrochemical etch stop engineering for bulk micromachining. *Mechatronics*, (8):595–612, 1998.

- [65] E.D. Palik and V.M. Bermudez and O.J. Glembocki. Ellipsometric study of orientation-dependent etching of Silicon in aqueous KOH. *J. Electrochem. Soc.*, 132(4):871, 1985.
- [66] A. Ehrmann, T. Struck, J. Butschke, F. Letzkus, R. Springer, F. Shi, B. Volland, E. Soßna, A. Degen, E. Haugeneder, A. Chalupka, H. Löschner, I.W. Rangelow, R. Engelstad, E. Lovell, and R. Tejada. Comparison of silicon stencil mask distortion measurements with FE analysis. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17(6):3107–3111, 1999.
- [67] E.D. Palik, Jr. J.W. Faust, H.F. Gray, and R.F. Greene. Study of the etch-stop mechanism in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 129(9):2051, 1982.
- [68] A.A. Volf'son and V.K. Subashiev. Fundamental absorbtio edge of silicon heaviliy doped with donor or acceptor impurities. *Sov. Phys. - Semicond.*, 1:327, 1967.
- [69] T. Granke and W.H. Ko (Eds.). *Fundamentals and General Aepects*, volume 1 of *Sensors - A Comprehensive Survey*. W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Eds.); VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989.
- [70] X. Ding, W.H. Ko, and J.M. Mansour. Residual stress and mechanical properties of Boron-doped p<sup>+</sup>-Silicon films. *Sensors and Actuators*, A(21-23):866, 1990.
- [71] A. Pember, J. Smith, and H. Kemhadijan. Long-term stability of Silicon bridge oscillators fabricated using the Boron etch stop. *Sensors and Actuators*, A(6-7):51, 1995.
- [72] U. Mescheder and S. Majer. Micromechanical inclinometer. *Sensors and Actuators*, A(60):134, 1997.
- [73] T. Akin, Z. Olgun, O. Akar, and H. Kulah. An integrated thermophile structure with high responsivity using any standard CMOS process. *Sensors and Actuators*, A(66):218, 1998.
- [74] A. Götz, F. Campabadal, and C. Cané. Improvement of pressure-sensor performance and progress robustness through reinforcement of the membrane edges. *Sensors and Actuators*, A(67):138, 1998.
- [75] Sorab K. Ghandi. *VLSI FABRICATION PRINCIPLES - Silicon and Gallium Arsenid*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd edition, 1994.
- [76] B.E. Deal and A.S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.*, 36:3770, 1965.
- [77] Artur Degen. *Investigation of Stress in Silicon Membranes*. Dissertation, Universität-Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [78] Feng Shi. *Naßchemische Ätzprozesse zur Mikrostrukturierung des Siliziums für die Mikromechanik*. Inauguraldissertation, Universität-Gesamthochschule Kassel, 1994.
- [79] D. Lapadatu and R. Puers. On the anodic passivation of silicon in aqueous KOH solutions. *Sensors and Actuators*, A(60):191–196, 1997.

- [80] H.A. Waggener. Electrochemically controlled thinning of silicon. *The Bell System Technical Journal*, page 473, March 1970.
- [81] R. Huster and A. Stoffel. Vertically structured silicon membranes by electrochemical etching. *Sensors and Actuators*, A(21-23):899, 1990.
- [82] B. Schmidt, J. von Borany, U. Todt, and A. Erlebach. Preparation and characterization of ultrathin crystalline silicon membranes. *Sensors and Actuators*, A(41-42):689, 1994.
- [83] M. Köhler. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [84] B. Kloeck, S.D. Collins, N.F. de Rooij, and R.L. Smith. Study of electrochemical etch-stop for high-precision thickness control of silicon membranes. *IEEE Transactions On Electron Devices*, 36(4):663, 1989.
- [85] M.C. Acero, J. Esteve, C. Burrer, and A. Götz. Electrochemical etch-stop characteristics of TMAH:IPA solutions. *Sensors and Actuators*, A(46-47):22, 1995.
- [86] M.K. Andrews and G.C. Turner. Bipolar effects in the fabrication of silicon membranes by the anodic etch stop. *Sensors and Actuators*, A(29):49, 1991.
- [87] A. Götz, J. Esteve, J. Bausells, S. Marco, J. Samitier, and J.R. Morante. Passivation analysis of micromechanical silicon structures obtained by electrochemical etch stop. *Sensors and Actuators*, A(37-38):744, 1993.
- [88] M. Hirata, S. Suwazono, and H. Tanigawa. Diaphragm thickness control in silicon pressure sensors using an anodic oxidation etch-stop. *J. Electrochem. Soc.*, 134(8):2037, 1987.
- [89] J.G. Elizalde, S. Olaizola, G. Bistué, E. Castaño, A. García-Alonso, and F.J. Garcia. Optimization of a three-electrode electrochemical etch-stop process. *Sensors and Actuators*, A(62):668–671, 1997.
- [90] S.M. Sze. *Semiconductor Devices - Physics and Technology*. John Wiley & Sons, New York, 2nd edition, 2002.
- [91] C.R. Pidgeon. *Handbook on Semiconductors*, volume 2, chapter Free Carrier Optical Properties of Semiconductors, pages 227–230. T.S. Moss and M. Balkanski (ed.), North Holland, Amsterdam, 1980.
- [92] R.M.A. Azzam and N.M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1977.
- [93] IR-VASE<sup>TM</sup> system. Technical report, J.A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE, USA.
- [94] T.E. Tiwald, D. W. Thompson, J.A. Woollam, and S.V. Pepper. Determination of mid-IR optical constants of water and lubricants using IR ellipsometry combined with an ATR cell. *thin solid films*, 313-314:718, 1998.
- [95] J.A. Woollam and P.G. Snyder. *Encyclopedia of Materials Characterization*, chapter Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry, VASE. USA, 1992.

- [96] C.M. Herzinger, P.G. Snyder, B. Johs, and J.A. Woollam. InP optical constants between 0.75 and 5.0 eV determined by variable-angle spectroscopic ellipsometrie. *J. Appl. Phys.*, 77(4):1715, 1995.
- [97] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, chapter 14. Cambridge University Press, Cambridge, MA, USA, 1988.
- [98] C.M. Herzinger, B. Johs, W.A. McGahan, J.A. Woollam, and W. Paulson. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi wavelength, multi-angle investigation. *Journal of Applied Physics*, 83(6):3323, 1998.
- [99] T.E. Tiwald, D.W. Thompson, and J.A. Woollam. Optical determination od shallow carrier profiles using Fourier transform infrared ellipsometry. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16(1):312, 1998.
- [100] T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam, W. Paulson, and R. Hance. Application of IR variable angle spectroscopic ellipsometry to the determination of free carrier concentration depth profiles. *thin solid films*, 313-314:661, 1998.
- [101] A.S. Grove. *Physics and technology of semiconductor devices*. John Wiley and Sons, New York, 1967.
- [102] Committee F-1 on Electronics. *Annual Book of ASTM Standards*, volume 10.5 Electronics(II) of *10 Electrical Insulation and Electronics*, chapter Standard practice for conversion between resistivity and dopant-density for Boron-doped, Phosphorus-doped Silicon (F 723-88), page 339. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA, 1996.
- [103] J.J. Hall. Electronic effects in the elastic constants of n-type Silicon. *Physical Review*, 161(3):756–761, 1967.
- [104] F.S. Khan and P.B. Allen. ? *Phys. Status Solidi*, B(128):31, 1985.
- [105] E. Macherauch. *Praktikum in Werkstoffkunde*. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1987.
- [106] M. Anwander, B. Zagar, B. Weiss, and H. Weiss. Non-contacting strain measurements at high temperatures by the digital laser speckle technique. *Experimental Mechanics*, 40(1):1–8, 2000.
- [107] I. Yamaguchi. Speckle displacement and decorrelation on the diffraction and image fields for small object deformation. *Optica Acta*, 28(10):1359–1368, 1981.
- [108] M. Anwander, B. Weiss, B. Zagar, and H. Weiss. A laser speckle correlation method for strain measurements at elevated temperatures. *Proc. Int. Symposium: Local strain and temperature measurements in non-uniform fields at elevated temperatures*, März 1996. Berlin.
- [109] Landau und Lifschitz. *Elastizitätstheorie*. Lehrbuch der theoretischen Physik 7. Akad.-Verl., Berlin, 7. Aufl., 1991.

- [110] D. Schneider and T. Schwarz. A photoacoustic method for characterising thin films. *Surface & Coating Technology*, 91:136, 1997.
- [111] G.W. Farnell and E.L. Adler. *Physical Acoustics*, volume IX, chapter Elastic wave propagation in thin layers, page 35. W.P. Mason and R.N. Thurston (ed.), Academic Press, New York, 1972.
- [112] H. Coufal, R. Grygier, P. Hess, and A. Neubrand. Broadband detection of laser-excited surface acoustic waves by a novel transducer employing ferroelectric polymers. *J. Acoustic Soc. Am.*, 92:2980, 1992.
- [113] D. Schneider and B. Schultrich. Elastic modulus: a suitable quantity for characterization of thin films. *Surface & Coatings Technology*, 98:962–970, 1998.
- [114] D. Schneider and T. Schwarz. Thin film analyzer handbook. Technical report, Fraunhofer Institut für Werkstoffphysik und Schichttechnologie, Dresden.

# Liste der Veröffentlichungen

M.J. Kastner, B. Hahn, R. Blumberg, E. Sossna, R. Duschl, and W. Gebhardt. *In situ reflectance difference spectroscopy of ZnSe-based semiconductor surfaces*. J. Cryst. Growth 170, 1997, 188-192.

M.J. Kastner, R. Duschl, E. Soßna, and W. Gebhardt. *In-situ reflectometric and RDS monitoring of atomic layer MBE of ZnSe and ZnTe on GaAs*. Mat. Sci. Eng. B 43, 1997, 33-37.

I. Rangelow, F. Shi, B. Volland, E. Soßna, A. Petrashenko, P. Hudek, R. Sunyk, I. Kostic, J. Butschke, F. Letzkus, R. Springer, A. Ehrmann, G. Gross, R. Kaesmaier, A. Oelmann, T. Struck, G. Unger, A. Chalupka, E. Haugeneder, G. Lammer, H. Löschner, R. Tejada, E. Lovell, and R. Engelstad. *p-n junction-based wafer flow process for stencil mask fabrication*. J. Vac. Sci. Technology B. 16(6), 1998, 3592-3598

E. Sossna, A. Degen, F. Shi und R. Kassing. *PN-Übergang als elektrochemischer Ätzstop für die Herstellung von Siliziummembranen*. DPG-Frühjahrstagung, Münster, 1999.

A. Ehrmann, T. Struck, J. Butschke, F. Letzkus, R. Springer, F. Shi, B. Volland, E. Soßna, A. Degen, E. Haugeneder, A. Chalupka, H. Löschner, I.W. Rangelow, R. Engelstad, E. Lovell, and R. Tejada. *Comparison of silicon stencil mask distortion measurements with FE analysis*. J. Vac. Sci. Technology B. 17(6), 1999, 3107-3111.

A. Degen, F. Shi, E. Sossna, R. Sunyk, J. Voigt, B. Volland, B. Reinker, and I. W. Rangelow. *Determination of Residual Stress and Elastic Constants of Silicon Open Stencil Masks for Ion Projection Lithography*. Proc. SPIE 3665, 1999, 113-122.

A. Ehrmann, R. Käsmair, K. Kragler, T. Struck, E. Haugeneder, H. Löschner, J. Lutz, J. Butschke, F. Letzkus, R. Springer, M. Drzik, P. Hrkut, P. Hudek, A. Degen, F. Shi, B. Volland, E. Sossna, I. W. Rangelow, and R. Engelstad. *Placement measurement and FE modeling results for distortion control of stencil masks*. Proc. of SPIE-PM, 1999, 172-174.

A. Degen, J. Voigt, E. Sossna, F. Shi, J. Butschke, E. Haugeneder, H. Löschner, and I. W. Rangelow. *Stress engineering of SOI Silicon Open Stencil Masks by Boron doping concentration*. Proc. SPIE 3873, 1999, 354-357

A. Degen, J. Voigt, E. Sossna, F. Shi, E. Haugeneder, and I. W. Rangelow. *Improvements of the membrane bulging method for stress determination of Silicon Open Stencil Masks for Ion Projection Lithography*. Proc. SPIE 3996, 2000, 97-105.



- A. Degen, N. Abedinov, T. Gotszalk, E. Sossna, P. Grabiec, and I.W. Rangelow. Stress analysis on Si membranes for open stencil masks and mini-reticles using double bulging and resonance methods. *Microelectronic Engineering* 57-58, 2000, 425-432.
- B. Weiss, M. Klein, E. Sossna, B. Volland, and I.W. Rangelow. *Noncontacting laser based techniques for the determination of elastic constants of thin Silicon membranes for open stencil masks*. *Microelectronic Engineering* 57-58, 2000, 475-479.
- E. Sossna, R. Kassing, I.W. Rangelow, C.M. Herzinger, T.E. Tiwald, J.A. Woollam, and Th. Wagner. *Thickness analysis of silicon membranes for stencil masks*. *J. Vac. Sci. Technology B* 18(6), 2000, 3259-3263.
- U. Weidenmüller, J. Meijer, A. Stephan, H. H. Bukov, E. Sossna, B. Volland, and I.W. Rangelow. *Heavy Ion Micro Projection Beam System for Material Modification at High Ion Energy*. 45<sup>th</sup> International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology & Nanofabrication, Washington D.C., USA, 2001.
- E. Sossna, A. Degen, I.W. Rangelow, M. Drzik, P. Hudek, T.E. Tiwald, and J.A. Woollam. *Mechanical, geometrical, and electrical characterization of silicon membranes for open stencil masks*. *J. Vac. Sci. Technol. B* 19(6), 2001, 2665-2670.

# Danksagung

Während der Durchführung dieser Arbeit habe ich zahlreiche ideelle und finanzielle Unterstützung durch zahlreiche Personen und Institutionen erhalten, bei denen ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte.

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. R. Kassing, für die Anregung zu dieser Arbeit, seine tatkräftige Unterstützung durch Bereitstellung finanzieller Mittel und sein entgegengebrachtes Vertrauen bei der Entstehung dieser Arbeit.

Besonders bedanke ich mich auch bei Herrn Dr. I.W. Rangelow, der in vielen wertvollen Diskussionen Anstoß zu dieser Arbeit gab und mit seiner Unterstützung wesentlichen Anteil an der Lösung vieler Probleme hatte.

Bei den Herrn Dr. F. Shi, Dr. N. Abedinov, Dipl. Phys. A. Degen, Dipl. Phys. St. Ewald, Dipl. Phys. J. Voigt, Dipl. Phys. B. Volland und H. Heerlein möchte ich mich für die stets konstruktive Zusammenarbeit in unserer Arbeitsgruppe bedanken.

Den Herrn Dipl. Phys. D. Albert, Dipl. Ing. A. Malkomes und M. Plätzer danke ich für die stete und bereitwillige Hilfe in all den kleinen und großen technischen Problemen, die während der Arbeit anfielen.

In meinem Dank möchte ich alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Lehrstuhls der Technischen Physik einschließen, wobei ich mich bei dem immer hilfsbereiten Sekretariat (Frau P. Draude, Frau U. Gerlach-Groß, Frau H. Krug und Frau C. Pfitzmann) bedanke.

Darüberhinaus möchte ich mich bei allen IPL-Projektpartnern, im besonderen Infineon (München), IMS Chips (Stuttgart), IMS (Wien), Slovak Academy of Science (Bratislava) und der Universität Wien (Frau Prof. Dr. B. Weiss) bedanken.

Zudem gilt mein Dank Herrn PhD T. Tiwald (J.A. Woollam Co., Inc.; Lincoln, Nebraska, USA) für die Bereitstellung des IR-VASE Ellipsometers und Herrn Dr. D. Schneider (Fraunhofer-Institut für Werkstoffphysik und Schichttechnologie (IWS); Dresden) für die Bereitstellung des laserakustischen Meßplatzes.



# Lebenslauf

Name:	Eva Soßna
Geburtstag, -ort:	8. Juli 1969 in Regensburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1975 - 1979	Grundschule in Regenstauf
1979 - 1984	Johann-Michael-Fischer Gymnasium in Burglengenfeld
1984 - 1989	Werner-von-Siemens Gymnasium in Regensburg
WS 1989/90	Beginn des Studiengangs Diplom Physik an der Universität Regensburg.
1992 - 1993	Auslandsstudium an der University of East Anglia, School of Physics; Norwich, UK. Project: Impedance Spectroscopy of Electrode-Electrolyte Interfaces.
1996	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. W. Gebhardt am Institut für Experimentalphysik II, Universität Regensburg; Thema: Optische in-situ Untersuchungen des Wachstums von II-VI-Halbleiter-Heterostrukturen.
1998 - dato	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. Kassing, Institut für Mikrostrukturtechnologie und Analytik, Universität Kassel. Beginn der Dissertation zum Thema: Untersuchungen am pn-Übergang als elektrochemischer Ätzstop und der Einfluß der Dotierparameter auf die Kenngrößen des (2-D) Siliziumkristalls (dünne Schicht).



# Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht verwendet habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwandt worden.