

GRUNDLAGEN UND TECHNOLOGIE ELEKTRONISCHER BAUELEMENTE

FORTBILDUNGSSEMINAR
DER GESELLSCHAFT FÜR MIKROELEKTRONIK
IN GROSSARL IM PONGAU

5.4.1995 — 8.4.1995

TAGUNGSBERICHT

GRUNDLAGEN UND TECHNOLOGIE ELEKTRONISCHER BAUELEMENTE

FORTBILDUNGSSEMINAR DER GESELLSCHAFT FÜR
MIKROELEKTRONIK IN GROSSARL IM PONGAU

5.4.1995 — 8.4.1995

FÖRDERER:

GESELLSCHAFT FÜR MIKROELEKTRONIK

FONDS ZUR FÖRDERUNG DER
WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG

FORSCHUNGSFÖRDERUNGSFONDS
FÜR DIE GEWERBLICHE WIRTSCHAFT

BUNDESMINISTERIUM FÜR
WISSENSCHAFT, FORSCHUNG UND KUNST

ORGANISATION:

Karl Riedling
Robert Schawarz
Helmut Sitter
Gottfried Straßer

GESTALTUNG DES TAGUNGSBERICHTES:

Karl Riedling
Claudia Ritter

TAGUNGSSEKRETARIAT:

Claudia Ritter
Gußhausstraße 27-29
A-1040 Wien

ISBN 3-901578-01-3

SEMINARPROGRAMM

Mittwoch, 5. April 1995 **17.00 – 17.20**
Begrüßung

Mittwoch, 5. April 1995 **17.20 – 20.00**
Sensorik; allgemeine Technologie

- 17.20 – 17.40 F. KEPLINGER, A. JACHIMOWICZ, G. URBAN:
Miniaturisierte Ionensensoren
- 17.40 – 18.00 R. FASCHING, E. ASCHAUER, G. JOBST, I. MOSER, G. URBAN:
Entwicklung elektrochemischer Dünnschicht-CO₂-Sensoren
- 18.00 – 18.20 R. CHABICOVSKY, M. ANDO, M. HARUTA:
Herstellung und spektroskopische Untersuchung von gassensitiven Metalloxidschichten mit katalytisch aktiven Zusätzen
- 18.20 – 18.40 K. RIEDLING, W. FALLMANN, B. LUGER, P. SVASEK, W. WINKLER:
Sensoren in Mikro-Technologie für die Messung von Umweltparametern
- 18.40 – 19.00 A. SCHNEIDER, R. CHABICOVSKY:
Optischer Sensor zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Flugasche
- 19.00 – 19.20 Pause
- 19.20 – 19.40 P. KRUCK, M. HELM, G. BAUER, K. LÜBKE:
Trockenätzen zur Herstellung von Si/SiGe Infrarotdetektoren
- 19.40 – 20.00 F. OLCAYTUG, H. SCHALKO:
Magnetron-PECVD von a-Ge/C:H-Schichten

Donnerstag, 6. April 1995 **8.40 – 11.20**
III-V-Technologie; ASIC-Design

- 08.40 – 09.20 G. WEIMANN:
Neuere Entwicklungen der III-V-Halbleiter-Bauelemente
- 09.20 – 09.40 K. LÜBKE, C.G. DISKUS, A. STELZER, A.L. SPRINGER, H.W. THIM:
Technologie monolithisch integrierter Verbindungshalbleiterbauelemente
- 09.40 – 10.00 C. RESCH, J. LUTZ, F. KUCHAR:
Transport in AlGaAs/GaAs-Quantendrähten in hohen elektrischen Feldern
- 10.00 – 10.20 C. EDER, J. SMOLINER, E. GORNIK:
Raster-Tunnelspektroskopie an Halbleitern im Nanometerbereich
- 10.20 – 10.40 Pause

- 10.40 – 11.00 N. KERÖ, G. CADEK, T. SAUTER, R. SCHREIER:
UNICHIP — ASIC-Design mit Österreichischen Universitäten
- 11.00 – 11.20 P. HINTERBERGER, K. JÄGER, W. MEUSBURGER, J. MINISHOFER,
R. RÖHRER, H. SENN, P. SÖSER:
Ein ASIC für die Ausbildung an Integrierten Schaltungen

Donnerstag, 6. April 1995 **17.00 – 20.00**
Si-Technologie und Simulation

- 17.00 – 17.40 H. NOLL:
Prozeßmodule für produktionstaugliche Submikrometer-MOS-Technologien
- 17.40 – 18.00 G. HOBLER, A. SIMIONESCU, S. HERZOG, L. PALMETSCHOFER, K. PIPLITS:
Modellierung der Ionenimplantation in Silizium
- 18.00 – 18.20 W. BOHMAYR, S. SELBERHERR:
Effiziente Methoden für die Monte Carlo Simulation der Ionenimplantation in multidimensionale kristalline Halbleiterstrukturen
- 18.20 – 18.40 E. LEITNER, S. SELBERHERR:
Simulation von thermischen Diffusionsprozessen in dreidimensionalen Halbleiterstrukturen
- 18.40 – 19.00 Pause
- 19.00 – 20.00 H. NOLL, W. PRIBYL; G. BAUER, W. FALLMANN, E. GORNIK, H. HEINRICH, F. KUCHAR, H. THIM:
Podiumsdiskussion: Anforderungen der österreichischen Halbleiterindustrie an die Absolventen österreichischer Universitäten

Freitag, 7. April 1995 **8.40 – 11.20**
Mikroanalytik; Lithographie

- 08.40 – 09.20 A. MANZ, C. S. EFFENHAUSER, N. BURGGRAF, D. E. RAYMOND, E. VERPOORTE, F. VON HEEREN, H. M. WIDMER:
Planar Microstructures for Electrophoresis
- 09.20 – 09.40 E. WIRTHL, H. SITTER, P. BAUER:
Auger Electron Spectroscopy an II-VI-Verbindungshalbleitern
- 09.40 – 10.00 H. HUTTER, K. PIPLITS, M. GRASSERBAUER:
Oberflächenanalyse für die Mikroelektronik
- 10.00 – 10.20 Pause

- 10.20 – 10.40 M. HAUSER, G. STRASSER:
Elektronenstrahlolithographie von niedrigdimensionalen GaAs/AlGaAs Heterostrukturen
- 10.40 – 11.00 P. HUDEK, G. STANGL, I. KOSTIC, I.W. RANGELOW, W. FALLMANN, W. FRIZA:
Application of Chemically Amplified Resists in Direct Electron-Beam Writing for Submicro- and Nanometer Deep Anisotropical Structure Transfer
- 11.00 – 11.20 E. CEKAN, W. FALLMANN, G. STANGL, E. HAMMEL, H. LÖSCHNER, G. STENGL:
Masked Ion Beam Lithography for Proximity Printing

Freitag, 7. April 1995
Si/SiGe, Si:Er

17.00 – 19.00

- 17.00 – 17.40 F. SCHÄFFLER:
Si/SiGe Heterostructure Devices
- 17.40 – 18.00 Pause
- 18.00 – 18.40 A. POLMAN:
Optical Doping of Silicon
- 18.40 – 19.00 W. JANTSCH, L. PALMETSHOFER:
Erbium Related Centres in Silicon

Freitag, 7. April 1995
Brettljause

19.30 – 24.00

Samstag, 8. April 1995
Optik und Optoelektronik

09.00 – 10.00

- 09.00 – 09.20 A. KÖCK, C. GMACHL, S. FREISLEBEN, E. GORNIK, M. ROSENBERGER, L. KORTE:
Development and Technology of Surface Emitting Laser Diodes
- 09.20 – 09.40 G. BRUNTHALER, H. STRAUB, W. FASCHINGER, G. BAUER:
Herstellung von II-VI Quantendrähten mit optischer Emission im blauen Spektralbereich
- 09.40 – 10.00 F. KRAUSZ, M. LENZNER, I. SOROKINA, Z. SOROKIN, CH. SPIELMANN, A. STINGL, R. SZIPÖCS, A.J. SCHMIDT, E. WINTNER:
Generation von Femtosekundenlaserimpulsen

Samstag, 8. April 1995
Zusammenfassung, Diskussion

10.00 – 11.00

Inhaltsverzeichnis

Zum Geleit.....	1
F. Keplinger et al.: Miniaturisierte Ionensensoren	3
R. Fasching et al.: Entwicklung elektrochemischer Dünnschicht-CO ₂ -Sensoren.....	7
R. Chabicovsky et al.: Herstellung und spektroskopische Untersuchung von gassensitiven Metalloxidschichten mit katalytisch aktiven Zusätzen	11
K. Riedling et al.: Sensoren in Mikro-Technologie für die Messung von Umweltparametern.....	15
A. Schneider et al.: Optischer Sensor zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Flugasche	19
P. Kruck et al.: Trockenätzen zur Herstellung von Si/SiGe Infrarotdetektoren.....	23
F. Olcaytug et al.: Magnetron-PECVD von a-Ge/C:H-Schichten.....	27
G. Weimann: Neuere Entwicklungen der III-V-Halbleiter-Bauelemente.....	31
K. Lübke et al.: Technologie monolithisch integrierter Verbindungshalbleiterbauelemente	33
C. Resch et al.: Transport in AlGaAs/GaAs-Quantendrähten in hohen elektrischen Feldern.....	37
C. Eder et al.: Raster-Tunnelspektroskopie an Halbleitern im Nanometerbereich.....	41
N. Kerö et al.: UNICHIP — ASIC Design mit Österreichischen Universitäten.....	45
P. Hinterberger et al.: Ein ASIC für die Ausbildung an Integrierten Schaltungen.....	49
H. Noll: Prozeßmodule für produktionstaugliche Submikrometer-MOS-Technologien	53
G. Hobler et al.: Modellierung der Ionenimplantation in Silizium	59
W. Bohmayr et al.: Effiziente Methoden für die Monte Carlo Simulation der Ionenimplantation in multidimensionale kristalline Halbleiterstrukturen.....	63
E. Leitner et al.: Simulation von thermischen Diffusionsprozessen in dreidimensionalen Halbleiterstrukturen.....	67
A. Manz et al.: Planar Microstructures for Electrophoresis	71
E. Wirthl et al.: Auger Electron Spectroscopy an II-VI-Verbindungshalbleitern.....	73
H. Hutter et al.: Oberflächenanalyse für die Mikroelektronik	77
M. Hauser et al.: Elektronenstrahlolithographie von niedrigdimensionalen GaAs/AlGaAs Heterostrukturen	81
P. Hudek et al.: Application of Chemically Amplified Resists in Direct Electron-Beam Writing for Submicro- and Nanometer Deep Anisotropical Structure Transfer	85

E. Cekan et al.: Masked Ion Beam Lithography for Proximity Printing	89
F. Schäffler: Si/SiGe Heterostructure Devices	93
A. Polman: Optical Doping of Silicon	101
W. Jantsch et al.: Erbium Related Centres in Silicon.....	109
A. Köck et al.: Development and Technology of Surface Emitting Laser Diodes	113
G. Brunthaler et al.: Herstellung von II-VI Quantendrähten mit optischer Emission im blauen Spektralbereich	117
F. Krausz et al.: Generation von Femtosekundenlaserimpulsen	121

Zum Geleit

Das heurige Seminar „*Grundlagen und Technologie elektronischer Bauelemente*“ steht im Zeichen eines zweifachen Jubiläums: Zum einen ist es das zehnte Seminar dieser Art. Seit 1977, als das Seminar zum ersten Mal abgehalten wurde, damals noch unter dem Titel „*Technologie in der Mikroelektronik*“, hat sich die einschlägige Forschungslandschaft in Österreich grundlegend verändert: Damals war das drei Jahre zuvor eröffnete Technologielabor der TU Wien praktisch die einzige einigermaßen umfassend mit Einrichtungen der Mikroelektronik-Technologie ausgestattete universitäre Institution; heute stehen mit den Reinraumanlagen in Linz und Wien hochwertige und dem Stand der Technik entsprechende Labors zur Verfügung, und auch an etlichen anderen Universitäts-Standorten existieren technologische Einrichtungen, von denen man vor zwei Jahrzehnten nicht einmal zu träumen wagte.

Das Großarler Seminar war 1977 von einer Gruppe von Technologen an der TU Wien unter Führung von Wolfgang FALLMANN und Gerald TOBOLKA mit der Absicht ins Leben gerufen worden, in einer weniger formellen Umgebung die Kommunikation zwischen den verschiedenen technologisch tätigen Gruppen sowie zwischen Technologie-Anbietern und -Anwendern zu fördern. Von Anfang an als Arbeitstagung konzipiert, sollte das Seminar nicht nur der Präsentation erzielter Ergebnisse dienen, sondern vor allem auch der Diskussion. Ungezählte Diplomanden und Dissertanten haben in den vergangenen neun Seminaren ihre Arbeiten vorgestellt; nicht wenige davon sind mit wertvollen Anregungen nach Hause zurückgekehrt. Der Charakter des Seminars als eher universitätsinterne Veranstaltung (und auch die vom Veranstaltungsort vorgegebene Beschränkung) hat die in der Vergangenheit schon mehrfach monierte stärkere Einbindung der Industrie wohl erschwert; gerade die heuer vorgesehene Podiumsdiskussion mit zwei Vertretern der führenden österreichischen Mikroelektronik-Produzenten ist aber ein erster Schritt in diese Richtung.

Das zweite Jubiläum, das dieses heurige Seminar auszeichnet, betrifft die Gesellschaft für Mikroelektronik (GMe), die auch heuer wie schon bei den letzten vier Seminaren als Veranstalter auftritt: Vor gerade zehn Jahren, am 26. März 1985, war die GMe gegründet worden, mit dem Ziel einer „*umfassenden und interdisziplinären Förderung der Mikroelektronik-Technologie und deren Anwendungen unter Berücksichtigung ihrer Auswirkungen auf Mensch und Gesellschaft*“. Geistiger „Vater“ der GMe ist zweifellos Fritz PASCHKE, der den Gedanken einer institutionalisierten Förderung der Mikroelektronik schon seit vielen Jahren verfolgt hatte. Dank der tatkräftigen Unterstützung durch das Wissenschaftsministerium, insbesondere durch Sektionschef Dr. Norbert ROZSE-NICH und Ministerialrat Dr. Hermann BODENSEHER, konnte die GMe ihr Ziel zumindest punktuell realisieren. Neben einer zwar vergleichsweise bescheidenen, aber für die beteiligten Universitätseinrichtungen unverzichtbaren Basisfinanzierung, mit der wertvolle Beiträge zur Schaffung und Erhaltung der einschlägigen Infrastruktur geleistet wurden und werden, erhielt die GMe immer wieder vom Ministerium beachtliche Mittel für die Durchführung von Großprojekten:

In den späten Achtziger Jahren war es der Ankauf einer Ionenprojektionslithographieanlage durch die GMe, der das Überleben einer kleinen, aber hoch innovativen Firma sicherstellte, die in der Zwischenzeit wohl noch nicht einen großen wirtschaftlichen Durchbruch, aber doch wichtige wissenschaftliche *und* wirtschaftliche Erfolge erzielen

konnte. In den vergangenen knapp drei Jahren war die GMe federführend beim Bau des Mikrostrukturzentrums Wien, das ohne diese Mitwirkung der GMe (und vor allem natürlich ohne die großzügige und unbürokratische Bereitstellung von Mitteln durch das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung) wohl kaum in so kurzer Zeit und unter so effizienter Ausnützung der finanziellen Ressourcen errichtet werden hätte können.

So stellt das heurige Groöarler Seminar eine Leistungsschau der auf dem Gebiet der Mikroelektronik tätigen universitären Institutionen und, nicht zuletzt, der GMe dar: In 24 Kurzvorträgen werden die Arbeiten von österreichischen Forschergruppen präsentiert, von denen viele, aber bei weitem nicht alle auch von der GMe mit gefördert worden waren. Die internationale Einbindung dieser Arbeiten wird durch fünf Hauptvorträge – eine in der Vergangenheit noch nie dagewesenen Zahl – von Vortragenden aus dem Ausland und/oder aus der Industrie unterstrichen. Besonders erfreulich ist es, daß einige der vorgestellten Arbeiten gemeinsam von Gruppen an unterschiedlichen österreichischen Standorten oder zusammen mit ausländischen Partnern durchgeführt wurden. In Anbetracht der enormen Kosten technologischer Einrichtungen, die dem Stand der Technik entsprechen, sind viele Projekte ja nur durch Kooperation verschiedener Forschungslabors überhaupt wirtschaftlich realisierbar; die Förderung und Vertiefung derartiger Kooperationen ist aber eines der Ziele sowohl der Gesellschaft für Mikroelektronik als auch des Groöarler Seminars.

Prof. Dr. Erich GORNIK
Präsident der GMe

Univ.-Doz. Dr. Karl RIEDLING
Generalsekretär der GMe

Miniaturisierte Ionensensoren

F. Keplinger, A. Jachimowicz, G. Urban
Institut für allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Konzept zur Miniaturisierung von ionenselektiven Elektroden vorgestellt. Dabei wird nicht versucht, die Ionenkonzentrationen im Innenelektrolyten der ionenselektiven Elektrode konstant zu halten, sondern durch die geeignete Wahl von Ableitelektrode und ionenselektiver Membran gelingt der Aufbau eines Chloridsensors, bei dem sich Potentialverschiebungen, die durch die Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden, inhärent kompensieren. Erste Messungen belegen die Anwendbarkeit dieses Konzeptes.

1. Einleitung

Die Bestimmung der Ionenkonzentrationen (K^+ , Na^+ , ...) ist im Bereich der Medizin bei der Blutanalyse ein Standardvorgang, der mit Hilfe ionenselektiver Elektroden durchgeführt wird. Viele zusätzliche Anwendungsbereiche könnten durch die Miniaturisierung dieser Sensoren erschlossen werden, wobei vor allem die Integrierbarkeit von wesentlicher Relevanz ist.

2. Meßprinzip

Eine ionenselektive Meßkette (Abb. 1) bestehend aus ionenselektiver Elektrode (ISE) [1] und Referenzelektrode erlaubt die Bestimmung der Aktivität eines Ions durch Messen der elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden (potentiometrisches Meßprinzip). Im Idealfall ist dabei das Potential der Referenzelektrode unabhängig von der Meßlösung, das der ionenselektiven Elektrode hängt nur von der Meßionenaktivität nicht aber von den Konzentrationen der übrigen Ionen ab. Das sensitive Element ist häufig eine neutral-carrier-Membran, die selektiv und abhängig von der Ionenkonzentration eine Ionenart aufnimmt und damit das Membranpotential generiert.

Die gemessene Spannung E_{ges} ergibt sich aus konstanten Beiträgen (Standardpotentiale, Diffusionspotentiale, ...) die in E_0 zusammengefaßt sind, dem Membranpotential E_M , in das die Meßionenaktivitäten an beiden Seiten der Membran eingehen, und jenem Spannungsanteil E_{Ab} , der von der internen Ableitelektrode herrührt:

$$E_{ges} = E_0 + E_M + E_{Ab} = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{1 a_i}{2 a_i} - \frac{RT}{F} \ln 2 a_{Cl}$$

(R...Gaskonstante, T...absolute Temperatur, z...Ladung des Ions, F...Faradaykonstante, a...Aktivität, i ...Meßion, 1...Meßlösung, 2...interner Elektrolyt)

Der an den Ableitelektroden stattfindende potenzialeinstellende elektrochemische Vorgang hängt von den Konzentrationen der beteiligten Spezies ab. Fast ausschließlich werden dafür Elektroden 2. Art eingesetzt, die auf Hg/HgCl oder Ag/AgCl basieren, da diese leicht herstellbar sind und reproduzierbar definierte Potentiale annehmen. Diese hängen logarithmisch von der Chloridionenaktivität ab, sodaß dieser Wert bekannt sein muß, um aus der Gesamtspannung die Meßionenaktivität bestimmen zu können.

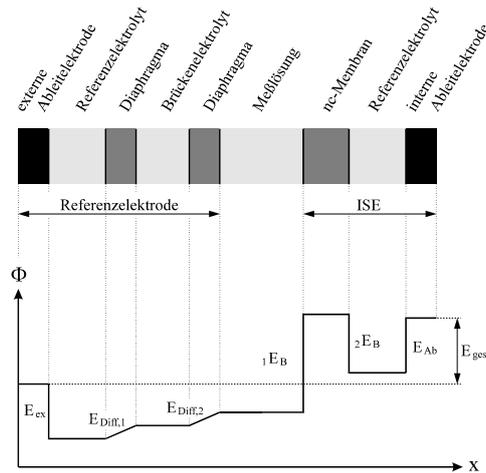


Abb. 1: Potentiometrische Meßkette und schematisierte Potentialverteilung. Die beiden Grenzflächenpotentiale ${}_1E_B$ und ${}_2E_B$ hängen von der Konzentration des Meßions ab und werden üblicherweise zum Membranpotential E_M zusammengefaßt.

3. Miniaturisierung

Beim typischen Aufbau einer Dünnschicht-ISE (Abb. 2) weichen die Verhältnisse wesentlich von denen in herkömmlichen makroskopischen ISE ab. Das Innenelektrolytvolumen ist hier um ca. sechs Größenordnungen kleiner, da die verwendete Technologie nur die Herstellung dünner Salzsichten durch Aufdampfen erlaubt. Durch den unvermeidlichen osmotischen Druck entsteht ein Wasserfluß durch die Membran. Solange ungelöste Elektrolytsubstanz vorhanden ist, bleibt das Potential stabil. Danach setzt rasche Verdünnung des Innenelektrolyten ein und bewirkt damit eine Drift des Sensorsignals [2]. Die Lösung dieses Problems ist eine der großen Herausforderungen bei der Miniaturisierung der ISE.

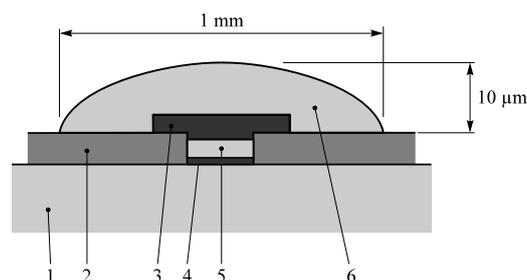


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau einer Dünnschicht-ISE: 1...Substrat, 2...Isolationsschicht der Leiterbahn, 3...Innenelektrolyt, 4...Leiterbahn, 5...Ableit Elektrode, 6...neutral-carrier-Membran

4. Lösungsansatz

In der vorliegenden Arbeit wird ein alternatives Lösungskonzept verfolgt. Anstatt die Verdünnung des internen Elektrolyten zu verzögern, wird sie zugelassen und versucht,

deren Auswirkungen zu kompensieren. Da die Konzentrationsänderung im internen Elektrolyten von der Ionenstärke der Außenlösung abhängt und diese i.a. unbekannt ist, kann eine rechnerische Kompensation nicht erfolgen. Es bleibt damit nur der Weg einer inhärenten Kompensation. Diese Kompensation gelingt dann, wenn die interne Ableit-elektrode auf die selbe Ionensorte (Anionen oder Kationen, gleiche Wertigkeit) sensitiv ist, in die auch das Meßion, auf das die nc-Membran selektiv ist, gehört. Die Ableit-elektrode muß aber nicht mehr ausschließlich auf das Meßion selektiv sein, diese Auf-gabe wird von der nc-Membran übernommen. Eine elegante Möglichkeit für die Anwendung dieser Methode ergibt sich im Falle des Chloridsensors (Abb. 3) durch die Verwendung einer Ag/AgCl-Ableit-elektrode, die ebenfalls auf Chlorid sensitiv ist.

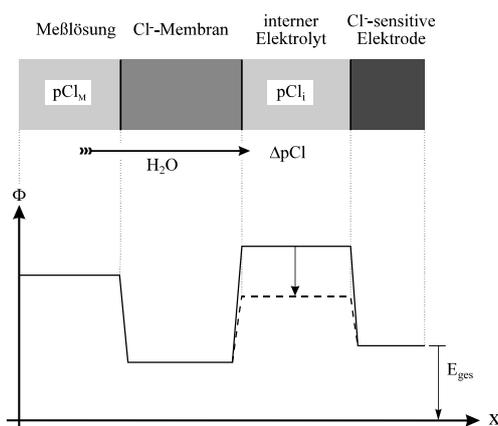


Abb. 3: Aufbau eines Cl⁻-Sensors mit inhärenter Kompensation der Potentialänderungen. Darunter ist der dazugehörige idealisierte Potentialverlauf dargestellt.

5. Experiment

Der realisierte Sensor besteht aus einer aufgedampften Silberelektrode, die chemisch chloriert wurde. Als Substrat diente ein 300 µm dickes Glasplättchen. Über der Elektrode wurde eine 2 µm dicke KCl-Schicht aufgedampft und mit Hilfe eines lithographischen float-off-Verfahrens auf einen Durchmesser von 400 µm strukturiert. Anschließend wurde die Cl⁻-selektive Membran mit Hilfe eines Dispensers aufgebracht.

6. Meßergebnisse und Diskussion

Eine Messung mit diesen Sensoren ab dem ersten Eintauchen in die Meßlösung ist in Abb. 4 wiedergegeben. Durch den Wasserfluß durch die Membran wird erst während der Messung ein flüssiger Innenelektrolyt gebildet. Damit ist bei dieser Konstruktion der osmotische Druck eine notwendige Voraussetzung für die Funktion des Sensors. Aus dem Vergleich mit baugleichen Kaliumsensoren ist bekannt, daß das Ende der internen Sättigung nach etwa 2 h eintritt und sich mit dem plötzlichen Einsetzen einer Drift von etwa 20 mV/h äußert. Aufgrund des Ausbleibens dieses Phänomens kann geschlossen werden, daß das Prinzip der internen Kompensation wirkt. Die verbleibende Drift, gut sichtbar im Bereich zwischen 20 und 40 h, wird hauptsächlich durch die Konzentrationserhöhung der Meßlösung infolge Verdunstung verursacht. Dies ist an

den Signalsprüngen nach Ersetzen der Meßlösung durch eine mit der ursprünglichen Konzentration zu erkennen.

Die Bildung des flüssigen Innenelektrolyten geht mit einer deutlichen Vergrößerung des internen Volumens einher. Dadurch wird die Membran teilweise vom Substrat abgelöst. Dieser Vorgang ist die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Sensoren in der Anfangsphase.

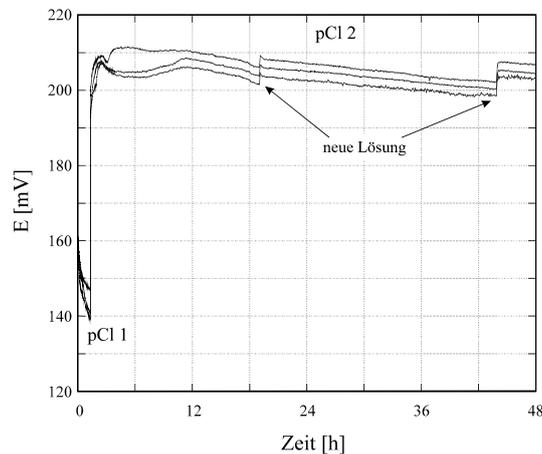


Abb. 4: Meßsignal von drei Chloridsensoren unmittelbar nach dem ersten Eintauchen in die Meßlösung.

Zur Verbesserung des Verhaltens müßten Bereiche vorgesehen werden, in denen sich die Membran leicht ablösen und damit das notwendige Volumen für den Innenelektrolyten bereitgestellt werden kann. Anderenfalls kommt es zu einem unkontrollierten und teilweise ruckartigen Ablösen der Membran vom Substrat. Die Verwendung dünnerer KCl-Schichten könnte auf einfache Weise eine Lösung dieses Problems bringen.

Der Sensor kann in einem wäßrigen Medium gelagert werden, sodaß der wäßrige interne Elektrolyt bereits zu Beginn der Messung besteht. Damit kann die Konditionierzeit verringert werden. Dabei ist darauf zu achten, daß Carrier und Weichmacher nicht aus der Membran ausgewaschen werden. Eine weitere Möglichkeit ergäbe sich durch die Verwendung hygroskopischer Substanzen für den Innenelektrolyten. Als möglicher Kandidat bietet sich Kalziumchlorid an, das sich auch aufdampfen läßt. Die nachfolgenden technologischen Schritte müßten allerdings in vollkommen trockener Atmosphäre erfolgen, da sonst die sich auf der Salzsicht bildenden Wassertropfen die Aufbringung der Membran erschweren würden.

Mit Hilfe der bisher entwickelten Festkörpersensoren ist die Realisierung eines Elektrolytlabors am Chip in greifbare Nähe gerückt.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch, W. Simon, Ion-Selective Electrode Reviews, Vol. 5, No. 1, 1983, pp. 3–92.
- [2] F. Keplinger, R. Glatz, A. Jachimowicz, G. Urban, F. Kohl, F. Olcaytug, O. Prohaska, Sensors & Actuators, B1, 1990, pp. 272–274.

Entwicklung elektrochemischer Dünnschicht-CO₂-Sensoren

R. Fasching, E. Aschauer, G. Jobst, I. Moser, G. Urban
Institut für allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

Im Rahmen dieses Beitrags wird die Entwicklung und Realisierung von miniaturisierten CO₂-Dünnschichtsensoren, welche auf drei verschiedenen Meßkonzepten basieren, präsentiert. Es handelt sich um das bekannte potentiometrische Meßprinzip der Severinghauselektrode und um zwei neue amperometrische Prinzipien. Eines dieser amperometrischen Konzepte nutzt die Chemisorption von CO₂ an einer polarisierten Rhodiumelektrode. Das andere Prinzip basiert auf einem Dissoziationsmechanismus von Kupferkomplexen, der in Abhängigkeit zu der Kohlendioxidkonzentration steht. Die Umsetzung dieser Prinzipien zu miniaturisierten Sensorelementen erfolgte dabei ausschließlich mit Hilfe der Dünnschichttechnik, die eine Integration dieser CO₂-Sensoren mit anderen Sensortypen zu einem Multisensorchip erlaubt. An Hand der Tests in Pufferlösungen und Blutserum, die gute Resultate zeigen, wird ein Vergleich zwischen den Meßcharakteristiken der drei realisierten Sensortypen möglich.

1. Einleitung

Sowohl in der medizinischen Diagnostik als auch im Bereich der Bio- und Umwelttechnik besitzt die Bestimmung von Parametern wie pH, pO₂ und pCO₂ eine große Bedeutung. Speziell in den Anwendungsbereichen der Medizin sowie der Biotechnologie mehren sich die Bestrebungen, derartige Meßsysteme zu einem Gesamtsensorsystem zusammenzufassen [1]. Um ein solches Meßsystem realisieren zu können, ist es notwendig, die einzelnen Sensortypen miniaturisiert auf einem Chip zu integrieren. Die Entwicklung auf dem Gebiet der CO₂-Sensorik, in Hinblick auf die Realisierung eines solchen Gesamtsystems, konnte noch keine zufriedenstellende Lösung präsentieren. Die zur Zeit vorgestellten elektrochemischen Dünnschichtsensoren basieren ausschließlich auf dem potentiometrischen Meßprinzip der Severinghauselektrode [2], wobei das Problem des instabilen Meßsignals dieses Konzeptes nicht gelöst werden konnte. In dieser Arbeit werden für die Realisierung von miniaturisierten CO₂-Dünnschichtsensoren zusätzlich zu dem Meßprinzip der Severinghauselektrode zwei neue amperometrische Meßverfahren eingeführt.

2. Prinzipien

Das *Prinzip der Severinghauselektrode* [3] beruht auf der Abhängigkeit des pH-Werts eines inneren Elektrolyten von der Konzentration des gelösten Kohlendioxids, der durch eine gaspermeable Membran von der Meßumgebung getrennt ist. Liegt ein Bicarbonat-elektrolyt vor, bei dem die Bicarbonatkonzentration einen Wert von 10 mmol überschreitet, ergibt sich in guter Näherung folgender Zusammenhang.

$$\Delta pH = -\Delta \log p_{CO_2} \quad (\text{Gl. 1})$$

Der pH Wert wird potentiometrisch mittels eines pH-sensitiven Elements bestimmt, mit welchem auf den Partialdruck $p\text{CO}_2$ der Meßumgebung rückgeschlossen wird.

Eines der beiden amperometrischen Meßkonzepte nützt die *Chemisorption von CO_2* an einer kathodisch polarisierten Rhodiumelektrode [4]. Das chemisorbierte Produkt kann anschließend bei einem anodischen Potential oxidiert und somit von der Rhodiumoberfläche desorbiert werden. Die bei der Desorption des Adsorbates umgesetzte Gesamtladung kann als Sensorsignal herangezogen werden.

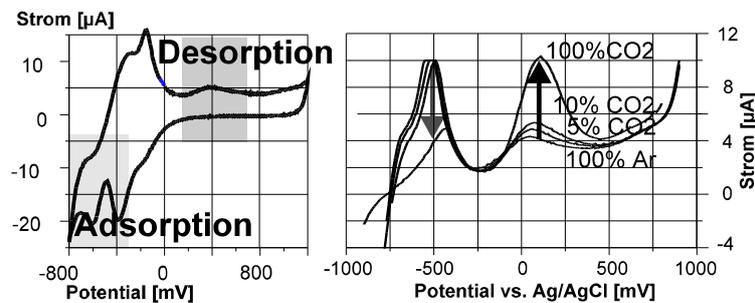
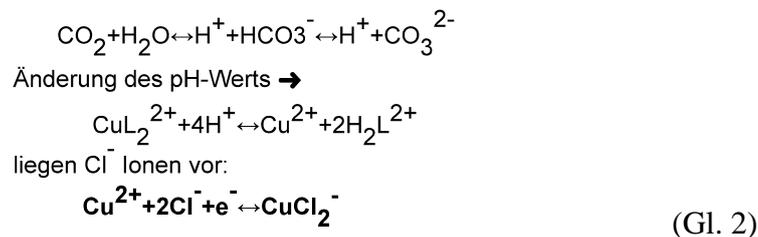


Abb. 1: Chemisorption von CO_2 an einer Rhodiumelektrode

Das Desorptionsignal (Fläche unter dem Desorptionspeak) ist sowohl abhängig von der CO_2 -Konzentration als auch von der Dauer der Adsorption, die für den in Abb. 1 dargestellten Fall 15 sec. beträgt.

Das zweite amperometrische Meßverfahren nützt die *Dissoziation von Kupferkomplexen*, wobei ungebundene Kupferionen freigesetzt werden. Das Gleichgewicht der Dissoziation wird durch den pH-Wert bestimmt, welcher durch die Konzentration des gelösten CO_2 eingestellt ist. Liegen nun neben den ungebundenen zweiwertigen Kupferionen auch Chlorionen vor, kann an einer Platinelektrode das Kupferion zu einem einwertigen Kupferchloridkomplex reduziert werden. Der dabei entstehende Reduktionsstrom steht somit über den Dissoziationsmechanismus mit der Kohlendioxidkonzentration in Beziehung und kann als Sensorsignal herangezogen werden [5]. Das Reaktionsschema ist in Gl. 2 beschrieben.



Der Prozeß ist reversibel, sodaß der Kupferchloridkomplex über einen Oxidationsschritt an einer Platinelektrode wieder zu den Ausgangsprodukten zurückgeführt werden kann. Es kann somit der Verbrauch von Kupferionen an der Kathode durch die Produktion derer an der Anode kompensiert werden, um eine Verarmung der Kupferspezien im Elektrolyten zu verhindern.

3. Aufbau und Herstellung

Für die Realisierung der CO₂-Dünnschichtsensoren wurde ein planar aufgebautes Membransystem entwickelt [6], welches die Elektrodenkonfiguration bedeckt. Der Aufbau des Membransystems wurde für alle drei Sensortypen in einer ähnlichen Weise ausgeführt, sodaß die chemischen Reaktionen in einem inneren Festkörperelektrolyten, einer Hydrogelmembran, ablaufen. Der Festkörperelektrolyt wird mittels einer gaspermeablen Membran, die den Austausch von CO₂ zwischen Meßmedium und Festkörperelektrolyten erlaubt, vom Meßmedium getrennt. Exemplarisch wird hier der Querschnitt des CO₂-Sensors, der das Prinzip der Chemisorption von CO₂ benützt, in Abb. 2 dargestellt.

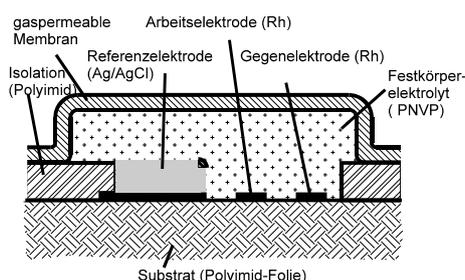


Abb. 2 Querschnitt des CO₂-Sensor nach dem Prinzip der Chemisorption von CO₂

Als Referenzelektrode wird für alle drei Sensorprinzipien eine Ag/AgCl-Elektrode eingesetzt. Die Arbeits- bzw. Gegenelektrode der amperometrischen Sensoren sind beim Prinzip der Chemisorption mittels einer Rhodiummetallisierung und beim Prinzip der Dissoziation von Kupferkomplexen als Platinelektroden ausgeführt. Die pH-Elektrode der Severinghauselektrode ist mit einer pH-sensitiven Polymerschicht (Polypyrrol) realisiert, die mittels Elektropolymerisation aufgebracht wurde [7]. Die Hydrogelmembranen, die den inneren Festkörperelektrolyt bilden, sind photostrukturierbare PolyHEMA bzw. PNVP-Schichten. Diese Membranen werden nach der Aufbringung auf den Elektroden mit den nötigen Substanzen der jeweiligen Meßprinzipien konditioniert. Über die Hydrogelschichten wird als letzter Schritt der Herstellung eine gaspermeable Membran, eine photostrukturierbare Siliconmembran, aufgebracht. Als Substrat dient eine flexible 0.1 mm dicke Polyimidfolie oder ein 0.3 mm dickes Glasplättchen.

4. Experimentelles und Meßergebnisse

Bei der Severinghauselektrode wird die Zellspannung mittels einer hochohmigen Spannungsmessung registriert. Die Messungen mit den amperometrischen Sensoren erfolgten mit einem Potentiostaten im Dreielektrodenmodus. Für das Meßprinzip der Chemisorption benötigt man ein spezielles Meßprotokoll, wobei 15 sec bei einem kathodischen Potential von -550 mV vs. Ag/AgCl das CO₂ adsorbiert wird. Anschließend wird das Potential linear, mit einer Anstiegsgeschwindigkeit von 100 mV/sec, auf ein Potential von 500 mV erhöht. Während dieses Vorganges erfolgt die Oxidation des Adsorbats. Bei dem Prinzip der Dissoziation von Kupferkomplexen beträgt das Potential der Arbeitselektrode 50 mV vs. Ag/AgCl, bei welchem die Reduktion der zweiwertigen Kupferionen abläuft. In der Abb. 3 wird als Beispiele die Meßsignale der Severinghauselektrode und des amperometrischen Sensors nach dem Prinzip der Chemisorption dar-

gestellt. Als Meßmedium dienten Pufferlösungen als auch Blutserum. Der Partialdruck der Lösungen wurde durch Spülung der Meßmedien mit der jeweiligen Gasmischung von CO₂ und Ar eingestellt.

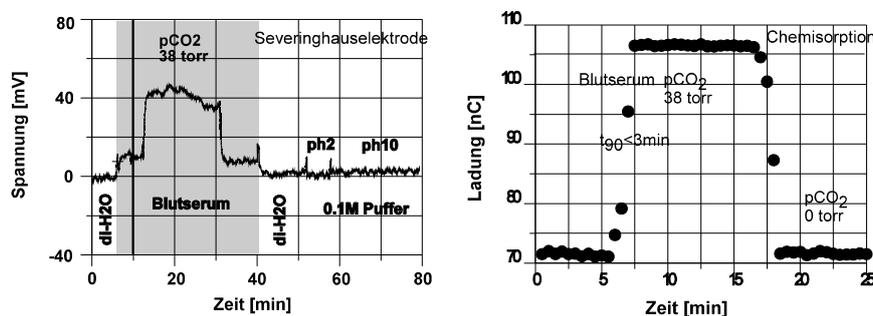


Abb. 3 Meßsignale der Severinghauselektrode und des Sensors nach dem Prinzip der Chemisorption

Die Meßsignale zeigen bei allen drei realisierten Sensortypen reversibles Verhalten. Die Severinghauselektrode zeigt nernstsches Verhalten, was einer Empfindlichkeit von 59 mV pro Dekade des CO₂-Partialdrucks entspricht. Die Meßempfindlichkeit des Sensors nach dem Prinzip der Chemisorption liegt bei 0.58 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ torr. Für den Sensor nach dem Prinzip der Dissoziation beträgt die Empfindlichkeit 13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ torr. Der Meßbereich der Sensoren liegt zwischen 10 torr bis 150 torr pCO₂, der den Anforderungen bei Anwendung im medizinischen Bereich gerecht wird. Die Ansprechzeit beträgt bei allen drei Sensortypen um 2 min. Die beste Stabilität des Meßsignals zeigte der Sensortyp nach dem Prinzip der Chemisorption mit einer Drift von < 2 %/h. Bei den beiden anderen Sensortypen wurde eine Drift des Meßsignals von < 5 %/h erreicht.

Literaturverzeichnis

- [1] Mark. E. Meyerhoff „In vivo blood-gas and electrolyte sensors: progress and challenges“, trends in analytical chemistry, Vol.12, No.6, 1993, pp.257-265.
- [2] Ph. Arquint et al. „Integrated blood-gas sensor for pO₂, pCO₂ and pH“, Sensors and Actuators B, Vol.13-14, 1993, pp.340-344.
- [3] J.W. Severinghaus, A.F. Bradley „Electrodes for blood pO₂ and pCO₂ determination“, J. Appl. Physiol., Vol.13, 1958, pp.515-520.
- [4] J. Giner „Electrochemical reduction of CO₂ on platinum electrodes in acid solutions“, Electrochimica Acta, Vol.8, 1963, pp.857-865.
- [5] J. Evans, D. Pletcher, P.R.G. Warburton, „A new electrochemical sensor of carbon dioxide“, Electroanal. Chem., Vol.262, 1989, pp.119-129.
- [6] G. Jobst et al. „Thin-film Clark-type oxygen sensor based on novel Polymer membrane systems for in vivo and biosensor applications“, Biosensor & Bioelectronics Vol.8, 1993, pp.123-128.
- [7] G. Urban et al. „Miniaturized multi-enzyme biosensors integrated with pH sensors on flexible polymer carriers for in vivo applications“, Biosensor & Bioelectronics Vol.7, 1992, pp.733-739.

Herstellung und spektroskopische Untersuchung von gassensitiven Metalloxidschichten mit katalytisch aktiven Zusätzen

R. Chabicovsky
Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

M. Ando, M. Haruta
Osaka National Research Institute (ONRI), Ikeda, Japan

Dieser Beitrag befaßt sich mit Wolframoxidschichten, die für optische Gassensoren von Interesse sind. Die Schichten wurden mit einer Sputtermethode hergestellt und enthalten ultrafeine Edelmetall-Partikel, die in sehr kleinen Mengen beim Sputterprozeß in die Schicht eingebracht wurden. Spektroskopische Untersuchungen im Wellenlängenbereich 350 – 1750 nm zeigten, daß Schichten aus WO_3/Pd und WO_3/Au bei Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft mit einer deutlichen Absorptionsänderung reagieren. Dieser reversible Effekt wird in Analogie zum Elektrochromismus als katalytischer Chromismus bezeichnet.

1. Einleitung

Der vorliegende Beitrag bezieht sich auf eine Forschungsarbeit, welche am Osaka National Research Institute in Ikeda (Japan) im Rahmen eines zweimonatigen STA-Fellowships (Science and Technology Agency) durchgeführt wurde. Dünne Schichten aus dotierten halbleitenden Metalloxiden (z.B. Co_3O_4 , NiO , CuO , Mn_3O_4 , etc.) zeigen bei Einwirkung reduzierender Gase eine Änderung der optischen Absorption [1], [2]. Dieser Effekt kann für Gassensoren genutzt werden. Unser Interesse konzentrierte sich auf Schichten aus Wolframoxid (WO_3) mit Zusätzen von ultrafeinen Edelmetallpartikel. Auf Grund der elektrochromen und gassensitiven Eigenschaften dieses Materials [3] – [6] konnte ein ähnlicher Absorptionseffekt wie bei den oben genannten Oxiden erwartet werden. Nachfolgend wird über einen Teil der durchgeführten experimentellen Arbeiten berichtet.

2. Herstellung der Schichten

Die Schichtenherstellung erfolgte mit einer Sputteranlage der Type CFS-4ES (Tokuda Manuf. Co.), wobei zwei Magnetron-Targets (Durchmesser 3") gleichzeitig benützt wurden. Die Glas-Substrate (18x18x0,1mm) waren auf einem rotierenden Substratteller montiert, sodaß eine Mischung der beiden Materialien entstand. Durch die Positionierung in der Randzone des Substrattellers erfolgte eine Schrägbeschichtung, die zu einer höheren Porosität der Schicht führt. Um eine reproduzierbare Einstellung einer sehr kleinen Edelmetallmenge (z.B. ca. 4 % Palladium) im Wolframoxid zu ermöglichen, wurde das Wolframoxid-Target mit kleiner HF-Leistung und langer Sputterzeit (100W, 60 min) betrieben. Die Zugabe von Palladium erfolgte in 11 Intervallen zu je 15 Sekunden, während der das Palladiumtarget mit einer DC-Leistung von 5 W in Betrieb war. Als Sputtergas wurde Argon mit einem Druck von 0,9 Pa verwendet. Die Beschichtung erfolgte ohne Substratheizung, d.h. nahe bei Raumtemperatur. Unter den beschriebenen

Bedingungen entstand eine Schichtdicke von 56 nm. Sie wurde mit einem Ellipsometer der Type DHA-XA2 (Mizojiri Optical Co., Ltd.) gemessen. Mit diesem Gerät konnte gleichzeitig auch der Brechungsindex bestimmt werden (1,73 bei einer Wellenlänge von 633 nm). Weitere hergestellte Schichten aus WO_3/Pt , WO_3/Au und reinem WO_3 hatten Schichtdicken von 99, 46 und 64 nm; die Brechungsindizes wurden mit 1.68, 1.87 und 1.71 gemessen. Alle Schichten waren transparent. Die WO_3 , WO_3/Pd und WO_3/Pt -Schichten hatten unmittelbar nach der Herstellung eine schwach blaue Färbung, die WO_3/Au -Schichten eine schwach rote Färbung.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die Proben in eine Quarzzelle, die mit einer Heizung und einem Thermoelement ausgestattet ist, eingebracht. Mit einem elektronischen Regler konnte die Proben temperatur auf 200 °C konstant gehalten werden. Über zwei Lichtleiter ist eine optische Verbindung zu einem Spektralphotometer Type UV-3100 PC (Shimadzu Co., Ltd.) hergestellt. Die Zuführung des Meßgases zur Quarzzelle erfolgte über einen elektronischen Durchflußregler, der auf 100 cm³/min eingestellt war. Für Vergleichsmessungen wurde natürliche Luft (gereinigt und getrocknet) verwendet. Im Rahmen dieses Projektes sind die hergestellten Schichten mit den Gasen H_2 , CO und NO_2 untersucht worden (Gaskonzentration 1% in synthetischer Luft). Ein deutlicher Meßeffect (Absorptionsänderung in dotierten Wolframoxidschichten) konnte jedoch nur bei H_2 festgestellt werden. Zusätzlich zu den spektroskopischen Untersuchungen wurde mit demselben System auch das Zeitverhalten der spektralen Absorption (Reaktion nach Ein- und Ausschalten des Meßgasstromes) gemessen. Die Meßwerterfassung und Darstellung der Ergebnisse erfolgte über einen PC. Mit Hilfe des Computers wurde auch der Absorptionsbeitrag des Substrats kompensiert, d.h. die graphisch dargestellten Ergebnisse beziehen sich nur auf die Absorption in der Schicht. Um eventuelle Störungen durch das Umgebungslicht zu vermeiden, ist die Quarzzelle mit einer lichtdichten Hülle umgeben.

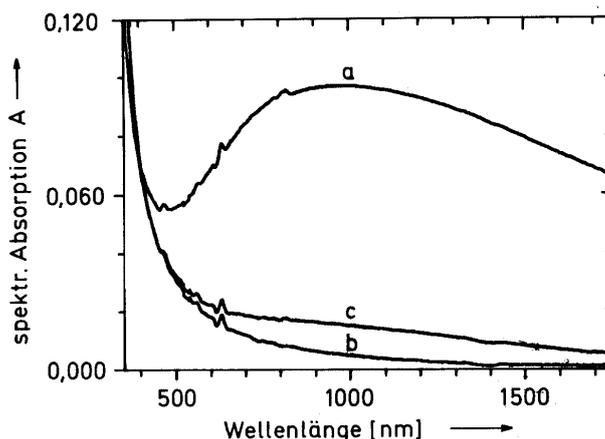


Abb. 1: Absorptionsspektrum einer WO_3/Pd -Schicht mit einer Schichtdicke von 56 nm. A (Absorbanz, Extinktion) = $\log P_0/P$ (P_0 : spektrale Strahlungsleistung des auf die Schicht auftreffenden Strahls, P : spektrale Strahlungsleistung des aus der Schicht austretenden Strahls). Kurve a: Messung unmittelbar nach der Schichtherstellung in Luft bei Raumtemperatur, Kurve b: Messung in Luft bei 200 °C, Kurve c: Messung in Luft mit 1 % Wasserstoff bei 200 °C.

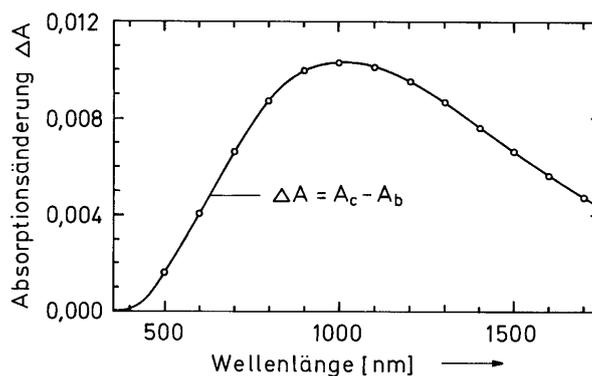


Abb. 2: Absorptionsänderung einer WO_3/Pd -Schicht bei Einwirkung eines Meßgases bestehend aus 1 % Wasserstoff in Luft, Meßtemperatur $200\text{ }^\circ\text{C}$. A_c : Meßwert aus Abb. 1 (Kurve c), A_b : Meßwert aus Abb. 1 (Kurve b).

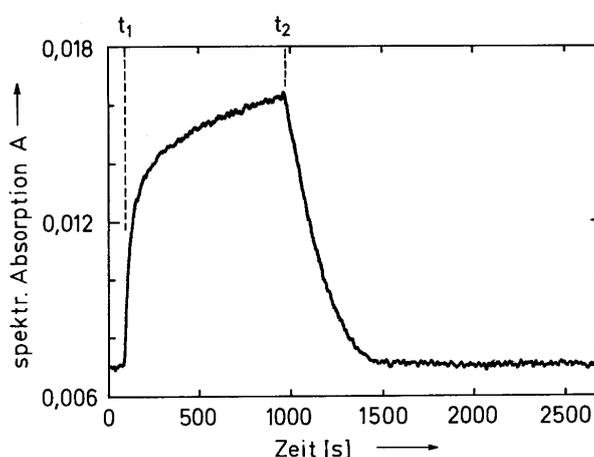


Abb. 3: Zeitverhalten der spektralen Absorption (Wellenlänge 900 nm) einer WO_3/Pd -Schicht bei Meßgasänderungen (Definition von A siehe Abb. 1), Meßtemperatur $200\text{ }^\circ\text{C}$, Meßintervalle: 0 bis t_1 und ab t_2 : Messung in Luft, t_1 bis t_2 : Messung mit 1 % H_2 in Luft.

4. Ergebnisse

Beim Sputtern kann das Plasma infolge des Wassergehalts im Restgas der Sputterkammer Wasserstoffatome enthalten, die in die Schicht eingebaut werden. Es entsteht ein Gemisch aus WO_3 und H_xWO_3 (Wolframbronze). Das breite Absorptionsband von Wolframbronze ist in Abb. 1, Kurve a, zu sehen. Die beobachtete schwach blaue Färbung der Schicht ist ebenfalls mit der Bildung von Wolframbronze erklärbar [7], [8]. Nach Ausheizen der Schicht bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ verbleibt nur WO_3 , welches lediglich im kurzwelligeren Bereich absorbierend ist (Abb. 1, Kurve b). Bei späterer Einwirkung von Wasserstoff bildet sich mit Unterstützung durch das Palladium wieder Wolframbronze, wodurch die Absorption vergrößert wird (Abb. 1, Kurve c). Dieser Vorgang ist reversibel und kann in Analogie zum Elektrochromismus als katalytischer Chromismus bezeichnet werden. Die Schnelligkeit des Effektes (siehe Abb. 3) wird vor allem durch die temperaturabhängigen Vorgänge bei der Adsorption und Desorption von Gasatomen

bestimmt. In Abb. 2 ist die Absorptionsänderung als Funktion der Wellenlänge bei Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft dargestellt. Dieses Diagramm zeigt, daß bei einer Wellenlänge von etwa 1000 nm der größte Effekt auftritt. In Abb. 3 ist das Zeitverhalten der spektralen Absorption nach Ein- und Ausschalten des Meßgasstromes (1 % H₂ in Luft) dargestellt. Auffallend ist die gute Reproduzierbarkeit, d.h. nach Abschalten des Meßgasstromes geht die optische Absorption wieder exakt auf den ursprünglichen Wert zurück.

Eine WO₃/Au-Schicht zeigte ebenfalls eine deutliche Absorptionsänderung bei der Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft. Im Absorptionsspektrum dieser Probe war auch das für Gold charakteristische Plasmon-Absorptionsband bei 550 nm klar erkennbar. Daraus kann man schließen, daß das Gold in Form von ultrafeinen Partikeln (Abmessungen wenige nm) in der WO₃-Schicht verteilt ist. Bei Schichten aus WO₃/Pt und Schichten aus reinem WO₃ konnte keine meßbare Absorptionsänderung bei Einwirkung von 1 % Wasserstoff in Luft festgestellt werden.

Danksagung

Dieses Projekt wurde im Rahmen des STA-Fellowships ID No.093005 durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung sind wir der JISTEC (Japan International Science & Technology Exchange Center) und dem MITI (Ministry of International Trade and Industry, Japan) zu Dank verpflichtet. Weiters danken wir Herrn Dr. Reikichi Iwamoto (Director General) für die freundliche Unterstützung der im ONRI durchgeführten Arbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta: „Enhancement in the Optical CO Sensitivity of NiO Film by the Deposition of Ultrafine Gold Particles“, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90(7), 1994, 1011-1013.
- [2] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, „Optical CO Sensitivity of a CuO Film Induced by the Deposition of Ultrafine Gold Particles“, Proc. 5th Int. Meeting on Chemical Sensors, Rom, 1994, 1156-1159.
- [3] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, „Gold-Loaded Tungsten Oxide Sensor for Detection of Ammonia in Air“, Chemistry Letters, 1992, 639-642.
- [4] D.J. Smith, J.F. Vetelino, R.S. Falconer, E.L. Wittman, „Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications“, Sensors and Actuators B, 13-14 (1993), 264-268.
- [5] K. Ito, T. Ohgami, T. Nakazawa, „Effect of water on hydrogen-sensitive tungsten oxide films“, Sensors and Actuators B, 12 (1993), 161-167.
- [6] H.M. Lin, C.M. Hsu, H.Y. Yang, P.Y. Lee, C.C. Yang, „Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors“, Sensors and Actuators B 22 (1994), 63-68.
- [7] S. Matsumoto, „Electronic Display Devices“, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [8] M. Green, Z. Hussain, „Optical properties of lithium tungsten bronze thin films“, J. Appl. Physics 74 (5), 1993, 3451-3458.

Sensoren in Mikro-Technologie für die Messung von Umweltparametern

K. Riedling, W. Fallmann, B. Luger, P. Svasek, W. Winkler
Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien,
1040 Wien

In diesem Beitrag sollen die spezifischen Anforderungen, die an Sensoren für die Messung von Umweltparametern gestellt werden, und die Aspekte einer Implementierung dieser Sensoren mit mikrotechnologischen Methoden diskutiert werden. Die geringen geometrischen Abmessungen von Mikrosensoren erweisen sich in der Regel als nur von untergeordneter Bedeutung für ihren Einsatz; weitaus größere Vorzüge weisen Mikrosensoren dank ihrer Integrierbarkeit, ihres geringeren Verbrauchs an Energie und sonstigen Betriebsmitteln und ihrer größeren Zuverlässigkeit auf.

1. Einleitung

Das Monitoring von Umweltparametern umfaßt eine große Anzahl sehr heterogener Meßaufgaben, die von der Erfassung einfacher physikalischer Parameter wie Temperatur und Luft- oder Wasserdruck bis zur Bestimmung komplexer Daten, etwa der Konzentration und Verteilung von Pestiziden, reichen können. Die Messungen sollen vielfach über längere Zeiträume — in der Größenordnung von Monaten bis Jahren —, an einer Vielzahl von Meßstellen im Gelände, und mit einem möglichst geringen Installations- und Wartungsaufwand durchgeführt werden [1] – [3]. Damit sind von dem Meßsystem vielfach Randbedingungen zu erfüllen, die bei Messungen in einer Laborumgebung keine oder nur eine äußerst untergeordnete Rolle spielen, wie etwa:

- Große funktionelle Lebensdauer der Sensoren und hohe Stabilität ihrer Parameter;
- möglichst große Intervalle für Wartungsarbeiten; anzustreben ist ein wartungsfreier Betrieb über die gesamte vorgesehene Einsatzdauer des Meßsystems;
- geringer Verbrauch an Energie und Betriebsmitteln (z.B. chemischen Reagenzien);
- weitgehende Immunität gegen elektromagnetische und mechanische Störeinflüsse;
- niedrige Herstellungs-, Installations- und Betriebskosten und leichte Fertigbarkeit;
- Eignung für einen simultanen Einsatz vieler räumlich verteilter Meßsysteme;
- Kompatibilität mit vorhandenen Einrichtungen.

Diese Forderungen beeinflussen nicht nur den mechanischen Aufbau der Komponenten des Meßsystems und die darin eingesetzte Elektronik, sie erfordern insbesondere einen speziellen Aufwand bei der Wahl der zu verwendenden Sensoren.

2. Anforderungen an Sensoren in einem Umwelt-Meßsystem

Stabilität und Immunität gegen Störungen aller Art sowie gegen degradierende Einwirkungen sind die wesentlichsten von Sensoren für Umweltparameter geforderten Eigen-

schaften: Da die Sensorelemente zwangsläufig den mechanischen, elektrischen und chemischen Einflüssen aus ihrer Umgebung ausgesetzt sein *müssen*, während beispielsweise die Datenakquisitions- und Auswerteelektronik beliebig aufwendig gekapselt und abgeschirmt werden kann, kommt ihrer Konzeption eine besondere Bedeutung für die wartungsfreie Betriebs- und Lebensdauer der Datenakquisitionseinheiten zu.

Die Sensoren in Meßsonden für Umweltdaten sind in der Regel entweder funktionell in direktem Kontakt mit Niederschlags-, Oberflächen- oder Grundwasser, oder sie müssen zumindest einen derartigen Kontakt über beliebig lange Zeiträume zulassen. Der Kontakt mit Wasser kann nicht nur zu chemischen oder mechanischen Korrosionserscheinungen führen; in den meisten Fällen ist auch mit einer Belastung durch Schlamm oder organische Substanzen, also Bakterien oder Algen, zu rechnen. Dazu kommen noch potentielle mechanische Beschädigungen durch Pflanzen, Tiere und Menschen.

Weiters ist in den meisten Einsatzfällen ein extrem großer Bereich für die Betriebstemperatur zu erwarten, der von unter -30 °C bis $+70\text{ °C}$ und mehr reichen kann, wenn die Sensoren direkter Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden. Nicht nur die jahreszeitlichen Temperaturschwankungen, auch die täglichen Temperatur-Wechselbelastungen tragen zu einer vorzeitigen Alterung der Sensoren und einer Drift ihrer Parameter bei.

Meßeinrichtungen für Umweltparameter sind zudem in der Regel elektromagnetischen Störungen ausgesetzt, sei es durch natürliche Ursachen, sei es durch vagabundierende Ströme oder Störfelder von Energieversorgungseinrichtungen. Diese beeinflussen zwar nicht notwendigerweise den Sensor selbst, sie können aber die Meßdaten verfälschen, wenn sie dem Meßsignal überlagert werden. Dies ist wiederum um so schwieriger zu verhindern, je kleiner die von den Sensoren abgegebenen Signalpegel und je größer die Distanzen sind, über die diese Signale weitergeleitet werden müssen. Zudem können selbst vergleichbare Sensoren in Abhängigkeit von ihrem Aufbau mehr oder weniger empfindliche Antennen für elektromagnetische Störungen darstellen; auch im Hinblick auf die Unterdrückung elektromagnetischer Störungen kann also die Auswahl des Sensorelements die Eigenschaften des gesamten Meßsystems nachhaltig bestimmen.

Die *Abmessungen* der Sensoren, die für viele andere Anwendungen (zum Beispiel im medizinisch-biologischen Bereich) eine kritische Eigenschaft darstellen, sind hingegen für die Messung von Umweltparametern in der Regel von untergeordneter Bedeutung. Bei den meisten interessierenden Umweltdaten handelt es sich um eher globale Größen mit — zumindest im Vergleich zu den Abmessungen einer Meßstelle — vernachlässigbarer örtlicher Varianz; in manchen Fällen sind sogar *Minimaldimensionen* eines Sensors erforderlich, um einen erwünschten integrierenden Effekt zu erzielen, beispielsweise bei einem Regenschirm. Zudem können Störungen durch Kontaminations-Beläge zumindest in ihrem Einfluß verringert werden, wenn die Abmessungen eines Sensors ausreichend groß gegen die zu erwartenden Belagdicken sind; dies ist beispielsweise bei Leitfähigkeits- und Ionenkonzentrations-Messungen zu berücksichtigen.

3. Der Einsatz von Mikrosensoren in Umwelt-Meßsystemen

Der entscheidende Vorteil von Sensoren, die in Mikrotechnologie hergestellt wurden, liegt in ihrer potentiellen *Integrierbarkeit*. Dies kann sowohl die Möglichkeit bedeuten, mehrere ähnliche Sensoren in einem Arbeitsgang in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander herstellen zu können; noch viel wichtiger ist die Integrierbarkeit mit aktiven Komponenten, also im allgemeinen mit der zugehörigen Signalkonditionier-Elektronik. Dies kann die folgenden Vorteile bieten:

- Vorverstärker können in unmittelbarer Nähe des Sensors angeordnet werden. Damit kann der Pegel des Ausgangssignals des Sensors angehoben und/oder seine Impedanz reduziert werden; beides verringert den Einfluß elektromagnetischer Einstrahlungen auf das Meßsignal. Darüber hinaus kann die weitere Elektronik einfacher ausgelegt werden, weil weniger kritische Anforderungen (beispielsweise im Hinblick auf Rauschen und Drift von Parametern) an sie gestellt werden.
- Wie bei anderen integrierten Bausteinen auch erhöht sich die Zuverlässigkeit des Gesamtsystems bei Verwendung einer mit dem eigentlichen Sensor integrierten Signalverarbeitung, weil insgesamt weniger Komponenten (und vor allem weniger Verbindungsstellen nach außen) zu einem Systemausfall beitragen können.
- Die geringen Dimensionen von Mikrosensoren erlauben es, zusätzliche Sensorelemente, beispielsweise für eine Temperaturkompensation, in unmittelbarer Nähe des eigentlichen Sensors unterbringen zu können.
- Eine mit dem Sensor integrierte Signalkonditionierung ermöglicht eine *Verarbeitung* seines Ausgangssignals, die über eine reine Vorverstärkung weit hinausgehen kann. Es kann sich dabei um die Kompensation von Störeffekten (im allgemeinen um eine Temperaturkompensation) handeln, aber selbst aufwendigere Verarbeitungsschritte wie eine Linearisierung der Sensorkennlinie oder die Bildung des Kehrwertes des gemessenen Signals sind denkbar. (In Anbetracht der Vorteile, die numerische Kalibrierungs- und Datenverarbeitungsverfahren bieten [4], muß dies jedoch nicht in allen Fällen ein zwingendes Argument darstellen.)
- Die beschriebenen Mechanismen erlauben es, die Spezifikationen von im Prinzip einfachen und billigen Sensoren soweit zu verbessern, daß diese vielfach anstelle weit teurerer Standard-Sensoren eingesetzt werden können.

Nicht unerwähnt sollte bleiben, daß Sensoren in Mikrotechnologie dank ihrer kleineren geometrischen Abmessungen in der Regel auch einen geringeren Energieverbrauch aufweisen als „klassische“ Sensoren, was sie wiederum für eine Verwendung in autarken Systemen mit platzbedingt sehr limitierten Energieressourcen prädestiniert.

4. „Klassische“ und Mikrosensoren

Mikrosensoren können entweder durch Anwendung von Mikrotechnologien auf „klassische“ Sensorkonzepte realisiert werden, oder aber auf Konzepten beruhen, die ausschließlich mit mikrotechnologischen Methoden ausgeführt werden können.

So kann beispielsweise das Konzept der „klassischen“ kapazitiven Druckmeßdosen durch mikromechanische Bearbeitung, beispielsweise von Silizium, implementiert werden; Pt100-Temperaturfühler oder Thermoelemente können mit Dünnschichtprozessen hergestellt werden. Durch geeignete Kombinationen von Schichtabscheidungs- und Ätzprozessen können selbst relativ komplexe Strukturen realisiert werden, wie etwa Durchfluß-Meßzellen oder Mehrkammer-Elektroden. Allerdings sind nicht alle „klassischen“ Sensorprinzipien für eine Miniaturisierung geeignet; auch sind ihnen vielfach neuartige Sensorkonzepte von ihren Spezifikationen und/oder ihrem Preis her deutlich überlegen.

Dazu zählen beispielsweise piezoresistive Absolut- oder Differenzdrucksensoren, bei denen eine Temperaturkompensation und eventuell sogar ein Vorverstärker mitintegriert werden können. Weit verbreitet und daher preisgünstig erhältlich sind integrierte

Halbleiter-Temperaturfühler auf Siliziumbasis, die ein vorverstärktes Signal abgeben und ein für viele Anwendungen ausreichend lineares und hinreichend genau kalibriertes Übertragungsmaß aufweisen. Der Ausgangspegel dieser Fühler — typisch 1 mV/K — liegt um etwa zwei Größenordnungen über dem Ausgangspegel von Thermoelementen und ist dementsprechend leichter weiterzuverarbeiten. Erwähnt werden sollten in dieser Gruppe noch Strahlungsdetektoren oder kapazitive Feuchtigkeitsfühler, deren Meßprinzip überhaupt nur durch mikrotechnologische Methoden realisiert werden kann.

5. Verfügbarkeit von Mikrosensoren für Umwelt-Monitoring

Für die gebräuchlicheren Umweltparameter ist die Verfügbarkeit kommerzieller mikrotechnologisch hergestellter Sensoren — zum Teil mit integrierter Signalverarbeitungselektronik — heute bereits sehr gut. Vielfach stehen für eine Meßaufgabe sogar mehrere Alternativkonzepte zur Auswahl, sodaß ein für eine gegebene Aufgabenstellung optimaler Sensortyp gewählt werden kann. Zu beachten ist dabei jedoch, daß aus den oben genannten Gründen — Korrosion oder Kontamination — nicht alle Konzepte kommerzieller Mikrosensoren tatsächlich für Umweltmessungen geeignet sind. Vielfach ergeben sich auch Einschränkungen aus dem Umstand, daß Sensoren unter anderen Bedingungen betrieben werden müssen als denen, für die sie ursprünglich entwickelt wurden (beispielsweise in einem unterschiedlichen Temperaturbereich). Dies kann spezielle Maßnahmen für den Einsatz der Sensoren erfordern (zum Beispiel eine aufwendigere Temperaturkompensation), in anderen Fällen aber eine erfolgreiche Verwendung der Mikrosensoren überhaupt verhindern.

Eigenentwicklungen der eigentlichen Sensorelemente sind, soweit dies notwendig und zweckmäßig erscheint, mit den relativ bescheidenen Mitteln einer Universität wohl möglich. Eine *Integration* mit aktiven elektronischen Bauelementen, wie sie für die Realisierung einer monolithisch integrierten Signalkonditionierelektronik erforderlich wäre, übersteigt jedoch wohl auch noch in der fernerer Zukunft die Möglichkeiten (unserer) universitären Labors.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Riedling, W. Ripl, W. Fallmann, W. Frischauf, B. Luger, P. Svasek, W. Winkler: „Langzeit-Registrierung von Umweltparametern“, in: „Mikroelektronik 93, Berichte der Informationstagung ME 93“, ÖVE-Schriftenreihe Nr. 5, Wien 1993, pp. 147 – 152.
- [2] K. Riedling, W. Ripl, W. Fallmann, W. Frischauf, B. Luger, P. Svasek, W. Winkler, „Autonome Datenerfassungs- und Registriereinheiten für Umweltparameter“, Österr. Chemie-Zeitschrift 2/1994, pp. 36 – 40.
- [3] K. Riedling, W. Ripl, W. Fallmann, Ch. Hildmann, B. Luger, P. Svasek, W. Winkler, „Monitoring für die Hydrologie“, in: „Multisensorpraxis“, ed. H. Ahlers, in Vorbereitung.
- [4] K. Riedling, B. Luger, P. Svasek, W. Winkler, „Strategies for the design of systems for the monitoring of environmental parameters“, *Experimental Technique of Physics*, Vol. 40, No. 2, 1994, pp. 151 – 164.

Optischer Sensor zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Flugasche

A. Schneider, R. Chabicovsky

Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

Der vorgestellte optische Sensor ermöglicht die On-line-Messung von Kohlenstoff in Flugasche. Es handelt sich um eine indirekte Meßmethode, wobei aus dem diffusen Reflexionsvermögen der Flugasche auf den Kohlenstoffgehalt geschlossen wird. Eine Störgröße ist durch die Anwesenheit von ebenfalls dunklem Eisenoxid gegeben, welches durch eine induktive Messung näherungsweise erfaßt werden kann. Die vorläufig erzielte Meßgenauigkeit liegt bei ca. 0.5 Prozentpunkten im Bereich von 0 – 7% Kohlenstoff.

1. Einleitung

Flugasche ist ein beim Betrieb von Kohlekraftwerken entstehendes Abfallprodukt. Die anfallenden Mengen und Kosten einer Entsorgung liegen in wirtschaftlich bedeutender Größenordnung. Flugasche kann aber auch einer Verwertung bei der Zementherstellung zugeführt werden, wenn der Anteil des Kohlenstoffs unter 5% liegt. Mit einer Regelung des Verbrennungsprozesses kann dieser Grenzwert eingehalten werden. Dazu ist aber eine On-line-Messung des unverbrannten Kohlenstoffanteils in der Flugasche notwendig. Aufbauend auf einer experimentellen Vorarbeit [1] und einer theoretischen Bewertung verschiedener Meßmöglichkeiten [2] – [6] wurde am Institut für Allgemeine Elektrotechnik in Zusammenarbeit mit der EVN (Energieversorgung Niederösterreich) ein geeigneter Sensor mit optischem Meßprinzip entwickelt.

2. Wirkungsweise

Der Sensor zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Flugasche arbeitet auf der Basis von Reflexionsmessungen. Die Wirkungsweise ist in Abb. 1 dargestellt. Als Lichtquelle dient eine ultraleuchtstarke rote LED (635 nm, 3000 mcd). Die parallel austretende Strahlung wird durch ein kegelförmiges Acrylglaselement mit kegelförmiger Vertiefung gebrochen und als heller Ring auf der Asche abgebildet. Das Zentrum bleibt dunkel und liefert keinen Beitrag zum Meßsignal. In einem Kreis um die Lichtquelle herum sind sechs Photodioden angeordnet. Von diesen empfangen fünf die reflektierte Strahlung, während die sechste blind ist gegenüber der Asche, dafür aber durch einen Kanal Licht von der Leuchtdiode erhält und somit als Referenzdiode wirkt. Dadurch kann das Reflexionsvermögen unabhängig von Schwankungen der Bauelemente-Eigenschaften (Temperatur, Alterung) gemessen werden.

Es ist wichtig, daß nur die diffuse, nicht aber die reguläre Reflexion gemessen wird. Da Kohle glänzt, würden große Meßfehler entstehen, wenn man spiegelnde Reflexion nicht eliminieren würde. Zu diesem Zweck wird das von der Leuchtdiode emittierte Licht linear polarisiert. Vor den Photodioden ist ein um 90° gedrehtes Polarisationsfilter angebracht, welches regulär reflektierte Strahlung (spiegelnde Reflexion) unterdrückt.

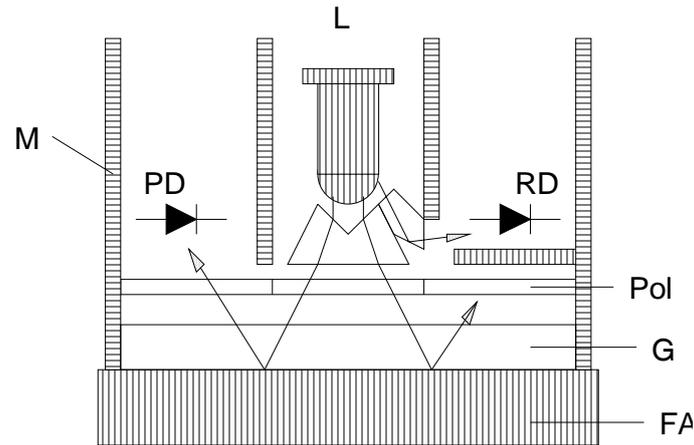


Abb. 1: Schematische Anordnung der optischen Komponenten: L...Leuchtdiode, PD...Photodiode, RD...Referenzdiode, Pol...Polarisationsfilter, G...Glasscheibe, FA...Flugasche, M...Meßzylinder (drehbar, verschiebbar). Ein Kegelstumpf aus Acrylglas mit einem kegelförmigen Loch lenkt das Licht auf einen ringförmigen Außenbereich, der zentrale Bereich bleibt dunkel.

Die in Abb. 1 dargestellten Teile (mit Ausnahme der Flugasche FA) befinden sich in einem kompakten Meßzylinder, der verschiebbar und in einem kleinen Winkel drehbar ist. Durch Drehbewegungen des Meßzylinders werden die Kohlepartikel in Kontakt mit der Glasplatte zerrieben. Dies führt zu einer Vergrößerung der absorbierenden Oberfläche und somit zu einer Abnahme der Reflexion (Abb. 2), wobei die Stärke dieser Abnahme ein Maß für den Kohlenstoffgehalt ist.

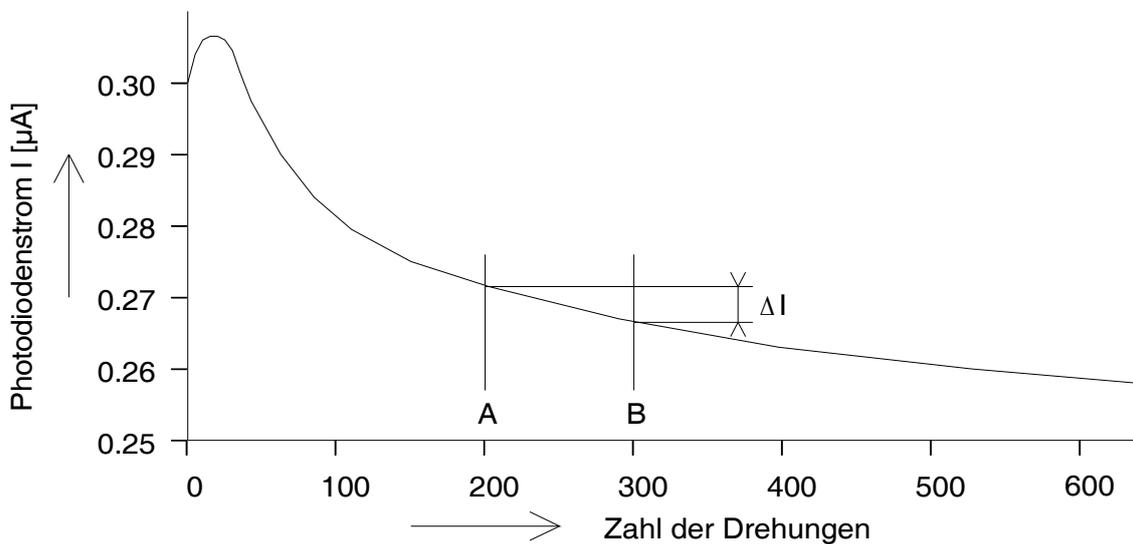


Abb. 2: Das diffuse Reflexionsvermögen einer Ascheprobe – hier dargestellt durch den Photodiodenstrom $I/\mu\text{A}$ – nimmt bei fortgesetztem Zerreiben der Kohlepartikel stetig ab. Nach 200 und 300 Drehungen des Meßzylinders wurde bei dieser als Beispiel gezeigten Probe eine Bestimmung der mittleren Korngröße durchgeführt (A: $98,5 \mu\text{m}^2$, B: $89,5 \mu\text{m}^2$).

Es existiert noch ein zweiter lichtabsorbierender Aschebestandteil, nämlich Eisenoxid in verschiedenen Oxidationsstufen. Dieses wird nicht zerrieben und beeinflusst das Meßergebnis dahingehend, daß die Änderung des Reflexionsvermögens durch das Zerreiben der Kohlepartikel bei einem geringen Eisenoxidanteil relativ stärker ausfällt als bei einem hohen Prozentsatz Eisenoxid. Mißt man die Änderung der Reflexion als Differenz zweier Meßwerte (nach 200 und 300 Drehungen), so erhält man eine Kurvenschar mit dem Eisenoxidgehalt als Parameter (Abb. 3). Eine Messung des Eisenoxidanteils ist näherungsweise möglich, indem eine Luftspule mit Asche befüllt und die Änderung der Induktivität ausgewertet wird. Aus den gemessenen Photodiodenströmen I_{200} und I_{300} läßt sich mittels Division durch den Referenzwert I_{ref} das Reflexionsvermögen berechnen, wobei noch durch einen konstanten Kalibrierfaktor k dividiert werden muß, der aus einer Messung mit einem standardisierten Weißpulver (Bariumsulfat) gewonnen wird. Der Differenzwert ΔR ergibt sich aus folgender Formel:

$$\Delta R = R_{200} - R_{300} = \frac{I_{200}}{I_{\text{REF}}k} - \frac{I_{300}}{I_{\text{REF}}k}, \quad k = \frac{I_{\text{WEISS}}}{I_{\text{REF}}} \quad (1)$$

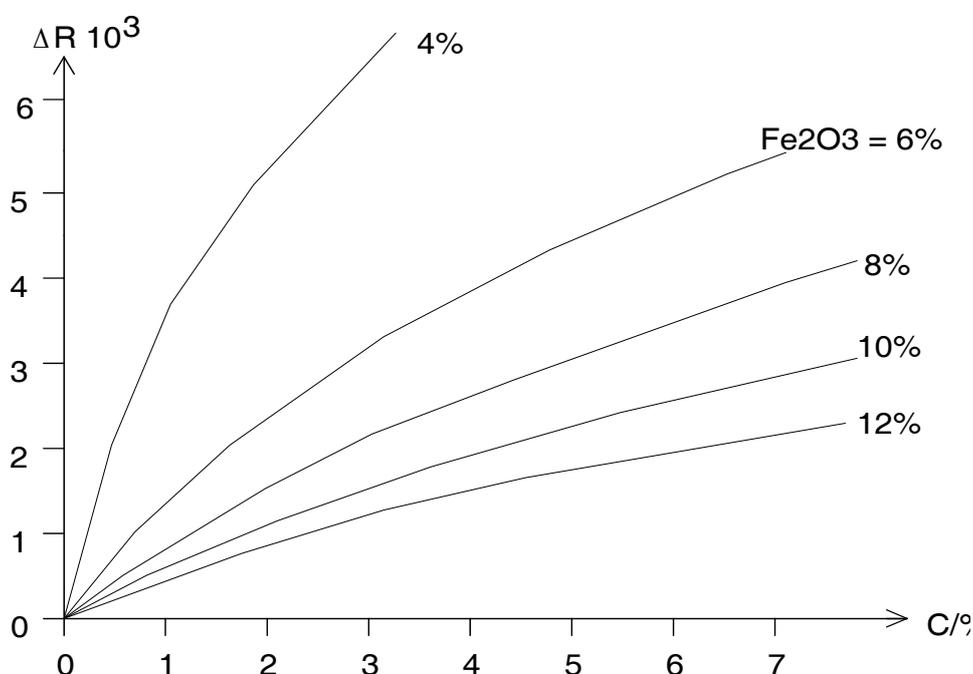


Abb. 3: Die Abnahme des diffusen Reflexionsvermögens ΔR dargestellt als Differenz der Reflexionswerte nach 200 und 300 Drehungen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt mit dem Eisenoxidgehalt als Parameter. Die dargestellten Kennlinien ergeben sich aus einer Modellrechnung.

3. Modellbildung

Im allgemeinen wird die diffuse Reflexion mit der Theorie von Kubelka-Munk [7] beschrieben. Es hat sich jedoch gezeigt, daß im Fall der Flugasche diese Theorie nicht ausreicht. Es wurde daher ein eigenes Modell entwickelt, bei dem die Asche als aus sehr kleinen gläsernen und schwarzen Würfeln zusammengesetzt gedacht wird. Damit konnten die bei der vorgestellten Meßmethode auftretenden Phänomene wie Abnahme

der Reflexion durch Reibung der Asche (Teilen der schwarzen Würfel) und Einfluß des Eisenoxidgehalts (schwarze Würfel, die nicht geteilt werden) erklärt werden. In Abb. 3 ist eine mit diesem Würfelmodell berechnete Kurvenschar dargestellt. Ein Vergleich mit praktischen Messungen zeigte eine recht gute Übereinstimmung.

4. Ergebnis

An 60 Ascheproben konnte im Labor eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,5$ Prozentpunkten für den Bereich von 0 – 7% Kohlenstoff erreicht werden. Nach einer längeren Umbauphase wird der Sensor zur Zeit im Kraftwerk Dürnrrohr installiert. Die gesamte Meßeinrichtung ist eine Sensor-Aktor Kombination, die von einem Computer gesteuert wird. Für eine einzelne Messung wird eine Meßzeit von ca. 5 Minuten benötigt. Danach wird mit einem speziellen Algorithmus aus den Meßsignalen „Reflexion absolut“, „Reflexion-Differenz“ und „Eisenoxid“ der Kohlenstoffgehalt berechnet. Eine abschließende Aussage über die in der Praxis erzielbare Meßgenauigkeit war zu Annahmeschluß dieses Beitrags noch nicht möglich. Der hier beschriebene Sensor und sein Meßverfahren wurden im November 1994 zum Patent angemeldet.[8]

Danksagung

Wir danken der Firma EVN für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes Nr. EVN 018/45113619 und allen Mitarbeitern des Kraftwerks Dürnrrohr für ihre tatkräftige Mithilfe. Insbesondere sind wir dem Kraftwerksleiter, Herrn Dr. A. Aumüller, für seinen persönlichen Einsatz sehr zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Schwarz: „Entwicklung einer optoelektronischen Methode zur kontinuierlichen Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Flugasche“, Diplomarbeit am Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, 1991.
- [2] R.D. Kempster, P.Crosse: „Apparatus for monitoring the carbon content of boiler flue ash“, European Patent Application Nr. 86307677.4; 1986 (CO₂-Messung).
- [3] R.C. Brown: „Method and apparatus of measuring unburned carbon in fly-ash“, United States Patent Nr.5,069,551; 1991 (Photoakustik).
- [4] E. Peltonen: „Verfahren und Einrichtung zum Messen des Kohlegehaltes in Flugasche“, Deutsches Patent Nr. P3303177.0; 1983 (Kapazitätsmessung).
- [5] D.N. Trerice: „Method and apparatus for measurement of carbon content in fly-ash“, United States Patent Nr.4,705,409; 1987 (Mikrowellen-thermisch).
- [6] N.G. Cutmore: „Determination of carbon in fly ash from microwave attenuation and phase shift“, United States Patent Nr. 5,177,444; 1993.
- [7] G. Kortüm: „Reflexionsspektroskopie“, Springer 1969.
- [8] A. Aumüller, R. Chabicosky, A. Schneider: „Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung des Kohlegehalts in Asche“, Österreichische Patentanmeldung Nr. A2195/94, Kl.G01N; Nov.1994.

Trockenätzen zur Herstellung von Si/SiGe Infrarotdetektoren

P. Kruck, M. Helm, G. Bauer, K. Lübke*
Institut für Halbleiterphysik, Universität Linz
***Institut für Mikroelektronik, Universität Linz**
A-4040 Linz

Eine neue Generation von Silizium-kompatiblen Infrarotdetektoren könnte auf Inter-subbandübergängen in Si/SiGe Quantentöpfen basieren. Im vorliegenden Beitrag werden die Herstellung solcher Detektoren beschrieben und erste Ergebnisse zu ihrer Charakterisierung vorgestellt. Ein zentraler technologischer Schritt, das Ätzen der Detektormesas, wird mit einem CF_4 Plasma durchgeführt. Die Anwendbarkeit dieses Ätzverfahrens zur Herstellung von Quantendrähten auf Si/SiGe wird aufgezeigt.

1. Einleitung

Das Materialsystem Si/SiGe ist vielversprechend in Hinblick auf die Herstellung von Infrarotdetektoren im 10 μm Bereich, die mit der Siliziumtechnologie kompatibel sind. Dabei wird die Diskontinuität des Valenzbandes zwischen Si und SiGe ausgenutzt, wodurch im SiGe ein Quantentopf für Löcher entsteht, sofern die epitaktischen Schichten auf Si-Substraten gewachsen werden. Die Detektion der Infrarotstrahlung basiert auf optischen Übergängen zwischen Subbändern in den SiGe Quantentöpfen, wobei sich das angeregte Subband energetisch nahe am Topfrand oder schon im Kontinuum befindet. Bis jetzt wurden solche Intersubband-Detektoren hauptsächlich im GaAs/AlGaAs Heterosystem realisiert [1]. Der jüngste Fortschritt im epitaktischen Wachstum des Si/SiGe Materialsystems hat jedoch auch detaillierte Studien der Infrarot-Intersubbandabsorption ermöglicht [2] und zur Demonstration der Detektion von Infrarotstrahlung geführt [3].

Die kontrollierte Herstellung von Detektorelementen und speziell von Arrays erfordert geeignete Ätztechniken. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über das reaktive Ionenätzen von Si/SiGe Detektorstrukturen. Ferner werden die ersten Resultate der Detektorcharakterisierung präsentiert und abschließend Vorversuche zur Herstellung von sub- μm Strukturen auf Si/SiGe beschrieben.

2. Si/SiGe Infrarotdetektoren

Eine typische Detektorstruktur wird auf einem semi-isolierenden Si (001) Substrat und einer Si Pufferschicht mit Molekularstrahlepitaxie gewachsen und ist folgendermaßen aufgebaut: Die aktive Schicht besteht aus etwa 10 - 20 Perioden von pseudomorphen SiGe Quantentöpfen (Ge Gehalt etwa 30%, Dicke etwa 3 nm), die jeweils durch eine Si Barriere (Dicke 20 - 30 nm) voneinander getrennt sind. Die Töpfe sind p-dotiert (etwa $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) durch den Einbau von Boratomen. Die aktive Schicht wird beidseitig von ebenfalls p-dotierten Kontaktierschichten eingeschlossen. Ein auftreffendes Infrarotphoton kann nun ein Loch vom Grundzustand in ein angeregtes Subband heben, wo es zum Photostrom beitragen kann (siehe Inset in Abb. 1). Der Dunkelstrom ist somit bei

tiefen Temperaturen durch Tunneln dominiert und bei höheren Temperaturen durch thermionische Emission über die Barrieren. Normalerweise (d.h. in einfachen, isotropen Bandstrukturen, wie z.B. dem Leitungsband von GaAs) können Übergänge zwischen Subbändern nur durch Strahlung mit einer Polarisationskomponente senkrecht zu den Schichten angeregt werden. Die Strahlung wird dann über eine schräg angeschliffene Kante der Probe eingekoppelt. Obwohl diese Auswahlregel im Valenzband von SiGe nicht mehr strikt gültig ist, wurde in den meisten Messungen dasselbe Einkopplungsverfahren angewandt.

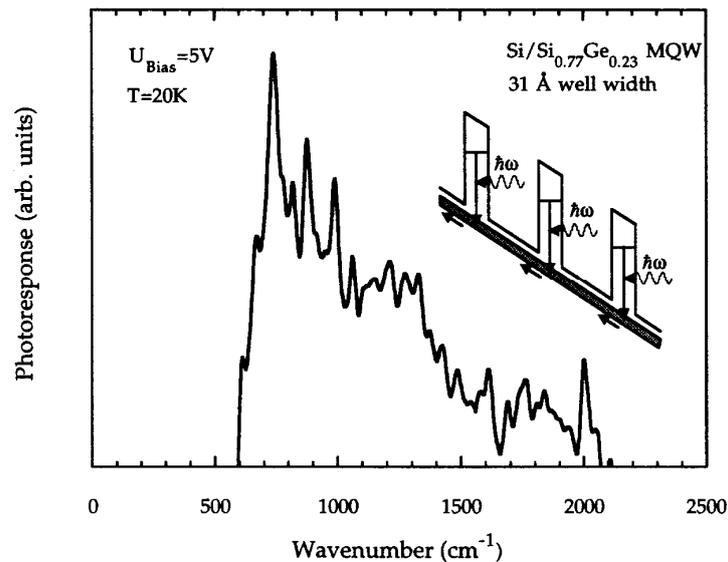


Abb. 1: Photostromspektrum eines Si/SiGe Infrarotdetektors. Inset: Valenzbandkante einer Si/SiGe Multiquantentopfstruktur und schematische Darstellung der Funktionsweise eines Intersubband-Detektors.

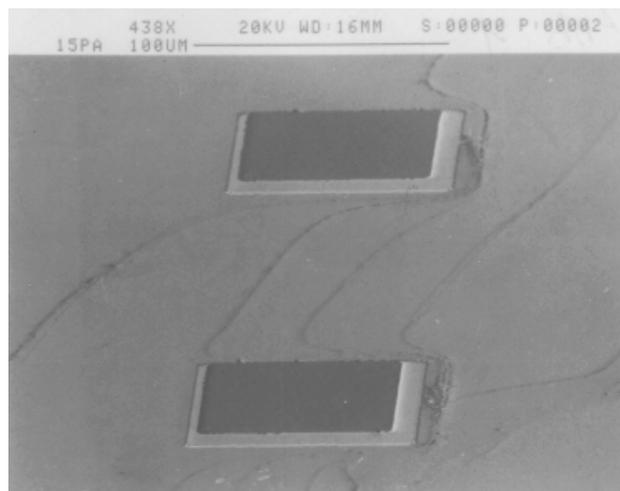


Abb. 2: REM Aufnahme eines Detektor-Mesas.

Zur Herstellung einer Detektorstruktur wird ein Element photolithographisch definiert (typisch 100 μm Durchmesser), dann werden die Mesas geätzt, durch geeignete Metallisierung ohmsche Kontakte aufgebracht und gebondet. Die Mesas wurden in einem Plattenreaktor durch reaktives Ionenätzen hergestellt. Als Ätzgase wurden SF_6 oder CF_4 verwendet. CF_4 weist zwar eine wesentlich schlechtere Selektivität der Ätzrate bezüglich des Halbleitermaterials im Vergleich zum Photolack auf, wegen der geringen Ätztiefe von nur etwa 1 μm ist der Kontrast jedoch ausreichend. Außerdem ist die Ätzrate so langsam (20 nm/min), daß eine sehr genaue Kontrolle der Ätztiefe ermöglicht wird. Im Vergleich zu anderen Ätzgasen, wie z.B. SiCl_4 [4], haben die Fluoride den Vorteil, wesentlich weniger aggressiv zu sein. Abb. 2 zeigt die Rasterelektronenmikroskop (REM) - Aufnahme einer fertigen Detektorstruktur. Das Photostromspektrum [5] einer solchen Struktur ist in Abb. 1 dargestellt. Der Dunkelstrom beträgt typischerweise 100 nA bis 1 μA bei einer Biasspannung von 5 V.

3. Ausblick: Quantendrähte in Si/SiGe

Mit demselben Ätzverfahren wurde versucht, auch kleinere Strukturen herzustellen. In einem ersten Versuch wurde ein Gitter mit einer Periode von 5 μm durch konventionelle Lithographie (Metallmaske) definiert. Leichtes Überbelichten und der anschließende Ätzvorgang führten schließlich zu einer auf das Si/SiGe Material übertragenen Struktur mit Stegen von etwa 1.5 μm Breite und 1 μm Tiefe. Eine REM Aufnahme dieser Struktur ist in Abb. 3 zu sehen. Als nächster Schritt soll ein Gitter durch holographische Lithographie hergestellt werden. Dies könnte schließlich zur Realisierung von Quantendrähten auf Si/SiGe mit einer Dicke von wenigen 100 nm führen [6].

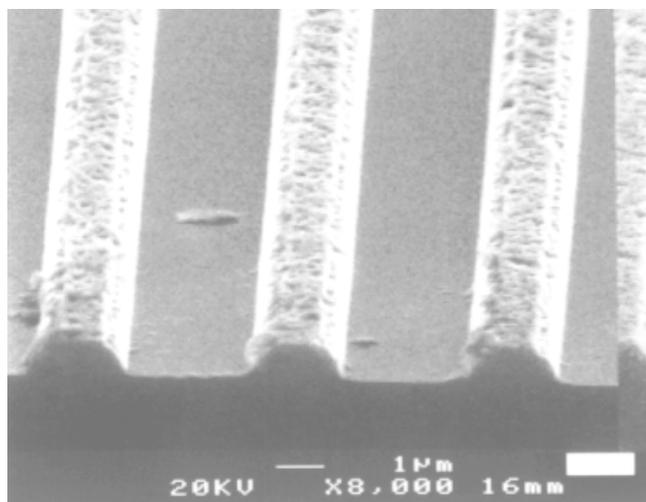


Abb. 3: Geätztes Gitter mit 5 μm Periode auf Si/SiGe.

Literaturverzeichnis

- [1] B. F. Levine, J. Appl. Phys. **74**, R1 (1993)
- [2] T. Fromherz, E. Koppensteiner, M. Helm, G. Bauer, J. F. Nützel, G. Abstreiter, Phys. Rev. B **50**, 15073 (1994)

-
- [3] R. P. G. Karunasiri, J. S. Park, K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2588 (1991);
R. P. G. Karunasiri, J. S. Park, K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2434 (1992);
R. People, J. C. Bean, C. G. Bethea, S. K. Sputz, L. J. Peticolas, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1122 (1992)
 - [4] Y. S. Tang, C. D. Wang, C. M. Sotomayor-Torres, D. W. Smith, T. E. Whall, and E. H. C. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 497 (1993)
 - [5] T. Fromherz, J. F. Nützel, H. Hertle, M. Helm, G. Bauer, G. Abstreiter, *Vibrational Spectroscopy* **8**, 109 (1995)
 - [6] M. Holzmann, D. Többen, G. Abstreiter, M. Wendel, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, F. Schäffler, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 833 (1995)

Magnetron-PECVD von a-Ge/C:H-Schichten

F. Olcaytug, H. Schalko

Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien,
1040 Wien

In Zusammenhang mit PECVD wird eine Elektrodenkonfiguration mit eingebauten Elektromagneten vorgestellt. Zwei stabförmige Elektroden wurden in einem Glockenreaktor plaziert. Die Anordnung dient zur Anreicherung und Lokalisierung der Gasentladung an gewünschten Stellen des Rezipienten. Diese Effekte können *in situ* und kontinuierlich eingestellt bzw. variiert werden, in dem man den Erregerstrom der Magnete verändert. Einen ganz besonderen Fall dieser Variation stellt der kontinuierliche Übergang zwischen Magnetronspütern und PECVD bzw. Plasmapolymersation dar. Dadurch wird die Formierung des Interfaces zwischen Schichtarten, die nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden, gezielt kontrolliert. Unter anderem wird eine effiziente Steigerung der Haftfestigkeit zwischen metallischen und PECVD Schichten erwartet. Zwecks Optimierung ist ein sehr weiter Parameterbereich auszutesten. Über Experimente, die mit metallorganischen Germaniumverbindungen bei 13,56 MHz und im niedrigen Leistungsbereich bis max. 60 W durchgeführt wurden, wird berichtet.

1. Einleitung

In Plasmaprozessen spielen eingeprägte Magnetfelder beim Magnetronspütern eine Schlüsselrolle. In Zusammenhang mit Plasmaprozessen wird lediglich über die Anwendung variabler Magnetfelder außerhalb der Rezipienten berichtet [1], [2]. Zur Herstellung von Metall/Polymer-Mischschichten wird in [3] ein planares Elektromagnet unter der Kathode verwendet, jedoch liegt hier die inhaltliche Betonung mehr auf Spütern, das parallel zur Plasmapolymersation läuft. Untersuchungen über Anwendung von Magnetfeldern gezielt auf reine Abscheidungsprozesse sind in [4] – [6] zu finden. In diesen Arbeiten werden durchwegs Dauermagnete verwendet, die in die Elektroden integriert wurden. Im vorliegenden Beitrag wird eine Elektrodenanordnung vorgestellt, die aus einem Paar zylindrischer Elektroden besteht, in die Elektromagnete eingebaut wurden. Es wird ein Überblick über Arbeiten gegeben, die im Rahmen eines Forschungsprojektes durchgeführt wurden, aber auch über diesen Rahmen hinaus noch fortgesetzt werden.

2. Die Systembeschreibung

Ein Schnittbild und die wesentlichen Abmessungen der verwendeten Elektroden, sowie die Feldstärken der parallelen und vertikalen Komponenten des Magnetfeldes zeigt Abb. 1. In Abb. 2 wird die Beschaltung der Elektroden und der Hochfrequenzversorgung gezeigt. Der Magnetkern, bzw. Grundkörper der Elektrode besteht aus Weicheisen. Darüber ist eine Aluminium-Hülse aufgezogen, die die Elektrodenoberfläche darstellt. Sie wird dann mit einem Blech des aufzusputternden Materials überzogen. Die Magnetsegmente sind alternierend jeweils entgegengesetzt gepolt. Die Elektroden sind in der Grundplatte floatend montiert, so daß unterschiedliche Potentialzustände bewerkstelligt werden können. In Abb. 3 ist das Gesamtsystem schematisch dargestellt. Nähere Informationen über die Systembeschreibung können in [7], [8] gefunden wer-

den. In weiterer Folge der Arbeiten wurde die Kühlung der Kerne so modifiziert, daß die Erregerspulen sich außerhalb der Arbeitsvakuums befinden. Das System kann mit einer HF-Leistung bis zu 500 W (13,56 MHz) versorgt werden. Die Gleichstromkreise der Magnete sind für ca. 6 A ausgelegt und liefern eine maximale Feldstärke von 20 mT in 3 mm Abstand von der Elektrodenoberfläche.

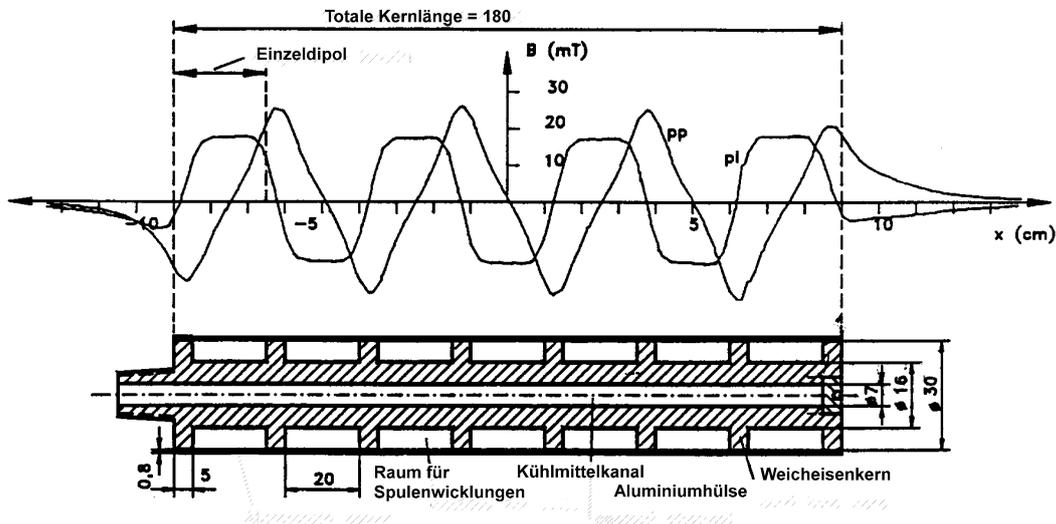


Abb. 1: Schnittbild der Elektrode mit den wesentlichen Abmessungen und den Magnetfeldkomponenten (pp: vertikal; pl: parallel) in einem Abstand von 3 mm zur Oberfläche bei einem Erregerstrom von 5A

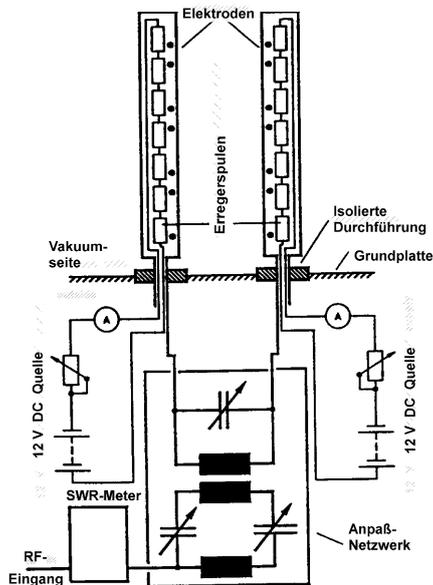


Abb. 2: Die HF- und DC-Beschaltung der Elektroden

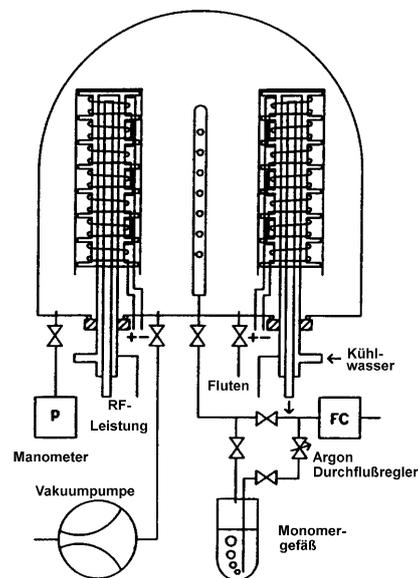


Abb. 3 Schematische Darstellung der Reaktorordnung

3. Beschichtungen und Ergebnisse

Beschichtungsversuche wurden mit Methan (CH_4), Azetylen (C_2H_2), und dem Flüssig-Monomer Tetraethylgermanium $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ durchgeführt. Argon oder Stickstoff wurden als Mischgas verwendet. Mit diesen Monomeren wurde das grundsätzliche Verhalten der Anordnung studiert. Im Besonderen wurde mit $\text{Ge}(\text{Et})_4$ der Einfluß des variablen Magnetfeldes auf die Beschichtungsbedingungen und die resultierenden Schichteigenschaften, sowie die Abhängigkeit dieses Einflusses von der Position im Entladungsbereich näher untersucht. Bei der Versuchsserie, deren Ergebnisse unten angeführt werden, wurden folgende Parameter gewählt: 50 sccm Ar, 0.5 sccm $\text{Ge}(\text{Et})_4$, 50 mTorr Gesamtdruck, 50 W HF Leistung. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Abscheidungsrate vom Erregerstrom mit Position (siehe Insert in Abb. 4) als Parameter. Die Schichten wurden mit ESCA analysiert. Abb. 5 zeigt das Verhältnis von Ge/C als Funktion des Magnetfeldes mit dem Ort als Parameter.

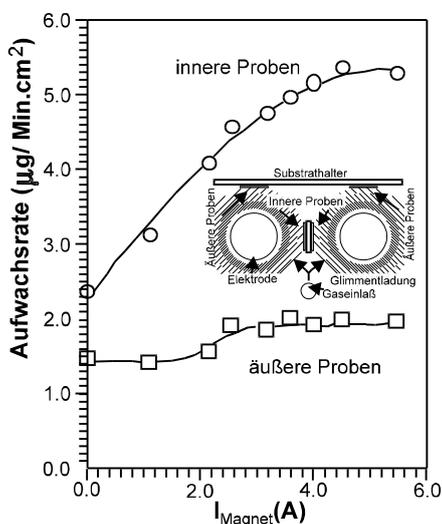


Abb. 4: Abscheidungsrate als Funktion des Magnetfeldes

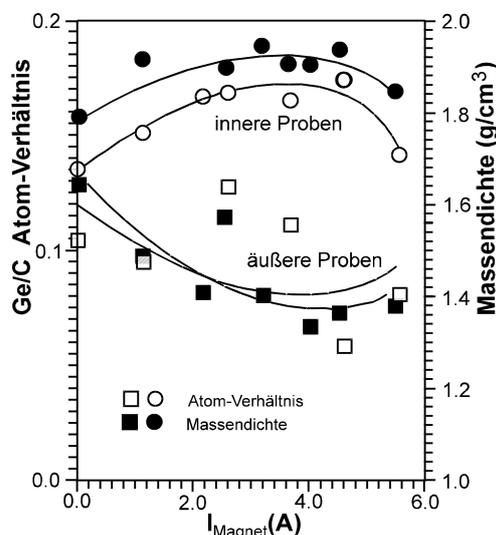


Abb. 5: Ge/C Verhältnis und die Dichte als Funktion des Magnetfeldes

Die Schichten waren isolierend ($> 10^9$ Ohm cm), transparent bis hellgelb, weich (leicht kratzbar mit einer Edelstahlnadel), der Brechungsindex betrug 1.6 – 2.0 und die Dichte variierte zwischen 1.3 und 1.9 g/cm^3 in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Eine Strukturanalyse, durchgeführt mit FTIR, beinhaltet aufschlußreiche Detailinformation über den Schichtaufbau. Hinsichtlich der Abhängigkeit vom Magnetfeld findet man, daß die Grundstrukturen, vor allem die Banden $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ und $1800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, erhalten bleiben. Jedoch ihre Dichte nimmt bei Magnetfeldanreicherung zu. Ausführlichere Information darüber ist in [9] zu finden.

4. Ausblick

Arbeiten und Vorexperimente sind im Gange, um Abscheidungen bei erhöhten Leistungen vorzunehmen. Es wurde auch die Möglichkeit geschaffen, die Anlage in einem Frequenzbereich zwischen 1 – 100 kHz zu betreiben. Reine Sputterexperimente mit Aluminium, ebenso *in situ*-Umschaltung vom Sputtern auf PECVD durch Anlegen und

Abschalten des Magnetfeldes wurden erfolgreich durchgeführt. An kontinuierlichen Übergängen und an leitfähigen Kohlenstoffschichten wird gearbeitet. An der Anlage ist auch die Möglichkeit vorgesehen, Prozessüberwachung mit Emissions- und Quadrupolmassenspektroskopie durchzuführen.

Die Verwendung der Ge/C (a-Ge/C:H) und C (a-C:H) -Schichten ist im vorliegenden Fall primär für die Technologie von integrierten Sensoren vorgesehen.

Danksagung

Die vorliegenden Arbeiten wurden vom Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 7234-Tec), von der Österr. Akademie der Wissenschaften und von der Ludwig Boltzmann Gesellschaft. Herzlicher Dank gebührt allen Projekt-mitarbeitern, Autoren und Co-Autoren sämtlicher projektbezogenen Publikationen und Berichte.

Literaturverzeichnis

- [1] M.Taniguchi, M.Hirose, Y.Osaka: „Novel Effects of Magnetic Field on the Silane Glow Discharge“, Appl. Phys.Lett. 37/9 (1980) 787.
- [2] T.Hamasaki, H.Kurata, M.Hirose, Y.Osaka: „Low Temperature Crystallisation of Doped a-Si:H Alloys“, Appl.Phys.Lett. 37/12 (1980) 1084.
- [3] H.Biederman, L.Holland: „Metal Doped Fluorocarbon Polymer Films Prepared by Plasma Polymerisation Using an RF Planar Magnetron Target“, Nuclear Instruments and Methods 212 (1983) 497 – 503.
- [4] K.Sato, Y.Iriyama, D.L.Cho, and H.Yasuda: „Plasma Polymerisation by Magnetron Glow Discharge, Part I: Effect of Magnetic Field on Breakdown of Monomers in Low Pressure“, J. Vac. Sci. Technol., A 7 (2), Mar/Apr, 195 (1989).
- [5] K.Sato, Y.-S.Yeh and H.Yasuda: „Plasma Polymerisation by Magnetron Glow Discharge, Part II: Effect of Magnetic Field on Properties of Plasma Polymers of Tetrafluorethylene“, J. Vac. Sci. Technol., A 7, (1989), 3188.
- [6] D.L.Cho, Y.-S.Yeh and H.Yasuda: „Plasma Polymerisation by Magnetron Glow Discharge, Part III: Effect of Magnetic Field on Sputtering Characteristics of Electrode Materials“, J. Vac. Sci. Technol., A 7, No.5, (1989), 2960.
- [7] H. Yasuda, F. Olcaytug: „A Study on Electromagnetron for Plasma Polymerization“, J. Vac. Sci. Technol. A9(4), Jul/Aug 1991, 2342-2355.
- [8] F.Olcaytug, H.Schalko, M.Ebel, H.Ebel, J.Wernisch, M.Gazicki, H.Yasuda: „Deposition of Organogermanium Films in a Magnetic Field Confined RF Glow Discharge“, 10th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, August 4 - 9, 1991, Proceedings, Vol 3, 2.3-4., p.1-6.
- [9] M.Gazicki, J.Schalko, F.Olcaytug, M.Ebel, H.Ebel, J.Wernisch, H.Yasuda: „Study on Electromagnetron for Plasma Polymerisation. II. Magnetic Field Enhanced Radio Frequency Plasma Deposition of Organogermanium Films from Tetraethylgermanium“, J.Vac.Sci.Technol.A 12(2), Mar/Apr 1994.

Neuere Entwicklungen der III-V-Halbleiter-Bauelemente

**G. Weimann
Walter Schottky Institut
Am Coulombwall
D-85748 Garching**

Technologie monolithisch integrierter Verbindungshalbleiterbauelemente

K. Lübke, C.G. Diskus, A. Stelzer, A.L. Springer, H.W. Thim
 Institut für Mikroelektronik, Universität Linz,
 4040 Linz

Neben den optoelektronischen Bauelementen gewinnen monolithisch integrierte Millimeterwellen-Schaltkreise (MMICs) und logische Schaltungen aus III/V-Halbleitermaterialien zunehmend an Bedeutung. Der Trend zu immer schnelleren Bauelementen und Schaltungen kann neben der Miniaturisierung der kritischen Dimensionen auch durch die Verwendung neuer Halbleitermaterialien (wie z.B. AlGaAs, InGaAs) gefördert werden. Erhöhte Beweglichkeit und niedrigerer spezifischer Widerstand lassen verbesserte Bauelementeeigenschaften erwarten. In diesem Beitrag werden ihre Herstellung und die dabei auftretenden technologischen Probleme beschrieben.

1. Einleitung

Für die Fertigung von Halbleiterbauelementen ist eine Vielzahl von Prozeßschritten erforderlich, wie z.B.

- Epitaxie und Implantation
- Elektronen- und Fotolithographie
- Ätz- und Abhebetechnik
- Aufbringen von Metall- und Isolatorschichten und
- Galvanisierung.

Neben der Lithographie, mittels der mit immer größerem Aufwand die Bauelementedimensionen reduziert werden können, brachten vor allem Abscheideverfahren wie die Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE) und die Metallorganische Epitaxie (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) große Fortschritte bei der Herstellung komplexer Heterostrukturen mit scharfen Übergängen im Monolagenbereich. Neue Halbleiterbauelemente, deren Konzepte schon Jahre und Jahrzehnte alt waren, konnten nun realisiert werden [2]. In Tab. 1 sind die Materialparameter der wichtigsten binären und ternären Verbindungshalbleiter angeführt.

Material	Gitterkonstante [\AA]	Bandabstand [eV]
GaAs	5,6533	1,42
$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	$5,6533 + 0,0089 x$	$1,42 + 1,25 x$
InP	5,8688	1,29
$\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$	$6,0584 - 0,3962(1 - x)$	$0,324 + 2,6(1 - x) - 0,2(1 - x)^2$
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	$6,0584 - 0,4051(1 - x)$	$0,324 + 0,7(1 - x) + 0,4(1 - x)^2$

Tab. 1: Gitterkonstanten und Bandabstände verschiedener Verbindungshalbleiter

Am eingehendsten wurde das gitterangepaßte GaAs/Al_xGa_{1-x}As-System untersucht. Auf Grund der verschiedenen Austrittsarbeiten bildet sich bei einem abrupten AlGaAs/GaAs-Übergang im Leitungsband eine Stufe, die für die Elektronen eine Barriere darstellt. Dies hat eine Diodenwirkung zur Folge (Heterodiode). Der zweite Vorteil bei der Verwendung von Heterostrukturen ist die Ausbildung eines sogenannten zweidimensionalen Elektronengases (two dimensional electron gas, 2-DEG) am Heteroübergang. Durch geeignete Dotierung entsteht ein Potentialtopf, in dem sich Elektronen aus dem dotierten AlGaAs sammeln. Durch die räumliche Trennung der Elektronen von den Donatoratomen wird die Coulombsche Streuung reduziert und dadurch die Beweglichkeit erhöht. Neben den Bauelementen der Optoelektronik wurden fast alle Konzepte der HEMTs [1] (high electron mobility transistor) und HBTs (heterojunction bipolar transistor) auf diesem System realisiert.

Als weiteres wichtiges ternäres Halbleitermaterial hat sich InGaAs etabliert – sowohl als InGaAs/InP- als auch als InGaAs/GaAs-System. InGaAs hat bei Raumtemperatur im Vergleich zu GaAs eine weit höhere Beweglichkeit, was eine Verbesserung der Hochfrequenzeigenschaften daraus gefertigter Bauelemente erwarten läßt.

2. Inverter für direkt gekoppelte FET-Logik (DCFL)

Die Grundstruktur dieser Logik besteht aus einem Lasttransistor vom Verarmungstyp (siehe Abb.1 linker FET) und einem Schalttransistor vom Anreicherungstyp (siehe Abb.1 rechter FET). Letzterer stellt in Bezug auf die Schwellspannungseinstellung hohe Anforderungen an die Technologie. Beim hier vorgestellten Konzept [3] haben beide Transistoren die leichter herstellbare Struktur eines Verarmungstyp-Transistors. Der Schalttransistor wird durch ein negativ vorgespanntes zweites Gate (p⁺-Implantation), welches sich unterhalb des Kanals befindet, abgeschaltet. Dadurch verhält er sich wie ein Anreicherungstyp.

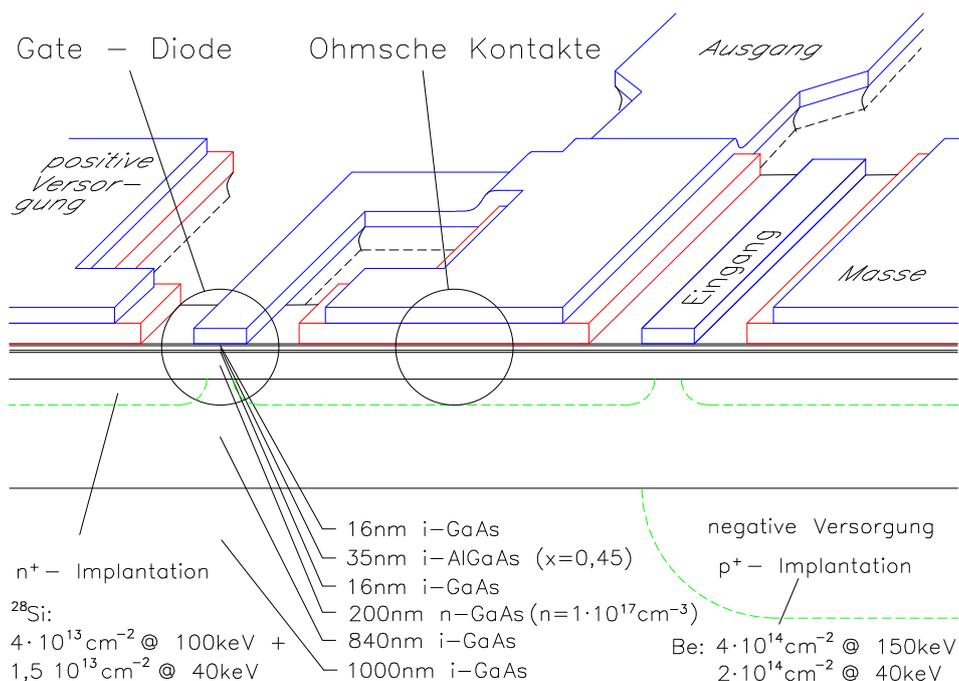


Abb. 1: Querschnitt durch einen Inverter mit Doppelgatetransistor als Schalttransistor

2.1 Selektive Epitaxie

Aus zweierlei Gründen war die Entwicklung der selektiven Epitaxie erforderlich. Erstens mußten bei den auf die p^+ -Implantation folgenden Epitaxieschritten die Justiermarken vor dem Bewachsenwerden geschützt werden, und zweitens konnte ein für den Anschluß der vergrabenen p^+ -Gate-Elektrode notwendiges Kontaktfenster freigehalten werden.

2.2 Gate-Diode

Bei der oben beschriebenen DCFL wird das Gate des Schalttransistors mit positiver Spannung beaufschlagt. Bei einem MES-FET beginnt die Schottky-Gate-Diode bei zirka 0,7 Volt zu leiten, wodurch der Spannungshub in der Praxis auf diesen Wert begrenzt wird. Eine Verbesserung brachte der Einbau einer Heterobarriere, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist. Sie wirkt als eine in Sperrichtung gepolte Heterodiode. Mit steigendem Aluminiumgehalt und wachsender Dicke der AlGaAs-Zwischenschicht erhöht sich die Durchbruchspannung, was einen größeren Spannungshub an der Gate-Diode erlaubt, die Steilheit des Transistors nimmt jedoch ab. Bei der Dimensionierung mußte daher ein Kompromiß zwischen der Spannungsfestigkeit des Gates und Steilheit des Transistors gefunden werden.

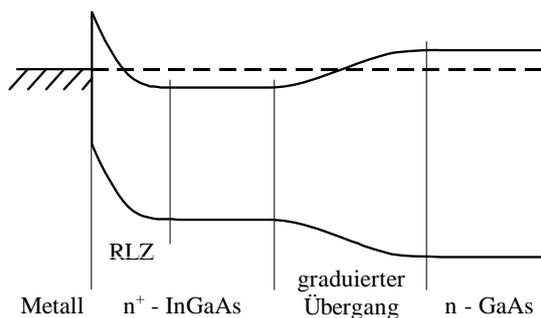


Abb. 2: Banddiagramm eines ohmschen Kontaktes mit InGaAs-Deckschicht.

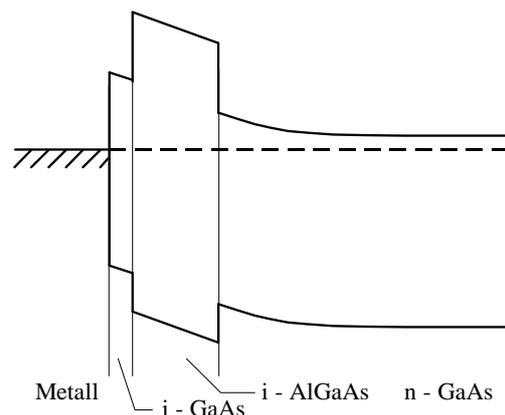


Abb. 3: Banddiagramm eines Schottky-Kontaktes mit AlGaAs-Heterodiode

2.3 Ohmscher Kontakt

Zwischen Halbleiter und Metall ist immer eine Barriere vorhanden, die den Stromtransport durch sie beeinträchtigt. Die Höhe dieser Barriere ist vom Halbleiter und ihre Breite von der Dotierung abhängig. Bei einem ohmschen Kontakt sollte der Übergangswiderstand möglichst niedrig sein, um die Verlustleistung gering zu halten. Dies erreicht man durch möglichst hohes Dotieren der Oberflächenschicht unter dem Kontakt. Hohe Dotierstoffkonzentrationen können durch Zugabe von Dotiermaterial während der Epitaxie oder danach durch Implantation erzielt werden. Eine zusätzliche Verringerung der Barriere erhält man durch Abscheiden eines Halbleitermaterials mit kleinerem Bandabstand, wie zum Beispiel InGaAs (siehe Abb. 2). In Tab. 2 sind die hiermit erzielten Ergebnisse zusammengefaßt.

Material	Kontaktwiderstand [Ω .mm]
GaAs: $N_D = 4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$
GaAs: $N_D = 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
GaAs: $N_D = 2 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$
Si ²⁸ -Implantation: $4 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ @ 100keV + $1,5 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2}$ @ 40keV	$1,1 \cdot 10^{-1}$
In _{0,2} Ga _{0,8} As: $N_D = 4 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

Tab. 2: Übergangswiderstände ohmscher Kontakte auf verschiedenen Halbleiteroberflächen

Danksagung

Die Autoren danken Frau G. Hinterberger und den Herren J. Katzenmayer und G. Hofmann für die Herstellung und Messung der Bauelemente, sowie dem österreichischen Fond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (P8697) und der Gesellschaft für Mikroelektronik für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Dingle, H.L. Störmer, A.C. Gossard, W. Wiegmann, Appl. Phys. Letters 33, pp. 665, 1978
- [2] H. Kroemer, Theory of a wide-gap emitter for transistors, Proc. IRE, vol 45, no.11, pp. 1535 - 1537, Nov.1957
- [3] C.G. Diskus, „Der Doppelgatetransistor als Schaltelement für eine ultraschnelle hochintegrierte Logik“, Dissertation an der Johannes Kepler Universität Linz, 1990

Transport in AlGaAs/GaAs-Quantendrähten in hohen elektrischen Feldern

C. Resch, J. Lutz, F. Kuchar
Institut für Physik, Montanuniversität Leoben,
8700 Leoben

In diesem Beitrag werden experimentelle Ergebnisse über den Ladungstransport in quasi-eindimensionalen Quantendrähten bei hohen Temperaturen und in hohen elektrischen Feldern vorgestellt. Übereinstimmend mit theoretischen Vorhersagen konnte erstmals im Bereich hoher elektrischer Feldstärken eine Widerstandsreduktion gemessen werden. Vergleichsmessungen an einer zweidimensionalen Probe ergaben keinerlei Hinweise auf einen derartigen Effekt. Demzufolge handelt es sich bei dieser Widerstandsreduktion um einen reinen Dimensionseffekt, der durch fehlende Elektron-Elektron-Streuung und eine wesentlich veränderte Elektron-Phonon-Wechselwirkung in einer Dimension interpretiert werden kann.

1. Einleitung und theoretischer Hintergrund

In den letzten Jahren ist das Interesse an niederdimensionalen Strukturen auf Grund von immer besseren Kristallwachstums- und Lithographietechniken stark gestiegen. Besonders das quasi-eindimensionale (Q1D-) Elektronengas in Quantendrähten ist nicht nur von rein physikalischem Interesse. Wegen der fortschreitenden Miniaturisierung der elektronischen Bauelemente gewinnen die Eigenschaften des Q1D-Elektronengases auch für die Funktion der Bauelemente bei Raumtemperatur an Bedeutung. Auch zeichnet sich die Möglichkeit einer direkten Anwendung für sehr schnelle Bauelemente ab.

Der überwiegende Teil der bisherigen Untersuchungen beschäftigte sich mit den grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Quantendrähten, d.h. bei tiefen Temperaturen und kleinen elektrischen Feldstärken, wenn sich das Elektronensystem sehr nahe dem Gleichgewichtszustand befindet. Elektronische Bauelemente werden meist bei hohen Temperaturen betrieben. Infolge hoher Feldstärken und/oder hohen Frequenzen befindet sich das Elektronensystem in einem extremen Ungleichgewicht. Dadurch spielen andere Streumechanismen eine entscheidende Rolle.

Eine wichtige Größe für schnelle und miniaturisierte Bauelemente ist die Sättigungsdriftgeschwindigkeit. Sie steht in direktem Zusammenhang mit der Elektron-Gitter-Wechselwirkung und der von dieser Wechselwirkung abhängenden Verteilungsfunktion des Ladungsträgersystems. Die Elektron-Elektron-Streuung wirkt dagegen immer in Richtung einer Maxwell-Verteilung, wenn auch mit erhöhter Elektronentemperatur. In Q1D-Strukturen kann letztere aber praktisch vernachlässigt werden, da für eine Intra-subbandstreuung aufgrund der Energie- und Impulserhaltung Energie und Impuls der Teilchen nur ausgetauscht werden, d.h. es ist nur Vorwärts- oder Rückwärtsstreuung möglich. Die Kopplung der Inter-subbandstreuung ist wegen der großen Impulsdifferenzen auch nur sehr schwach [1]. Damit erhält man in Q1D-Drähten sehr leicht eine stabile Verteilung, die stark von der Maxwell-Verteilung abweicht. Weiters kann man bei hohen Temperaturen und hohen Feldern die Störstellenstreuung vernachlässigen. Als dominierende Streumechanismen bleiben daher die Streuung der Elektronen an akustischen, optischen und polaroptischen Phononen übrig. Allgemein akzeptiert wird, daß in niederdimensionalen Strukturen auch die Quantisierung und Lokalisierung der optischen Phononen berücksichtigt werden muß. Eine entscheidende Rolle spielen dabei

laut Mitin et al. [2] die quantisierten longitudinalen optischen und die lokalisierten Oberflächen-(Interface-)Phononen. Akustische Phononen können immer als dreidimensional betrachtet werden. Allerdings ergibt sich ein Unterschied für den Streuprozess, ob diese Phononen mit einem dreidimensionalen oder mit einem niederdimensionalen Elektronengas wechselwirken.

Theoretische Vorhersagen für das 1D-Elektronengas in hohen elektrischen Feldern liefern zum Teil widersprüchliche Ergebnisse. Leburton et al. [1], [3] finden über einer Gittertemperatur von 150 K wegen der fehlenden Elektron-Elektron-Streuung und der Dominanz der Streuung mit polaroptischen Phononen (Absorption) eine starke anormale Kühlung der Elektronen und daher hohe Beweglichkeit für elektrische Feldstärken im Bereich von 50 - 350 V/cm. Dabei wird die eindimensionale thermische Energie der polaroptischen Phononen in eine Driftbewegung umgewandelt und damit die Beweglichkeit erhöht. Mitin et al. [2] erhielten auch eine Beweglichkeitserhöhung, allerdings schon bei Feldstärken von 1 – 30 V/cm und bei einer Gittertemperatur von 30 K, so daß die akustische Phononenstreuung der dominierende Streumechanismus ist. Beide Arbeiten weisen darauf hin, daß dieser Effekt im wesentlichen durch die Zustandsdichte des 1D-Elektronengases bedingt ist und daher ein reiner Dimensionseffekt ist. Im Widerspruch zu diesen Ergebnissen können Mori et al. [4] in ihren Berechnungen keinen Anstieg der Beweglichkeit feststellen.

2. Experimentelle Ergebnisse und Interpretation

Bisher wurden unsere Experimente an vier Proben aus AlGaAs/GaAs-Heterostrukturen durchgeführt, deren wichtigste Größen in Tabelle 1 aufgelistet sind. Die Proben A und B bestehen aus jeweils 10 parallelen Drähten und Probe C ist ein einzelner Draht. Probe D eine zweidimensionale Struktur für Vergleichsmessungen.

Tabelle 1:

Probe	L [μm]	W [μm]	R(T=300K) [k Ω]	R(T=77K) [k Ω]
A	20	10x0,8	12	1,3
B	20	10x0,6	23	4
C	20	0,8	37	4
D	20	20	2	0,45

W ist die strukturierte Breite der Proben. Die effektive Breite einer Probe für den Ladungstransport ist wegen Verunreinigungen und Gitterfehler am Rand um die Depletionszone verringert. Aus Messungen bei 4,2 K und darunter konnte für die Probe C eine effektive Breite von etwa 0,3 μm ermittelt werden [5]. Für die Berechnung der Streuparameter der Proben wurde aufgrund der höheren Temperaturen eine mittlere Depletionszone von 0,3 μm angenommen.

Die Messungen wurden jeweils bei Raumtemperatur (etwa 300 K) und bei 77 K durchgeführt. Zur Vermeidung der Gittererwärmung durch das heiße Elektronengas wurde der Widerstand der Proben mit maximal 35 ns langen Impulsen gemessen. Die maximale Spannung des Impulsgenerators von 8 V erlaubt Feldstärken von 4 kV/cm. Der Meßaufbau in Semirigid-Koaxial-Technik mit einem Sampling-Oszilloskop mit einer Anstiegszeit von 25 ps ermöglicht im Prinzip Impulsanstiegszeiten bis weit unter 100 ps, allerdings haben die verwendeten Proben aufgrund ihrer Strukturierung so hohe Parallelkapazitäten, daß eine sinnvolle Widerstandsbestimmung erst ab 1 ns möglich ist.

Die Meßergebnisse für eine Gittertemperatur $T_L = 300$ K sind in Abb. 1a und für $T_L = 77$ K in Abb. 1b zusammengefaßt. Eine Zeitabhängigkeit des Widerstands, d.h., eine Temperaturerhöhung des Gitters für eine Gittertemperatur von 300 K, ist erst ab einer Feldstärke von 2,5 kV/cm zu sehen und im Diagramm nicht explizit dargestellt. Für $T_L = 77$ K sinkt dieser Wert je nach Impulswiederholfrequenz auf unter 800 V/cm. Im Widerstandsverlauf als Funktion der elektrischen Feldstärke erhält man für die Q1D-Proben eine Reduktion des Widerstandes in einem Feldstärkenbereich von 500 – 2000 V/cm. In der 2D-Probe konnte eine derartige Reduktion nicht beobachtet werden.

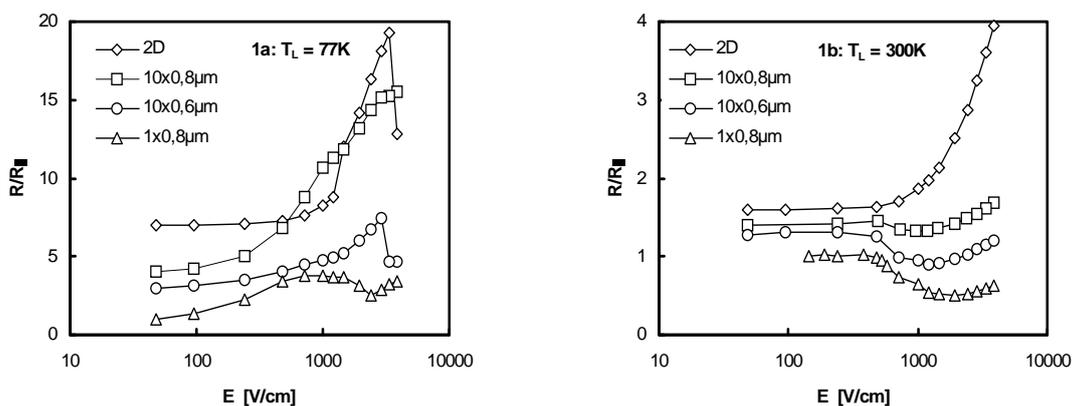


Abb. 1: Normierter Widerstand als Funktion der elektrischen Feldstärke für eine Gittertemperatur von 77K (a) und 300K (b). Die Widerstandswerte wurden 25 ns nach Beginn des Spannungsimpulses gemessen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven vertikal zueinander verschoben. R_0 ist der Widerstand bei den kleinsten Feldstärken.

Die Widerstandsverläufe der Q1D-Proben sind damit sehr ähnlich denen, die von Mitin et al. theoretisch für einen 1D-Quantendraht aus einer AlGaAs/GaAs-Heterostruktur berechnet wurden. Allerdings liegt der Feldstärkenbereich E^* um den Faktor 200 höher. Bei einer Gittertemperatur von 77 K ist nur mehr bei Probe C ein deutlicher Effekt der Widerstandsreduzierung zu sehen. Für die Proben A und B ergibt sich nur eine kleine Änderung der Steigung im Widerstandsanstieg. Der Feldstärkenbereich für diese Widerstandsänderung liegt aber wieder, wie bei der Gittertemperatur von 300 K bei ca. 1000 V/cm, und der Wert des Widerstandes in diesem Feldstärkenbereich entspricht dem für 300 K. Bei den Proben B und C wurde bei $T_L = 77$ K und für Feldstärken über 3000 V/cm ein abrupter Abfall des Widerstandes gemessen.

Eine mögliche Erklärung für die große Differenz zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Feldstärkebereichen der Widerstandsreduktion ist die Tatsache, daß die freie Weglänge l_{tr} in unseren 1D-Proben mit 45 – 70 nm etwa um denselben Faktor 200 kleiner ist als die freie Weglänge für die theoretischen Berechnungen von Mitin et al. Dies gilt, innerhalb einer Größenordnung, auch für den Vergleich mit den Ergebnissen von Leburton. Setzt man daher voraus, daß für die Umverteilung der Elektronen in allen Fällen zwischen zwei Streuprozessen vom elektrischen Feld die gleiche Energie zugeführt werden muß, d.h. das Produkt $E^* \cdot l_{tr} = \text{const.}$, so ergibt sich die Verschiebung zu den gemessenen Feldstärken.

Da der Wert des Widerstands der Proben in dem Feldstärkenbereich für die Widerstandsreduktion auch bei einer Gittertemperatur von 77K bei dem Wert für eine Gitter-

temperatur von 300K liegt, muß angenommen werden, daß die freien Weglängen der Elektronen im hohen elektrischen Feld in beiden Fällen gleich sind. Damit tritt die Widerstandsreduktion trotz niedrigerer Gittertemperatur etwa bei der gleichen elektrischen Feldstärke ein. Die Verstärkung des Effektes mit steigender Gittertemperatur deckt sich auch mit den theoretischen Ergebnissen von Leburton, da bei niedrigerer Gittertemperatur weniger polaroptische Phononen für eine Kühlung vorhanden sind.

Der abrupte Abfall des Widerstandes für die Proben B und C bei den höchsten Feldstärken und 77 K ist möglicherweise auf einen Intervalle- (Gunn-Effekt) und/oder Real-Space-Transfer zurückzuführen. Diese Transferprozesse bedingen einen negativen differentiellen Widerstand in der Driftgeschwindigkeit-Feld-Charakteristik und wurden von Masselink et al. [6] in 2D-GaAs-Heterostrukturen mit einem Mikrowellen-Verfahren gemessen. Dabei zeigte sich, daß diese Transferprozesse bei 300 K erst über einer Feldstärke von 4 kV/cm und bei 77 K über 2,5 kV/cm einsetzen. Da diese Werte genau im Bereich unserer maximalen Feldstärken liegen, war eine genauere Untersuchung mit dem vorhanden Impulsgenerator nicht möglich.

Diese Experimente zeigen erstmals eine Widerstandsreduktion als Folge der eindimensionalen Struktur eines Quantendrahtes. Noch stärkere Effekte sind mit schmälere Proben, also ausgeprägter Eindimensionalität, zu erwarten. Dazu werden derzeit Strukturierungsarbeiten mittels Elektronenstrahl-Lithographie am Institut für Festkörperelektronik der TU Wien durchgeführt.

Danksagung

Die Autoren danken Prof. K. Ismail (IBM Yorktown Heights; University of Cairo) für die Herstellung der Proben mittels Elektronenstrahl-Lithographie. Die AlGaAs/GaAs Heterostrukturen wurden bei der Deutschen Telekom in Darmstadt hergestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. P. Leburton, D. Jovanovic: „Hot-carrier dynamics in mesoscopic structures“, *Semicond. Sci. Techn.*, Vol. 7, 1992, pp. B202-B209.
- [2] V. Mitin, R. Mickevicius: „Electron noise in quantum wires“, *Second International Symposium on „New Phenomena in Mesoscopic Structures“*, Hawaii, Dec. 7-11, 1992, pp 22-27.
- [3] J. P. Leburton: „Optic-phonon-limited transport and anomalous carrier cooling in quantum-wire structures“, *Phys. Rev. B*, Vol. 45, 1992, pp. 11022 - 11029.
- [4] N. Mori, C. Hamaguchi: „Hot electron transport in quantum wires“, *Second International Symposium on „New Phenomena in Mesoscopic Structures“*, Hawaii, Dec. 7-11, 1992, pp 28-31.
- [5] J. Wrobel, F. Kuchar, K. Ismail, K. Y. Lee, H. Nickel, W. Schlapp, G. Grabecki, T. Dietl: „The influence of reduced dimensionality on the spin-splitting in GaAlAs/GaAs quantum wires“, *Surface Science*, Vol. 305, 1994, pp. 615-619.
- [6] W. T. Masselink, N. Braslau, W. I. Wang, S. L. Wright: „Electron velocity and negative differential mobility in AlGaAs/GaAs modulation doped heterostructures“, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 51, No. 19, 1987, pp. 1533-1535.

Raster-Tunnelspektroskopie an Halbleitern im Nanometerbereich

C. Eder, J. Smoliner, E. Gornik
Institut für Festkörperelektronik, TU Wien
1040 Wien

In der hier vorliegenden Arbeit werden Möglichkeiten demonstriert, wie mit Hilfe eines speziell konstruierten Raster-Tunnelmikroskops (STM) Aussagen nicht nur über ganze Ensembles, sondern über lokale Eigenschaften von niedrigdimensionalen Elektronensystemen gewonnen werden können. Anforderungen an Proben und Systemkomponenten werden diskutiert, die es ermöglichen, nanostrukturierte GaAs/AlGaAs Heterostrukturen über die technologisch wichtige (100)-Probenoberfläche zu charakterisieren.

1. Einleitung

Durch die fortschreitende Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen sind die Anforderungen an die Mikrocharakterisierung enorm gestiegen. Neuartige Rastertechnologien wie STM, AFM, SNOM usw. eröffnen die Möglichkeit, Halbleiterstrukturen mit Auflösungen im atomaren Bereich zu studieren. Besonders bedeutend ist dies für das Gebiet der nanostrukturierten Elektronensysteme, die oft, bedingt durch Herstellungstechnologien wie z.B. der Laserholographie, nur in großen Ensembles charakterisiert werden konnten. Mittels STM ist es nun möglich, einzelne quantum wires [1], multi quantum wells [2] oder Übergänge [3] zu untersuchen. Dies geschah bislang allerdings immer über die geclavte (110) Oberfläche, die hinsichtlich der Oberflächen-Bandstruktur speziell geeignete Eigenschaften aufweist [4]. Die besonders interessante laterale Charakterisierung nanostrukturierter Halbleiter ist jedoch nur über die (100) Oberfläche möglich. In diesem Fall sollten sich Aussagen treffen lassen über die örtliche Elektronenverteilung im einzelnen wire oder dot bzw. über die Breite von Raumladungszonen an den Ränder. Die Beschaffenheit der (100) Oberfläche und speziell die bei Nanostrukturen im Vergleich zu atomar glatten Flächen rauhe Topographie stellt allerdings spezielle Anforderungen an Probenpräparation und Systemkomponenten.

2. Cryo-STM im Magnetfeld

Die Messungen zur Charakterisierung von nanostrukturierten GaAs/AlGaAs Heterostrukturen werden in einem kommerziell gebauten STM durchgeführt, das nach den von uns vorgegebenen Bedingungen konstruiert wurde. Die Besonderheit besteht in einer extrem schmalen Sondengeometrie (Durchmesser = 35 nm), die es ermöglicht, das STM in einem mit einem variablen Temperatureinsatz bestückten Cryostaten mit zwei supraleitenden Magneten ($B_{\max} = 13$ T) zu verwenden. Dadurch kann ein Temperaturbereich von 1.5 K – 300 K überdeckt werden. Das STM selbst besteht aus einem Röhrenpiezo mit einem Scanbereich von $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ bei Raumtemperatur und $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ bei 4.2K. Niedrige Temperaturen und die Möglichkeit hoher Magnetfelder erlauben es, die strukturierten Proben auch mittels Magnetotransport zu untersuchen.

3. Experimentelles

3.1 Probenherstellung

Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung des STM liegt darin, daß die Proben weiterhin mittels der relativ einfachen Methode der Laserholographie und nachfolgendem naßchemischen Ätzen hergestellt werden können. Es werden dabei Perioden zwischen 200 nm und 500 nm realisiert, mit typischen Strukturturen von 10 nm. Über die Position der Spitze kann jeder beliebige quantum wire innerhalb des Scanbereiches einzeln untersucht werden. Ein einlegierter, alle quantum wires erfassender Au-Ge/Ni Kontakt dient als zweiter Kontakt an den Strukturen. Besondere Aufmerksamkeit muß der Bandstruktur der Probe gewidmet werden. Diese muß so beschaffen sein, daß in den nicht geätzten Bereichen die Oberflächenbarriere sehr dünn ist. Nur dann ist es möglich, über die Spitze Ladungsträger direkt in das unter der Oberfläche liegende 2DEG zu injizieren. In den geätzten Bereichen ist dies nicht mehr möglich, was einen signifikanten Unterschied im Transmissionskoeffizienten und somit im gemessenen Tunnelstrom bedeutet.

3.2 Oberflächenpassivierung

Von besonderer Bedeutung für Messungen mit einem STM ist die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Da die Messungen weder an gecleavten Strukturen noch im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, muß vor allem der Einfluß des natürlichen Oxids so weit als möglich minimiert werden. Es wird dazu mittels einer milden $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ Lösung (4:1:400) zunächst die natürliche Oxidschicht entfernt. Anschließend wird die Probe sofort in einer wäßrigen $\text{P}_2\text{S}_5/(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Lösung passiviert. Diese Behandlung bewirkt eine ultradünne, stabile Oxidschicht [5].

3.3 Makroskopisch rauhe Oberflächen

Obwohl bei nanostrukturierten Proben letztlich die Anforderungen bezüglich der lateralen Auflösung des STM im Vergleich zu atomaren Studien der Probenoberfläche wesentlich geringer sind, ergeben sich aufgrund der gegebenen Topographie (große vertikale Differenzen im Bereich von 10 nm) besondere Anforderungen an die Geometrie der Spitze [6].

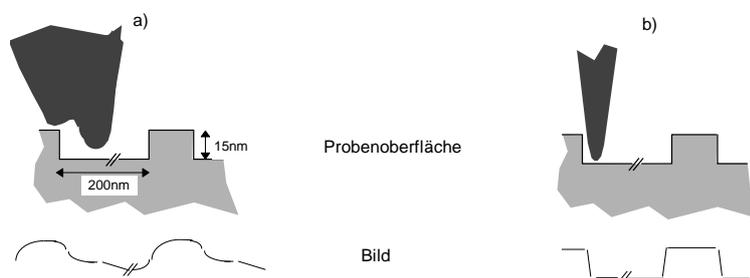


Abb. 1. Auswirkung der Spitzengeometrie auf die gemessene Probenmorphologie. Makroskopisch asymmetrische Spitzen mit großem Radius, die unter Umständen durch Minispitzen für Oberflächen mit atomarer Rauigkeit geeignet wären, verursachen eine unrealistische Bildwiedergabe (a). Zur Messung der tatsächlichen Topographie müssen symmetrische, scharfe Spitzen verwendet werden (b).

Um den Einfluß der Spitzenform auf das gemessene Oberflächenprofil so gering als möglich zu halten, bedarf es einer symmetrischen Spitze mit möglichst kleinem Radius und hohem Aspekt-Verhältnis (Abb. 1.). Dies macht die Verwendung von elektrochemisch geätzten Spitzen notwendig. Es wird dabei ein zu ätzender Draht als eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle verwendet. Prinzipiell kann durch das Anlegen einer DC oder AC Spannung ein Abtragen des Materials erreicht werden, wobei es allerdings nötig ist, den Ätzprozeß zum richtigen Zeitpunkt zu unterbinden, oder die Spitze einem zweiten Prozeß zu unterziehen, der erst die endgültige Form bewirkt (elektrochemisches Polieren). Ersteres soll ein unnötiges Abflachen der Spitze verhindern, bei der zweiten Vorgangsweise wird der Spitzenradius durch den zweiten Prozeß optimiert.

Um möglichst scharfe Spitzen zu erhalten, wurde ein Prozeß realisiert, der auf starke Änderungen im Zellenstrom anspricht und den Ätzprozeß zu dem Zeitpunkt unterbricht, an dem der Radius des W-Drahtes gerade null wird [7]. Ein W-Draht (Durchmesser = 0.5 mm) wird dazu ca. 1 mm tief in eine 1M NaOH-Lösung eingetaucht und eine anfängliche Spannung zwischen +6 V bis +20 V DC angelegt. Die Änderung des Zellenwiderstandes liefert über einen Differenzierer ein Spannungssignal V_d , das über einen Komparator mit einem einzustellenden Schwellwert V_{th} verglichen wird. Dieser ist so gewählt, daß der Komparator genau dann getriggert wird, wenn der untere Teil des Drahtes abfällt, was einer sehr starken Änderung im Zellenstrom entspricht. Über einen Transistor wird dann die an der Zelle anliegende Spannung innerhalb von ms reduziert und ein weiteres Ätzen der verbleibenden Spitze verhindert. Mit diesem Aufbau können Radien von 50 nm und beliebigen Aspektverhältnis, abhängig von der Anfangsspannung, zuverlässig hergestellt werden. In der Bildqualität ist der Unterschied zwischen solchen und mechanisch hergestellten Au-Spitzen deutlich zu sehen (Abb. 2).

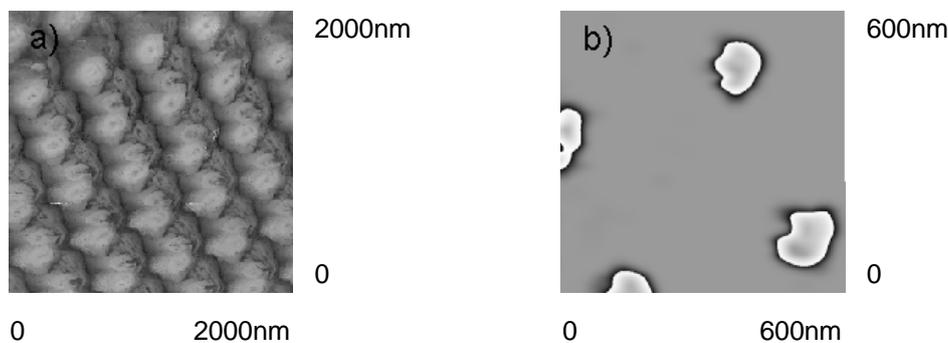


Abb. 2. STM-Aufnahmen von naßchemisch geätzten dots. Bei der Verwendung einer mechanisch präparierten Au-Spitze überlagern sich die Bilder mehrerer Minipoints (a). Mit geätzten W-Spitzen können solche Interferenzen vermieden werden. (b).

4. Zusammenfassung

Es wird eine neuartige Methode entwickelt, mit der mittels eines Raster-Tunnelmikroskops nanostrukturierte Halbleiter direkt über die (100) Oberfläche lokal charakterisiert werden können. Dazu ist es nötig, speziell der Beschaffenheit der Tunnelspitze erhöhte

Aufmerksamkeit zu widmen, um deren Einfluß auf die gemessene Topographie zu minimieren. Das vorhandene System sollte es letztlich aber erlauben, neben topographischen Informationen auch Rückschlüsse auf elektronische Eigenschaften wie Raumladungszonen und Elektronendichten gewinnen zu können.

Danksagung

Unser besonderer Dank gilt Herrn Josef Lutz von der Montanuniversität Leoben für die hilfreichen Hinweise zur Herstellung von geätzten W-Spitzen. Ebenfalls gedankt sei dem Metallwerk Plansee GmbH, von denen wir unseren W-Draht kostenlos beziehen konnten.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Pfister, M.B. Johnson, S.F. Alvarado, H.W.M. Salemink, U. Marti, D. Martin, F. Morier-Genoud and F.K. Reinhart, *Appl. Phys. Lett.* **65** (9), 1168 (1994)
- [2] J.F. Zheng, J.D. Walker, M.B. Salmeron, E.R. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **72** (15), 2414 (1994)
- [3] S. Gwo, A.R. Smith, C.K. Shih, K. Sadra and B.G. Streetman, *Appl. Phys. Lett.* **61** (9), 1104 (1992)
- [4] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio in *Scanning Tunneling Microscopy*, ed. J.A. Stroscio und W.J. Kaiser, Academic Press, San Diego, 1993
- [5] J.A. Dagata, W. Tseng, J. Benett, J. Schneir, H.H. Harary, *Appl. Phys. Lett.* **59** (25), 3288 (1991)
- [6] G. Reiss, J. Vancea, H. Wittmann, J. Zweck, H. Hoffmann, *J. Appl. Phys.* **67** (3), 1156 (1990)
- [7] Yufeng Chen, Wei Xu and Jinlin Huang, *J. Phys. E* **22**, 455 (1989)

UNICHIP — ASIC-Design mit Österreichischen Universitäten

N. Kerö, G. Cadek, T. Sauter, R. Schreier
Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU-Wien
1040 Wien

1. Einleitung

Im nachfolgenden Bericht werden die in den letzten zwei Jahren erreichten Fortschritte und Leistungen von UNICHIP beschrieben. Er versteht sich als direkte Weiterführung von *UNICHIP — ASIC Design mit Österreichischen Universitäten*, vorgestellt in Großarl 1993 [1]. Es wird zum allgemeinen Verständnis eingangs nochmals kurz auf die Projektziele eingegangen. UNICHIP wird nunmehr seit 1988 als interuniversitäres Projekt an zwei Instituten (Institut für Elektronik der TU-Graz, Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik der TU-Wien) bearbeitet. Ziel von UNICHIP ist es, den Einsatz kundenspezifischer integrierter Bauelemente (ASICs) sowie die dazu notwendigen rechnergestützten Entwurfstechniken zu fördern. Hierzu mußte zunächst die studentische Lehre auf diesem Gebiet intensiviert werden. Dies wird sowohl durch Lehrveranstaltungen als auch durch Diplomarbeiten und weiterführend natürlich auch durch Forschungsprojekte erreicht. Um Entwicklungsingenieure in der österreichischen klein- und mittelständigen Industrie mit diesem Gebiet vertraut zu machen, ist jedoch zusätzlich neben Informationsveranstaltungen auch das gemeinsame Durchführen von Entwurfsprojekten notwendig. Nur so kann Know-how effizient und rasch transferiert werden.

2. Forschung

2.1 XR-III

Bereits 1993 [1] wurde der XR-III in Großarl vorgestellt. Dieses Projekt wird seit 1992 von Thilo Sauter und Nikolaus Kerö bearbeitet. Es wurde ein neuer, mehrfach aktiv redundanter Sensor-Aktor-Feldbus mit dem Ziel, den Ausfall eines Übertragungskanal ohne Datenverlust zu tolerieren, spezifiziert. Ein Prototyp, der auf Basis von programmierbaren logischen Bauelementen realisiert wurde, wurde eingehenden Testreihen mit simulierten Leitungsstörungen unterzogen. Hierzu mußte die Umgebung durch Aufbau von teilweise ebenfalls komplexen programmierbaren Logikschaltkreisen nachgebildet werden, um Aussagen über die Richtigkeit des Konzepts zu erhalten.

Die Meßreihen wurden schließlich auch noch durch Erstellen mathematischer Modelle bestätigt, sodaß die Entwicklung als erfolgreich abgeschlossen angesehen werden kann [2], [3]. Es soll hier erwähnt werden, daß sich die Suche nach industriellen Partnern für dieses Projekt als unerwartet schwierig erwiesen hat. Das Bewußtsein für die Vorteile von Feldbussen mit ausfallssicheren Verbindungsleitungen ist leider noch nicht in dem Maß vorhanden, wie es für eine rasche Vermarktung des XR-III notwendig wäre [4], [5]. Die Umsetzung des XR-III Controllers wurde im Rahmen einer Diplomarbeit, die im März 1995 erfolgreich abgeschlossen wurde, durchgeführt. Mit diesem ASIC, der 1995 zum Test vorliegen wird, soll ein Demonstrationssystem aus 10 Knoten aufgebaut werden.

2.2 Digitales (pre-loaded) Filter für die Gammaskopie

Zusammen mit dem Atominstitut der Österreichischen Universitäten (Prof. Westphal) konnte ein digitaler Signalverarbeitungsbaustein auf LCA-Basis realisiert werden. In der Gammaskopie werden zur automatischen Adaptierung der Rauschfilterung pre-loaded Filter eingesetzt. Ziel dieses Projektes war es, eine vorhandene, analoge Schaltung durch eine digitale Realisierung des Filters mittels komplexer, programmierbarer Logikbausteine zu ersetzen. Die vorgeschlagene Architektur wurde analysiert und mittels simulierter Detektorimpulse verifiziert. Innerhalb von vier Wochen konnten wir dieses Design erfolgreich abschließen und so der Gruppe um Prof. Westphal wertvolle Einstiegsunterstützung für den Einsatz komplexer programmierbarer Bauelemente bieten [6], [7], [8].

3. Lehre

Die Arbeitsgruppe CAD kündigt zusammen mit dem Institut für Mikroelektronik einen sogenannten CAE-Lehrveranstaltungszyklus (Computer Aided Engineering) an, der aus insgesamt 7 Lehrveranstaltungen besteht. Von unserer Gruppe werden von diesem Zyklus drei 2-stündige und ein 4-stündiges Seminar, die sich alle mit dem rechnergestützten Schaltungsentwurf beschäftigen, betreut. Im weiteren soll nur auf diese eingegangen werden, wobei den Studierenden für eine umfassende Ausbildung der Besuch aller Lehrveranstaltungen angeraten wird. In der nachfolgenden Tabelle sind die verschiedenen Seminare aufgelistet:

Std. WS	Std. SS	Titel
	2.0	CAE — Entwurf gedruckter Schaltungen
2.0		CAE — Entwurf programmierbarer Integrierter Schaltungen
	4.0	CAE — Entwurf Integrierter Schaltungen
2.0		CAE — Testen Integrierter Schaltungen

Innerhalb dieser vier Seminare wird im Idealfall durchgängig ein Projekt bearbeitet. Das bedeutet, daß ein integrierter Schaltkreis im Sommersemester entworfen, über die Ferien gefertigt und Wintersemester getestet wird. Parallel zur Schaltkreisentwicklung wird eine Printplatte für den Testaufbau entworfen. Diese Form der Ausbildung auf Projektebene ist uns bereits mit über sieben Entwürfen erfolgreich gelungen.

Das Seminar CAE — Entwurf programmierbarer integrierter Schaltungen stellt hierbei eine Ausnahme dar. Neben der Möglichkeit, ein Projekt mit einem anwenderprogrammierbaren Logikbaustein als Prototyp für einen ASIC zu entwerfen, verfolgt diese Lehrveranstaltung noch ein anderes Ziel. Derzeit sind einige unterschiedliche Bauelementarchitekturen, die jede ihr eigenes Anwendungsgebiet haben, am Markt erhältlich. Um den Entwurf von diesen Bauelementen sinnvoll unterrichten zu können, ist es notwendig, mehrere Bauelementfamilien mit ihren jeweiligen Vor- und Nachteilen vorzustellen. Es ist der Arbeitsgruppe gelungen, von allen namhaften Herstellern Entwurfspakete zur Verwendung in der Lehre zur Verfügung gestellt zu bekommen [9].

4. Industriekooperation

4.1 Informationsveranstaltungen

In Jänner 1993 wurde in Zusammenarbeit mit dem Außeninstitut der TU-Wien ein ein-tägiger Hochschulkurs mit dem Titel *Rechnerunterstützter Schaltungsentwurf* abgehalten. Die Veranstaltung wurde zwar nur von 12 Teilnehmern besucht, das Echo war durchwegs positiv. Dieser Hochschulkurs wurde für Ende Oktober nochmals angekündigt, es gab dafür jedoch leider kein Interesse mehr. Die Motivation der Entwicklungsingenieure, sich über neue Entwurfstechniken und Kooperationsmöglichkeiten zu informieren, ist offensichtlich sehr gering. Hierbei sei erwähnt, daß der Fachverband der Elektro- und Elektronikindustrie ähnliche Erfahrungen gemacht hat. Da wir die einschlägigen Industriebetriebe über Hochschulkurse und ähnliche Veranstaltungen offenbar nicht informieren konnten, wurde im weiteren versucht, Firmen direkt mit Einzelvorträgen anzusprechen.

4.2 BAP-ASIC (AKG)

Das zusammen mit AKG seit 1992 bearbeitete Entwurfsprojekt konnte mit dem Test der Prototypen im Oktober 1993 erfolgreich abgeschlossen werden. Es wurde ein kundenspezifischer, digitaler Signalprozessor für das von AKG entwickelte Verfahren zur räumlichen Klangwahrnehmung mittels Kopfhörern (BAP), entworfen. Dieses Projekt darf als wichtiger Erfolg von UNICHIP bewertet werden. Durch intensive Digitalsimulation konnte nicht nur ein fehlerfreier ASIC fertiggestellt werden, dieses Projekt wurde auch in enger Zusammenarbeit mit Entwicklungsingenieuren der Firma AKG bearbeitet. Durch diese Einbindung in den Entwurfsprozeß war ein Know-how-Transfer überhaupt erst möglich. Das Ergebnis dieses Projekts wurde auf der EUROASIC-94 vorgestellt [10].

4.3 PCM-4 Chipset (Semcotec)

Durch die langjährige erfolgreiche Zusammenarbeit mit der Firma Semcotec wurde mit der Entwicklung von integrierten Schaltkreisen für die Telekommunikation wichtiges Know-how auf dem Gebiet des Entwurfs analoger Full-Custom-ICs erworben. Es wurde ein PCM-4-Chipset bestehend aus Quad-Codec, Quad-Slic und Dual-Power-ASIC entwickelt und zur Serienreife geführt [11], [12]. Derzeit werden weitere digitale Telekommunikations-ASICs entworfen.

4.4 Frequentis

Die Zusammenarbeit mit Frequentis, einer Wiener Firma, die sich mit der Entwicklung von Vermittlungssystemen für die Flugsicherung beschäftigt, ist ein ausgezeichnetes Beispiel für einen erfolgreichen Know-how-Transfer. Ausgehend von einem Vortrag über die Möglichkeiten und Vorteile, die applikationsspezifische integrierte Schaltkreise auch für Produkte mit kleinen Stückzahlen bieten, wurden wir mit der Durchführung einer Kurzstudie über die Einsatzmöglichkeiten von ASICs betraut, die wir in Zusammenarbeit mit Entwicklungsingenieuren von Frequentis durchgeführt haben. Diese Studie ergab für drei Baugruppen konkrete technische und wirtschaftliche Vorteile durch den Einsatz von ASICs, die aber auf Grund der beschränkten Zeitvorgabe nicht exakt quantifiziert werden konnten.

Im Anschluß wurde das auf Grund der derzeitigen Auftragslage wichtigste Projekt ausgewählt und die Kostenvorteile eines ASIC durch eine Feasibility-Studie quantifiziert. Derzeit wird dieser ASIC — es handelt sich um einen integrierten analogen Headset-Verstärker-ASIC — in Zusammenarbeit mit Frequentis entwickelt.

4.5 PCC Pattern Classification Coprocessor (Philips Dictation Systems)

Auf dem Gebiet der komplexen, programmierbaren integrierten Schaltungen wurden im Rahmen der Zusammenarbeit mit Philips Dictation Systems Algorithmen zur digitalen Verarbeitung von Sprachsignalen in Hardware erfolgreich realisiert. Es konnten damit Verarbeitungszeiten um einen Faktor 50 verkürzt werden [13]. Unseren Partner kann man zwar nicht als Klein- oder Mittelbetrieb bezeichnen, zu Projektbeginn war jedoch das erforderliche Design-Know-how nur in unserer Gruppe verfügbar und wir konnten dieses Projekt bis zur Serienreife abschließen. Im ersten Halbjahr 1995 werden 1500 Stück dieser Baugruppen in Österreich produziert werden. Dafür mußte der für die Prototypen verwendete programmierbare Logikbaustein in einem maskenprogrammierten ASIC umgesetzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Kerö, G. Cadek, T. Sauter, „UNICHIP — ASIC Design mit österr. Universitäten“, *Grundlagen und Technologie elektronischer Bauelemente*, Großarl 1993.
- [2] T. Sauter, „Feldbus für sichere Übertragung in Netzen“, *Synergie*, Dec. 1993.
- [3] T. Sauter, „Auf daß das Netz halte“, *TECH in TIME*, Dec. 1993, pp. 28 – 30.
- [4] T. Sauter, N. Kerö, „XR-III, ein fehlertoleranter Feldbus“, *e&i*, to appear.
- [5] T. Sauter, N. Kerö, „Majority Manchester Decoding for Active Redundant Data Transmission“, *IEEE-Symp. on Advances in Comp. and Comm.*, to appear.
- [6] G.P. Westphal, G.R. Cadek, N. Kerö, Th. Sauter, and P.C. Thorwartl, „Digital Implementation of the Preloaded Filter Pulse Processor“, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, to appear.
- [7] G.R. Cadek, P.C. Thorwartl, „Experiences of using XBLOX for Implementing a Digital Filter Algorithm“, in *Proc. of 4th Int. Workshop on Field Programmable Logic and Applications*, Prague, Sep. 1994.
- [8] G.R. Cadek, N. Kerö, T. Sauter, P.C. Thorwartl, and G.P. Westphal, „Systementwurf eines Digitalfilters für die hochauflösende Gammaskopie“, *Austro-Chip'94*, pp. 92 – 95.
- [9] G.R. Cadek and P.C. Thorwartl, „UPLDs in der Lehre“, *AUSTRO-CHIP '93*, IIG-Report-Series, Jun. 1993, pp. 8 – 12.
- [10] G.R. Cadek and N. Kerö, „DAP — A Digital Audio Processor“, *EDAC-ETC-EUROASIC-94*, pp. 73 – 77.
- [11] W. Kausel, „HCMOS 4 Channel Combo“, *MIEL-SD '92*, pp. 115 – 120.
- [12] W. Kausel and H. Kremser, „4-Channel CMOS Subscriber Line Interface Kit“, *MIEL-SD'94*, pp. 91 – 96.
- [13] P.C. Thorwartl, „Distance Calculator“, *AUSTRO-CHIP'93*, IIG-Report-Series, Jun. 1993, pp. 19 – 23.

Ein ASIC für die Ausbildung an Integrierten Schaltungen

**P. Hinterberger, K. Jäger, W. Meusburger, J. Minichshofer, R. Röhler,
H. Senn, P. Söser
Institut für Elektronik, TU-Graz**

Der vorliegende Beitrag stellt ein ASIC vor, das am Institut für Elektronik der TU-Graz unter Mitwirkung von Studierenden entwickelt wurde. Diese Integrierte Schaltung enthält fünf voneinander unabhängige Teilprojekte: eine Teststruktur, die zur Demonstration prüfgerechter Entwurfsmethoden dient, einen Tastaturenkoder, zwei Komparatorschaltungen, eine EEPROM Teststruktur und eine modifizierte Padzelle. Alle Projektteile wurden auf einem Chip zusammengefügt und im Rahmen von UNICHIP/EUROCHIP gefertigt. Das fertige ASIC wird am Institut für die Ausbildung in „Testen Integrierter Schaltungen“ eingesetzt. Weiters werden die Erfahrungen und Ergebnisse, die mit der Entwicklung und Fertigung der Prototypenchips unter EUROCHIP gemacht wurden, zusammengefaßt.

1. Einleitung

Für die Ausbildung an Integrierten Schaltungen gilt besonders die Forderung nach der Verwendung industriegerechter Werkzeuge. Dies wird im EU-Projekt EUROCHIP stark unterstützt. Im Rahmen dieses Projekts wurden am Institut für Elektronik, TU-Graz, drei Projekte von Studenten und zwei Institutsarbeiten durchgeführt. Die fünf Designs wurden zu einem ASIC zusammengefügt, der in der Laborübung „Testen Integrierter Schaltungen“ eingesetzt wird. Das bietet den Studierenden die Möglichkeit, alle Aspekte des IC-Designs – vom Entwurf bis zum fertigen IC – kennenzulernen. Die folgenden Abschnitte beschreiben die einzelnen Teile dieses ASICs.

2. Teststruktur - Prüfgerechter IC-Entwurf

Der prüfgerechte Entwurf hat heute nicht nur aus der Sicht der IC-Entwicklung und -Fertigung eine sehr große Bedeutung, sondern auch aus der Sicht der Testbarkeit von ganzen Systemen. Moderne Leiterplattentechniken (z.B. SMD und Multilayer-Leiterplatten) machen es oft unmöglich, eine fertige Baugruppe, die aus einer Vielzahl von ICs besteht, effizient zu testen. Um dieses Problem zu lösen gibt es eine Reihe von Ansätzen. Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches Konzept ist jedoch ein einheitlicher Standard, da zumeist ICs verschiedener Hersteller auf einer Baugruppe eingesetzt werden. Aus diesem Grund haben sich im November 1985 auf Initiative der Firma Philips zahlreiche große Halbleiter-Hersteller und -Anwender zur *Joint Test Action Group (JTAG)* zusammengeschlossen, um eine verbindliche Testschnittstelle für ICs festzulegen [1], [2]. Damit die Testschnittstelle nach *JTAG* in der Ausbildung anhand von praktischen Beispielen erklärt werden kann, wurde am Institut für Elektronik eine Schaltung entworfen, welche mit allen nach *JTAG* vorgeschriebenen Schaltungsteilen und einem, nach dem Standard optionalen, internen Testpfad, ausgestattet ist. Als Funktion der Schaltung wurde eine einfache Ampelsteuerung gewählt, welche mit Hilfe von Logiksynthese-Programmen und automatischer Optimierung erstellt werden konnte. Der Overhead für die Testschnittstelle betrug dabei ca. 30%.

2.1. Prüfpfadtechnik nach JTAG

Die Hauptproblematik des Testens in Baugruppen besteht darin, daß die Pins der ICs bzw. die internen Knoten auf der fertigen Baugruppe nicht mehr zugänglich sind. Nach *JTAG* wird daher ein Testzugangsport (*Test Access Port - TAP*) mit vier externen Anschlüssen (TCK, TDI, TDO und TMS) definiert. TCK (Test Clock) dient als Takteingang, TDI (Test Data Input) und TDO (Test Data Output) als serieller Datenein- bzw. Datenausgang und TMS (Test Mode Select) als Steuereingang. Der *TAP* enthält neben einem Steuerwerk auch eine Reihe von Registern, unter denen sich auch das sog. *Boundary-Scan-Register* (Abb. 1) befindet. Dieses wird durch die *Boundary-Scan-Zellen* (Abb. 2) gebildet, von denen je eine zu jedem Pin des ICs gehört. Dadurch wird jeder Pin des ICs über die Testschnittstelle zugänglich gemacht.

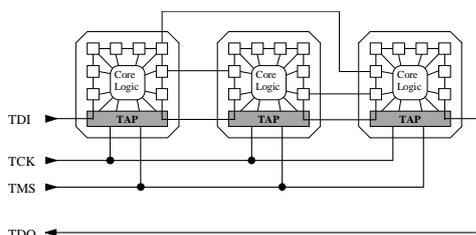


Abb. 1: Boundary-Scan-Register

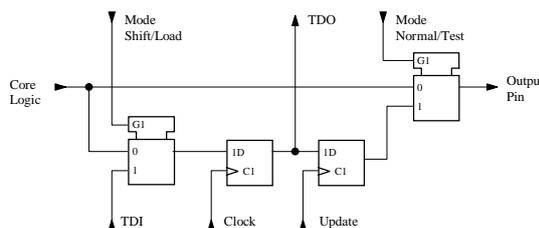


Abb. 2: Boundary-Scan-Zelle (Ausgang)

Die Steuersignale für die *Boundary-Scan-Zellen* werden vom *TAP* generiert. Die wichtigsten Betriebsarten sind der externe Test, der interne Test und der interne Prüfpfad.

- **Externer Test:** Dies ist die wichtigste Betriebsart für den Baugruppentest. Der *Boundary-Scan* wird dazu verwendet, um die Verbindungen zwischen den einzelnen ICs zu prüfen. Dazu lädt man in die Ausgänge eines ICs ein Bitmuster, um es sogleich an den Eingängen eines mit ihm verbundenen ICs wieder einzulesen. Auf diese Weise können alle Arten von Verbindungsfehlern auf Baugruppenebene erkannt werden.
- **Interner Test:** Diese Betriebsart unterstützt hauptsächlich den Prototypentest und die Diagnose. Hier geht man umgekehrt zum externen Test vor. Das *Boundary-Scan-Register* wird mit Bitmustern für das IC-Innere geladen. Anschließend werden die entsprechenden Testantworten an den Ausgängen des ICs ausgelesen und geprüft.
- **Interner Prüfpfad:** Diese nach dem Standard optionale Betriebsart unterstützt den Test bei der IC-Produktion. Das ist besonders bei sequentiellen Schaltungen von Bedeutung. Zum Testen können über den *TAP* speziell modifizierte Register im IC-Inneren (Prüfpfade) mit beliebigen Werten vorgeladen und wieder ausgelesen werden. Damit ist es möglich, interne Schaltungszustände zu bestimmen und den Testablauf erheblich zu vereinfachen.

3. Diplomarbeit – Tastaturenkoder

Die am Institut durchgeführte Diplomarbeit [3] beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Tastaturenkoders für matrixförmige Tastaturen mit 16 Tasten. Bei der Verwendung von mechanischen Tasten sind Maßnahmen zur Entprellung unumgänglich. Dieses Problem wurde im vorliegenden Fall mit einem internen RC-Timer gelöst. Weiters wurde ein RC-Oszillator mitintegriert, der den Takt für die Ablaufsteuerung vorgibt. Der Enkoder verfügt außerdem über eine two-key-roll-over Funktion. Diese erkennt, wenn eine zweite

Taste gedrückt wird, bevor die erste losgelassen wird, und gibt die den beiden Tasten entsprechenden Codes in der richtigen Reihenfolge aus. Die Ausgabe der Daten erfolgt über eine 4 Bit breite Tristate-Schnittstelle mit Handshake-Signal. Realisiert wurde die Schaltung in Standardzellentechnik, nur die analogen Komponenten (RC-Timer, RC-Oszillator und Schmitt-Trigger) wurden als Full-Custom Entwurf erstellt.

4. Projektarbeit – Komparatorschaltung

Im Rahmen eines Elektronik-Projekts [4] wurde eine Komparatorschaltung dimensioniert und eine ausführliche Simulation durchgeführt. Auf Basis dieser Berechnungen wurden zwei verschiedene Layoutvarianten erstellt, mit dem Ziel, den Einfluß unterschiedlicher Transistoranordnungen auf das Mismatch der Transistoren zu untersuchen. Als Vorgabe für die Komparatorschaltung galten folgende Parameter:

- Versorgungsspannung: $V_{DD} = 3...5,5V$ (typ. 5V)
- Temperaturbereich: $T = 0...70^{\circ}C$
- Eingangsoffsetspannung: $V_0 < 1mV$
- Maximale Verzögerungszeit bei $I_{out} = 1mA$: $t_d = 100ns$
- Open-Drain Ausgangsstufe mit $I_{out} = 40mA @ 0,8V$

5. Projektarbeit – EEPROM Teststruktur

Ziel dieser Arbeit [5] war es, Ergebnisse eines erst 1994 im *IEEE Journal of Solid-State Circuits* veröffentlichten Artikels [6] über eine „EEPROM Zell-Struktur für einen Standard CMOS Prozeß“ nachzuvollziehen. Ausgangspunkt für die Überlegungen war dabei der Wunsch, EEPROM Speicherzellen auch in einem Standard-CMOS-Prozeß herstellen zu können. Bisher waren für derartige Speicherzellen aufwendige Prozesse mit mehreren Polysilizium-Layern notwendig. Da diese Verfahren aber wesentlich teurer und fehleranfälliger sind als herkömmliche CMOS Prozesse, sucht man heute nach neuen Wegen. Die vorliegende Arbeit implementiert zwei verschiedene Varianten einer „Single Poly pure CMOS EEPROM Structure“ (SIPPOS). Als „Speichernde Elemente“ werden dabei „Floating Gates“ unterschiedlicher Abmessungen verwendet.

6. Modifizierte Padzelle

In Verbindung mit einem am Institut für Elektronik verwendeten Analog/Digital-Umsetzer wird ein Ausgangstreiber (Padzelle) benötigt, der einen symmetrischen On-Widerstand besitzt. Aus dieser Motivation heraus wurden Berechnungen und Simulationen für einen Spannungsbereich von 3,3 bis 5V und einer Temperatur von 0 bis 70°C durchgeführt. Auf Basis der erhaltenen Daten wurde das Layout einer Padzelle der Firma AMS (Austria Mikro Systeme International AG) entsprechend abgeändert.

7. Zusammenfassung

Die vorgestellten Projektteile wurden zu einem Chip zusammengefügt (Abb. 3) und im Rahmen eines EUROCHIP MPWs (Multi Project Wafer) zur Prototypenfertigung übergeben. Dazu wurde das Maskenband des ASICs bei der zuständigen EUROCHIP Service-

organisation eingereicht, wo die Gruppierung zu einem MPW erfolgt. Nach einer durchschnittlichen Laufzeit von 11 Wochen erhält man 10 ungetestete Muster. Seit dem auch MPW-Projekte österreichischer EUROCHIP-Teilnehmer zu 60% von der EU subventioniert werden (Oktober 94) besteht damit ein kostengünstiger Weg, Prototypen Integrierter Schaltungen herzustellen (siehe Tab. 1). Für den hier verwendeten 1,2µm CMOS-Prozeß von AMS beträgt der Preis 100 ECU/mm². Im Vergleich zu einem nicht über EUROCHIP durchgeführten MPW-Run sind die Kosten um ca. 70% geringer.

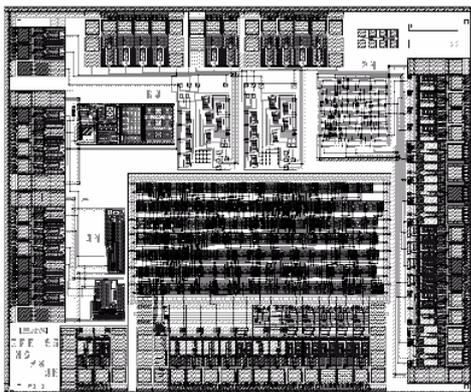


Abb. 3: Chiplayout

Prozeß	1,2µm CMOS 2M 2P (AMS CAE)
Transistoren	5330
Fläche	8,08 mm ²
Kosten	808 ECU (10.900,- öS)
Musterstückzahl	10
Gehäuseform	CLCC 68
Tape out	24. Jänner 1995
Muster erwartet	21. April 1995

Tab. 1: Daten des ASICs

Als Entwicklungswerkzeuge für das ASIC wurden das GDT™-System und die IC-Entwicklungsumgebung V8.4 von Mentor Graphics® eingesetzt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der Projekte UNICHIP und EUROCHIP durchgeführt. Für deren Finanzierung gilt der Gesellschaft für Mikroelektronik, dem Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst sowie dem Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Abteilung Wirtschaftsförderung, unser aufrichtiger Dank. Besonderer Dank gebührt auch der Firma AMS für die freundliche Zusammenarbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] H. J. Wunderlich: „Hochintegrierte Schaltungen: Prüfgerechter Entwurf und Test“, Springer Verlag, 1991, S. 184-220
- [2] H. Bleeker, P. Eijnden, F. Jong: „Boundary-Scan Test: A Practical Approach“, Kluwer Academic Publishers, 1993, pp. 19-50
- [3] P. Hinterberger: „Entwurf eines integrierten Tastaturenkoders mit 1,2µ CMOS Standardzellen“, Diplomarbeit, Nov. 1994, Institut für Elektronik, TU-Graz
- [4] J. Minichshofer: „Entwurf einer Komparatorschaltung für einen 1,2µ CMOS-Prozeß“, Elektronik Projekt, Jul. 1994, Institut für Elektronik, TU-Graz
- [5] K. Jäger: „Untersuchungen zu einer EEPROM Struktur für einen Standard-CMOS-Prozeß“, Elektronik Projekt, Jan. 1995, Institut für Elektronik, TU-Graz
- [6] K. Ohsaki, N. Asamoto, S. Takagaki: „A Single Poly EEPROM Cell Structure for Use in Standard CMOS Processes“, *IEEE J. Solid-State Circuits*, Vol. 29, No. 3, March 1994, pp. 311-316.

Prozeßmodule für produktionstaugliche Submikrometer-MOS-Technologien

H. Noll

Austria Mikro Systeme International AG

1. Einleitung

Die Herstellung integrierter Schaltkreise in MOS- bzw. CMOS-Technologien hat sich weltweit zu einem der bedeutendsten Wirtschaftszweige entwickelt. Der Gesamtmarkt beträgt 1995 etwa 100 Mrd. US \$ und hat ein Steigerungspotential von 20–30% jährlich. Das nächste Jahrzehnt wird vom Informationszeitalter geprägt und das Verlangen nach höherer Integrationsdichte, um komplexe elektronische Systeme auf den Chip zu bringen, nimmt ständig zu. Gigabit Speicherchips werden um das Jahr 2000 produktionsmäßig zur Verfügung stehen. Das Hauptaugenmerk wird auf den kostenmäßigen Entwicklungsaufwand der Herstellungstechnologien und die Vereinheitlichung gerichtet. Dies resultiert aus der Forderung nach schnelleren und dichter gepackten Schaltkreisen. Um diese Ziele zu erreichen, werden weltweit Anstrengungen unternommen, um die Prozeßtechnologien bis in den sogenannten „deep submicron“ Bereich voranzutreiben. In Abb. 1 ist eine „CMOS Technology Roadmap“ abgebildet, wie sie sich aus heutiger Sicht darstellt.

CMOS Technology Roadmap

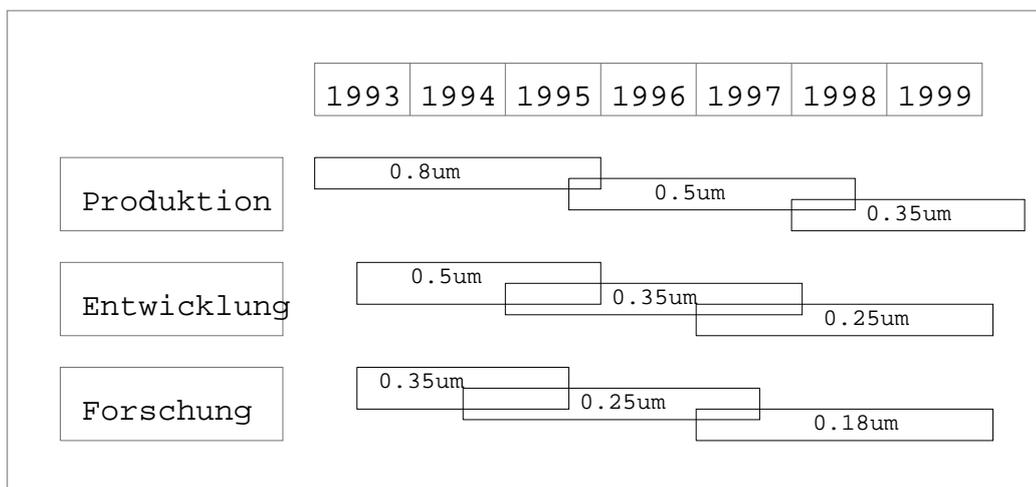


Abb. 1: CMOS Technology Roadmap

Ausgehend von konventionellen Prozessen mit Strukturgrößen im Mikrometerbereich bedeutet das Vordringen in Submikrometer-Prozesse einen enormen Technologiesprung, was den Einsatz neuer Materialien für elektrisch aktive Dünnschichten und Dielektrika, Maschinen und Prozeßmodule betrifft. Bei MOS-Transistoren treten — physikalisch bedingt — Kurzkanaleffekte in den Vordergrund, Dünnschichten müssen

mit höchster Reinheit und Qualität im Nanometerbereich abgeschieden werden und Maschinen arbeiten teilweise an den physikalischen Grenzen.

Im folgenden werden die wichtigsten Prozeßmodule, die heute und in naher Zukunft für produktionstaugliche und hochzuverlässige Submikrometer-Schaltkreise eingesetzt werden, vorgestellt:

2. Lithographie

Die Belichtungs und Fotolacktechnologie ist eine der wichtigsten und dynamischsten Bereiche im IC-Herstellungsprozeß. Sie stellt ca. 50% des Gesamtaufwandes dar. Fotolithographische Belichtungstechniken bis zu 0.18 μm Prozessen prägen das Bild. Elektronen-, Röntgen- und Ionenstrahlolithographie haben die Hürde der absoluten Notwendigkeit und der produktionstechnischen Umsetzung noch nicht überwunden.

Ausgehend von Wafer-Steppern mit einer Belichtungswellenlänge von 435 nm (g-line) über 365 nm (i-line), „deep UV“ bei 248 nm und Excimer-Laser-Belichtungsmethoden (KrF, ArF) wird vor allem an den äußerst kritischen Fotolacktechniken gearbeitet. Mehrlagen-Fotolack und Oberflächenbelichtungs-Techniken mit kombinierter naß-chemischer Entwicklung und Trockenätzung sind in der Lage, rein optische bedingte Limitierungen bezüglich Auflösungsvermögen und Fokustiefe weitgehend zu entschärfen. Hierzu zählen Prozesse wie CARL (Chemically Amplified Resist Lines), DESIRE (Diffusion Enhanced Silylation of Resist) und *Reverse Image* Verfahren. Auch neue Maskentechniken wie „Phase Shift Masks“ tragen wesentlich zur enormen Entwicklung auf diesem Gebiet bei.

3. Transistorstrukturen

Der Grund für die Skalierung von Transistorstrukturen in den Submikrometerbereich ist nicht nur die Erreichung höherer Packungsdichten, sondern auch die Erzielung höherer Schaltgeschwindigkeiten. Größere Transistorströme werden benötigt, um die Geschwindigkeit für das Laden und Entladen von parasitären Kapazitäten zu erhöhen. Dazu werden kürzere Kanalbreiten und hohe elektrische Gateoxid-Felder benötigt. Eine der wichtigsten Bedingungen bei der Wahl der geeigneten Transistor-Architektur ist die Minimierung der Leckströme im Sperrzustand (ca. 1 pA pro μm Transistorbreite) [2]. Erhöhte Leckströme treten vor allem durch Erniedrigung der Einsatzspannung (Drain Induced Barrier Lowering), welche durch die kurze Kanallänge bedingt ist, durch den sogenannten „bulk punchthrough“ und durch „gate induced drain leakage“ (GIDL) auf. Aufgrund von hohen elektrischen Feldstärken (Hot Electron Effekte) kommt es zu einer Degenerierung des Gate-Oxids und damit zu einer drastischen Lebensdauerverkürzung der Bauelemente. „Punchthrough“ und Erniedrigung der Einsatzspannung werden als typische Kurzkanaleffekte bezeichnet. Die beiden anderen Effekte sind elektrische Feldstärkeneffekte.

Um all diesen oben genannten, limitierenden Faktoren entgegenzutreten, werden verschiedene Transistor-Architekturen in Abhängigkeit von der benötigten Prozeßtechnologie eingesetzt. Dabei wird dem Drain/Source-Engineering besonderes Augenmerk gewidmet. „Lightly Doped Drain“ (LDD) Strukturen zur Verminderung der „Hot Electron“ Effekte [4, 5] werden angefangen von 1.2 μm bis hinunter zu 0.5 und 0.35 μm -Prozeßtechnologien erfolgreich eingesetzt. Diese Hot-Electron-Effekte werden in hohem Maße von der Versorgungsspannung (Vdd) beeinflusst. Deshalb ist auch unter

anderem eine Limitierung der Versorgungsspannung auf 3.3 Volt für 0.5 μm und 0.35 μm Prozesse, sowie 2.5 Volt für 0.25 μm und 1.5 Volt für 0.18 μm Prozesse, erforderlich.

Für 0.25 μm und 0.18 μm Technologien sind weitere vielversprechende Alternativen wie LATID (Large Angle Tilt Implanted Drain), FOND (Fully Overlapped Nitride-Etch Defined Devices) und GOLD Devices im Entwicklungsstadium.

Besondere Beachtung bei Submikrometer Device-Strukturen findet das Gate-Dielektrikum. Mit der notwendigen Verringerung der Transistor-Strukturen geht auch eine Verringerung der Dicke des Gateoxids einher, um die geforderten elektrischen Parameter wie Treiberfähigkeit und Schaltgeschwindigkeit zu erreichen. Während man sich bei Technologien bis 0.35 μm mit der Aufbringung von hochqualitativen thermischen Oxiden begnügt, werden für „deep submicron“ Devices sogenannte „Nitrided Gate Oxides“ eingesetzt. Die Vorteile liegen in den verbesserten elektrischen Eigenschaften und im niedrigerem thermischen Budget beim Aufwachsen des Dielektrikums (NO Atmosphäre bei 850°C). Die Dicke beträgt für 0.25 μm Prozesse ca. 6 nm. „Nitrided Gate Oxides“ bieten weiters eine bessere Barriere gegenüber der Bor Diffusion bei p-dotierten Poly-Gates. Weiters werden höhere QBD (Charge to Breakdown) Werte erreicht. Für die Herstellung werden „Rapid Thermal Processing“ Techniken verwendet.

4. Transistor-Isolationstechniken

Für die Isolation der einzelnen Bauelemente unterscheidet man zwei Kategorien: Erstens, die Isolation von Bauelementen, die sich in einer gemeinsamen Wanne befinden und parasitäre Leckströme zwischen benachbarten Bauelementen verhindern soll (z. B. n^+ zu n^+ Leckströme in einer p-Wanne). Zweitens, eine Isolation zwischen zwei benachbarten Wannern, die eine mögliche Wechselwirkung von NMOS- und PMOS-Transistoren verhindert.

Konventionelle LOCOS (Local Oxidation) Techniken werden seit mehr als zwanzig Jahren für MOS-Technologien benutzt. Die Limitierung dieses relativ einfach zu handhabenden Prozeßschrittes liegt in der Bildung des sogenannten „bird's beaks“, der geometrische Einschränkungen für eine Skalierung der aktiven Transistorgebiete mit sich bringt. Dieser „bird's beak“ ragt ca. 0.7 μm pro Seite in das aktive Gebiet und beeinflusst damit zu einem wesentlichen Teil die Packungsdichte der Bauelemente. Aus diesem Grund konzentrieren sich eine Reihe von Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten auf die Reduktion des „bird's beak encroachments“. Im folgenden werden einige auf LOCOS basierende Isolationstechniken für Submikrometer-Technologiegenerationen dargestellt:

4.1 SWAMI (Side Wall Masked Isolation)

Der Prozeß beruht auf der Ätzung von konischen Silizium-Gräben (Trenches), gefolgt von der Strukturierung einer Nitrid/Oxid-LOCOS-Schicht. Die laterale Diffusion von Sauerstoff wird durch das Aufbringen einer dünnen Nitridschicht an den Seitenwänden des Siliziums weitgehend unterbunden. Dabei wird eine Reduktion des „bird's beaks“ auf 0.25–0.3 μm erzielt. Diese Technik ist bis zu 0.7 μm Prozesse einsetzbar.

4.2 PBL (Poly Buffered LOCOS) und FPBL (Framed Poly Buffered LOCOS)

Dieser Isolationsmodul wird industrieweit für die Herstellung von Schaltkreisen bis zu $0.5\ \mu\text{m}$ Prozeßtechnologien eingesetzt. Er entsteht durch die Einfügung einer Polysiliziumschicht zwischen der Nitridmaske und der ersten Oxidschicht (Pad Oxid) Dieser „Poly Buffer“ erlaubt die Einführung dünner Pad-Oxide für die Reduktion der lateralen Sauerstoffdiffusion. Die darauffolgende Entfernung der Polyschicht mittels Plasmaätzung kann aber sehr leicht das darunterliegende Silizium schädigen. Dadurch ergeben sich Limitierungen bezüglich der minimalen Oxiddicke, sodaß der „bird's beak“ nicht kleiner als $0.2\ \mu\text{m}$ gemacht werden kann.

Mit FPBL, einer ähnlichen Technik wie PBL, können „bird's beaks“ unter $0.15\ \mu\text{m}$ erreicht werden [3].

4.3 PELOX (Poly Encapsulated LOCOS)

Die Ausgangsschichten beim PELOX Prozeß bestehen aus einem Sandwich von $1400\ \text{Å}$ Nitrid und $500\ \text{Å}$ Oxid. Ein Naßätzschritt formt einen Graben im Oxid. Ein abermaliger Oxidationsschritt überzieht die geöffneten Siliziumflächen und eine darauffolgende Polysiliziumschicht füllt die Gräben. Nach der Feldoxidation (ca. $7000\ \text{Å}$) bildet sich ein „bird's beak“ der kleiner als $0.1\ \mu\text{m}$ ist. Diese enorme Verbesserung macht den Einsatz bis zu $0.35\ \mu\text{m}$ Technologien möglich.

4.4 Shallow Trenches

Diese Technologie gehört heute noch zu den schwierigsten. Nach einem Oxidationsschritt werden „Shallow Trenches“ von ca. $400\ \text{nm}$ Breite geätzt. Diese Strukturen werden danach mit einer etwa $100\ \text{nm}$ dicken Polysiliziumschicht ausgekleidet. Durch das Aufbringen von CVD-SiO₂ (z.B. BPSG oder TEOS) werden die „Trenches“ aufgefüllt. Man nennt diese Technologie auch BOX (buried oxide) Isolation. Die dadurch entstehende Dünnschichtlagen und deren Topographie müssen nun mittels geeigneter Methoden lokal entfernt und planarisiert werden. Plasma- bzw. naßchemische Rückätztechniken haben sich nicht besonders bewährt. Die derzeit einzige Möglichkeit wird in der CMP Technik (Chemical-Mechanical-Polishing) gesehen. Die Entwicklung eines geeigneten BOX-CMP Prozesses befindet sich noch im Anfangsstadium [3]. Man ist jedoch zuversichtlich, daß diese Art von Isolationstechnik für die Produktion von $0.25\ \mu\text{m}$ und $0.18\ \mu\text{m}$ Schaltkreisen eingesetzt werden wird.

Neben der Shallow-Trench-Isolation gibt es noch eine Reihe von weiteren Techniken, wie „Moderate Depth Trench and Refill Isolation“, „Deep Narrow Trench“ usw.

5. Kontakt und Verbindungs- (Interconnect-) Technologie

Die Kontakt- und Interconnect-Technologie wird als sogenanntes „back end“ bei der Herstellung von integrierten Schaltkreisen bezeichnet. Sie trägt in höchstem Maße zu den elektrischen Eigenschaften der Schaltkreise und zur Maximierung der erreichbaren Packungsdichte bei.

Um die Kontaktwiderstände und das unerwünschte „Junction Spiking“ (Diffusion von Aluminium ins Silizium und umgekehrt) wesentlich zu reduzieren, werden Mehrschicht-Kontaktstrukturen mit der Formation von Siliziden und Diffusionsbarrieren eingeführt. Für die Herstellung dieser komplexen Strukturen können verschiedene

Materialien wie Pt, W oder Ti eingesetzt werden. Im allgemeinen haben Submikrometer Kontaktstrukturen folgendes Aussehen:

Metallsilizid-Diffusionsbarriere (TiN, TiW usw.) – Metallsilizid – Aluminium [1,6]

Mit der Verkleinerung der Kontaktstrukturen zu Submikron-Geometrien müssen auch — bedingt durch die Limitierung der heutigen Metall-Sputtertechniken — neue Materialien und Verfahren für das Auffüllen der Kontaktlöcher eingesetzt werden. Verfahren wie „Planarized Aluminium“ oder „Tungsten CVD“ haben neue Maßstäbe bezüglich Zuverlässigkeit (Elektromigrationsverhalten, Kantenbedeckung und niederohmiges Widerstandsverhalten) gesetzt. Ähnliche Mehrschichtstrukturen und Techniken werden auch für die Verbindung von Mehrlagen-Metallisierungsebenen eingesetzt (Via-Kontakte).

Einen besonderen Stellenwert in der Interconnect-Technologie nehmen die Isolationschichten zwischen den einzelnen metallischen Verbindungsebenen ein. Mit der notwendig gewordenen vertikalen Skalierung dieser Dünnschichten werden auch erhöhte Anforderungen bezüglich zuverlässiger Isolation der elektrisch aktiven Leiterbahnen und der Unterdrückung von unerwünschten parasitären Kapazitäten gestellt. An Stelle von bis heute üblichen Phosphor-dotierten Plasmaoxiden treten BPSG (Bor-Phosphor-Silikatglas), TEOS (Tetraethylorthosilikat) und Ozon-TEOS-Schichten in den Vordergrund. Diese Materialien belasten aufgrund der Abscheideeigenschaften bei relativ niedrigen Temperaturen weitaus weniger das thermische Gesamtbudget des Prozesses und sind auch in der Lage Submikron-Leiterbahnabstände relativ zuverlässig aufzufüllen. Die dennoch auftretenden Unebenheiten (feinste Spalten und Löcher) können mit geeigneten Planarisierungstechniken eliminiert werden. Dafür stehen Technologien wie SOG („Spin On Glass“) mit anschließendem Rückätzen und CMP („Chemical Mechanical Polishing“) zur Verfügung.

6. Zusammenfassung

Der Einstieg in Submikrometer-Prozeßtechnologien bedeutet eine vollkommene Neuorientierung bezüglich der Einführung und Entwicklung neuer Materialien, Maschinen und Prozeßmodule. Ausgehend von der lateralen und vertikalen Skalierung der Transistorstrukturen in den tiefen Submikron-Bereich bedarf es — auch aufgrund physikalischer Limitierung — einer Erniedrigung der IC- Versorgungsspannungen. Konträr dazu kommt jedoch die Forderung zur Erhöhung der Transistortreiberfähigkeit. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, werden neue Transistor-Architekturen, komplexe fotolithographische Belichtungstechniken, neue Bauelement-Isolationstechniken, hochzuverlässige Dünnschichtmaterialien und Metallisierungsschemata eingeführt. Die in diesem Abstrakt grob dargestellten Prozeßmodule erheben in keiner Weise Anspruch auf Vollständigkeit. Die produktionstauglichen Prozeßmodule für 0.5 μm -Technologien sind heute — wie vorgestellt — größtenteils definiert. Prozeßvarianten für 0.25 μm bzw. 0.18 μm -Technologien sind teilweise noch im vollen Entwicklungsstadium. Die erfolgversprechendsten Ansätze dazu wurden diskutiert.

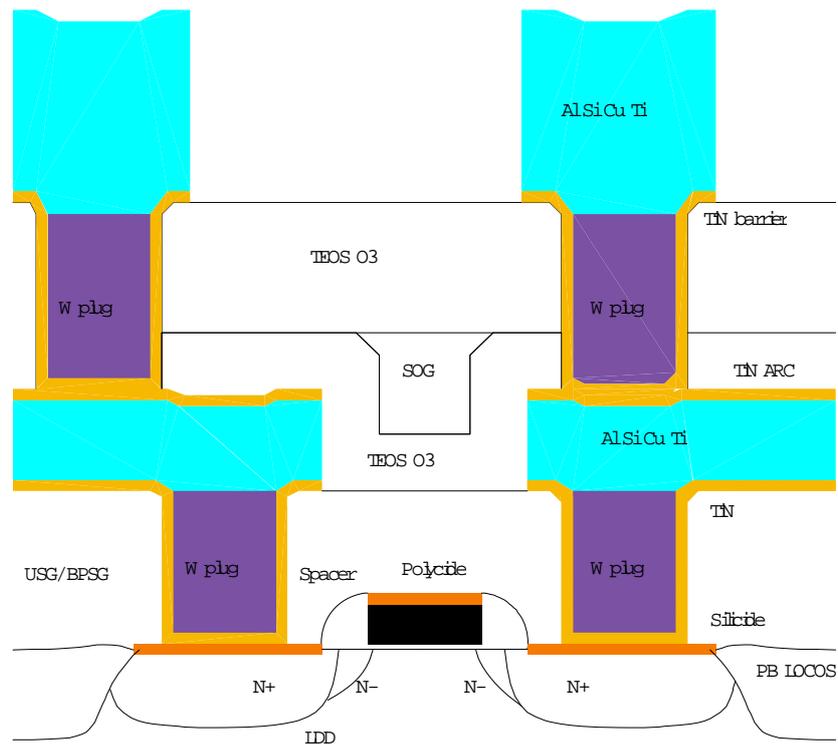


Abb. 2: Typischer Aufbau eines „state of the art“ 0.5 μm NMOS Transistors

Literaturverzeichnis

- [1] S. Wolf: „Silicon Processing for the VLSI Era“, Vol 1: „Process Technologie“, Vol 2: „Process Integration“, Lattice Press, 1990
- [2] S. M. Sze: „VLSI Technologie“, Mc Graw Hill International, 1983
- [3] IMEC — Persönliche Mitteilung
- [4] A. Bauer, H. Noll, H. Pimingsdorfer: „Hot Carrier Supression for an Optimized 10V CMOS Process“, SISDEP 93 Intl. Conference of Semiconductor Devices and Processes, Vienna, 1993
- [5] A. Bauer, H. Noll, H. Pimingsdorfer: „Optimizing Reliability of CMOS Processes Using Process and Device Simulation“, IASTED, Intl. Conf. on Modelling and Simulation, Pittsburgh, 1993
- [6] O. Stelmaszyk: „Untersuchungen zum Kontaktsystem Si/TiSi₂/TiW/Al für VLSI Schaltkreise“, Diplomarbeit TH Darmstadt, 1987

Modellierung der Ionenimplantation in Silizium

G. Hobler¹, A. Simionescu¹, S. Herzog¹, L. Palmetshofer², K. Piplits³

¹ Institut für Festkörperelektronik, TU Wien, 1040 Wien

² Institut für Experimentalphysik, Universität Linz, 4040 Linz

³ Institut für Analytische Chemie, TU Wien, 1040 Wien

In diesem Beitrag werden Implantationsexperimente und deren Auswertung zur Modellierung der Ionenimplantation in Silizium präsentiert. Es handelt sich hierbei um Implantationen mit verschiedenen Dosen in [100]-, [110]- und [211]-Channeling-Richtung sowie parallel zu einer (111)-Ebene. An Hand der gemessenen Reichweiten in [100]- und [110]-Richtung wurde ein Modell der elektronischen Abbremsung gechannelter Ionen entwickelt, das sich auch im Fall der [211]- und (111)-Implantationen bewährt. Aus der Dosisabhängigkeit der Implantationsprofile wurde ein verbessertes Modell der Kristallgitterschädigung abgeleitet. Mit Hilfe dieser Modelle konnten Profile von 7° geneigten Implantationen in (100)-Silizium und von 38° geneigten Implantationen in (110)-Silizium erfolgreich simuliert werden.

1. Einleitung

Die Ionenimplantation ist das in der Siliziumtechnologie am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Einbringung von Dotieratomen in den Halbleiterkristall. Hierbei tritt im allgemeinen der sogenannte Channeling-Effekt auf, der eine Vergrößerung der Ionenreichweite in niedrig indizierten Kristallrichtungen zur Folge hat. Die Bedeutung der Modellierung dieses Effektes ergibt sich unter anderem daraus, daß das Verhältnis der Eindringtiefen gechannelter und nicht gechannelter Ionen bei niedrigen Implantationsenergien größer als bei hohen ist und somit der Channeling-Effekt mit fortschreitender Miniaturisierung zunehmend in Erscheinung tritt. Überdies ist man bemüht, die Diffusion der Dotieratome in nachfolgenden Prozeßschritten möglichst gering zu halten, wodurch die korrekte Beschreibung der Implantationsprofile allgemein an Bedeutung gewinnt.

Für Standard-Implantationsbedingungen und große Strukturbreiten ist die Beschreibung von implantierten Dotierstoffprofilen durch analytische Funktionen mit empirisch bestimmten Parametern eine gebräuchliche und effiziente Methode. Die Untersuchung von Effekten, die bei neuen Prozeßkonzepten oder auf Grund der Miniaturisierung auftreten, ist nur mit Hilfe physikalischer Modellierungsansätze möglich. Die Monte-Carlo-Methode, die in der Verfolgung einer statistisch repräsentativen Anzahl von Ionenbahnen besteht, hat sich für diesen Zweck als erfolgreiches Werkzeug erwiesen. Der Channeling-Effekt wird hierbei automatisch modelliert, wenn die Positionen der vom Ion gestoßenen Targetatome gemäß ihrer Anordnung im Kristallgitter gewählt wird. Allerdings werden bei gechannelten Ionen Effekte wirksam, die bei Bewegung in zufälliger („random“) Richtung nicht relevant sind. So beeinflusst die Auslenkung der Targetatome zufolge von Gitterschwingungen das Hinein- und Hinausstreuen der Ionen in die/aus den Kanälen, die elektronische Abbremsung der Ionen in Kanälen ist geringer als in random Richtung und während der Implantation entstehende Kristallgitterdefekte vermindern den Anteil gechannelter Ionen mit zunehmender implantierter Dosis. Die Modellierung der beiden letztgenannten Effekte ist das Thema der vorliegenden Arbeit.

2. Experimente

Die elektronische Abbremsung und das Herausstreuen der Ionen aus den Kanälen kann am besten an Hand von Implantationen in Channeling-Richtung beobachtet werden. Daher wurden Implantationen in [100]-, [110]- und [211]-Richtung bzw. parallel zu einer (111)-Ebene durchgeführt. Als Ionen wurden B bei 20 keV und P bei 25 keV verwendet. Die [100]- und [110]-Implantationen wurden durch senkrechten Einschuß in (100)- bzw. (110)-Wafer realisiert, die [211]- und (111)-Implantationen in (110)-Wafer mit 30° bzw. 10° Neigungswinkel und [111] Kippachse. Die Ausrichtung mit den Channeling-Richtungen wurde mit Hilfe von H-Backscattering feinjustiert. In allen Fällen wurde mit verschiedenen Dosen implantiert, um aus der Dosisabhängigkeit der Profile auf die Menge und die Wirkung der Kristallgitterschäden schließen zu können.

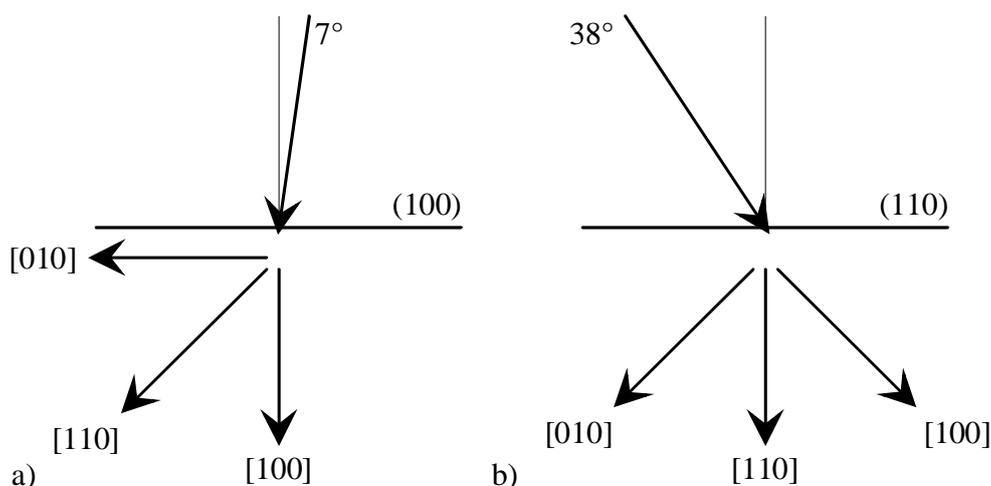


Abb. 1: Kristallographische Richtungen und Ioneneinfallsrichtung a) bei 7° geneigter Implantation in einen (100)-Wafer, b) bei 38° geneigter Implantation in einen (110)-Wafer.

Zusätzlich zu den Channeling-Implantationen wurden Implantationen in (100)-Wafer mit 7° Neigungswinkel und solche mit 38° Neigungswinkel in (110)-Wafer bei [100] Kippachse durchgeführt. Die Motivation für diese Implantationsbedingungen soll an Hand von Abb. 1 erläutert werden. Wird wie weit verbreitet mit einem Neigungswinkel von 7° in einen (100)-Wafer implantiert, so können Ionen nicht nur in den [100]-Kanal senkrecht zur Oberfläche gestreut werden, sondern auch in [110]-Richtungen, die unter 45° zu dieser stehen. Dies hat besondere Bedeutung, da einerseits die [110]-Richtung jene mit der größten Ionenreichweite ist und andererseits die entlang [110] gechannelten Ionen maßgeblich die zweidimensionale Dotierstoffverteilung an Maskenkanten bestimmt (man stelle sich hierzu vor, daß die linke Seite des in Abb. 1a dargestellten Wafers mit einer Maske bedeckt sei). Um in den [110]-Kanal zu gelangen, müssen die Ionen, wie aus Abb. 1a ersichtlich ist, um 38° gestreut werden. Dasselbe gilt, wenn man in einen (110)-Wafer mit 38° implantiert, wobei die solcherart gechannelten Ionen jetzt aber im vertikalen Dotierstoffprofil als Tail zu finden sind und wesentlich einfacher gemessen werden können. Durch Vergleich mit Monte-Carlo-Simulationen wird deren Vorhersagekraft bezüglich zweidimensionaler Dotierstoffverteilungen überprüft, da untersucht werden kann, ob neben der Reichweite und dem Herausstreuen aus den Kanälen auch das Hineinstreuen in die Kanäle um große Winkel korrekt beschrieben wird.

Die implantierten Dotierstoffprofile wurden mit Hilfe von SIMS an einer Cameca-IMS-3f-Anlage gemessen. Die Messung der B- (P-) Profile erfolgte mit einem O_2^+ (Cs^+) Primärstrahl mit einer Energie von 5.5 keV (14.5 keV). Für die Gewinnung der P-Profil wurde eine extreme Energiefilterung vorgenommen, um ^{30}SiH Cluster-Interferenzen zu vermeiden. Die Kratertiefen wurden mit einem Sloan-Dektak-Profilometer ermittelt.

3. Modellierung

Alle Simulationen wurden mit dem Monte-Carlo-Programm IMSIL [1] durchgeführt. Hier sollen nur die Modelle für die elektronische Abbremsung und für die Gitterschäden beschrieben werden [2], die im Rahmen der Arbeit verbessert wurden. In beiden Fällen wurde ein phänomenologischer Ansatz gewählt, der die wesentlichen Merkmale richtig beschreibt. Die elektronische Abbremsung wird in einen ortsunabhängigen Anteil und einen exponentiell mit zunehmendem Stoßparameter abnehmenden Anteil aufgeteilt. Das Modell ist so formuliert, daß die mittlere Abbremsung, die in random Richtung beobachtet wird, automatisch mit den aus der Literatur bekannten Werten übereinstimmt. Der Gewichtungsfaktor der beiden Anteile sowie die Abschirmlänge des stoßparameterabhängigen Terms wurden an [100]- und [110]-Implantationsprofile angepaßt. Wie aus Abb. 2a am Beispiel von B zu sehen ist, lassen sich mit diesem Modell nicht nur Channeling-Profile in diesen beiden Richtungen gut simulieren, sondern auch solche in [211]-Richtung und entlang einer (111)-Ebene.

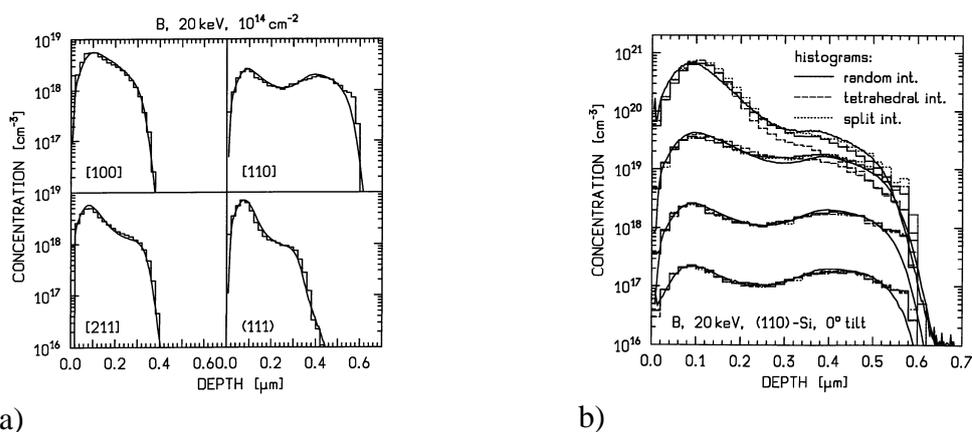


Abb. 2: Vergleich von gemessenen (kontinuierliche Linien) und simulierten 20 keV B-Profilen (Histogramme) nach Implantation a) in verschiedenen Channeling-Richtungen sowie b) mit verschiedenen Dosen in [110]-Richtung. Die verschiedenen Simulationen im rechten Bild korrespondieren zu verschiedenen Annahmen über die Position der Defekte.

Bei der Modellierung der Kristallgitterschäden muß man einerseits die Menge der Schäden richtig beschreiben, andererseits die Art der Gitterdefekte, da diese die Wirksamkeit bezüglich des Hinein- bzw. Herausstreuens in die bzw. aus den Kanälen bestimmt. Grundsätzlich wird angenommen, daß eine Leerstelle entsteht, wenn das Ion eine größere Energie als die „Displacementenergie“ von 15 eV auf ein Targetatom überträgt. Kommt das Targetatom zum Stillstand, so entsteht an dieser Stelle ein Zwischengitteratom, wobei das Targetatom auf seinem Weg weitere Targetatome anstoßen kann, wodurch es zu einer Stoßkaskade kommt. Auf diese Weise kann die Anzahl der von ihrem Gitterplatz entfernten Atome abgeschätzt werden. Allerdings tritt unter realen

Bedingungen insbesondere bei B während des Abkühlens der Kaskaden Rekombination auf, wodurch die tatsächlich zurückbleibende Menge an Gitterschäden reduziert wird. Es wurde gefunden, daß dieses Ausheilen der Defekte durch einen ionenart-, nicht aber orts- oder energieabhängigen Faktor f_{rec} sowie durch eine Sättigungsdichte N_{sat} der Defekte beschrieben werden kann. Zur Beantwortung der Frage nach der Position der Defekte wurden 3 verschiedene Hypothesen getestet: Aufenthalt an vollkommen zufälligen (random) Positionen, tetraedrische Interstitials sowie split-(110)-Interstitials. In Abb. 2b sind die mit diesen 3 Annahmen und den optimierten Werten von f_{rec} und N_{sat} erzielten Ergebnisse mit den experimentellen Profilen verglichen. Es ist zu erkennen, daß das split-Interstitial-Modell und das random-Modell nahezu gleichwertig sind, das tetraedrische Interstitialmodell jedoch versagt.

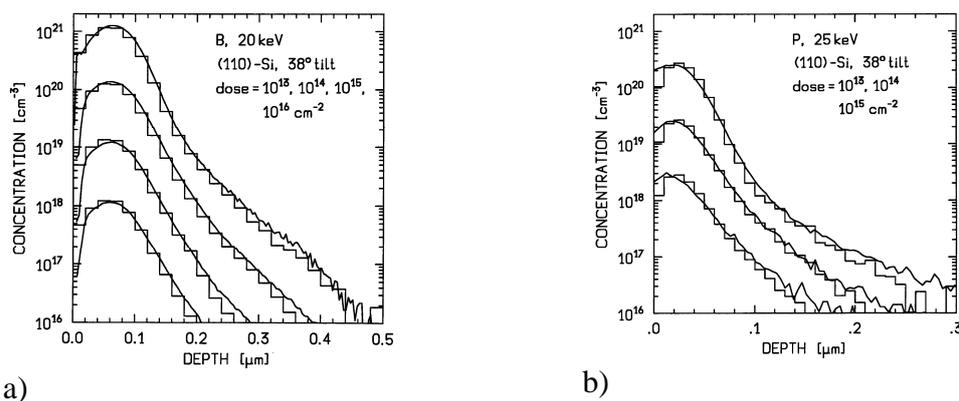


Abb. 3: Vergleich von gemessenen (kontinuierliche Linien) und simulierten Profilen (Histogramme) nach Implantation mit 38° Neigungswinkel in einen (110)-Wafer. a) B, 20 keV, b) P, 25 keV.

Schließlich sind in Abb. 3 die Ergebnisse der 38° B- und P-Implantationen in (110)-Silizium gezeigt. Exzellente Übereinstimmung kann beobachtet werden, wobei zu beachten ist, daß bei diesen Simulationen keinerlei anpaßbare Parameter verwendet wurden. Die langen Tails bei den hohen Dosen lassen darauf schließen, daß [110]-Channeling einen beträchtlichen Einfluß auf zweidimensionale Dotierstoffprofile hat.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank, Projekt Nr. 4880 und von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien gefördert. Die Autoren danken R. von Criegern (Fa. Siemens, München) für die Durchführung von SIMS-Vergleichsmessungen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Hobler: „Monte Carlo simulation of two-dimensional implanted dopant distributions at mask edges“, Nucl. Instr. Meth. B, 1995 (im Druck).
- [2] G. Hobler, A. Simionescu, L. Palmetshofer, C. Tian, G. Stinger: „Boron channeling implantations in silicon: Modeling of electronic stopping and damage accumulation“, J. Appl. Phys. 77 (8) 1995 (im Druck).

Effiziente Methoden für die Monte Carlo Simulation der Ionenimplantation in multidimensionale kristalline Halbleiterstrukturen

W. Bohmayr, S. Selberherr
Institut für Mikroelektronik, TU Wien,
1040 Wien

Wir präsentieren in diesem Beitrag eine neue Methode, mit deren Hilfe Monte Carlo Simulationen der Ionenimplantation in kristalline Halbleiterstrukturen erheblich beschleunigt werden. Dieser „*trajectory split*“ Ansatz kann auf zwei- und dreidimensionale Geometrien angewendet werden und gewährleistet eine weitaus bessere statistische Genauigkeit der Ionenverteilung in niedrig dotierten Gebieten. Um die Vorteile dieser neue Methode auch quantifizieren zu können, wurden sorgfältige statistische Analysen und Zeitmessungen durchgeführt.

1. Einleitung

Moderne Halbleiterstrukturen verlangen immer genauere Modellbeschreibungen und universell einsetzbare Prozeß- und Bauteilsimulatoren. Aufgrund ihrer Fähigkeiten Channeling-Effekte und Strahlenschäden zu berücksichtigen, erfreuen sich Monte Carlo Methoden zunehmender Beliebtheit. Da auch das Simulationsgebiet keinen geometrischen Einschränkungen unterliegt, bleibt als einziger Nachteil nur noch der hohe Rechenzeitaufwand bestehen.

Konventionelle Monte Carlo Ansätze, die auch die kristalline Struktur des Siliziums berücksichtigen, basieren auf der Berechnung einer sehr großen Anzahl unterschiedlicher Ionenbahnen (Trajektorien), d.h. das Ion tritt in das Zielgebiet ein, durchläuft anschließend zahlreiche Stöße mit den Siliziumatomen, wird dadurch von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt und kontinuierlich gebremst, bis es schließlich im Atomgitter zur Ruhe kommt. Da es sich hierbei um Zufallsprozesse handelt, läßt sich auch eine wahrscheinlichste Eindringtiefe vorhersagen, die naturgemäß eine hohe statistische Genauigkeit aufweist. Periphere Bereiche hingegen zeigen ein erheblich höheres statistisches Rauschen, das in den meisten Fällen nicht toleriert werden kann. Man ist daher gezwungen, die Anzahl der berechneten Trajektorien zu erhöhen, was wiederum die Simulationszeit in die Höhe treibt.

Inspiziert durch hervorragende Ergebnisse für eindimensionale Simulationen [1] mit dem UT-MARLOW Programm [2], entwickelten wir die „*trajectory split*“ Methode, die den Berechnungsaufwand drastisch reduziert und auf zwei- und dreidimensionale Strukturen anwendbar ist.

2. Die „trajectory split“ Methode

Der Grundgedanke unseres neuen Simulationsansatzes ist die *lokale* Erhöhung der berechneten Ionenbahnen in Gebieten mit hohen statistischen Dotierungsschwankungen und die Ausnützung jener Informationen, die aus der Flugbahn eines Ions bis zu einer bestimmten Eindringtiefe gewonnen werden können. Dabei ermitteln wir bei jeder Tra-

jektorie die momentane, lokale Dotierungskonzentration C_{loc} an bestimmten Punkten („*checkpoints*“) und setzen diese zur momentanen, maximalen Konzentration $C_{max,current}$ durch Berechnung von $C_{loc}/C_{max,current}$ ins Verhältnis. Das Ergebnis wird anschließend vorgegebenen, relativen Konzentrationsbereichen (wir definieren deren zehn zu 0.3, 0.09, 0.027,..., 0.3^{10}) zugeordnet. Nur wenn das Teilchen von einem größeren zu einem kleineren Bereich wechselt, wird an diesem „*checkpoint*“ ein neues, virtuelles Ion gestartet („*trajectory split point*“). Wir merken uns die Position des Ions, seine Energie sowie seinen Geschwindigkeitsvektor und verwenden diese Daten anschließend zur Berechnung der virtuellen Trajektorie, die erst ab dem „*trajectory split point*“ startet. Dabei werden die selben Modelle und Parameter wie bei den regulären Ionenbahnen verwendet. Da selbstverständlich auf die Erhaltung der Dotierungskonzentration geachtet werden muß, weisen wir jeder Trajektorie, ob nun regulär oder virtuell, ein Gewicht zu (Abb. 1a). Anzumerken wäre noch, daß die unterschiedlichen Realisierungen der verschiedenen Trajektorien nur aus der thermischen Vibration der Siliziumatome [4] resultieren. Durch diese Vorgehensweise entsteht ein selbst-adaptiver Algorithmus mit exakt dem gewünschtem Verhalten: Nur in Gebieten mit momentan ungenügender statistischer Genauigkeit werden zusätzliche Ionenbahnen berechnet und das statistische Rauschen wird reduziert.

In unserem ersten Versuch [3] wählten wir die einfachste Implementierung dieser Methode, bei der rekursives Aufteilen der Trajektorien nicht vorgesehen war, und nur jeweils eine virtuelle Ionenbahn pro „*trajectory split point*“ gestartet wurde (Abb. 1a).

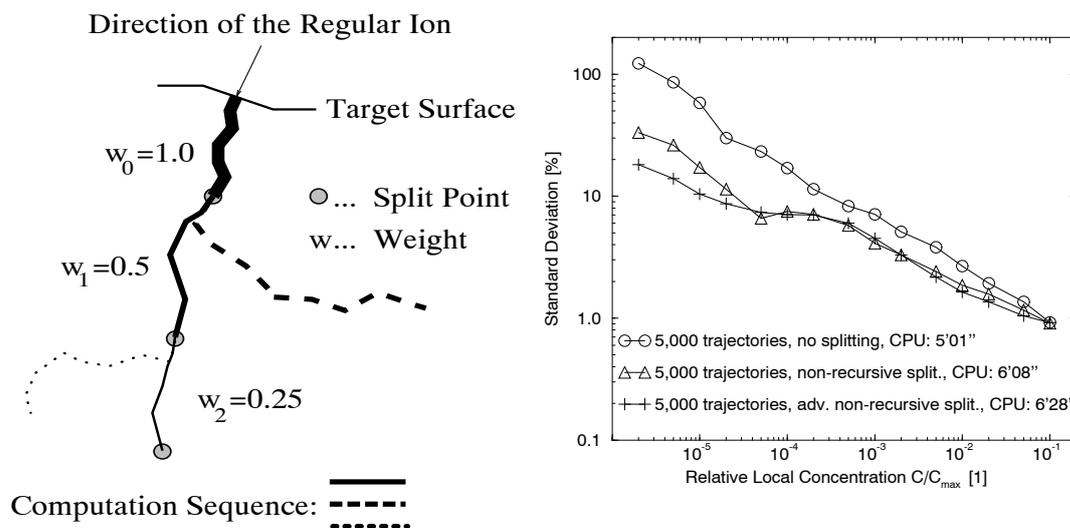


Abb. 1 a) Topologische Struktur der nichtrekursiven Methode, das Gewicht jedes Zweiges und seine Reihenfolge bei der Berechnung b) Zugehörige statistische Genauigkeit einer zweidimensionalen Punktantwort aus einer Phosphor-Implant Simulation

In dieser Arbeit stellen wir zwei weitere „*trajectory split*“ Methoden vor: die „*recursive Trajectory Related Split*“ Methode (TRS, Abb. 2 a) und die „*recursive Split-level Related Split*“ Methode (SRS, Abb. 3 a). Um die Vorzüge der neue Strategien demonstrieren zu können, simulierten wir zweidimensionale Punktantworten von Phosphor Implants in (100) - orientiertem Silizium. Die Energie der Ionen betrug dabei 50 keV und die Strahlendosis setzten wir mit $3 \cdot 10^{13}$ Ionen pro cm^2 fest.

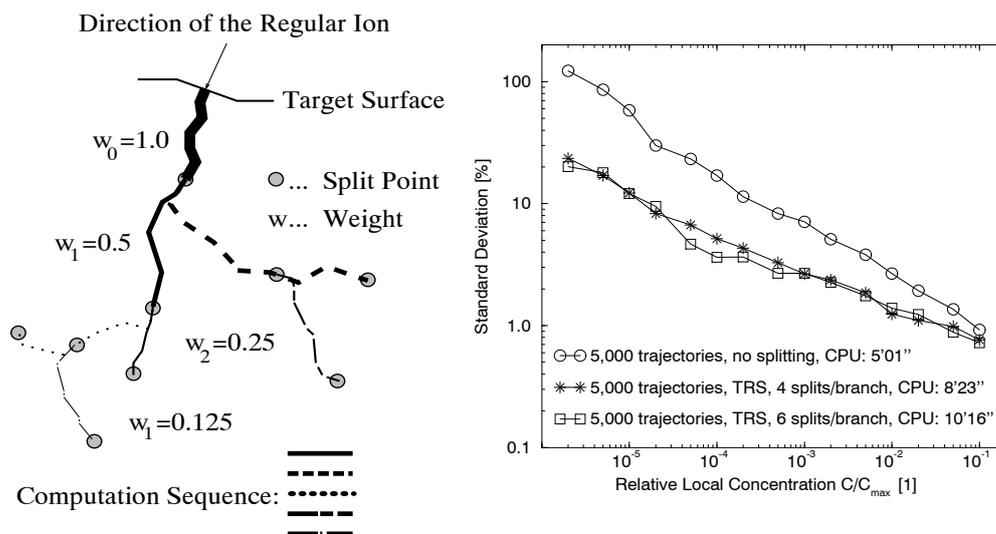


Abb. 2 a) Topologische Struktur der TRS Methode, das Gewicht jedes Zweiges und seine Reihenfolge bei der Berechnung b) Zugehörige statistische Genauigkeit einer zweidimensionalen Punktantwort aus einer Phosphor-Implant Simulation

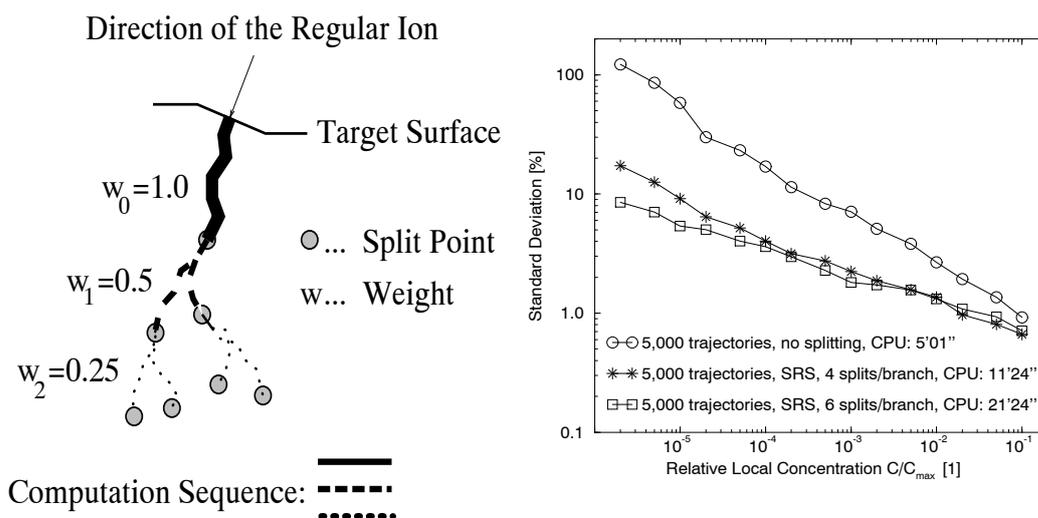


Abb. 3 a) Topologische Struktur der SRS Methode, das Gewicht jedes Zweiges und seine Reihenfolge bei der Berechnung b) Zugehörige statistische Genauigkeit einer zweidimensionalen Punktantwort aus einer Phosphor-Implant Simulation

Der benötigte Rechenzeitaufwand für solche Simulationen beträgt auf einer Workstation HP 735/100 ca. *eine Stunde* bei Verwendung von konventionellen Strategien, hingegen erhält man bereits nach **zehn Minuten** ein Ergebnis mit vergleichbarer Statistik, wenn eine „trajectory split“ Methode zum Einsatz kommt.

Um nun die statistische Genauigkeit der Simulationsergebnisse beurteilen zu können, definierten wir eine mittlere quadratisch Abweichung von einer Referenzkonzentration (Ergebnis aus einer konventionellen Simulation mit einer extrem großen Trajektorienzahl (1.000.000), sodaß statistische Fluktuationen in den betrachteten Gebieten vernachlässigt werden können). Wir präsentieren die Abweichungen für die nichtreursive

(Abb. 1 b), die TRS (Abb. 2 b) und die SRS (Abb. 3 b) Methode, jeweils mit 5.000 regulären Ionenbahnen berechnet. Die relative Konzentration in diesen Abbildungen ist als Verhältnis C/C_{\max} definiert, wobei C_{\max} die maximale Dotierungskonzentration der Referenzverteilung darstellt. Es ist evident, daß der relative Fehler in Richtung zunehmender lokaler Konzentration abnimmt. Daraus folgt unmittelbar, daß Bereiche mit niedriger lokaler Dotierung am besten dazu geeignet sind, die Vorzüge der neuen Simulationsmethoden zu demonstrieren (mittlere quadratische Abweichung von der Referenzverteilung bis zu 15 mal kleiner). Weitere nicht zu unterschätzende Vorteile der „*trajectory split*“ Methode sind ihre geringere Sensitivität bezüglich der relativen lokalen Konzentration und die Option, den Fehlerverlauf individuell zu gestalten (Abb. 3 b). Erhöht man z.B. die Anzahl der virtuellen Trajektorien pro „*trajectory split point*“ und/oder die Anzahl der erlaubten Aufteilungspunkte pro Zweig, so erreicht man eine Verringerung des Fehlers in Gebieten mit niedriger Dotierung, läßt aber die Statistik in hochdotierten Bereichen nahezu unverändert. Es besteht damit die Möglichkeit, das Verhältnis von Simulationsdauer zur Standardabweichung für die jeweilige Problemstellung zu optimieren.

Danksagung:

Die Autoren danken den Herren A. Burenkov, J. Lorenz und H. Ryssel (alle am Fraunhofer-Institut für Integrierte Schaltungen Bauelementetechnologie, Erlangen, Deutschland) für ihre wesentlichen Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit, sowie der EU für die finanzielle und wissenschaftliche Unterstützung im Rahmen des ESPRIT Projektes Nr. 8150 (PROMPT).

Literaturverzeichnis

- [1] S.-H. Yang, D. Lim, S. Morris, and A.F. Tasch, „A More Efficient Approach for Monte Carlo Simulation of Deeply-Channeled Implanted Profiles in Single-Crystal Silicon“, NUPAD 94, pp. 97-100.
- [2] K.M. Klein, C. Park, and A.F. Tasch, „Monte Carlo Simulation of Boron Implantation into Single-Crystal Silicon“, IEEE Trans. Electron Devices, ED-39, pp. 1614-1621, 1992.
- [3] W. Bohmayr and S. Selberherr, „Trajectory Split Method for Monte Carlo Simulation of Ion Implantation Demonstrated by Three-Dimensional Poly-Buffered LOCOS Field Oxide Corners“, VLSI-TSA 95, Taipei.
- [4] M. Jaraiz, J. Arias, E. Rubio, L.A. Marques, L. Pelaz, L. Bailon, and J. Barbolla, „Dechanneling by Thermal Vibrations in Silicon Ion Implantation“, Catania-Conference for ion implantation, P. 2.19, 1994.

Simulation von thermischen Diffusionsprozessen in dreidimensionalen Halbleiterstrukturen

E. Leitner, S. Selberherr
Institut für Mikroelektronik, TU Wien,
1040 Wien

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur effizienten Simulation von Diffusionsvorgängen in dreidimensionalen Strukturen vorgestellt. Basierend auf einer Implementierung der Finiten Elemente Methode zur numerischen Lösung der gekoppelten nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen wurde eine durch die Diskretisierungsfehler gesteuerte Methode zur Gitteradaptierung implementiert. Die Methode beruht auf einer lokal rekursiven Zerteilung eines groben Initialgitters, wobei einerseits durch die Art der Verfeinerung die Erhaltung der Gitterqualität sichergestellt ist und andererseits eine effiziente Simulation mit definiertem Diskretisierungsfehler möglich ist.

1. Einleitung

Die Entwicklung moderner hochintegrierter Schaltkreise mit charakteristischen Abmessungen unter $1\mu\text{m}$ erfordert die Berücksichtigung der dreidimensionalen Effekte, welche hauptsächlich an den Ecken der Strukturen auftreten. Die dazu verwendeten Bauteilsimulatoren benötigen allerdings dreidimensionale Dotierungsprofile, um aussagekräftige Ergebnisse liefern zu können. Die zur Erzeugung solcher Profile verwendeten analytische Modelle bzw. die mehr oder weniger naive Erweiterung von ein- bzw. zweidimensionalen Simulationsergebnissen auf drei Dimensionen erfüllt jedoch nicht die Genauigkeitsanforderungen, woraus sich der Bedarf für dreidimensionale Prozeßsimulation ableitet. Ein wesentlicher Prozeßschritt dabei ist das Ausheilen der durch die Implantation der Dopanden entstandenen Gitterdefekte sowie die dabei stattfindende elektrische Aktivierung der Dotierungsatome (Annealing).

2. Thermisch aktivierte Vorgänge in Silizium

Durch die Implantation der Dotierungsatome entstehen erhebliche Störungen der Gitterstruktur des Siliziums. Die Fremdatome sitzen zumeist an Zwischengitterplätzen, wo sie elektrisch inaktiv sind. Weiters sind Siliziumatome von den implantierten Atomen aus dem Gitterverband geschlagen worden, wodurch sie sich einerseits auch auf Zwischengitterplätzen befinden und andererseits leere Gitterplätze hinterlassen (Fehlstellen).

Bei Temperaturen im Bereich von $800 - 1100^\circ\text{C}$ finden durch die thermischen Gitterschwingungen Platzwechselforgänge statt, die zur Ausheilung der Defekte bzw. zur Umverteilung (Diffusion) der dotierten Atome führen. Diese Vorgänge können mit Hilfe folgender Differentialgleichung beschrieben werden:

$$\sum_{l=1}^Q \alpha_{kl} \frac{\partial C_l}{\partial t} = \text{Div}(\vec{J}_k) + \gamma_k = 0, \quad k = 1, \dots, Q$$

$$\vec{J}_k = \sum_{l=1}^Q (a_{kl} \cdot \text{grad} C_l + b_{kl} C_l \text{grad} \Psi)$$

C_l bezeichnet die Konzentrationen der Q verschiedenen Atomarten bzw. Atomzustände. J_k steht für die Teilchenströme, welche über a_{kl} von den Konzentrationsgradienten abhängen und durch b_{kl} mit dem elektrostatischen Feld $\text{grad} \psi$ verkoppelt sind. Die Koeffizienten α_{kl} beschreiben die Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen und mit γ_k werden Generations- bzw. Rekombinationsvorgänge beschrieben [1].

3. Numerische Lösung der Diffusionsgleichung

Als Diskretisierungsverfahren verwenden wir die Methode der Finiten Elemente basierend auf Tetraedern mit linearen Ansatzfunktionen [2]. Weiters erlauben wir oktaedrische Elemente, welche zur Diskretisierung in acht Tetraeder zerlegt werden. Die aus der Diskretisierung resultierenden nichtlinearen Gleichungssysteme werden mittels eines gedämpften Newton-Iterationsverfahrens gelöst. Zur Lösung der dabei entstehenden linearen Gleichungssysteme kann wahlweise ein iterativer BiCGStab-Solver oder ein Gauß-Solver verwendet werden.

Der numerische Aufwand dieser Methode (unter Verwendung des iterativen Solvers) ist in etwa proportional zu $(Q * N)^{3/2}$, worin N die Zahl der Stützstellen des Finite Elemente Gitters beziffert. Man trachtet daher, N so niedrig als möglich zu halten, was aber im Gegensatz zu den Genauigkeitsanforderungen steht.

4. Adaptierung des Finite Elemente Gitters

Ein Gitter mit diskretisierungsfehlerabhängiger Dichte bietet sich daher als optimale Lösung an, um beide Forderungen zu erfüllen. Zur Abschätzung des Diskretisierungsfehlers vergleichen wir den Gradienten der Näherungslösung mit einer an den Gradienten der Näherungslösung approximierten Näherung höherer Ordnung. Da der Gradient aufgrund der linearen Ansatzfunktionen stückweise stetig ist, werden für die Approximation höherer Ordnung die bereits vorhandenen linearen Ansatzfunktionen verwendet [2].

Zur Realisierung eines Gitters mit steuerbarer Dichte haben wir folgende Methode entwickelt: Wir teilen das Simulationsgebiet in ein grobes Gitter, bestehend aus Tetraedern und Oktaedern, welche das Gebiet vollständig erfüllen. Entsprechend dem Diskretisierungsfehler werden die einzelnen Elemente rekursiv verfeinert, bis die geforderte Genauigkeit erreicht ist. Während der Simulation kommt es aufgrund der Diffusion zur Veränderung der Profile, wodurch Elemente, an denen der Diskretisierungsfehler sehr klein wird, wieder durch ihr übergeordnetes Element ersetzt werden können (Vergrößerung).

Die Form der Gitterelemente hat starken Einfluß auf die Konvergenz des iterativen Lösungsverfahrens. Es ist daher wichtig darauf zu achten, daß die Elementqualität durch die fortschreitende Verfeinerung nicht zusehends geringer wird. Da die Elementqualität hauptsächlich von der Verzerrung des Elementes abhängt, verwenden wir eine Verfeinerungsmethode, die die Form der Elemente erhält:

Wir zerteilen einen Tetraeder in vier kleine Tetraeder und einen Oktaeder. Die vier Tetraeder sitzen jeweils an den Ecken des großen und der verbleibende Rest in der Mitte hat oktaedrische Form (siehe Abb. 1).

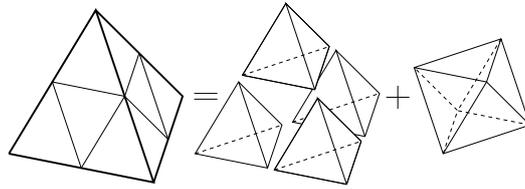


Abb. 1: Verfeinerung eines Tetraeders

Einen Oktaeder hingegen zerlegen wir in sechs kleine Oktaeder und acht Tetraeder. Diesmal befinden sich die kleinen Oktaeder an den Eckpunkten des großen und die verbleibenden Löcher sind tetraedrisch (siehe Abb. 2).

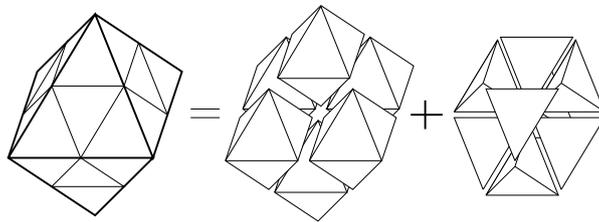


Abb. 2: Verfeinerung eines Oktaeders

Diese Methode hat den Vorteil, daß alle bei rekursiver Verfeinerung entstehenden Elemente die selbe Form haben, wie die nach dem ersten Verfeinerungsschritt vorhandenen Elemente (siehe Abb. 3).

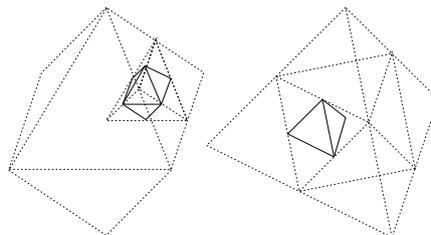


Abb. 3: Formerhaltung bei rekursiver Verfeinerung der Gitterelemente

Es läßt sich zeigen, daß durch die beim ersten Verfeinerungsschritt entstehenden Elemente vom jeweils anderen Typ nur eine geringfügige Qualitätsverschlechterung des Gesamtgitters bewirken können.

5. Berechnung eines Diffusionsschrittes für ein implantiertes Borprofil

Abb. 4 zeigt den Silizium Teil eines Ausschnitts aus einer MOS-Transistor Struktur, in welche Bor mit einer Energie von 50keV und einer Dosis von $1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ implantiert

wurde, nach einem Diffusionsprozeß bei 1000°C und 30 Minuten. Zur anschaulicheren Darstellung wurde das Feldoxid entfernt. Das Gitter bestand zu Beginn der Simulation aus 10594 Knoten und 21526 Elementen. Im Laufe der Simulation konnte das Gitter auf 18788 Knoten und 9519 Elemente reduziert werden. Die Rechenzeit betrug 52 Minuten auf einer Workstation HP9000/735, und es wurden 23MB Arbeitsspeicher verwendet. Der erlaubte Diskretisierungsfehler betrug dabei 1% bezogen auf die gesamte Bor Dosis in der Struktur.

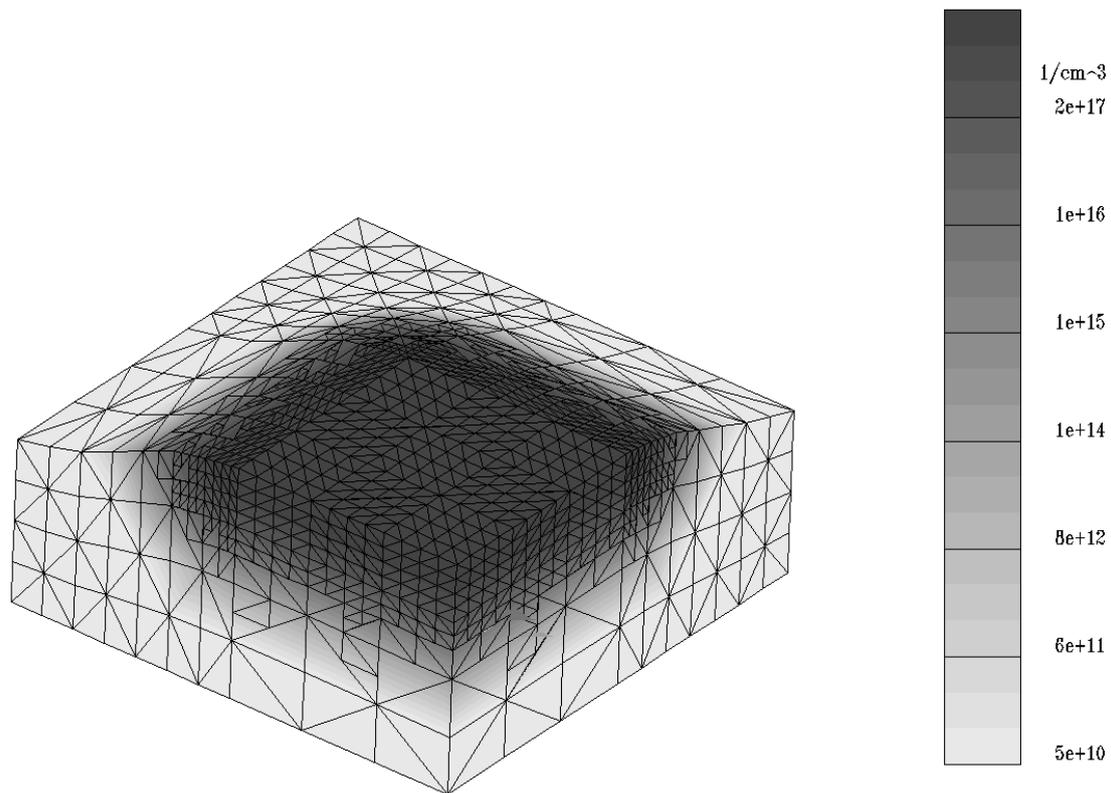


Abb. 4: Ergebnis der Simulation im Siliziumblock

Literaturverzeichnis

- [1] K. Wimmer. Two-Dimensional Nonplanar Process Simulation. Dissertation, Technische Universität Wien, Österreich 1993.
- [2] O. C. Zienkiewicz. The finite Element Method Vol. 1. McGraw-Hill, 1991.

Planar Microstructures for Electrophoresis

**A. Manz, C. S. Effenhauser, N. Burggraf, D. E. Raymond, E. Verpoorte,
F. von Heeren, H. M. Widmer
Corporate Analytical Research, Ciba-Geigy Ltd.
CH-4002 Basel, Switzerland**

Quantitative on-line surveillance of a chemical compound is usually based on sampling, sample pre-treatment, including separation of mixtures, detection and interpretation of the obtained results. If all these steps are performed automatically in flowing streams, it is called a Total Analysis System (TAS). Several different types of TAS have been constructed and used for such surveillance tasks. Disadvantages of TAS for liquid samples include slow transport of a sample from the point of sampling to the location of the detection, slow separation processes, poor efficiencies of rapid separations and large consumption of fluids. Miniaturization with respect to the above mentioned criteria leads to a so called Miniaturized Total Analysis System (μ -TAS).

The recent developments in micromachining and microsystem technology influenced the modern analytical chemistry especially by chemical sensors, chemical micro reactors, and precise fluid handling. A spectacular work published in 1975/79 by Steve Terry on integration of a gas chromatograph on a silicon wafer unfortunately has not attracted sufficient attention then. Since several years, we have investigated the possibilities and characteristics of microstructures used for capillary electrophoresis [1] – [3], for synchronized cyclic capillary electrophoresis [4] and for free-flow electrophoresis [5].

References

- [1] A.Manz, D.J.Harrison, E.M.J.Verpoorte, J.C.Fettinger, H.Lüdi, H.M.Widmer, J. Chromatogr., 593, 253-258 (1992). Presented at the 15th International Conference on Column Liquid Chromatography, HPLC '91, Basel, June 3-7, 1991.
- [2] C.S.Effenhauser, A.Manz, H.M.Widmer, Anal. Chem. 65, 2637-2642 (1993).
- [3] C.S.Effenhauser, A.Paulus, A.Manz, H.M.Widmer, Anal. Chem. 66, 2949-2953 (1994).
- [4] N.Burggraf, A.Manz, E.Verpoorte, C.S.Effenhauser, H.M.Widmer, N.F.de Rooij, Sens. Actuators B20, 103-110 (1994).

Auger Electron Spectroscopy an II-VI-Verbindungshalbleitern

E. Wirthl, H. Sitter, P. Bauer
Institut für Experimentalphysik, Universität Linz,
A-4040 Linz

Es wurde das II-VI Verbindungshalbleitersystem $Zn_{1-x}Mg_xTe$ mittels Auger Electron Spectroscopy (AES) untersucht. Das Augenmerk wurde auf die Abhängigkeit der Sensitivitätsfaktoren der einzelnen Elemente in Abhängigkeit vom Mg-Gehalt gelegt. Dabei konnte eine deutliche Änderung dieser Faktoren festgestellt werden. Ziel der Untersuchungen war es, die derzeitige Ex-Situ-Bestimmung der Zusammensetzung ternärer Verbindungen mittels hochauflösender Röntgenbeugung (HRXD) durch eine Quasi-In-Situ Methode zu ersetzen, sodaß eine Fortsetzung des epitaktischen Wachstums nach der chemischen Analyse ohne Unterbrechung des Vakuums möglich ist.

1. Einleitung

An der Universität Linz werden verschiedenste II-VI-Verbindungshalbleiterstrukturen hergestellt. Um die Zusammensetzung von ternären Verbindungen bestimmen zu können, mußten dazu Eichfilme gewachsen werden, welche mittels hochauflösender Röntgenbeugung (HRXD) analysiert wurden. Um sich diese Prozedur zu ersparen, wurde nach einer In-Situ-Methode gesucht, wobei über ein bestehendes Transfersystem die Möglichkeit des Zusammenschlusses der Wachstums-, sowie der Charakterisierungsanlage ohne UHV-Unterbrechung gegeben war. Als Methode der Charakterisierung wurde die Auger Electron Spectroscopy (AES) gewählt.

2. Experimenteller Aufbau – AES als Charakterisierungsmethode

2.1 Experimenteller Aufbau

Es besteht im Reinraum der Institute für Halbleiterphysik und Experimentalphysik der Universität Linz ein UHV-Transfersystem, an das 2 MBE-Anlagen, ein STM und die AES-Anlage angeschlossen sind. Der Aufbau ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

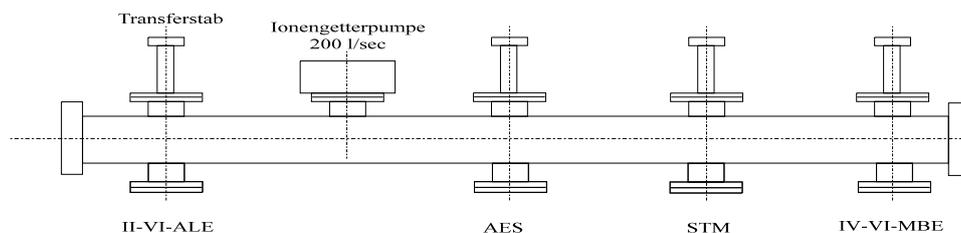


Abb. 1: Schema des UHV-Tunnels

2.2 Auger Electron Spectroscopy

Die AES eignet sich aus folgenden Gründen sehr gut zur Untersuchung von epitaktischen Halbleiterstrukturen [1], [2]:

- Die AES ist eine zerstörungsfreie Elektronenstrahlmethode, die eine qualitative und quantitative Elementidentifikation erlaubt.
- Besonders bei streifendem Einfall der Primärelektronen ist die AES oberflächenspezifisch und daher zur Charakterisierung von sehr dünnen Schichten geeignet [3].
- Mittels AES können alle Elemente außer H und He nachgewiesen werden.
- Die Nachweisgrenze liegt bei ungefähr einem Atomprozent. Das bedeutet wegen der hohen Oberflächenspezifität eine Nachweisgrenze von 10^{-2} Monolagenbedeckung.
- Die genaue Analyse der Energien der Auger-Elektronen sowie die Linienform der Augerspektren erlauben Rückschlüsse auf die chemische Bindung der analysierten Atomsorten. Die chemische Bindung führt zu teilweisem Ladungstransfer und dadurch zu einer Änderung der Bandstruktur, wodurch alle Energien verschoben werden (*chemical shift*).

2.3 Experimente

Es wurden $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ -Proben epitaktisch auf GaAs hergestellt. Um homogenere Proben zu erhalten, wurde eine ZnSe-Zwischenschicht eingebaut.

2.3.1. Bestimmung des Mg-Gehaltes mittels HRXD

Mittels HRXD wurde der Mangengehalt festgestellt. Dies geschieht mittels des *Ve-gard'schen Gesetzes*, welches besagt, daß die Gitterkonstante in ternären Verbindungen linear von x abhängt. Der Mg-Gehalt berechnet sich mit Hilfe dieses Gesetzes wie folgt:

$$x = \frac{\frac{2\lambda}{\sin \theta} - d_{\text{ZnTe}}}{d_{\text{MgTe}} - d_{\text{ZnTe}}} \quad (1)$$

λ = Verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung

θ = Gemessener Winkel des Röntgenreflexes

d = Gitterkonstante der verschiedenen Materialien

Anschließend wurden die Proben zur Hälfte mit 100 Å dickem Silber bedampft und in die AES-Anlage transferiert.

2.3.2. Bestimmung der Sensitivitätsfaktoren σ

Es wurden die AES-Peaks der einzelnen Elemente vermessen. Als charakteristischer Wert dient die Peak-to-Peak Höhe im differenzierten Spektrum. Silber wird dabei als Referenzmaterial verwendet und mit einem willkürlichen Sensitivitätsfaktor von $\sigma_{\text{Ag}} = 1$ versehen. Die Sensitivitätsfaktoren berechnen sich wie folgt (zur Herleitung dieser Formeln siehe [4].):

$$\sigma_{Zn} = \frac{2}{1-x} \frac{I_{Zn}}{I_{Ag,Referenz}} \quad \sigma_{Mg} = \frac{2}{x} \frac{I_{Mg}}{I_{Ag,Referenz}} \quad \sigma_{Te} = 2 \frac{I_{Te}}{I_{Ag,Referenz}}$$

Hierbei sind: I_y Intensität des Peaks des Materials y

x Mg-Gehalt der Probe

σ_y Sensitivitätsfaktor der Materials y

Weitere Auger-Untersuchungen bezogen sich auf das Verhältnis der Te-Peakhöhen.

3. Ergebnisse

3.1 Abhängigkeit der Sensitivitätsfaktoren vom Mg-Gehalt

Die Ergebnisse für die Sensitivitätsfaktoren sind in Abb. 2 dargestellt.

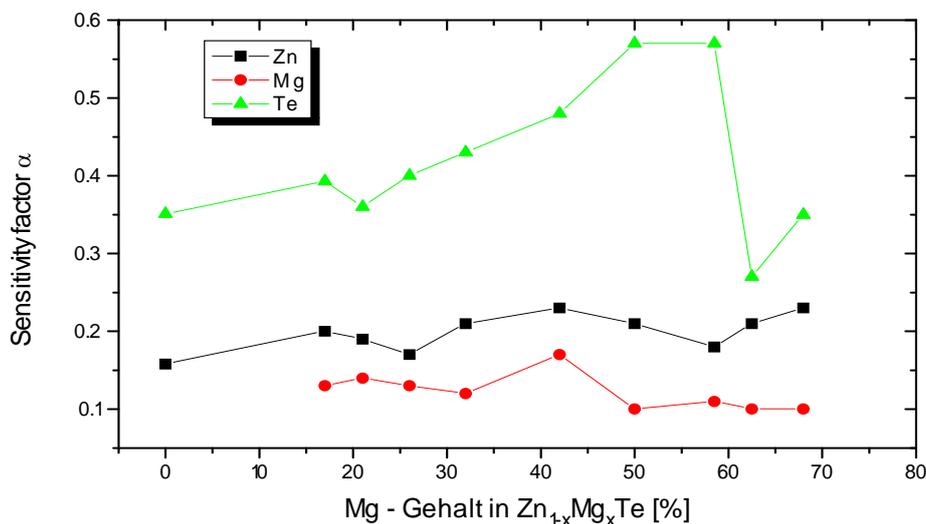


Abb. 2: Abhängigkeit der Sensitivitätsfaktoren vom Mg-Gehalt der ZnMgTe Proben

Auffällig ist die große Änderung der Empfindlichkeit für das Element Tellur im Vergleich zu Zink und Magnesium. Dies kann wie folgt erklärt werden. Der Mg-Übergang beinhaltet keine Elektronen aus der Valenzschale des Atoms. Er merkt daher wenig von der geänderten Zusammensetzung der Probe. Der Zn-Übergang beinhaltet zwar Elektronen aus der Valenzschale, hinzu kommt aber die Tatsache, daß im fcc-Gitter, in dem die Kristalle gewachsen sind, Zn und Mg nur übernächste Nachbarn sind, das heißt, es gibt keine direkte Verbindung zwischen Mg und Zn und die direkten Nachbarn von Zn bleiben gleich (4 Te-Atome). Anders verhält es sich beim Tellur, dessen Valenzelektronen sehr wohl die Veränderung der chemischen Umgebung merken und daher in der Intensität des Auger-Übergangs stark variieren.

3.2 Für das Wachstum relevante Parameter

Die für die Kristallzucht wichtige Aussage ist das Verhältnis der Peakintensitäten der einzelnen Elemente zueinander, da hiermit eine schnelle und eindeutige Bestimmung der Zusammensetzung der ternären Verbindung möglich ist. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

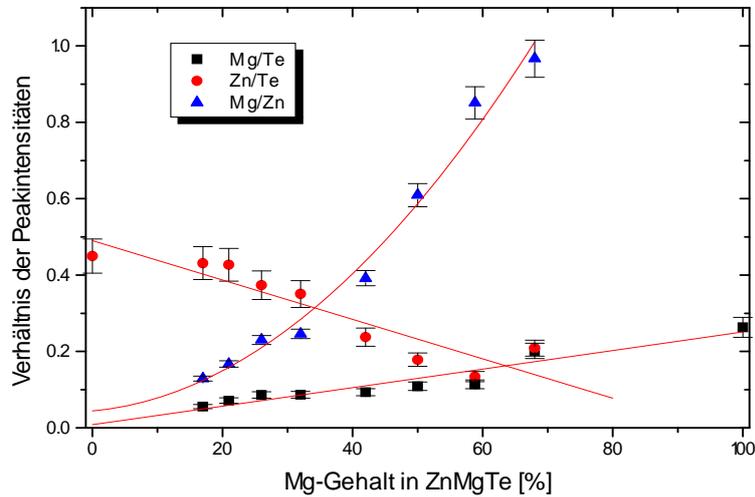


Abb. 3: Relative Intensitäten der Elemente-Peaks in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Literaturverzeichnis

- [1] H.J. Dudek; Auger-Elektronen-Mikroanalyse - Grundlagen und Anwendungen, in: M. Grasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel (eds): „Angewandte Oberflächenanalyse“; Springer Verlag, Heidelberg; 1986.
- [2] R. von Criegern; Scanning Auger Electron Spectroscopy; in: M.Grasserbauer, H.W. Werner (eds): „Analysis of Microelectronic Materials and Devices“; John Wiley & Sons, New York; 1991.
- [3] R. Shimizu, JJAP **22**(11), 1983, pp 1631-1642.
- [4] W. Märzinger: „Protokoll zum Praktikum II aus Festkörperphysik“, Universität Linz, WS1994/95 (unveröffentlicht).

Oberflächenanalyse für die Mikroelektronik

H. Hutter, K. Piplits, M. Grasserbauer
Institut für Analytische Chemie, TU Wien,
1060 Wien

Durch exakte Messungen der Implantationsprofile von Phosphor in Silizium mittels SIMS konnte die Simulation des Channeling-Effektes verbessert werden. Insbesondere der Einfluß des electronic-stopping und der Kristallgitterschädigung konnte bestimmt werden. In dieser Arbeit wird die speziell entwickelte Meßtechnik behandelt, durch deren exakte Ergebnisse diese Entwicklung möglich war. In einem zweiten Teil wird auf die Untersuchung mikrostrukturierter Biosensoren eingegangen. Dabei konnten der innerer Aufbau und Verunreinigungen die durch den Produktionsprozeß eingebracht wurden, bestimmt werden.

1. Einleitung

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der Verteilung von Spurenelementen in Festkörpern. Die Analyse der Dotierstoffverteilung in Halbleitern ist eine der Hauptanwendungen des Verfahrens. Bei der Optimierung von Programmen zur Simulation der Implantation sind äußerst exakte Messungen von dotierten Proben notwendig, dabei ist eine Weiterentwicklung der Meßtechnik oft unumgänglich. Auch bei der Entwicklung von Biosensoren ist die Messung der Schichtstruktur und der eingebrachten Verunreinigungen ein notwendiges Hilfsmittel, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

2. Channeling in Si

Die Ionenimplantation ist das in der Siliziumtechnik am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Einbringung von Dotieratomen in den Halbleiterkristall. Hierbei tritt im allgemeinen der sogenannte Channeling-Effekt auf, der eine Vergrößerung der Ionenreichweite in niedrig indizierten Kristallrichtungen zur Folge hat. Ziel des Projektes war die Entwicklung verbesserter physikalischer Modelle zur Beschreibung des Channeling-Effektes und deren Implementierung in ein Monte-Carlo-Simulationsprogramm. Insbesondere sollten verbesserte Modelle der elektronischen Abbremsung und der Kristallgitterschädigung, die einen maßgeblichen Einfluß auf das Hinein- und Herausstreuen von Ionen in die bzw. aus den Kanälen haben, entwickelt werden.

Im experimentellen Teil des Projektes wurden (100) und (110) Siliziumscheiben mit ausgewählter Einschubrichtung und verschiedenen Dosen Phosphor implantiert. Die Einschubrichtungen waren einerseits parallel zu niedrig indizierten Kristallrichtungen, andererseits 7° geneigt zur (100)-Richtung. Die Channeling-Implantationen dienten der Modellentwicklung, da hier die Effekte der elektronischen Abbremsung und der Implantationsschäden besonders gut beobachtet werden können. Die geneigten Implantationen dienten zur Überprüfung der Modelle in praktisch wichtigen Fällen.

Die experimentelle Anforderung bei der Implantation ist insbesondere eine sorgfältige Ausrichtung der Proben mit der Einschubrichtung der Ionen, welche mit Hilfe von H-Backscattering bewerkstelligt wurde.

Die Modellierung basiert auf den Unterschieden der Profile. Die elektronische Abbremsung ergibt sich aus den Unterschieden der maximalen Eindringtiefe, der Einfluß der Kristallgitterschäden ist aufgrund der Abweichung der Dotierstoffprofile von der Dosisproportionalität erkennbar. Um diese Einflüsse genau zu bestimmen, ist eine exakte Messung der Dotierstoffprofile notwendig.

Erschwert wird diese Messung durch die Interferenz von ^{30}SiH mit ^{31}P . Aufgrund dieser Masseninterferenz muß entweder mit hoher Massenauflösung ($\Delta m/m > 4000$) oder mit starker Energiefilterung gemessen werden. Es konnte gezeigt werden, daß durch die selektive Detektion der Sekundärionen mit Energien über 300 eV eine nahezu vollständige Unterdrückung der SiH Molekülonen erreicht wird, dadurch ist eine exakte Messung des Profils möglich.

In Abb. 1 sind drei Implantationsprofile mit unterschiedlicher Dosis dargestellt. Durch die Erhöhung der Dosis müßte eine proportionale Parallelverschiebung der Implantationsprofile erfolgen. Aber die Konzentration im Tail des Profils, die durch Channeling bedingt ist, steigt ab einer Dosis von 10^{14} Ionen/cm² nicht mehr nennenswert an. Dieser Effekt zeigt den Einfluß der mit der Dosis zunehmenden Kristallgitterschädigung.

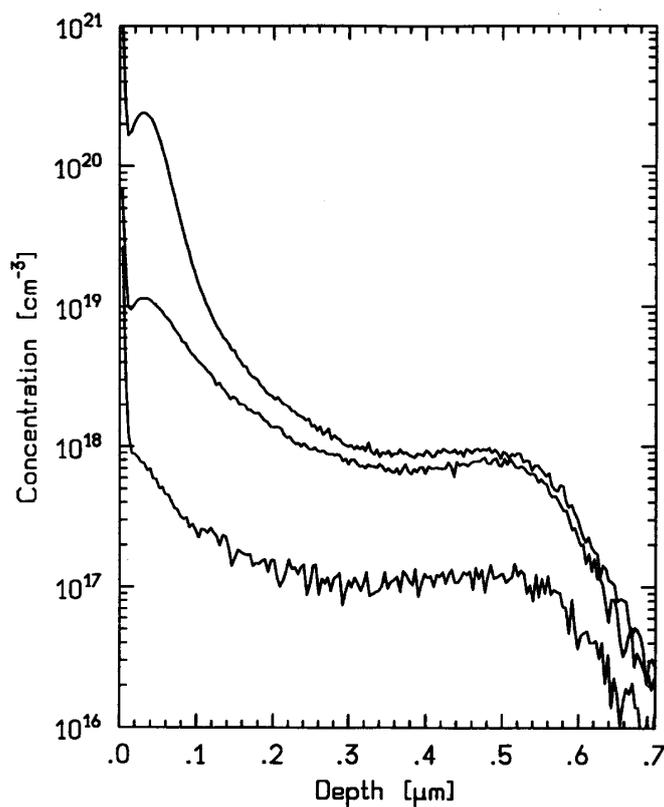


Abb. 1: Drei SIMS Tiefenprofile von Implantationen. Phosphor, 25 keV, in (100) Richtung, Dosis: 10^{15} , 10^{14} , 10^{13} Ionen/cm²

Durch die systematische Auswahl der Implantationsbedingungen und die sorgfältig durchgeführte Messung, konnten nicht nur die Modelle der elektronischen Abbremsung und der Kristallgitterschädigung verbessert werden, sondern es konnte die Vorhersagekraft der Simulation anhand von Beispielen verifiziert werden.

3. Kohlenstoffschichten in der Biosensorik

In der Biosensorik werden biologisch relevante chemische Verbindungen auf elektrischem Wege detektiert. Dies geschieht direkt durch Oxidation/Reduktion des interessierenden Stoffes (z.B. Ascorbinsäure,...) oder indirekt durch Umsatz des Stoffes, z.B. mittels eines Enzyms, und Messung der Eigenschaften des Reaktionsproduktes. In beiden Fällen ist eine sorgfältige Wahl des Elektrodenmaterials für den erfolgreichen Bau eines Sensors von Bedeutung.

Dabei nutzt man die speziellen Eigenschaften des jeweiligen Sensormaterials um ungewünschte Nebeneffekte zu unterdrücken (Querempfindlichkeit), chemisch inertes (Toxizität, Electrode Fouling) oder katalytisches Verhalten zu erreichen.

Kohlenstoff besitzt einige für den Bau eines Sensors günstige Eigenschaften:

- Kohlenstoff ist inert und zeigt beinahe keine elektronischen Oberflächenreaktionen;
- Kohlenstoff reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Sauerstoff und Schwefel;
- Kohlenstoff besitzt eine in weitem Bereich einstellbare Leitfähigkeit;
- Kohlenstoff hat in biologischen Medien ein geringes „fouling“.

Kohlenstoff hat aufgrund seiner breiten Eigenschaften viele Varietäten. Die für den Einsatz als Elektroden für Sensoranwendungen wichtigsten sind „Graphite“, „Carbon Black“, „Glassy Carbon“ und „Diamondlike Carbon“.

Die Eigenschaften variieren von „guter Leitfähigkeit“ und „weich“ bis hin zu „schlechter Leitfähigkeit“ und „hart“.

3.1 Herstellung der Kohlenstoffschichten

Die Kohlenstoffschichten wurden am Institut für allgemeine Elektrotechnik und Elektronik in einer eigens dafür entwickelten Magnetron-Plasmabeschichtungsanlage abgeschieden. Als Reaktionsgas diente Azetylen. Die Substrate wurden nicht beheizt, um die Schichten mit einem photolithographischen „float off“-Prozeß strukturieren zu können. Zusätzlich muß die Plasmaenergie klein gehalten werden. Das Ergebnis sind harte Schichten mit hohem spezifischen Widerstand und hohen Spannungen innerhalb der Schicht. Zur Streßminderung wird zwischen der Kohlenstoffschicht (Dicke: 100 nm) und dem Substrat (Silizium) eine Interfaceschicht aus Aluminium (Dicke: 120 nm) und Si_3N_4 (Dicke: 130 nm) aufgebracht. Durch anschließendes Aufheizen wird der Schichtwiderstand reduziert.

3.2 Meßergebnisse

Durch die elektrisch isolierende Si_3N_4 Schicht kommt es während der SIMS Messung zu einer Aufladung der Probe. Durch programmgesteuerte Anpassung (high voltage auto control) der Probenhochspannung konnte dieser Effekt ausgeglichen werden.

In den Tiefenprofilen ist die Verunreinigung des Schichtsystems mit Natrium ersichtlich. Dieses dürfte durch einen verschmutzten Rezipienten bedingt sein. Der hohe Wasserstoffgehalt der Schichten, der aus den Messungen ersichtlich wird, dürfte die Ursache für die geringe Leitfähigkeit bilden. Durch Tempern bei 600°C ist eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes feststellbar. Diese könnte die verbesserte Leitfähigkeit nach dem Tempern erklären.

4. Conclusio

Die Mikroelektronik bildet eine stete Herausforderung an die moderne Analytik. Durch Weiterentwicklung etablierter analytischer Methoden wie SIMS wird die Bestimmung von Parametern, die für die Erstellung verbesserter Modelle nötig sind, erst möglich.

Bei der Entwicklung neuer Anwendungen der Mikroelektronik, wie z.B. Biosensoren, liefert die Analytik wichtige Informationen über Aufbau und Funktionsweise dieser Bauelemente.

Elektronenstrahlolithographie von niedrigdimensionalen GaAs/AlGaAs Heterostrukturen

M. Hauser, G. Straßer

Institut für Festkörperelektronik, Technische Universität Wien,
1040 Wien

Im Rahmen des Projektes „Ausbau und Betrieb der Elektronenstrahlolithographie“ werden hauptsächlich Arbeiten an Quantum Wires und oberflächenemittierenden Laserdioden gefördert. Mit einem modifizierten Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop werden GaAs Oberflächen nanostrukturiert. In naßchemisch geätzten Quanten Wires treten durch Magnetophononen bei höheren Temperaturen interessante Effekte auf. Bei oberflächenemittierenden Laserdioden kann durch die Strukturierung eine gerichtete Abstrahlung senkrecht zur Oberfläche erreicht werden.

1. Einleitung

Zur Elektronenstrahlolithographie wird ein digitales Rasterelektronenmikroskop JEOL 6400F mit Feldemissionskathode verwendet, das durch die externe Steuerung der Strahlableitung als hochauflösendes Schreibgerät verwendet wird. Diese Anordnung erlaubt bei einem Punktabstand von 5 nm eine Schreibfläche von ca. $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Das Strahlensystem enthält ein schnelles elektrostatisches Beambanking. Das Musterdesign erfolgt in Auto-CAD, die Strukturelemente können mit variabler Dosis bestrahlt werden. Der strukturierte Resist dient anschließend als Ätzreserve. PMMA eignet sich sowohl für reaktives Plasmaätzen (RIE) als auch für naßchemisches Ätzen, die Widerstandsfähigkeit gegenüber RIE ist zwar relativ gering, reicht aber für viele Zwecke aus. Als Schutzmaske beim naßchemischen Ätzen ist dieser Resist sehr gut geeignet, da er inert gegenüber den meisten Agenzien ist, seine schlechte Benetzbarkeit läßt sich meist durch Zusätze zum Ätzmittel beseitigen. Als Aufdampfmaske verwendet, konnten nach Liftoff (Au auf GaAs) Linienbreiten von 20 nm realisiert werden.

1.1 Magnetophononen in Quantum Wires

Auf GaAs-HEMTs wurden die Transporteigenschaften in naßchemisch geätzten Quantum Wires verschiedener Länge untersucht. Einflüsse des Randes, Potentialfluktuationen und Störstellen im Kanal führen zu einem gegenüber dem 2DES veränderten Magnetowiderstand und zu Nichtlinearitäten in der Strom-Spannungs-Kennlinie. Daraus folgt eine stark längenabhängige Reduzierung der Beweglichkeit im 1D-Kanal, wobei kurze Kanäle die höchste Beweglichkeit besitzen [1]. Interessante 1D-Effekte treten auch bei höheren Temperaturen auf. Allgemein gilt, daß der Probenwiderstand mit steigender Temperatur stark abnimmt, was nicht alleine durch die steigende Elektronendichte, sondern durch die Abschwächung der Coulombstreuung an geladenen Störstellen in der Wand der Wires erklärt werden kann. Weiters verschwinden mit steigender Temperatur die SdH Oszillationen, die bei tiefen Temperaturen auftreten, dafür zeigen sich ab 100 K Strukturen im Widerstand, die bei 136 K am stärksten ausgeprägt sind und über 180 K wieder verschwinden [2]. Diese Widerstandsmaxima können durch Streuung an Magnetophononen erklärt werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Phononenzahl und damit die Streurrate zu, bis die Strukturen durch die hohe Streurrate

verbreitern und oberhalb von 180 K wieder verschwinden. Aus der Lage der Maxima der Magnetophononenstreuung lassen sich die Subbandabstände auch für Proben berechnen, die bei tiefen Temperaturen im extremen Quantenlimit sind. Bei höheren Temperaturen ergeben sich höhere Werte für die Subbandenergien als bei 4.2 K. Dieser Effekt ist noch völlig unverstanden, daher sollen weitere Untersuchungen an Proben mit wenigen oder einzelnen Quantum Wires angestellt werden.

1.2 Oberflächenemittierende Halbleiterlaserdioden

Oberflächenemittierende Halbleiterlaserdioden gewinnen immer mehr an Bedeutung. Durch die Abstrahlung senkrecht zur Oberfläche ist es möglich geworden, diese Laserdioden mit anderen Bauteilen monolithisch auf einem Chip zu integrieren. Die große strahlende Fläche bewirkt eine geringe Strahldivergenz und eine hohe Leistungsdichte. Diese günstigen Eigenschaften überwiegen immer mehr die noch ziemlich aufwendige Technologie, die zur Herstellung oberflächenemittierender Halbleiterlaserdioden wie DBR- (distributed Bragg reflector), DFB- (distributed feed back) und VCSEL- (vertical cavity surface emitting laser) Dioden notwendig ist. Diese oberflächenemittierenden Laserdioden basieren auf der Kopplung des Laserlichtes, das sich in der aktiven Zone ausbreitet, an die Oberflächenmode, die sich im Wellenleiter ausbreiten kann. Die Lasermode koppelt über drei Gittervektoren an die Dispersionsrelation der Oberflächenmode. Die angeregte Oberflächenmode zerfällt schließlich über einen, zwei oder drei Gittervektoren und emittiert das Licht über die Oberfläche.

Aus AlGaAs/GaAs-Doppelhetero (DH) Laserdioden wurden Streifenlaser prozessiert, bei denen im Gegensatz zu herkömmlichen Dioden im Metallstreifen, der als ohmscher Topkontakt dient, eine spezielle Oberflächenstrukturierung vorgenommen wird. In die AlGaAs-Cladding-Schicht wird ein Gitter (Periode 1.3 μm) mittels optischer Lithographie und naßchemischen Ätzverfahren übertragen. Über das Gitter wird ein Metallfilm (250 Å) gedampft. Diese Schicht dient einerseits als Top-Kontakt der Diode und andererseits zur Wellenführung Oberflächenmoden. Über das Metall wurde schließlich noch Polyimid als Dielektrikum aufgebracht. Dieses bildet den Wellenleiter für die Oberflächenmode. Die Effizienz der Modenkopplung hängt stark von den Gitterparametern ab. Bisher wurden Gitter dritter Ordnung verwendet (1300 nm Periode) [3], [4]. Um den Kopplungsprozeß zu optimieren, werden Gitter erster Ordnung (420 nm Periode) verwendet. Form, Tastverhältnis und Regelmäßigkeit des Gitters stellen die wesentlichen Kriterien für eine gute Modenkopplung dar. Dementsprechend muß der Präparation der Gitter höchste Aufmerksamkeit geschenkt werden, weshalb neben den bisher verwendeten Technologien (optische Lithographie und naßchemisches Ätzen) die Gitter mittels Elektronenstrahlithographie und Ionenätzen hergestellt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Wirner, Dissertation (1993), Walter Schottky Institut München
- [2] M. Hauser, E. Gornik, C. Wirner, M. Bauer, G. Böhm and G. Weimann: „Investigation of the mobility and the drift velocity in a one-dimensional quantum wire“, *Semicond. Sci. Technol.*, Vol 9, 1993, p 951
- [3] A. Köck, A. Seeberg, M. Rosenberger, C. Gmachl, E. Gornik; C. Thanner, L. Korte: „Novel surface emitting GaAs/AlGaAs laser diodes based on surface mode emission“, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 63, 1993, p 1164
- [4] A. Köck, C. Gmachl, E. Gornik; M. Rosenberger; C. Thanner, L. Korte: „A novel surface emitting GaAs/AlGaAs laser diode beam steering device based on surface mode emission“, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 64, 1994, p 836.

Application of Chemically Amplified Resists in Direct Electron-Beam Writing for Submicro- and Nanometer Deep Anisotropical Structure Transfer

P. Hudek^a, G. Stangl^b, I. Kostic^a, I.W. Rangelow^c, W. Fallmann^b, W. Friza^d

^aInstitute of Computer Systems, SK-842 37 Bratislava, Slovakia

^bTechnical University of Vienna, A-1040 Vienna, Austria

^cInst. of Technical Physics, University of Kassel, D-34132 Kassel, Germany

^dSiemens AG, A- 9500 Villach, Austria

In this paper, the performance of single layer Chemically Amplified Resist (CAR) systems in direct write Electron-Beam Lithography (EBL) and Reactive Ion Etching (RIE) for anisotropical structure transfer into bulk silicon, SiO₂, GaAs, and niobium films have been investigated. The resist types we used were AZ PF514 (positive) and AZ PN114 (negative) from HOECHST AG. 30keV electrons were used to study the pre- and post-exposure processing on the resulting resist-relief structures. Direct write, shaped EBL generated, resist patterns at 0.5μm and below were deeply transferred utilising RIE, and RIE with Magnetic Enhancement (ME-RIE).

1. Introduction

The developments in microelectronic manufacturing have shown the need to find simple technological methods to perform conformal deep structure transfer with high anisotropy into the substrate. The most critical processes in this are lithography and dry etching. For both processes, the resist used is the most critical factor. Conventional high-resolution resist materials in the direct EBL process show low sensitivity, poor dry etch durability, and swelling when developed by using organic solvents. It has been shown [1] – [4] that Novolak-based CARs can be used in EBL as well as in the deep UV exposure mode, which can be developed in an aqueous alkaline solution. In this paper, these types of materials are evaluated with regard to its possible application as masks for micromachining as well as for quantum- and cryo-electronics.

2. Experimental

The positive AZ PF514 and negative AZ PN114 deep UV CARs were exposed to electrons by using shaped EBL (modified Zeiss-Jena e-beam pattern generator ZBA 10/1). The pattern transfer by dry etching was carried out using an Oxford Instruments μ-80 RIE-system. Additionally, magnetic enhancement was adopted (ME-RIE). We choose Br₂, Cl₂/HBr and Cl₂/Br₂ and Ar as additives. The temperature of reactor and Br₂ gas line was kept thermostatically at 35°C. The chamber was enclosed within an N₂-purged glove box. Etch rate, selectivity, and etch uniformity were measured by a profilometer. The patterns were estimated using high-resolution FE-SEM (Hitachi S-4000) and Scanning Probe Microscopy (SPM) in AFM-mode.

The 30keV fine-line shaped EBL in single layer AZ PF514 and AZ PN114 is demonstrated on silicon, GaAs and thin Nb-film to realise micromechanical, quantum- and cryo-electronic structures. We optimised the resist handling processes to obtain resist-relief structures in the submicro- and nanometer region with nearly vertical sidewalls and a high aspect ratio, which is an important assumption for a good RIE-transfer. An exposure test was developed [3] to determine the main lithographic resist parameters and to verify the simulation method of the lithographic process. An optimised dose/geometry proximity correction is required to resolve submicro- and nanometer structures at higher resist thicknesses. To analyse the image distortion (proximity-) effects we applied our EBL-process simulations [5] from previous investigations [3] with some modifications. The computational method is based on the suggestions described in [6], where we have suggested an experience oriented phenomenological modelling. For the evaluation of 3-D developed resist profile, the calculated threshold absorbed energy density level in the resist volume was matched to the experimental resist profile contour. The most obvious discrepancies between simulation and experiment occurred at (i) the resist top surface for positive AZ PF514-resist [1] and (ii) the resist-substrate interface [2] for negative AZ PN114 resist. Figure 1 shows this effect in a 2 μm thick AZ PF514 resist for 50nm line-exposure. The resist surface is airborne contaminated mainly by organic amine groups and it is looking like as an orange skin. This creates a low solubility surface layer with regard to the wet chemical developing process and causes the so-called "T-top" line profiles or "filling" and "bridging" effects [7].

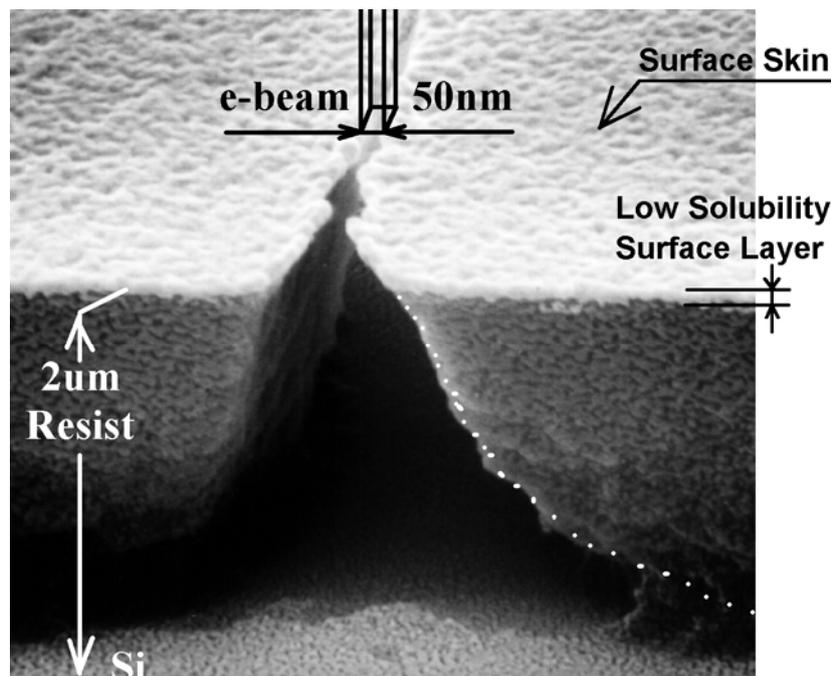


Fig. 1: Surface layer formation.

Fig. 2 shows the effect of gel-formation in 1 μm thick AZ PN114 on the resist-substrate interface, which is a badly defined thin film residue outside the exposed area if the structure detail is even slightly overexposed owing to the proximity effect. If the absorbed energy exceeds a certain value locally, then the cross-linking reactions (initialised by post-exposure-bake PEB process [8]) form an insoluble gel fraction visible after development.

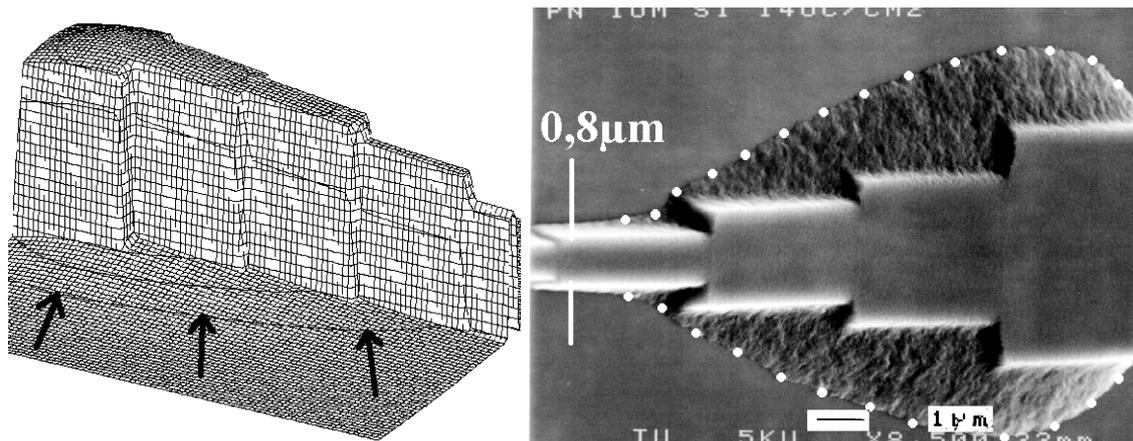


Fig. 2: Effect of gel formation at the resist-substrate interface.

For closely spaced structures both effects cause strong shrinking of the process latitude, and the exposure requires an additional geometrical correction to avoid the resist pattern distortion. Therefore, the CD-control is very strongly dependent on the stability of the EBL-system and on the pre- and post-exposure processing of the resist film. A more powerful proximity correction is required for these materials as for non-chemically amplified conventional resists.

Fig. 3a shows the resist structure from Fig. 2 after RIE-transfer in Cl_2/HBr plasma into silicon. Fig. 3b shows the same RIE transfer of the proximity-corrected resist-relief structure. Fig. 3c shows the quality of the etched structures if the resist relief has nearly vertical side-walls in the requested film-thickness.

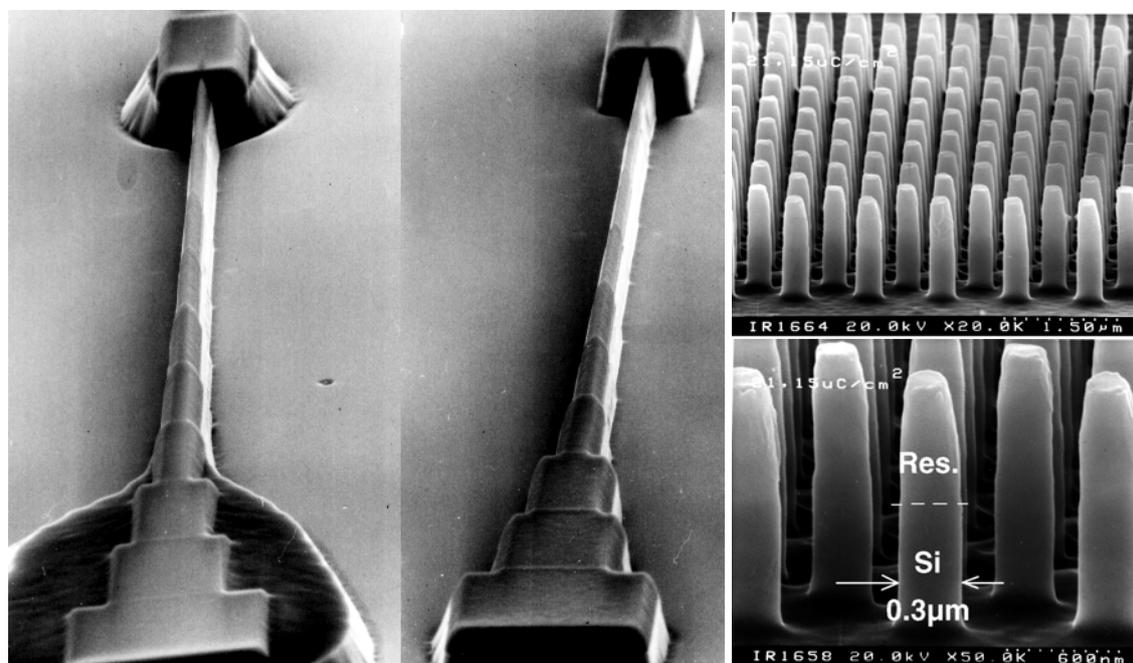


Fig. 3: RIE-transferred resist structures in Si:
 a. Uncorrected b. Corrected

c. Etched silicon tip-array

3. Conclusion

The advantages associated with the extremely low dose requirements and high selectivity in the plasma etching process are paid for by increased resist pre- and post-exposure complexity and difficulties in CD control. The single layer process presented here can be used for silicon micromachining, high resolution Open-Stencil-Mask fabrication on silicon membranes, grating structures for x-ray diffraction, vacuum-, cryo-, quantum-, and opto-electronic devices, etc. It was demonstrated that both positive and negative resists used here are capable to pattern submicron features down to 0.1 μ m in relatively thick layers.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Austrian East-West-Project (OWP-92 GZ 45.291/ I-IV/6a/93) and in part by the Slovak Grant Agency for Science (Grant No. 2/999486/93).

References

- [1] P. Hudek, Z. Borkowicz, I. Kostic, I.W. Rangelow, R. Kassing: "Single Resist Layer for Deep- Submicro- and Nanometer Silicon Structuring", *Microelectronic Engineering*, Vol. 21, 1993, pp. 283-288.
- [2] I.W. Rangelow, P. Hudek, I. Kostic, Z. Borkowicz, G. Stangl: "Submicro- and Nanometer E-Beam Lithography and Reactive Ion Etching with Single Layer Chemically Amplified Resist", *Microelectronic Engineering*, Vol. 23, 1994, pp. 283-286.
- [3] I.W. Rangelow, Z. Borkowicz, P. Hudek, I. Kostic: "Transfer of Single Layer Positive Resist Submicro- and Nanometer Structures into Silicon", *Microelectronic Engineering*, Vol. 25, 1994, pp. 49-66.
- [4] P. Hudek: "Electron-Beam Lithography for Submicrometer Mask Making", EUROFORM Seminar on "Lithography of Submicron Structures", COMETT, Aachen, 8-10. Nov. 1993.
- [5] P. Hudek, PhD-Dissertation, Slovak Technical University, Bratislava, 1987.
- [6] T.H.P. Chang: "Proximity Effect in Electron-Beam Lithography", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 12, 1975, pp. 1271-1275.
- [7] P. Hudek, I.W. Rangelow, I.S. Daraktchiev, I. Kostic: "On the Application of Chemically Amplified Positive Resist to Micromachining", *Microelectronic Engineering*, 1995 (to be published).
- [8] Ch. Eckes, G. Pawlowski, K. Przybilla, W. Meier, A. Madore, R. Dammel: "Process Latitude for Chemically Amplification Resists AZ PF514 and AZ PN114", *SPIE*, Vol. 1466, 1991, 394-407.

Masked Ion Beam Lithography for Proximity Printing

E. Cekan, W. Fallmann, G. Stangl
Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
A-1040 Wien

E. Hammel, H. Löschner, G. Stengl
IMS — Ionen Mikrofabrikations Systeme GmbH
A-1020 Wien

Optical and X-Ray proximity printing systems are resolution limited by diffraction and beam dispersion [1]. Parallel dispersion free ion beam systems are therefore ideal to transfer stencil mask patterns onto all sorts of nonideal substrates.

Fig. 1 shows the schematics of a 1:1 Masked Ion Beam Lithography (MIBL) system. Hydrogen or Helium ion beams are extracted from a suitable ion source and ExB mass separation unit. Using a proper electrostatic lens system a parallel broad ion beam can be obtained. Ion beam induced mask heating effects can be compensated by radiation cooling to a cold cylinder surrounding the mask exposure station [2]. The virtual source size can be as small as $10\ \mu\text{m}$ and, implementing proper electrostatic systems, the divergence of the ion beams illuminating a point in the stencil mask can be as low as $30\ \mu\text{rad}$. Thus, there is a penumbral blur of only $30\ \text{nm}$ for a gap of $1\ \text{mm}$ between stencil mask and wafer substrate.

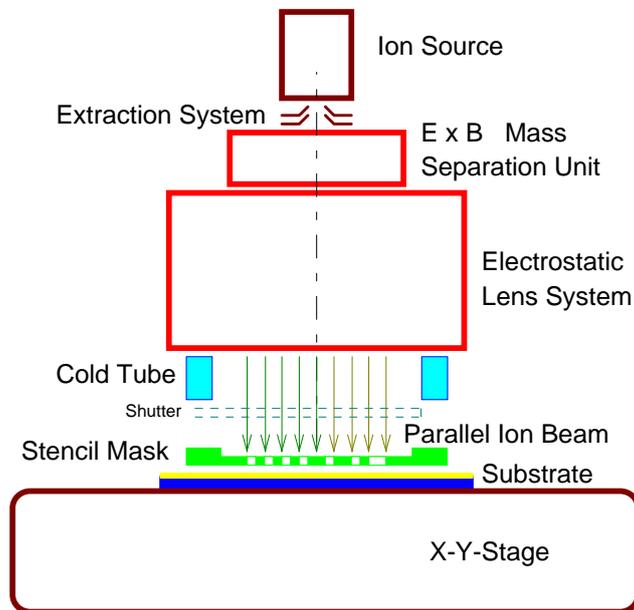


Fig. 1: Schematics of Masked Ion Beam Lithography system

Preliminary exposure results for a masked ion beam lithography system were obtained by using the existing Alpha ion projector of the Society for the Advancements of Microelectronics in Austria [3] in the MIBL mode (Fig. 2).

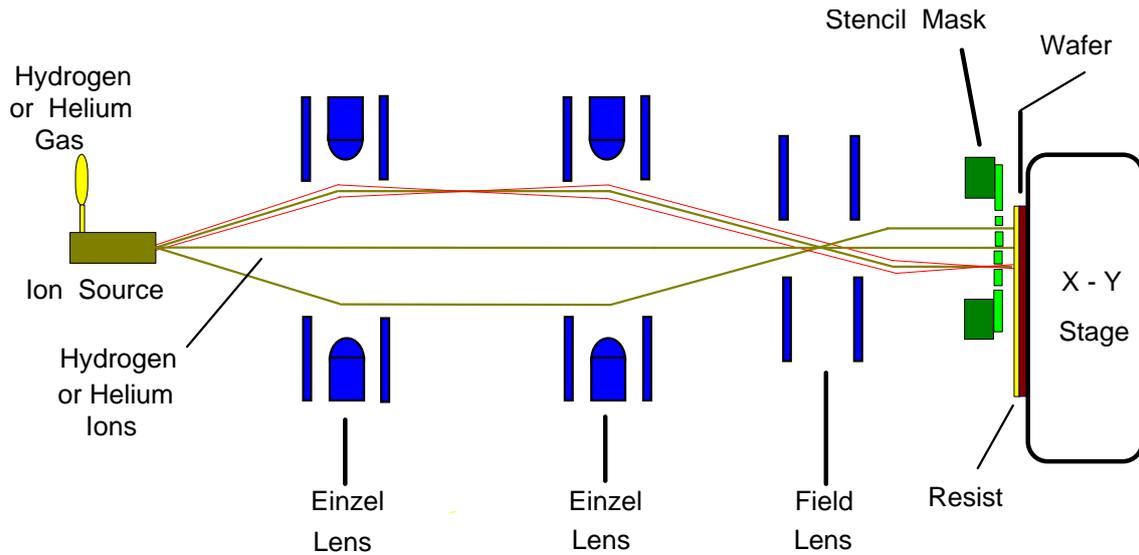


Fig. 2: Alpha ion projector of the Society for the Advancements of Microelectronics in Austria (GMe) as used in the MIBL mode.

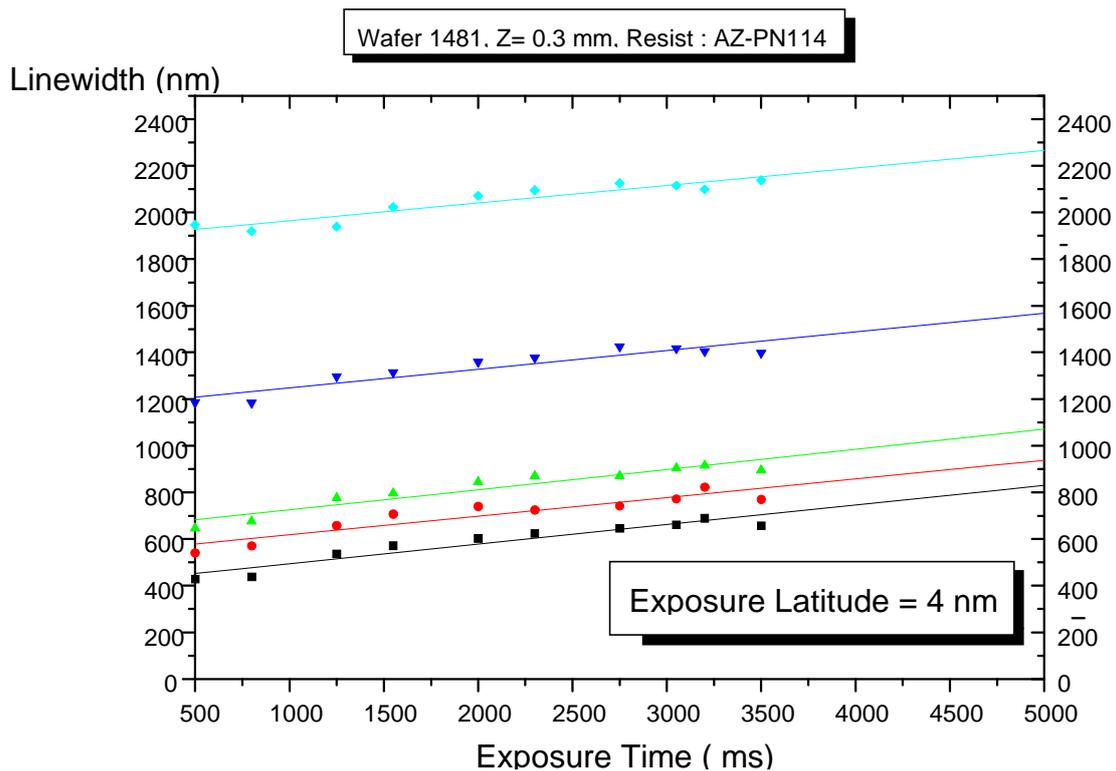


Fig. 3: MIBL exposure results obtained with the Alpha ion projector of the Society for the Advancements of Microelectronics in Austria (GMe) for a gap of 0.3 mm between a Nickel stencil mask and a resist coated Silicon wafer substrate. MIBL exposure with 55 keV He^+ -ions into 0.4 μm thick negative AZ-PN114 resist. Shown is the dependence of the linewidth of developed resist patterns vs. exposure time for 5 different stencil mask line patterns. The stencil mask opening width correspond to the resist linewidth for 500 msec exposure time.

Recently the pattern transfer of $\approx 0.2 \mu\text{m}$ stencil mask patterns into AZ-PN114 negative resist for a gap of 1 mm between stencil mask and wafer substrate could be demonstrated. Even for a mask to wafer gap of 2.8 mm the widening of resist lines with 10% overexposure was found to be only 14 nm. For a gap of 0.3 mm the resist widening with 10% overexposure is reduced to 4 nm (Fig. 3).

This excellent exposure latitude value favorably compares with synchrotron based X-ray lithography, where a widening of 20 nm with 10% overexposure has been reported for a 40 μm gap [4], which only was improved to 10 nm widening of resist patterns when the gap between X-ray mask and wafer substrate was reduced to 10 μm [5].

Promising applications of the MIBL technique include the fabrication of flat panel displays based on vacuum electronics (field emitter displays) and - in combination with reactive ion etching - the fabrication of micro electro-mechanical systems (MEMS).

References

- [1] K.A. Valiev, *The Physics of Submicron Lithography*, Plenum Press, 1992.
- [2] US Patent 4,916,322, issued April 10, 1990.
- [3] W. Fallmann, A. Bruckner, E. Cekan, W. Friza, F. Paschke, G. Stangl, F. Thalinger, H. Löschner, G. Stengl, P. Hudek, NATO Workshop on „Nanolithography: a Borderline between STM, EB, IB, and X-ray Lithographies“, Frascati, 6-8 April 1993, published in ASI series, Plenum Press 1993.
- [4] A.D. Dubner, A. Wagner, D. Seeger, *J.Vac.Sci.Technol. B* 11, 2881, 1993.
- [5] I. Higashikawa, K. Koga, T. Tanaka, M. Morigami, T. Itoh, *Microelectron.Eng.* **21**, 87, 1993.

Si/SiGe Heterostructure Devices

F. Schäffler

Daimler-Benz AG, Research Center Ulm,
P.O. Box 2360, D-89013 Ulm, Germany

A review is given of the most recent developments in the field of strained Si/SiGe heterostructures for transistor applications. Main topics are the Si/SiGe heterobipolar transistor (HBT) and modulation-doped field effect transistors (MODFET) utilizing strain-adjusting SiGe buffer layers. Si/SiGe HBTs have recently demonstrated maximum oscillation frequencies (f_{\max}) in excess of 100 GHz, which is an improvement of about a factor of two as compared to the best Si bipolar junction transistors (BJT). Si/SiGe HBTs are now on their way into the production lines, and integrated circuits have been announced to become commercially available in the very near future. n- and p-type MODFETs are another promising species of Si-based devices, which once could overcome the well-known matching problem of conventional CMOS circuits caused by the poor performance of the p-type transistors. For the realization of MODFETs tailoring of the band structure by controlled adjustment of the strain distribution in the active layers is required. Both n-type and p-type quantum well structures with — for Si-based systems — unprecedentedly high carrier mobilities could be demonstrated. Accordingly, test-MODFETs show superior transconductances, which is a prerequisite for high operation frequencies.

1. Introduction

In the world-wide electronic market, which is estimated to reach a volume of close to 200 billion \$ by the year 2000, Silicon devices have an overwhelming market share of about 97%. The introduction of III-V heterostructures more than twenty years ago, and intense R&D activities in this field, have certainly produced superior devices in high-end areas such as millimeter wave and optoelectronic applications. However, being widely unsuited for large scale integration and lacking compatibility with Si VLSI technologies, the potential market segments for these heterosystems are restricted. On the other hand, the ubiquitous Si technology has in several areas been driven close to its physical limits, and new, fast growing markets, such as telecommunication at GHz frequencies, will require enormous efforts to be addressed by Si devices at all. Therefore, it appears attractive to introduce a heterosystem providing all means of modern band-structure engineering without sacrificing the preconditions for large scale integration, namely the basic compatibility with Si substrates and technologies. These conditions are widely fulfilled by the lattice mismatched Si/Si_{1-x}Ge_x heterosystem.

The most important application of pseudomorphic SiGe layers is the HBT, which has shifted both the unity-gain cut-off frequency f_T and the maximum oscillation frequency f_{\max} of Si-based three-terminal devices beyond the 100 GHz margin.

Another potential application of Si/SiGe heterostructures are MODFETs, a device type pioneered in the III-V heterosystems, where it is commercially used for low-noise, high-frequency applications. In contrast to the III-V materials, which are only suited for n-type devices, the Si/SiGe heterosystems can principally provide n- and p-type MODFETs with excellent, and even more important, closely matched, properties.

In the following the pseudomorphic Si/SiGe HBT and the complementary types of MODFETs will be reviewed.

2. Heterobipolar Transistor

Current amplification in an npn bipolar junction transistor (BJT) is mainly determined by the ratio between the density of electrons injected from the emitter into the base, and the density of holes re-injected from the base into the emitter:

$$\beta_{\max} = J_c/J_b = (N_e w_e D_n)/(P_b w_b D_p), \quad (1)$$

where N_e and P_b denote the emitter and base doping concentrations, w_e and w_b are the respective thicknesses, and D_n , D_p are the diffusion constants of electrons in the base, and of holes in the emitter, respectively. The basic idea of the HBT [1], [2] is the introduction of a heterojunction at the emitter/base interface such that the bandgap of the base layer is smaller than that of the emitter. This leads to an enhancement of β by an exponential factor

$$\beta_{\text{HBT}} = \beta_{\text{BJT}} \cdot \exp[\Delta E_g/kT], \quad (2)$$

which depends only on the effective bandgap difference ΔE_g and thermal energy kT .

The base transit time τ_b of a transistor is a key element for high speed applications. It is directly proportional to the base width w_b , but so is the base sheet conductance, which should be as high as possible for high f_{\max} values. Thus, it is necessary to scale up P_b as w_b is reduced, which, however, leads to a reduction of β unless N_e is also increased (eq. 1). This spiral ends as soon as tunneling currents dominate the base emitter diode, which restricts N_e to concentrations $\leq 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In an HBT with its much higher β these overall limitations are much less stringent. For example, at room temperature ($kT = 26 \text{ meV}$) and with a typical ΔE_g of 200 meV the exponential factor in eq. 2 will enhance β by a factor of 2200, which can be traded in for an increase of the ratio P_b/N_e by a comparable amount. Hence, while BJTs require N_e to be larger than P_b by typically a factor of the order of 100, the HBT permits base doping concentrations much higher than N_e , and thus provides the low base sheet resistances required for high f_{\max} values.

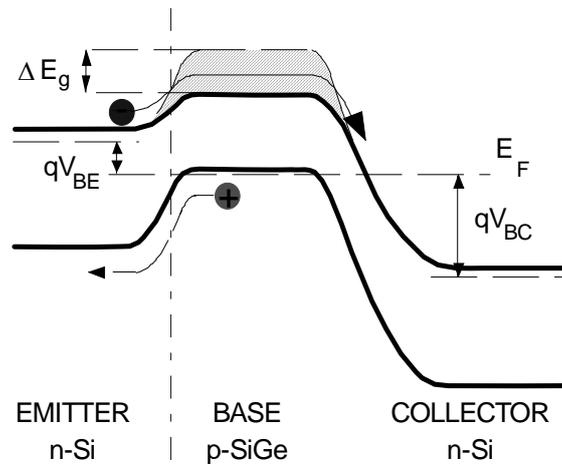


Fig. 1: Comparison of the potential variations across a Si BJT and an HBT with SiGe (narrow-gap) base.

The potential variation throughout a Si/SiGe HBT and a corresponding BJT is schematically depicted in Fig. 1. Since the narrow-gap material SiGe is only used for the base, the Si/SiGe HBT contains actually two heterointerfaces, with the base/collector junction being of limited relevance for device performance, as long as no additional potential barriers occur in the conduction band. It is worth noting that at a given emitter/base voltage the enhanced current gain is due to a reduction in the potential barrier for electrons, whereas the overall barrier for holes remains unaffected.

Rapid progress concerning the high-speed performance of the Si/SiGe HBT has been achieved during recent years. Early concerns about metastable layers, and high-temperature steps during post-epitaxial device processing, led some laboratories to designs with relatively low Ge content (on the order of, or even smaller than 10%) and built-in drift fields induced by a linear increase of x towards the collector layer [3]. Despite the relatively small band offset concomitant with a quite high base sheet resistance of around $17 \text{ k}\Omega_{\square}$ outstanding transit frequency of up to $f_T = 75 \text{ GHz}$ were reported by an IBM group in 1990 [4].

A different concept was followed by other labs [5], [6] including our group [7], [8], where a full exploitation of the metastable growth range was attempted in order to gain band offset. Since the demand for short base transit times requires thin base layers, Ge contents of up to 35% could be implemented without formation of misfit dislocations at typical growth temperatures below 600°C . Simultaneously, the base doping level was drastically increased (up to $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, typically in the high 10^{19} cm^{-3}), leading to very small base sheet resistances down to $300 \Omega_{\square}$ (typically around $1 \text{ k}\Omega_{\square}$).

Highly doped base layers with Ge contents between 20 and 25% and thicknesses down to 20 nm or even less, the consequent reduction of parasitic effects, and carefully designed transistor layouts, led to Si-based HBTs with f_T [9], [10] values beyond 100 GHz. Recently, with f_{max} at 120 GHz a new record was also achieved for that figure of merit, which is for most applications even more important [11] (Fig. 2). This is a significant improvement as compared to Si BJTs (best f_T values reported at around 60 GHz).

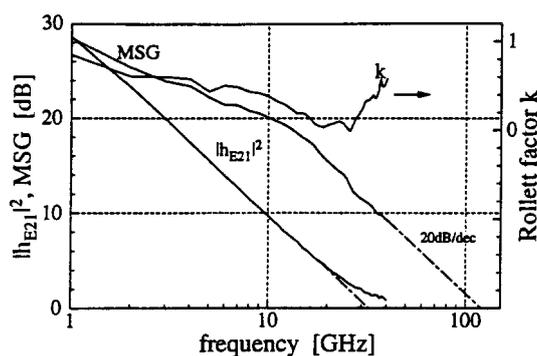


Fig. 2: RF measurements of an HBT in common base configuration at $I_c = 40 \text{ mA}$ and $V_{cb} = 4 \text{ V}$ (from [11]).

One of the most promising applications for Si/SiGe HBTs will be low-noise amplifiers at GHz frequencies. The high-frequency noise of bipolar transistors is mainly determined by the base resistance R_b , the base transit time τ_b and the emitter/base capacitance C_{eb} [12]. Since HBTs allow a reduction of all three parameters, they are very well

suiting for that purpose. Experimental noise measurements are indeed very promising, with excellent noise figures of 0.9 dB at 10 GHz and 0.5 dB at 2 GHz [13].

Fast digital applications are another wide field where Si/SiGe HBTs can excel. For emitter-coupled logic (ECL), for example, a low base resistance R_b is crucial, which is one of the strong points of the HBT. Simulations predict outstanding propagation delay times of $\tau_D = 10$ ps [14] for optimized HBTs.

3. Modulation-Doped Field Effect Transistors

The bandgap difference between Si and a pseudomorphic SiGe layer is completely adapted by the offset in the valence band [15], which is advantageous for the HBT, but would otherwise hamper the versatility of the Si/SiGe heterostructure. This restriction no longer applies, if the Si layer is also strained, which leads to a strain-induced splitting of the sixfold degenerate conduction bands in both layers. In 1985 Abstreiter and coworkers could show experimentally that with an in-plane tensile strain in the Si layer the conduction band minimum of the Si layer lies below that of the adjacent SiGe layer, whereas the valence band offset remains always in favor of the SiGe layer [16]. This way, a staggered, or Type-II, band alignment develops, which can be tailored within relatively wide margins by appropriate adjustment of the strain distribution across the heterolayers [3].

With adjustable band offsets in the conduction and valence bands, enhanced electron and hole mobilities can be achieved by spatial separation of the doping atoms and the respective carriers (frequently referred to as modulation doping) [17], [18]. The required strain adjustment for n-type modulation doped structures is achieved by introducing a partly or completely strain-relaxed $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ interlayer between the mandatory Si substrate and the modulation doping structure [19]. p-type quantum wells (QW) can principally be implemented with pseudomorphic SiGe channels. However, the relatively low experimental hole mobilities in such layers, especially at room temperature [20], suggest the use of strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ channels with x close to 1, which again require a relaxed SiGe buffer layer.

Initially, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ buffer layers with constant x were grown to a thickness somewhat above the (growth temperature dependent) critical thickness for strain relaxation by the formation of misfit dislocations. These were sufficient to demonstrate the strain-induced Type-II band ordering and the electron-mobility enhancement by modulation doping in a subsequently deposited Si/SiGe heterostructure with a Si quantum well [18]. Also, the first n-type MODFETs in this material system were based on such a buffer type [21]. Despite gradual improvements [22], however, the low-temperature mobilities remained behind expectations. One of the main reasons was seen in the strain-adjusting SiGe buffer layers then used, which were known to contain a high density ($>10^9 \text{ cm}^{-2}$) of detrimental threading dislocations that penetrate through all active layers, finally ending at the free surface.

A major breakthrough with threading dislocation densities reduced by several orders of magnitude was achieved by introducing a linearly or step-wise increasing Ge content concomitant with relatively high growth temperatures [23] – [25]. Because of the gradual increase of the lattice mismatch in such a buffer, the misfit dislocation network is distributed over the graded layer rather than being concentrated at the interface to the Si substrate, which would be the case if a constant Ge content is used throughout (Fig. 3).

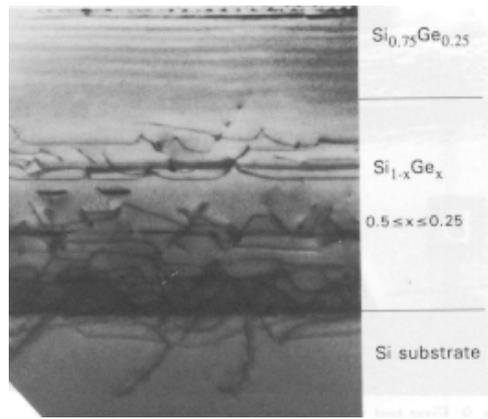


Fig. 3: TEM cross sectional view of a $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ buffer layer with linear grading of the Ge content from 5% to 30%. Note the distribution of the misfit dislocation network over the thickness of the grading and the virtual dislocation-free upper part of the buffer grown at a constant x .

The greatly improved buffer quality soon led to low-temperature electron-mobilities in excess of $100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [25] – [27] with the best values reaching now $500000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [28] in back-gated structures. This is the highest known mobility of a two-dimensional electron gas (2DEG) in Si, which is more than a factor of ten higher than the best values found in Si MOSFETs [29]. Moreover, room temperature Hall-mobilities of about $2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ were found in the MODFET samples, which not only exceed the values of commercial MOSFETs by a factor of 2.5, but also are higher than the bulk mobility of intrinsic Si.

The success of n-MODQW structures grown on graded SiGe buffers with an effective composition of up to $x=30\%$ suggested an extension to higher Ge contents (up to 100%), to allow p-type QW structures with channels consisting of pure Ge, which has the highest hole mobilities of conventional semiconductors. However, with increasing x_{eff} (and thus lattice mismatch), growth becomes more demanding. It requires a careful selection of growth parameters to maintain a low threading dislocation density without running into a three-dimensional growth mode. Based on this concept, p-MODQW structures with Ge channels grown on Si substrates became available recently. They show promising hole mobilities at room temperature (up to $1300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [30] and 4.2 K (up to $55000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [31], but a premature mobility saturation observed below about 40 K is indicative of relatively high defect or background doping concentrations within the Ge channel. Obviously, further refinements of the growth and doping conditions are required. Nonetheless, the basic superiority of a Ge channel and the compatibility with Si substrates has clearly been demonstrated.

One of the main attractions of the high-mobility Si/SiGe and Si/SiGe/Ge MODQW-structures is their potential in terms of high-speed device applications. Consequently, the availability of such samples almost immediately led to n-type MODFETs with impressive transconductances [32], [33]. The highest values reported so far are $g_m=340$ and 670 mS/mm at 300 and 77 K, respectively (Fig. 4). Recently, also p-type MODFETs with Ge-channels grown on Si substrates were fabricated successfully [30]. Although their performance has not yet reached the level of their n-type counterparts, transconductances of 125 and 290 mS/mm at 300 K and 77 K, respectively, are very promising for future developments (Fig. 5).

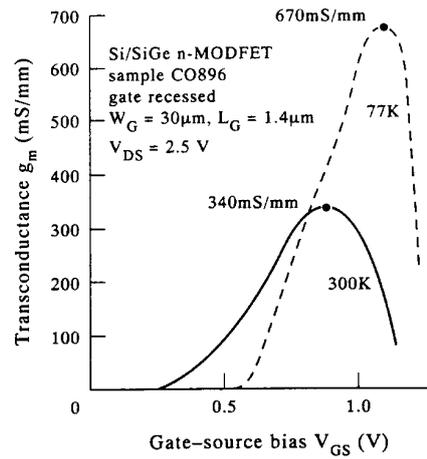


Fig. 4: Extrinsic transconductance g_{me} at room temperature and at 77 K of a gate-recessed n-type (Si channel) MODFET device utilizing a high-mobility Si/SiGe heterostructure grown on Si substrates (from [30]).

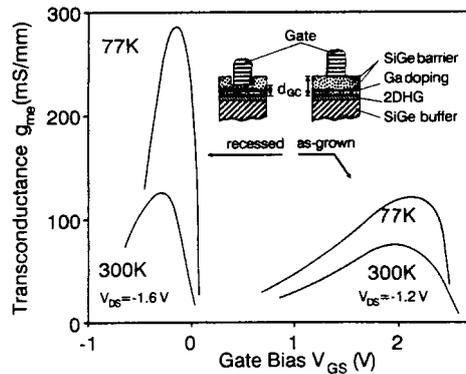


Fig. 5: Extrinsic transconductance g_{me} of Ge-channel (p-type) MODFETs with and without gate recessing at room temperature and at 77 K (from [29])

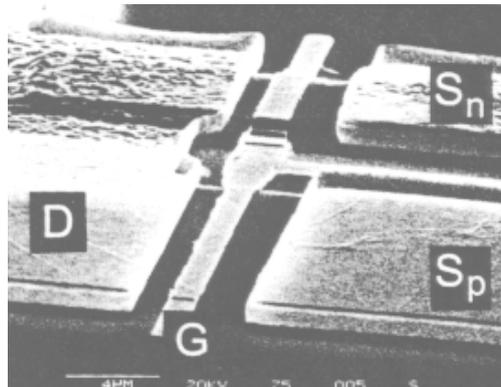


Fig. 6: First test vehicle of a CMODFET with stacked p- and n-FETs. The common Drain metallization is on the left, the separate Source contacts at the right. The common T-shaped gate connects the p-FET in the foreground with the stacked n-FET in the background.

The implementation of superior n- and p-MODFETs is a prerequisite for complementary transistors (CMODFETs) with matched characteristics, which cannot be realized in any of the established material systems because of the far inferior properties of the respective p-type devices. With almost identical mobilities of electrons in Si and holes in Ge, the Si/SiGe/Ge heterosystem could for the first time provide such matched transistor pairs, and moreover, remain widely compatible with Si very large scale integration (VLSI) technologies. Initial steps to implement such CMODFETs are already under way. This is demonstrated in Fig. 6, which shows a simplified double-mesa CMODFET with a layer sequence consisting of an n-MODFET structure grown on top of a p-MODFET without growth interruption. This development, which will certainly require more refined integration concepts and process steps, could once open the field of high-speed applications for complementary logic, which is in its contemporary CMOSFET implementation the most widespread concept in microelectronics.

4. Outlook

Thorough understanding of the basic material aspects and successful development of adequate growth techniques allow us now to exploit the benefits of lattice mismatched heterosystems, and to stay within their limits. Because of its principal compatibility with the highly developed Si technology the Si/SiGe system is of special interest. The recently developed Si/SiGe HBTs and MODFETs demonstrate that, with the aid of this heterojunction, Si-based electronics can significantly extend its high frequency properties well into the 100 GHz range.

Acknowledgments

The contributions and helpful comments of A. Gruhle, A. Schüppen, U. König, H. Kibbel, and H.-J. Herzog are gratefully acknowledged.

References

- [1] W.Shockley, U.S. Patent No. 2,569,347 (1951)
- [2] H.Kroemer, Proc. IRE 45, 1535 (1957)
- [3] G.L.Patton, D.L.Harame, J.M.C.Stork, B.S.Meyerson, G.J.Scilla, and E.Ganin, IEEE Electron Device Lett., EDL-10, 534 (1989)
- [4] G.L.Patton, J.H.Comfort, B.S.Meyerson, E.F.Crabbé, G.J.Scilla, E.DeFrésart, J.M.C.Stork, J.Y.-C.Sun, D.L.Harame, and J.N.Burghartz, IEEE Electron Device Lett. EDL-11, 171 (1990)
- [5] T.Kamins et al., IEEE Electron Device Lett. EDL-10, 503 (1989)
- [6] J.C.Sturm, E.J.Prinz, and C.W.Magee, IEEE Electron Device Lett. EDL-12, 303 (1991)
- [7] A.Gruhle, H.Kibbel, U.König, U.Erben, and E.Kasper, IEEE Electron Device Lett. EDL-13, 206 (1992)
- [8] for a concise review see e.g. A.Gruhle in SiGe Heterojunction Bipolar Transistors, Springer Series in Electronics and Photonics Vol. 52, Chapter 4, Springer-Verlag Berlin 1994

- [9] E.Crabbé, B.Meyerson, D.Harame, J.Stork, A.Megdanis, J.Cotte, J.Chu, M.Gilbert, C.Stanis, J.Comfort, G.Patton, and S.Subanna, Proc. 51th Device Research Conference, San Francisco 1993
- [10] A.Schüppen, A.Gruhle, H.Kibbel, U.Erben, and U.König, Electronics Lett. 30, 1187 (1994)
- [11] A.Schüppen, A.Gruhle, U.Erben, H.Kibbel, and U.König, IEDM Techn. Digest 1994, pp. 377 - 380
- [12] R.J.Hawkins, Solid State Electronics 20, 191 (1977)
- [13] H.Schumacher, U.Erben, and A.Gruhle, Electronics Lett. 28, 1167 (1992)
- [14] Z.A.Shafi, P.Ashburn, and G.J.Parker, IEEE J. Solid State Circuits 25, 1268 (1990)
- [15] C.G.Van de Walle and R.M.Martin, Phys. Rev. B34, 5621 (1986)
- [16] G.Abstreiter, H.Brugger, T.Wolf, H.Jorke, and H.-J.Herzog, Phys. Rev. Lett. 54, 2441 (1985)
- [17] R.People, J.C.Bean, D.V.Lang, A.M.Sergent, H.L.Störmer, K.W.Weicht, R.T.Lynch, and K.Baldwin, Appl. Phys. Lett. 45, 1231 (1984)
- [18] H.Jorke and H.-J.Herzog, J. Electrochem. Soc. 133, 998 (1986)
- [19] E.Kasper, Surf. Sci. 174, 630 (1986)
- [20] T.E.Whall, D.W.Smith, A.D.Plews, R.A.Kubiak, P.J.Philips, and E.H.C.Parker, Semicond. Sci. Technol. 8, 615 (1993)
- [21] H.Daembkes, H.-J.Herzog, H.Jorke, H.Kibbel, and E.Kasper, IEDM Technical Digest, IEEE New York 1985, p. 768
- [22] G.Schuberth, F.Schäffler, M.Besson, G.Abstreiter, and E.Gornik, Appl. Phys. Lett. 59, 3318 (1991)
- [23] E.A.Fitzgerald, Y.H.Xie, M.L.Green, D.Brasen, A.R.Kortan, J.Michel, Y.J.Mii, and B.E.Weir, Appl. Phys. Lett. 59, 811 (1991)
- [24] F.K.LeGoues, B.S.Meyerson, and J.F.Morar, Phys. Rev. Lett. 66, 2903 (1991)
- [25] F.Schäffler, D.Többen, H.-J.Herzog, G.Abstreiter, and B.Holländer, Semicond. Sci. Technol. 7, 260 (1992)
- [26] Y.J.Mii, Y.H.Xie, E.A.Fitzgerald, D.Monroe, F.A.Thiel, B.E.Weir, and L.C.Feldman, Appl. Phys. Lett. 59, 1611 (1991)
- [27] E.A.Fitzgerald, Y.-H.Xie, D.Monroe, P.J.Silverman, J.M.Kuo, A.R.Kortan, F.A.Thiel, and B.E.Weir, J. Vac. Sci. Technol. B10, 1807 (1992)
- [28] K.Ismail, M.Arafa, F.Stern, J.O.Chu, and B.S.Meyerson, Appl. Phys. Lett. 66, 842 (1995)
- [29] I.V.Kukushkin and V.B.Timofeev, Sov. Phys. JETP 67, 594 (1991)
- [30] U.König and F.Schäffler, IEEE Electron Device Lett. 14, 205 (1993)
- [31] Y.-H.Xie, D.Monroe, E.A.Fitzgerald, P.J.Silverman, F.A.Thiel, and G.Watson, App. Phys. Lett. 63, 2263 (1993)
- [32] U.König, A.J.Boers, F.Schäffler, and E.Kasper, Electronic Lett. 28, 160 (1992)

-
- [33] K.Ismail, B.S.Meyerson, S.Rishton, J.Chu, S.Nelson, and J.Nocera, IEEE Electron Device Lett. 13, 229 (1992)

Optical Doping of Silicon

A. Polman

FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics
Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, The Netherlands
e-mail: polman@amolf.nl

1. Introduction

Silicon is the key element in today's electronic integrated-circuit technology. Unfortunately, Si has an indirect bandgap and therefore shows very inefficient band-to-band optical transitions. As a consequence, Si is considered an impractical material for applications in opto-electronics. An interesting approach to solve this problem is by doping with optically active rare-earth ions. Rare-earths, when incorporated in the trivalent state, have an electronic structure in which the 4f electrons are shielded from the host by closed outer 5s and 5p shells. As a result, relatively sharp, atomic-like intra-4f optical spectra can be observed from rare-earth-doped solids. As an example, Fig. 1 shows a schematic of the energy levels of the erbium 3+ ion. Erbium is of interest because of its transition from the first excited state to the ground state at 1.5 μm , an important telecommunication wavelength. In a semiconductor, a rare-earth dopant may be excited through electrical carriers of which the recombination energy is transferred to the rare-earth ion. Proper defect and impurity engineering is required in order to optimize this energy transfer process. The aim of this extended abstract is to review work on Er doping of Si at the FOM-Institute in Amsterdam, together with the University of Catania. Reference will be given to selected publications in which more detailed information can be found.

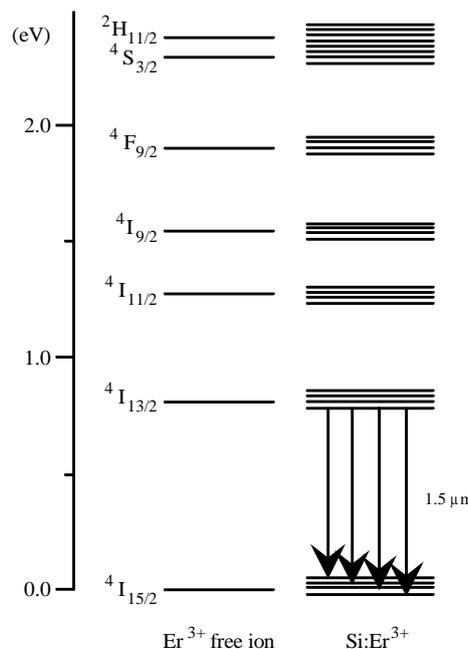


Fig. 1: Schematic energy level diagram of the Er^{3+} ion. When incorporated in a solid, the degenerate levels split due to the Stark effect.

2. Er in Si Goals

In order to obtain efficient photo- or electro-luminescence from Er in Si, several requirements have to be met:

- high concentrations should be incorporated in single-crystal Si (10^{20} Er/cm³)
- the optically active (= luminescent) fraction should be high
- the minority carrier lifetime should be high, i.e. the Er incorporation procedure should not produce a high density of deep levels in the Si bandgap
- the Er luminescence efficiency should be long (long luminescence lifetime)
- the excitation efficiency should be high

If these requirements can be fulfilled, light-emitting diodes with a typical output power of 1 mW may be fabricated. An Er-doped Si laser or optical amplifier with a moderate gain may be feasible as well.

3. Incorporation of Er in Si

The equilibrium solubility of Er in Si is only 10^{14} - 10^{16} Er/cm³. Therefore, high Er concentrations can only be incorporated using non-equilibrium techniques such as ion implantation or molecular beam epitaxy (MBE).

3.1 Ion Implantation

250 keV Er has been implanted into Si(100) at a total fluence of 9×10^{14} Er/cm² [1]. The implantation causes full amorphization of a 160 nm thick surface layer of the Si crystal.

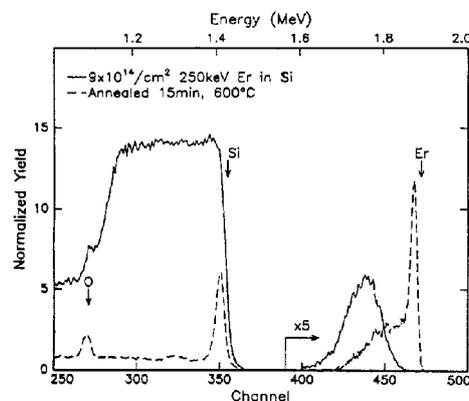


Fig. 2: RBS spectra of Er-implanted crystalline Si (250 keV, 9×10^{14} Er/cm²), before and after annealing at 600 °C (from ref. [1]).

This is shown in Fig. 2 which shows a 2 MeV Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) spectrum of the implanted sample. The high yield in the channels between 260 and 355 corresponds to the disordered Si layer; the Gaussian profile between channels 400 and 460 corresponds to the Er depth profile in the amorphous layer. After thermal annealing at 600 °C for 15 min the amorphous layer recrystallizes by solid phase epitaxial (SPE) layer-by-layer regrowth. The yield in the Si part of the spectrum decreases, and a nearly perfect crystal is formed. During recrystallization, segregation and trapping

of Er takes place at the moving amorphous-crystal interface. Finally, 65 % of the Er is trapped in the crystal and 35 % ends up at the surface. In this way, up to 1.0×10^{20} Er/cm³ is incorporated in single crystal Si. Details of the temperature and concentration-dependence of the crystallization, segregation and trapping processes, and a model which describes the role of defects in the amorphous layer near the interface, are described in a separate paper [2].

3.2 Molecular Beam Epitaxy

Erbium-doped epitaxial Si layers were grown on Si(100) in an MBE apparatus utilizing an electron-beam evaporator for Si and a Knudsen cell for co-evaporation of Er [3]. The substrate temperature was 600 °C, and the base pressure 3×10^{-11} mbar. Fig. 3 shows Er depth profiles derived from RBS spectra taken after growth at two different Er fluxes (indicated in the figure). The Si flux was 1.5×10^{13} Si/cm²s. In all cases, segregation and trapping of Er takes place. This can be seen in Fig. 3(a), which shows the Er profiles after growth of 60 and 100 nm thick layers. The Er surface concentration increases with growth thickness. The trapped Er concentration also increases with thickness. A two-dimensional kinetic segregation and trapping model that explains the data is described in Ref. [3]. When the Er deposition rate is increased (Fig. 3(b)) a sudden breakdown in the growth mode is observed when the Er concentration reaches a critical level (2×10^{14} Er/cm² at the surface, 2×10^{19} Er/cm³ in the crystal). At that stage an abrupt increase in the Er concentration is observed. This is attributed to the formation of erbium-silicide precipitates as the Er surface coverage reaches a critical value. Such precipitates can be epitaxially aligned along (111) planes in the Si crystal [3].

The segregation and trapping of Er can be completely avoided when MBE is performed in an O₂ ambient at a pressure of 4×10^{-10} mbar. This can be seen in Fig. 4, which shows a comparison of Er depth profiles for 100 nm thick films grown with and without oxygen. The effect of O is thought to be due to the formation of Er-O complexes, which are more easily incorporated in the crystal than Er alone. A similar effect of O inhibiting the segregation of Er has also been seen in experiments on recrystallization of Er-doped amorphous Si co-doped with oxygen [2].

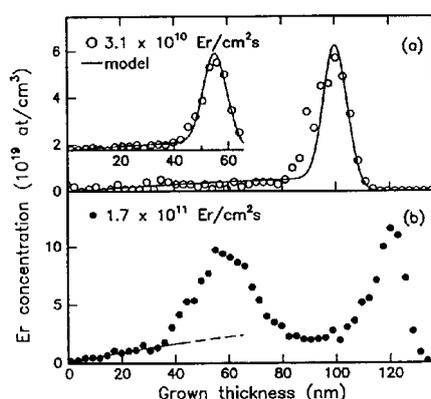


Fig. 3: RBS spectra of Er-doped crystalline Si films grown by MBE, for two different Er deposition rates (indicated in the figure). The Si deposition rate was 1.5×10^{13} Si/cm²s and the substrate temperature 600 °C (from ref. [3]).

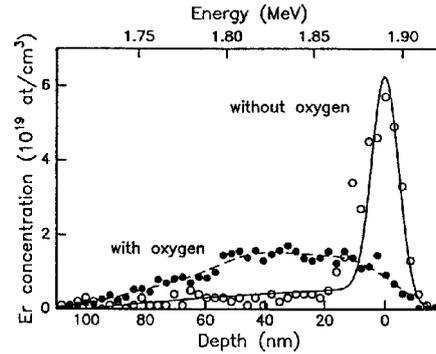


Fig. 4: RBS spectra of Er-doped Si grown by MBE in an O_2 ambient at a pressure of 4×10^{-10} mbar (from ref. [3]).

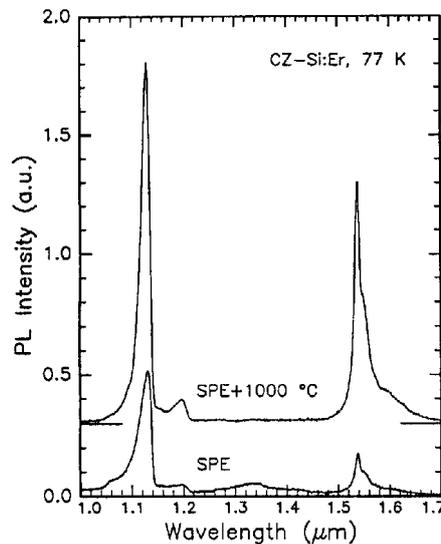


Fig. 5: Photoluminescence spectra taken at 77 K of Er-implanted Si(100) (9×10^{14} Er/cm², 250 keV) after solid phase epitaxial crystallization (SPE) at 600 °C, and after a subsequent anneal at 1000 °C for 15 sec. The excitation wavelength was 514 nm (from ref. [4]).

4. Photoluminescence of Er in Si

Fig. 5 shows photoluminescence (PL) spectra of Er-implanted (9×10^{14} Er/cm², 250 keV) Si(100) after recrystallization at 600 °C, and after a subsequent anneal at 1000 °C for 15 sec [4]. The spectra are taken at 77 K. Clear Er-related luminescence around 1.54 μm is observed, characteristic for the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ intra-4f transition of Er³⁺ (see Fig. 1). Near band-edge luminescence around 1.13 μm is also seen. Photoluminescence excitation spectroscopy data (not shown) indicate that Er in Si is excited through photogenerated carriers, and not by direct optical absorption [4]. In both cases in Fig. 5 the Er luminescence lifetime is roughly 1 ms. This is thought to be close to the radiative lifetime, and therefore the luminescence efficiency is quite high at 77 K. The increase in Er PL intensity upon annealing at 1000 °C is attributed to an increase in excitation efficiency due to an increase in the minority carrier lifetime upon annealing.

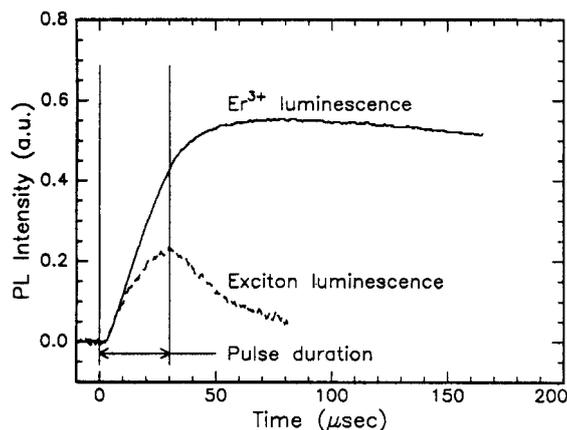


Fig. 6: Time-resolved photoluminescence spectra taken at 9 K for Er-implanted Si (7×10^{14} Er/cm², 1.5 MeV, annealed at 600 °C and at 1150 °C). The timing of the 30 μ s excitation pulse at 488 nm is shown by the vertical lines. Signals for both the Er luminescence at 1.54 μ m and the exciton luminescence at 1.12 μ m are shown (from ref. [5]).

To get further insight in the excitation mechanism, time-resolved PL measurements were performed [5]. Fig. 6 shows the time dependence of the Er-related 1.54 μ m emission and the near-band edge 1.2 μ m emission, after short pulse (30 μ s) excitation at 515 nm. The data were taken at 9 K. As can be seen, after the excitation pulse is switched off the Er signal continues to increase, while the band edge signal shows an immediate decay (limited by the time resolution of the detector). The delay in Er excitation is characteristic for an impurity-Auger excitation process (see Fig. 7): a electron-hole pair is first bound at an Er-related defect in the crystal (represented by a defect level in the bandgap). This is a fast process, as the minority carrier lifetime is well below 1 μ s. Subsequently, the pair recombines and the energy is transferred to the Er³⁺ ion. A photon at 1.54 μ m may then be emitted as the Er returns to the ground state. The delay in Fig. 6 then reflects the characteristic time for the energy transfer from the Si electronic system to the Er interatomic system. Although shorter, the time delay has been observed up to temperatures as high as 100 K, indicating that this energy transfer mechanism is valid also at high temperatures.

One problem in the application of Er in Si is the luminescence quenching which is observed as the temperature is increased. In fact, above 200 K virtually no luminescence is observed from Er-doped Si (either Czochralski or float-zone grown) [6]. Between 77 and 200 K the quenching is due to an increase in the non-radiative decay rate. At higher temperatures it may also be due to a reduction in the excitation efficiency [6]. The temperature quenching can be dramatically reduced by the addition of impurities such as oxygen [6] – [9]. It is believed that Er acts as a microscopic getter for O, and Er-O complexes are formed [4]. Such a complex will have a different position in the bandgap than pure Er (see Fig. 7), which may result in a different temperature dependence of the excitation and/or deexcitation rate, hence different quenching.

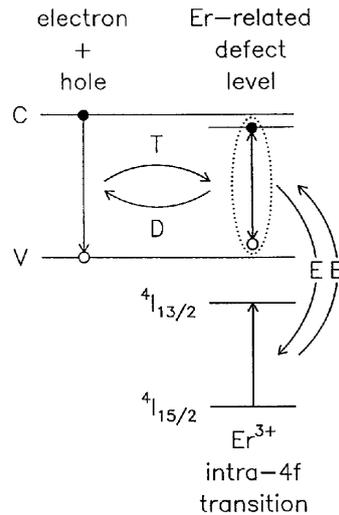


Fig. 7: Schematic of impurity Auger excitation process of Er in Si.

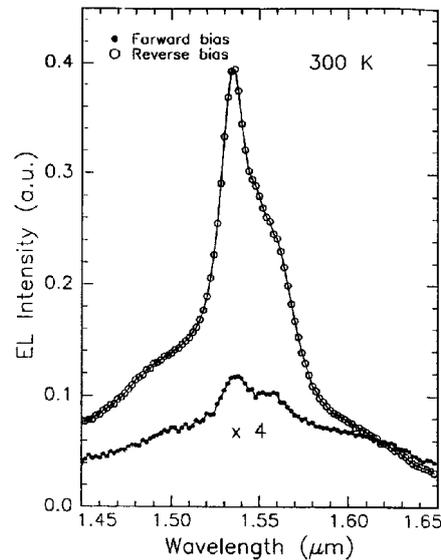


Fig. 8: Room-temperature electroluminescence from an Er-doped crystalline Si p-n diode. Spectra are shown at a fixed current density of 2.5 A/cm^2 under forward and reverse bias (from ref. [10]).

5. Electroluminescence of Er in Si

A p-n diode structure was prepared in crystal Si, and Er and O were implanted in the depletion layer of the device [10]. Fig. 8 shows room-temperature measurements of the luminescence of this device at a current density of 2.5 A/cm^2 . Under forward bias (+1.4 V) clear electroluminescence is observed around $1.54 \mu\text{m}$, which is attributed to electrically generated carriers which recombine and transfer energy to Er in the depletion region at the junction. A much higher signal is observed under reverse bias (-5.3 V). Under these conditions the device is in the breakdown regime. The

luminescence from Er is attributed to impact excitation of Er by hot carriers which are accelerated through the junction.

The internal quantum efficiency in this device was in the range $10^{-5} - 10^{-4}$. More research is required to increase this number, for example by increasing the optically active fraction, further reduction of the luminescence quenching, and by optimization of the device design.

6. Conclusions

Erbium-doped silicon shows room-temperature photo- and electroluminescence at $1.54 \mu\text{m}$ due to an intra-4f transition of the Er^{3+} ion. The Er can be excited through an impurity Auger effect, in which the recombination energy of an electron-hole pair is transferred to the Er ion, or by impact excitation. Non-equilibrium techniques such as ion implantation and molecular beam epitaxy are used to incorporate high concentrations of Er in Si. Proper defect and impurity engineering is required to optimize the luminescence efficiency.

Acknowledgments

This work is part of the research program of FOM and was made possible by financial support from NWO, STW and IOP Electro-optics. Part of this work was performed in collaboration with the University of Catania. This abstract is a review of work in the past few years; reference to the researchers involved is made in the papers referenced in the text.

References

- [1] A. Polman, J.S. Custer, E. Snoeks, and G.N. van den Hoven, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 507 (1993).
- [2] J.S. Custer, A. Polman, and H.M. van Pinxteren, *J. Appl. Phys.* **75**, 2809 (1994).
- [3] R. Serna, M. Lohmeier, P.M. Zagwijn, E. Vlieg, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, in press (March 13, 1995 issue).
- [4] A. Polman, G.N. van den Hoven, J.S. Custer, J.H. Shin, and R. Serna, *J. Appl. Phys.* **77**, 1256 (1995).
- [5] Jung. H. Shin, G.N. van den Hoven, and A. Polman, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- [6] S. Coffa, G. Franzò, F. Priolo, A. Polman, and R. Serna, *Phys. Rev. B* **49**, 16313 (1994).
- [7] R. Serna, E. Snoeks, G.N. van den Hoven, and A. Polman, *J. Appl. Phys.* **75**, 2644 (1994).
- [8] S. Lombardo, S.U. Campisano, G.N. van den Hoven, A. Cacciato, and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1942 (1993).
- [9] G.N. van den Hoven, A. Polman, S. Lombardo, and S.U. Campisano, submitted to *J. Appl. Phys.*
- [10] G. Franzò, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, and A. Carnera, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2235 (1994).

Erbium Related Centres in Silicon

W. Jantsch, L. Palmetshofer
Johannes-Kepler-Universität, 4040 Linz

The intra-4f transition of Er as a dopant in Si at 1.54 μm is investigated in view of possible applications for optical data communication. In order to clarify the widely discussed influence of codoping with light elements on the efficiency, we investigate Si implanted with Er by means of high-resolution photoluminescence. We find at least 5 different, optically active Er centres whose abundance depends strongly on the annealing procedure. DLTS investigations show some electrical activity due to Er and defect complexes which are stable up to annealing temperatures of 900 C.

1. Introduction

The 4f shell of rare earth elements is well shielded by the outer shell electrons. Therefore these elements exhibit sharp and almost atom-like spectra when incorporated as dopants in semiconductors and insulators. The emitted wavelengths practically coincide with those observed for isolated atoms and depend only little on the host material. The host crystal and other nearby defects manifest themselves in weak crystal field effects causing rather small line splittings which become visible only because of the exceedingly narrow lines if high resolution spectroscopy is available.

Erbium implanted into Si thus produces rich spectra of sharp lines in photo- (PL) and also in electroluminescence in a narrow spectral region close to 1.54 μm . This wavelength stimulates interest in Si:Er as a candidate for light emitting devices for fibre-optic communication systems and also for on-chip and inter-chip optical data transfer. Attempts to increase the rather low yield led to the discovery of a strong influence of codoping with light elements by Michel *et al.* [1].

In order to shed light onto the underlying mechanisms, we have investigated high resolution PL and deep level transient spectroscopy (DLTS) of Er-implanted Czochralski (CZ)- and float-zone (FZ) silicon subjected to different implantation and annealing conditions [2]. From the influence of temperature, excitation power and preparation conditions, we are able to sort most of the observed lines into groups corresponding to five different centres, whose symmetry was investigated by comparison of their line patterns to crystal field theory [2], [3].

2. Photoluminescence Investigations

Studies of the Si:Er system reported so far have been directed towards obtaining a higher luminescence yield and therefore they have concentrated mostly on CZ grown material since the latter was shown to exhibit one or two orders of magnitude higher PL yield. In particular, because of the much lower PL yield of Er implanted into FZ Si, no systematic comparison of the kind of emitting Er centres has been done so far, possibly also since Fourier spectroscopy, which allows high resolution also at low intensity, has not been invoked in this problem. Therefore the higher PL yield was attributed to oxygen-related complexes since the oxygen concentration is much higher in CZ material.

For an explanation, a complex of Er with 6 oxygen atoms as nearest neighbours was postulated with lower than cubic symmetry [4]. The lower symmetry was held responsible for a breaking of selection rules which, in turn, should increase the transition rate (in the free Er atom, the transition is parity forbidden). In our first investigations we were not able to substantiate these conclusions as we will show in the following.

Fig. 1 shows a comparison of PL spectra obtained at 4.2 K on an FZ sample (a) and on two CZ samples (b and c) implanted with different dose and energy. The arrows denoted with „C“ in Fig. 1a indicate a quintet of PL lines which can be attributed to an Er centre with cubic surrounding. This type of spectra is also observed in Er-implanted CZ-Si after annealing at 900°C for 30 min, especially for implantation with higher dose and higher energy.

In Fig. 1b, the PL spectrum of a CZ sample implanted, annealed and measured under the same conditions as the sample of Fig. 1a is given. The same quintet due to the cubic centre is still visible at comparable intensity (arrows marked C. The main line is not indicated since it overlaps with another more intense line in such samples). The dominant emission in Fig. 1b originates, however, from a centre with close to axial symmetry. The seven PL lines (out of eight expected, the eighth one is outside the spectral range of our Ge detector) due to this centre are indicated by dashed lines. High resolution spectra show, that there are actually two such centres with almost identical crystal field. These do not occur in FZ material and therefore we attribute them to oxygen related Erbium complexes and denote them as O1 and O2.

In Fig. 1c, PL spectra are shown of a CZ sample implanted at higher energy (2 MeV) with a dose of $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ which gives a peak Er concentration of about 10^{18} cm^{-3} . Like the other samples, it was also annealed at 900 °C for 30 min. Here the cubic centre emission is 500 times stronger. The lines due to O1 and O2 (their positions are indicated in Fig. 2) are still visible but an order of magnitude less intense than the cubic ones.

With increasing Er dose, additional low symmetry centres appear in the PL of both FZ and CZ material, inhomogeneously broadened in the latter though, because of additional modifications of the impurity surrounding. Here we can distinguish at least 3 different types of centres, which are independent of the oxygen content of the sample and thus we attribute them to low symmetry complexes with other defects („D-lines“).

Increasing the Er concentration from $3\text{-}7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ at an implantation energy of 320 keV, the cubic centre PL first increases and shows a maximum around $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, whereas the oxygen related centres, which occur only in CZ-Si decrease already in intensity at lower concentration relative to the C and D lines (Fig. 2).

The decrease in the yield of the C-line might be interpreted in terms of an increased number of radiation defects competing in the carrier recombination. On the other hand, Er precipitate formation might be also inferred, although for the latter a higher onset of $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ was given by Eaglesham [5]. A maximum yield due to the cubic centre at a very close concentration of $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ was reported also for 5 MeV implantations which should give higher damage [5]. We conclude thus in agreement with our DLTS results (see below) that the residual damage after annealing cannot account for the decreasing yield and precipitations occur already at somewhat lower concentration. The observed drastic increase in the c-yield at higher implantation energy (higher than expected from the total number of Er in the sample, see Figs. 1b and c) is rather due to the higher implantation depth of 500 nm at 2 MeV as compared to 100 nm for 320 keV. In the latter case, obviously surface recombination plays an important role.

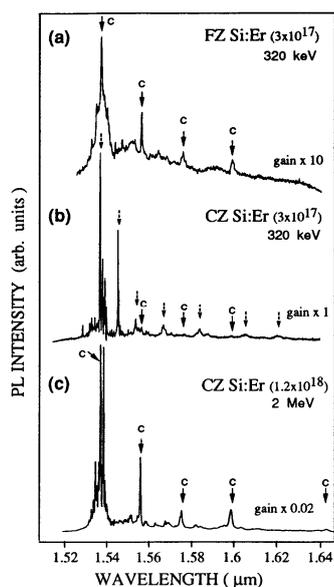


Fig. 1: Photoluminescence spectra of Er-implanted FZ-Si (a) and two CZ-Si samples. The implantation energies and the maximum Er concentrations are indicated together with gain factors

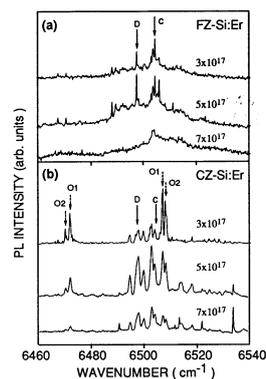


Fig. 2: Photo luminescence of FZ- and CZ-Si:Er implanted at 320 keV with different doses. All samples were annealed at 900 °C for 30 min.

In samples annealed at lower temperature (600 °C) two additional types of low symmetry defects, D1 and D2, occur. Their intensities increase after nitrogen- or oxygen co-implantation. We attribute these two types of centres to complexes of Er and implantation induced defects. Their PL yield is lower than that of the O1 and O2 centres. At 4.2 K, the PL intensities of the C centre are comparable to those of the O1 and O2 centres, respectively, but with increasing temperature, they fade away much earlier whereas the C-centre PL can be seen up to 300K. We conclude thus, that under the preparation conditions investigated, the optically most effective Er centre in Si is the isolated interstitial Er but not the oxygen complex postulated earlier. The beneficial role of codoping can be understood rather in terms of the energy transfer mechanism and passivation of implantation induced recombination centres. This conclusion is supported by the observation of almost the same life time for all centres under investigation, only that of the cubic centre is somewhat shorter at low temperature.

3. Investigations by DLTS

In order to gain insight into the influence of annealing conditions, substrate material and the electrical behaviour of Er implanted in silicon we investigate also the doping and defect properties by capacitance-voltage (C-V) profiling and deep-level transient spectroscopy (DLTS). C-V profiling revealed donor behaviour of some fraction of the incorporated Er. The increase in donor concentration is only about 3 % of the implanted Er (for FZ n-type Si). The details of the donor formation are not yet understood.

DLTS measurements (Fig. 3) show that Er implantation introduces both radiation defects and Er-related defects. Radiation defects which are observed after bombardment with any ion species have deep levels at $E_c - 0.17$ eV (O-V pair), $E_c - 0.21$ eV (divacancy) and $E_c - 0.41$ eV (divacancy and P-V pair). These defects anneal out in the

temperature range up to 500 °C. A set of deep level defects is observed after annealing at 600 - 900 °C ($E_c - 0.18, 0.26, 0.32, 0.35, 0.48, 0.59$ and 0.78 eV). All these levels are related to the implanted Er. The profiles of most of them obtained from measurements in the double correlation technique (DDLTS) coincide with the Er implantation profile calculated with the TRIM code. The concentrations of these levels increase in general first with the annealing temperature up to 700 - 800 °C and decrease strongly at higher annealing temperatures. At 900 °C only three levels are observed ($E_c - 0.59$ eV, $E_c - 0.78$ eV and $E_c - 0.15$ eV) with rather low concentrations (about 0.1% of the implanted Er dose). The majority of the Er-related defects has to be annealed out to obtain high photoluminescence efficiency which is highest after annealing at 900°C. Whether the remaining levels show a correlation with photoluminescence is under investigation. The answer to this question might give an indication to the energy transfer mechanism in Er doped silicon which might be the key point in the understanding of the increased efficiency of codoped material. First indications for that were found in the PL rise time which differs significantly for different centres.

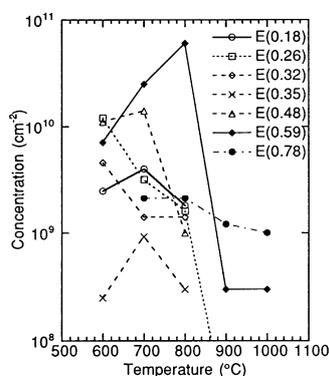


Fig. 3: Concentration of Er implantation induced defect states derived from DLTS spectra of Si:Er (implantation energy: 320 keV, dose: 10^{12} cm⁻²) as a function of the annealing temperature.

Acknowledgements

Work supported by the *Gesellschaft für Mikroelektronik*, Vienna. We thank G. Hendorfer, H. Przybylinska and Y. Suprun-Belevich for their valuable contributions in this work.

References

- [1] J. Michel, J.L.Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J.M. Poate, and L.C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* 70, 2672 (1991).
- [2] H. Przybylinska, J. Enzenhofer, G. Hendorfer, M. Schoisswohl, L. Palmetshofer and W. Jantsch, *Materials Science Forum* 143-147, 715 (1994) and: *Appl. Phys. Lett.* 66, 490 (1995).
- [3] K.R. Lea, M.J.M.Leask, and W.P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 1381 (1962).
- [4] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, and P.H. Citrin; *Appl. Phys. Lett.* 61, 2181 (1992).
- [5] D. J. Eaglesham et al., *Appl. Phys. Lett.* 58, 2797 (1991).

Development and Technology of Surface Emitting Laser Diodes

A. Köck, C. Gmachl, S. Freisleben, and E. Gornik
Institut für Festkörperelektronik, TU Wien, 1040 Wien

M. Rosenberger, L. Korte
Siemens AG, Otto Hahn Ring 6, D-81730 München, Germany

A novel technique for the realization of a surface emitting, single mode laser diodes is presented. The concept is based on a coupling process between the laser mode propagating in the active region and a surface mode on top of the laser diode. This technique provides both efficient surface emission with a low beam divergence as well as a single-mode-like emission from a conventional GaAs/AlGaAs double heterostructure laser diode. The emission spectra are explained by a model based on ray optics, which allows an optimization of this technique. The main advantage of this new type of laser diode is its simple fabrication, which requires no regrowth like is the case for single mode DBR and DFB laser diodes.

1. Introduction

Surface emitting semiconductor laser diodes have emerged as an important device in optoelectronic technologies such as optical recording, guided wave signal processing and high-speed-data transmission through fibers. The most important impact of laser diodes is the area of transmission systems for optical telecommunication. The performance of these systems has been pushed forward by the development of single longitudinal mode (SLM) laser diodes.

Therefore mode control in laser diodes has been a major field of investigations. Several SLM laser diode configurations have been realized so far. Among the various types of SLM laser diodes the distributed Bragg reflector (DBR) and the distributed feedback (DFB) laser seem most promising in terms of practical advantage [1]. The DBR laser incorporates an external grating in the end section of the active waveguide, while the DFB laser incorporates the grating in the active waveguide.

Recently we have reported on novel surface emitting laser diodes, which are based on a surface mode emission (SME) technique [2], [3]. By coupling the laser mode to a surface mode we have achieved surface emission from conventional GaAs/AlGaAs laser diodes with a beam divergence of 0.2° . In addition we have found that the SME process provides a mode selection process in the laser diode. Therefore the SME-technique has a high potential for the realization of a novel type of surface emitting SLM laser diode.

2. Technology

The laser diodes were grown by MOCVD. A cross section of the GaAs/AlGaAs double heterostructure laser diodes is shown in Fig. 1. The metal stripe on top (thickness 200 nm, width 50 μm) shows a 30 μm x 200 μm large window at a total laser length of 500 μm , where a surface is etched into the p-AlGaAs cladding layer with the grating grooves normal to the metal stripe. The surface grating is required for the coupling

between the laser light and the surface mode. A 3rd-order grating (period 1300 nm, depth 100 nm) was produced by standard photolithography and a wet-chemical etching technique. The grating is coated with a 300 Å thick Au-film and polyimide as dielectric. The polyimide forms a waveguide structure on top of the laser diode and allows the existence of a transverse electric polarized TE₀-surface mode.

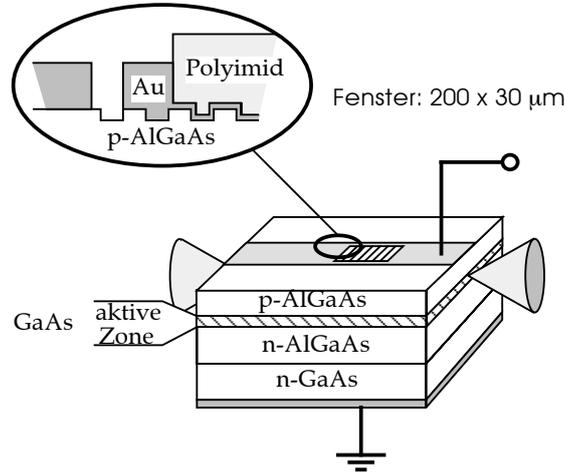


Fig. 1. Geometry of a surface emitting laser diode based on surface mode emission

3. Farfield Pattern

Locally in the window of the metal stripe the laser light propagating in the active region excites the TE₀-mode via 3 grating vectors (grating vector $k_g = 2\pi/\Lambda$) according to

$$k_{\text{laser}} - 3 \cdot k_g = k_{\text{TE0}} \quad (1)$$

The TE₀-mode decays radiatively and emits light due to the coupling condition

$$k_{\text{TE0}} - n \cdot k_g = k_{\text{light}} \cdot \sin \alpha_n \quad (2)$$

The emission angles α_n are given by

$$\alpha_n = \sin^{-1} [n_{\text{eff}} - (3 + n) \lambda/\Lambda] \quad (3)$$

where n_{eff} is the effective mode index of refraction and n is the order of the grating. For the 3rd-order grating used in the present configuration three different emission angles are possible ($n = 1, 2, 3$).

The resulting farfield pattern of the laser diode measured in a full angular scan from -90° to $+90^\circ$ in the plane parallel to the laser stripe is shown in Fig. 2. For a laser emission wavelength of 879.17 nm the radiation pattern shows three emission peaks at $\alpha_1 = +42.1^\circ$, $\alpha_2 = -0.5^\circ$ and $\alpha_3 = -43^\circ$. The emission peaks are due to the radiative decay of the TE₀-mode excited by the laser light propagating from the left to the right mirror facet. The emission peaks of the laser light propagating in the opposite direction are of much less intensity due to the smaller gain length, which is a consequence of the asymmetric location of the surface emitting area relative to the mirror facets, as is indicated in Fig. 1.

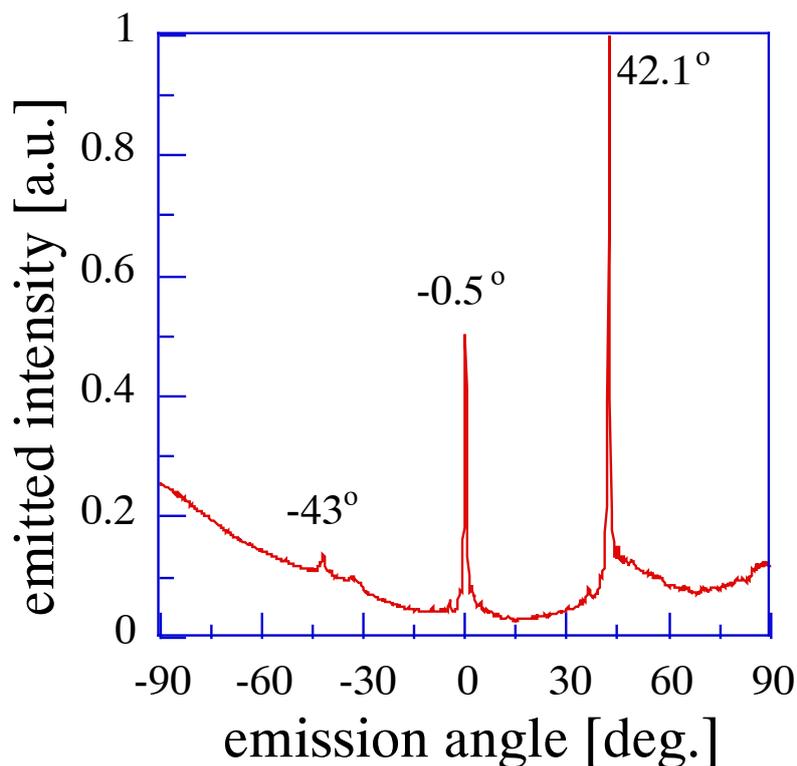


Fig. 2. Farfield pattern of a surface emitting SME laser diode

4. Wavelength Emission Spectra

In addition to the surface emission the SME technique provides a laser mode selection process. Therefore the SME technique has a high potential for the realization of a SLM laser diode.

In a conventional Fabry-Perot laser diode the longitudinal modes are spaced 2 - 10 Å apart, whereas the optical gain spreads over several hundred angstroms. Because the modal losses are primarily due to the mirror loss, which is independent of frequency and equal for all modes, the net gain difference between various longitudinal modes is very small. As a result many modes can reach lasing threshold, leading to multimode oscillations. To increase the gain difference between various modes, a frequency-dependent loss has to be introduced, while simultaneously a wavelength-selective mechanisms has to be added, that feeds back part of the light into the original cavity.

In case of the SME laser diode the strong interaction between the laser mode and the TE_0 -surface mode in the waveguide is responsible for an additional wavelength selective feedback mechanism. The emission spectrum of a reference laser diode, which is not modified for surface mode emission, is shown in Fig. 3 (left). Due to the laser stripe width of 50 μm the longitudinal mode spectrum is smeared out by lateral modes. The completely different emission spectrum of a SME laser diode with a window length of 200 μm is shown in the right part of Fig. 3. The spectrum shows a main peak at 879 nm, and some small remaining single peaks. The main peak consists of two closely spaced lines, so the SME spectrum is still not a real single laser mode emission. This is due to the fact that the SME process is not yet optimized. However the high potential of the SME feedback process to achieve a real single mode operation is obvious.

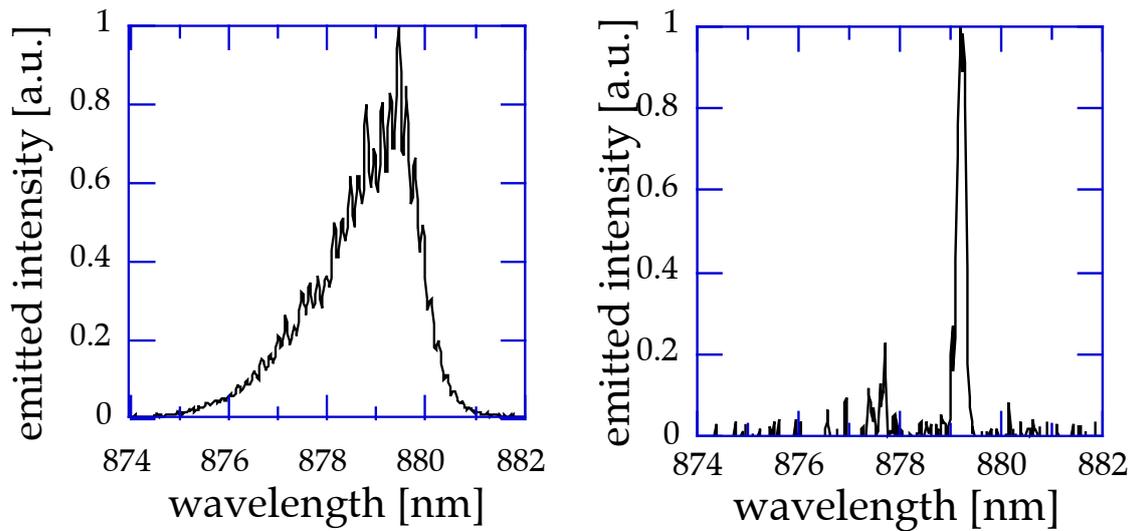


Fig. 3. Wavelength emission spectrum of the reference laser diode (left) and of the SME laser diode (right).

5. Discussion

The main advantage of the SME-type of laser diode as compared to surface emitting DBR- and DFB- single mode laser diodes is its simple fabrication process, because no regrowth is required. The SME process allows a free adjustment of the surface emission angle by a proper choice of the grating period. The emission wavelength is determined by parameters of the waveguide structure (i.e. the thickness and the refractive index of the dielectric waveguide), which are adjusted independent of the sample growth. This provides a high flexibility in processing laser diodes with desired emission characteristics, which is of high interest for many applications, like coupling in optical fibers or free-space optical interconnects.

The efficiency of the SME process depends strongly on the surface grating parameters and on the distance between the active region and the surface grating. The use of a 1-order grating increases the coupling efficiency, which results in enhanced surface emission and in a stronger mode selection process. This work is presently under progress.

References

- [1] T. Ikegama, *Optoelectronic Technology and Lightwave Communication Systems*, edited by C. Lin, Van Nostrand Reinhold, New York 1989
- [2] A. Köck, A. Seeberg, M. Rosenberger, C. Gmachl, E. Gornik, C. Thanner, and L. Korte, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1164 (1993)
- [3] A. Köck, C. Gmachl, E. Gornik, M. Rosenberger, C. Thanner, and L. Korte, *Appl. Phys. Lett.* 64, 836 (1994)
- [4] P. K. Tien, *Rev. Mod. Phys.* 49, 361 (1977)

Herstellung von II-VI Quantendrähten mit optischer Emission im blauen Spektralbereich

G. Brunthaler, H. Straub, W. Faschinger, G. Bauer
Institut für Halbleiterphysik, Universität Linz,
A-4040 Linz

CdTe/Cd_{0,15}Zn_{0,85}Te und Cd_{0,22}Zn_{0,78}Se/ZnSe Quantentopfstrukturen wurden mittels Reaktivem Ionenätzen lateral strukturiert. Die drahtförmigen, lateralen Strukturen waren durch Elektronenstrahlbelichtung in Polymethylmethacrylat (PMMA) definiert worden und in eine Titan-Ätzmaske übertragen. Die so hergestellten Quantendrähte zeigten eine Photolumineszenzemission bis zu den kleinsten Strukturen mit 60 nm Breite. Die größeren Strukturen mit ca. 500 nm zeigten sogar eine Erhöhung der normierten Photolumineszenzintensität für freie und gebundene Exzitonen in CdTe/Cd_{0,15}Zn_{0,85}Te. Auch die breite Emissionsbande in Cd_{0,22}Zn_{0,78}Se/ZnSe zeigte eine Erhöhung im Vergleich zur nicht strukturierten Quantentopfstruktur. Die Erhöhung der Lumineszenzintensität wird der Defektkompensation und Ausheileffekten beim Reaktiven Ionenätzen zugeschrieben.

1. Einleitung

Durch die Realisierung von II-VI Halbleiterlasern [1], [2] mit Emission im blau-grünen Spektralbereich hat die Untersuchung der optischen Eigenschaften von II-VI Quantendrähten eine große Bedeutung erlangt. Die größenabhängigen Effekte spielen eine wichtige Rolle für Lichtemitter aus Nanostrukturen wie z.B. eindimensionale Laser mit kleinem Schwellwert. In diesem Beitrag wird über die Erzeugung und die optische Charakterisierung von CdZnTe und CdZnSe Nanostrukturen berichtet, die mit Elektronenstrahlithographie und Reaktivem Ionenätzen (RIE) mit Methan/Wasserstoff Ätzgasen hergestellt wurden.

2. Probenherstellung

Die CdZnTe Heterostruktur wurde in Grenoble mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf GaAs (001) Substrat hergestellt und besteht aus einer 2 µm dicken Cd_{0,85}Zn_{0,15}Te Pufferschicht, einer 15 Å dicken ZnTe Barriere, einem 130 Å CdTe Quantentopf, einer weiteren 15 Å ZnTe Barriere und einer 100 nm Cd_{0,85}Zn_{0,15}Te Deckschicht. Die CdZnSe Heterostruktur wurde in Linz mittels MBE auf GaAs Substrat hergestellt und besteht aus einer 1.3 µm dicken ZnSe Pufferschicht, einem 100 Å Cd_{0,22}Zn_{0,78}Se Quantentopf und einer 150 nm ZnSe Deckschicht.

Mittels Elektronenstrahlithographie wurden 40 µm x 40 µm große Streifenstrukturen mit unterschiedlicher Breite in eine 150 nm dicke Polymethylmethacrylat (PMMA) Schicht geschrieben. Nach Aufdampfen einer 40 nm dicken Titan-Schicht wurde ein Lift-off Prozeß durchgeführt, sodaß metallische Streifen mit einem Flächenfüllfaktor zwischen 0.5 und 0.15 auf den Proben übrig blieben. Diese Struktur wurde mittels Reaktivem Ionenätzen in die Heterostruktur übertragen.

Für das Reaktive Ionenätzen wurde ein Oxford 80 plus Parallelplattenreaktor mit CH₄/H₂-Gas bei einer Leistung von 180 W (Gleichspannung von 660 V) verwendet. Die CdZnTe Probe wurde 8 min bei einem CH₄/H₂ Gasmischung mit einem Volumenver-

hältnis von 1:8 und einem Druck von 15 mTorr, die CdZnSe Probe 20 min bei einem Gasgemisch von 1:6 und 25 mTorr geätzt. Diese Ätzparameter waren in einer Reihe von Vorversuchen als die am besten geeigneten für CdZnTe und CdZnSe Verbindungen ermittelt worden. Die geätzten Strukturen mit einer Breite von 80 bzw. 70 nm und einer Tiefe von 160 bzw. 330 nm sind in Abb. 1a und b dargestellt. In den CdZnTe-Verbindungen ergibt sich typischerweise ein leichtes Unterätzen, während in den CdZnSe-Verbindungen eine Verbreiterung der Struktur nach unten zu beobachten ist.

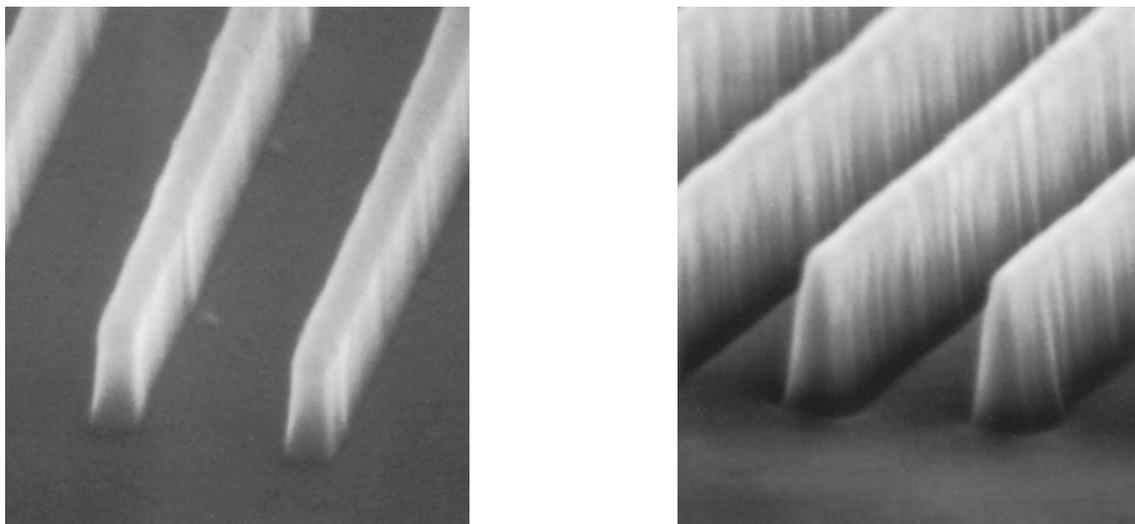


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen mit 75'000-facher Vergrößerung von a) 80 nm breiten CdTe/Cd_{0.85}Zn_{0.15}Te Quantendrähten, die ein geringes Unterätzen zeigen. b) 70 nm breiten Cd_{0.22}Zn_{0.78}Se/ZnSe Quantendrähten mit typischer Oberflächenrauigkeit.

3. Experimentelle Untersuchungen und Diskussion

Die Photolumineszenz (PL) Untersuchungen bei 1.8 K wurden mit einer lateralen Auflösung von 20 μm (Durchmesser des Laserfokus) durchgeführt. Bei der CdZnTe Probe wurde der CdTe Quantentopf mit Hilfe eines Ti:Saphir Lasers bei einer Energie von 1.648 eV resonant angeregt. Die PL Spektren der Quantendrähte mit Breiten von 950 bis 60 nm und der 2D Referenz sind in Abb. 2a dargestellt. Die Spektren werden von den freien Exzitonen (e_1h_1) und den gebundenen Exzitonen (Y), die sich um 4 meV [3] in der Energie unterscheiden, dominiert.

Die Quantendraht-Spektren unterscheiden sich von dem der 2D Referenz durch (i) eine geringe Blauverschiebung und eine Intensitätsabnahme des e_1h_1 Überganges, (ii) eine Intensitätszunahme der gebundenen Y-Linie und eine asymmetrischen Verbreiterung der Y-Linie für kleine Strukturen. Die Blauverschiebung des freien Exzitons (i) kann durch Interdiffusion und Vermischung von CdTe/ZnTe [4] erklärt werden. Die Zunahme der Y-Linie (ii) kann durch RIE induzierte Ausheilprozesse von Störstellen oder Gitterdefekten erklärt werden, da zusätzlich auch der durch Defekte hervorgerufene Übergang bei 1.58 eV verschwindet. Die Verbreiterung der Y-Linie bis zu 10 meV für die kleinsten Strukturen (60 nm) kann als Auswirkung von Dickefluktuationen von ungefähr 15 nm auf das laterale Confinement erklärt werden.

Im Insert von Abb. 2a ist die Abhängigkeit der normierten Intensität der e_1h_1 und der Y Linie als Funktion der Strukturbreite dargestellt. Für die breiteren Strukturen (bis hinab zu 180 nm) nimmt die normierte Intensität mit abnehmender Breite für die e_1h_1 und die Y-Linie um einen Faktor 4 bzw. 10 zu. Die Zunahme der Gesamtintensität (inklusive der Übergänge bei 1.58 eV, die den Defekten zugeordnet werden) beträgt nur einen Faktor 5 und deutet auf eine Verlagerung der Emission durch Umwandlung von Defektzentren hin.

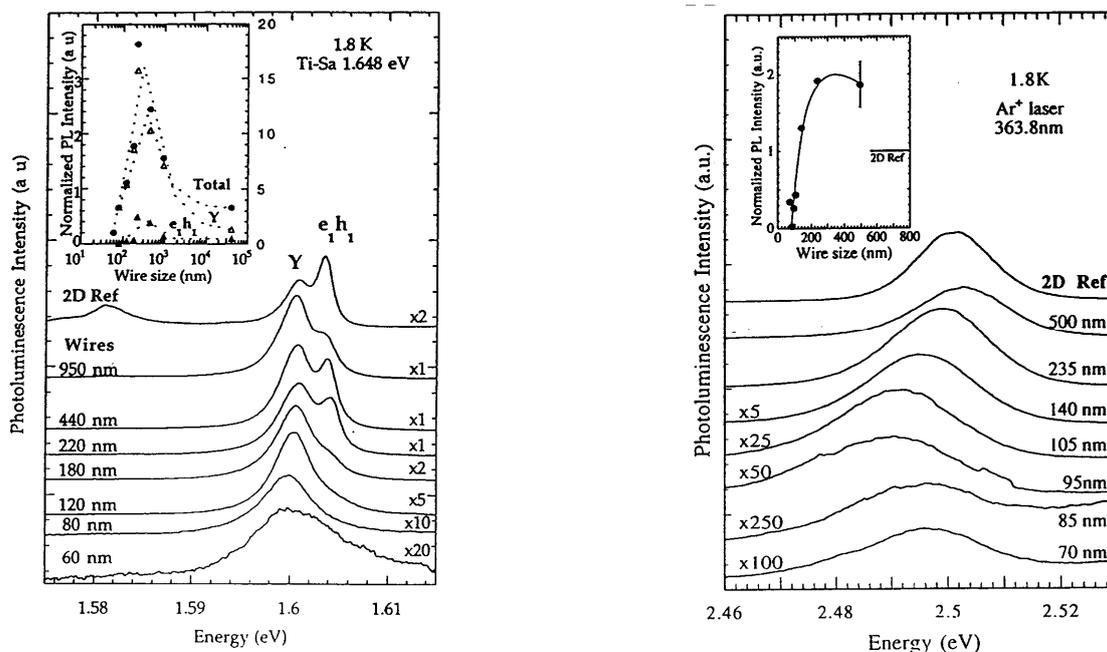


Abb. 2: a) Photolumineszenzspektren bei 1.8 K von $\text{CdTe}/\text{Cd}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Te}$ Quantentopfdrähten mit Größen von 60 bis 950 nm und einer 2D Referenzstruktur. Im Insert ist die gegen die Drahtgröße aufgetragene normierte Intensität für die freien (e_1h_1) und gebundenen (Y) Exzitonen zusehen. b) Photolumineszenzspektren bei 1.8 K von $\text{Cd}_{0.22}\text{Zn}_{0.78}\text{Se}/\text{ZnSe}$ Quantentopfdrähten mit Größen von 70 bis 500 nm und einer 2D Referenzstruktur. Im Insert ist die gegen die Drahtgröße aufgetragene normierte Intensität zusehen.

Die Photolumineszenz der CdZnSe Struktur wurde mit der 3.409 eV (363.8 nm) Linie eines Ar-Ionenlaser bei 1.8 K angeregt. In Abb. 2b sind die PL Spektren für Quantendrähte mit einer Dicke von 70 bis 500 nm dargestellt. Da die Linienbreite in dieser Probe, die im blauen Spektralbereich emittiert, 16 meV beträgt, können die freien und gebundenen Exzitonen nicht aufgelöst werden. Die Linienbreite nimmt noch um bis zu 40% für die dünneren Strukturen zu. Für die größeren Strukturen bis hinab zu 95 nm ist eine Rotverschiebung bis zu 11 meV zu beobachten, während es für die kleineren Strukturen mit 85 und 70 nm zu einer geringen Blauverschiebung kommt. Eine Rotverschiebung wurde bereits von Walecki et al. [5] beobachtet und wurde dort durch Veränderungen der lokalen Gitterverspannung durch das Ätzen erklärt.

Im Insert von Abb. 2b ist die Abhängigkeit der normierten Intensität von der Dicke des CdZnSe Quantendrähte dargestellt. Auch hier ist für die breiteren Strukturen eine Zunahme der Intensität bis zu einem Faktor zwei im Vergleich zu den unstrukturierten Quantentöpfen zu beobachten. Es wird auch hier ein Ausheileffekt der Defekte durch

die RIE Behandlung vermutet. Für die kleineren Strukturen wird eine Intensitätsabnahme um bis zu zwei Größenordnungen beobachtet.

Die Zunahme der normierten Photolumineszenzintensität für die breiteren Quantendrähte wird also sowohl in der CdZnTe als auch der CdZnSe Struktur beobachtet. Über eine derartige Zunahme wurde weder für CdTe/CdMgTe [6] noch für CdZnSe/ZnSSe [7] Quantendrähte in der Literatur berichtet. Nur für CdZnTe Strukturen, die mittels Ar Ionenstrahlätzen hergestellt wurden [4], wird über eine schwache Zunahme berichtet. Die CdTe/CdMgTe Quantendrähte wurden naßchemisch geätzt und zeigten eine Intensitätsabnahme um bis zu drei Größenordnungen für die kleinsten Strukturen von 40 nm.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden CdTe/Cd_{0,85}Zn_{0,15}Te und Cd_{0,22}Zn_{0,78}Se/ZnSe Quantendrähte mittels Elektronenstrahlbelichtung und Reaktivem Ionenätzen hergestellt. Die Photolumineszenz der Strukturen mit lateralen Dimensionen von 60 bis 950 nm zeigt eine Zunahme der Intensität für freie und gebundene Exzitonen in CdZnTe und für die breitere Emission in CdZnSe im Vergleich zur 2D Referenz. Diese Intensitätszunahme wird dem Ausheilen von Defekten zugeschrieben. Für die kleinsten Strukturen ist aber erwartungsgemäß eine starke Abnahme der Emission zu beobachten.

Danksagung

Die Elektronenstrahlolithographie wurde von C. Vieu am CNRS in Bagnaux, Frankreich, durchgeführt. Die CdZnTe-Quantentopfprobe wurde von C. Gourgon, Le Si Dang und H. Mariette an der Universität Fourier, Grenoble, Frankreich, mittels MBE hergestellt und optisch charakterisiert. Die in Linz durchgeführte Arbeit wurde durch die Österreichische Nationalbank (Projekt 4575) und die Gemeinschaft für Mikroelektronik ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- [1] M.A. Haase, J. Qiu, J.M. DePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1272 (1991).
- [2] H. Jeon, J. Ding, W.R. Patterson, A.V. Nurmikko, W. Xie, D.C. Grillo, M. Kobayashi, R.L. Gunshor, *Appl. Phys. Lett.* 59, 3619 (1991).
- [3] R.T. Cox, A. Mandray, S. Huant, F. Bassani, K. Saminadayar, S. Tatarenko, *Mater. Sci. Eng. B* 16, 83 (1993).
- [4] C. Gourgon, B. Eriksson, Le Si Dang, H. Mariette, C. Vieu, *J. Cryst. Growth* 138, 590 (1994).
- [5] W. Walecki, W.R. Patterson, A.V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, J.K. Furdyna, M. Kobayashi, S. Durbin, R.L. Gunshor, *Appl. Phys. Lett.* 57, 2641 (1990).
- [6] M. Illing, G. Bacher, A. Forchel, A. Waag, T. Litz, G. Landwehr, *J. Cryst. Growth* 138, 638 (1994).
- [7] J. Ding, A.V. Nurmikko, D.C. Grillo, Li He, J. Han, R.L. Gunshor, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2254 (1993).

Generation von Femtosekundenlaserimpulsen

F. Krausz, M. Lenzner, I. Sorokina, Z. Sorokin, Ch. Spielmann, A. Stingl,
R. Szipöcs, A.J. Schmidt, E. Wintner

Abteilung Quantenelektronik und Lasertechnik
Institut für Allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

In diesem Beitrag werden die neuesten Ergebnisse auf dem Gebiet der Erzeugung kürzester Laserimpulse erläutert. Seit dem gleichartigen Seminar in Großarl 1993 konnten namhafte Fortschritte in drei Richtungen erzielt werden: i) Die Impulsdauer konnte noch deutlicher verringert werden und liegt nun bei 8 fs — das sind die derzeit kürzesten Impulse aus einem Laserresonator. ii) Durch eine einstufige Verstärkung wurden erstmals Spezifikationen von 18 fs / 100 μ J / 1 kHz erzielt. iii) Alternativen zu Titan-Saphir, wie z.B. LiSGaF, die einen reinen Festkörperaufbau des Lasersystems erlauben, wurden erfolgreich untersucht. Dabei konnten Impulse mit 64 fs Dauer erzielt werden.

1. Einleitung

Passiv modenverkoppelte Festkörperlaser stellen heute die erfolgreichsten Systeme zur Erzeugung von kürzesten Laserimpulsen dar. Die Grundlagen dafür wurden im Beitrag zum Tagungsband 1993 ausführlich erläutert. An dieser Stelle sollen nun die Fortschritte und die dafür nötigen Überlegungen beschrieben werden.

Entscheidend für die Formung ultrakurzer Impulse in einem Laser ist die exakte Beherrschung der Dispersion. Das wurde schon vor ca. 10 Jahren sehr gut verstanden und ließ mit Farbstofflasern die lange nicht zu unterbietende Bestmarke von 27 fs durch Valdmann et al. 1986 erreichen. Seit etwa 6 Jahren machten Festkörpersysteme in bezug auf die Generation von Femtosekundenimpulsen rasende Fortschritte, sodaß bald die Ergebnisse mit Farbstofflasern unterboten werden konnten. Natürlich war und ist zu diesem Zweck der Dispersionskontrolle ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Wie früher beschrieben, findet in Festkörperlasern die sogenannte solitonartige Impulsformung statt. Die Wechselwirkung von nichtlinearer Selbstphasenmodulation und negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion ermöglicht, ähnlich wie in einer Glasfaser, daß sich optische Solitonen formen. Diese sind umso kürzer, je kleiner der Betrag der negativen Dispersion ist. Man kann diesen Wert aber nicht beliebig nahe an Null annähern, da dann Instabilitäten auftreten. Die passive Amplitudenmodulation, die zuletzt am erfolgreichsten mit dem Kerr-Linsen-Modenverkoppeln [1] realisiert werden konnte, trägt eigentlich nur die nötige Stabilisierung bei.

Die üblichen Methoden der Dispersionskompensation, die auf Gitter- oder Prismenpaaren beruhen, bringen bei näherer Analyse zwar den nötigen Betrag der negativen Gruppengeschwindigkeitsdispersion in den Laserresonator ein, wie er gebraucht wird, um die positive Dispersion des Lasermediums zu kompensieren. Unvermeidlicherweise sind damit aber auch Dispersion dritter und vierter Ordnung verbunden, die sich bei Impulsdauern unter 20 fs als limitierend erweisen. Es war ein Schritt in die richtige Richtung, das Lasermedium kürzer und kürzer zu machen (von 8 mm Länge ging man

schließlich bis 2 mm herunter — die bisher stets steigende Qualität des erhältlichen Ti:S-Materials machte etwa gleichbleibende Leistungen von etwa 200 mW möglich). Damit brauchte man immer weniger Dispersion zu kompensieren und kam mit niedrigbrechenden Prismenmaterialien wie Quarzglas aus, die naturgemäß auch weniger Dispersion höherer Ordnung aufweisen. Bei etwa 10 fs war aber die Grenze dieses Konzeptes erreicht. Erst die Entwicklung eines neuen Weges der Dispersionskompensation erlaubte die Formung noch kürzerer, bandbreitebegrenzter Femtosekundenlaserimpulse.

2. Dielektrische dispersionsoptimierte Spiegel

2.1 Wirkungsweise

Konventionelle dielektrische Spiegel beruhen auf der konstruktiven Interferenz von vielen Teilreflexionen an den Oberflächen von $\lambda/4$ -Schichten, die abwechselnd aus Materialien mit verschiedenem Brechungsindex hergestellt werden, wie z.B. TiO_2 und SiO_2 . Indem man viele Schichten verwendet (z.B. 50), kann man einen hohen Reflexionsgrad erreichen. Ordnet man mehrere Stapel solcher Schichten mit verschiedenen $\lambda/4$ -Dicken hintereinander an, dann kann man relativ große Breitbandigkeit (etwa 200 nm) erzielen. Normalerweise bleibt die Dispersion solcher Schichtstrukturen unberücksichtigt, obwohl es doch evident ist, daß verschiedene Frequenzen der optischen Welle verschieden tief ins Material eindringen und damit verschiedene Verzögerungen erleiden. F. Krausz und R. Szipöcs ist es gelungen, derartige Schichtstrukturen mit einem computeroptimierten Verfahren so anzuordnen, daß ein Verlauf der Dispersion nach Wunsch erzielt werden kann [2]. Da die Dicke der aneinandergrenzenden Schichten jeweils systematisch verändert wird, sprechen wir von gechirpten dielektrischen Spiegeln. Abb. 1 zeigt ein Beispiel der prinzipiellen Anordnung, und erlaubt einen Vergleich der Eindringtiefe einer spektralen Verteilung in eine konventionelle und eine gechirpte Schichtstruktur.

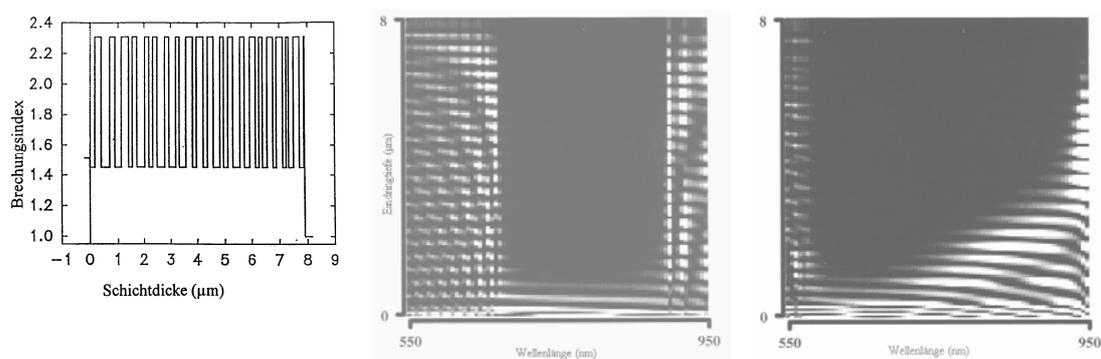


Abb. 1. a) Schichtfolge bei gechirpten Spiegeln, b) und c) Eindringtiefe einer spektralen Intensitätsverteilung in einen konventionellen bzw. einen gechirpten dielektrischen Spiegel.

2.2 Einsatz in einem Titan-Saphir-Oszillator

Die beschriebenen gechirpten Spiegel wurden in einen Titan-Saphir-Oszillator eingebaut und damit die Dispersionskompensation durchgeführt. Im Gegensatz zu Prismenpaaren, die kontinuierlich in den Strahlengang eingeschoben werden, ist hier eine Kom-

pensation nur in diskreten Schritten möglich. Man sieht z.B. eine vier bis sechsfache Reflexion durch Faltung des Resonators vor, notwendigenfalls kann man nach genauer Kalkulation der Dispersionsverhältnisse die Länge des Lasermediums anpassen und erreicht so eine optimale Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsdispersion, ohne höhere Dispersionsordnungen einzubringen, ja man kann sogar den geringen Betrag der Dritte-Ordnungs-Dispersion des Lasermediums selbst gegensteuern. Durch diese optimale Anpassung wurden die bisher kürzesten Laserimpulse mit einer Dauer von 8 fs erzielt [3]. Diese sind im Gegensatz zu den Ergebnissen der Konkurrenz [4], die bei 8.5 fs liegen, faktisch bandbreitenbegrenzt und damit optimal geformt.

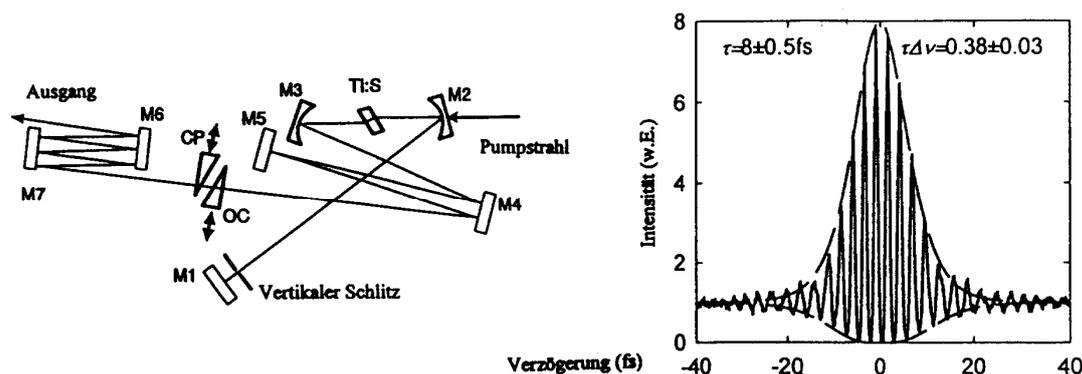


Abb. 2. Titan-Saphir-Oszillator mit interferometrischer Autokorrelationsfunktion

3. Verstärkung vom Femtosekundenimpulsen

Für viele Anwendungen ist eine Verstärkung von ultrakurzen Lichtimpulsen notwendig, um nach Fokussierung in den gewünschten Bereich der Intensität von etwa $>10^{15} \text{ W/cm}^2$ zu gelangen, wo viele optische Nichtlinearitäten teilweise neuartiger Natur meßbar sind. Kürzeste Impulse sind zweifach vorteilhaft, weil erstens auf diese Weise die Zeitauflösung verbessert wird und zweitens mit geringeren Energien größere Spitzenleistungen erreicht werden können. Die Impulsenergien bestimmen die physischen Dimensionen eines Lasersystems und damit auch schließlich die Kosten. Der Begriff T^3 (Table Top Terawatt) ist in diesem Zusammenhang zum Schlagwort geworden: man möchte Systeme von Tischgröße bauen und damit Terawatt-Leistungen erzeugen, die man auf etwa Petawatt/cm² fokussieren kann.

Wir haben versucht, diesen Weg in ganz ausgeprägter Form zu gehen, indem der Repetitionsfrequenz der Impulse ebenfalls eine große Bedeutung zugemessen wird: bei kHz ist die Detektionsempfindlichkeit etwa durch den Einsatz von Lock-in-Techniken viel besser als bei wenigen Hz. Nach dieser Überlegung wurde ein bis jetzt einstufiger kHz-Verstärker mit vierfachem Durchlauf aufgebaut.

Wir verwendeten in dieser Anordnung zusätzlich zur üblichen Prismenkompression erstmals eine 16-fache Reflexion an dispersionsoptimierten geschirpten Spiegeln, sodaß eine Kompression auf 18 fs erzielt werden konnte. Die Spezifikationen dieses Titan-Saphir-Oszillator-Verstärkersystems sind somit: 8 fs / 1 nJ / 80 MHz - 18 fs / 0,1 mJ / 1 kHz. In dieser Kombination von extremster Kürze, mittlerer Energie und mittelhoher Repetitionsfrequenz ist dieses System derzeit führend. [5]

4. Alternative Lasermedien

Titan-Saphir ist derzeit, nach fast allen Gesichtspunkten betrachtet, das beste Lasermedium für die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse. Der einzige Schwachpunkt besteht darin, daß nach dem heutigen Stand der Technik noch keine Laserdioden zur Verfügung stehen, die dieses Material optisch pumpen können. Daher werden üblicherweise nach wie vor Argon-Ionenlaser dazu eingesetzt, die in jeder Hinsicht aufwendig und kostspielig sind — zu einer Zeit, in der reine Festkörperlaseranordnungen favorisiert werden. So suchte man schon seit geraumer Zeit spektral breitbandige Alternativen mit analog guten Lasereigenschaften. Cr:YAG, Cr:Fosterit und Cr:LiSGaF sind solche vielversprechende Alternativen. Das letztgenannte Fluorid LiSGaF kommt dem Titan-Saphir auch mit seinem fast gleichen Emissionsbereich am nächsten und kann doch durch bereits am Markt erhältliche Laserdioden bei 670 nm gepumpt werden.

Wir haben dieses Material, das bis jetzt nur in zwei Labors weltweit erzeugt wird, zunächst durch Pumpen mit einem Krypton-Ionenlaser getestet, wobei eine zum Ti:S analoge Kerr-Linsen-modenverkoppelte Resonatoranordnung verwendet wurde. Das Ergebnis waren Impulse mit 64 fs Dauer, die sicher noch weiter optimiert werden können. Derzeit wird an einer diodengepumpten Anordnung gearbeitet, von der vergleichbare Ergebnisse erwartet werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom FWF unter P8566-PHY, P9710-PHY und P10409-PHY, von der Österr. Nationalbank unter P4915 und P5189 und der Hochschuljubiläumsstiftung der Gem. Wien unter H-00148/92 gefördert. Der Gesellschaft für Mikroelektronik wird ebenfalls aufrichtiger Dank für die finanzielle Unterstützung ausgesprochen.

Literaturverzeichnis

- [1] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett: „60-fs pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser“, *Opt. Lett.* **16**, 1991, 671-673.
- [2] R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, and F. Krausz: „Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers“, *Opt. Lett.* **19**, 1994, 201-203.
- [3] A. Stingl, M. Lenzner, Ch. Spielmann, and F. Krausz, „Sub-10-femtosecond mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser“, *Opt. Lett.* **20**, 1995, in press.
- [4] J. Zhou, G. Taft, C. P. Huang, M.M. Murnane, H. C. Kapteyn, I. Christov: „Pulse evolution in a broad-bandwidth Ti:sapphire laser“ *Opt. Lett.* **19**, 1994, 1149-1151.
- [5] M.Lenzner, Ch. Spielmann, E. Wintner, F. Krausz, and A.J. Schmidt, „Sub-20-femtosecond kHz-repetition-rate Ti:sapphire amplifier“, submitted to *Opt. Lett.*

ISBN 3-901578-01-3