

C. Zusammenfassung

Die vorliegenden Versuche führen zu folgendem Ergebnis: Werden im Ultrahochvakuum aufgedampfte dünne Palladiumfilme mit Wasserstoff oder Deuterium beladen, so ist lichtelektrisch und durch Widerstandsmessung die Bildung einer nur wenig Gas enthaltenden „ α -Phase“ nicht zu beobachten, sondern bei schwachen Belegungen lediglich unter Widerstandszunahme die Bildung einer negativen H- bzw. D-Schicht *an* der Oberfläche und die Aufnahme von Wasserstoff bzw. Deuterium *im* Film unter gleichzeitiger Widerstanderniedrigung. Bei

stärkerer Beladung bildet sich (unter starker Widerstandszunahme) bis zum Atomverhältnis eins die „ β -Phase“ aus, die noch zusätzlich Wasserstoff oder Deuterium bis zum Atomverhältnis von 1,9 und mehr aufzunehmen vermag. Widerstand und lichtelektrische Empfindlichkeit werden durch die zusätzliche Gasaufnahme nicht mehr wesentlich geändert.

Die Verfasser danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

Metallabscheidung an Si-Oberflächen beim chemischen Polieren

Von A. POLITYCKI und G. RÄDLEIN

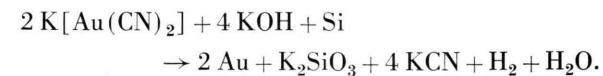
Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1216—1219 [1964]; eingegangen am 11. Juni 1964)

Mittels radioaktiver Tracer konnte gezeigt werden, daß Schwermetalle, die im Gemisch von konz. Flußsäure und rauchender Salpetersäure 1 : 1 enthalten sind, beim chemischen Polieren von Silicium auf dem Halbleiter niedergeschlagen werden. Je höher das elektrochemische Potential des betreffenden Metalles, desto größer ist auch die pro Flächeneinheit abgeschiedene Menge. Die Verteilung des Metalles auf der Siliciumoberfläche ließ sich im Fall des Silbers autoradiographisch sichtbar machen.

Ergebnisse von BEMSKI und STRUTHERS¹ sowie ZIEGLER und ZERBST² gaben Anlaß zur Untersuchung der Frage, inwieweit Siliciumoberflächen beim chemischen Polieren durch Metallspuren des Elektrolyten verunreinigt werden können. Dieser Frage kommt insofern große Bedeutung zu, als man bei der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen meist gesägtes Scheibenmaterial verwendet, das zur Entfernung der gestörten Oberflächenbereiche chemisch poliert wird. Dafür hat sich ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure bewährt. Handelsübliche Säuren der Qualität „pro analysi“ enthalten jedoch bis zu $5 \cdot 10^{-6}$ g/ml Schwermetallverunreinigungen, die sich unter Umständen auf dem Halbleiter absetzen. Sie können bei nachfolgender Temperung in das Innere des Materials eindiffundieren und dessen elektrische Eigenschaften verschlechtern.

Verschiedene Autoren haben bereits Ätzverfahren für Germanium und Silicium beschrieben, bei denen Schwermetallverbindungen als Elektrolytzusätze verwendet werden, um Versetzungen an der Oberfläche sichtbar zu machen^{3—6}, z. B. Kupfer-, Silber- oder Quecksilbernitrat. Zum anderen ist bekannt, daß man p-n-Übergänge durch chemisches Plattieren mittels Kupferchlorid-, Silberacetat-, Palladiumchlorid-⁷ oder cyankalischer Goldsalzlösung sichtbar machen kann. Die Abscheidung des Metalles vollzieht sich auf Grund eines Zementationsprozesses, der für das zuletzt genannte Beispiel wie folgt formuliert wurde⁸:



Das Silicium geht vierwertig in Lösung und gibt seine Elektronen teilweise an die Goldionen ab, die

¹ G. BEMSKI u. J. D. STRUTHERS, J. Electrochem. Soc. **105**, 588 [1958].

² G. ZIEGLER u. M. ZERBST, Z. Naturforsch. **14 a**, 93 [1959].

³ F. L. VOGEL u. L. C. LOVELL, J. Appl. Phys. **27**, 1413 [1956].

⁴ W. J. FEUERSTEIN, Trans. AIME **212**, 210 [1958].

⁵ D. GEIST u. E. PREUSS, Z. Angew. Phys. **9**, 526 [1957].

⁶ E. SIRTL u. A. ADLER, Z. Metallkunde **52**, 529 [1961].

⁷ H. ROBBINS, J. Electrochem. Soc. **109**, 63 [1962].

⁸ S. J. SILVERMANN u. D. R. BENN, J. Electrochem. Soc. **105**, 170 [1958].



dadurch zum Metall reduziert werden. Es entstand nun die Frage, ob ein ähnlicher Zementationsvorgang auch beim chemischen Polieren von Silicium in einem stark aggressiven Medium wie Flußsäure-Salpetersäure und in der für die Abtragung benötigten kurzen Zeit (meist weniger als eine Minute) eintreten kann.

Versuchsdurchführung

In dem für das chemische Polieren vorgesehenen Elektrolyten (40-proz. Flußsäure – rauchende Salpetersäure im Verhältnis 1 : 1) wurden aktive Metalle oder deren Salze aufgelöst. Um den Verhältnissen bei analyesenreinen Säuren nahezukommen, wurde die Menge der Zusätze möglichst gering, aber doch so groß bemessen, daß der auf dem Halbleiter gefundene Niederschlag mit Sicherheit oberhalb der Nachweisgrenze (zwischen 10^{12} und 10^{13} Atomen/cm²) lag. Die Siliciumscheiben hatten einen Durchmesser von 4–6 mm. Sie wurden kurzzeitig in den frisch hergestellten, indizierten Elektrolyten getaut, anschließend ausgiebig gespült und auf Aktivität untersucht.

Vorversuche ergaben, daß die Menge der auf dem Halbleiter niedergeschlagenen Tracer nicht nur von der Menge der im Elektrolyten enthaltenen Metallionen und der Einwirkungszeit, sondern auch vom Elektrolytvolumen und dem Gefäßmaterial abhängig war. Dies wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die bei der Auflösung des Siliciums freiwerdende Wärme zu einer autokatalytischen Beschleunigung der Reaktion führt, so daß sich Probe und Elektrolyt stark erhitzen. Der Vorgang wird dadurch von der Wärme-Kapazität bzw. -Förderung abhängig. Wir haben für unsere Versuche zylindrische Gefäße aus Hart-PVC („Vinidur“) von 25 mm Durchmesser und 30 mm Höhe verwendet und mit einem Elektrolytvolumen von 10 ml für jede Probe gearbeitet. Unter diesen Bedingungen wird bei der gewählten Polierzeit von 30 s eine Si-Schicht von 20–30 μm aufgelöst.

Meßergebnisse

Es zeigte sich, daß in allen Fällen merkliche Mengen an Tracermetall auf dem Halbleiter zurückblieben, die sich auch durch extrem langes Spülen in Wasser nicht entfernen ließen. Da sie andererseits mit warmer Salpetersäure oder Königswasser leicht in Lösung gebracht werden konnten, darf man annehmen, daß sie in elementarer Form vorlagen. Während der Abtragung des Halbleiters findet also ein ähnlicher Elektronenaustauschprozeß statt, wie er oben für das Gold in cyankalischer Lösung be-

schrieben wurde. Tab. 1 enthält Ergebnisse der Zählrohrmessungen bei polykristallinem Material, das 30 s mit dem Poliergemisch behandelt wurde.

Radionuklid	Metallionenkonzentration im Elektrolyt (Mol/l)	Metallmenge auf der Si-Oberfläche (Atome/cm ²)	errechnetes elektrochem. Potential E (Volt)
Au ¹⁹⁸	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	+ 1,21
Hg ²⁰³	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{14}$	+ 0,80
Ag ^{110m}	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{14}$	+ 0,62
Cu ⁶⁴	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{13}$	+ 0,30
Co ⁶⁰	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	- 0,35

Tab. 1. Oberflächenbelegung von polykristallinem Silicium.

Die auf der Siliciumoberfläche gefundenen Metallmengen sind zunächst nicht direkt vergleichbar, da die Ionenkonzentration im Elektrolyten (siehe Spalte 2) stark unterschiedlich waren. Errechnet man jedoch auf Grund der NERNSTSchen Beziehung

$$E = E_0 + (0,059/z) \cdot \log c$$

die elektrochemischen Potentiale der einzelnen Metalle in Abhängigkeit von der Konzentration ihrer Ionen in der Lösung (E_0 Normalpotential nach LATIMER⁹, z Wertigkeit und c Konzentration der Metallionen), so erkennt man, daß der Logarithmus der Oberflächenbelegung dem elektrochemischen Potential direkt proportional ist (Tab. 1, Spalte 4 und Abb. 1). Diese Proportionalität bestätigt die Erwartung, daß ein als Verunreinigung im Elektrolyten enthaltenes Metall sich um so eher niederschlägt, je edler es ist. Daß sich die Meßpunkte so gut an eine

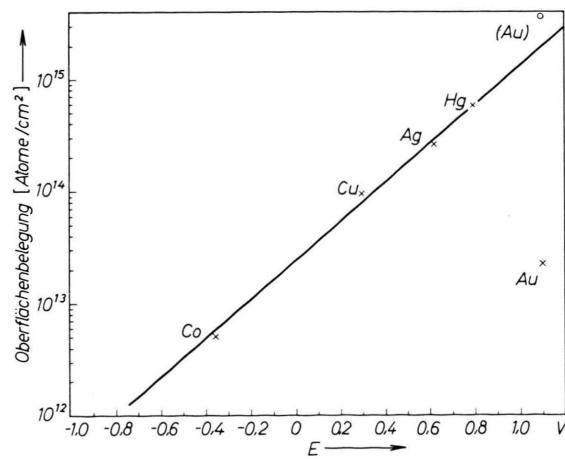


Abb. 1. Abhängigkeit der Metallabscheidung vom elektrischen Potential E .

⁹ W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, Prentice-Hall, Inc., New York 1953.

gemeinsame Gerade anschmiegen, ist insofern fast überraschend, als die eingesetzten Normalpotentiale an sich für andere Elektrolyte und nur für Gleichgewichtsverhältnisse gelten.

Eine Ausnahme von der obigen Regel macht offenbar das Gold. Es wird in viel geringerem Maße niedergeschlagen, als nach seiner Stellung in der Spannungsreihe als edelstes Metall zu erwarten wäre. In dessen ließ sich zeigen¹⁰, daß die Goldabscheidung wesentlich höher liegt, nämlich der gefundenen Beziehung entsprechend bei $3 \cdot 10^{15}$ Atomen/cm² (siehe Kreis in Abb. 1), wenn statt des HF/HNO₃-Gemisches eine 40-proz. Flußsäure mit der gleichen Goldkonzentration verwendet wurde. Möglicherweise wirkt die Salpetersäure oder eines der bei der Si-Auflösung entstehenden Reaktionsprodukte als Komplexbildner.

Da bei der Herstellung von Bauelementen bekanntlich vorwiegend einkristallines Silicium verwendet wird, war die Frage zu klären, ob die Menge des sich absetzenden Metalles von der Orientierung der Kristallfläche oder der Anzahl der durch die Oberfläche stoßenden Versetzungen abhängig ist. Für den Fall der Silberabscheidung bei einer Metallionenkonzentration $9,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l im Elektrolyten (Einwirkungszeit 30 s) wurden bei einer Probe mit $10^3 - 10^4$ Versetzungen/cm² folgende Metallbelegungen gemessen: (100)-Fläche $2,6 \cdot 10^{14}$, (110)-Fläche $4,4 \cdot 10^{14}$ und (111)-Fläche $3,4 \cdot 10^{14}$ Atome/cm². Bei einem versetzungsfreien Einkristall ergab sich für die (111)-Fläche eine Menge von $2,2 \cdot 10^{14}$ Atome/cm².

Die Werte liegen teils etwas niedriger, teils etwas höher als bei polykristallinem Material. Die einzelnen Flächen unterscheiden sich nicht wesentlich von einander, auch die versetzungsfreie Probe fällt nicht aus dem Rahmen.

Autoradiographische Aufnahmen

Es schien nun interessant, die lokale Verteilung des Metalles auf der Halbleiteroberfläche zu untersuchen. Die im tracerhaltigen Elektrolyten polierten Si-Scheiben wurden zu diesem Zweck auf empfindliche Photoplatte gelegt und eine geeignete Zeit zur Einwirkung gebracht. Bei den Positivabzügen entsprechen die hellen Stellen im Bild dem Sitz des aktiven Metalles. Abb. 2 zeigt eine einkristalline Si-

Probe, die sich mit einem relativ gleichmäßigen Silberschleier überzogen hat. Bei der polykristallinen Probe (Abb. 3) hat sich das Metall zu unregelmäßigen Aggregaten zusammengelagert.

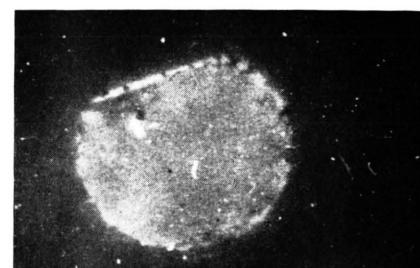


Abb. 2. Silberablagerung auf einer *einkristallinen* Si-Scheibe (autoradiographisch, 5×).

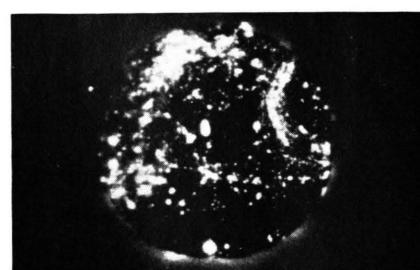
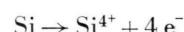


Abb. 3. Silberablagerung auf einer *polykristallinen* Probe (autoradiographisch, 5×).

Diskussion

Die Beobachtung, daß der Zementationsprozeß auch in dem zum chemischen Polieren verwendeten Säuregemisch ablaufen kann, war insofern überraschend, als die meisten der untersuchten Metalle von diesem Säuregemisch gelöst werden, wenn sie für sich darin eingetaucht werden. Es müssen also zwei gegeneinanderlaufende Vorgänge stattfinden. Die Auflösung des Metalles in der Säure sollte aus thermodynamischen Gründen gegenüber der Abscheidung begünstigt sein. Eine Umkehrung dieser Reaktion ist nur möglich, wenn ein starkes Reduktionsmittel (Überangebot an Elektronen) vorliegt. Bei der Abtragung des Siliciums werden nun entsprechend



Elektronen frei. Diese Elektronen werden im wesentlichen von der Salpetersäure aufgenommen, die gemäß



¹⁰ Nach einer unveröffentlichten Mitteilung von Frau Dr. NÖTHE.

dadurch zu NO reduziert wird. Bei dem raschen Ablauf der Reaktion ist es jedoch unvermeidlich, daß die Lösung dicht an der Grenzfläche an Salpetersäure verarmt. Der Auflösungsvorgang dürfte mindestens zum Teil von der Nachlieferung der Salpetersäure durch die Diffusionsschicht abhängen.

Es ist vorstellbar, daß sich auch die Metallionen an Stelle der fehlenden Salpetersäure als Elektronen-akzeptoren betätigen können. Sie schlagen sich in metallischer Form nieder. Dadurch bilden sich Lokalelemente aus, die zu einer Beschleunigung des

Vorganges führen. Die Metallabscheidung hängt nun von der elektromotorischen Kraft der gebildeten Lokalelemente ab. Damit finden unsere Beobachtungen eine plausible Erklärung. Sie läßt sich zwanglos in die von TURNER¹¹ sowie von KLEIN und O'STEFAN¹² angegebene Deutung des Auflösungsvorganges einfügen.

Abschließend möchten wir Frau HONRATH-BARKHAUSEN für die Durchführung eines Teils der Versuche nochmals unseren Dank aussprechen.

¹¹ D. R. TURNER, J. Electrochem. Soc. **107**, 810 [1960].

¹² D. L. KLEIN u. D. J. O'STEFAN, J. Electrochem. Soc. **109**, 37 [1962].

Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Struktur getempelter Siliciumoxid-Aufdampfschichten

Von HELGA GARSKI

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München
(Z. Naturforsch. **19 a**, 1219—1225 [1964]; eingegangen am 21. April 1964)

Das Durchlässigkeitsspektrum von Siliciumoxid-Aufdampfschichten wurde im Bereich von 0,4 bis 26 μm aufgenommen. Die Messung erfolgte nach dem Aufdampfen und nach verschiedenen Temperzeiten in Luft bei 350 °C und 600 °C. Aus der Veränderung der Spektren nach Temperaturbehandlung der Schichten ergeben sich Aussagen über den strukturellen Aufbau, die zum Verständnis des schlecht reproduzierbaren elektrischen Verhaltens beitragen.

Im Anlieferungszustand sind die Sauerstoffatome tetraedrisch um Siliciumatome angeordnet. Zwischen diesen SiO_4 -Tetraedern ist das überschüssige Silicium in Form von Clustern und Fäden verteilt. Bei Temperaturbehandlung findet eine Verknüpfung der isolierten SiO_4 -Tetraeder statt, es bildet sich zunächst eine quarzglasähnliche Struktur aus, in deren Lücken noch restliches Silicium verteilt ist. Nach längeren Temperzeiten bei 600 °C wurde eine stabile kristalline Struktur erhalten.

Siliciumoxidschichten lassen sich relativ einfach durch Aufdampfen herstellen. Infolge der günstigen mechanischen und optischen Eigenschaften werden sie seit langem in der optischen Industrie als Spiegelschutz- und Interferenzschichten eingesetzt. Seit einigen Jahren findet Siliciumoxid auch in der Elektrotechnik für den Einsatz in integrierten Schaltungen als isolierende oder dielektrische Schicht großes Interesse. Leider sind die elektrischen Eigenschaften solcher Schichten schwer reproduzierbar. Trotz zahlreicher Arbeiten, die sich mit Teilproblemen der Schichtherstellung sowie deren optischen und elektrischen Eigenschaften befaßt haben, sind nicht alle Ursachen für die schlechte Reproduzierbarkeit bekannt.

Umfangreiche Untersuchungen liegen vor über den Einfluß der Unterlage^{1, 2} und des Restgasdruckes in der Aufdampfapparatur^{1—6}. Trotzdem variieren die elektrischen Eigenschaften bei Konstanthalten der Aufdampfbedingungen bei gleicher Unterlagenbeschaffenheit und ohne daß Poren feststellbar sind, außerordentlich stark.

Die chemische Zusammensetzung liegt, wenn der Restgasdruck während des Aufdampfens $< 10^{-4}$ Torr ist, zwar praktisch nahe bei $\text{Si} : \text{O} \approx 1 : 1$, doch ist nicht geklärt, ob eine einheitliche Substanz oder ein Gemenge verschiedener Oxide vorliegt. Während die Existenz von Siliciummonoxid SiO_1 als definierte Substanz im Gaszustand als gesichert angesehen wer-

¹ D. B. YORK, J. Electrochem. Soc. **110**, 271 [1963].

⁴ G. HASS u. C. D. SALZBERG, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 181 [1954].

² W. ZINN, Z. Angew. Phys. **16**, 115 [1963].

⁵ G. HASS, J. Amer. Ceram. Soc. **33**, 353 [1950].

³ E. CREMER, TH. KRAUS u. E. RITTER, Z. Elektrochem. **62**, 939 [1958].

⁶ E. RITTER, Dissertation¹ Innsbruck 1958.