

ner Anordnung vier Sauerstoffatome. Aus der Zusammensetzung der gefundenen Ionen geht hervor, daß die genannten Koordinationszahlen erreicht, aber in keinem Fall überschritten werden: Pt_4O^{2+} ist das sauerstoffärmste, PtO_3^{2+} das platinärmste Oxidion. Da weiterhin das Platin-Sauerstoff-Verhältnis bei Berücksichtigung aller im Versuch 1150 °C/18 kV gefundenen Oxide (der Einfluß der Intensitätsschwankungen ist hier am geringsten) $\text{Pt}:\text{O} = 1:1,1$ beträgt, erscheint es berechtigt, die nachgewiesenen

Komplexe als Bruchstücke eines PtO -Gitters zu deuten.

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI, sowie Herrn Prof. Dr. R. BRILL danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse. Weiterhin dankt R. VANSELOW Herrn Prof. Dr. G. BORRMANN und Herrn Dr. M. DRECHSLER für anregende Diskussionen. Den ERP-Dienststellen der Stadt Berlin sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Mittel, die die Durchführung der Arbeit ermöglicht haben.

Die Abtragung von Silicium im System Si-Cl-H

HARTMUT SEITER und ERHARD SIRTIL

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG, München

(Z. Naturforschg. 21 a, 1696—1702 [1966]; eingegangen am 2. Juli 1966)

Die verschiedenen Möglichkeiten der Anätzung von Silicium mit Hilfe chlor- und wasserstoffhaltiger Gasgemische lassen sich an Hand von Gleichgewichtsberechnungen diskutieren. Es werden dabei die Reaktionen von Chlorwasserstoff mit oder ohne Zugabe eines Chlorsilans sowie Transportreaktionen im Temperaturgefälle behandelt. Für den letzteren Fall wird eine einfache apparative Anordnung beschrieben, in der der Übergang von Transport zu Pyrolyse in einem Gasgemisch von gleichbleibender Zusammensetzung technisch genutzt werden kann.

Soll die Qualität einer orientierten Aufwachs-schicht der des verwendeten Keimes entsprechen, müssen hohe Anforderungen an die Reinheit der Kristalloberfläche gestellt werden. Neben der Entfernung von Deckschichten (Oxide) oder Staubpartikeln ist auch die Abtragung oder Ausheilung mechanischer gestörter Bereiche von Wichtigkeit. Außerdem will man meist eine stärkere Anhäufung von Fehlstellen oder Fremdelementen im Bereich der Grenzfläche vermeiden. So ist — zumindest auf dem Halbleitergebiet — schon frühzeitig nach Wegen gesucht worden, die eine Abtragung der Kristalloberfläche möglichst kontinuierlich mit dem anschließenden Wachstumsprozeß verbinden. Soweit Gastransportreaktionen für die epitaktische Beschichtung Verwendung fanden, war von Anfang an die Keimvorbehandlung „in situ“ ein wichtiger Verfahrensschritt. Eine Umkehrung des Temperaturgradienten unter

Beibehaltung des gleichen Gasgemisches führte im Falle des Germaniums schon bei MARINACE¹ zum gewünschten Erfolg. Bei Reaktionen vom Typ der Pyrolyse konnten dieselben Effekte durch Veränderung der Konzentration der Ausgangsverbindung²⁻⁹ oder durch Zugabe eines Reaktionsendproduktes¹⁰ erzielt werden. Sie wurden in den letzten Jahren, hauptsächlich im Falle des Siliciums und Germaniums, durch die alleinige Verwendung stark verdünnten Halogenwasserstoffs ergänzt¹¹⁻¹³. In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren zur gleichmäßigen Abtragung von Silicium mit Hilfe einer Transportreaktion beschrieben. Dabei wird allein durch apparative Veränderungen ein Übergang von der Gasätzung zur Siliciumabscheidung erreicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschränken sich unsere Untersuchungen auf das System Si-Cl-H.

¹ J. C. MARINACE, IBM J. Res. Develop. **4**, 248 [1960].

² K. REUSCHEL, US-Patent 3 171 755 und Deutsche Patent-Anmeldung 1 187 098.

³ H. C. THEUERER, J. Electrochem. Soc. **108**, 649 [1961].

⁴ E. G. BYLANDER, J. Electrochem. Soc. **109**, 1171 [1962].

⁵ W. STEINMAIER, Philips Res. Rep. **18**, 75 [1963].

⁶ E. SIRTIL u. K. REUSCHEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 113 [1964].

⁷ K. J. MILLER u. M. J. GRIECO, J. Electrochem. Soc. **111**, 1099 [1964].

⁸ N. N. SHEFTAL u. E. I. GIVARGIZOV, Soviet Phys.—Cryst. **9**, 576 [1965].

⁹ SH. IIDA, Y. SUGITA u. M. NOMURA, J. Appl. Phys. Japan **3**, 61 [1964].

¹⁰ E. SIRTIL, DB-Patent 1 124 028.

¹¹ J. A. AMICK, E. A. ROTH u. H. GOSSENBERGER, RCA Rev. **24**, 473 [1963].

¹² G. A. LANG u. T. STAVISH, RCA Rev. **24**, 488 [1963].

¹³ L. V. GREGOR, P. BALK u. F. J. CAMPAGNA, IBM J. Res. Develop. **9**, 327 [1965].



Nachdem kürzlich von SHEPHERD¹⁴ über die kinetischen Vorgänge bei der Gasätzung berichtet worden ist, wollen wir uns mit den dabei auftretenden Gleichgewichtszuständen und ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration näher befassen.

Berechnung der Gleichgewichte

Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich auch bei Benützung strömender Systeme in nächster Nähe der reagierenden Kristalloberfläche meist echte Gleichgewichtszustände ausbilden. Die Breite dieser Zone ist von der Verweilzeit des Gases, von der Geometrie, des Reaktionsraumes und natürlich auch von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches abhängig. Demnach wird man eine ähnliche Temperatur- oder Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionsverlaufes beobachten, wie man sie für einen isotherm-reversiblen Vorgang berechnen kann. Im Falle der Transportreaktionen läßt sich meist eine quantitative Auswertung durchführen, da hier die Einstellung echter Gleichgewichtszustände praktisch vorausgesetzt wird.

Zur Berechnung der Verhältnisse beim System Si-Cl-H nach einer von LEVER¹⁵ angegebenen Methode haben wir die in Tab. 1 aufgeführten thermodynamischen Daten verwendet. Die von unseren früheren Angaben⁶ abweichenden ΔH -Werte er-

geben sich aus der Neubestimmung für Siliciumtetrachlorid von SCHÄFER und HEINE¹⁶. Die von WOLF ermittelte Bildungsenthalpie von Trichlorsilan¹⁷ ist nach ihrer durch den neuen SiO_2 -Wert¹⁸⁻²⁰ bedingten Korrektur mit den experimentellen Befunden nicht mehr in Einklang zu bringen. Wir verwenden daher – auch für Di- und Monochlorsilan – aus den Bildungsenthalpien von SiH_4 ²¹ und SiCl_4 ermittelte ΔH -Werte, die sich additiv aus den Bindungszinkrementen der einzelnen Liganden ergeben. Wie sich gezeigt hat¹⁵, sind die Gleichgewichtskonzentrationen von SiH_3Cl und SiH_4 in dem von uns näher untersuchten Temperaturbereich zu vernachlässigen. Diese Verbindungen wurden deshalb bei unseren Untersuchungen nicht mehr weiter berücksichtigt.

Eine Übersicht der gegenseitigen Abhängigkeit von Cl/H, Si/Cl und T zeigt Abb. 1. Eine genauere Auswertung ist jedoch nur mit Hilfe von für verschiedene Temperaturen angefertigten Kurven möglich, bei denen das Verhältnis Cl/H gegen ein entsprechendes Si/Cl aufgetragen ist. Bezeichnet man – bei vorgegebenem Cl/H-Wert – das Verhältnis Si/Cl im Frischgas mit V , dasjenige nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes mit V' , so ist der Umsetzungsgrad der Siliciumverbindung (der sich ja aus mehreren Variablen zusammensetzt)

$$\eta = (V - V')/V.$$

	H^0_{298}		S^0_{298}		$C^0_{p(T)}$ cal/grad · Mol				
	kcal/Mol	Lit.	cal/grad · Mol	Lit.	300 °K	600 °K	900 °K	1200 °K	Lit.
SiCl_4 (g)	– 156,7	16	79,06	22	21,68	24,47	25,22	25,49	22, 24
SiHCl_3 (g)	(– 116)	(16, 21)	74,85	24	18,12	22,09	23,65	24,40	22, 24
SiH_2Cl_2 (g)	(– 75)	(16, 21)	68,47	24	14,83	19,86	22,08	23,42	23, 24
SiH_3Cl (g)	(– 34)	(16, 21)	59,85	24	12,25	17,69	20,70	22,44	22, 24
SiH_4 (g)	+ 7,3	21	48,87	24	10,26	15,73	19,34	21,51	22, 24
SiCl_2 (g)	– 38,0	6, 16	68,5	6	10,93	12,91	13,62	14,24	6
HCl (g)	– 22,0	25	44,65	25	6,96	7,10	7,48	7,80	25
H_2 (g)	0,0	25	31,21	25	6,90	7,00	7,14	7,41	26
Si (f)	0,0		4,50	26	4,81	5,83	6,23	6,54	26

Tab. 1. Thermodynamische Daten.

¹⁴ W. H. SHEPHERD, J. Electrochem. Soc. **112**, 988 [1965].

¹⁵ R. F. LEVER, IBM J. Res. Develop. **8**, 460 [1964].

¹⁶ H. SCHÄFER u. H. HEINE, Z. Anorg. Allg. Chem. **332**, 25 [1964].

¹⁷ E. WOLF, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 228 [1961].

¹⁸ C. N. COCHRAN u. L. M. FOSTER, J. Phys. Chem. **66**, 380 [1962].

¹⁹ W. D. GOOD, J. Phys. Chem. **66**, 380 [1962].

²⁰ S. S. WISE, J. L. MARGRAVE, H. M. FEDER u. W. N. HUBBARD, J. Phys. Chem. **66**, 381 [1962].

²¹ S. R. GUNN u. L. G. GREEN, J. Phys. Chem. **65**, 779 [1961].

²² C. CERNY u. E. ERDÖS, Chem. Listy **47**, 1712 [1953].

²³ J. A. HAWKINS, S. R. POLO u. M. K. WILSON, J. Chem. Phys. **21**, 1122 [1953].

²⁴ Y. MIKAWA, Nippon Kagaku Zasshi **81**, 1512 [1960].

²⁵ O. KUBASCHIEWSKI u. E. L. EVANS, Metallurgische Thermochemie, VEB Verlag Technik, Berlin 1959.

²⁶ D. R. STULL u. G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, Am. Chem. Soc., Advanc. Chem. Ser. **18**, Washington 1956.

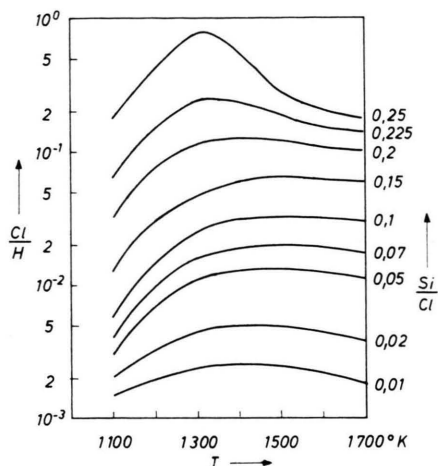


Abb. 1. Gaszusammensetzung im System [Si-Cl-H].

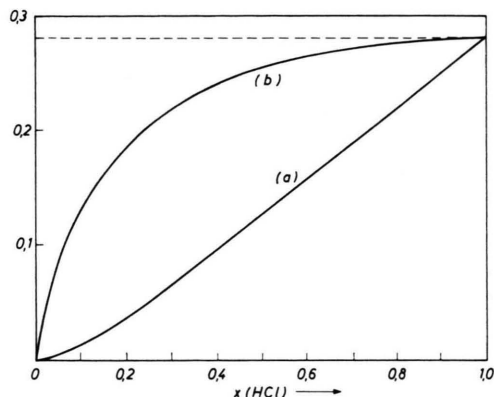
Bei negativen Werten von η beobachtet man eine Abtragung des Siliciums. Im Falle einer Transportreaktion erhält man – wiederum für ein definiertes Verhältnis Cl/H – als Differenz zweier Gleichgewichtszustände $\Delta P_{\text{Si}} = V_1' - V_2'$. Ist $T_1 < T_2$, dann entspricht ein positiver ΔP -Wert einem Transport zur höheren, ein negativer ΔP -Wert einem Transport zur niedrigeren Temperatur.

Die verschiedenen Formen der Gasätzung

Grundsätzlich ist eine Anätzung der Siliciumoberfläche durch ausschließliche Einwirkung von Siliciumtetrachlorid oder von HCl möglich. Führt man solche Untersuchungen bei Normaldruck im Überschuß eines inerten Gases aus⁴, so ist die Anfälligkeit des Prozesses gegen die Bildung heterogener Kristallstörungen sehr groß. Deshalb werden Gasätzungen mit solchen Substanzen praktisch nur in Gegenwart eines mehr oder weniger großen Wasserstoffüberschusses vorgenommen – zumal ein vorhergehendes Ausheizen der Probe in reinem Wasserstoff nahezu unerlässlich ist.

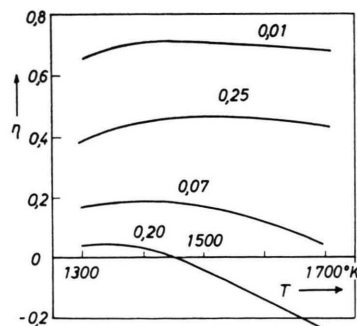
Beginnen wir unsere Betrachtungen bei einem reinen Reaktionsendprodukt, so ist auf Grund des sich einstellenden Gleichgewichts das Verhältnis des in der Gasphase befindlichen Siliciums zu Chlor um so geringer, je größer der Wasserstoffüberschuß ist. Dies führt zu einer wesentlich milderer Einwirkung des Ätzmediums auf die Siliciumoberfläche, als man es bei einer Inertgas Mischung beobachten würde. So läßt sich experimentell zeigen, daß sich die Ätzrate bei kleinen HCl-Konzentrationen in Wasserstoff ex-

ponentiell ändert^{12, 14}. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die Siliciumabtragung in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration erst dann linearen Charakter annimmt, wenn sich das Verhältnis Si/Cl dem Grenz-

Abb. 2. Siliciumabtragung $(\text{Si/Cl}) \cdot x(\text{HCl})$ (a) und Si/Cl -Verhältnis (b) bei HCl-H₂-Gemischen; $T=1500^\circ\text{K}$.
 $x(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / [n(\text{HCl}) + n(\text{H}_2)]$.

wert, der sich für reines HCl errechnet, nähert. Bei geringeren HCl-Konzentrationen ist – wie sich aus Abb. 1 entnehmen läßt – die Temperaturabhängigkeit des sich einstellenden Gleichgewichts im technisch interessanten Bereich unbedeutend. Dies konnte SHEPHERD¹⁴ experimentell bestätigen.

Will man eine Abtragung durch ein hohes Molverhältnis $n(\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x})/n(\text{H}_2)$ erreichen (Subchloridbildung!), so gelingt dies praktisch nur bei Verwendung von SiCl_4 . Abb. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der maximalen Siliciumausbeute η und

Abb. 3. Siliciumausbeute η bei verschiedenen SiCl_4 -H₂-Gemischen. Parameter $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2)$.

damit auch den Übergang zu negativen η -Werten (Abtragung) bei verschiedenen Molverhältnissen $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2)$. Aus Abb. 4 läßt sich der unterschiedliche Verlauf von η für die Verbindungen SiH_2Cl_2 , SiHCl_3 und SiCl_4 bei einem Molverhältnis

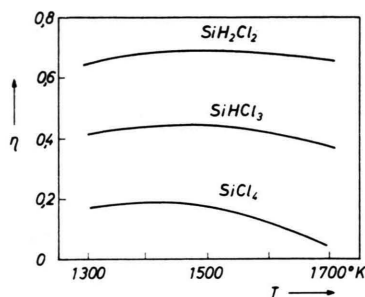


Abb. 4. Siliciumausbeute bei verschiedenen Chlorsilan-Wasserstoff-Gemischen und konstantem Molverhältnis $n(\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x})/n(\text{H}_2) = 0,07$.

$n(\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x})/n(\text{H}_2) = 0,07$ entnehmen. Die bisher vorhandenen experimentellen Daten über das Verhalten von SiCl_4 - H_2 -Gemischen hatte bereits SEDGWICK²⁷ einer kritischen Betrachtung unterzogen. Wir haben in Abb. 5 die „kritischen Konzentrationen“ zusammengestellt, die den Übergang von der Abscheidung zur Abtragung des Siliciums in Abhängig-

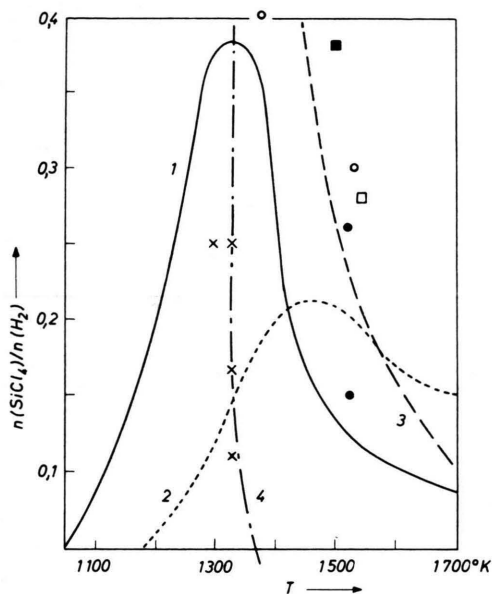


Abb. 5. Schwellwerte der Siliciumabtragung für SiCl_4 - H_2 -Gemische bei Pyrolyse (a) und Transport (b).

Kurve 1, errechnet für Fall (a) nach Daten der Tab. 1;
Kurve 2, errechnet für Fall (a) nach LEVER¹⁵;
Kurve 3, errechnet für Fall (a) ohne Berücksichtigung von SiHCl_3 und anderer Chlorsilane;
Kurve 4, errechnet für Fall (b) nach Daten der Tab. 1.
Keine Si-Abscheidung: a) bei Pyrolyse: ● BYLANDER⁴, ■ STEINMAIER⁵, □ THEUERER³, ○ SIRTIL, REUSCHEL⁶;
b) bei Transport: × BLOEM, SCHOLTE²⁸.

keit von der Reaktionstemperatur wiedergeben. Es läßt sich aus diesem Diagramm entnehmen, daß die mit den neuen Daten errechnete Kurve 1 relativ gut mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmt. Ein etwas niedrigerer Wert der Bildungsenthalpie von Trichlorsilan würde diese Kurve noch besser dem Experiment anpassen.

Die von BLOEM und SCHOLTE²⁸ angegebenen Temperaturen, bei denen eine Transportumkehr im System Si-Cl-H bei verschiedenen Molverhältnissen beobachtet wird, liegen auf Kurve 4, die das Maximum der Kurve 1 schneiden soll. Nachdem jeweils die niedrigsten Temperaturen der Transportstrecke eingesetzt wurden, ist auch aus diesem Gesichtspunkt eine Verschiebung von Kurve 1 zu höheren Temperaturen zu fordern.

Wie ersichtlich ist die Konzentration des Siliciumtetrachlorids bei dieser Form der Ätzung relativ hoch. Aus verschiedenen Gründen ist es jedoch wünschenswert, seinen Partialdruck im Reaktionsgas gering zu halten. In diesem Falle ist eine Verdünnung des SiCl_4/H_2 -Gemisches mit Inertgas die einfachste Lösung. Die „kritische Konzentration“ eines SiCl_4 - H_2 -Gemisches, das mit der zehn- bzw. hundertfachen Menge Argon verdünnt ist, nimmt bei 1500 °K den Wert $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2) = 0,15$ bzw. 0,08 an.

Will man ein vorgegebenes Molverhältnis Wasserstoff/Chlorsilan behalten, so sind zur Erzielung eines Ätzeffektes je nach Temperatur verschiedene HCl -Konzentrationen nötig. In Abb. 6 sind für die Temperatur 1500 °K die „kritischen Molverhältnisse“ $n(\text{HCl})/n(\text{H}_2)$ angegeben, die bei verschiedenen SiCl_4 - H_2 - bzw. SiHCl_3 - H_2 -Gemischen eine Ab-

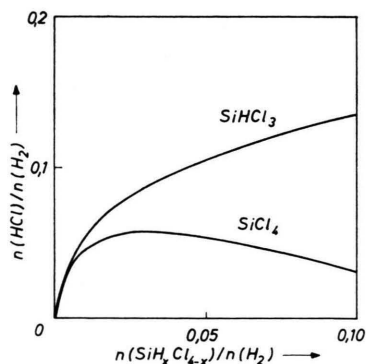


Abb. 6. Schwellwerte der Siliciumabtragung im System $\text{SiCl}_4(\text{SiHCl}_3)$ - H_2 - HCl . $T = 1500$ °K.

²⁷ T. O. SEDGWICK, J. Electrochem. Soc. **111**, 1381 [1964].

²⁸ J. BLOEM u. J. W. A. SCHOLTE, J. Electrochem. Soc. **112**, 1211 [1965].

tragung des Siliciums einleiten. Damit ist jedoch nichts über den Temperaturgradienten beim Schnittpunkt der Kurve mit der Nullachse ausgesagt. Da solche Betrachtungen beim technischen Einsatz derartiger Ätzmischungen von Bedeutung sein können, ist in den Abb. 7 und 8 gezeigt, welche unterschiedlicher

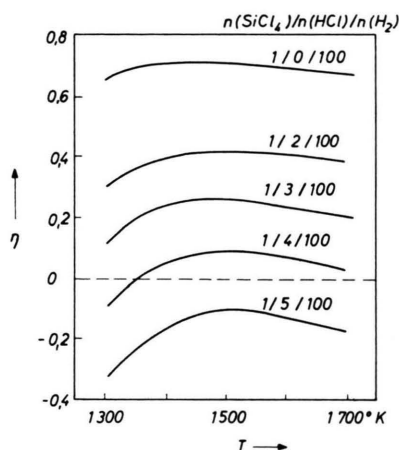


Abb. 7. Siliciumausbeute η bei SiCl_4 - H_2 -Gemischen mit verschiedenen HCl -Zusätzen.

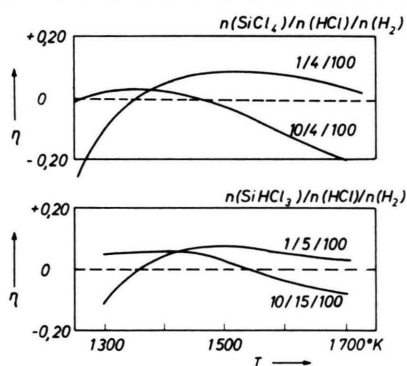


Abb. 8. Temperaturgang von η bei unterschiedlichen Molverhältnissen im System $\text{SiCl}_4(\text{SiHCl}_3)$ - H_2 - HCl .

Verlauf von η für hohe oder niedrige Molverhältnisse resultiert. Demnach nimmt bei kleinen Konzentrationen an Chlorsilan die Abtragungsrate des Siliciums mit steigender, bei höheren Chlorsilangehalten mit fallender Temperatur ab. Das bedeutet, daß in einem Falle exponierte Kristallpartien (Wachstumsstufen, Nadeln) eingeebnet, im anderen Falle Randprofile besonders geschont werden. Im übrigen soll an dieser Stelle nicht näher auf die überwiegend kinetisch bedingten Zusammenhänge zwischen Kristallorientierung und Ätzangriff eingegangen werden.

Grundsätzlich läßt sich auch bei Silicium eine Transportreaktion zur Gasätzung ausnützen. Ein besonders übersichtlicher Fall liegt bei der Sandwich-Methode vor²⁹, bei der die Abtragung von der Oberfläche eines Siliciumscheibchens wegen der geometrischen Verhältnisse im Reaktionsraum weitgehend unabhängig von den Strömungsverhältnissen im übrigen Gasraum bleibt. In Abb. 9 ist die experi-

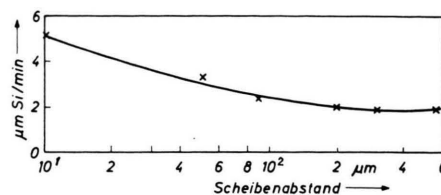


Abb. 9. Die Abhängigkeit zwischen Scheibenabstand und Abtragungsgeschwindigkeit von Silicium. Molverhältnis $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 0,05$, Temperatur des Substrates 1500°K , Strömungsgeschwindigkeit $90 \text{ l H}_2/\text{Stunde}$.

mentell ermittelte Abhängigkeit der Abtragungsrate vom Abstand zweier Scheiben – also von „Quelle“ und „Substrat“ – bei vorgegebener Substrattemperatur aufgetragen. Abb. 10 gibt die Änderung der

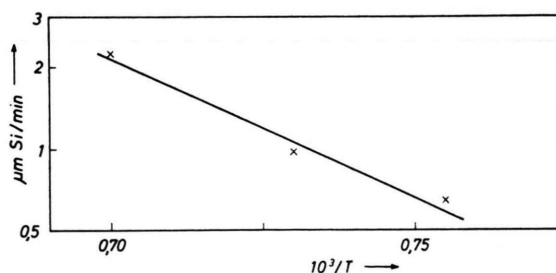


Abb. 10. Die Temperaturabhängigkeit der Abtragungsgeschwindigkeit von Silicium. Molverhältnis $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 0,05$; Scheibenabstand $200 \mu\text{m}$, Strömungsgeschwindigkeit $90 \text{ l H}_2/\text{Stunde}$.

Abtragungsrate bei konstantem Scheibenabstand in Abhängigkeit von der Substrattemperatur wieder. In den beiden Fällen ist zu berücksichtigen, daß bei der vorgegebenen Anordnung sowohl mit der Variierung des Scheibenabstands als auch bei Temperaturerhöhung stets eine Änderung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Scheiben verbunden ist. Abb. 11 zeigt schließlich die Abhängigkeit des Transportepekts von dem eingesetzten Molverhältnis $n(\text{SiCl}_4)/n(\text{H}_2)$.

Die angegebenen Temperaturen entsprechen jeweils dem am Substrat gemessenen Wert. Eine ähnliche Kurve, wie wir in Abb. 11 vorfinden, ergibt sich,

²⁹ E. SIRTIL, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1285 [1963].

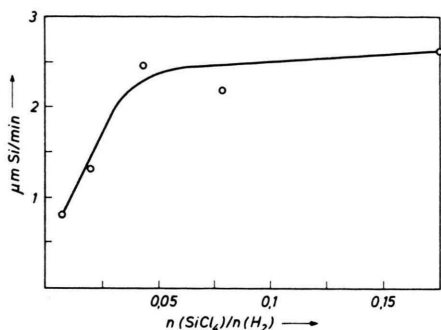


Abb. 11. Die Abhängigkeit der Abtragungsgeschwindigkeit des Siliciums vom Molverhältnis SiCl_4/H_2 . Temperatur des Substrats 1500°K , Scheibenabstand $200\ \mu\text{m}$, Strömungsgeschwindigkeit $90\ \text{l H}_2/\text{Stunde}$.

wenn man die thermodynamisch errechnete Differenz des Si/Cl-Verhältnisses in der Gasphase zwischen 1550 und 1500°K gegen das Molverhältnis SiCl_4/H_2 aufträgt (Abb. 12).

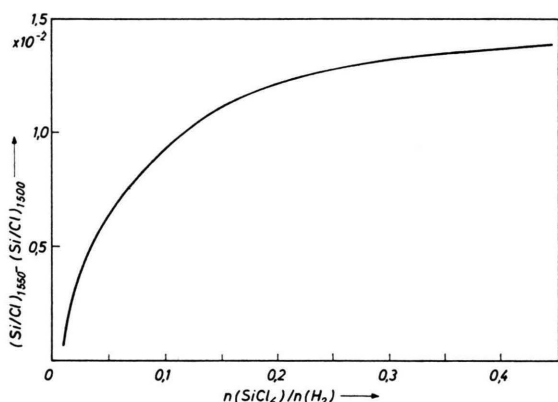


Abb. 12. Differenz des Si/Cl-Verhältnisses für 1550°K und 1500°K in Abhängigkeit vom Molverhältnis SiCl_4/H_2 .

Eine praktische Anwendung dieser Untersuchungen läßt sich bei Silicium dadurch erreichen, daß unter Beibehaltung eines bestimmten, für die nachfolgende epitaktische Abscheidung günstigen Molverhältnisses Chlorsilan-Wasserstoff lediglich durch Veränderung des Reaktionsraumes Abtragung oder Aufwachsung erzielt wird³⁰.

Der Aufbau einer solchen Anordnung ist in Abb. 13 aufgeführt. In dem sich durch Wärmeübergang vom Heizer einstellenden Temperaturgefälle wird von der Oberfläche des Siliciumscheibchens Material auf die Unterseite einer inerten Deckplatte

transportiert, deren Temperatur möglichst einen Wert von 1350°K nicht unterschreiten soll.

Bei Anheben der vertikal verschiebbaren Deckplatte wird dann der Übergang zur pyrolytischen Abscheidung auf der frisch geätzten Oberfläche geschaffen. Dieses Verfahren bietet neben den Vor-

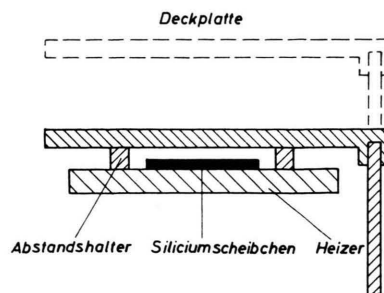


Abb. 13. Anordnung zur kombinierten Abtragung und Abscheidung von Silicium bei konstanter Gaszusammensetzung.

teilen der hohen Reinheit und der Konstanzhaltung des Gasflusses auch noch eine bessere Formbeständigkeit der Randpartien der Einkristallscheiben. Es erlaubt ohne weiteres eine gleichzeitige Behandlung mehrerer Scheiben und kann mit einer Glühvorbehandlung in reinem Wasserstoff verbunden werden. Eine entsprechende Ganzquarzanordnung macht durch Wechsel des Gasgemisches ($\text{SiCl}_4/\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) außerdem eine Kombination von Gasätzung und thermischer Oxydation „in situ“ möglich. Im übrigen läßt sich die optische Qualität einer mechanisch polierten Siliciumoberfläche bei dieser Form der Abtragung in vollem Umfange erhalten.

Vergleichende Betrachtungen der Ätzverfahren

In vielen Fällen wird das Arbeiten mit Wasserstoff-Chlorwasserstoff-Gemischen wegen seiner Einfachheit bevorzugt. Wie schon erwähnt, sind hier auf Grund der Temperaturunempfindlichkeit der betreffenden Reaktionsgleichgewichte im wesentlichen nur kinetische bzw. strömungstechnische Gesichtspunkte für die Gleichmäßigkeit der Abtragung verantwortlich. Verschiedentlich ist man jedoch mit der Reinheit des kommerziell erhältlichen Chlorwasserstoffs nicht zufrieden. Das betrifft dann sowohl die Reinheit der geätzten Kristalloberfläche hinsichtlich gitterfremder Ablagerungen als auch den Fremdstoffgehalt im Gasgemisch, der u. U. zu einer unerwünschten Verseuchung der Anlage führen kann. Solche Gesichtspunkte gelten dann auch — oft in erhöhtem

³⁰ E. SIRTIL, Teil eines Vortrags vor dem Halbleiterrausschuß des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften am 29. 3. 1966 in Bad Pyrmont.

Maße — für die weiter oben beschriebenen Fälle, bei denen Chlorwasserstoff einem schon bestehendem Chlorsilan-Wasserstoff-Gemisch zugesetzt wird. Ätzverfahren, die ohne Verwendung gasförmigen Chlorwasserstoffs arbeiten, basieren auf der Stabilität von Siliciumdichlorid bei höheren Temperaturen. Gemische von Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff mit hohem SiCl_4 -Partialdrücken haben sich zwar gelegentlich bewährt, doch bisher keine größere technische Bedeutung erlangt. Bei größerer Verdünnung mit Inertgas, sofern dieses rein genug ist, könnte SiCl_4 (mit oder ohne Wasserstoff) für diesen Fall als Ätzmittel jedoch an Interesse gewinnen.

Auch bei der Siliciumabtragung mit Hilfe einer Transportreaktion ist die unterschiedliche SiCl_2 -Konzentration im Temperaturgefälle entscheidend. Die von uns beschriebene Ätzmethode dürfte im System

Si-Cl-H das erste Beispiel dieser Art sein. Sie bietet neben der hohen, durch Verwendung von SiCl_4 oder SiHCl_3 bedingten Reinheit eine beachtliche Gleichmäßigkeit der Abtragung über den vollen Bereich der Scheibenoberfläche.

Eine absolute Wertung der verschiedenen Ätzmethoden gestaltet sich schwierig, da in den meisten Fällen die Verfeinerung eines bestimmten Verfahrens zu dem gewünschten Ziele führt. Wir hoffen jedoch, gezeigt zu haben, daß das Studium der Gleichgewichte in einem technisch angewandten chemischen System dazu beiträgt, die verschiedenen Möglichkeiten eines gewünschten Reaktionsablaufes zu erkennen und zu beeinflussen.

Den Herren H. DOBERSTEIN und G. PRÄTZEL danken wir für die gewissenhafte Ausführung der experimentellen Arbeiten.