



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 292

Int.Cl.³

3(51) H 01 L 21/306

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 L/ 2362 460

(22) 24.12.81

(44) 21.12.83

- (71) HUMBOLDT-UNIVERSITAET ZU BERLIN DIREKTORAT F. FORSCHUNG, BFN/DD;
(72) LOEWE, HANS, DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM. ZACH, DIETRICH, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
KALINNA, HELMUT, DIPL.-MIN.; FELBER, IRMGARD DD
(73) siehe (72)
(74) HUMBOLDT-UNIVERSITAET ZU BERLIN DIREKTORAT F. FORSCHUNG 1086 BERLIN UNTER DEN
LINDEN 6

(54) **VERFAHREN ZUR CHEMISCHEN BEARBEITUNG VON GaP OBERFLAECHEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum einebnenden chemischen Abtrag von GaP-Einkristalloberflächen, das vorzugsweise bei der Herstellung polierter GaP-Substratscheiben zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen Verwendung findet. Es dient dabei als Zwischenbearbeitungsschritt zur Beseitigung von Schneid- und Schleifspuren. Darüber hinaus ist es zur chemischen Politur von Bauelementoberflächen sowie von Proben für Strukturuntersuchungen aus GaP geeignet. Die einebnende Auflösung des reaktionsträgen Verbindungshalbleiters GaP wird in neutraler bzw. angesäuerter NaOCl-Lösung bei erhöhter Temperatur unter Zugabe von HF-Lösung erreicht, ohne daß hochaggressive Säuren oder die Oberfläche nachhaltig verunreinigende Schwermetallverbindungen benötigt werden.

236 246 0

Verfahren zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem es möglich ist, GaP-Oberflächen chemisch einebnend abzutragen, so daß Oberflächenrauigkeiten und Kristallstörungen entfernt werden und eine glänzende Oberfläche zurückbleibt.

Das Verfahren eignet sich zur Präparation von GaP-Scheiben für Strukturuntersuchungen, zur Abtragung von Bauelementstrukturen, vor allem aber als Zwischenbearbeitungsschritt zur Herstellung polierter GaP-Substratscheiben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß man mit siedenden Mischungen von H_2O_2 -Lösungen mit konzentrierter H_2SO_4 oder auch von HCl mit HNO_3 (Somogyi, M., Schiller, V.: Kristall und Technik 13 (1978), S. 293 - 302) (Königswasser) GaP-Oberflächen orientierungsunabhängig abtragen kann. In beiden Fällen handelt es sich um Mischungen mit hochaggressiven Säuren, die zum Teil giftige Dämpfe entwickeln und aus Gründen des Arbeits- und Gesundheitsschutzes sowie der Korrosionsgefährdung vermieden werden sollten.

Lösungen von $KMnO_4$ mit Zusätzen von HF , $AgNO_3$, Essigsäure und Kaliumazetat wurden ebenfalls zum Polieren von GaP-Oberflächen vorgeschlagen (DL-WP 119 825). Neben der geringen Haltbarkeit der Ätzlösungen im siedenden Zustand haben diese Lösungen den Nachteil, Schwermetalle zu enthalten, die sich nachteilig auf die Funktion von Halbleiterbauelementen auswirken. So scheiden sich beispielsweise Silberionen auf der polierten Oberfläche

che ab, die nur schwer mit anderen Atzlösungen zu entfernen sind, welche ihrerseits die erzielte Oberflächenqualität wieder zerstören.

Es ist eine weitere Gruppe von Atzlösungen bekannt, mit denen sich GaP-Oberflächen strukturlos abtragen lassen. Sie enthalten Salze der unterchlorigen Säure oder freies Chlor, das gegebenenfalls erst auf der Polierplatte einer Wischpoliervorrichtung durch Säurezugabe freigesetzt wird.

Schwach alkalische Hypochloritlösungen, die zur Politur von GaAs geeignet sind (US-PS 3 324 652 Cl. 156 - 17), greifen GaP mit seiner viel festeren Bindung zwischen den Komponenten nicht merklich an. Zusammen mit gleichzeitig mechanisch abtragenden Zusätzen wie SiO_2 geringer Korngröße sind sie jedoch zur Wischpolitur von GaP geeignet (DL-WP 125 389 und DL WP 146 669). Erhöht man die Oxidationskraft der Polierlösung, indem man Hypochloritlösungen gegebenenfalls in der Poliervorrichtung Säuren zusetzt und damit unter anderem freies Cl_2 entwickelt, so werden auch GaP-Oberflächen angegriffen. Eine technische Anwendung mit genügender Abtragsgeschwindigkeit finden diese Lösungen nur in Wischpolierverfahren, in denen der Abtrag durch die Wirkung des Poliертuches unterstützt wird (DE-OS 2 558 929, US-Prior 537 478 v. 30. 2. 74).

Lösungen von Chlor oder Brom in organischen Lösungsmitteln wie Methanol (Somogyi, M., Schiller, V.: Kristall und Technik 13 (1978) S. 293 - 302; Fuller, C.S., Allison, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) S. 880) verbieten sich aus Gründen der Geruchsbelästigung und des Arbeitsschutzes.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein Verfahren anzugeben, mit dem GaP-Oberflächen aller Kristallorientierungen unter Vermeidung obengenannter Nachteile strukturlos und gegebenenfalls polierend aufgelöst werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen, bei dem Lösungen verwendet werden, die keine aggressiven, stark korrodierenden Substanzen enthalten, in unerheblichem Maße gesundheitsschädigende Dämpfe entwickeln und nicht zur Oberflächenkontamination durch beispielsweise Schwermetallionen führen. Zur Lösung der gestellten Aufgabe wird davon ausgegangen, daß zum chemischen Polieren von Halbleitermaterialien meist Lösungen von Oxidationsmitteln mit Komplexbildnern für die Reaktionsprodukte Verwendung finden. Für GaAs werden z. B. vorteilhaft Lösungen von Alkalisalzen der unterchlorigen Säure verwendet, die von der Herstellung her oder absichtlich zugesetzt Hydroxid- oder Karbonationen enthalten, ohne daß deren Funktion als Komplexbildner für Ga in jedem Falle erkannt wurde.

Da das Oxidationspotential dieser Lösungen für die Auflösung von GaP-Oberflächen zu niedrig ist, setzt man diesen Lösungen Säuren zu und entwickelt zumindest teilweise intermediär unterchlorige Säure und freies Chlor, die GaP zu oxidieren imstande sind. Unbeabsichtigt beseitigt man damit die für eine ungehemmte Auflösung erforderlichen Hydroxid- und Karbonationen. Den gleichen Nachteil haben natürlich wäßrige Lösungen von freiem Chlor.

Die erfindungsgemäße Lösung der gestellten Aufgabe besteht nun darin, daß das höhere Oxidationspotential der Reaktionsprodukte einer angesäuerten Hypochloritlösung genutzt wird, ohne die dabei auftretenden Nachteile in Kauf zu nehmen. Die in neutralen bzw. schwach sauren Lösungen fehlenden Hydroxid- bzw. Karbonationen werden durch Zusatz von Flußsäure in ausreichender Konzentration als Komplexbildner ersetzt. Um die Abtragsgeschwindigkeit der technologisch erforderlichen anzupassen, wird die Lösung bei erhöhter Temperatur angewandt und in geeigneter Weise während der Anwendung bewegt.

Das Verfahren findet vorteilhaft Anwendung zur einseitigen Zwischenätzung der trenngeschliffenen GaP-Scheiben vor der abschließenden Wischpolitur. Es erspart das zeitaufwendige beidseitige Läppen der trenngeschliffenen GaP-Scheiben, das zum

Abtrag gestörter Kristallbereiche und von größeren Unebenheiten gegenwärtig erforderlich ist.

Ausführungsbeispiel

Zu 500 ml destilliertem Wasser, das auf 70 °C erwärmt wurde, werden in Form konzentrierter technischer Hypochloritlösung 0.1 mol/l NaOCl und 0.01 mol/l NaOH sowie in Form von konzentrierter HF-Lösung 0.2 mol/l HF zugefügt. Trenngeschliffene GaP-Scheiben der Orientierung (111), die sich in einem oszillierenden PTFE-Korb befinden, werden in diesem Gemisch bei annähernd konstant gehaltener Temperatur 15 min behandelt. Dabei werden 12 µm abgetragen und je nach Ausgangszustand mattglänzende bis hochglänzende Oberflächen erhalten.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß die GaP-Oberflächen mit einer wäßrigen Lösung, die Hypochloritionen, Moleküle der unterchlorigen Säure und freies Chlor sowie Fluorwasserstoffmoleküle und Fluoridionen enthält und bei Temperaturen zwischen 40° und 100° , vorzugsweise bei 70°C , mit oder ohne erzwungene Konvektion behandelt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung Hypochloritionen, Moleküle der unterchlorigen Säure und freies Chlor mit einem Oxidationsäquivalent von 0.04 bis 1 Val/l, vorzugsweise 0.2 Val/l, enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Fluorwasserstoffmoleküle und Fluoridionen insgesamt 0.02 bis 1 mol/l, vorzugsweise 0.2 mol/l, beträgt.