



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 219 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 L 21/306

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD H 01 L / 323 479 0	(22)	20.12.88	(45)	27.05.92
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DD				
(72)	Nippe, Bernd, Dr.-Ing. Dipl.-Phys.; Rudolf, Erika, Dipl.-Chem.; Klemke, Bärbel; Friedrich, Bettina; Schinkel, Martina, DE				
(73)	Institut für Halbleiterphysik Frankfurt (Oder), Patentbüro, Walter-Korsing-Straße 2, PSF 4 09, O - 1200 Frankfurt (Oder), DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Ätzverfahren zum Materialabtragen von Indiumphosphidkristallen, insbesondere (001)-InP-Substratscheiben				

(55) Optoelektronik; Indiumphosphidkristalle; Substratscheiben; Materialabtrag; naßchemisches Ätzen; Rauhtiefe; Ätzlösung; Säuregemisch; stabiles Ätzverhalten; Spüllösung

(57) Die Erfindung betrifft ein Ätzverfahren zum Materialabtragen von Indiumphosphidkristallen, insbesondere (001)-InP-Substratscheiben, die der mikro- und optoelektronischen Bauelementeproduktion dienen, sowie einen Materialabtrag unter der Bedingung, daß die Rauhtiefe geschliffener und galäppter InP-Oberflächen nach dem Ätzen zwischen 2,0 und 10,0 µm variiert, ermöglicht. Die Oberfläche geätzter, gespülter und getrockneter InP-Scheiben muß matt glänzen. Sie muß bei visueller und lichtmikroskopischer Prüfung frei sein von Oxidbelägen, Schleiern oder Flecken. Erfindungsgemäß werden die gestörten Schichten mit einem Säuregemisch vom InP-Substrat abgetragen. Dabei wird Chlor nach bekannten Reaktionen aus HCl mittels HNO₃ freigesetzt, das Cl₂ in Essigsäure gelöst, wobei als letztendlich steuernde Komponente Bromid bzw. Brom im Unterschuß zu Cl₂ im Gemisch vorliegen muß. Die Belagbildung beim Spülen der geätzten Scheiben wird erfindungsgemäß durch eine Br₂ und Cl₂ reduzierende, wäßrige Spüllösung verhindert.

Patentanspruch:

1. Ätzverfahren zum Materialabtragen von Indiumphosphidkristallen, insbesondere (001)-InP-Substratscheiben unter Anwendung eines Tauch- oder Rotationsätzverfahrens und eines Säuregemisches, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Ätzgemisch Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure in einer Konzentration von 4 bis 8 mol l^{-1} für CH_3COOH , von 4 bis 7 mol l^{-1} für HCl von 1 bis 4 mol l^{-1} für HNO_3 , von 0,05 bis $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ für HBr , enthält, und daß die HCl -Konzentration die HNO_3 -Konzentration um das 1,7- bis 3,2fache übersteigt und HCl im Überschuß zu HBr vorliegt und das Ätzmittel eine Temperatur im Bereich von $0-80^\circ\text{C}$ aufweist, und daß das geätzte Substrat mit einer wäßrigen Lösung, die mindestens eine auf Chlor und Brom reduzierend wirkende Komponente enthält bei einer Temperatur im Bereich von $0-80^\circ\text{C}$ gespült wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die reduzierende, wäßrige Spüllösung Kalium- oder Natriumsulfit im Konzentrationsbereich zwischen $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ und ihrer Sättigung enthält, wobei mit H_2SO_4 auf pH-Werte von 0,5 bis 6,5 angesäuert werden kann oder die Alkalisulfitlösung durch schweflige Säure ersetzt werden kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Ätzverfahren zum Materialabtragen von Indiumphosphid-Kristallen und insbesondere zum Ätzen von (001)-InP-Scheiben, die in der Halbleiterverarbeitenden Industrie zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen angewandt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es gehört zum Stand der Technik, Indiumphosphid-Substratscheiben von kompakten Einkristallen abzutrennen und die Scheibenoberfläche durch mechanische, chemische bzw. physikalisch-chemische Verfahrensschritte für die opto- oder mikroelektronischen Bauelementeprozesse vorzubereiten. Bei der mechanischen Bearbeitung, z. B. Schleifen oder Läppen, verbleibt auf dem Einkristallsubstrat eine gestörte Oberflächenrandschicht, die sich u. a. durch chemisch-mechanisches Polieren oder naßchemisches Ätzen mehr oder weniger beseitigen läßt. Ein bekanntes Ätz- und Politurbeizgemisch für InP u. a. AlIBV-Halbleiter basiert auf einer Lösung von Brom in Methanol. Oft wird Methanol durch Essigsäure, Chloroform, Tetrachlormethan oder Toluol vollständig oder teilweise ersetzt. Nachteilig für die Anwendung dieser Mischungen sind die hohen Kosten, das zeitlich instabile Ätzverhalten, die Brand- und Explosionsgefährdung durch Methanol, die gesundheitsschädigende Wirkung von Brom, Methanol und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Auch sind die ökonomischen Aufwendungen für die umweltgerechte Vernichtung oder ein Regenerieren der Restlösungen erheblich. Außerdem ist die belagfreie Trocknung bzw. fleckenfreie Reinigung der geätzten Oberflächen problematisch und mit einem hohen Verbrauch an teuren organischen Lösungsmitteln verbunden. Aufgrund ihres zumeist diffusionskontrollierten Ätzverhaltens bewirken die Brom-Methanol-Ätzgemische eine starke Glättung der InP-Oberfläche, wobei die mittlere Rauhtiefe unter $1,0 \mu\text{m}$ absinkt. Dieser Effekt wird für Substratscheibenvorderseiten auch gewünscht. Auf der Scheibenrückseite sollte die Rauhtiefe aber größer als $1,0 \mu\text{m}$ sein, weil sich raue Oberflächen als weniger sensibel gegenüber lokaler mechanischer Beschädigung erwiesen haben. Einige Nachteile, die die Br_2 -haltigen organischen Gemische besitzen, lassen sich mit wäßrigen, sauren Ätzmitteln vermeiden, die außer Brom noch komplexbildende Bromide im Überschuß enthalten. Auch bei diesen wäßrigen Bromlösungen verläuft die chemische Umsetzung des InP unter Diffusionskontrolle. Daraus folgt eine unerwünschte Glättung geätzter Scheibenrückseiten. Beim diffusionskontrollierten Ätzen wird oft eine Vergrößerung der Unebenheit bzw. der Planparallelitätsfehler geätzter Scheiben beobachtet. Zum Blankätzen von InP sind $\text{HCl-H}_2\text{O}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$ -Gemische geeignet, wobei die Konzentration der einzelnen Komponenten das Ätzergebnis beeinflusst. Diese H_2O_2 -haltigen Lösungen sind zeitlich instabil. Für die Produktionsanwendung ist die Reproduzierbarkeit der Resultate zu gering. Zum anisotropen Ätzen des Indiumphosphids dienen vorwiegend Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, wobei als Reaktionsmoderatoren Wasser und Essigsäure zum Einsatz kommen. Diese Lösungen haben den Nachteil, daß die Rauhtiefe geätzter Flächen aufgrund ausgeprägter Anisotropieeffekte unerwünscht auf über $10 \mu\text{m}$ anwächst. Derart raue Oberflächen wirken sich auf die Weiterverarbeitung der Scheiben ebenfalls ungünstig aus.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines Ätzverfahrens für Indiumphosphidkristalle; insbesondere (001)-InP-Substratscheiben oder geläppten InP-Substratscheiben, wobei das Verfahren eine Oberflächenrauhtiefe von 2,0 bis $10,0 \mu\text{m}$ gewährleistet und die eingesetzten Ätzmittel und Spüllösungen dabei aus ökonomischen sowie sicherheitstechnischen Gründen weder Methanol noch chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

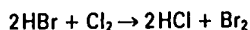
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ätzverfahren für Indiumphosphidkristalle, insbesondere (001)-InP-Substratscheiben anzugeben, bei dem ein materialabtragendes Ätzmittel und ein entaktivierendes Spülmittel nacheinander auf die InP-Oberfläche einwirken, wobei das Ätzmittel weder stark polierenden noch stark selektiven Charakter aufweist. Diese Aufgabe wird durch das Ätzverfahren zum Materialabtragen von Indiumphosphidkristallen, insbesondere (001)-InP-Substratscheiben unter Anwendung eines Tauch- oder Rotationsätzverfahrens und eines Säuregemisches erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Ätzgemisch Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure, in einer Konzentration von 4 bis 8 mol l⁻¹ für CH₃COOH, von 4 bis 7 mol l⁻¹ für HCl von 1 bis 4 mol l⁻¹ für HNO₃, von 0,05 bis 1,0 mol l⁻¹ für HBr, enthält, und daß die HCl-Konzentration die HNO₃-Konzentration um das 1,7- bis 3,2fache übersteigt und HCl im Überschuß zu HBr vorliegt und das Ätzmittel eine Temperatur im Bereich von 0–80°C, vorzugsweise 20°C aufweist, und daß das geätzte Substrat mit einer wäßrigen Lösung, die mindestens eine auf Chlor und Brom reduzierend wirkende Komponente enthält bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 80°C, vorzugsweise aber bei 30°C, gespült wird. Die Erfindung wird vorteilhaft dadurch ausgestaltet, daß die reduzierende, wäßrige Spüllösung Kalium- oder Natriumsulfit im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mol l⁻¹ und ihrer Sättigung enthält, wobei die Spüllösung mit H₂SO₄ auf pH-Werte von 0,5 bis 6,5 angesäuert werden kann oder die Alkalisulfitlösung durch schweflige Säure ersetzt werden kann.

Ausführungsbeispiel

Das Ätzgemisch enthält Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Bromwasserstoffsäure, wobei letztere durch äquivalente Bromid- oder Bromanteile ersetzt werden kann. Die Halogenwasserstoffsäuren, HCl und HBr, greifen InP in konzentrierter sowie mäßig verdünnter Lösung anisotrop, selektiv an. Beim Ätzen wächst die Rauhtiefe geläppter oder geschliffener Oberflächen von ca. 3 µm auf 10 bis 20 µm an. HCl und HBr setzen das Indiumphosphid im Sinne einer Austauschreaktion zu PH₃ und In-Halogenid um. Daher werden die selektiven, reaktionskontrollierten Ätzprozesse durch geeignete Oxydationen überlagert, die diffusionskontrolliert ablaufen. Reine, konzentrierte HNO₃ oxydiert InP-Oberflächen stark, wobei passivierende Schichten entstehen. Aus Salzsäure und Salpetersäure bilden sich Nitrosylchlorid und Chlor, die bekannten, reaktionsfreudigen Bestandteile des Königswassers:

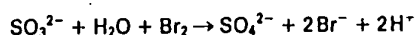


Das entstehende Chlor wird in reichlich Essigsäure gelöst, die unter den gegebenen Bedingungen gegenüber Oxydation und Halogenierung relativ beständig ist. Der CH₃COOH-Anteil beeinflusst über eine Viskositätsänderung die unter Diffusionskontrolle ablaufenden Teilreaktionen, wobei eine große CH₃COOH-Zugabe die Ätzcharakteristik in Richtung Selektivität verschiebt. Dieser Effekt wird erfindungsgemäß genutzt, um rauhe Oberflächen zu erzeugen. Die Bromidzugabe verringert die Rauhtiefe auf 2,0 bis 10,0 µm. Mit dem jeweiligen Bromidanteil wird der Ätzprozeß steuernd beeinflusst. Als aktive Komponente entsteht aus den Bromiden bzw. HBr freies Br₂:



Auch eine Zugabe von reinem Br₂ zur Ätzlösung führt zu der gewünschten Wirkung auf die Rauhtiefe. Der Steuereffekt einer Bromid- oder Bromzugabe beruht auf den komplexen Teilreaktionen an der InP-Oberfläche bzw. in der Grenzschicht. Die erzielte Wirkung ist teilweise synergistischer Natur, da Brom dem Chlor bezüglich der Reaktionen mit Phosphor und Indium ähnlich ist. Sehr wesentlich ist aber, daß in der Ausgangsmischung HCl im Vergleich zu HBr, Brom oder Bromid in deutlichem Überschuß vorliegt. Der Reaktionsverlauf an der Phasengrenze, InP-Ätzlösung, wird von der ständigen Rekombination des Broms bestimmt. Das überschüssige Chlor setzt sich sofort mit dem Indiumbromid zu Indiumchlorid und Brom um. Der Chlorüberschuß stabilisiert letztendlich die Oxydationsreaktionen, die über Br₂ ablaufen. Dieser Rekombinationsprozeß ermöglicht die reproduzierbare Langzeitnutzung einer Ätzbadfüllung.

Da Brom gut an InP-Oberflächen haftet und Bromwasser (hypobromige Säure) schwerlösliche Oxidbeläge auf dem InP erzeugt, werden die InP-Scheiben bei dem erfindungsgemäßen Ätzverfahren sofort nach dem Ätzen mit einer Reduktionsmittellösung behandelt, die basisch oder neutral ist bzw. mit anorganischen oder organischen Säuren auf pH-Werte von 0,5 bis 6,5 angesäuert wird. Das Reduktionsmittel muß die schnelle Umsetzung des Broms zu Bromid gewährleisten. Bevorzugt werden Spüllösungen, die schweflige Säure oder Alkalisulfit enthalten. Die Sulfitionen werden durch Brom zum Sulfat oxydiert:



Abschließend können die Proben mit deionisiertem Wasser gespült werden. Ein fleckenfreies Trocknen der Proben mit gereinigter Luft ist möglich, bevorzugt ist unter einer inerten Atmosphäre zu trocknen. Die Ätzlösungen werden aus folgenden Standardsäuren hergestellt:

Salzsäure (37%), spezialrein für Mikroelektronik
 Essigsäure (100%), spezialrein für Mikroelektronik
 Salpetersäure (65%), reinst zur Analyse
 Bromwasserstoffsäure (40%), zur Analyse
 Brom, reinst zur Analyse

Die Spüllösungen werden aus deionisiertem Wasser sowie Natriumsulfit (zur Analyse) und Schwefelsäure (reinst zur Analyse) hergestellt.

Beim Ätzen geschliffener (001)-InP-Scheiben besteht die Ätzbadfüllung aus 417 ml Essigsäure, 385 ml Salzsäure, 156 ml Salpetersäure und 7,3 ml Brom. Die Scheiben werden beidseitig geätzt, wobei eine karottenförmige Ätzschale die Benetzung beider Scheibenseiten gewährleistet. In 6 min Ätzzeit werden von jeder Scheibenseite 30 µm Material abgetragen. Die mittlere Rauhtiefe beträgt 5,3 µm. Die geätzten Scheiben werden in Natriumsulfatlösung ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$) gespült, die mit Schwefelsäure auf pH ca. 6,0 eingestellt ist.

Beim Ätzen geläppter InP-Scheibenrückseiten besteht die Ätzbadfüllung aus 300 ml Essigsäure, 480 ml Salzsäure, 180 ml Salpetersäure und 40 ml Bromwasserstoffsäure. Die geläpften Scheiben sind gut auf chemisch resistente Trägerplatten aufgekittet. Geätzt werden lediglich die geläpften Scheibenrückseiten. Die Lappstörsschicht ist 11 µm dick. Sie wird binnen 2 min durch Ätzen eliminiert. Die geätzte Oberfläche besitzt eine mittlere Rauhtiefe von 3,7 µm. Als Spüllösung dient $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Natriumsulfatlösung, die nicht angesäuert wird. Die Scheiben werden mit deionisiertem Wasser abgespült und mit gereinigter Druckluft getrocknet.