



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **268 807 A1**

4(51) H 01 L 21/308
C 23 F 1/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP H 01 L / 312 982 0	(22)	17.02.88	(44)	07.06.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Werk für Fernsehelektronik, Ostendstraße 1-14, Berlin, 1160, DD
(72)	Keppel, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Kloth, Bernd, Dr.-Ing.; Fait, Martin, Dipl.-Chem.; Szuszinski, Kurt, Dipl.-Ing., DD

(54) **Ätzmittel zur Erzeugung von Mesa- und Grabenstrukturen**

(55) Ätzmittel, Mesastrukturen, Grabenstrukturen, Ätzschutzmaske, Fotolackschicht, A3-B5-Halbleiteroberflächen, ternäre Mischungen, quaternäre Mischungen, Iodsäure, Mineralsäuren

(57) Die Erfindung betrifft ein Ätzmittel zur Erzeugung von Mesa- und Grabenstrukturen mittels geeigneter Ätzschutzmasken, das bei der Herstellung von geeigneten Oberflächen für die nachfolgende epitaktische Abscheidung von lichtabstrahlenden Facettenoberflächen und Vereinzelungsrillen Anwendung findet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in wäßriger Lösung eine Mischung aus Iodsäure oder Substanzen, die infolge einer Einstellung von Protolysegleichgewichten Iodationen freisetzen und aus Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure, eingesetzt wird.

Patentansprüche:

1. Ätzmittel zur Erzeugung von Mesa- und Grabenstrukturen mittels geeigneter Ätzschutzmasken, insbesondere Fotolackschichten für A3-B5-Halbleiteroberflächen sowie ternäre und quaternäre Mischungen, gekennzeichnet dadurch, daß in wäßriger Lösung eine Mischung aus Iodsäure oder Substanzen, die infolge einer Einstellung von Protolysegleichgewichten Iodationen freisetzen und aus Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure eingesetzt wird.
2. Ätzmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß 0,001 Mol/l bis zur Sättigung Iodsäure und 12 Mol/l Salzsäure im Volumenverhältnis 1:1 verwendet werden.
3. Ätzmittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur des Ätzmittels 0°C bis 100°C, vorzugsweise 23,5°C, beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Ätzmittel zur Erzeugung von Mesa- und Grabenstrukturen mittels geeigneter Ätzschutzmasken, das bei der Herstellung von geeigneten Oberflächen für die nachfolgende epitaktische Abscheidung, von lichtabstrahlenden Facettenflächen und von Vereinzelungsrillen Anwendung findet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die chemische Auflösung von A3-B5-Halbleiteroberflächen mit dem Ziel, durch örtlich begrenzte Ätzung Mesa- oder Grabenkonfigurationen zu erzeugen, sind eine Vielzahl unterschiedlicher Ätzlösungen bekannt, die sich sowohl in der Art des Lösungsmittels als auch in der chemischen Substanz des Oxidationsmittels unterscheiden. Diese Vielfalt ist im Sinne einer Vereinheitlichung des technologischen Bearbeitungsschrittes des naßchemischen Ätzens von binären sowie ternären und quaternären A3-B5-Halbleitern, u. a. auch wegen der sehr unterschiedlichen Ätzraten, nachteilig und läßt ihre jeweilige Anwendung nur unter bestimmten und speziellen Voraussetzungen zu. Unter diesem Aspekt stehen als universelle Ätzmittel das HCl/HNO₃ (Samogyi, M.; Schiller, V. — Krist. Tech. 13, 1978, 3, S. 293) sowie das Br₂/CH₃OH-System (Tarui, Y.; Kamiya Y.; Marada J. — J. electrochem. Soc. 118, 1971, 1, S. 118. Adachi S. — J. electrochem. Soc. 129, 1982, 4, S. 883) zur Verfügung. Das HCl/HNO₃-System weist infolge des Cl₂- oder NOCl-Entweichens als reaktive Komponenten nur eine geringe Stabilität auf. Weiterhin schließt seine Anwendung den Einsatz von Fotolack- als auch Metallmasken aus. Ähnliche nachteilige Eigenschaften besitzt das Br₂/CH₃OH-System, das wegen des hohen Br₂-Dampfdruckes einer raschen Verarmung des Oxidationsmittels unterliegt und das Fotolackmasken sehr schnell auflöst. Hinzu kommt die Giftigkeit und Brennbarkeit des Lösungsmittels. Außerdem ist die Ätzrate stark vom Substratmaterial abhängig, was die Anwendung bei der chemischen Ätzung von beispielsweise Spiegelaustrittsflächen bei Halbleiterlasern unmöglich macht.

Folgende Ätzraten sind für das Br₂/CH₃OH (1,3 Vol.-%)-System bei Raumtemperatur bekannt:

GaAs — 4,87 µm/min (Tarui J.; Kamiya Y., Marada J. — J. electrochem. Soc. 118, 1971, 1, S. 118), GaP — 0,46 µm/min (Samogyi, M.; Schiller, V. — Krist. Tech. 13, 1978, 3, S. 393) und InP — 14,70 µm/min (Adachi, S. — J. electrochem. Soc. 129, 1982, 4, S. 883).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Ätzmittel zur Erzeugung von Mesa- und Grabenstrukturen zu schaffen, das eine Vereinheitlichung der Herstellung optoelektronischer Halbleiterbauelemente, die auf unterschiedliche Halbleitermaterialien basieren, ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Ätzmittel zur Erzeugung von Mesa- und Grabenstrukturen zu schaffen, das insbesondere gegen strukturierte Fotolackmasken inert ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in wäßriger Lösung Iodsäure oder Substanzen, die infolge einer Einstellung von Protolysegleichgewichten Iodationen freisetzen und Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure im Volumenverhältnis 1:1 bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C, vorzugsweise 23,5°C, verwendet werden. Durch das Vermischen dieser Komponenten in einer Redoxreaktion mit nachgelagerten Additions- oder Komplexbildungsreaktionen werden Iodchlorid oder Iodtrichlorid als oxidierenden Bestandteil erzeugt.

Die Iodsäure liegt in einer Konzentration von 0,001 Mol/l bis zur Sättigung vor. Es werden 12 Mol/l Salzsäure verwendet. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Ätzmittels werden sowohl Isolator- und Metallmasken als auch insbesondere Fotolackmasken nicht angegriffen.

Die Ätzraten von verschiedenen binären und ternären A3-B5-Halbleiteroberflächen mit der Ätzlösung sind relativ einheitlich, das sich im Abtrag für die Zusammensetzung 1 Volumenteil 22% HIO₃:1 Volumenteil HCl nach 3 min bei 23,5°C ausdrückt:

GaAs	9,5 µm
Ga _{0,52} As _{0,38} P	10,0 µm
GaP	11,0 µm
InP	12,0 µm

Dieses Charakteristikum ermöglicht die gleichmäßige Auflösung von Doppelheterostrukturen mit sich abwechselnden Schichten unterschiedlich zusammengesetzter Halbleiterzonen. Durch Variation der Konzentration der Iodsäure und dem damit verbundenen unterschiedlichen Angebot an Oxidationsmittel Iodchlorid oder Iodtrichlorid ist eine einfache Einstellung verschiedener Abtragsraten möglich. Infolge der komplexen ICI-Stabilisierung weist das erfindungsgemäße Ätzmittel eine hohe Stabilität auf und garantiert konstante Ätzraten über einen langen Zeitraum.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend anhand von zwei Beispielen näher erläutert werden.

1. Zur Erzeugung von Mesostrukturen, beispielsweise rippenförmigen Erhebungen mit steilen Flanken auf GaP, wird unter Einsatz einer streifenförmig geöffneten Fotolackmaske eine Ätzlösung verwendet, die durch Vermischen von 1 Volumenteil HCl mit 1 Volumenteil 22%iger HIO_3 bereitgestellt wird. Es ergibt sich bei 25°C eine normale Ätzgeschwindigkeit von 2,5 $\mu\text{m}/\text{min}$, bei einer lateralen Ätzgeschwindigkeit von 0,7 $\mu\text{m}/\text{min}$.
2. Zur Erzeugung einer V-förmigen Vertiefung in InP-Substrat wird eine Ätzlösung verwendet, die durch Vermischen von 1 Volumenteil 48%iger HIO_3 mit 1 Volumenteil HCl bereitet wird. Nach einer Ätzzeit von 2,5 min bei 23,5°C werden Ätzgräben erzeugt, deren Flanken 46° gegenüber der Substratoberfläche geneigt sind, und die eine Tiefe von 9 μm aufweisen.