



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 278 004 A1

4(51) H 01 L 21/306

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP H 01 L / 322 864 7	(22)	08.12.88	(44)	18.04.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Werk für Fernsehelektronik, Ostendstraße 1-14, Berlin, 1160, DD
(72)	Janietz, Peter-Johannes, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Rehak, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Heymann, Günter, Prof. Dr. sc. Dipl.-Ing.; Mischke, Helge, Dipl.-Ing.; Graskowski, Frank, Dipl.-Ing., DD

(54)	Verfahren zur Entfernung oxidischer und kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen und zur Stabilisierung von $A_{III}B_V$ -Halbleiterplättchenoberflächen
------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(55) Verfahren, Entfernung, oxidischer, kohlenstoffhaltiger, Verunreinigung, Stabilisierung,

 $A_{III}B_V$ -Halbleiterplättchenoberflächen, Ätzgasgemisch, beschleunigen, Abscheidung, B_V -Komponente

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung oxidischer und kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen und zur Oberflächenstabilisierung von $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleiterplättchen. Die Erfindung wird auf dem Gebiet der Mikro- und Mikrooptoelektronik bei $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleitern für optoelektronische Strukturen für die Lichtleiternachrichtenübertragung und für die GaAs- und InP-Mikroelektronik genutzt. Das Merkmal der Erfindung besteht darin, daß bei $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleiterplättchen von einem inertgasverdünnten Cl_2 - $AsCl_3$ bzw. Cl_2 - PCl_3 -Ätzgasgemisch oder einer Mischung aus beiden ausgegangen wird. Durch Entfernung der oxidischen Bestandteile als Oxychloride und der organischen Bestandteile als CCl_4 und HCl und gleichzeitigen Unterdrückung der beschleunigten Abreicherung der B_V -Komponenten durch die $AsCl_3$ - bzw. PCl_3 -Anteile oder durch beide und gegebenenfalls Abscheidung der B_V -Komponente auf der Oberfläche in reiner Form wird eine saubere, langzeitstabile Oberfläche mit guten elektrischen Eigenschaften erzeugt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung oxidischer und kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen und zur Oberflächenstabilisierung von $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleiterplättchen, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Ätzgas ein inertgashaltiges Cl_2 - $AsCl_3$ -Gemisch bei Arseniden und arsenreichen ternären und quarternären Mischverbindungshalbleitern, ein Cl_2/PCl_3 -Gemisch bei Phosphiden und phosphorreichen ternären und quarternären Mischverbindungshalbleitern oder ein Cl_2 - $AsCl_3$ - PCl_3 -Gemisch bei Mischverbindungshalbleitern mit annähernd gleichem Arsen- und Phosphorgehalt verwendet wird, wobei der $AsCl_3$ - und PCl_3 -Anteil der jeweiligen Sättigungskonzentration im Chlorstrom entspricht, ein Chlorstrom von $2 \times 1000 \text{ ml min}^{-1}$ angewandt, 0–30 Vol.-% Inertgas wie Stickstoff oder Argon zugemischt und in einem ersten Schritt im Ätzreaktor ein Druck kleiner als 100 Pa bei Leistungsdichten größer als $0,5 \text{ W cm}^{-2}$ für 10–270 s aufrechterhalten und danach in einem zweiten Schritt ein Druck größer als 150 Pa bei Leistungsdichten kleiner als $0,1 \text{ W cm}^{-2}$ für 10–240 s eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Sättigung des Chlorstroms mit $AsCl_3$ oder PCl_3 bei Unterdrücken von 100–800 Pa und Temperaturen beim $AsCl_3$ von 20–50°C, beim PCl_3 von 20–60°C erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Anwendungsgebiet der Erfindung betrifft ein plasmachemisches Ätzverfahren unter Verwendung von $AsCl_3/Cl_2$ - bzw. PCl_3/Cl_2 -Ätzgasgemischen im Falle von arsen- bzw. phosphorreichen Oberflächen von $A_{III}B_V$ -Verbindungs- bzw. Mischverbindungshalbleitern. Es werden oxidische und kohlenstoffhaltige Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt und gleichzeitig Strukturdefekte, die durch Wechselwirkung mit Ionen des Ätzplasmas und durch Abreicherung der Ätzprodukte der B_V -Komponente, die leichter flüchtig als die der A_{III} -Komponente sind, weitgehend beseitigt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Plasmachemische Ätzprozesse zur Reinigung, Tiefenätzung und Strukturierung von Halbleitermaterialien, insbesondere Silizium und $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleitern werden seit längerer Zeit in der Technologie der Produktion mikro- und mikrooptoelektronischer Bauelemente erfolgreich eingesetzt. Basierend auf der hinreichenden Flüchtigkeit besonders der Elementchloride des Arsens, Phosphors, Indiums, Galliums, Aluminiums und vor allem aber des Siliziums werden eine Vielzahl von Ätzgasgemischen vorgeschlagen, die chlorhaltige Komponenten, insbesondere CCl_4 und höhere Halogenkohlenwasserstoffe (Freone), aber auch BCl_3 enthalten. Chlor selbst ist aufgrund seiner hohen Reaktivität als alleiniges Ätzgas weniger gut geeignet, da bei geringen Schwankungen der Parameter des Ätzreaktors erhebliche Unterschiede in der Ätzgeschwindigkeit auftreten, so daß Chlor selbst nur als Zumischung verwendet wird (R. H. Burton, Dry Etching for $A_{III}B_V$ -Compound Semiconductor in Dry Etching for Mikroelektronik ed. R. A. Powell Elsevier 1984; D. Flamm, Basic Principle of Plasma Etching in VLSI-Electronics Microstructure Science Vol. 8 ed. N. Einspruch Acad. Press 1984, M. Kimizuma J. Vac. Sci. Technol. B 1 [1985] 16). Der Einsatz von kohlenstoffhaltigen Chlorispendern als Ätzgas bewirkt beim Einsatz üblicher Ätzgase die Abscheidung von Glimmpolymeren, die nur unzureichend durch Sauerstoffplasmen entfernt werden können. Das macht sich besonders bei nachfolgenden Hochtemperaturschritten technologisch störend bemerkbar. Auch beim Einsatz von C_2 -Freonen wie im WP H01 L 313761.1 beschrieben wird, der zur Minimierung der Glimmpolymerenbildung führt, ist dieser Nachteil prinzipiell nicht ausgeschlossen.

Naßchemische Verfahren scheiden für viele Zwecke trotz ihrer hohen Produktivität und geringen apparativen Kosten wegen nachfolgender Deckschichtbildung, die zumeist zu dünnen Oxidbelägen führt, aus. Diese Alterungserscheinungen erfordern ein technologisches Zwangsregime, das trotzdem nicht in jedem Fall zum Erfolg führt.

Zur Stabilisierung der Oberfläche besonders oxidationsempfindlicher $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleiteroberflächen wie z. B. AlGaAs mit höherem Aluminiumanteil wurde im WP H01 L 261291 eine Oberflächenanreicherung mit Arsen beschrieben, die spontan bei der anodischen Oxidation in gepufferten wäßrigen Elektrolytlösungen entsteht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung oxidischer und kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen und zur Oberflächenstabilisierung von $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleiterplättchen bei sicherer Technologie und unter Aufrechterhaltung der Reproduzierbarkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein trockenchemisches Ätzverfahren $A_{III}B_V$ -Verbindungs- und Mischverbindungshalbleiterplättchen ohne wesentlichen Ätzabtrag von oxidischen und kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen oberflächlich zu befreien und die Oberfläche des Halbleiterplättchens für längere Zeit zu stabilisieren. Erfindungsgemäß wird die

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden.

1. Ein GaAs-Halbleiterplättchen mit einer abschließenden Epitaxieschicht der Zusammensetzung $\text{GaAs}_{0,6}\text{P}_{0,4}$ wird 60 s plasmachemisch bei einem Druck von 100 Pa und einer Leistungsdichte von 1 W cm^{-2} und nachfolgend 30 s bei einem Druck von 500 Pa und einer Leistungsdichte von $0,05 \text{ W cm}^{-2}$ plasmachemisch geätzt. Das Ätzgasgemisch besteht aus einer Cl_2 - AsCl_3 -Mischung, indem bei Raumtemperatur Chlor mit einer Geschwindigkeit von 500 ml min^{-1} durch einen AsCl_3 -gefüllten Flüssigkeitsverdampfer, in dem ein Druck von 50000 Pa herrscht, geleitet wird und mit 20% Stickstoff verdünnt ist.
2. Ein GaAs-Halbleiterplättchen bedeckt mit einer Epitaxieschicht der Zusammensetzung $\text{AlO}, 3 \text{ GaO}, 7 \text{ As}$ wird 30 s plasmachemisch bei 75 Pa und einer Leistungsdichte von $1,5 \text{ W cm}^{-2}$ geätzt. Danach wird 60 s bei 500 Pa und $0,03 \text{ W cm}^{-2}$ gehalten. Das Ätzgemisch wird wie im Ausführungsbeispiel 1 dargestellt, erzeugt.
3. Ein InP-Halbleiterplättchen mit einer abschließenden Schicht der Zusammensetzung $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}_{0,35}\text{P}_{0,65}$ wird 120 s plasmachemisch geätzt. Der Druck beträgt dabei 75 Pa, die Leistungsdichte $0,75 \text{ W cm}^{-2}$. Das Ätzgasgemisch besteht aus einer 2:3-Mischung von Cl_2 - AsCl_3 . Es wird hergestellt, indem 300 ml min^{-1} Cl_2 durch AsCl_3 bei einem Unterdruck von 30000 Pa geleitet werden und von Cl_2 - PCl_3 , erzeugt, indem 350 ml min^{-1} Cl_2 durch PCl_3 bei 30°C und einem Unterdruck von 35000 Pa geleitet werden und mit 10% Argon verdünnt wird. Die abschließende Ätzung erfolgt 30 s bei 500 Pa und $0,05 \text{ W cm}^{-2}$ mit einer Cl_2 - AsCl_3 -Ätzgasmischung, hergestellt, indem man bei Raumtemperatur 500 ml min^{-1} Cl_2 durch AsCl_3 bei 40000 Pa geleitet werden und anschließend mit 7% Stickstoff verdünnt wird.