



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 286 A1**

4(51) H 01 L 21/302

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP H 01 L / 256 989 2	(22)	23.11.83	(44)	13.08.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Humboldt-Universität zu Berlin, 1080 Berlin, Unter den Linden 6, DD
(72)	Böhme, Hendrik, Dipl.-Ing.; Löwe, Hans, Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Zach, Dietrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kalinna, Helmut, Dipl.-Mineraloge; Dubrau, Ulrich; Köppel, Peter, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum polierenden bzw. isotropen Ätzen von GaP-Oberflächen, wie es besonders für die Wischpolitur von Substratscheiben bzw. für die Ätzung von optoelektronischen Bauelementstrukturen verwendet wird. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß eine wäßrige Polierlösung verwendet wird, die neben Brom Bromidionen und Chloridionen enthält und deren pH-Wert mit Mineralsäuren eingestellt und stabilisiert wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Oberfläche eine wäßrige Lösung mit einem p_H -Wert zwischen 0.2 und 4.8 einwirkt, die neben Brom und Bromidionen Chloridionen sowie daraus entstehende Reaktionsprodukte enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der p_H -Wert mit Mineralsäuren zwischen 0.5 und 3.7 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Mineralsäuren HCL-, HBr oder HJ-Lösungen verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polierprozeß auf einer rotierenden textilbelegten Polierscheibe durchgeführt wird, auf die die Polierlösung aufgetropft wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen, mit dem es möglich ist, Oberflächenrauigkeiten und Kristallstörungen zu entfernen und eine spiegelnd glänzende Oberfläche zu erhalten. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung strukturfrei polierter GaP-Oberflächen und zum weitgehend isotropen Ätzen von Bauelementstrukturen.

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 (DD-WP 119825). 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 ab, die nur schwer mit anderen Ätzlösungen zu entfernen sind, welche ihrerseits die erzielte Oberflächenqualität wieder zerstören.

Es ist eine weitere Gruppe von Ätzlösungen bekannt, mit denen sich GaP-Oberflächen strukturlos abtragen lassen. Sie enthalten Salze der unterchlorigen Säuren 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 3324652 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 oder Ga- bzw. Al-Oxiden sind sie jedoch zur Wischpolitur von GaP geeignet (DD-WP 125389 und DD WP 146669, DE-OS 2600890). 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 Poliertuches unterstützt wird (DE-OS 2558929, US-Prior 537 478 v. 30.2.73).

Nachteil dieser letztgenannten Verfahren ist eine trotz Wischpoliertechnik geringe Abtragsgeschwindigkeit, die dazu führt, daß Polierzeiten von 40 bis 60 min benötigt werden und bei Einsatz mechanisch abtragender Feststoffpartikel in einer Wischpoliersuspension geringfügiger Kristallstörungen an der Oberfläche zurückbleiben.

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) sind aus Gründen des Arbeits- und Brandschutzes wenig geeignet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung strukturfrei polierter, hochglänzender GaP-Oberflächen ohne Oberflächenkristallstörungen mit hoher Abtragsgeschwindigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur chemischen Bearbeitung von GaP-Oberflächen, das die Verwendung starker Mineralsäuren, schwermetallhaltiger Verbindung, mechanisch wirkender Poliermittelkomponenten sowie organischer Lösungsmittel vermeidet und hohe Bearbeitungsgeschwindigkeit erlaubt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur chemischen Bearbeitung von GaP als Oxidationsmittel Brom sowie seine Reaktionsprodukte in wäßriger Lösung verwendet werden. Zur Erhöhung der Löslichkeit von Brom und zur Herabsetzung des lästigen Bromdampfdruckes wird der Lösung erfindungsgemäß ein Bromid, vorzugsweise ein Alkalibromid, zugesetzt, so daß überwiegend Tribromidionen neben freiem Brom und geringen Mengen unterbromiger Säure vorliegen. Als Komplexbildner für die Galliumreaktionsprodukte wird der Lösung erfindungsgemäß ein Chlorid, vorzugsweise ein Alkalichlorid, zugesetzt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den schwach sauren p_H -Wert der Lösung durch Zugabe von Mineralsäuren, vorzugsweise Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, weiter zu erniedrigen und zu stabilisieren. Das Polierverfahren mit dieser Lösungszusammensetzung ist sowohl für isotope Ätzungen mit freier Konvektion als auch für

Ausführungsbeispiele

1. Zur Erzeugung von Mesostrukturen, beispielsweise streifenförmigen Erhebungen auf GaP mit steilen Flanken, wird das Verfahren bei 25°C mit einer Ätzlösung der folgenden Zusammensetzung durchgeführt:

$2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KBr}$
 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$
 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Br}_2$

Mit einer wäßrigen Lösung von HBr wird ein p_H -Wert von 1.2 eingestellt. Es ergibt sich bei freier Konvektion eine Abtragsgeschwindigkeit von $2,8 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$

2. Zur Wischpolitur von GaP-Scheiben wird auf die textilbespannte Polierscheibe einer gebräuchlichen Wischpoliereinrichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 bis $300 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ mit einer Zuflußgeschwindigkeit von $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ eine wäßrige Lösung der folgenden Zusammensetzung aufgetropft.

$2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KBr}$
 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$
 $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Br}_2$

Mit einer wäßrigen HCl-Lösung wird ein p_H -Wert von 2.2 eingestellt. Bei 30°C ergeben sich mit einer Abtragsgeschwindigkeit von $15 \mu\text{m}/\text{min}$ strukturfrei polierte, spiegelnde Oberflächen.