

IV.

C. CASHAU, G.R. 2-2.

857158



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED - de nacionalidad norteamericana - con domicilio en 195 Broadway, NEW YORK (EE.UU.),

por:

"Método para disolución de cromo especialmente aplicable en la preparación de una plantilla fotolitográfica de perfiles muy definidos".

-----:oOo:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a



Según el presente método las plantillas para empleo en procedimientos fotolitográficos y de corrosión se preparan mediante disposición de vapor de cromo sobre un substrato, como una placa de vidrio, y subsiguiente encubrimiento y grabado de los dibujos que interesen en el cromo. Se emplea una mezcla de ácidos fosfórico y sulfúrico como solución corrosiva y su acción se inicia poniendo en contacto un alambre metálico con la superficie del cromo. Las plantillas así preparadas tienen líneas muy bien definidas que deslindan las porciones transparentes de las opacas de la plantilla, y son particularmente adecuadas para empleo en la elaboración de dispositivos semiconductores y circuitos integrados, donde se requiere una resolución fina.

Este invento se refiere, en general, a plantillas perfeccionadas para empleo en procedimientos fotolitográficos y de corrosión, y a métodos mejorados para prepararlas. Las plantillas conforme al invento proporcionan definición y resolución óptica especialmente finas, como se requiere en la manufactura de artículos relativamente pequeños y de gran precisión. Como la elaboración de dispositivos semiconductores y de circuitos integrados demuestra en particular la utilidad de este invento, las plantillas se describirán con referencia especial a la elaboración de dichos dispositivos pero debe entenderse que el invento no se limita a ella, sino que puede aplicarse a otros procedimientos fotolitográficos y de corrosión.

En la elaboración de dispositivos semiconducto-



res y de circuitos integrados, conviene a menudo utilizar procedimientos fotolitográficos y de corrosión para obtener diversos dibujos de materiales depositados o difundidos en un substrato. Por ejemplo, cuando se preparan dispositivos semiconductores, la difusión de una impureza determinante de un tipo de conductividad en un material de base puede ser controlada por medio de una plantilla de óxido. En esos procedimientos, el material de base está provisto de una capa superficial de óxido, de la cual se retira una porción seleccionada para tratar la superficie exponiéndola a diversos gases con impurezas determinantes del tipo de conductividad. La capa de óxido inhibirá la difusión en el material de base conforme a su espesor y al tipo de impureza empleado. Así, la impureza se difunde sólo en las zonas no cubiertas, y se obtiene un material de base con varias zonas de tipos de conductividad diferentes de las del material primitivo. Empleando fases sucesivas de cubrimiento y difusión, se forma una estructura difundida con disposiciones complejas de zonas de diferente tipo de conductividad.

Generalmente, los dibujos de plantilla de óxido se obtienen mediante los usuales procedimientos fotolitográficos y de corrosión, los cuales son muy ventajosos, porque permiten grabar con exactitud dibujos complicados en la superficie del material de base. En dichos procedimientos la superficie oxidada de la placa se reviste de un material fotosensible, para formar una capa protectora o escudo, que se expone luego a la luz ultravioleta a través de una plantilla perforada o estarcidor. Las porciones



de la capa protectora expuestas a la luz se polimerizan. Como estas porciones polimerizadas son insolubles en el líquido revelador, permanecen a modo de película sobre la capa de óxido, mientras que las porciones protegidas del escudo son disueltas por el líquido y dejan en el escudo varias aberturas o ventanas. Como estas aberturas descubren pequeñas zonas en la capa de óxido, un líquido corrosivo, por ejemplo, solución acuosa diluida de ácido fluorhídrico con fluoruro de amonio (6,8 % de HF y 31,6 % de NH_4F), que ataque la capa de óxido, pero no la placa misma, puede aplicarse a la capa fotorresistente y a las zonas expuestas de la capa de óxido para grabar un dibujo de diminutos orificios en dicha capa de óxido. En operaciones subsiguientes, según se ha indicado, pueden difundirse materiales con impurezas, a través de estas aberturas de la plantilla de óxido, en la placa semiconductor, para formar un dibujo de uniones P-N, o bien evaporar contactos metálicos sobre las porciones expuestas de la delgada lámina semiconductiva, para determinar en ella terminales o bornes.

El uso de estos procedimientos fotolitográficos y de corrosión es también de gran utilidad en la elaboración de circuitos integrados. Un ejemplo de operación en la que son particularmente ventajosos es el de revelar dibujos de resistencias. En este caso, se debe evaporar una capa de materiales poco conductivos sobre un substrato, y luego, de modo similar al ya descrito, el substrato se cubre de material fotorresistente, y éste se expone a una fuente de luz a través de una plantilla que es una imagen negativa



del dibujo de resistencia que interesa. Cuando se emplea un material fotorresistente positivo, la capa protectora expuesta se elimina por lavado mediante un disolvente, y se forma luego el dibujo de resistencia corroyendo la superficie expuesta de material poco conductor.

Se entenderá que el grado de exactitud obtenible en procedimientos fotolitográficos y de corrosión está limitado necesariamente al grado de resolución que puede obtenerse cubriendo y exponiendo el material fotorresistente. Debido a la gran importancia que se da a la miniaturización interesa cada vez más obtener una resolución creciente. Por esta razón, una plantilla empleada para exponer materiales fotorresistentes debe ser totalmente impermeable a la luz ultravioleta en determinadas zonas, y tener una zona bien definida que deslinda las porciones transparentes y opacas de la plantilla.

Como se describe en otra patente de la misma solicitante y de igual fecha de prioridad, se pueden preparar plantillas de gran calidad vaporizando una capa de cromo sobre una placa de vidrio y grabando después un dibujo que convenga en la capa de cromo por métodos corrientes fotolitográficos y de corrosión. Según se expone en la patente mencionada, es preferible aplicar el cromo en dos tiempos, separados por otro intermedio de abrasión de la superficie.

Puede comprenderse que si han de obtenerse líneas muy bien definidas que deslinden las zonas transparentes de las opacas de la plantilla, hay que corroer la capa de cromo con cuidado, a fin de no socavar los bordes de la



imagen fotorresistente. Si estos bordes se socavan, las zonas transparente y opaca quedarán separadas por una línea indistinta, irregular o dentada, con una definición menos clara de las imágenes reproducidas fotográficamente de ellas.

En consecuencia, un objeto de este invento es la provisión de una plantilla perfeccionada para procedimientos fotolitográficos, con líneas claras, bien definidas, que deslinden las zonas transparentes de las opacas.

Otro objeto de este invento es la provisión de soluciones corrosivas perfeccionadas con menor tendencia a producir socavaciones al grabar dibujos en plantillas de vidrio revestidas de cromo.

Otro objeto más de este invento es la provisión de un nuevo método para iniciar la acción rápida de las soluciones corrosivas conforme al propio invento.

En suma, estos y otros objetos del invento se consiguen grabando un dibujo en una plantilla de vidrio revestida de cromo, con ayuda de una solución ácida compuesta de una mezcla de ácidos fosfórico y sulfúrico. La acción rápida de esta solución corrosiva se inicia contactando una porción de la superficie expuesta de cromo con un alambre metálico, compuesto con preferencia de aluminio, estaño, magnesio, cinc, cadmio y similares.

E J E M P L O

Se aplicó una capa delgada de cromo a un sustrato de vidrio mediante deposición en forma de vapor. Como se describe en la citada patente de igual fecha de prio-



5 ridad, conviene aplicar este revestimiento en dos fases, separadas por una operación de abrasión que retire las partículas de cromo mal adheridas. De este modo se puede obtener un revestimiento delgado de cromo, sustancialmente exento de picaduras, con preferencia de unos 800 a 1200 Å de espesor.

El substrato cromado se cubrió después con un material fotorresistente positivo usual, y se transportó un dibujo de plantilla desde una emulsión fotográfica patrón al material fotorresistente, mediante impresión por contacto con luz ultravioleta. El dibujo se reveló luego eliminando por lavado mediante un disolvente el material opaco expuesto, para descubrir la película de metal.

Después se preparó una solución corrosiva mezclando 1 vol. de ácido sulfúrico concentrado (reactivo ACS 95-98 % de H_2SO_4), 4 vols. de ácido fosfórico concentrado (reactivo ACS, mín. 85 % de H_3PO_4) y 4 vols. de agua desionizada. El substrato se sumergió en esta solución, y no se observó disolución del cromo expuesto. Pero al tocar simplemente la superficie de cromo con un alambre fino de aluminio, se inició una reacción muy rápida en el punto de contacto. Una vez iniciada la reacción, se propagó rápidamente desde el punto de contacto a toda la superficie expuesta de cromo, hasta disolverla por completo. En este ejemplo, la corrosión se consumó en tiempo aproximado de 3 a 5 segundos. Este y otros experimentos demostraron que bastaba poner el alambre de aluminio en contacto con la superficie del cromo en un solo punto, y que no era necesario rasparla o desgastarla con el alambre.

Es preferible calentar previamente la solución áci-



da, por ejemplo, a una temperatura aproximada de 73,3 °C, y mantener esta temperatura durante la corrosión.

5 La reacción produjo numerosas burbujas de gas, que se adhirieron a la superficie de cromo. Para que no formasen una manta y estorbaran el íntimo contacto de la solución ácida con las superficies expuestas de cromo, fue necesario retirar las burbujas durante la corrosión frotando la superficie con un aplicador suave.

10 Es corriente, al llegar la corrosión al grado que convenga, interrumpir súbitamente la reacción sumergiendo el substrato en un baño de tope de hidróxido de amonio. El empleo de este baño de tope impide que el ácido ataque lateralmente y socave los bordes de la imagen fotorresistente desde las zonas grabadas, y es esencial sobre todo cuando se corroe con soluciones como las de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico concentrados. A menos que el substrato se retire inmediatamente de la solución ácida y se sumerja en el baño de tope casi en el momento mismo en que se ha corroído la cantidad adecuada de cromo, el ácido socavará el material fotorresistente. Además, cuando se produce socavación, los bordes que separan las zonas transparentes de las opacas aparecen en forma de líneas indistintas, irregulares o quebradas. Esto reduce necesariamente el grado de definición de las imágenes fotográficamente reproducidas de aquéllas.

15

20

25

Con gran sorpresa, a pesar de ser muy rápida la reacción corrosiva de este invento, no se observa socavación de los bordes de la imagen fotorresistente aunque el substrato permanezca en la solución corrosiva algo más de



lo requerido para eliminar la superficie expuesta. Por ejemplo, el substrato puede seguir en el baño ácido hasta 20-30 seg. más de los 3-5 seg. requeridos para la corrosión, sin que por ello se observe socavación. Se ve, pues, que la solución corrosiva del presente invento es particularmente ventajosa, puesto que corroe el cromo hasta el borde de la imagen fotorresistente, pero luego, por alguna razón inexplicable, no sigue actuando inmediatamente hasta socavar el material fotorresistente. Esto proporciona una latitud adicional considerable al efectuar la corrosión.

Si se desea, el substrato puede dejarse en la solución corrosiva de este invento algo más de 20-30 segundos. En este caso, se ha observado que la corrosión prosigue, y llega a socavar la imagen fotorresistente, pero esta socavación no produce las líneas irregulares o quebradas de anteriores procedimientos de corrosión sino una línea suave, igual y bien definida, de la que es posible reproducir fotográficamente imágenes nítidas. Por consiguiente, el empleo de los métodos de corrosión de este invento puede resultar muy ventajoso si se quiere aumentar las zonas transparentes del dibujo de plantilla, pues basta para ello retener el substrato más tiempo en la solución corrosiva.

El substrato se retiró de la solución corrosiva al cabo de unos 20 segundos, y se sumergió después en una solución de tope compuesta de hidróxido de amonio, para neutralizar el ácido. El material fotorresistente protector se retiró de la placa, y la plantilla de cromo así re-



5 velada se limpió en una solución diluida de hidróxido de sodio frotando vigorosamente con una esponja suave de vinilo. Después de un enjuague final con agua desionizada, la plantilla se desecó por completo soplando con aire comprimido. Con la observación visual se descubrió que una línea especialmente clara, sustancialmente exenta de socavación, deslindó las zonas transparentes de las opacas de la plantilla.

10 En la práctica de este invento, la concentración de la solución corrosiva no es muy rigurosa, y puede variar dentro de ciertos límites. Como ya se ha explicado, más extensamente, sin embargo, empleando solamente ácido sulfúrico, su acción se acelera mucho, y puede ocasionar una socavación grave de las zonas cubiertas del sustrato.
15 Esto se observará también cuando se emplee ácido clorhídrico concentrado.

En cambio, el ácido fosfórico solo no parece producir efecto sobre el cromo, ni lo disuelve. No obstante, diluyendo ácido sulfúrico y mezclándolo con ácido fosfórico, la reacción de disolución se acelera, pero, contra lo
20 esperando, se detiene de pronto en las zonas cubiertas del sustrato, y no se produce socavación.

En general, pueden constituir soluciones corrosivas satisfactorias las siguientes, basándose en partes por
25 volumen :

- 1-4 partes de ácido sulfúrico concentrado;
- 4-16 partes de ácido fosfórico concentrado; y
- 4-16 partes de agua.

Como se ha mencionado en el ejemplo, no se produce



reacción aparente entre la solución corrosiva de este invento y el cromo descubierto, hasta que se pone en contacto con una parte del cromo descubierto un alambre de metal. Después de este contacto, la reacción se propaga con rapidez desde el punto de contacto, y continúa difundiéndose hasta que todo el cromo descubierto queda disuelto en la solución. No se sabe bien porque este contacto con un metal inicia la reacción, pero se presume la existencia de un efecto catalítico. En consecuencia, a falta de un término mejor, se consideran "catalíticos" los metales que sirven para iniciar la disolución del cromo en la solución corrosiva de este invento. De los diversos metales catalíticos empleados para iniciar la reacción de disolución, han resultado eficaces aluminio, estaño, magnesio, cinc, cadmio y sus aleaciones. Se prefiere ante todo el aluminio, porque desempeña perfectamente su función.

Otro beneficio que proporciona la práctica de este invento reside en el hecho de que la solución corrosiva de ácidos sulfúrico y fosfórico sirve para disolver cromo al ponerlo en contacto con un alambre de metal catalítico, aunque el cromo se halle en estado pasivo. Según es sabido, el cromo pasa del estado activo a otro pasivo cuando permanece algún tiempo expuesto al aire. En estado activo, el cromo se disuelve fácilmente por técnicas usuales; pero cuando pasa al estado pasivo, los disolventes usuales, como los ácidos sulfúrico y clorhídrico concentrados, no lo disuelven mientras no se reactiva. Como en la práctica de este invento es rápida la disolución del cromo tanto en estado activo como en el pasivo, el substrato revestido de



5 cromos se puede dejar largo tiempo antes de efectuar la corrosión. A título de ejemplo, debe advertirse que, empleando los métodos de corrosión ya conocidos, es necesario corroer el substrato revestido de cromo dentro de unos días después de revestido. En cambio, con los métodos de este invento, se han corroído con facilidad substratos revestidos hasta seis meses antes, aún hallándose el cromo en estado pasivo.

10

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente :

15 1. - Método para disolución de cromo especialmente aplicable en la preparación de una plantilla fotográfica de perfiles muy definidos, el cual comprende poner el cromo en contacto con una solución compuesta de ácido sulfúrico; caracterizado porque la solución contiene además ácido fosfórico, y la disolución del cromo se inicia poniendo al menos un punto de su superficie en contacto con un metal catalítico.

20

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución comprende aproximadamente por volumen 1-4 partes de ácido sulfúrico concentrado, 4-16 partes de ácido fosfórico concentrado, y 4-16 partes de agua.

25

3. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal catalítico es aluminio, estaño, magnesio, cadmio, cinc o aleaciones que contengan cualquiera de estos metales.

4. - Método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3,



caracterizado porque el substrato se sumerge en un baño de tope después de disolverse el cromo.

5. - Método según las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizado por calentar la solución corrosiva.

5 6. - Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la solución corrosiva se calienta a unos 73,3 °C.

7. - Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el cromo se halla en estado pasivo.

10 8. - Método para disolución de cromo especialmente aplicable en la preparación de una plantilla fotolitográfica de perfiles muy definidos.

Esta memoria consta de trece páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 31 JUL. 1968

P. A.

