

P.-41.498

RCA 59.987

7 JUN 1969

REGION TECNICA
ASOCIACION I.P.C.
CLASE N-01
SUBCLASE L

Memoria descriptiva



para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **RCA CORPORATION**

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en **30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América.**

por: **"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE DISPOSITIVOS SE
MICONDUCTORES" (Clase Internacional H01)**

Esta invención se refiere a la fabricación de dispositivos semiconductores que tienen una disposición de interconexión eléctrica en forma de una capa metálica perfilada cubierta por una capa aislante y, más particularmente, a técnicas para atacar químicamente de manera selectiva la capa aislante superpuesta.

En la fabricación de dispositivos semiconductores en general y de circuitos integrados en particular, es común disponer contactos eléctricos con y/o interconexiones entre las diversas regiones de trabajo del elemento o elementos semiconductores considerados, por medio de una capa metálica depositada que es atacada químicamente de acuerdo con un modelo predeterminado.

La técnica actualmente empleada de fabricación de semiconductores supone el depósito de la capa metálica, usualmente aluminio, por un proceso de evaporación. La capa metálica es subsiguientemente fotoatacada químicamente por (i) recubrimiento del metal con una capa de foto-reserva, (ii) polimerización de regiones seleccionadas de foto-reserva para hacerlas insolubles en una solución de revelado dada, (iii) sometimiento del revestimiento de foto-reserva a la solución de revelado para eliminar las regiones no polimerizadas, y (iv) sometimiento de las zonas de la capa metálica subyacente así expuestas a una solución de ataque químico, a la cual es relativamente resistente el material restante de foto-reserva.

Este proceso de ataque químico de metales de la técnica anterior, sin embargo, es de utilidad limitada cuando se desea atacar químicamente diseños de lí



neas extremadamente finas, es decir, modelos con anchuras de líneas del orden de unas pocas centésimas de milímetro. Con anchuras de líneas tan pequeñas el socavado de la capa metálica durante el ataque químico se convierte en un difícil problema. Este problema se agrava por la adherencia relativamente pobre entre el revestimiento de foto-reserva y la capa metálica subyacente. Las técnicas de tratamiento actualmente empleadas incluyen una operación de tratamiento con calor en la que se calienta fuertemente la capa metálica antes de que se aplique la foto-reserva con el fin de mejorar la adherencia de la foto-reserva. La mejora conseguida por medio de tal operación de calentamiento fuerte, sin embargo, es limitada y el socavado de la capa metálica durante el ataque químico ocurre aún en medida considerable.

Otro problema en el ataque químico de modelos de fina resolución se debe a la resistencia relativamente pobre ofrecida por el revestimiento de foto-reserva a la solución utilizada para atacar químicamente la capa metálica subyacente. Como resultado, no es factible el ataque químico en proceso discontinuo, ya que se requieren diferentes tiempos de ataque químico para el tratamiento de obleas semiconductoras con capas metálicas de espesor variable (no es practicable asegurar un espesor de la capa metálica absolutamente uniforme en un ambiente de producción en masa). Si se sumerge la tanda entera de obleas en la solución de ataque químico durante un tiempo suficiente para atacar químicamente la más gruesa de las capas metálicas, las restantes capas son atacadas químicamente en exceso y experimentan un



fuerte socavado.

Otro problema inherente a los procesos de ataque químico de metales conocidos hasta ahora reside en la nitidez limitada de la definición obtenible debido al espesor graduado de la capa de foto-reserva en sus bordes.

Un enfoque para aliviar estos problemas ha supuesto la operación de recubrir la capa metálica - con una capa aislante protectora inmediatamente después de depositar la capa de metal que ha de ser subsiguientemente atacada químicamente para proporcionar las interconexiones deseadas. La capa aislante es subsiguientemente atacada por vía química para dar un modelo correspondiente a la disposición de interconexión deseada de modo que la capa aislante pueda actuar como una máscara contra el ataque químico durante la subsiguiente operación de ataque químico de metal. Después, se deposita otra capa de material aislante para proteger el microfragmento de circuito integrado y se la ataca químicamente para dejar al descubierto sólo las partes de la capa metálica subyacente que han de servir como zonas de placa de unión para las conexiones externas al circuito integrado.

Al llevar a la práctica la operación de eliminar partes seleccionadas de la capa aislante para dejar al descubierto las zonas de placa de unión metálicas subyacentes, se ha visto que varias partes de la capa metálica que comprenden las placas de unión son sustancialmente deterioradas o completamente destruidas por la solución de ataque químico, mientras que las demás -

7 JUN
placas de unión permanecen relativamente sin afectar.



5 Por consiguiente, un objeto de esta invención es crear un procedimiento y una composición mejorados para atacar químicamente una capa aislante para dejar al descubierto placas de unión metálicas subyacentes sin deteriorar las placas subyacentes.

10 Una capa aislante superpuesta a una capa metálica con partes que están situadas a diferentes potenciales electroquímicos es químicamente atacada por una solución que es en esencia eléctricamente no conductora. De acuerdo con una realización de la invención, la solución de ataque químico es sustancialmente anhídrica y comprende (i) ácido fluorhídrico, (ii) un agente tampón y (iii) una sustancia orgánica capaz de absorber agua.

15 En los dibujos:

La figura 1 es una vista en planta de un circuito integrado que tiene una capa aislante protectora superpuesta sobre él;

20 La figura 2 es una vista en sección transversal de una de las placas de unión del circuito de la figura 1; y

Las figuras 3 a 9 muestran, durante diversas etapas intermedias de fabricación, un diodo planar hecho de acuerdo con la invención.

25 EJEMPLO

El circuito integrado 20, mostrado en la figura 1, comprende una oblea de material semiconductor que tiene una pluralidad de placas de unión de aluminio



depositado 21 periféricamente dispuestas sobre ella. Un grupo 22 (no mostrado) de elementos semiconductores eléctricamente interconectados está dispuesto centralmente en la oblea. Cada una de las placas de unión 21 está conectada eléctricamente a una región diferente de un elemento del grupo 22.

Las placas de unión 21 y las interconexiones metálicas del circuito integrado 20 se proporcionan por medio de una capa de aluminio depositada 23 (véase la figura 2), que hace contacto eléctrico con los diversos elementos del grupo 22 a través de agujeros de una capa aislante 24 de dióxido de silicio dispuesta sobre la superficie del semiconductor. Una capa aislante vítrea 25 de dióxido de silicio está dispuesta encima de la capa de interconexión metálica 23.

Al fabricar el circuito integrado 20 se proporcionan los elementos del grupo 22 por técnicas convencionales de difusión planar, utilizando una máscara para difusión de dióxido de silicio térmicamente desarrollada. La capa de aluminio 23 es depositada y subsiguientemente atacada por vía química para dar la disposición de interconexión deseada.

Con el fin de proteger la capa de metalización de aluminio 23 relativamente delgada y blanca contra rayado u otro deterioro, es deseable disponer sobre ella la capa aislante vítrea protectora superpuesta 25. La capa aislante 25 es subsiguientemente atacada por vía química para practicar en ella los agujeros 26 que dejan al descubierto cada una de las placas de unión 21 de modo que puedan proporcionarse conexiones eléctricas exter-



nas al circuito integrado 20.

5 Los ensayos anteriores para proporcionar una estructura de esta clase han sido, sin embargo, insatisfactorios debido a la destrucción parcial o completa de seleccionadas de las placas de unión 21 cuando se someten a la solución utilizada para atacar químicamente la capa aislante protectora 25.

10 Las soluciones de ataque químico que se han empleado anteriormente para eliminar partes de la capa aislante vítrea 25 superpuesta a las capas de unión 21 comprenden una mezcla de ácido fluorhídrico y un agente tampón adecuado, tal como fluoruro amónico. Cuando la solución de ataque químico ha eliminado la parte deseada de la capa aislante 25 y hace contacto con la placa de
15 unión subyacente 21, se establece una acción electroquímica o de "batería" entre las diversas placas de unión 21, con el consiguiente ataque electroquímico de placas seleccionadas, es decir, las placas que están a los más altos potenciales electroquímicos. La alta conductividad
20 eléctrica de la solución de ataque químico de ácido fluorhídrico tamponada acelera este proceso.

Como el circuito integrado 20 puede tener espesores ligeramente variables de la capa aislante vítrea 25 superpuesta a diferentes zonas de placa de unión,
25 no es factible terminar el proceso de ataque químico en el momento preciso en que se dejan al descubierto las zonas de las placas de unión, ya que cada zona de placa de unión puede dejarse al descubierto en un instante algo diferente.

30 Las diferencias de potencial electroquí-



5 mico entre las diversas placas de unión 21 surgen del
hecho de que cada una de las placas de unión está conec-
tada a una parte diferente del circuito integrado y que
partes diferentes del circuito están asociadas con regio-
nes semiconductoras diferentes separadas por una o más
uniones P-N, teniendo cada unión P-N un potencial elec-
troquímico particular asociado con ella.

10 Se ha visto que puede conseguirse el ata-
que químico de la capa aislante vítrea 25 sin deteriorar
las placas de unión metálicas subyacentes 21 empleando
un agente de ataque químico que sea en esencia eléctri-
camente no conductor. La alta resistividad de la solución
de ataque químico impide sustancialmente que tenga lugar
la acción de ataque electroquímico indeseable antes men-
15 cionada.

En particular, se ha visto que proporció-
na buenos resultados una solución de ataque químico no
conductora que comprende (i) ácido fluorhídrico, (ii) un
agente tampón tal como fluoruro amónico, y (iii) una sus-
20 tancia orgánica capaz de absorber agua, tal como un áci-
do orgánico, alcohol, glicol o glicerina. Tal solución
de ataque químico trabaja bien con diversos tipos de vi-
drios, incluido el vidrio de boro silicato, así como el
dioxido de silicio. Esta solución de ataque químico pue-
25 de emplearse con diversos tipos de metales de placa de
unión subyacente, tales como aluminio, níquel, cobre,
oro, hierro, tantalio, plata, titanio o diversas combina-
ciones de estos metales.

30 La fabricación de un diodo epitaxial pla-
nar de silicio 30 se comienza difundiendo una región de



tipo P 1 en una capa epitaxial de silicio de tipo N 2, que se ha desarrollado sobre un substrato de silicio N⁺ 3, como se muestra en la figura 3.

5 La operación de difusión se lleva a cabo, de acuerdo con la tecnología convencional de tratamiento de semiconductores, (i) desarrollando térmicamente una capa de dióxido de silicio 4 sobre la capa epitaxial 2, (ii) fotoatacando químicamente la capa de dióxido de silicio 4 para descubrir una región seleccionada 5 de la superficie del semiconductor, (iii) depositando un material 10 aceptador adecuado que contiene impurezas, tal como vidrio de borosilicato, sobre la superficie expuesta de la capa epitaxial 2 y (iv) calentando el cuerpo semiconductor para difundir el material de impureza aceptador (boro) en la capa epitaxial 2 para formar la región de tipo P deseada. La operación de difusión se lleva a cabo usualmente en una atmósfera oxidante de modo que durante el proceso de difusión se forma una delgada película de óxido térmico 6 sobre la superficie expuesta de la región 1 de tipo P. 15 20

Similarmente, se emplea un impurificador adecuado para proporcionar una región de contacto 16 de tipo N⁺ en la capa de tipo N 2. Después, se fotoatacan químicamente las capas de dióxido de silicio 4 y 6 para descubrir áreas superficiales de la región de tipo P 1 25 y de la región de tipo N 2 (es decir, la región inserta N⁺ 16 de la misma), como se muestra en la figura 4.

La operación importante inmediata del proceso, como se muestra en la figura 5, supone la evaporación de una película de aluminio 7 sobre toda la super- 30



ficie superior de la oblea semiconductor. La película de aluminio 7 puede tener un espesor del orden de 1 a 2 micras. En vez de aluminio pueden emplearse para la capa de metalización 7 otros materiales adecuados tales como níquel no electrolítico en combinación con otros metales.

Inmediatamente después de que se ha depositado la capa de aluminio 7, se deposita piroliticamente sobre la superficie expuesta de la capa de aluminio 7 una capa adicional 8 de dióxido de silicio. La capa pirolítica 8 de dióxido de silicio presenta una adherencia extremadamente buena a la capa subyacente 7 de aluminio. La dureza de la capa 8 de dióxido de silicio protege la capa de aluminio 7 relativamente blanda y delgada contra rayado u otro deterioro mecánico durante las subsiguientes operaciones de tratamiento.

La capa 8 de dióxido de silicio se deposita a partir de la fase de vapor haciendo reaccionar una mezcla de silano (SiH_4), oxígeno (O_2) y nitrógeno (N_2) como gas portador, a una temperatura comprendida entre 280° a 400°C, prefiriéndose el margen de temperatura de 350° a 370°C. La capa de dióxido de silicio 8 se deposita hasta un espesor del orden de 0,3 a 0,4 micras, siendo la estructura resultante como se muestra en la figura 6.

La inmediata operación del proceso es depositar sobre la superficie expuesta de la capa protectora 8 de dióxido de silicio un revestimiento 9 de un material fotopolimerizable, tal como una de las fotoresevas vendidas bajo las designaciones comerciales KTRF y



KPR por Eastman Kodak Company.

Al ser expuestas a radiación ultravioleta u otra radiación actínica adecuada, se polimerizan partes seleccionadas del revestimiento foto polimerizable 9.

5 En la estructura mostrada en la figura 7, se desea eliminar solamente la zona de la capa metálica 7 que queda encima de la parte 10 de la capa de dióxido de silicio. Por tanto, el diseño de radiación actínica, determinado por la exposición del revestimiento 9 a través de una fotomáscara adecuada, es tal que todo el revestimiento fotopolimerizable 9 superpuesto a la capa metálica 7, excepto la zona superpuesta a la parte 10 de la capa de dióxido de silicio, se polimeriza y se hace insoluble en una solución de revelado adecuada, tal como el revelador KMER de Kodak
10 seguido por revelador KPR de Kodak para la fotoreserva KTFR o KPR de Kodak antes mencionada.
15

El revestimiento expuesto 9 es sumergido después en la solución de revelado antes mencionada para eliminar la parte superpuesta a la parte 10 de la capa de dióxido de silicio. Durante esta operación de revelado, la película 8 de dióxido de silicio protege la capa metálica superpuesta 7 contra cualquier deterioro durante el proceso de revelado.
20

Después del revelado, la capa 9 de fotoreserva polimerizada se emplea como máscara para ataque químico para formar un agujero 11 en la capa 8 de dióxido de silicio por medio de un ataque químico con ácido fluorhídrico tamponado (en esencia eléctricamente no conductor) que comprende 2,6 kg de fluoruro amónico
25 al 40% (en peso), 0,45 kg de ácido fluorhídrico al 49,3%
30



JUN 1969

(en peso), y 1,4 litros de ácido acético glacial al 100%.

Después de que el ataque químico tamponado ha formado el agujero 11, se retira de la solución de ataque químico la oblea semiconductora. No es deseable retirar la parte de la capa metálica 7 expuesta por el agujero 11 con una solución de ataque químico tamponada convencional eléctricamente conductora, ya que puede ocurrir un fuerte rebajado. En este estado del proceso de fabricación, la estructura del dispositivo semiconductor aparece como se muestra en la figura 7.

Después de lavar en agua desionizada, se sumerge la oblea semiconductora en una solución de ataque químico que comprende una mezcla de ácidos nítrico y fosfórico, tal como la vendida por Nitine, Inc., Whippany, New Jersey. Esta solución de ataque químico, que se mantiene a una temperatura del orden de 40^o a 43^oC, elimina la parte de la capa metálica 7 expuesta por el agujero 11, pero no tiene sustancialmente efecto sobre la capa 8 de dióxido de silicio, que es químicamente resistente a la solución de ataque químico de ácidos nítrico/fosfórico. Si se desea, el revestimiento de foto-reserva 9 puede ser eliminado, por inmersión en una solución de desprendimiento vendida bajo la designación J-100 por Industrial-Richem Labs., Texas, antes de la operación de ataque químico de la capa metálica. La capa 8 de dióxido de silicio, al ser químicamente resistente al ataque químico utilizado para eliminar el revestimiento de foto-reserva 9, protege también las partes subyacentes de la capa metálica 7 durante la operación de eliminación de la foto-reserva.



Se ha visto que la solución de ataque químico del aluminio antes mencionada a base de ácidos nítrico/fosfórico ataca a través de un espesor de 1,6 micras de aluminio en aproximadamente 5 minutos. La capa 8 de dióxido de silicio, que sirve como máscara contra ataque químico, se adhiere extremadamente bien a la capa metálica 7 de modo que se elimina sustancialmente el rebajado. El uso de la capa 8 de dióxido de silicio como máscara contra ataque químico permite que una pluralidad de obleas semiconductoras, con espesores variables de la capa metálica 7, sea atacada en una sola operación de un proceso discontinuo.

Las partes de la capa de aluminio 7 en contacto con la superficie expuesta de la región de tipo P1 y la región de contacto de tipo N⁺ 16 se "alean" con la superficie del semiconductor para dar un buen contacto óhmico con ella, calentando la oblea semiconductor a una temperatura del orden de 530° a 550°C durante un tiempo del orden de 16 minutos.

Después de la eliminación del revestimiento de foto-reserva 9 y de la aleación de la capa de aluminio 7, se deposita pirolíticamente una nueva película 12 de dióxido de silicio (véase la figura 8) sobre toda la superficie superior de la oblea semiconductor. Esta película de dióxido de silicio puede depositarse por reacción en fase de vapor de silano y oxígeno, tal como se ha descrito previamente, hasta un espesor del orden de 0,7 micras.

Se aplica después un nuevo revestimiento de foto-reserva 13 a la superficie expuesta de la pelí-



cula 12 de dióxido de silicio. El revestimiento de foto-
reserva 13, que puede comprender material fotopolimeri-
zable KTFR o KPR de Kodak, es después expuesto y revela-
do para servir como máscara contra ataque químico para
5 proporcionar aberturas (utilizando la solución de ataque
químico de ácido fluorhídrico tamponado antes menciona-
da) en las capas 8 y 12 de dióxido de silicio de modo -
que pueden disponerse electrodos adecuados en las aber-
turas de la capa de dióxido de silicio. El dispositivo
10 semiconductor, después del depósito del revestimiento de
foto-reserva 13, es como se muestra en la figura 8.

Después de que el ataque químico con ácido
fluorhídrico tamponado (no conductor) elimina las partes
deseadas de las capas 12 y 8 de dióxido de silicio para
15 dejar al descubierto las partes subyacentes de la capa
de aluminio 7 que han de servir como zonas de unión de
diodo, se encuentra que no ocurre sustancialmente dete-
rioro alguno de estas zonas de unión debido a la inmer-
sión en la solución de ataque químico. Aunque el ataque
20 químico de las capas 12 y 8 de dióxido de silicio lleva
usualmente 3 a 5 minutos, no se ha observado deterioro
sustancial alguno de las zonas de placa de unión subya-
centes incluso cuando se sumergen en la solución de ata-
que químico tamponada durante periodos de tiempo tan lar-
25 gos como 10 minutos.

Después de que se ha empleado el revesti-
miento de foto-reserva 13 como máscara contra ataque quí-
mico para practicar aberturas en las regiones 14 y 15 de
las capas 8 y 12 de dióxido de silicio, se elimina la
30 foto-reserva restante de la manera anteriormente descri-



ta y se limpia y lava la oblea. Pueden unirse después ultrasonicamente conductores terminales (no mostrados) a las placas de aluminio puestas al descubierto por cada una de las aberturas 14 y 15.

5 El diodo epitaxial planar de silicio resultante es como muestra la figura 9. La capa 8 de dióxido de silicio sirve para proteger la capa subyacente de aluminio contra el deterioro químico y mecánico durante virtualmente todas las operaciones de tratamiento después
10 de la evaporación de la capa de aluminio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 10 de Junio de 1968, bajo el número 735.719, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
15

REIVINDICACIONES

=====

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:
20

1.- Un procedimiento de fabricación de dispositivos semiconductores, que comprende las opera-

29 EN



ciones de disponer un substrato que tiene una pluralidad de regiones de material semiconductor que forman una pluralidad de elementos semiconductores, teniendo cada elemento al menos una región de contacto junto a una superficie del substrato, y depositar sobre la superficie del substrato una capa metálica, proporcionando dicha capa una pluralidad de zonas terminales acopladas eléctricamente a regiones de contacto correspondientes de los elementos semiconductores, caracterizado por la mejora que comprende las operaciones de depositar una capa aislante sobre dicha capa metálica, y someter las partes de dicha capa aislante superpuestas a dichas zonas terminales a una solución de ataque químico dada para eliminar dichas partes de la capa aislante sin deteriorar sustancialmente las zonas terminales subyacentes, dejando así al descubierto dichas zonas subyacentes, siendo dicha solución de ataque químico en esencia eléctricamente no conductora.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha capa aislante es vítrea y dicha solución de ataque químico comprende ácido fluorhídrico, un agente tampón y una sustancia orgánica capaz de absorber agua.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho agente tampón comprende fluoruro amónico y dicha sustancia orgánica comprende un ácido orgánico, alcohol, glicol o glicerina.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha solución comprende los siguientes ingredientes en las proporciones relativas indicadas:



0,45 kg de solución acuosa de ácido fluorhídrico al 49,3% (en peso), 2,6 kg de solución acuosa de fluoruro amónico al 40% (en peso) y 1,4 litros de ácido acético glacial al 100%.

5

5.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicha capa aislante comprende dióxido de silicio y dicha capa metálica comprende aluminio.

10

6.- Una solución para atacar químicamente una capa aislante superpuesta a una capa metálica, teniendo partes de dicha capa metálica diferentes potenciales electroquímicos, siendo dicha solución en esencia eléctricamente no conductora.

15

7.- Una solución según la reivindicación 6, que comprende ácido fluorhídrico, un agente tampón y una sustancia orgánica capaz de absorber agua.

20

8.- Una solución según la reivindicación 6, que comprende 0,45 kg de solución acuosa de ácido fluorhídrico al 49,3% (en peso), 2,6 kg de solución acuosa de fluoruro amónico al 40% (en peso) y 1,4 litros de ácido acético glacial al 100%.

25

9.- Un procedimiento de fabricación de dispositivos semiconductores.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña



y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas es
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 JUN 1969

Alberto de Laiglesia
For Todos *Arta*

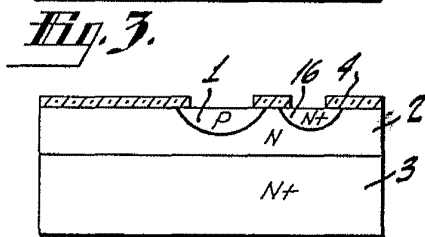
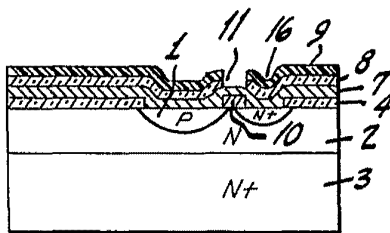
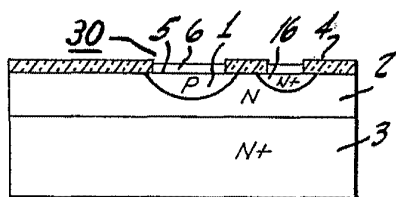
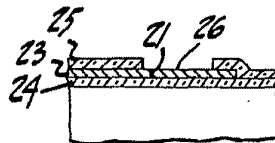
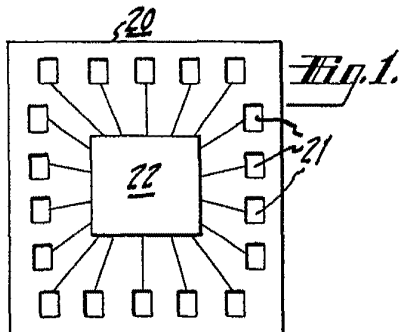


Fig. 7.

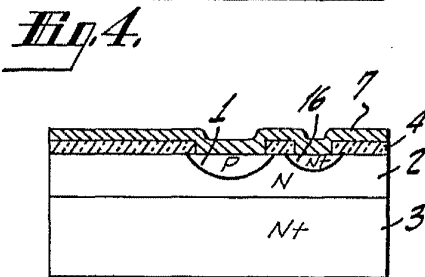
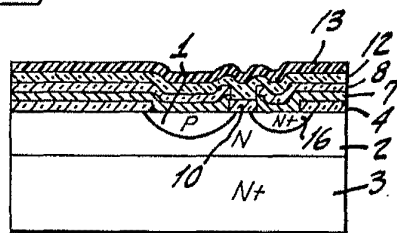


Fig. 8.

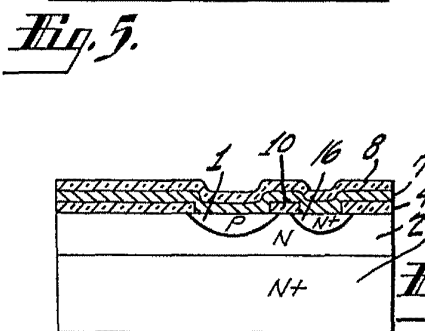


Fig. 9.

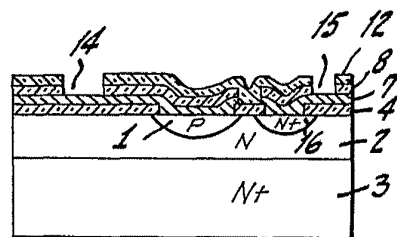


Fig. 6.

W. C. ...