



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.05.77 (P. 197962)

Pierwszeństwo: 10.05.76 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1982

Int. Cl.² C23F 1/02

Twórcy wynalazku: Robert Andrew Geshner, Joseph Mitchell, Jr.

Uprawniony z patentu: RCA Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób usuwania odizolowanych obszarów materiałów z podłoża, zwłaszcza przy wytwarzaniu masek fotolitograficznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania odizolowanych obszarów materiałów z podłoża, zwłaszcza przy wytwarzaniu masek fotolitograficznych stosowanych przy wytwarzaniu przyrządów półprzewodnikowych.

Sposób ten dotyczy procesu naprawiania masek fotolitograficznych z wzorami siatkowymi, posiadających defekty, przez usuwanie nadmiarowego chromu lub tlenku chromowego. Poza tym wynalazek może być zastosowany do wytwarzania masek fotolitograficznych z materiałów pokrytych chromem lub tlenkiem chromowym.

Maski fotolitograficzne stosowane przy wytwarzaniu przyrządów półprzewodnikowych są wykorzystywane do określenia obszarów materiału światłoczułego, zwanego fotorezystorem, które są następnie wykorzystywane przy poddawaniu leżących poniżej obszarów materiału półprzewodnikowego trawieniu lub dyfuzji względnie implantacji jonów lub podobnej obróbce.

Maski fotolitograficzne, które są obecnie wykorzystywane przy wytwarzaniu przyrządu półprzewodnikowego, są powielane fotograficznie przez zastosowanie wzornika zwanego siatkowym dla wytworzenia masek fotolitograficznych wykorzystywanych przy wytwarzaniu przyrządów półprzewodnikowych. Obraz na wzorniku jest zwykle nieco większy niż obraz występujący na maskach fotolitograficznych. Maski fotolitograficzne zwykle zawierają setki obrazów, które są powielane ze

2

wzornika przez kamerę do powielania. Ważne jest, żeby wzorniki były dokładne pod względem fotograficznym i czyste tak, żeby wykonywane z nich maski fotolitograficzne nie zawierały błędów wprowadzanych przez wzorniki.

Wzorniki są zwykle wykonane z materiałów twardych, takich jak chrom (Cr), mających grubość około 800 Å, nałożonych na przezroczyste podłoże szklane. Warstwa chromu może być pokryta przez warstwę tlenku chromowego (Cr₂O₃) o grubości około 200 Å. Wzorniki lub maski fotolitograficzne, które zawierają jedynie chrom na podłożu będą tutaj omawiane jako maski chromowe, podczas gdy wzorniki czy maski fotolitograficzne, które zawierają warstwę tlenku chromowego na warstwie chromu, będą tutaj omawiane jako maski z tlenku chromowego. Dane odnośnie tlenku chromowego są rozumiane jako dotyczące także warstwy tlenku chromowego na warstwie chromu.

Pożądanym jest usunięcie tak wielu defektów, jak to jest tylko możliwe, z wzorników w celu, żeby takie defekty nie były odtwarzane na maskach fotolitograficznych, które są wytwarzane z wzorników. Jeden typ odtwarzalnego defektu, który powinien być usunięty, stanowi nadmiarowa ilość chromu lub tlenku chromowego na wzorniku. Taki defekt powoduje powstanie nieprzezroczystego obszaru na wzorniku, na którym wymagany jest obszar przezroczysty.

Znany jest sposób usuwania obszarów materiału z podłoża, zwłaszcza przy wytwarzaniu masek fotolitograficznych, służący do usuwania obszarów z nadmiarowym chromem lub tlenkiem chromowym z wzorników przy wykorzystaniu lasera. Usunięcie takiego nadmiarowego materiału z wzorników za pomocą lasera uzyskuje się przez skierowanie lasera na obszar, który ma być usunięty i następnie włącza się laser dla usunięcia materiału, który jest topiony przez laser i utrzymywany przez napięcie powierzchniowe w sąsiedztwie materiału.

Niekorzystne jest to, że leżący poniżej materiał może zostać nieco stopiony i uszkodzony w tym procesie i takie uszkodzenie podłoża może być odtwarzane fotograficznie. Drugim problemem przy usuwaniu nadmiarowego materiału przez laser jest wymaganie pewnego czasu potrzebnego do przebiegnięcia wiązki lasera obszaru, który ma być usunięty.

Znany jest także z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych nr 3 539 408 sposób trawienia wzorników chromowych i wytwarzanie masek fotolitograficznych, w którym naparowuje się warstwę chromu na podłożu szklane i dostarcza się spolimeryzowany wzornik fotorezystorowy na tę warstwę chromu dla zabezpieczenia jej obszarów. W znanym sposobie rozpuszcza się niezabezpieczone obszary chromu z podłoża szklanego dzięki temu, że styka się chrom z roztworem zawierającym kwasy siarkowy i ortofosforowy i zapoczątkowuje się trawienie chromu przez zetknięcie co najmniej jednego punktu na powierzchni chromu z metalem katalitycznym.

W publikacji polskiej pt.: „Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej” WNT Warszawa 1973 r. jest podane, że do wytwarzania chromu można stosować w zasadzie różnorodne odczynniki do trawienia, przy czym chrom rozpuszcza się np. w kwasie solnym, lecz reakcja musi być zainicjowana przez stworzenie ogniwa (dotknięcie Al lub Zn).

Sposób według wynalazku polega na tym, że przy dostarczaniu kwasu będącego odczynnikiem do trawienia dla tego materiału, przy stykaniu się go z próbką metalową, zapoczątkowuje się reakcję trawienia przynajmniej w pobliżu obszarów materiału, który usuwa się, przy czym kwas doprowadza się do poddawanego oddziaływaniu materiału, którego nie usuwa się przed zapoczątkowaniem jakiegokolwiek trawienia i styka się jedynie te obszary materiału, które usuwa się, z próbką metalową, skutkiem czego przez styk pomiędzy próbką i tymi obszarami zapoczątkowuje się trawienie obszarów przez kwas, przez które to trawienie usuwa się obszary z podłoża, lecz kwasem nie oddziałuje się na poddawany oddziaływaniu materiał, z którym kwas również styka się, lecz z którym nie styka się próbki metalowej.

Korzystne jest, gdy wybiera się kwas z grupy obejmującej kwas chlorowodorowy, kwas siarkowy i kwas ortofosforowy. Korzystne jest także, gdy stosuje się próbkę metalową wykonaną z ma-

teriału wybranego z grupy obejmującej cynk, żelazo, glin i miedź.

Korzystnym jest, gdy doprowadza się kwas bezpośrednio do obszarów, które usuwa się. Korzystnym jest, gdy wypłukuje się kwas po usunięciu obszarów.

Maski fotolitograficzne wytwarza się zwykle przy użyciu programowanej maszyny matematycznej cyfrowej sterowanej koordynatografem a dzięki zastosowaniu wynalazku jest możliwe wytwarzanie wymaganej maski fotolitograficznej w jednej operacji.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym. fig. 1 przedstawia widok z góry maski fotolitograficznej, zawierającej odizolowany defekt, fig. 2 — widok z góry maski fotolitograficznej z fig. 1 z usuniętym defektem, fig. 3 — widok z góry maski fotolitograficznej zawierającej nieodizolowane defekty, fig. 4 — widok z góry maski fotolitograficznej z fig. 3 po odizolowaniu defektów, fig. 5 — widok z góry maski fotolitograficznej z fig. 3 i 4 po usunięciu defektów, fig. 6 — widok z góry z wzorem określonym przy użyciu lasera, fig. 7 — widok z góry podłoża z fig. 6 po usunięciu nieprzezroczystych obszarów otaczających wymagane obszary i fig. 8 — widok z góry podłoża z fig. 6 i 7 po usunięciu nieprzezroczystych obszarów otaczających wymagane obszary.

Na figurze 1 jest pokazany widok z góry części fotolitograficznej 10. Maski fotolitograficznej 10 zawiera podłoże 12 z przezroczystego materiału, takiego jak szkło, na które są nałożone różne wymagane obszary 14, jak również za którym występuje obszar 16 z defektem. Wymagane obszary 14 i obszar 16 z defektem są wykonane z materiałów, które są nieprzezroczyste dla światła i które będą zastosowane dla naświetlania materiałów światłoczułych przez maskę fotolitograficzną 10. Dla utworzenia nieprzezroczystych obszarów na masce fotolitograficznej 10 mogą być zastosowane różne materiały, jednakże sposób według wynalazku dotyczy korekcji defektów na maskach fotolitograficznych przy zastosowaniu albo chromu, albo tlenku chromowego na nieprzezroczyste części.

Termin „defekt” jest zastosowany tutaj dla określenia nadmiarowej ilości materiału nieprzezroczystego na masce fotolitograficznej i termin ten będzie stosowany, gdy nadmiarowa ilość jest związana z błędem w oryginalnym wzorze, przy niedostatecznym usunięciu materiału, lub z materiałem, który ma być usunięty w procesie wytwarzania maski fotolitograficznej.

Na figurze 1 obszar 16 z defektem, który jest odizolowany od wymaganych obszarów wzornika, ma zostać usunięty z maski fotolitograficznej 10. Odkryto, że jeżeli obszar z defektem jest z chromu lub tlenku chromowego, możliwe jest usunięcie takich odizolowanych defektów bez oddziaływania na pobliskie wymagane obszary 14 dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku.

Według wynalazku kwas wybrany z pokazanej dalej Tablicy I zostaje umieszczony na powierzchni maski fotolitograficznej 10 tak, że pokrywa on

co najmniej obszar 16 z defektem. Kwas może poza tym pokrywać wymagane obszary 14. Nie będzie występowała żadna natychmiastowa reakcja, gdy kwas styka się zarówno z wymaganymi obszarami 14, jak i z obszarem 16 z defektem. Następnie z obszarem 16 z defektem jest stykana próbka metalowa.

Należy zwrócić uwagę, by zapobiec zetknięciu się metalowej próbki z którymś z sąsiednich wymaganych obszarów 14, które są pokryte przez kwas i które nie mogą być usunięte. Próbka metalowa powinna być wykonana z metalu wybranego z Tablicy I w zależności od tego, jaki określony materiał ma być usunięty i jaki kwas zostanie użyty. Natychmiast po zetknięciu próbki z obszarami 16 z defektami rozpoczyna się reakcja, która powoduje jedynie całkowite wytrawienie obszarów 16 z defektami. Trawienie każdego obszaru 16 z defektem zostaje rozpoczęte i nieoczekiwane trawienie będzie trwało nadal, nawet jeżeli próbka metalu zostanie odsunięta natychmiast po zetknięciu z niepożądanym obszarem.

Na wymagane obszary 14 nie będzie oddziaływał pokrywający je kwas tak długo, aż nie zostaną one zetknięte z próbką metalową.

Tablica 1

Warstwa do usunięcia	Kwas	Materiał próbki, która rozpocznie trawienie
Cr	HCl	Zn, Fe, Al, Cu
Cr	H ₂ SO ₄	Zn, Fe, Al
Cr	H ₃ PO ₄	Zn
Cr + Cr ₂ O ₃	HCl	Zn, Fe, Al
Cr + Cr ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	Zn

Okazuje się, że jest szczególnie trudno obniżyć próbkę metalową na bardzo mały obszar 16 z defektem, gdy taki obszar 16 z defektem jest pokryty przez kwas, ponieważ napięcie powierzchniowe kwasu powoduje czasami odchylenie próbki metalowej, powodując zetknięcie jej z leżącym w pobliżu obszarem 14 i w wyniku tego usunięcie wymaganego obszaru 14. W celu usunięcia tego problemu, sposób został nieco zmieniony tak, że próbką metalową jest obniżona na mały obszar 16 z defektem bez uprzedniego pokrycia obszaru 16 z defektem kwasem.

Następnie kropla kwasu może być umieszczona bezpośrednio blisko próbki metalowej lecz bez dotykania zarówno obszaru 16 z defektem jak i próbki metalowej. Obecność próbki służy jako środek, na którym kwas będzie kondensował i taki skondensowany kwas przepływa w dół próbki na mały obszar 16 z defektem, powodując trawienie jedynie obszaru 16 z defektem. Po usunięciu obszaru 16 z defektem fotolitograficzna maska 10 powinna być przepłukana dla usunięcia pozostałego kwasu. Na fig. 2 jest pokazana maska fotolitograficzna 10 po usunięciu obszaru 16 z defektem.

W przypadku, gdy defekt na masce fotolitograficznej jest odizolowany od dowolnego z wymaganych obszarów, konieczne jest odizolowanie de-

fektu przed usunięciem z maski fotolitograficznej. Na fig. 3 pokazana jest maska fotolitograficzna 20 zawierająca podłoże 22 pokryte nieprzezroczystymi obszarami 24, 26, 28 z chromu lub tlenku chromowego. Każdy z nieprzezroczystych obszarów 24, 26, 28 składa się z wymaganego obszaru i defektu. Defekty w każdym z obszarów 24, 26, 28 nie są odizolowane od wymaganych obszarów. W związku z tym konieczne jest odizolowanie każdego obszaru z defektem przed usunięciem obszarów z defektami.

Odizolowanie obszarów z defektami może być uzyskane przy użyciu lasera o wiązce mającej małą średnicę. Przykładem takiego lasera jest wykonany przez Florad Corporation jako ich Model MT, który ma wiązkę o średnicy równej około 2 mikrometry. Laser jest stosowany do topienia nadmiarowego chromu lub tlenku chromowego pomiędzy wymaganymi obszarami i defektami. Izolacja materiału następuje więc za pomocą lasera, który topi materiał w miejscu, gdzie promień pada na materiał. Wówczas, gdy materiał zostanie stopiony, izolacja następuje automatycznie, gdyż stopiony materiał spływa z tego miejsca.

Na figurze 4 obszar 24 składa się z wymaganego obszaru 30 i obszaru 32 z defektem. Nieprzezroczysty obszar 26 składa się z dwóch wymaganych obszarów 34 i 36 i obszaru 38 z defektem. Obszar 28 składa się z wymaganego obszaru 40 i obszaru 42 z defektem. Odległości pomiędzy wymaganymi obszarami i defektami reprezentują obszary materiału usuwanego przez laser.

Po fizycznym i elektrycznym odizolowaniu obszarów 32, 38, 42 z defektami, powierzchnia maski fotolitograficznej 20 zostaje pokryta właściwym kwasem, wybranym z Tablicy I, który pokrywa przynajmniej obszary 32, 38, 42 z defektami. Następnie zostaje zastosowana próbka wykonana z metalu wybranego z Tablicy I, zależnie od usuwanego materiału i wybranego kwasu, która ma średnicę dostatecznie małą, by zapobiec stykaniu się z dowolnym z wymaganych obszarów 30, 34, 36, 40, stykając się z obszarami 32, 38, 42 z defektami, gdy są one pokryte kwasem. Po zetknięciu się każdego obszaru z defektem z próbką, rozpoczyna się trawienie tego obszaru z defektem i trawienie trwa do czasu, aż defekt zostanie usunięty, dzięki czemu uzyskuje się, że maska fotolitograficzna ma wymagany wzór, jak pokazano na fig. 5.

Sposób według wynalazku może być wykorzystywany do usuwania defektów, które są zasadniczo większe niż wymagane obszary. Wymagane obszary mogą nawet być otoczone przez defekty.

Na figurze 6 pokazana jest maska fotolitograficzna 50 uzyskana w procesie wytwarzania według wynalazku. Maskę fotolitograficzną 50 zawiera podłoże 52 z przezroczystego materiału, takiego jak szkło, które jest pokryte po jednej stronie przez chrom lub tlenek chromowy.

Wzór wymaganych obszarów 54 jest wytworzony na powierzchni podłoża przy zastosowaniu lasera w celu usunięcia nieprzezroczystego materiału otaczającego każdy wymagany obszar 54, skut-

kiem czego oddziela się każdy wymagany obszar 54 od otaczających obszarów 56 z nieprzezroczystego materiału. Poza tym każda przedstawiona niepożądana część, taka jak obszar 58, jest także oddzielana od wymaganego obszaru 54, który go otacza, dzięki zastosowaniu lasera.

Po elektrycznym odizolowaniu wszystkich wymaganych obszarów 54 od wszystkich niepożądanych obszarów 56, 58, maska fotolitograficzna 50 zostaje umieszczona w roztworze kwasu, wybranego z Tablicy I, a niepożądane obszary 56, 58 zostają zetknięte z próbką wykonaną z metalu wybranego z Tablicy I. Zetknięcie próbki z dowolną częścią nieprzezroczystego obszaru 56, który jest pokryty przez kwas, powoduje wytrawienie wszystkich części i obszaru 56, które są pokryte przez kwas. Na obszary 54 i 58 nie ma wpływu usuwanie obszaru 56 pomimo faktu, że obszary 54 i 58 są także poddawane działaniu kwasu.

Po usunięciu obszaru 56 pozostaną jedynie nieprzezroczyste obszary 54 i 58 na podłożu 52, jak pokazano na fig. 7. Próbką metalową może być następnie zastosowana dla obszaru 58.

Po zetknięciu próbki z obszarem 58, obszar 58 zostaje całkowicie wytrawiony a pozostaje wymagany wzór maski fotolitograficznej pokazany na fig. 8.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania odizolowanych obszarów materiałów z podłoża, zwłaszcza przy wytwarzaniu masek fotolitograficznych, który to materiał jest wybrany z grupy obejmującej chrom i tlenek chromu, a podłoże zawiera zarówno materiał, który usuwa się jak i którego nie usuwa się, przy

czym oba te materiały są takie same, a odizolowane obszary materiału, który usuwa się, są elektrycznie odizolowane od materiału, którego nie usuwa się, przy czym jako odczynnik do trawienia stosuje się kwas i reakcję trawienia zapoczątkowuje się przez styk próbki metalowej z wytrawianym materiałem, **znamienny tym**, że przy dostarczaniu kwasu będącego odczynnikiem do trawienia dla tego materiału, przy stykaniu się go z próbką metalową, zapoczątkowuje się reakcję trawienia przynajmniej w pobliżu obszarów materiału, które usuwa się, przy czym kwas doprowadza się do poddawanego oddziaływaniu materiału, którego nie usuwa się przed zapoczątkowaniem jakiegokolwiek trawienia i styka się jedynie te obszary materiału, które usuwa się z próbką metalową, skutkiem czego przez styk pomiędzy próbką i tymi obszarami zapoczątkowuje się trawienie obszarów przez kwas, przez które to trawienie usuwa się obszary z podłoża, lecz kwasem nie oddziałuje się na poddawany oddziaływaniu materiał, z którym kwas również styka się, lecz z którym nie styka się próbki metalowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wybiera się kwas z grupy obejmującej kwas chlorowodorowy, kwas siarkowy i kwas ortofosforowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się próbkę metalową wykonaną z materiału wybranego z grupy obejmującej cynk, żelazo, glin i miedź.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że doprowadza się kwas bezpośrednio do obszarów, które usuwa się.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wypłukuje się kwas po usunięciu obszarów.

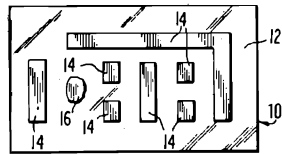


Fig. 1.

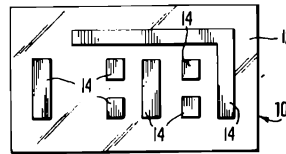


Fig. 2.

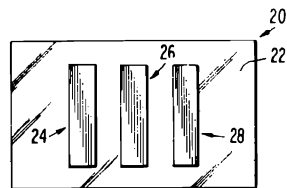


Fig. 3.

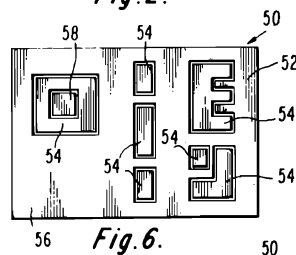


Fig. 6.

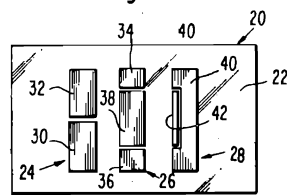


Fig. 4.

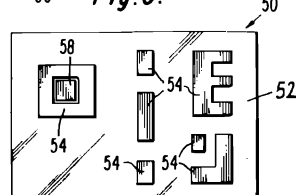


Fig. 7.

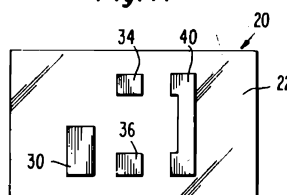


Fig. 5.

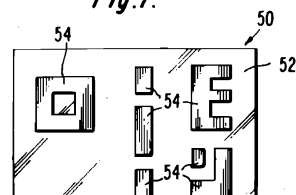


Fig. 8