



Patent dodatkowy
do patentu _____

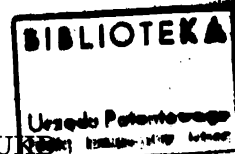
Kl. 21 g, 11/02

Zgłoszono: 09. V. 1967 (P 120 465)

Pierwszeństwo: 11. V. 1966 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP H 01 1, 7/34

Opublikowano: 10. XII. 1970



Właściciel patentu: Western Electric Company Incorporated, Nowy Jork
Stany Zjednoczone Ameryki

Sposób wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych.

W czasie wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych, zwłaszcza układów scalonych, na powierzchni płytki półprzewodnikowej wytwarza się warstwy spełniające rolę masek w procesie dyfuzji i osadzania. Warstwy takie stanowią również ochronę powierzchni płytki przed wpływem czynników zewnętrznych. Dotychczas warstwy takie były zwykle wytwarzane jako warstwy z tlenku krzemu. Ostatnio prowadzi się badania nad zastosowaniem warstw ze związków nieorganicznych, na przykład z azotku krzemu, tlenku glinu oraz krzemianów, zwłaszcza krzemianu glinu.

Wytwarzanie warstw ochronnych z tlenku krzemu jest szeroko stosowane ze względu na możliwość stosowania procesu fotolitografii z wykorzystaniem warstwy światłoczułej emulsji organicznej odpornej na działanie fluorowodoru, stanowiącego czynnik stosowany do wytrawiania tlenku krzemu.

Wyżej wspomniane związki nieorganiczne, wzbudzające obecnie szerokie zainteresowanie, wymagają w niektórych wypadkach w celu ich wytrawienia zastosowania związków, które trawią również organiczną emulsję światłoczułą. Na przykład, kwas fosforowy stosowany do trawienia azotku krzemu, trawi również emulsję światłoczułą. Uniemożliwia to zastosowanie jej jako warstwy maskującej.

Celem wynalazku jest uproszczenie technologii

2

wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych przez zmianę odporności cienkich warstw ze związków nieorganicznych na trawienie.

Cel ten osiągnięto według wynalazku w ten sposób, że na powierzchni płytki półprzewodnikowej wytwarza się warstwę dielektryka, na przykład dwutlenku krzemu, w której wykonane są otwory. Następnie na całej powierzchni płytki, na wymienioną warstwę dielektryka nakłada się drugą warstwę, na przykład z azotku krzemu, tlenku glinu, krzemianu glinu lub węgla krzemu. Całość poddaje się następnie procesowi anodyzacji zmieniającemu rozpuszczalność tych części drugiej warstwy, które nie przylegają do warstwy pierwszej. Obie warstwy poddaje się po tym procesowi trawienia w takim roztworze, który trawi tylko te części warstwy drugiej, które mają zmienioną rozpuszczalność.

Według innej odmiany sposobu według wynalazku, na powierzchni płytki półprzewodnikowej wytwarza się pierwszą warstwę, na przykład z azotku krzemu, tlenku glinu, krzemianów glinu lub węgla krzemu. Na pierwszą warstwę nakłada się warstwę drugą, na przykład z tlenku krzemu, w której wykonane są otwory. Obie warstwy poddaje się następnie procesowi anodyzacji, zmieniającemu rozpuszczalność tych części pierwszej warstwy, które nie przylegają bezpośrednio do warstwy drugiej. Następnie warstwy te trawi się w roztworze, który trawi tylko te części pierwszej

warstwy, których rozpuszczalność została zmniejszona.

Wynalazek jest bliżej objaśniony na podstawie rysunku na którym fig. 1 przedstawia płytkę półprzewodnikową z warstwami związków nieorganicznych wytworzonymi na jej powierzchni, fig. 2 przedstawia urządzenie do anodyzacji, fig. 3 przedstawia płytkę półprzewodnikową zanurzoną w roztworze trawiącym, a fig. 4 przedstawia tę płytkę po wytrawieniu.

Przedstawiona na fig. 1 półprzewodnikowa płytka 2 ma na swojej powierzchni izolacyjne warstwy 3, 5 materiałów nieorganicznych.

W celu wytworzenia na powierzchni półprzewodnikowej płytki 2 warstwy maskującej, składającej się z warstwy 5 azotku krzemu, pokrywającej powierzchnię płytki 2 oprócz części 4 powierzchni, określonej za pomocą warstwy 3 dwutlenku krzemu, półprzewodnikową płytkę 2 pokrywa się na całej powierzchni warstwą 3 dwutlenku krzemu. Warstwę tę wytwarza się znanymi sposobami za pomocą wzrostu termicznego lub przez osadzanie. Następnie na powierzchni warstwy 3 wytwarza się maskę tak, by odsłonięta była tylko ta część warstwy 3, która przylega do części 4 powierzchni płytki 2.

W procesie trawienia roztwór fluorowodoru usuwa tylko tę część warstwy 3, która jest odsłonięta, odkrywając część 4 powierzchni płytki 2. Następnie na całej powierzchni płytki 2 wytwarza się warstwę 5 azotku krzemu, która pokrywa pozostałą część warstwy 3 i odkrytą część 4 powierzchni płytki 2. Następnie zanurza się wytwarzany, półprzewodnikowy przyrząd 1 w kąpeli w urządzeniu do anodyzacji pokazanym na fig. 2. Urządzenie to składa się z pojemnika 6 wykonanego z materiału odpornego na działanie zawartego w nim elektrolitu. Pojemnik 6 ma część o zmniejszonym przekroju, która jest oddzielana od części głównej pojemnika 6 za pomocą płytki 2. Przeciwnie powierzchnie płytki 2 stykają się z kąpielami elektrolitycznymi o przeciwnych polaryzacjach. Katodowy elektrolit 7 i anodowy elektrolit 8 są roztworami kwasu pirofosforowego w alkoholu czterowodorofurfurylowym. Innym elektrolitem nadającym się do zastosowania jest roztwór azotynu potasowego w alkoholu czterowodorofurfurylowym. W obu elektrolitach 7 i 8 zanurzone są platynowe elektrody 9, 10 połączone ze źródłem 11 prądu stałego.

Przykład I. Warstwa 3 dwutlenku krzemu ma grubość około 3000 Å, a warstwa 5 azotku krzemu ma grubość około 860 Å. Elektrolit jest roztworem 7,5% wagowych kwasu pirofosforowego w alkoholu czterowodorofurfurylowym. W płytce 2 wytwarzane jest pole elektryczne, na skutek przepływu prądu stałego o gęstości 5 mA/cm². Przepływ prądu utrzymuje się tak długo, aż napięcie osiągnie wartość 380 V. Część 4 powierzchni płytki 2 leżąca pod warstwą 5 azotku krzemu, do której nie przylega warstwa 3, zostaje w tym czasie utleniona.

Następnie półprzewodnikowy przyrząd 1 wyjmie się z urządzenia do anodyzacji i jak poka-

zano na fig. 3, zanurza się, stosując pincetę 12, w trawiącym roztworze 13, znajdującym się w pojemniku 14. Roztworem trawiącym jest buforowy roztwór fluorowodoru. Roztwór ten w ciągu 10 sekund rozpuszcza tę część warstwy 5 azotku krzemu, która nie przylega do warstwy 3 dwutlenku krzemu. Uzyskuje się przedstawiony na fig. 4 półprzewodnikowy przyrząd 10 z przylegającymi do siebie warstwą 3 dwutlenku krzemu i warstwą 5 azotku krzemu oraz z niezamaskowaną częścią 4 powierzchni półprzewodnikowej płytki 2.

Wytworzona w ten sposób warstwa azotku krzemu pełni rolę maski, którą można następnie ponownie trawić. Czynnikiem trawiącym może być fluorowódor stosowany również do trawienia innych materiałów maskujących. Szybkość trawienia jest dla warstwy anodyzowanej wielokrotnie większa niż dla warstw nie poddanych anodyzacji. Szybkość trawienia azotku jest przy tym wielokrotnie większa od szybkości trawienia dwutlenku krzemu.

Proces anodyzacji opisany powyżej nadaje się do stosowania w przypadku krzemu o średniej lub małej oporności. Jeżeli oporność płytki krzemowej jest duża, kąpiel elektrolityczna wraz z płytką podczas procesu anodyzacji należy oświetlać, co powoduje wzrost koncentracji nośników mniejszościowych, mający wpływ na prąd nośników mniejszościowych, a przez to na wzrost całkowitego prądu płynącego przez płytkę.

Proces anodyzacji może również przebiegać przy stałym napięciu i malejącym prądzie. W takim przypadku elektrolit zwiększa swą temperaturę.

Przykład II. Płytkę została pokryta warstwą 5 azotku krzemu o grubości dwa razy większej niż w przykładzie I. Po przeprowadzeniu anodyzacji, warstwę 5 rozpuszcza się częściowo w buforowym roztworze fluorowodoru i w ciągu 10 sekund grubość jej redukuje się do 870 Å, po czym dalsze wytrawianie zostaje przerwane. Płytkę poddaje się następnie dalszej anodyzacji aż do uzyskania na płytce napięcia 380 V, po czym płytkę ponownie trawi się w celu zdjęcia całej grubości niezamaskowanej warstwy 5 azotku krzemu.

Opisany powyżej sposób stosuje się również gdy warstwa 5 jest z innego materiału niż azotek krzemu, na przykład z tlenku glinu lub z krzemianów oraz z węgliku krzemu, który podczas anodyzacji przekształca się w dwutlenek krzemu.

W powyższym przykładzie warstwa azotku krzemu została nałożona na warstwę dwutlenku krzemu. Stosuje się również taką kolejność wykonania warstw, że warstwą bezpośrednio przylegającą do podłoża jest azotek lub tlenek aluminium, na który nakłada się warstwę dwutlenku krzemu. Można również stosować warstwy maskujące z materiałów innych niż dwutlenek krzemu. Jako materiał maskujący może być użyty każdy dielektryk nierozpuszczalny w elektrolicie użytym w procesie anodyzacji. Stwierdzono na przykład, że warstwą maskującą w procesie anodyzacji może być organiczna emulsja światłoodporna.

Warstwa dwutlenku krzemu, wytworzona przez termiczne narastanie, jest łatwiej rozpuszczalna po poddaniu jej anodyzacji. Anodyzacja powoduje

zwiększenie rozpuszczalności dwutlenku krzemu, jeżeli w części procesu anodyzacji napięcie na każdej pięć angstromów grubości warstwy tlenku jest większe niż jeden volt. Grubość warstwy dwutlenku krzemu, spełniającej rolę maski dielektryka, musi być zatem wystarczająco duża, aby wytrzymywać przyłożone napięcie. Grubość warstwy w Å musi być pięć razy większa niż maksymalna wartość przyłożonego napięcia.

Istotnym zagadnieniem przy stosowaniu sposobu według wynalazku, jest dobór elektrolitu zastosowanego do anodyzacji, gdyż od tego zależy zmiana rozpuszczalności warstwy dielektryka. Roztwór elektrolitu powinien zawierać tylko cząsteczki rozpuszczalnika i aniony o dużej wielkości.

Przykład III. W przeprowadzonym doświadczeniu warstwę krystalicznego tlenku glinu poddano anodyzacji w wodnym roztworze pięcioboranu amonu. Po anodyzacji warstwa ta była nierozpuszczalna we fluorowodorze. Proces anodyzacji powtórzono stosując roztwór kwasu pirofosforowego w alkoholu czterowodorofurfurylowym. Po tej anodyzacji warstwa była rozpuszczalna we fluorowodorze.

W pierwszym przypadku małe jony tlenu grupy wodorotlenowej przechodziły przez warstewkę krystalicznego tlenku glinu wzdłuż granic ziaren w taki sposób, że utworzona została nowa warstwa tlenku wyłącznie na powierzchni styku krzemu z tlenkiem glinu, nie powodując zmian własności warstwy tlenku glinu. W drugim przypadku, w roztworze nie występowały małe aniony i warstwa tlenku narastała w całym obszarze istniejącej warstwy tlenku aluminium, zmieniając jej własności chemiczne i powodując wzrost jej rozpuszczalności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych, według którego na powierzchnię półprzewodnikowej płytki zostaje nałożona pierwsza

warstwa, na przykład z tlenku krzemu, w której wykonuje się otwory, **znamienny tym**, że na tę warstwę (3) nakłada się drugą warstwę (5), korzystnie z azotku krzemu, tlenku glinu, krzemianów glinu lub węgliku krzemu, pokrywając całą powierzchnię płytki (2) półprzewodnikowego przyrządu (1), a następnie wymienione warstwy (3) i (5) poddaje się anodyzacji, w celu uzyskania zmiany rozpuszczalności tych części drugiej warstwy (5), które nie stykają się z pierwszą warstwą (3), po czym obie warstwy (3) i (5) trawi się w roztworze (13), przez co powoduje się usunięcie tylko tych części drugiej warstwy (5), których rozpuszczalność uległa zmianie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że anodyzację przeprowadza się przez zanurzenie półprzewodnikowego przyrządu (1), złożonego z półprzewodnikowej płytki (2) i warstw (3) i (5) w elektrolicie (7) i poddanie go działaniu pola elektrycznego w celu wywołania zwiększenia rozpuszczalności odpowiednich części drugiej warstwy (5).
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że na wykonaną na powierzchni półprzewodnikowej płytki warstwę tlenku krzemu, tlenku glinu, krzemianów glinu, lub węgliku krzemu nakłada się drugą warstwę, na przykład tlenku krzemu, w której wykonane są otwory, po czym całość poddaje się anodyzacji, w celu uzyskania zmiany rozpuszczalności tych części pierwszej warstwy, które nie stykają się z drugą warstwą, a następnie obie warstwy poddaje się trawieniu w roztworze, który trawi tylko te części pierwszej warstwy, których rozpuszczalność została zmieniona.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że anodyzację przeprowadza się przez zanurzenie płytki półprzewodnikowej wraz z wymienionymi warstwami w elektrolicie i poddanie ich działaniu pola elektrycznego, w celu zwiększenia rozpuszczalności wymienionych części drugiej warstwy.

Dokonano jednej poprawki



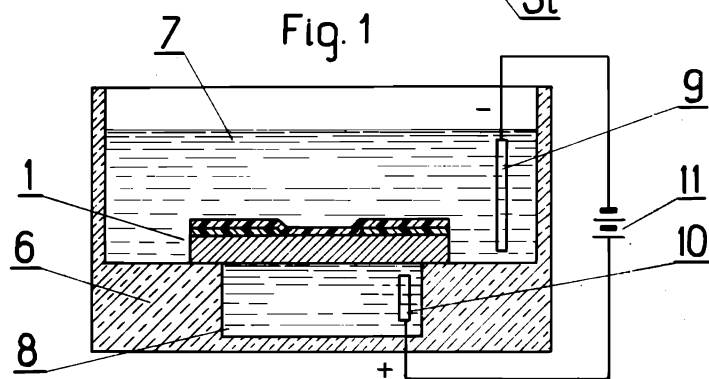
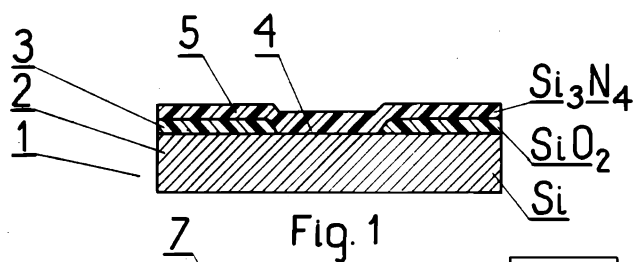


Fig. 2

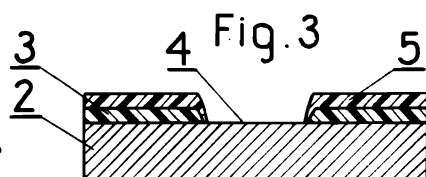
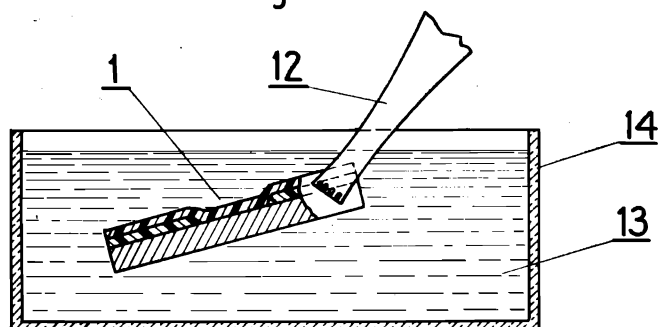


Fig. 4