



BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **92-200591**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **29.04.92**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
29.10.93 BOPI nr.10/93

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.12.94 BOPI nr. 12/94

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 102320; 99429

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

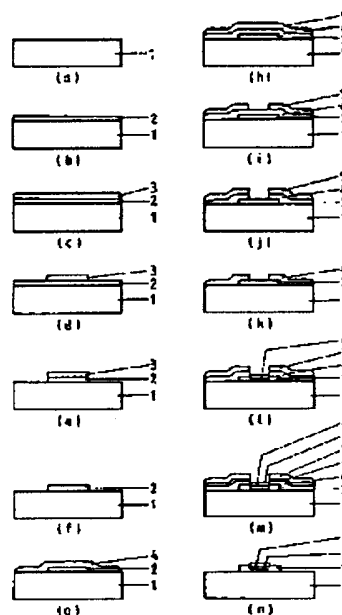
(71) Solicitant: **Institutul de Cercetări pentru Componente Electronice (ICCE), București, RO**

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: **Popescu I.Benedict, București, RO**

(54) Procedeu de îmbătrânire accelerată, a straturilor subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu

(57) Rezumat: Invenția se referă la un procedeu prin care straturile subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, sunt îmbătrânite accelerat, printr-un tratament termic adecvat, domeniul de aplicare fiind tehnologia straturilor subțiri. Prin acest procedeu, în scopul eliminării atât a metalelor prețioase din multistraturile de contact, cât și a proceselor nedorite de interdifuzie sau de oxidare a interfețelor, procesul de îmbătrânire accelerată este intercalat între etapa de pasivare a suprafeței stratului rezistiv și etapele următoare, de realizare a contactelor, pentru mascarea zonelor de contact, utilizându-se bistratul Al/Al_2O_3 rezultat în urma procesului de anodizare colectivă. În afară de îmbătrânirea stratului rezistiv, se obține, pe de o parte, pasivarea suprafeței traseelor rezistive, cu un strat dublu de oxid și, pe de altă parte, în zona contactelor, o suprafață metalică, curată, necesară în etapele următoare de realizare a unor contacte, fie alcătuite dintr-un multistrat cositoribil, fie conectarea cu fir. Avantajele invenției constau în utilizarea unor utilaje relativ simple și a unor tratamente termice, la temperaturi mari și cu durate scurte, efectul fiind importante economii de energie electrică și, implicit, reducerea prețului de cost al componentelor bazate pe astfel de straturi.



Revendicări: 1

Figuri: 4

Invenția se referă la un procedeu prin care straturile subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu (tantal, tantal-aluminiu, tantal dopat cu azot, tantal-aluminiu dopat cu azot, tantal dopat cu oxigen, tantal-aluminiu dopat cu azot și oxigen etc.), sunt îmbătrânite accelerat printr-un tratament termic adecvat, domeniul de aplicare fiind tehnologia straturilor subțiri.

Dintre toate procedeele de îmbătrânire accelerată a structurilor rezistive cu straturi- subțiri, bazate pe tantal sau pe tantal-aluminiu cunoscute până în prezent, marea majoritate se bazează pe folosirea unor contacte realizate din multistraturi, cum sunt: TiPdAu, TiPtAu, TiCuAu, TiCuNiAu etc., ultimul strat fiind întotdeauna Au. Aceste procedee au următoarele dezavantaje comune: folosesc metale prețioase (Au, Pd, Pt), care contribuie la creșterea prețului de cost al componentelor bazate pe astfel de straturi, respectiv pot avea loc procese nedorite de interdifuzie sau de oxidare a interfețelor (fie a celor care alcătuiesc multistratul conductor, fie a interfeței strat rezistiv/multistrat), toate acestea având ca efect creșterea rezistenței de contact. Un alt procedeu cunoscut elimină utilizarea metalelor prețioase, dar prezintă dezavantajul efectuării unei etape suplimentare de decapare printr-o mască de fotorezist organic a suprafeței relativ oxidate (a contactelor), rezultate în urma procesului de îmbătrânire accelerată.

Problema pe care o rezolvă invenția, aceea a realizării unui procedeu de îmbătrânire a straturilor subțiri rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, care să realizeze îmbunătățirea stabilității în timp a straturilor subțiri, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, precum și creșterea randamentelor de fabricație a rezistoarelor bazate pe astfel de straturi.

Procedeu de îmbătrânire accelerată a straturilor subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că, în scopul eliminării atât a metalelor prețioase din multistraturile de contact, cât și a proceselor nedorite de interdifuzie sau de oxidare a interfețelor, procesul de îmbătrânire accelerată este intercalat între etapa de pasivare a suprafeței stratului rezistiv (printr-un proces de anodizare colectivă) și etapele următoare de

realizare a contactelor, pentru mascarea zonelor de contact utilizându-se bistratul Al/Al_2O_3 rezultat în urma procesului de anodizare colectivă.

Procesul de îmbătrânire accelerată a straturilor subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- nu necesită utilaje sofisticate, tratamentul termic făcându-se în atmosfera ambiantă;

- permite utilizarea fără probleme a unor temperaturi mari de tratament termic, care asigură o bună stabilizare a stratului rezistiv;

- durata relativ scurtă a tratamentului termic (maximum o zi de lucru) poate duce la importante economii de energie electrică, având ca efect reducerea prețului de cost al componentelor bazate pe astfel de straturi.

În cele ce urmează este descris un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...4, care reprezintă:

- fig.1, etapele tehnologice (reprezentări schematice în secțiuni transversale) de procesare a straturilor subțiri, rezistive, bazate pe tantal și tantal-aluminiu, incluzând și procesul de îmbătrânire accelerată;

- fig.2, reprezentare schematică detaliată (în secțiune transversală) a procesului de îmbătrânire accelerată;

- fig.3, etapele tehnologice (reprezentări schematice în secțiuni transversale) de realizare a contactelor cositoribile;

- fig.4, etapele tehnologice (reprezentări schematice în secțiuni transversale) de configurare a contactelor pentru conectarea cu fir.

Procedeu de îmbătrânire accelerată a straturilor subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, conform invenției, se bazează pe faptul că, în procesul de îmbătrânire accelerată a unei structuri rezistive finite, variațiile totale ale valorii rezistenței sunt dominate de modificările rezistenței stratului rezistiv (datorate, pe de o parte, recrystalizării stratului și, pe de altă parte, oxidării suprafeței acestuia), astfel încât schimbările de rezistență în zona contactelor joacă un rol minor (mai ales în cazul

rezistențelor cu valori mari). Pornind de la aceste considerente, pentru realizarea rezistoarelor de precizie (bazate pe tantal sau pe tantal-aluminiu), este suficientă îmbătrânirea numai a stratului rezistiv. În acest sens, pentru mascarea zonelor de contact în timpul procesului de îmbătrânire, este utilizat bistratul $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ rezultat în urma etapei de pasivare a suprafeței prin anodizare colectivă. Stratul de Al_2O_3 obținut prin anodizare reprezintă un adevărat strat de barieră pentru difuzia ionilor de oxigen din aerul ambiant către interfața dintre stratul rezistiv și cel de Al, procesul de îmbătrânire putând avea ca efect, nu oxidarea acestei interfețe, ci numai o ușoară creștere a grosimii stratului de Al_2O_3 .

Procedeul va fi descris pe baza reprezentărilor schematice (în secțiuni transversale) ale etapelor tehnologice din fig. 1. Întrucât o parte dintre aceste etape sunt cunoscute în cele ce urmează, vor fi prezentate mai pe scurt. Etapa a reprezintă pregătirea pentru depunere (alegere, spălare, uscare etc.) a unui substrat 1 (sticlă, sital, ceramică, ceramică glazurată, safir, siliciu oxidat etc.). În etapa b, prin pulverizare catodică (reactivă), un strat 2 bazat pe tantal sau pe tantal-aluminiu (cu grosimea în domeniul $300 \div 2000 \text{ \AA}$) este depus pe întreaga suprafață a substratului. Apoi, prin centrifugare, un strat de fotorezist organic 3 este depus peste stratul rezistiv (etapa c). Expunând stratul de fotorezist la lumină ultravioletă prin masca de trasee rezistive și dezvoltându-l, se obține structura din fig. 1d. Utilizând masca de fotorezist, în etapa e stratul rezistiv este configurat prin corodare chimică selectivă într-o soluție preparată cu: 1 parte acid fluorhidric (48%) + 1 parte acid azotic (70%) + 3 părți apă deionizată. În etapa următoare f, masca 3 de fotorezist este îndepărtată prin dizolvare în acetona. În continuare, prin evaporare termică în vid înalt, un strat 4 de Al cu grosimea de $3000 \div 4000 \text{ \AA}$ este depus pe întreaga suprafață a substratului (etapa g). În etapa h, prin centrifugare, un alt strat de fotorezist organic 5 este aplicat peste stratul de Al. Utilizând masca de anodizare, stratul de fotorezist este expus la lumină ultravioletă și dezvoltat (etapa i). Prin masca de fotorezist obținută, în etapa j stratul de Al este corodat chimic selectiv într-o soluție preparată cu 625

ml acid orto-fosforic (85%), 35 ml acid azotic (70%) + 165 ml acid acetic + 50 ml apă deionizată, după care masca 5 este îndepărtată prin dizolvare în acetona (etapa k). Utilizând ca mască stratul de rezist de Al și un electrolit comun (3% pentaborat de amoniu dizolvat în etilenglicol), prin anodizare colectivă la o tensiune de $30 \div 60 \text{ V}$ (etapa l) un strat 6 de oxid bazat pe tantal sau pe tantal-aluminiu și un strat 7 de Al_2O_3 sunt crescute simultan pe suprafața straturilor 2, respectiv 4. Procesul de îmbătrânire accelerată este efectuat (în etapa m) printr-un tratament termic în aer, la o temperatură între 200 și 450°C , timp de $1 \div 6 \text{ h}$. În fig. 2 este reprezentat în detaliu acest proces. Astfel, în timpul tratamentului de îmbătrânire accelerată are loc o creștere suplimentară de oxizi 8 și 9 pe straturile 2, respectiv 4. A se observa că procesul de oxidare prin tratament termic nu afectază zona contactelor pe stratul rezistiv, astfel încât, corodând tristratul Al_2O_3 (crescut anodic)/ Al_2O (crescut termic)/Al într-o soluție preparată cu 100 ml acid orto-fosforic (85%) + 750 ml apă deionizată la $70 \div 80^\circ\text{C}$ rezultă stratul rezistiv 2 îmbătrânit (etapa n). În afară de îmbătrânirea stratului rezistiv, se obține, pe de o parte, pasivarea suprafeței traseelor rezistive cu un strat dublu de oxid (alcătuit din stratul 6 crescut prin anodizare și stratul 8 crescut termic) și, pe de altă parte, în zona contactelor, o suprafață metalică curată, necesară în etapele următoare de obținere a contactelor. În continuare, va fi analizată mai întâi realizarea unor contacte, alcătuite dintr-un multistrat cositorabil și apoi configurarea unor contacte pentru conectarea cu fir.

În fig. 3 sunt reprezentate schematic (în secțiuni transversale) etapele tehnologice de realizare a contactelor cositoribile. Etapa a reprezintă pregătirea pentru depunere. În etapa b, un strat 10 de Ti cu grosimea de $500 \text{ \AA}$ și un strat 11 de Cu, gros de aproximativ $1 \mu\text{m}$, sunt depuse secvențial în același ciclu de vid prin evaporare termică. După aceasta, prin centrifugare, un strat 12 de fotorezist organic este aplicat peste stratul de Cu. Utilizând masca de contacte inversată, stratul 12 este expus la lumină ultravioletă și apoi dezvoltat (etapa d). În etapa următoare e, utilizând masca de fotorezist, un strat 13 de Ni, cu grosimea de $5 \div 6 \mu\text{m}$, este crescut selectiv

(peste stratul de Cu), prin depunere electrochimică dintr-o soluție preparată cu: 300 g sulfat de Ni + 60 g clorură de Ni + 45 g acid boric + agenți de luciu + apă deionizată până la 1 l. În etapa f, masca 12 este îndepărtată prin dizolvare în acetonă, după care, în etapa g, un nou strat de fotorezist organic 14 este aplicat pe suprafața substratului. Etapa h constă în expunerea stratului de fotorezist la lumină ultravioletă prin masca de contacte normală, urmată de dezvoltare. În etapa i, bistabilul Cu/Ti este corodat chimic selectiv, în două etape: mai întâi stratul de Cu într-o soluție preparată cu 120 ml acid sulfuric + 80 ml acid acetic + 120 ml apă oxigenată + 600 ml apă deionizată, apoi stratul de Ti într-o soluție preparată cu 10 ml acid fluorhidric + 100 ml acid sulfuric + 40 ml apă oxigenată + apă deionizată până la 1 litru. Îndepărtând masca 14 prin dizolvare în acetonă, se obține structura rezistivă din fig.2j. Suprafața stratului de Ni poate fi cositorită cu aliaj 60% Sn - 40% Pb, utilizând un letcon miniatură sau într-o instalație cu val.

Configurarea contactelor pentru conectarea cu fir poate fi analizată pe reprezentările schematice (în secțiuni transversale) din fig.4. Astfel, etapa a constă în pregătirea substratului pentru depunerea în vid. În etapa b, un strat 15 de Al, cu grosimea de aproximativ 1 μm , este depus pe întreaga suprafață a substratului prin evaporare termică în vid înalt. Apoi, prin centrifugare, un strat 16 de fotorezist organic este aplicat peste stratul de Al (etapa c). Expunând stratul de fotorezist la lumină ultravioletă prin mască de contacte normală și dezvoltându-l, se obține structura din fig.4d. În etapa e, stratul de Al este corodat chimic selectiv în soluția a cărei rețetă a fost dată mai sus. În ultima etapă f, masca 16 este îndepărtată prin dizolvare în acetonă. Contactele de Al astfel configurate pot fi folosite pentru ectarea cu fir de Au (sau de Al) a structurii rezistive obținute.

Revendicare

Procedeu de îmbătrânire accelerată a straturilor subțiri, rezistive, bazate pe tantal și pe tantal-aluminiu, caracterizat prin aceea că, în scopul eliminării atât a metalelor prețioase din multistraturile de contact, cât și a proceselor nedorite de interdifuzie sau de oxidare a interfețelor (fie a celor care alcătuiesc multistratul conductor, fie a interfeței strat rezistiv/multistrat), un strat rezistiv bazat pe tantal sau pe tantal-aluminiu, cu grosimea în domeniul $300 \div 2000 \text{ \AA}$, printr-un proces fotolitografic bazat pe fotorezist organic și utilizând masca de trasee rezistive, este corodat chimic selectiv într-o soluție preparată cu 1 parte acid fluorhidric (48%) + 1 parte acid azotic (70%) + 3 părți apă deionizată, după care un strat de Al, cu grosimea de $3000 \div 4000 \text{ \AA}$, este depus, prin evaporare termică în vid înalt, pe întreaga suprafață a substratului, apoi, printr-un proces fotolitografic bazat pe fotorezist organic și utilizând masca de anodizare, stratul de Al este corodat chimic selectiv într-o soluție preparată cu 625 ml acid orto-fosforic (85%) + 35 ml acid azotic (70%) + 165 ml acid acetic + 50 ml apă deionizată, în continuare, utilizând ca mască stratul de rezist de Al și un electrolit comun (30% pentaborat de amoniu dizolvat în etilenglicol), prin anodizare colectivă la o tensiune de $30 \div 60 \text{ V}$, un strat de oxid bazat pe tantal sau pe tantal-aluminiu și un strat de Al_2O_3 sunt crescute simultan pe suprafața stratului rezistiv, respectiv a celui de Al, după aceea, printr-un tratament termic în aer la o temperatură între $200 \text{ și } 450^\circ\text{C}$, timp de $1 \div 6 \text{ h}$, este efectuat procesul de îmbătrânire accelerată și, în final, corodând tristratul Al_2O_3 (crescut anodic)/ Al_2O_3 (crescut termic)/Al într-o soluție preparată cu 100 ml acid orto-fosforic (85%) + 750 ml apă deionizată, încălzită la $70 \div 80^\circ\text{C}$, rezultă stratul rezistiv îmbătrânit, în afară de îmbătrânirea stratului rezistiv obținându-se, pe de o parte, pasivarea suprafeței traseelor rezistive cu un strat dublu de oxid (alcătuit din stratul crescut prin anodizare și stratul crescut termic) și, pe de altă parte, în zona contactelor, o suprafață metalică curată necesară în etapele următoare de realizare a unor contacte, fie alcătuite dintr-un multistrat cositoribil, fie pentru conectarea cu fir.

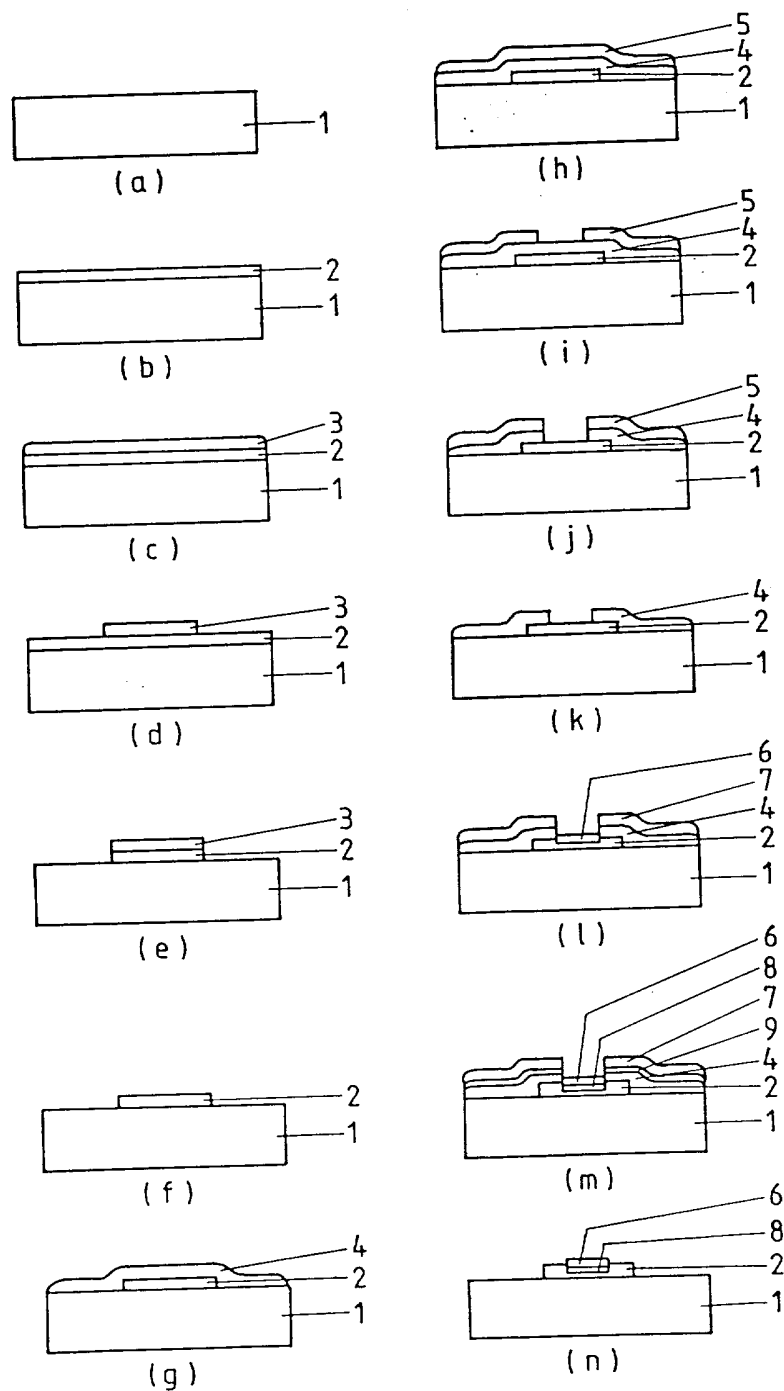


Fig.1

109256

(51) Int.Cl.⁵ H 01 C 17/28//
C 23 C 14/00; C 25 D 11/32

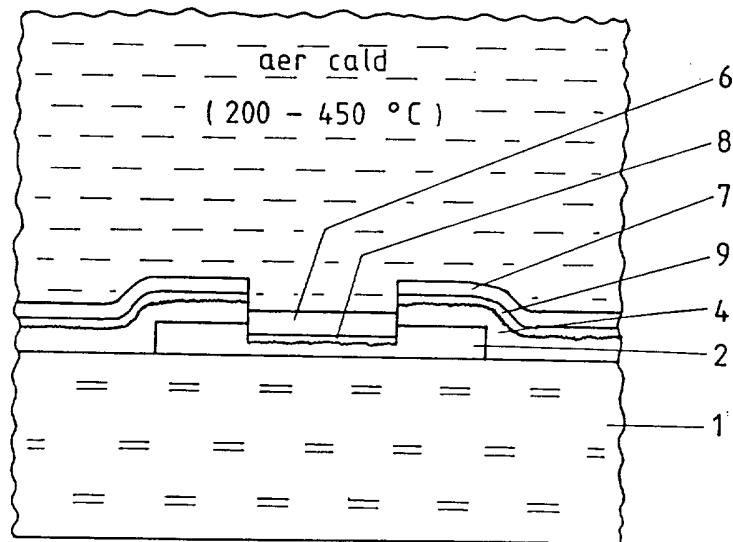


Fig.2

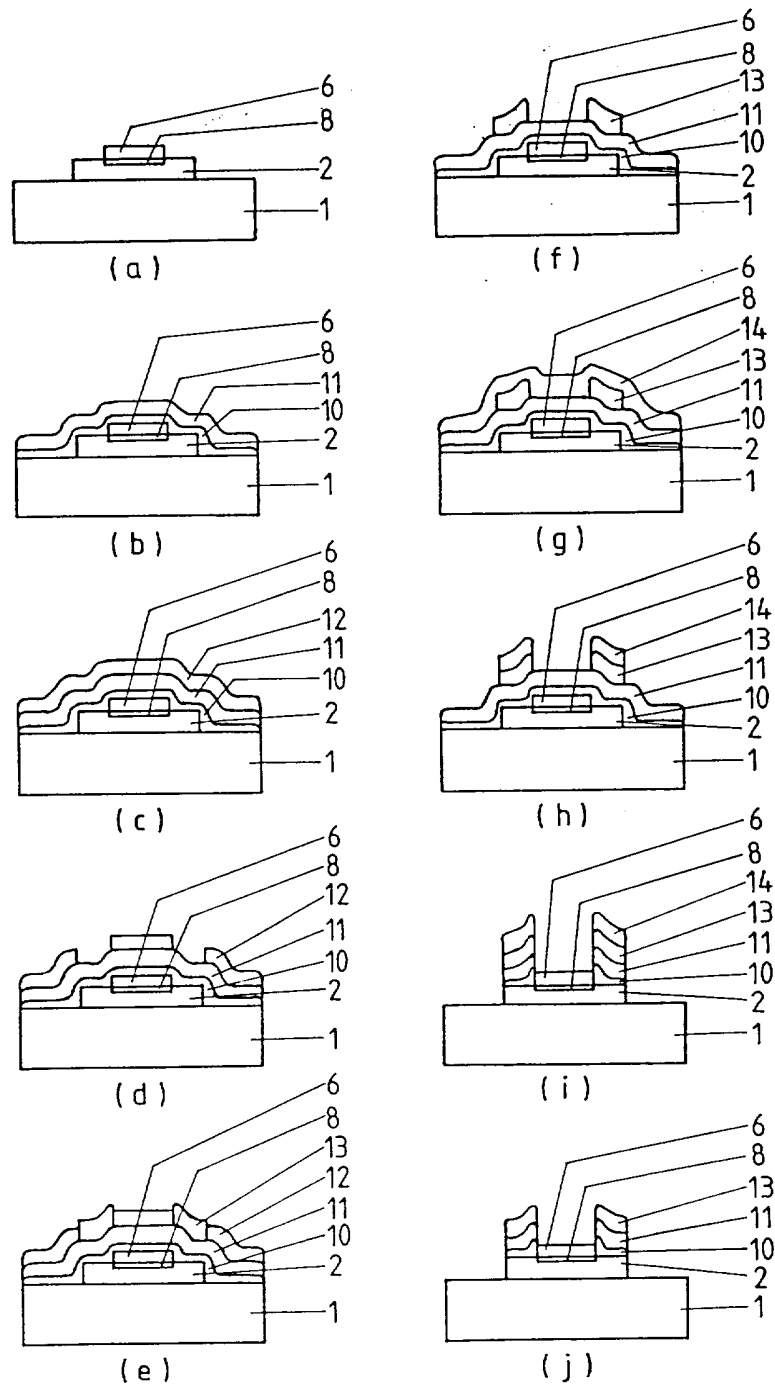


Fig.3

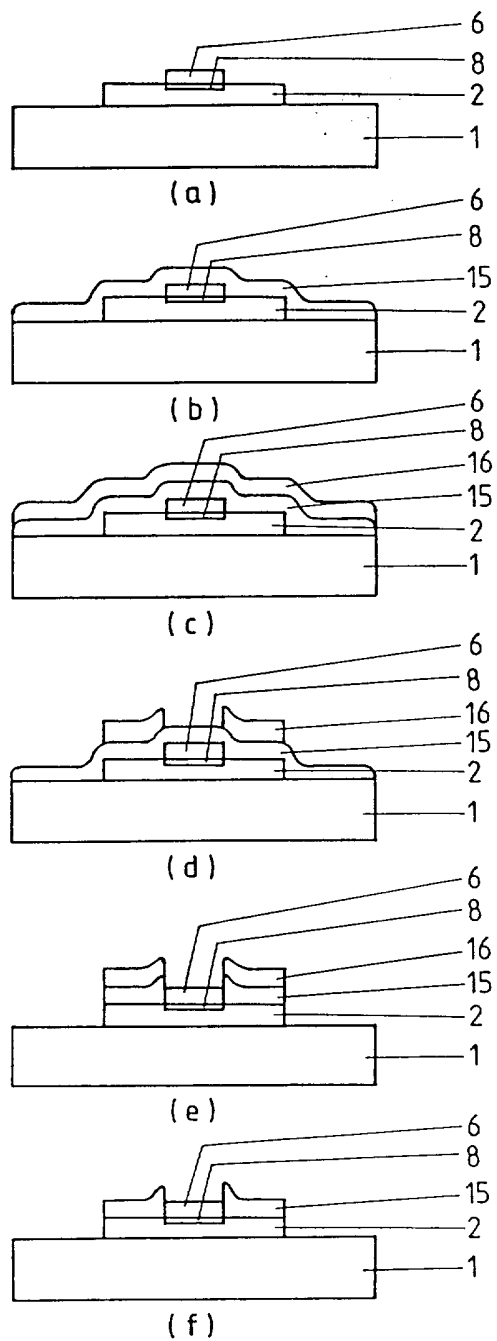


Fig.4