



УКРАЇНА

(19) UA (11) 9581 (13) A

(51) C 23 F 1/02, 1/26

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23.XII. 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) РОЗЧИН ДЛЯ ТРАВЛЕННЯ СИЛІЦИДІВ КОБАЛЬТУ НА ОСНОВІ З АРСЕНІДУ ГАЛІЮ

1

(21) 93050448

(22) 13.01.93

(46) 30.09.96. Бюл. № 3

(56) Попова О.И., Дворина Л.А. Химические свойства высших силицидов триады железа. Журнал прикл. химии. 1973, т. 46, № 9, с. 1928-1932.

(71) Київський університет ім. Тараса Шевченка

(72) Ільченко Василь Васильович, Тарасенко Сергій Олегович, Циганова Ганна Ісаковна, Шевчук Петро Павлович

(73) Київський університет ім. Тараса Шевченка (UA)

2

(57) Розчин для травлення силіцидів кобальту на основі з арсеніду галію, що містить фтористоводневу і азотну кислоти, який в і-дрі з н я е т ь с я тим, що він додатково містить ортофосфорну і оцтову кислоти при такому співвідношенні інгредієнтів, мас. %:

фтористоводнева кислота (пит. вага 1,14)	35 - 45
азотна кислота (пит. вага 1,34)	0,5 - 1,5
ортофосфорна кислота (пит. вага 1,72)	0,5 - 1,5
оцтова кислота (пит. вага 1,05)	решта

Винахід відноситься до хімічного травлення силіцидів металів, переважно для розмірного травлення силіцидів кобальту на основі арсеніду галію і може бути використаний в виробництві виробів мікроелектроніки, зокрема, для виготовлення тонкопліткових інтегральних мікросхем і дискретних приладів методом фотолітографії.

Промислове хімічне травлення силіцидів тугоплавких металів на основі арсеніду галію, зокрема, силіцидів кобальту, при виготовленні інтегральних мікросхем і дискретних приладів методом фотолітографії на даний час являє собою проблему, внаслідок слабкої хімічної активності силіцидів, неможливості застосування високих температур розчину при їх

травленні, необхідності наявності в таких розчинах сильного окислювача (азотна кислота) і фторид-іонів в певному співвідношенні, при якому основа арсеніду галію являється хімічно активною, що приводить до її неконтрольованого розтравлення і порушення цілості малюнку фотомасштабу.

Найбільш близьким технічним рішенням є розчин, що містить суміш фтористоводневої і азотної кислот в співвідношенні по об'єму 15:2. Але, в випадку двошарової тонкопліткової структури $\text{CoSi}_x\text{-GaAs}$, і, як результат, нерівномірності початкового травлення силіцидів кобальту, відбувається помітне розтравлення основи арсеніду галію через протравлені локальні ділянки CoSi_x , що приводить до часткового

(19) UA (11) 9581 (13) A

сколювання плівки CoSi_x . І, як наслідок, до порушення цілності малюнку фотошаблону.

Задачею, на вирішення якої спрямовано винахід, є одержання розчину для травлення силіциду кобальту на основі арсеніду галію, який, шляхом зміни його складу, забезпечував би підвищення повноти видалення шару силіцидів кобальту та зниження розтравлювання основи арсеніду галію.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомий розчин для травлення силіцидів кобальту, що містить фтористоводневу і азотну кислоти, згідно з винаходом, додатково вводять ортофосфорну і оцтову кислоти при такому співвідношенні інгредієнтів (мас. %):

Фтористоводнева к-та, H_2F_2 (пит. вага 1,14)	- 35 - 45
Азотна кислота, HNO_3 (пит. вага 1,34)	- 0,5 - 1,5
Ортофосфорная к-та, H_3PO_4 (пит. вага 1,72)	- 0,5 - 1,5
Оцтова к-та, CH_3COOH (пит. ва- га 1,05)	- решта

Сильний окислювач – азотну кислоту, вводять для переведення складових шару силіцидів (Co і Si) в оксиди (CoO , Co_2O_3 і SiO_2), а також для переведення утворених оксидів кобальту в розчинні нітрати; фтористоводневу кислоту – для переведення оксидів кремнію в летючі фториди; ортофосфорну кислоту з окислювальною здатністю середньої сили – для пом'якшуючої і комплексоутворюючої дії на процес травлення шару силіцидів і для зниження розтравлювання основи арсеніду галію фосфатуванням її поверхні – утворення погано розчинних фосфатів галію, оцтову кислоту – для усунення поляризації з металевих складових силіцидів (Co), зниження агресивності розчину стосовно фоторезисту внаслідок її дубильних властивостей і підвищення точності малюнку фотошаблону внаслідок рівномірності травлення шару силіцидів.

Розчин готують змішуванням в фторопластовій посудині з кришкою розрахованих кількостей оцтової, фтористоводневої, азотної і ортофосфорної кислот. Розчинення проводять при нормальних (кімнатних) температурі і тиску.

Структури CoSi_2 – GaAs готують високочастотним спільним розпиленням Co і Si на основу GaAs $\langle 100 \rangle$, легованого кремнієм до концентрації 2×10^{16} ат/см³. Напилення плівок кремнію і кобальту ведуть в промисловій установці високочастотного розпилення "Оратория-5" в атмосфері аргону. Робочий тиск аргону – 5×10^{-3} торр, сітковий і анодний струми рівні, відповідно, 100 мА і 600–700 мА, що дає змогу отримати швидкість росту плівок кремнію і кобальту змінну в межах 20 – 35 Å/хв. Для розпилення використовують складову мішень, для якої площа відносного покриття кобальтового диску пластинами кремнію вибирають так, щоб розпилені пучки атомів Co і Si витримувалися у співвідношення 1:2 по кількості атомів. Термічним відпадом структур ($\text{Co} + 2\text{Si}$) – GaAs в вакуумі при температурі 600°C на протязі 10 хв. формують плівку CoSi_2 товщиною $0,2 \pm 0,05$ мкм. Утворення і склад силіциду контролюють методами іонної мас-спектрометрії і Оже-електронної спектроскопії. На одержаній плівці CoSi_2 за допомогою фотолітографії формують бажаний малюнок. Як захисний шар використовують фоторезист ФП-ПР-7.

Для отримання схемного малюнку сформовані структури CoSi_2 – GaAs занурюють в розчин і при перемішуванні ведуть травлення тонких плівок силіцидів при кімнатній температурі (18 – 20°C) на протязі 30–50 с. Повноту видалення силіцидів, стан поверхні основи арсеніду галію і точність малюнку фотошаблону контролюють візуально за допомогою оптичного мікроскопу, наприклад МИМ-8, із збільшенням 400 – 1000 крат. Після травлення структури ретельно промивають деіонізованою водою, знімають захисний шар фоторезисту в діоксині, знову промивають деіонізованою водою і висушують.

Для експериментальної перевірки винаходу були виготовлені розчини, склад яких наведено в таблиці. Оптимальні результати були отримані для складів 1, 2, 3. В порівнянні з відомим розчином, використання винаходу приводить до повного розчинення шарів силіцидів Co без помітного розтравлювання основи арсеніду галію. При цьому не спостерігається порушення шару фоторезисту, що підвищує точність малюнку фотошаблону.

Результати випробувань розчинів для розмірного травлення силіцидів кобальту на основі арсеніду галію

№№ розчи- ну	Склад розчину (мас. %)				Час трав- лення, сек.	Результат візуальних спосте- режень поверхні структур
	H ₂ F ₂	HNO ₃	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH		
1	40	1,0	1,0	58	35-40	Видалення шару силіцидів Со повне. Основа арсеніду галію не розтравлена, рівномірного забарвлення. Фоторезист не пошкоджений.
2	35	0,5	0,5	64	50-70	Видалення шару силіцидів Со повне. Хвилястий рельєф і нерівномірне забарвлення поверхні арсеніду галію. Фоторезист не пошкоджений.
3	45	1,5	1,5	52	25-30	Видалення шару силіцидів Со повне. Хвилястий рельєф поверхні основи арсеніду галію. Локальне підтравлення під фоторезист.
4	30	1,0	1,0	68	40-45	Видалення шару силіцидів повне. Локальне розтравлення основи арсеніду галію. Місцеві сколи фоторезисту і шару силіцидів.
5	50	1,0	1,0	48	70-80	Травлення шару силіцидів повне, але не рівномірне (місцеві сколи шару силіцидів під фоторезистом; порушення малюнку фотошаблону).
6	40	0,2	1,0	58,8	80-90	Те ж саме.
7	40	2,0	1,0	57	20-25	Травлення шару силіцидів повне. Часткове стравлення шару силіцидів під фоторезистом аж до повного видалення часток формованих мікросхем.
8	40	1,0	0,2	58,8	35-40	Видалення шару силіцидів повне. Розтравлення основи арсеніду галію і її нерівномірне забарвлення. Фоторезист не пошкоджений.

Продовження таблиці

№№ розчи- ну	Склад розчину (мас. %)				Час трав- лення, сек.	Результат візуальних спосте- режень поверхні структур
	H ₂ F ₂	HNO ₃	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH		
9	40	1,0	2,0	57	30-35	Видалення шару силіцидів по- вне. Часткове підтравлення під фоторезист і порушення малюнку фотошаблону.
10	Відомий: суміш фтористоводневої та азотної кислоти в співвідношенні по об'єму 15:2					Нерівномірне травлення шару силіцидів; сколювання ділянок шару силіцидів в про- цесі травлення, в тому числі під фоторезистом; порушення малюнку фотошаблону; розт- равлення основи арсеніду галію.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор Н.Мілюкова

Замовлення 4543

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101