

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 068 740**

21 Número de solicitud: 9300156

51 Int. Cl.⁶: C09K 13/00

H01L 21/306

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **28.01.93**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.95**

Fecha de concesión: **04.10.95**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.95**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:
16.11.95

73 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Esteve Tinto, Jaume;
Acero Leal, M. Cruz;
Merlos Domingo, Angel;
Brausells Roige, Joan y
Bao, Min-Hang**

74 Agente: **No consta**

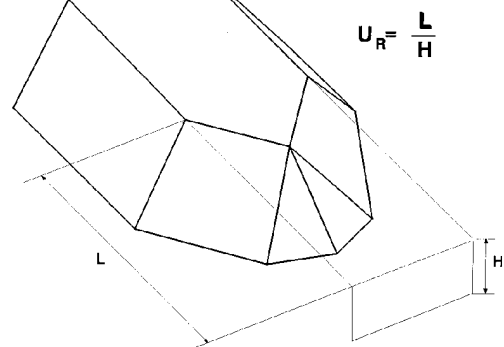
54 Título: **Composiciones en solución para el ataque de obleas de silicio y método para el ataque con tales composiciones.**

57 Resumen:

Composiciones en solución para el ataque de obleas de silicio y método para el ataque con tales composiciones.

Composiciones basadas en el uso del hidróxido de tetrametil amonio, producto no tóxico compatible con el proceso CMOS a las que se añade isopropanol, y método que se utiliza para obtener estructuras micromecánicas de silicio. La adición de 2-propanol al hidróxido de tetrametil amonio permite reducir y controlar el valor del sobreataque del sistema de grabado en función de la concentración de hidróxido de tetrametil amonio, de la concentración de 2-propanol añadido y de la temperatura a la que se realiza el grabado.

Figura 3



Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Campo de la técnica

Composiciones para ataque químico (grabado) de superficies (C09k13/00)

Sistema de grabación por tratamiento químico (H01L21/306)

Introducción

La fabricación de dispositivos mecánicos de silicio, o micromecanización del silicio, se basa en la obtención de estructuras mecánicas precisas tales como membranas, vigas o palancas de silicio, para la fabricación de diferentes tipos de sensores y actuadores (sensor de presión, acelerómetro, etc.). Para su obtención se utilizan las mismas técnicas que para la fabricación de circuitos microelectrónicos y además técnicas específicas, como pueden ser la micromecanización de volumen y/o de superficie mediante sistemas de grabado químico.

La tecnología utilizada normalmente para la micromecanización del silicio en volumen se basa en el grabado anisotrópico del mismo. Los grabadores anisotrópicos atacan el cristal de silicio, con velocidades variables, dependiendo de las distintas direcciones de la red cristalina, y de la concentración de dopante. La forma de las estructuras resultantes depende de la orientación de los planos atómicos de la oblea de silicio de partida y del diseño de la máscara utilizada. En cualquier caso, su geometría está bien definida, motivo por el que se usa, este tipo de grabado, para obtener estructuras micromecánicas, que forman parte de distintos tipos de sensores y actuadores [K.E. Peterson, Silicon as a mechanical material, *Proc. IEEE*, 70 (1982) 420-457].

Estado de la técnica

La compatibilidad con la tecnología CMOS es uno de los objetivos fundamentales que se pretenden conseguir para la fabricación de sensores de silicio y de estructuras micromecánicas. Hasta hace muy poco tiempo, los grabadores anisotrópicos de silicio más comúnmente utilizados han sido la hidracina [D.P. Lee, Anisotropic etching of silicon, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 4569-4574; M.J. Declercq, L. Gerzberg, J. Meindl, Optimization of the hydrazine-water solution for anisotropic etching of silicon in integrated circuit technology, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 545-552 y M. Mehregany, S.D. Senturia, Anisotropic etching of silicon in hydrazine, *Sensors and Actuators*, 13, (1988) 375-390], el etilen diamina-pirocatecol (EDP) [R.M. Finne, D.L. Klein, A water-amino-complexing agent system for etching silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1967) 965-970; H. Seidel, The mechanism of anisotropic silicon etching and its relevance for micromachining, *Tech. Digest, 4th. Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators* (Transducers'87, Tokio, junio 2-5, (1987), 120-125 y A. Reisman, M. Berkenblit, S.A. Chan, F.B. Kauffman and D.C. Green, The controlled etching of silicon in catalyzed ethylenediamine-pyrocatechol-water solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 545-552].

El sistema etilen diamina - pirocatecol - diazina como sistema de ataque se encuentra descrito en las patentes europeas:

- EP 0004872 (31-10-79), prioridad US

899051 (16-3-79)

- EP 0009677 (16-4-80), prioridad US 950340 (11-10-78)

a nombre de International Business Machines Corporation.

Se han propuesto soluciones de hidróxido potásico en agua [H.L. Offereins, H. Sandmaier, K. Marusczyk, K. Kühl y A. Plettner, Compensating Corner Undercutting of (100) Silicon in KOH, *Sensors and Materials*, 3, 3 (1992) 127-144] y soluciones ternarias hidróxido potásico - isopropanol - agua [K.E. Peterson, Silicon as a mechanical material, *Proc. IEEE*, 70 (1982) 420-457; J.B. Price, Anisotropic etching of silicon with potassium hydroxide-water-isopropyl alcohol, in H.R. Huff and R.R. Burgess (eds.), *Semiconductor Silicon*, Electrochemical Society Softbound Symposium Series, Princeton, NJ, (1983) 339].

La manipulación de la hidracina y del EDP es peligrosa debido a que son altamente tóxicos e inestables. Las soluciones acuosas de KOH son las más ampliamente utilizadas porque las superficies grabadas que se obtienen son de muy buena calidad y porque el KOH presenta una toxicidad muy baja. Sin embargo, la compatibilidad del grabado anisotrópico con KOH con los procesos CMOS no es lo suficientemente buena debido a la posible contaminación del silicio con iones móviles como el potasio (K^+). El problema de la contaminación iónica es especialmente relevante cuando todavía resta algún proceso térmico por realizar tras el grabado anisotrópico del silicio.

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo para hallar un nuevo grabador anisotrópico de silicio que cumpla con todos los requisitos de compatibilidad CMOS y que sea de fácil manipulación. Algunas soluciones químicas basadas en el hidróxido de amonio (NH_4OH) han sido propuestas como atacantes anisotrópicos libres de iones y compatibles con tecnologías de circuitos integrados [U. Schnakenberg, W. Benecke, B. Löchel, S. Ullerich y P. Lange, NH_4OH -based Etchants for Silicon Micromachining: Influence of Additives and Stability of Passivation Layers, *Sensors and Actuators A*, 25-27 (1991) 1-7]. Sin embargo, es muy difícil la obtención de superficies de alta calidad y sin la presencia de micro-pirámides en el silicio. Los resultados más prometedores han sido obtenidos mediante la utilización de soluciones acuosas de hidróxido de tetrametil amonio (o TMAH, acrónimo en inglés de tetramethyl ammonium hydroxide) [O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi y S. Sugiyama, Anisotropic Etching of Silicon in $(CH_3)_4NOH$ Solutions, *Tech. Digest, 6th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'91)*, San Francisco, CA, USA, June 24-28, 1991, pp. 811-814; U. Schnakenberg, W. Benecke and P. Lange, TMAHW Etchants for Silicon Micromachining, *Tech. Digest, 6th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'91)*, San Francisco, CA, USA, June 24-28, 1991, pp. 815-818]. El hidróxido de tetrametil amonio o TMAH es totalmente compatible con los procesos estándar de fabricación de circuitos integrados, es escasamente tóxico, sus características como atacante anisotrópico del si-

licio son muy buenas y no se descompone para temperaturas inferiores a 130 °C.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una mezcla de soluciones de hidróxido de tetrametil amonio [(CH₃)₄NOH], TMAH], e isopropanol [(2-propanol), IPA], y su utilización para el ataque anisotrópico del silicio, ya que, si bien las soluciones acuosas de hidróxido de tetrametil amonio presentan relaciones de *sobreataque* (undercutting ratios) mucho más altas que las que se obtienen con soluciones conteniendo hidróxido potásico, la adición de isopropanol da lugar a una fuerte reducción del *undercutting* a la vez que se disminuye la rugosidad de las superficies grabadas anisotrópicamente.

El hidróxido de tetrametil amonio es un grabador anisotrópico compatible con los procesos CMOS, ya que como tal se usa en microelectrónica como base del revelador de resinas positivas y, además, no es tóxico.

Descripción detallada de la invención

El sobreataque de las esquinas convexas, conocido en la literatura como "undercutting" [M.M. Abu-Zeid, Corner undercutting in anisotropically etched isolation contours, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2138], es uno de los principales problemas del ataque anisotrópico cuando se quieren fabricar estructuras tipo mesa, y deben diseñarse motivos especiales para su compensación [X. Wu, W.H. Ko, Compensating Corner Undercutting in Anisotropic Etching of (100) Silicon, *Sensors and Actuators*, **18** (1989) 207]. La forma y tamaño de las estructuras de compensación del sobreataque en esquinas convexas depende del valor del mismo.

En el caso del hidróxido de tetrametil amonio, el valor del sobreataque es muy elevado comparado con el resto de atacantes anisotrópicos por lo que la compensación se hace difícil. La incorporación de isopropanol permite reducir y controlar el valor del sobreataque del sistema de grabado en función de la concentración de hidróxido de tetrametil amonio, de la concentración de isopropanol añadido y de la temperatura a la que se realiza el grabado.

Velocidad de Ataque de los Planos Cristalinos de Silicio.

La velocidad de ataque de los planos cristalinos (100) del silicio se aumenta con los incrementos de temperatura y con la disminución de la concentración en peso del hidróxido de tetrametil amonio. La influencia de la concentración de isopropanol en la velocidad de ataque de los planos cristalinos (100) del silicio para diferentes temperaturas y concentraciones de hidróxido de tetrametil amonio se presentan en la figura 1. La velocidad de ataque disminuye ligeramente al aumentar la concentración de isopropanol en volumen para todas las condiciones experimentales. El cambio relativo en la velocidad de ataque es más significativo para bajas temperaturas y para concentraciones de hidróxido de tetrametil amonio altas.

Las velocidades de ataque de los planos (100) del silicio en soluciones hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol (10-45 μm/h) son inferiores a las obtenidas utilizando soluciones de hidróxido

de potasio (30-100 μm/h) pero todavía son de utilidad para la micromecanización del silicio, diferencia que se ve compensada por la compatibilidad con el proceso CMOS.

Calidad de las superficies grabadas anisotrópicamente en el silicio.

La calidad de las superficies grabadas según los planos cristalinos (100) en el silicio depende fundamentalmente de la concentración de hidróxido de tetrametil amonio en la solución de ataque. Para un 25% de concentración en peso las superficies inferiores (100) son muy poco rugosas (rugosidad inferior a 60 nm) y no presentan ningún tipo de micropirámides. Cuando la concentración de hidróxido de tetrametil amonio disminuye, la calidad y la rugosidad de las superficies grabadas según los planos (100) cambian drásticamente. Para el 20 y el 15% de concentración de hidróxido de tetrametil amonio en peso, pequeñas pirámides empiezan a aparecer en el fondo de las superficies grabadas. La calidad de las superficies atacadas se ve afectada por la adición de isopropanol de forma diferente dependiendo de la concentración de hidróxido de tetrametil amonio de la solución. Para concentraciones de hidróxido de tetrametil amonio bajas, el isopropanol no cambia la densidad de pirámides en el fondo de las superficies grabadas pero sí que se incrementan sus dimensiones. Por otro lado, para concentraciones del 25% en peso de hidróxido de tetrametil amonio, la adición de isopropanol disminuye la rugosidad de las superficies grabadas y no provoca la aparición de pirámides.

Adicionalmente, para valores bajos de la relación entre el volumen de solución atacante utilizado respecto de la superficie de silicio expuesta al ataque anisotrópico, la calidad de las superficies atacadas se deteriora de forma notable. Por esta razón es recomendable usar relaciones elevadas entre el volumen de solución utilizado respecto de la superficie de silicio grabada.

Velocidad de ataque de las capas de pasivación.

La dependencia de la velocidad de ataque de las diferentes capas de pasivación (SiO₂, Si₃N₄ y LTO) con la temperatura y con la concentración de hidróxido de tetrametil amonio e isopropanol se muestra en la figura 3.

El Si₃N₄LPCVD es una capa de pasivación excelente y es la que presenta la mayor estabilidad en las soluciones de grabado anisotrópico. Las velocidades de ataque son inferiores a 20 Å/h para todas las condiciones experimentales. El óxido de silicio, SiO₂, crecido térmicamente también presenta una selectividad muy alta. La velocidad de grabado del SiO₂ es inferior a 100 Å/h. La velocidad de grabado del SiO₂ (entre 10 y 100 Å/h) aumenta ligeramente para las concentraciones de hidróxido de tetrametil amonio más bajas. La velocidad de grabado del óxido de silicio depositado por plasma o LTO (acrónimo de Low Temperature Oxide) se incrementa hasta un máximo de 400 Å/h para temperaturas altas y concentraciones de hidróxido de tetrametil amonio bajas. La adición de isopropanol aumenta la selectividad.

Las soluciones de hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol son especialmente atractivas

cuando las obleas de silicio deben ser grabadas una vez que ha finalizado el proceso de fabricación de circuitos integrados. En este caso, ni el Si_3N_4 LPCVD ni el SiO_2 térmico pueden ser utilizados como materiales de pasivación. Sin embargo, el hecho de que la velocidad de grabado del LTO en soluciones hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol sea suficientemente baja posibilita la utilización del LTO como capa de pasivación durante los procesos de grabado anisotrópico. Una de las ventajas más importantes de las soluciones de grabado anisotrópico basadas en el hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol respecto de las que se basan en el KOH, es la obtención de selectividades de ataque mucho mejores con las capas de SiO_2 térmico y de LTO.

Relaciones de sobreataque o "undercutting" en esquinas convexas.

Para las soluciones de grabado anisotrópico con hidróxido de tetrametil amonio sin isopropanol las relaciones de sobreataque (undercutting ratios) U_R medidas en esquinas convexas se halla entre 5 y 7. Estos valores son mucho mayores que los obtenidos en soluciones de grabado anisotrópico con KOH. Cuando se añade isopropanol a las soluciones de hidróxido de tetrametil amonio, la razón de sobreataque, U_R , disminuye de forma significativa dependiendo del valor exacto de las concentraciones de isopropanol y de hidróxido de tetrametil amonio, así como de la temperatura a la que se realiza el grabado anisotrópico. La relación de sobreataque se calcula según se muestra en la figura 4, dividiendo la distancia grabada de una barra de silicio alineada en la dirección cristalina $\langle 110 \rangle$ entre la profundidad grabada en la oblea de silicio.

La longitud grabada por sobreataque en una barra de silicio orientada en la dirección $\langle 110 \rangle$ se ve influenciada por la adición de isopropanol a la solución de hidróxido de tetrametil amonio. Para el caso de soluciones con un 25% de hidróxido de tetrametil amonio en peso, a 70°C y una profundidad de ataque de $50\ \mu\text{m}$, la relación de sobreataque, U_R , disminuye desde 7.1 para soluciones en isopropanol, a 3.6 para soluciones a las que se les añada un 17% de isopropanol en volumen. La reducción en el sobreataque es incluso más importante para soluciones con un 15% de concentración de hidróxido de tetrametil amonio en peso, disminuyendo de 3.8 hasta 1.7 para 70°C . La tabla 1 muestra un listado completo de las relaciones de sobreataque obtenidas.

Por otra parte, para barras de compensación orientadas en la dirección cristalina $\langle 100 \rangle$, las paredes laterales que se obtienen al grabar con soluciones de hidróxido de tetrametil amonio sin isopropanol son verticales y corresponden a planos (100). Aunque aparece algún plano (110) en el fondo cuando se incrementa la profundidad de grabado anisotrópico. En soluciones de hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol las paredes laterales son planos (110) en lugar de planos verticales (100). Por lo tanto las barras de silicio orientadas en la dirección cristalina $\langle 100 \rangle$, que son comúnmente utilizadas para la compensación de esquinas convexas en el grabado con soluciones de KOH, no pueden ser utilizadas en soluciones hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol. Sin

embargo pueden obtenerse mejores resultados utilizando barras de silicio orientadas en la dirección $\langle 110 \rangle$ o estructuras cuadradas.

5 TABLA 1
Lista de relaciones de sobreataque

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	TMAH (% en peso)	IPA (% en volumen)	U_R
80	25	0	6.8
80	25	8.5	4.4
80	25	17	3.8
80	15	0	4.9
80	15	8.5	2.5
80	15	17	1.2
70	25	0	7.1
70	25	8.5	6.3
70	25	17	3.6
70	15	0	6.2
70	15	8.5	2.1
70	15	17	1.7

25 *Parada automática del grabado anisotrópico utilizando capas de silicio P^{++}*

En muestras implantadas con boro a dosis de $2\text{-}10^{16}$ iones/ cm^2 a 150 KeV y un proceso térmico a 1050°C . La zona fuertemente dopada con boro, tipo P^{++} , que se obtiene con un nivel de dopaje superior a $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ tiene una profundidad de 1.5 micras.

En muestras de silicio grabadas en soluciones de hidróxido de tetrametil amonio al 25% en peso y a 70°C durante 3 horas se obtienen profundidades de ataque de $38\ \mu\text{m}$ en zonas no implantadas con boro y de $32.5\ \mu\text{m}$ en zonas implantadas. Esto significa que la capa de silicio tipo P^{++} se graba completamente en 25 minutos. Por otra parte, en las muestras de silicio grabadas en soluciones de hidróxido de tetrametil amonio al 25% en peso y con un 17% de isopropanol en volumen, a 70°C durante 3 horas se miden profundidades de ataque de $28\ \mu\text{m}$ en zonas no implantadas con boro y de $14\ \mu\text{m}$ en zonas implantadas. En este caso la capa de silicio tipo P^{++} resiste el grabado anisotrópico durante 90 minutos.

Estos resultados muestran que la selectividad de grabado de las capas fuertemente implantadas con boro tipo P^{++} se mejora al añadir isopropanol a las soluciones de hidróxido de tetrametil amonio. Este comportamiento es similar al observado en soluciones de ataque anisotrópico con KOH y KOH/isopropanol. Por consiguiente, la técnica de fuerte dopado con boro puede ser usada efectivamente para el paro automático del grabado anisotrópico en soluciones hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol.

Descripción de las figuras

60 Figura 1: Velocidad de ataque del plano (100) del silicio en función de la concentración añadida de isopropanol tomando como parámetro la concentración de hidróxido de tetrametil amonio a tres temperaturas.

Ordenadas: Velocidad de ataque en μ/h

Abscisas: Tanto por ciento de isopropanol

65 Figura 2: Dependencia de la Velocidad de ataque de las diferentes capas de pasivación (Si_3N_4 ,

SiO₂ y LTO con la temperatura y la concentración de TMAH (25 %, 20 % y 15 %).

Ordenadas: Velocidad de ataque (Å/h)

Abcisas: Temperatura (°C)

Figura 3: Sistema para la medida de la re-

lación de sobreataque dividiendo la distancia grabada de una barra de silicio alineada en la dirección cristalina <110> entre la profundidad grabada en la oblea de silicio.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composiciones en solución para el ataque de obleas de silicio y método para el ataque con tales composiciones, basadas en el uso del hidróxido de tetrametil amonio, TMAH, producto no tóxico compatible con el proceso CMOS, **caracterizadas** porque manteniendo en la solución una concentración en peso de TMAH comprendida entre un 15 y un 25%, se añade isopropanol, IPA, para alcanzar una concentración en volumen comprendida entre un 5 y un 20%.

2. Método de ataque de obleas de silicio con soluciones de TMAH e IPA, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque mediante la incorporación de isopropanol se reduce y controla el valor del sobreataque del sistema de grabado en función de la concentración de hidróxido de tetrametil amonio, de la concentración de isopropanol añadido y de la temperatura a la que se realiza el grabado.

3. Método de ataque de obleas de silicio con soluciones de TMAH e IPA, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la velocidad de ataque de los planos cristalinos (100) del silicio se aumenta con los incrementos de temperatura y con la disminución de la concentración en peso del hidróxido de tetrametil amonio y se disminuye con la concentración de IPA.

4. Método de ataque de obleas de silicio con

soluciones de TMAH e IPA, según las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado** porque, para un 25% de concentración en peso de TMAH, las superficies inferiores (100) son muy poco rugosas y no presentan ningún tipo de micro-pirámides; para el 20 y el 15% TMAH, empiezan a aparecer pequeñas pirámides en el fondo de las superficies grabadas. La adición de IPA en concentraciones bajas de TMAH no cambia la densidad de pirámides en el fondo de las superficies grabadas pero sí que se incrementan sus dimensiones, mientras que concentraciones del 25% de TMAH, la adición de IPA disminuye la rugosidad de las superficies grabadas y no provoca la aparición de pirámides.

5. Método de ataque de obleas de silicio con soluciones de TMAH e IPA, según las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque la reducción en el sobreataque está influenciada por la adición de IPA al TMAH.

6. Método de ataque de obleas de silicio con soluciones de TMAH e IPA, según las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado** porque la selectividad de grabado de las capas fuertemente implantadas con boro tipo P⁺⁺ se mejora al añadir IPA a las soluciones de TMAH de forma que la técnica de fuerte dopado con boro puede ser usada para el paro automático del grabado anisotrópico en soluciones hidróxido de tetrametil amonio/isopropanol.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

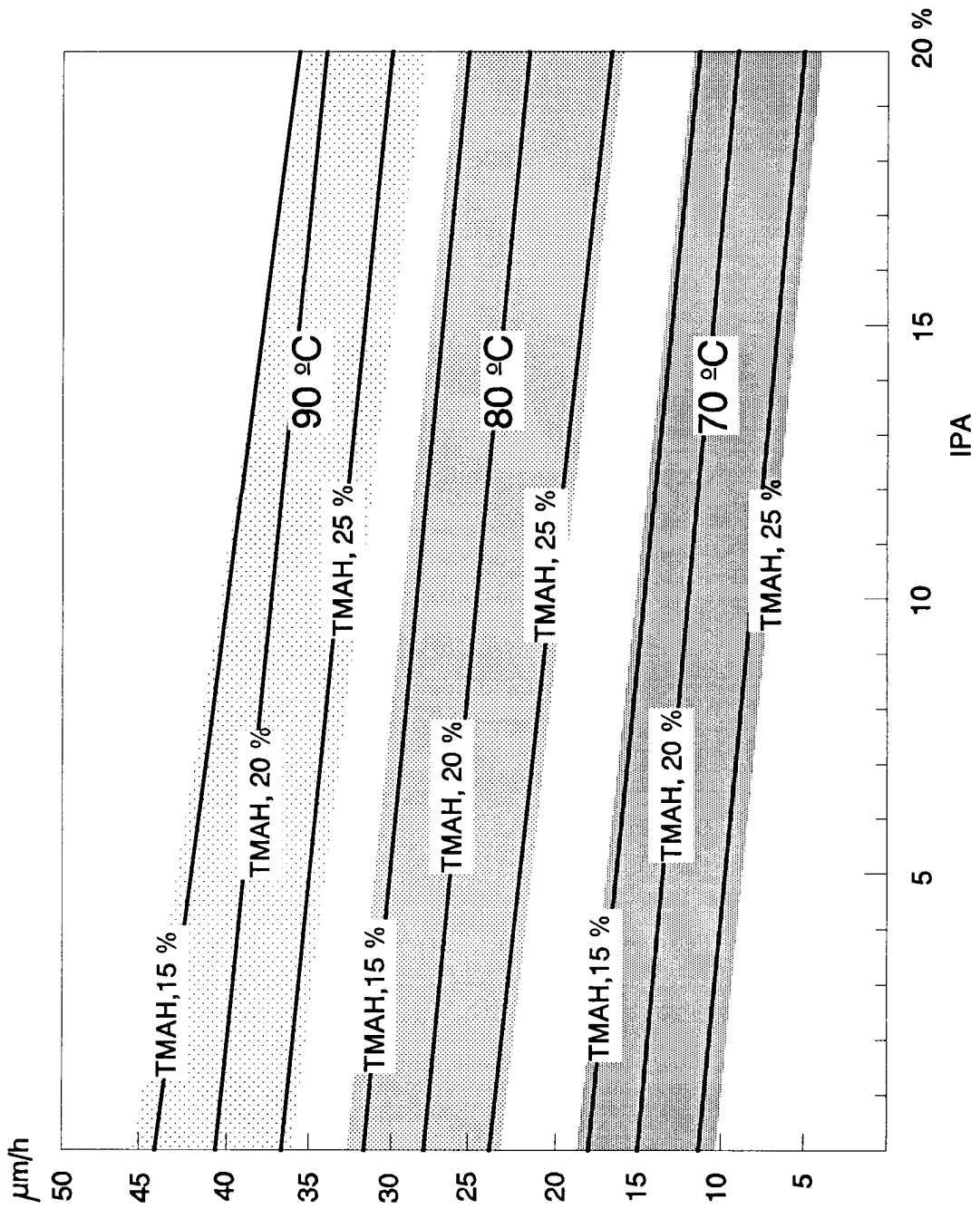


Figura 1

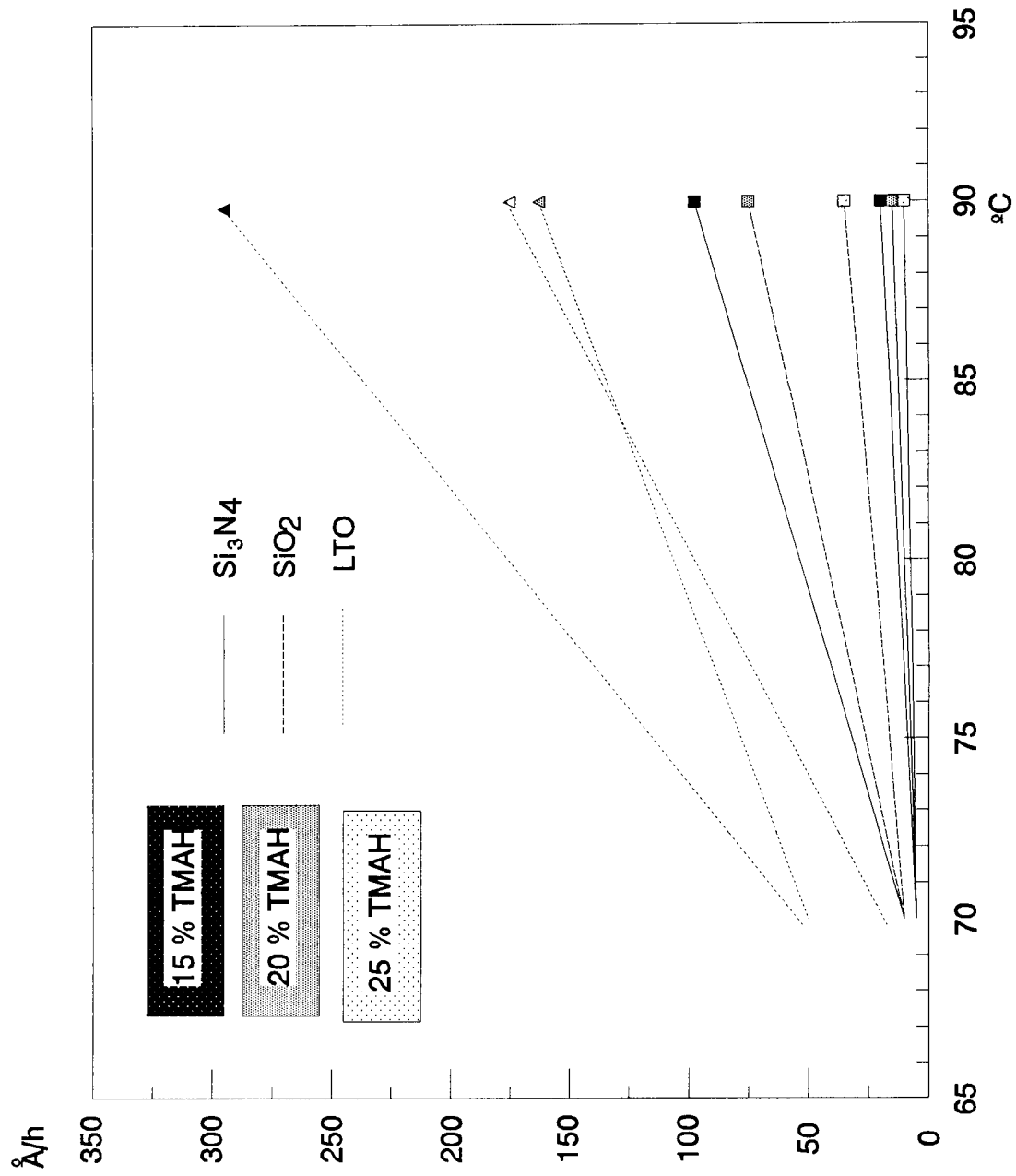


Figura 2

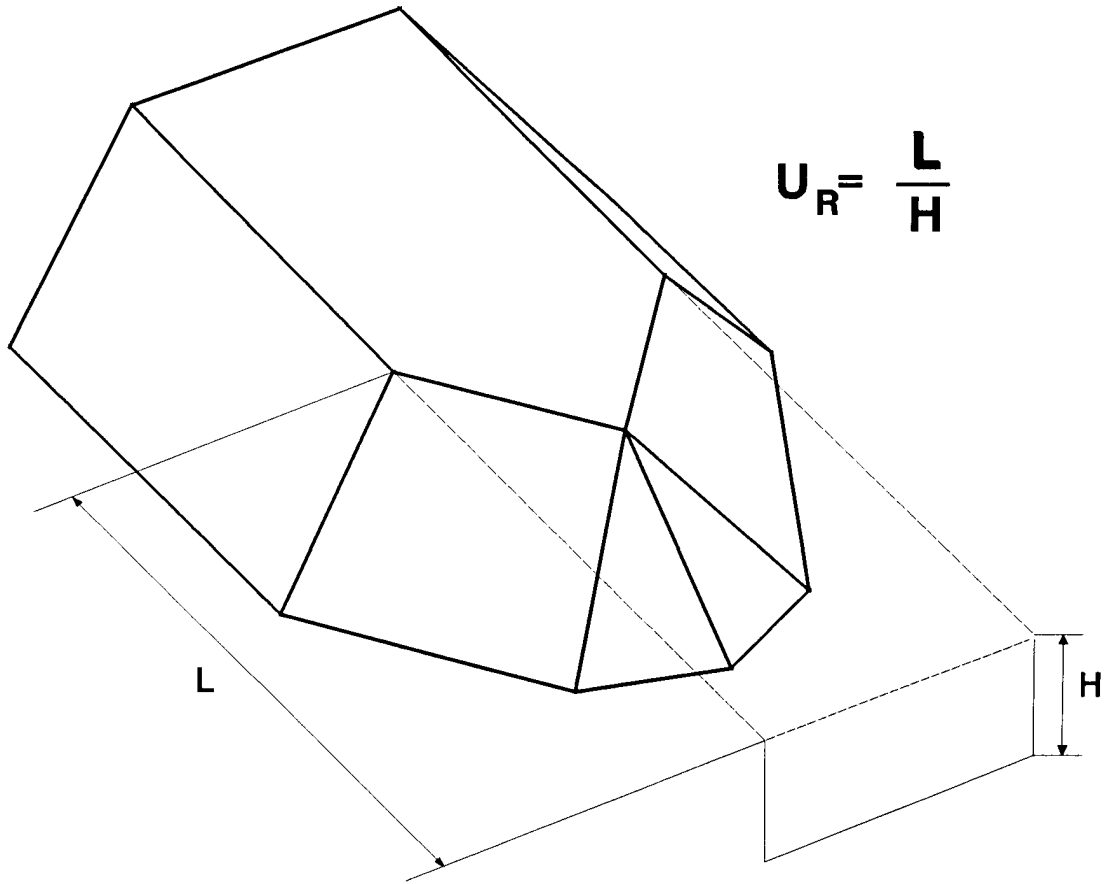


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 068 740
- ② N.º solicitud: 9300156
- ③ Fecha de presentación de la solicitud: **28.01.93**
- ④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C09K 13/00, H01L 21/306

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-A-3765969 (KRAGNESS) * Todo el documento *	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 15, n° 465, (E-1138)[4993], 26-Noviembre-1991 & JP-A-3201533 (TOYOTA), 3-09-91	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe
31.01.95

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/1