

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82104812.1

51 Int. Cl.³: **C 23 F 1/00**
C 09 K 13/06

22 Anmeldetag: 02.06.82

30 Priorität: 24.06.81 US 276723

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.82 Patentblatt 82/52

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **International Business Machines Corporation**

Armonk, N.Y. 10504(US)

72 Erfinder: **Abolafia, Oscar Robert**
801 Lyncourt Drive
Endwell New York 13760(US)

72 Erfinder: **Ameen, Joseph George**
15 Crescent Drive
Apalachin New York 13732(US)

72 Erfinder: **Elmore, Glenn VanNess**
3133 Briarcliff Avenue
Vestal New York 13850(US)

74 Vertreter: **Neuland, Johannes, Dipl.-Ing.**
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen(DE)

54 Verfahren zum Ätzen von Chrom und Ätzmittelmischungen zur Durchführung des Verfahrens.

57 Es wird ein Verfahren zum Ätzen von Chrom angegeben, bei dem das Metall mit einer sauren, wässrigen Ätzmittelmischung in Berührung gebracht wird. Die Mischung enthält eine anorganische Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, in einer Menge von 1,5 bis 20 Gew.% und eine Thioharnstoffverbindung in einer Menge von 1 bis 10 Gew.%. Die Ätzzeit liegt im Bereich von 10 Sekunden bis 10 Minuten. Das Ätzen erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 90°C. Der pH-Wert der Ätzmittelmischung liegt im Bereich von 0 bis 2.

VERFAHREN ZUM ÄTZEN VON CHROM UND ÄTZMITTELMISCHUNGEN
ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Ätzen von Chrom und auf zur Durchführung des Verfahrens geeignete Ätzmittelmischungen. Die Ätzmittelmischungen nach der Erfindung, bei denen es sich um saure Ätzmittelmischung handelt, sind insbesondere anwendbar für das Ätzen von aus
5 Chrom bestehenden Leiterzügen für integrierte Halbleiter-schaltungen.

Das Herstellen von Anordnungen zum Packen integrierter
10 elektronischer Schaltungen schließt das Verbinden des Substrates oder Trägers für die integrierten Halbleiter-schaltungen mit diesen ein. Viele handelsübliche Träger für integrierte Schaltungen werden durch Aufbringen einer Chromschicht auf ein keramisches Substrat oder einen
15 Träger hergestellt, auf die eine Kupferschicht und eine weitere Chromschicht aufgebracht werden. Bisweilen wird auch eine Schicht aus einem Keramik-Metall-Gemisch zwischen dem keramischen Substrat und der untersten Chrom-schicht angeordnet. Als nächstes wird ein Photolack auf-
20 gebracht, so daß ausgewählte Bereiche der Schichten aus Chrom/Kupfer/Chrom/Keramik-Metall-Gemisch entfernt werden können, um für die gewünschten elektrischen Verbindungen auf dem Substrat zu sorgen.

25 Die oberste Chromschicht hat gegenwärtig die Eigenschaft, das anschließend aufgebrachtes Lot nicht in den Bereichen an dem Substrat haftet, wo das Chrom zurückbleibt. Die Kupferschicht sorgt für die elektrische Leitfähigkeit.

Die unterste Chromschicht wird aufgebracht, um eine ausreichende Haftung zwischen dem Kupfer und dem Keramik-Metall-Gemisch sicherzustellen. Das Keramik-Metall-Gemisch dient in Verbindung mit einem anschließend aufgetragenen Metall als ein Widerstand in dem endgültigen Produkt.

Das Ätzen der Chromschichten wurde ausgeführt unter Verwendung von Ätzmitteln-Mischungen mit einem hohen pH-Wert wie z. B. wässrigen Mischungen, die KMnO_4 enthielten. Die Verwendung von wässrigen Ätzmittel-Mischungen mit einem hohen pH-Wert ist nicht vollständig befriedigend, da das KMnO_4 dazu neigt, das Keramik-Metall-Gemisch als auch die Chromschichten bis zu einem gewissen Grad anzugreifen. Darüber hinaus hat die Verwendung von wässrigen Ätzmitteln, die stark basisch sind, die Verwendung von negativen Photolacken zur Kennzeichnung der in Frage kommenden Schaltung zur Folge. Handelsübliche positive Photolackmaterialien, wie diejenigen, die auf Phenolformaldehyd Novolakpolymeren basieren, sind nicht widerstandsfähig gegen stark basische Ätzmittel-Mischungen, wie sie zum Ätzen von Chrom verwendet werden und schützen daher nicht die Bereiche, die nicht geätzt werden sollen.

Die Möglichkeit, positive Photolacke zu verwenden, wäre aus einer Reihe von Gründen sehr vorteilhaft. Beispielsweise ist ein positiver Photolack weniger empfindlich für Staub und andere Verunreinigungen als es ein negativer ist, da nur die belichteten Bereiche eines positiven Photolacks entwickelt und weggeätzt werden. Wenn daher Schmutz oder irgendein anderer Verunreinigungsstoff vorhanden ist, verbleibt er auf den nicht belichteten Teilen. Daher spielt er keine bedeutende Rolle bezüglich der Ausbildung von Defekten. Andererseits härten bei einem negativen Photolack die belichteten Bereiche aus und die unbelichteten Bereiche werden weggeätzt.

Außerdem erlaubt die Möglichkeit, einen positiven Photolack zu verwenden es, nur eine Beschichtung zu Verwenden, um mehrere verschiedene Schaltungen durch Belichten, Entwickeln und Ätzen der benötigten Oberfläche herzustellen und dann die Schritte so oft zu wiederholen, wie das nötig ist. Weiterhin liefern positive Photolacke eine schärfere Bildauflösung im Vergleich zu negativen Photolacken, da das gewünschte Bild nicht aufquillt und dadurch während der Entwicklung mit dem speziellen Lösungsmittel unverändert bleibt. Darüber hinaus kann der unbelichtete positive Photolack, wenn das erwünscht ist, durch einfache chemische Lösungsmittel, die N-Methyl-2-Pyrrolidon enthalten und für die meisten handelsüblichen positiven Photolacke geeignet sind, leicht entfernt werden, und/oder erneut mit geeignetem Licht belichtet werden und dann mit der gleichen Lösung entfernt werden, die zum Entwickeln der Schaltung verwendet wird.

Jedoch benötigen die verschiedenen handelsüblichen positiven Photolacke, wie z. B. die Methacrylatpolymere, ein saures Ätzmittel für das darunterliegende Chrom. Obgleich bestimmte saure Ätzmittel für Chrom vorgeschlagen wurden, sind diese nicht völlig zufriedenstellend. Z. B. erfolgt das Ätzen mit verschiedenen sauren Ätzmitteln anfangs sehr langsam, aber dann stark beschleunigt, wobei verhältnismäßig große Mengen von Gas gebildet oder erzeugt werden, die unkontrollierbar sind und die Bildung von Bläschen verursachen. Dies ist, besonders für feine Leiterzüge unpassend. Darüber hinaus wird bisweilen die Chromoberfläche sogar überhaupt nicht von solchen sauren Ätzmitteln geätzt, was möglicherweise eine Folge der Passivierung der Chromoberfläche ist.

Es wurde früher gefunden, daß Mischungen von Glykolen und verdünnter HCl Chrom bei Umgebungstemperaturen ätzen. Jedoch werden beim Ätzen der unteren Chromschicht die freigelegten Kanten der oberen Chromschicht geätzt während
5 der verhältnismäßig langen Zeitspannen, die für das Ätzen der unteren Schicht benötigt werden, so daß Unterätzen der obersten Schicht auftritt. Dies wiederum hat zur Folge, daß ein Teil des Kupfers an den oberen Kanten und Enden der Leiterzüge freigelegt wird. Wenn diese Struktur
10 verzinnt wird, wird das Kupfer mit dem Lot in den freigelegten Bereichen benetzt und es können sich über den Widerständen und zwischen den Leiterzügen Lotbrücken bilden, die die Struktur unwirksam machen. Es wurde ebenfalls gefunden, daß eine Mischung von konzentrierter HCl und 50
15 Vol.% oder mehr Wasser eine Ätzzeit für die untere Chromschicht ergibt, die das Unterätzen der oberen Chromschicht genügend verringert. Jedoch greifen diese konzentrierten Mischungen das Keramik-Metall-Gemisch an und verursachen unannehmbare Änderungen seines spezifischen Widerstandes.
20
Diese Probleme des Unterätzens der obersten Chromschicht und der Änderungen des spezifischen Widerstandes des Keramik-Metall-Gemisches sind durch Benutzung des in dem US-Patent 4 160 691 offenbarten Verfahrens verringert wor-
25 den, bei dem bestimmte Mischungen mit konzentrierter HCl bei Temperaturen zwischen 50 und 95 °C verwendet werden. Obgleich durch das Verfahren nach dem US-Patent 4 160 691 in der Tat das Unterätzen der obersten Chromschicht und die Änderungen im spezifischen Widerstand des Metall-Keramik-Gemisches gegenüber anderen sauren Mischungen ver-
30 ringert werden, ist das Verfahren noch nicht vollständig befriedigend. Die Mischungen können Verbesserungen vertragen bezüglich der Stabilität des pH-Wertes während der Verwendung und Speicherung über verhältnismäßig lange
35 Zeitspannen.

Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die Aufgabe, Ätzmittelmischungen anzugeben, die sauer und in der Lage sind, Chrom in steuerbarer Weise und rasch
5 zu ätzen.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß die Erfindung es möglich macht, Chrom so zu ätzen, daß einmal die Vorteile der Verringerung des Unterätzens der obersten Chromschicht und die
10 Änderungen in dem spezifischen Widerstand des Keramik-Metall-Gemisches, wie sie nach der Lehre des US-Patentes 4 160 691 erreicht werden, beibehalten werden, als auch eine viel größere Stabilität der Mischungen bezüglich
15 des pH-Wertes während ihrer Verwendung und über längere Zeitperioden erreicht wird, so daß sie ohne schädliche Wirkungen für relativ lange Zeitperioden aufbewahrt werden können. Ebenso wird mit den Ätzmittelmischungen nach der vorliegenden Erfindung die Bildung von Gasblasen im
20 wesentlichen, wenn nicht vollständig, eliminiert. Darüber hinaus ist mit den Ätzmittelmischungen nach der Erfindung eine ausgezeichnete Auflösung erreichbar. Die Erfindung macht es auch möglich, positive Photolacke zu verwenden, die handelsüblich sind, da diese beständig sind gegen
25 die Ätzmittelmischungen nach der Erfindung. Darüber hinaus sorgt das Verfahren nach der Erfindung für ein gleichförmiges Ätzen von Chrom.

Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

30

Die sauren wässrigen Mischungen nach der Erfindung enthalten eine anorganische Säure. Die unter den Anwendungsbedingungen verwendete Säure muß in der Lage sein, Chrom zu ätzen. Beispiele dafür sind: Fluorwasserstoffsäure,

Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und vorzugsweise Schwefelsäure. Mischungen dieser Säuren können, falls das erwünscht ist, verwendet werden. Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß sie es ermöglicht, eine Ätzmittelmischung für Chrom bereitzustellen, die keine Chlorwasserstoffsäure erfordert. Am besten sollten die Mischungen nach der Erfindung im wesentlichen, wenn nicht vollständig, frei sein von Salpetersäure, da diese dazu neigt, das Kupfer anzugreifen. Kupfer ist unter der oberen Chromschicht bei den bevorzugten Gegenständen, die mit den Mischungen nach der Erfindung behandelt werden, vorhanden. Die Säure ist in der Mischung in Mengen vorhanden, die ausreichend sind, um das Chrom zu ätzen. Die Mengen betragen gewöhnlich 1,5 bis 20 Gew.% der wässrigen Mischung. Bevorzugte Mengen der Säure sind gewöhnlich 8 bis 10 Gew.% der wässrigen Mischung. Darüber hinaus sind die Säuremengen so gewählt, daß die Mischung sauer ist (d.h. $\text{pH} \leq 2$). Der pH-Wert des wässrigen Ätzmittels ist im allgemeinen 0 bis 2 und vorzugsweise 0 bis 1.

Außerdem müssen die Mischungen nach der Erfindung Thioharnstoff enthalten oder zumindest einen substituierten Thioharnstoff oder Mischungen davon. Beispiele für einige Verbindungen mit substituiertem Thioharnstoff enthalten Alkyl-Thioharnstoff Verbindungen wie 1,3-Dimethyl-Thioharnstoff, 1,3-Diäthyl-Thioharnstoff, 1,3-Dibutyl-Thioharnstoff; Allyl-Thioharnstoff; Diphenyl-Thioharnstoff und Äthylen-Thioharnstoff. Die bevorzugte Verbindung ist Thioharnstoff. Die Menge der verwendeten Thioharnstoff-Verbindungen beträgt gewöhnlich 1 bis 10 Gew.% und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.%.

Die Mischungen nach der Erfindung sind besonders geeignet für das Ätzen von Chrom und für das selektive Ätzen von

Chromschichten ohne das Angreifen von eventuell darunter
vorhandem Kupfer und ohne Beeinflussen von positiven Pho-
tolackmaterialien und ohne merkliches Beeinflussen des
spezifischen Widerstandes eines Keramik-Metall-Gemisches,
5 das auch unter dem Chrom vorhanden sein kann. Außerdem
sind viele negative Photolackmaterialien auch widerstands-
fähig gegen die Mischungen nach der Erfindung. Das Ätzen
kann ausgeführt werden, durch Eintauchen des zu ätzenden
Gegenstandes in ein Bad mit der Mischung und durch in Be-
10 rührung Halten des zu ätzenden Materials mit der Mischung
für 10 Sekunden bis zu 10 Minuten und vorzugsweise für
10 Sekunden bis zu einer 1 Minute.

Die Mischungen nach der Erfindung werden im allgemeinen
15 verwendet bei Temperaturen von etwa 50 °C aufwärts bis zum
Siedepunkt der Mischungen und vorzugsweise nicht bei hö-
heren Temperaturen als etwa 90 °C. Die bevorzugten Tempera-
turen sind etwa 60 bis 80 °C. Die Zeit und die Temperatur
des Ätzvorganges stehen zueinander in einer inversen Be-
20 ziehung. D.h., bei den niedrigeren Temperaturen werden die
längeren Eintauchzeiten bis zu etwa 10 Minuten angewendet,
um eine Chromschicht von 0,1 µm abzuätzen. Außerdem steht
die Zeit auch etwa in Beziehung zu der Menge oder der
Dicke des Materials das abzuätzen ist.

25

Eine besondere Art eines Gegenstandes der gemäß der Erfin-
dung behandelt wird, enthält einen Keramikgegenstand, auf
dem sich ein Keramik-Metall-Gemisch wie z.B. ein Silicium-
monoxid enthaltendes Keramik-Metall-Gemisch befindet, auf
30 dem eine erste Chromschicht von 0,08 µ Dicke sich befin-
det, auf der eine Kupferschicht von etwa 8 µ Dicke folgt,
worauf eine weitere Chromschicht von 0,08 µ folgt.

Beispiele für keramische Substrate schließen Aluminium-
35 oxide, Siliciumoxide und Aluminiumsilikate ein. Ein Bei-

spiel eines passenden Keramik-Metall-Gemisches erhält man beim Brennen einer Mischung, die Chrom und Siliciummonoxid enthält.

- 5 Das folgende Beispiel, das keine Einschränkung darstellt, dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

B E I S P I E L

- 10 Eine Ätzlösung wird durch Auflösen von 50 ml konzentrierter Schwefelsäure (d.h. mit einer 98%igen Konzentration) und von 20 g Thioharnstoff in einem Liter Wasser zubereitet.
- 15 Ein keramisches Substrat aus Aluminiumdioxid, auf dem sich eine Chromschicht von 0,08 um befindet, auf der eine Kupferschicht von 8 um aufgebracht ist, auf der wiederum eine weitere Kupferschicht von 0,08 um sich befindet, wird in die oben genannte Ätzlösung eingetaucht. Die Lösung befindet sich auf einer Temperatur von etwa 60 °C. Die oberste Chromschicht von 0,08 um wird in etwa 1 Minute abgeätzt. Nachdem ein vorgegebener Teil des Kupfers geätzt ist, werden ausgewählte Bereiche der unteren Chromschicht weggeätzt. Es sei bemerkt, daß nur ein minimales Unterätzen der
- 25 obersten Chromschicht während des Ätzens der unteren Chromschicht erfolgt und das keine merkliche Änderungen in der spezifischen Leitfähigkeit des Keramik-Metall-Gemisches, das sich auf dem keramischen Material befindet, beobachtet wird.

30

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Ätzen von Chrom, dadurch gekennzeichnet, daß das Chrom mit einer sauren, wässrigen Ätzmittelmischung in Berührung gebracht wird, die Wasser, eine anorganische Säure und zumindest eine Thioharnstoffverbindung enthält, die aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Thioharnstoff, substituiertem Thioharnstoff oder Mischungen davon besteht.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nur ausgewählte Bereiche des Chroms abgeätzt werden und die nichtzuätzenden Bereiche durch ein positives Photolackmaterial geschützt werden.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Berührungbringen des Chroms mit der Ätzmittelmischung für einen Zeitraum von 10 Sekunden bis zu 10 Minuten ausgeführt wird, und daß die verwendete Temperatur im Bereich von 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 80 °C liegt.
15
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure in einer Menge von 1,5 bis 20, vorzugsweise 8 bis 10 Gew.% vorhanden ist, und der pH-Wert der Mischung im Bereich von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1 liegt.
20
25
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Mischungen davon besteht.
30

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Säure Schwefelsäure enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Menge der Thioharnstoffverbindung 1 bis 10
Gew.%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.% beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die substituierte Thioharnstoffverbindung ausge-
10 wählt ist aus der Gruppe, die aus Alkylthioharnstoff-
verbindungen, Phenyl-Thioharnstoffverbindungen oder
Mischungen davon besteht.
9. Saure, wässrige Ätzmittelmischung zur Durchführung
15 des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche
1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentli-
chen aus Wasser, 8 bis 10 Gew.% Schwefelsäure und
1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.%, zumindest ei-
ner Thioharnstoffverbindung, besteht, die ausgewählt
20 wurde aus der Gruppe, die aus Thioharnstoff, substi-
tuiertem Thioharnstoff oder Mischungen davon besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0067984

Nummer der Anmeldung

EP 82104812.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 3 668 131</u> (R.S. BANUSH et al.) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1,8,9	C 23 F 1/00 C 09 K 13/06
D,Y	<u>US - A - 4 160 691</u> (O.R. ABOLAFIA et al.) * Ansprüche *	1,3-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 23 F C 09 K
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 02-08-1982	Prüfer SLAMA