

SOLUTION DE GRAVURE CHIMIQUE ET METHODE POUR GRAVER SELECTIVEMENT DU TITANE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

- 5 L'invention concerne une solution de gravure chimique stable pour graver des matériaux à base de titane, notamment des couches barrières à base de titane formées sur des dispositifs microélectroniques, tout en étant sensiblement sélective avec d'autres matériaux potentiellement exposés à celle-ci, tels que le cuivre, l'aluminium/cuivre, l'étain ou ses alliages, et/ou des matériaux diélectriques.
- 10 L'invention concerne également un procédé de gravure de matériaux à base de titane utilisant ladite solution.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- Dans la fabrication de contacts électriques de nouvelle génération, par exemple des piliers en cuivre, une couche barrière est déposée avant le dépôt du cuivre afin de réduire la diffusion dans les matériaux diélectriques et d'améliorer les performances d'adhésion.
- 15

Une telle couche barrière peut être déposée soit par les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) ou PVD (Physical Vapor Deposition), et a généralement une épaisseur inférieure ou égale à 100 nm.

- 20 Les métaux de choix pour de telles couches barrières sont le titane, le nitrure de titane ou le tungstène titane.

- Dans la fabrication de piliers en cuivre, la couche barrière à base de titane est déposée sur une surface diélectrique ou de polyimide ayant déjà des trous de contact avec les couches métalliques de cuivre sous-jacentes et éventuellement des plots d'aluminium, puis une couche d'amorce de cuivre est déposée par PVD.
- 25

Une couche épaisse de résine photosensible est appliquée et développée pour former des trous à travers lesquels le cuivre électrochimique peut croître, et éventuellement une fine couche d'étain ou d'alliage d'étain/argent est déposée sur le cuivre.

- Après le retrait de la résine photosensible et de la fine couche d'amorce de cuivre déposée par PVD, restante, la barrière à base de titane doit être retirée sélectivement par rapport aux autres métaux exposés pour former des piliers conducteurs isolés.
- 30

L'élimination du cuivre est généralement effectuée dans des mélanges d'acide sulfurique dilué ou d'acide phosphorique et de peroxyde d'hydrogène. Certains plots en aluminium peuvent être partiellement exposés en raison par exemple d'un défaut d'alignement de la

lithographie.

Il est alors souhaitable d'avoir une solution d'élimination de la couche barrière qui soit sélective avec le cuivre, l'aluminium/cuivre, l'étain ou les alliages d'étain, ainsi qu'avec les matériaux diélectriques et le polyimide.

- 5 L'élimination de la couche barrière à base de titane est généralement réalisée avec une solution de peroxyde d'hydrogène concentré chauffé (comprenant de 5 à 30 % en poids en peroxyde d'hydrogène), comme par exemple avec la solution de nettoyage S.C.1. (Standard Clean 1 pour une solution d'ammoniac mélangé avec du peroxyde d'hydrogène) ou un mélange similaire ou bien avec des solutions à base de fluorure d'hydrogène très diluées à
- 10 température ambiante utilisées spécifiquement pour la dissolution du titane pur.

Les solutions habituelles de retrait de couche barrière de matériau à base de titane souffrent de plusieurs faiblesses.

- Par exemple, le peroxyde d'hydrogène peut difficilement être recirculé en raison de sa sensibilité à se décomposer et du changement rapide de la vitesse de gravure survenant
- 15 lorsqu'il est contaminé par des métaux. De plus, lorsque le nitrure de titane ou le titane est utilisé comme couche barrière, le peroxyde d'hydrogène pur peut difficilement éliminer l'oxyde de titane habituellement présent à la surface et à l'interface avec le diélectrique. La solution S.C.1 correspondant à un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'hydroxyde d'ammonium peut améliorer la vitesse de gravure sur l'oxyde de titane mais devient très
- 20 difficile à contrôler quant à la sélectivité avec l'aluminium. En effet, le mélange d'hydroxyde d'ammonium et de peroxyde d'hydrogène au point d'utilisation nécessiterait un matériel extrêmement spécifique pour permettre au mélange de rester à un pH inférieur à 8 afin d'assurer sa sélectivité avec l'aluminium et le contrôle de l'oxydation du cuivre.

- Les solutions diluées de fluorure d'hydrogène, d'autre part, peuvent facilement dissoudre
- 25 l'oxyde de titane mais ne dissolvent ni le nitrure de titane ni le tungstène de titane. De plus, les solutions diluées de fluorure d'hydrogène ne sont pas compatibles avec l'aluminium, l'étain ou ses alliages et les diélectriques à base d'oxyde de silicium.

- De plus, il est assez difficile de contrôler les profils de gravure avec des agents de gravure à base de fluorure d'hydrogène, en raison des vitesses de gravure très élevées même à de très
- 30 faibles concentrations en fluorure d'hydrogène car la dissolution ne s'arrête pas dès le début de l'étape de rinçage.

Des agents complexant de type EDTA (Acide ethylenediamine tetra acétique) et le CDTA (Acide trans-diamino-1,2 cyclohexane, N,N,N,N tetra acétique) peuvent être ajoutés au mélange de peroxyde d'hydrogène avec une base inorganique pour augmenter la stabilité et

permettre la recirculation mais cela peut engendrer des problèmes dans les stations de traitements de déchets car ces molécules très efficaces pour capter les métaux sont difficilement éliminables.

La demande de brevet EP3436621 décrit ainsi une solution de gravure chimique de matériaux à base de titane comprenant du peroxyde d'hydrogène, de l'hydroxyde de potassium et un agent complexant qui est préférentiellement le CDTA car les solutions de gravure chimique obtenues sont alors les plus stables.

EXPOSE DE L'INVENTION

D'un point de vue industriel, il est souhaitable d'avoir une solution de gravure chimique qui présente les avantages suivants :

- elle est stable pendant une durée suffisante pour être utilisable industriellement,
- elle peut dissoudre rapidement les barrières à base de Titane sélectivement aux matériaux exposés (par exemple le cuivre, l'aluminium cuivre, l'étain ou les alliages d'étain, les matériaux diélectriques et le polyimide) et ce, avec un contrôle aisé du profil de gravure,
- elle peut être recirculée en présence de métaux et
- et elle satisfait aux critères environnementaux en terme de toxicité.

D'une manière surprenante, il a été constaté qu'une solution de gravure chimique comprenant du peroxyde d'hydrogène, un agent complexant dérivé de l'acide phosphonique de type acide diéthylènetriamine-pentaméthylènéphosphonique (DTPMP) ou acide aminotriméthylènéphosphonique (ATMP), et du phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4) présente des propriétés optimisées en terme de stabilité au cours du temps, en particulier en présence de contaminants de type métalliques, et permet de graver les barrières à base de titane sélectivement aux autres matériaux exposés tels que le cuivre, l'aluminium/cuivre, l'étain et ses alliages, ou encore les matériaux diélectriques et le polyimide, tout en maintenant un bon contrôle des profils de gravure. En outre, une telle solution est satisfaisante en termes de critères environnementaux.

30 *Résumé de l'invention*

L'invention a pour objet une solution de gravure chimique d'un matériau à base de titane comprenant :

- de 26 % en poids à 39 % en poids de peroxyde d'hydrogène,

- de 1% en poids à 6 % en poids de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
 - de 0,015 % en poids à 0,2 % en poids d'un composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènéphosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènéphosphonique (ATMP) et leurs mélanges
- 5 - de l'eau,

les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids de la solution de gravure chimique,

ladite solution ayant un pH de 6,5 à 8,6.

- 10 L'invention a également pour objet une méthode de gravure chimique d'une couche d'un matériau à base de titane sur un dispositif microélectronique, ladite méthode comprenant la mise en contact de ladite couche avec la solution de gravure chimique telle que décrite ci-dessus pendant une durée suffisante pour éliminer ladite couche, ledit matériau à base de titane étant constitué de titane, de nitrure de titane, de titane-tungstène ou de leur mélange,
- 15 préférentiellement de titane.

Avantageusement, la solution de gravure chimique, après gravure du dispositif microélectronique, est réutilisée pour graver un ou plusieurs autres dispositifs microélectroniques.

20

Avantageusement, la solution de gravure chimique est chauffée et mise en contact avec le dispositif microélectronique à une température de 20 °C à 60 °C, de préférence de 35 °C à 50 °C.

- 25 L'invention a également pour objet une méthode de préparation d'une solution de gravure chimique telle que décrite ci-dessus comprenant le mélange :

- d'une composition comprenant :
 - le phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
 - le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènéphosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènéphosphonique (ATMP) et leurs mélanges
- 30 de l'eau,
- et d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à une concentration massique en peroxyde d'hydrogène de 30 % en poids à 40 % en poids par rapport au poids de la

solution aqueuse.
pour atteindre un pH de 6,5 à 8,6.

Avantageusement, la solution de gravure chimique est préparée en utilisant une technique
5 de mélange au point d'utilisation consistant à mélanger juste avant la distribution la solution
aqueuse de peroxyde d'hydrogène et la composition comprenant le sel de phosphate de
potassium, le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-
pentaméthylènéphosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènéphosphonique (ATMP)
et leurs mélanges et l'eau.

10

D'autres aspects de l'invention sont tels que décrits ci-dessous et dans les revendications.

Définitions

Dans le présent texte, l'expression « le reste étant de l'eau » signifie que le pourcentage en
15 poids d'eau correspond à 100 % moins la somme des pourcentages en poids des autres
substances chimiques présentes dans la composition.

Dans le présent texte, le terme « dispositif microélectronique » désigne les substrats semi-
conducteurs, les écrans plats, les dispositifs de mémoire à changement de phase, les
panneaux solaires et d'autres produits, y compris les dispositifs à cellules solaires, les
20 systèmes photovoltaïques et les systèmes microélectromécaniques (MEMS), fabriqués pour
être utilisés dans la microélectronique, les systèmes intégrés applications de circuits, de
collecte d'énergie ou de puces informatiques.

Il doit être entendu que les termes « dispositif microélectronique », « substrat
microélectronique » et « matériau de dispositif microélectronique » ne sont en aucun cas
25 destinés à être limitatifs et incluent tout substrat ou structure qui deviendra éventuellement
un dispositif microélectronique ou un assemblage microélectronique.

On entend par « matériau à base de Titane » un matériau constitué de Titane, de Nitrure de
Titane ou de Titane Tungstène ou d'un mélange de ceux-ci. Il est entendu que la surface du
matériau peut présenter une couche d'oxyde de titane due à l'oxydation du titane. Ainsi une
30 couche de matériau à base de titane peut présenter une couche d'oxyde de titane superficielle,
à la surface et à l'interface avec le diélectrique.

Dans le présent texte, on entend par « couche barrière à base de Titane », tout film mince
d'épaisseur allant de 5 nm à 500 nm, composé de Titane, de Nitrure de Titane, de Titane
Tungstène ou d'un mélange de ceux-ci.

Tel qu'il est utilisé ici, le terme "environ" est destiné à correspondre à $\pm 5\%$ de la valeur indiquée.

Tel qu'utilisé ici, le terme "température ambiante" signifie une température allant de 20°C à 25°C.

- 5 Tel qu'il est défini dans le présent document, le terme « agent complexant » comprend les composés qui sont compris par un homme de l'art comme étant des agents complexants, chélatants, séquestrants et des combinaisons de ceux-ci. Les agents complexants se combinent chimiquement ou s'associent physiquement avec l'atome de métal et/ou l'ion métallique à éliminer. Les agents complexants sont utilisés pour capter les contaminants, en
- 10 particulier les contaminants métalliques, dans la solution de gravure chimique, ce qui a pour effet d'améliorer la stabilité de la solution de gravure chimique et de donc de limiter l'attaque ou corrosion des matériaux potentiellement exposés autres que les matériaux à base de titane. Les termes « agents complexants » et « agents anti-corrosion » sont ici équivalents.
- 15 Les termes « solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène » et « eau oxygénée » sont ici équivalents.
- Les « pourcentages » d'un composé, tels qu'indiqués ici, sont des pourcentages en poids ou en masse dudit composé par rapport au poids de la composition comprenant ledit composé. Par « la solution de gravure est constituée de », il s'entend que la solution de gravure ne comprend pas d'autres composants que ceux cités.
- 20 Par « la solution de gravure est essentiellement constituée de », il s'entend que la solution de gravure contient d'autres composants que les composants obligatoires dans la solution de gravure, à condition que les caractéristiques essentielles de la solution de gravure, telle que sa stabilité, la vitesse de gravure des matériaux à base de titane et la sélectivité de la gravure vis-à-vis des matériaux exposés ne soient pas affectées par la présence de ces composants.
- 25 Par « la solution de gravure est stable ou présente une stabilité satisfaisante », s'entend d'une solution de gravure dont la stabilité est évaluée dans le test de stabilité décrit dans les exemples (point 1.3) et pour laquelle la variation du pH ($\Delta[\text{pH}]$) en valeur absolue va de 0 à 10% et la variation de la teneur en peroxyde d'hydrogène ($\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$) en valeur absolue va de 0 à 35%.

30

FIGURES

[Fig. 1] illustre l'évolution de l'épaisseur de la couche de titane restante (exprimée en pourcentage de l'épaisseur initiale) selon le test de gravure décrit au paragraphe 1.1. des exemples en fonction du temps d'immersion pour les différentes solutions de gravure de

l'exemple 1 à 25°C (• solution 1 / ▲ solution 2 / ♦ solution 3).

[Fig. 2] illustre l'évolution de l'épaisseur de la couche de titane restante (exprimée en pourcentage de l'épaisseur initiale) selon le test de gravure décrit au paragraphe 1.1. des exemples en fonction du temps d'immersion et de la température pour la solution de gravure de l'exemple 6.

[Fig. 3] illustre l'évolution de la vitesse de gravure en nm/min de la couche de titane selon le test de gravure décrit au paragraphe 1.1. des exemples en fonction de la température pour la solution de gravure de l'exemple 6.

[Fig. 4] illustre l'efficacité du nettoyage de la couche de titane de piliers de cuivre selon

l'exemple 6 par des solutions de gravures vieilles à 50°C pendant des durées différentes :

- en haut à gauche (1) : solution de gravure chimique vieillie pendant 5 min à 50°C
- en haut à droite (2) : solution de gravure chimique vieillie pendant 1h30 à 50°C
- en bas à gauche (3) : solution de gravure chimique vieillie pendant 3h à 50°C
- en bas à droite (4) : solution de gravure chimique vieillie pendant 6h à 50°C.

[Fig. 5] représente le pied d'un pilier de cuivre gravé selon l'exemple 6 au moyen de la solution de gravure chimique 1 non vieillie (photo de gauche - A) et de cette même solution de gravure vieillie 2 heures à 50°C (photo de droite - B).

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La principale difficulté dans le développement d'une solution de gravure chimique efficace d'une couche barrière à base de titane réside dans la nécessité de graver la surface ou l'interface d'oxyde de titane à une vitesse acceptable tout en restant sélectif vis-à-vis des métaux exposés, tel que le cuivre, l'aluminium/cuivre ou l'étain.

Les inventeurs savent que les matériaux à base de titane et de tungstène peuvent être dissous dans du peroxyde d'hydrogène à une vitesse appréciable.

Les inventeurs savent également que l'augmentation du pH par l'ajout d'ammoniac ou de toute base peut améliorer non seulement le taux de gravure sur les matériaux en vrac, mais également le taux de dissolution de l'oxyde de titane, grâce à l'augmentation de la concentration de HO_2^- qui est considérée comme l'espèce active dans la gravure de matériaux à base de titane.

Cependant, compte tenu des limitations actuelles de la plupart des équipements industriels, il est difficile de maintenir un mélange au point d'utilisation avec un pH stable. En conséquence, la corrosion des métaux exposés et la décomposition du peroxyde d'hydrogène

sont difficilement contrôlées.

En outre, les agents complexants comme le CDTA permettent de stabiliser les solutions de gravure mais leur utilisation pose des problèmes environnementaux.

5

Les inventeurs ont mis au point une solution de gravure chimique répondant aux besoins exprimés.

Les inventeurs ont ainsi découvert de façon surprenante que l'utilisation d'un agent
10 complexant dérivé de l'acide phosphonique de type acide diéthylènetriamine-
pentaméthylène phosphonique (DTPMP) ou acide aminotriméthylène phosphonique (ATMP)
et d'un sel de phosphate de potassium permet d'optimiser les propriétés des solutions de
gravure à base de peroxyde d'hydrogène.

15 Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le phosphate de potassium pourrait
permettre la génération d'ions HOO^- pour l'attaque du titane tout en permettant de stabiliser
le pH en exerçant un effet tampon dans la solution de gravure chimique.

Un premier objet de l'invention concerne ainsi une solution de gravure chimique d'un
20 matériau à base de titane comprenant :

- de 26 % en poids à 39 % en poids de peroxyde d'hydrogène,
- de 1% en poids à 6 % en poids de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
- de 0,015% en poids à 0,2 % en poids d'un composé choisi parmi l'acide
diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP), l'acide
25 aminotriméthylène phosphonique (ATMP) et leurs mélanges
- de l'eau,

les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids de la solution de gravure
chimique,

ladite solution ayant un pH de 6,5 à 8,6.

30

Par la solution de gravure chimique comprend un sel de phosphate de potassium tel que
décrit ci-dessus, il doit s'entendre que la solution de gravure chimique peut être préparée à
partir dudit sel de phosphate de potassium.

Le sel de phosphate peut également être généré une fois en solution en mélangeant de l'acide

phosphorique et de l'hydroxyde de potassium.

Le phosphate tribasique de potassium est utilisé selon la présente invention car sa solubilité aqueuse est plus élevée que celle du phosphate tribasique de sodium ce qui permet d'obtenir
5 des solutions plus concentrées en sels. Cela est particulièrement avantageux lorsque la solution de gravure chimique est préparée en mélangeant un concentrat aqueux comprenant le sel de phosphate et une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène.

Par ailleurs, de façon surprenante, les solutions de gravure obtenues à partir du phosphate tribasique de potassium présentent une meilleure sélectivité chimique vis-à-vis des
10 matériaux exposés comme le cuivre, l'aluminium ou encore le polyimide que les solutions de gravure obtenues à partir de sels de phosphates d'ammonium.

Le pourcentage en poids de phosphate tribasique de potassium dans la solution de gravure chimique est de 1% à 6%, préférentiellement de 1 à 4%, encore préférentiellement de 1 à
15 2%.

Lorsque le pourcentage en poids de phosphate tribasique de potassium dans la solution de gravure chimique est inférieur à 1%, la stabilité de la solution de gravure chimique est réduite.
20

Lorsque le pourcentage en poids de phosphate de potassium tribasique dans la solution de gravure chimique est supérieur à 6%, le pH de la solution obtenue peut être trop élevé, ce qui peut conduire à une attaque trop importante des matériaux exposés comme l'aluminium ou à une vitesse de gravure trop rapide rendant l'opération de gravure délicate à contrôler.
25

La solution de gravure chimique selon l'invention comprend en outre du peroxyde d'hydrogène.

La source de peroxyde d'hydrogène peut être du peroxyde d'hydrogène disponible dans le commerce de toute concentration de départ égale ou supérieure à 30 % en poids avec ou sans
30 stabilisants phosphates/phosphonates/stanates, mais peut également être préparée en diluant avec de l'eau pure une solution plus concentrée de peroxyde d'hydrogène.

Le pourcentage en poids de peroxyde d'hydrogène dans la solution de gravure chimique est choisi de façon à optimiser la gravure du titane et la stabilité de la solution de gravure

chimique.

Il est de 26 à 39%, préférentiellement de 26% à 35%, encore préférentiellement de 27 à 30%.

Le pourcentage en poids de peroxyde d'hydrogène entrant dans la solution de gravure chimique de la présente invention est exprimé en tant que peroxyde d'hydrogène pur par
5 rapport au poids total de la solution de gravure chimique.

La solution de gravure chimique selon l'invention comprend également un agent complexant permettant d'améliorer la stabilité de la solution de gravure chimique et qui est choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP), l'acide
10 aminotriméthylène phosphonique (ATMP) et leurs mélanges.

Les complexants classiquement utilisés dans les solutions de gravure sont par exemple l'EDTA (Acide ethylenediamine tetra acétique) et le CDTA (Acide trans-diamino-1,2 cyclohexane, N,N,N,N tetra acétique). De tels complexants sont difficilement éliminables
15 lors du traitement des eaux usées dans les stations d'épuration, ce qui peut poser des problèmes environnementaux.

L'utilisation de complexants moins toxiques tels que l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylène phosphonique (ATMP) et leurs mélanges dans la solution de gravure chimique permet de s'affranchir de cette
20 difficulté.

Le pourcentage en poids d'agent complexant dans la solution de gravure chimique est de 0,015 % à 0,2 %, préférentiellement de 0,015 % à 0,1 %, plus préférentiellement de 0,015 % à 0,04 %.

25

Lorsque le pourcentage massique en DTPMP, ATPMP ou leur mélange dans la solution de gravure chimique est inférieur à 0,015 %, l'effet stabilisant de l'agent complexant vis-à-vis de la solution de gravure chimique est diminué.

30 Lorsque le pourcentage massique en DTPMP, ATPMP ou leur mélange dans la solution de gravure chimique est supérieur à 0,2%, il n'y a pas d'augmentation de l'effet stabilisant de l'agent complexant vis-à-vis de la solution de gravure chimique.

Avantageusement, l'agent complexant est l'acide diéthylènetriamine-

pentaméthylènegosphonique (DTPMP) utilisé seul.

Le pH de la solution de gravure chimique selon l'invention est de 6,5 à 8,6, préférentiellement de 7 à 8, préférentiellement encore de 7,3 à 7,8.

5

Lorsque le pH de la solution de gravure chimique est supérieur à 8,5, il est difficile de contrôler la température de la solution de nettoyage afin d'éviter une décomposition auto-accelérée en cas de contamination accidentelle par exemple.

10 Avantageusement, la solution de gravure chimique selon l'invention est constituée ou constituée essentiellement :

- de peroxyde d'hydrogène,
- de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
- d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP), d'acide
- 15 aminotriméthylènegosphonique (ATMP) ou de leur mélange,
- et d'eau.

Avantageusement, la solution de gravure chimique selon l'invention est constituée ou constituée essentiellement :

- de peroxyde d'hydrogène,
- 20 - de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
- d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP),
- et d'eau.

La composition chimique selon l'invention peut comprendre d'autres composants à condition que les caractéristiques essentielles de la solution de gravure, telle que sa stabilité,

25 la vitesse de gravure des matériaux à base de titane et la sélectivité de la gravure vis-à-vis des matériaux exposés ne soient pas affectées par la présence de ces composants.

Avantageusement, la solution de gravure chimique selon l'invention ne comprend pas d'autre agent complexant ou d'autre agent anti-corrosion que l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènegosphonique (ATMP)

30 et leur mélange.

Avantageusement, la solution de gravure chimique selon l'invention ne comprend pas d'acide organique capable de complexer les métaux comme l'acide citrique.

Pouvoir éliminer sélectivement le titane par rapport à d'autres métaux exposés sans utiliser d'autre inhibiteur de corrosion permet de réduire les coûts de fabrication des solutions de gravure, donc de réduire les coûts des procédés de gravure des dispositifs microélectroniques utilisant de telles solutions.

5

Une méthode de gravure est proposée.

Un second objet de l'invention concerne une méthode de gravure chimique d'une couche d'un matériau à base de titane sur un dispositif microélectronique, ladite méthode comprenant la mise en contact de ladite couche avec la solution de gravure chimique telle
10 que décrite ci-dessus pendant une durée suffisante pour éliminer ladite couche, ledit matériau à base de titane étant constitué de titane, de nitrure de titane, de titane-tungstène ou de leur mélange, préférentiellement de titane.

Selon un mode de réalisation, la solution de gravure chimique est chauffée et mise en contact
15 avec le dispositif microélectronique à une température de 20 °C à 60 °C, de préférence de 35 °C à 50 °C.

Selon la méthode de gravure de l'invention, la solution de gravure chimique est mise en contact avec la couche de matériau à base de titane pendant une durée d'environ 45 secondes
20 à environ 10 minutes, de préférence d'environ 1 minute à environ 5 minutes.

De tels temps de contact sont illustratifs, et peuvent être adaptés en fonction de la température de la solution de gravure chimique et de sa composition.

Avantageusement, la méthode de gravure permet d'éliminer efficacement la couche de matériau à base de titane de la surface d'un dispositif microélectronique sans éliminer
25 sensiblement d'autres matériaux présents sur le dispositif microélectronique tels que le cuivre, l'aluminium cuivre, l'étain ou les alliages d'étain ou encore les matériaux diélectriques ou le polyimide.

Du fait de sa stabilité au cours du temps, la solution de gravure chimique est réutilisable et
30 peut être stockée dans un réservoir avant une autre utilisation.

Ainsi, avantageusement, la solution de gravure chimique, après gravure du dispositif microélectronique, peut être réutilisée pour graver un ou plusieurs autres dispositifs microélectroniques.

Un troisième objet de l'invention concerne une méthode de préparation d'une solution de gravure chimique telle que décrite ci-dessus comprenant le mélange :

- d'une composition comprenant :
 - o le phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
 - 5 o le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènegosphonique (ATMP) et leurs mélanges
 - o de l'eau,
 - et d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à une concentration massique en
 - 10 peroxyde d'hydrogène de 30 % en poids à 40 % en poids par rapport au poids de la solution aqueuse.
- pour atteindre un pH de 6,5 à 8,6.

La méthode de préparation de la solution de gravure chimique comprend ainsi l'ajout d'un

15 concentrat aqueux du sel de phosphate de potassium et de l'agent complexant à une solution concentrée de peroxyde d'hydrogène.

Lorsque la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène comprend plus de 40% de peroxyde d'hydrogène, le contrôle de la température de la solution de nettoyage devient trop difficile pour éviter une décomposition auto-accélérée en cas de contamination accidentelle par

20 exemple.

Le pourcentage en phosphate de potassium tribasique dans le concentrat est limité par la solubilité aqueuse du sel. Avantageusement, le concentrat selon l'invention comprend au

25 maximum 46 % en poids de phosphate de potassium tribasique.

Lorsque le pourcentage massique de phosphate de potassium tribasique du concentré est faible la quantité d'eau ajoutée au peroxyde d'hydrogène pour atteindre le pH cible réduit l'efficacité de la solution finale. Avantageusement, le concentrat selon l'invention comprend

30 au minimum 5 % en poids de phosphate de potassium tribasique.

Ajuster le pH de la solution comme décrit ci-dessus à une valeur de 6,5 à 8,6 permet de graver efficacement les matériaux à base de titane tout en évitant la corrosion des métaux potentiellement exposés autres que le titane, comme le cuivre ou l'aluminium par exemple.

La solution de gravure chimique telle que décrite ci-dessus peut être une solution prête à l'emploi ou peut être préparée avant son utilisation en mettant en œuvre la méthode de préparation détaillée plus haut.

- 5 Avantageusement, la solution de gravure chimique est préparée en utilisant une technique de mélange au point d'utilisation consistant à mélanger juste avant la distribution la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et la composition comprenant le phosphate de potassium tribasique, le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylène phosphonique (ATMP)
10 et leurs mélanges et l'eau.

- Fabriquer la composition au point d'utilisation signifie que la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et la composition comprenant le phosphate de potassium tribasique, le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP), l'acide
15 aminotriméthylène phosphonique (ATMP) et leurs mélanges et l'eau, sont mélangés juste avant la mise en contact de la composition obtenue avec le substrat à nettoyer.

- Selon un mode de réalisation, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et la composition comprenant le phosphate de potassium tribasique, le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP), l'acide
20 aminotriméthylène phosphonique (ATMP) et leurs mélanges et l'eau, sont mélangés et chauffés dans un réservoir.

D'autres techniques de mélange au point d'utilisation (par exemple, le mélange en ligne des constituants juste avant la distribution) peuvent être utilisées.

- Ensuite, le substrat est immergé dans la solution de gravure chimique à l'intérieur du
25 réservoir.

D'autres techniques de mise en contact du substrat et de la solution de gravure chimique sont utilisables sans pour autant sortir du cadre de l'invention, telle que par exemple l'aspersion du substrat avec la composition.

- De préférence, la solution de gravure chimique est mise en œuvre à une température de 35°C
30 à 50°C, afin de réduire le temps de nettoyage. Une température plus basse est toutefois possible, le temps de nettoyage étant alors rallongé.

Les caractéristiques et avantages de la solution sont plus amplement illustrés par les exemples discutés ci-dessous.

EXEMPLES

1. Tests effectués

1.1 Test de gravure du titane

- 5 Un volume de 50ml de solution de gravure chimique est préalablement activé par deux coupons de silicium de 6 cm² avec une couche de titane de 500 nm d'épaisseur.

Le test de gravure consiste à immerger un coupon pleine plaque comprenant une couche de 100 nm de Titane déposé par PVD sur de l'oxyde de silicium dans la solution de gravure chimique activée.

- 10 La solution est ensuite chauffée à la température d'utilisation, sous agitation modérée (200rpm, rpm signifiant « tour par minute », en anglais « revolution per minute »). L'épaisseur restante du titane, mesurée à intervalles réguliers, est évaluée par la mesure de la résistance électrique au moyen d'une sonde à quatre points.

- 15 A partir de l'épaisseur restante de titane, il est également possible de calculer une vitesse de gravure exprimée par exemple en nm/min. L'évolution de l'épaisseur restante n'est pas forcément linéaire au cours du temps de sorte qu'il peut être difficile de déterminer une vitesse de gravure. La vitesse de gravure peut être réduite en début et fin de gravure. Cela peut être attribué à la présence d'une fine couche d'oxyde à l'interface avec l'air et à
- 20 l'interface avec la couche d'oxyde de silicium. La valeur de vitesse de gravure telle que définie ci-après correspond à l'épaisseur de titane enlevée pour un temps donné.

Des coupons comprenant des structures comprenant des piliers de cuivre ont aussi été utilisés (cf exemple 6). La résine a été retirée par une solution TechniStrip®P1331 à 60°C pendant

- 25 5 minutes, puis le retrait de la couche d'amorce de cuivre a été effectué avec une solution de TechniEtch Cu Select à 20 °C pendant 1 minute 30 sans agitation. Le même procédé que décrit précédemment a été utilisé pour éliminer la barrière de titane pendant le temps nécessaire au nettoyage du coupon. Puis les coupons ont été observés au microscope électronique à balayage afin de déterminer ou non la présence de résidus de titane et la
- 30 surgravure ou non des couches exposées.

1.2 Test de sélectivité chimique

Le test de sélectivité chimique vis-à-vis des éléments métalliques consiste à évaluer la vitesse d'attaque de couches desdits éléments métalliques en présence de la solution de gravure

chimique.

Ainsi, des coupons de tranche de silicium (en anglais wafers) de 500 nm d'aluminium (AlCu) déposé par PVD sur de l'oxyde de silicium, ou de 40 nm de cuivre déposé par PVD sur de l'oxyde de silicium sont utilisés.

- 5 Un volume de 50ml de solution de gravure chimique est chauffé à 50°C et préalablement activé par deux coupons de silicium de 6 cm² avec une couche de titane de 500 nm d'épaisseur.

- 10 Les coupons de cuivre et d'aluminium sont immergés pendant une heure sous agitation à 200rpm. L'épaisseur restante du film sur les coupons est évaluée au cours du temps par mesure de la résistance électrique au moyen d'une sonde à quatre points.

Une vitesse d'attaque peut également être calculée.

Plus la valeur de la vitesse d'attaque est élevée, moins la solution de gravure chimique est sélective avec l'élément métallique.

15

1.3 Test de stabilité des solutions de gravure

Le test de stabilité des solutions de gravure comprend les étapes suivantes :

- 20
- chauffage de la solution de gravure chimique de concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ($C_{H2O2\text{initiale}}$) sous agitation à 65°C
 - mesure du pH de la solution (pH initial)
 - activation de 50ml de la solution avec 2 coupons de silicium de 6 cm² avec une couche de titane de 500 nm d'épaisseur
 - vieillissement de 6h à 65°C avec agitation
 - 25 • titration du peroxyde d'hydrogène restant ($C_{H2O2\text{final}}$) par titration au permanganate de potassium
 - mesure du pH (pH final)

La variation du pH ($\Delta[\text{pH}] = (\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}})/\text{pH}_{\text{initial}} * 100$) et la variation de la teneur en peroxyde d'hydrogène ($\Delta[\text{H}_2\text{O}_2] = ((C_{H2O2\text{finale}} - C_{H2O2\text{initiale}})/C_{H2O2\text{initiale}} * 100)$) permettent de caractériser la stabilité de la solution de gravure chimique.

30

1.4 Test de chargement en éléments métalliques des solutions de gravure - influence des contaminants métalliques sur la vitesse de gravure

- La solution de gravure chimique est chauffée à 50°C et est chargée en contaminant métallique en immergeant l'équivalent de 10 wafers de diamètre 300 mm avec ou sans motif
- 35 par litre durant un temps suffisant pour enlever la couche de 100 nm de titane présente à la surface des coupons.

Lorsque les coupons ont un motif, les parties exposées peuvent être en cuivre ou en polyimide.

La solution subit alors un vieillissement à 50°C et la vitesse de gravure du titane dans la
5 solution vieillie est mesurée.

Dans l'ensemble des exemples, les pourcentages des constituants des compositions sont des pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse desdites compositions, le pourcentage massique restant correspondant à de l'eau.

10

2. Exemples

Exemple 1 :

Les solutions de gravure chimique suivantes sont utilisées :

- 15 - Solution S.C.1. (Standard Clean 1) obtenue par mélange d'un volume d'une solution de peroxyde d'hydrogène, d'un volume d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 30% en poids et de 20 volumes d'eau. Le pH de la solution est de 10,8. Cette solution est notée solution 1.
- Solution aqueuse à 30% massique de peroxyde d'hydrogène (notée solution 2). Le pH de la solution 2 est de 3,7.
- 20 - Solution selon l'invention obtenue par mélange de 94% en masse d'une solution aqueuse à 30% massique de peroxyde d'hydrogène et de 6% en masse d'une solution aqueuse comprenant 25% en masse de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4) et 0,4% en masse d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylène phosphonique (DTPMP). Le pH de la solution de gravure chimique est de 7,6. Cette solution est notée solution
25 3.

- test de gravure du titane

La Figure 1 montre le changement d'épaisseur de la couche de titane, en fonction du temps d'immersion dans les différentes solutions à 25°C.

30 Les données de la Figure 1 montrent que la solution de gravure chimique selon l'invention est plus efficace pour graver le titane que les solutions de l'art antérieur.

- sélectivité des solutions de gravure vis-à-vis du cuivre et de l'aluminium/cuivre

La sélectivité vis-à-vis du cuivre et de l'aluminium/cuivre des 3 solutions de gravure ci-

dessus ainsi que d'une solution aqueuse (notée solution 4) à base de peroxyde d'hydrogène, d'hydroxyde de potassium et de CDTA (trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid) telle que décrite dans la demande de brevet EP 3436621 a été évaluée.

- 5
- La solution 4 a la composition suivante : 28,2% H₂O₂ / 0,35% KOH / 0,012% CDTA, les pourcentages étant des pourcentages en poids par rapport au poids de la solution.
- La vitesse d'attaque du cuivre (Cu) et de l'aluminium/cuivre (AlCu) est indiquée dans la Table 1. Pour le cuivre, la valeur indiquée correspond à la valeur moyenne mesurée au cours des 2 premières minutes du test. Pour l'aluminium cuivre, la valeur indiquée correspond à la
- 10
- valeur moyenne mesurée au cours des 10 premières minutes du test (sauf pour la solution 1 pour laquelle la valeur indiquée correspond à la valeur mesurée pendant la première minute du test).

[Table 1]

Vitesse d'attaque nm/min @50°C	Cu	AlCu
Solution 1	3,9	400,0
Solution 2	2,6	0,1
Solution 3	0,9	0,9
Solution 4	0,9	1,5

- 15
- La faible vitesse d'attaque du Cu et de l'Aluminium cuivre avec la solution 3 selon l'invention montre que cette solution est compatible avec ces éléments métalliques.
- Les résultats obtenus avec la solution 3 selon l'invention sont comparables à ceux obtenus avec la solution 4 de l'art antérieur.

20 Exemple 2 : effet de la nature du contre-ion du sel de phosphate tribasique

Les 3 solutions de gravure chimique suivantes sont testées :

- 25
- solution 1 de composition : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegphosphonique (DTPMP)
 - Solution 2 de composition : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,1% phosphate tribasique de sodium ; 0,024% d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegphosphonique (DTPMP)

- Solution 3 de composition : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,1% phosphate tribasique d'ammonium ; 0,024% d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP)

Les pourcentages sont des pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse de la solution de gravure chimique, le pourcentage restant étant de l'eau.

Les 3 solutions sont équimolaires en sel de phosphate tribasique.

- solubilité des sels de phosphates en fonction de la nature du contre-ion du sel de phosphate :

La solubilité dans l'eau à 25°C du phosphate tribasique de potassium est de 900g/l.

La solubilité dans l'eau à 25°C du phosphate tribasique de sodium est de 110g/l.

La solubilité dans l'eau à 25°C du phosphate tribasique d'ammonium est de 580 g/l.

Le sel de potassium est préféré au sel de sodium du fait de sa plus grande solubilité aqueuse.

D'un point de vue industriel, la solution de gravure chimique est préparée à partir d'un

concentrat dans l'eau du sel de phosphate. Une solubilité aqueuse élevée est ainsi préférée.

- vitesse de gravure du titane en fonction de la nature du contre-ion du sel de phosphate :

La vitesse de gravure a été évaluée à 50°C sous agitation dans les différentes solutions préparées.

Elle est respectivement égale à 82 nm/min, 81 nm/min et 85 nm/min pour le sel de potassium, le sel de sodium et le sel d'ammonium.

La vitesse de gravure du titane est donc indépendante de la nature du contre-ion du sel de phosphate.

- évaluation de la stabilité des solutions de gravure 1 et 3

La teneur en peroxyde d'hydrogène est réduite de 31% que le contre-ion du sel de phosphate soit l'ion potassium ou l'ion ammonium.

- évaluation de la sélectivité des solutions de gravure 1 et 3 vis-à-vis du cuivre et de l'aluminium

La vitesse d'attaque du cuivre et de l'aluminium est indiquée dans la table 2.

Pour le cuivre, la valeur indiquée correspond à la valeur moyenne mesurée au cours des 2 premières minutes du test. Pour l'aluminium cuivre, la valeur indiquée correspond à la valeur moyenne mesurée au cours des 10 premières minutes du test.

[Table 2]

Vitesse d'attaque nm/min @50°C	Cu	AlCu
Solution 1	0,9	0,9
Solution 3	3,0	3,3

5

Les vitesses d'attaque du cuivre et de l'aluminium sont plus faibles (respectivement 3,3 fois et 2,4 fois) lorsque le contre-ion du sel de phosphate est un ion potassium (cas de la solution 1) plutôt qu'un ion ammonium (cas de la solution 3).

10 • test de chargement en cuivre des solutions de gravure 1 et 3

La solution de gravure chimique 1 est chauffée à 50°C et est chargée en cuivre en immergeant l'équivalent de 10 wafers à motifs de cuivre de diamètre 300 mm par litre, soit 44 coupons de 3 cm² dans 20mL, durant un temps suffisant pour enlever la couche de 100nm de titane présente à la surface des coupons.

15 La vitesse de gravure du titane est évaluée à t0 (après chargement en cuivre), puis après vieillissement à 50°C de la solution de gravure chimique chargée en cuivre.

Les résultats sont indiqués dans la Table 3.

La solution de gravure chimique 3 montre une capacité de chargement de seulement 3 wafers/litre avant de s'emballer et de se dégrader (fort dégagement gazeux) après 0,58h.

20 [Table 3]

Vitesse de gravure du Ti en nm/min après différents temps de vieillissement de la solution de gravure chimique à 50°C	Solution 1	Solution 3
T0	84.5	
0,58h	/	85
1h	79	/
1,42h	78	/
2h	76	/
6,5h	17	/

Comme montré au point précédent, la solution de gravure chimique 3 conduit à une vitesse d'attaque du cuivre plus importante. La solution de gravure chimique 3 va donc se charger

plus vite en cuivre et donc se déstabiliser plus vite.

- conclusion

5 Le sel de phosphate tribasique (K_3PO_4) est préféré au sel d’ammonium car son utilisation permet une gravure du titane plus sélective vis-à-vis des autres matériaux exposés.

Exemple 3 : effet de la concentration en phosphate tribasique de potassium

Plusieurs solutions de gravure sont préparées à partir :

- 10 - d’une solution aqueuse à 30% massique de peroxyde d’hydrogène
- et d’une solution aqueuse :
- comprenant 25% en masse de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4) et 0,4% en masse d’acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegphosphonique (DTPMP)
 - ou comprenant 46% en masse de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4) et
- 15 0,74% en masse d’acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegphosphonique (DTPMP).

La proportion massique, dans la solution de gravure chimique, de la solution aqueuse comprenant le K_3PO_4 et le DTPMP est de 1,5%, 3%, 6% et 12%.

La stabilité de la solution de gravure chimique obtenue est évaluée en mesurant la variation

20 de la teneur en peroxyde d’hydrogène et la variation du pH selon le test de stabilité décrit plus haut. Les résultats sont listés dans la Table 4.

[Table 4]

	% massique de la solution dans la solution de gravure chimique	% massique de K_3PO_4 dans la solution de gravure chimique	% DTPMP dans la solution de gravure chimique	$\Delta[H_2O_2]$ en valeur absolue après 16h à 65°C (%)	$\Delta[pH]$ en valeur absolue après 16h à 65°C	Vitesse de gravure Ti - nm/min)	pH initial	stabilité
Solution aqueuse comprenant 25% en masse de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4) et 0,4% en masse d’acide diéthylènetriamine- pentaméthylènegphosphonique (DTPMP)	1,5	0,37	0.006	49	30	37	6,9	Non
	3	0,75	0.012	41	15	52	7,2	Non
	6	1,5	0.024	31	10	86	7,8	Oui
	12	3	0,048	16	6	125	8,2	Oui
	1,5	0,69	0.011	33	13	46	7,5	Non

Solution aqueuse comprenant 46% en masse de phosphate tribasique de potassium (K ₃ PO ₄) et 0,74% en masse d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegphosphonique (DTPMP).	3	1,38	0,022	24	8	74	7,5	Oui
	6	2,76	0,044	18	7	120	7,9	Oui
	12	5,52	0,088	24	5	200	8,6	Oui

Exemple 4 : effet de la nature du complexant et de sa concentration

- sur la stabilité des solutions de gravure

Les 7 solutions de gravure chimique de composition suivante (28,2% en masse de peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% d'agent complexant, le reste étant de l'eau) sont évaluées.

Les solutions de gravure diffèrent par la nature de l'agent complexant :

- solution 1 : glycine
 - solution 2 : histidine
 - 10 - solution 3 : citrate d'ammonium
 - solution 4 : 2,6 pyridine dicarboxylic acid (PDA)
 - solution 5 : Acide N-(2-acétamino)-iminodiacétique (ADA)
 - solution 6 : acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegphosphonique (DTPMP),
 - solution 7 : l'acide aminotriméthylènegphosphonique (ATMP)
- 15 La stabilité des différentes solutions de gravure est évaluée selon le test de stabilité détaillé plus haut.
- La solution 1 et la solution 2 sont stables pendant 1h puis sont déstabilisées (dégradation du peroxyde non contrôlée).
- La solution 3 et la solution 4 sont stables pendant 4h.
- 20 La solution 5 est stable pendant 5,5h.
- Les solutions 6 et 7 sont stables pendant l'intégralité du test (6h).
- La stabilité des solutions de gravure a également été évaluée en multipliant par 4 et par 8 la concentration en agent complexant dans chacune des solutions, la concentration des autres composants restant inchangée.
- 25 La solution 1 et la solution 2 sont alors stables pendant 3h.
- La stabilité des solutions 3 à 5 reste inchangée.
- Les solutions 6 et 7 restent stables pendant l'intégralité du test (6h).

- cas du DTPMP : influence de la concentration en DTPMP sur la vitesse de gravure du titane

L'effet de la concentration en DTPMP sur la vitesse de gravure du titane a été évaluée pour les solutions de composition suivante : 28,2% en masse de peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024/0,048/0,096/0,192 % de DTPMP, le reste étant de l'eau.

La vitesse de gravure est respectivement de 81nm/min, 84 nm/min ; 86 nm/min et 93 nm/min pour les concentrations en DTPMP de 0,024/0,048/0,096/0,192 %.

10 Exemple 5 : stabilité des solutions de gravure – effet de l'ajout d'un acide organique

L'ajout d'un acide organique en tant que complexant, comme l'acide citrique, est décrit comme permettant de stabiliser les solutions de gravure et d'augmenter la compatibilité vis-à-vis du cuivre – cf US9845538 (WACO).

La stabilité des 2 solutions de gravure chimique suivantes est évaluée selon le test de stabilité décrit plus haut :

- solution 1 de composition : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP)
- Solution 2 de composition : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% d'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP) ; 2,36% d'acide citrique ; 1,63% KOH

La perte de masse en peroxyde d'hydrogène est de 31% pour la solution 1 et de 40% pour la solution 2.

L'ajout d'acide citrique entraîne une diminution de la stabilité de la solution de gravure chimique.

Après chargement de la solution de gravure chimique avec 10 coupons à motifs de cuivre de diamètre 300 mm par litre durant un temps suffisant pour enlever la couche de 100 nm de titane présente à la surface des coupons, et vieillissement à 50°C pendant 1 heure, la solution de gravure chimique 2 s'emballe et se dégrade (fort dégagement gazeux). Comme illustré par les données de la Table 3, la vitesse de gravure du titane reste inchangée avec la solution 1 pour une durée de vieillissement de 2 heures.

Exemple 6 : effet de la température sur la gravure du titane

La solution de gravure chimique testée a la composition suivante ; 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% d'agent complexant, le reste étant de l'eau.

- 5 L'évolution de l'épaisseur de la couche de titane restante en fonction du temps de gravure est illustrée sur la Figure 2 pour des températures comprises entre 25°C et 65°C.

L'évolution de la vitesse de gravure en fonction de la température de la solution de gravure chimique est illustrée sur la Figure 3.

- 10 Plus la température de la solution de gravure chimique est élevée, plus la gravure du titane est rapide.

Une température de solution de gravure chimique élevée peut conduire à une évaporation d'une fraction de l'eau de la solution de gravure chimique et à une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'origine d'une accélération de la vitesse de gravure.

- 15 La solution de gravure chimique peut être maintenue dans un récipient fermé afin de limiter ces phénomènes avec une ventilation adaptée.

Exemple 7 : effet de la contamination métallique sur la vitesse de gravure du titane

- 20 - contamination de la solution de gravure chimique par du titane :

La solution de gravure chimique testée a la composition suivante ; 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% d'agent complexant, le reste étant de l'eau.

- 25 La solution de gravure chimique est chargée en titane en immergeant l'équivalent de 10 wafers pleine plaque de diamètre 300 mm par litre durant un temps suffisant pour enlever la couche de 100nm nm de titane présente à la surface des coupons.

La vitesse de gravure du titane est évaluée à t0 (avant et après chargement en titane), puis après différents temps de vieillissement à 50°C de la solution de gravure chimique chargée en titane.

- 30 La vitesse de gravure est comprise entre 80 et 90nm/min jusqu'à 6h de vieillissement de la solution de gravure chimique.

La solution de gravure chimique est donc stable au moins pendant 6h à 50°C.

La Figure 4 illustre l'efficacité du nettoyage de la couche de titane de piliers de Cu par des

solutions de gravures vieilles à 50°C pendant des durées différentes :

- en haut à gauche : utilisation d'une solution de gravure chimique vieillie pendant 5 min à 50°C
- en haut à droite : utilisation d'une solution de gravure chimique vieillie pendant 1h30 à 50°C
- en bas à gauche : utilisation d'une solution de gravure chimique vieillie pendant 3h à 50°C
- en bas à droite : utilisation d'une solution de gravure chimique vieillie pendant 6h à 50°C

10 Sur chaque photo, la partie supérieure gauche correspond à un plot de cuivre, le reste de la photo représentant une zone dans laquelle la couche de titane a été enlevée. La surface des plots de cuivre n'est pas modifiée et aucun résidu de titane n'est visible.

- contamination de la solution de gravure chimique en titane et en d'autres composants :

Deux solutions de gravure sont testées :

- solution 1 de composition suivante : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 1,5% phosphate tribasique de potassium ; 0,024% de DTPMP, le reste étant de l'eau.
- solution 2 de composition suivante : 28,2% peroxyde d'hydrogène ; 0,35% d'hydroxyde de potassium ; 0,012% CDTA, le reste étant de l'eau.

Selon ce test, la solution de gravure chimique est chargée en éléments métalliques en immergeant l'équivalent de 10 wafers de plaques à motifs exposant les matériaux suivants (cuivre, polyimide) de diamètre 300 mm par litre durant un temps suffisant pour enlever la couche de 100nm nm de titane présente à la surface des coupons.

25 La vitesse de gravure du titane est évaluée à t0 (après chargement wafers) puis après différents temps de vieillissement à 50°C de la solution de gravure chimique vieillie.

Les résultats du test figurent dans la table 5.

[Table 5]

Vitesse de gravure du Ti en nm/min après différents temps de vieillissement de la solution de gravure chimique	Solution 1 à 50°C	Solution 2 à 50°C
T0 (après chargement)	85	71
1h	79	62
1,42h	78	60
2h	76	50

Les solutions 1 et 2 sont stables pendant au moins 2 h à 50°C. On constate toutefois une diminution significative de la vitesse de gravure (-30%) avec la solution 2 par rapport à la solution 1 (-11%).

L'efficacité du nettoyage de la couche de titane de piliers de Cu par la solution de gravure chimique 1 vieillie à 50°C jusqu'à 2 heures a été évaluée. La surface des plots de cuivre n'est pas modifiée et aucun résidu de titane n'est visible.

La Figure 5 représente le pied d'un pilier de cuivre gravé au moyen de la solution de gravure chargée en wafers (photo de gauche) et de cette même solution de gravure vieillie 2 heures à 50°C (photo de droite). Le profil de gravure est identique.

REVENDICATIONS

1. Solution de gravure chimique d'un matériau à base de titane comprenant :
- de 26 % en poids à 39 % en poids de peroxyde d'hydrogène,
 - 5 - de 1% en poids à 6 % en poids de phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
 - de 0,015 % en poids à 0,2 % en poids d'un composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènegosphonique (ATMP) et leurs mélanges
 - de l'eau,
- 10 les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids de la solution de gravure chimique,
- ladite solution ayant un pH de 6,5 à 8,6.
2. Méthode de gravure chimique d'une couche d'un matériau à base de titane sur un dispositif
- 15 microélectronique, ladite méthode comprenant la mise en contact de ladite couche avec la solution de gravure chimique selon la revendication 1 pendant une durée suffisante pour éliminer ladite couche, ledit matériau à base de titane étant constitué de titane, de nitrure de titane, de titane-tungstène ou de leur mélange, préférentiellement de titane.
- 20 3. Méthode selon la revendication 2, dans laquelle la solution de gravure chimique, après gravure du dispositif microélectronique, est réutilisée pour graver un ou plusieurs autres dispositifs microélectroniques.
4. Méthode selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans laquelle la solution de gravure
- 25 chimique est chauffée et mise en contact avec le dispositif microélectronique à une température de 20 °C à 60 °C, de préférence de 35 °C à 50 °C.
5. Méthode de préparation d'une solution de gravure chimique selon la revendication 1 comprenant le mélange :
- 30 - d'une composition comprenant :
- le phosphate tribasique de potassium (K_3PO_4),
 - le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènegosphonique (ATMP) et leurs mélanges
 - de l'eau,

- et d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à une concentration massique en peroxyde d'hydrogène de 30 % en poids à 40 % en poids par rapport au poids de la solution aqueuse.

pour atteindre un pH de 6,5 à 8,6.

5

6.Méthode selon la revendication 5, dans laquelle la solution est préparée en utilisant une technique de mélange au point d'utilisation consistant à mélanger juste avant la distribution la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et la composition comprenant le sel de phosphate de potassium, le composé choisi parmi l'acide diéthylènetriamine-pentaméthylènegosphonique (DTPMP), l'acide aminotriméthylènegosphonique (ATMP) et leurs mélanges et l'eau.

10