



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I610355 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105133714

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/302 (2006.01) B08B3/04 (2006.01)*

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：酒井健 SAKAI, TAKESHI (JP)；吉田達郎 YOSHIDA, TATSURO (JP)；平塚亮輔
HIRATSUKA, RYOSUKE (JP)；石川俊 ISHIKAWA, SYUN (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201216351A1

審查人員：黃淑萍

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 37 頁

(54)名稱

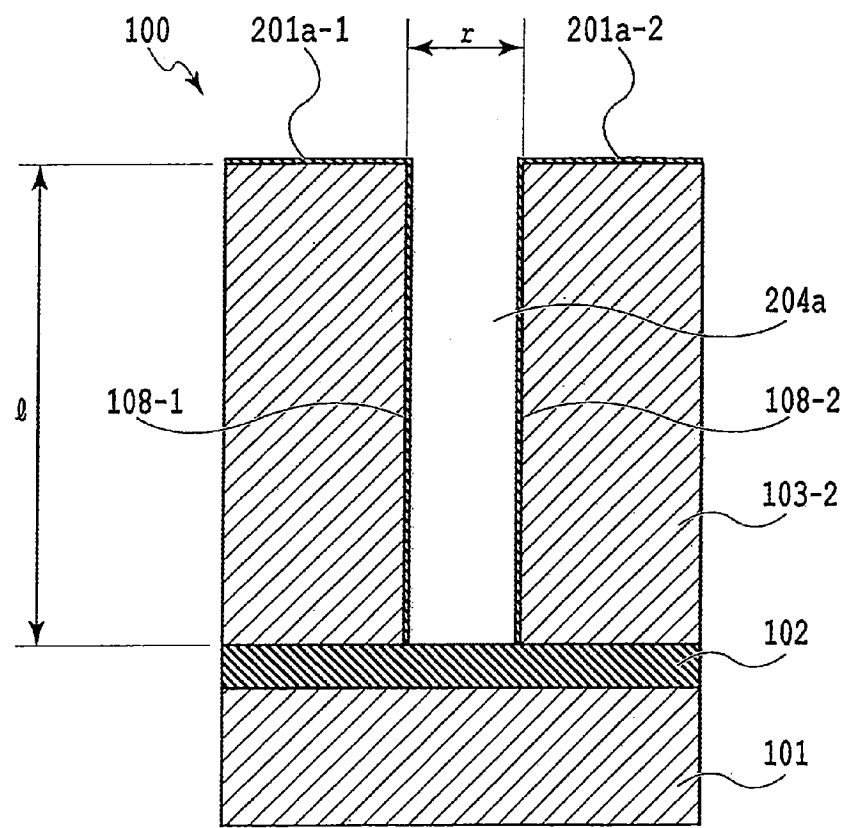
微空室之內壁面處理方法及元件之製造方法

(57)摘要

提供一種就算是例如當設置於被處理基體處之孔為細長且深之孔的情況時，也能夠確實地進行蝕刻或洗淨之孔內壁面處理方法。基體(100)，係具有被賦予處理液(106)之表面，並於內部具備有於該表面上具有開口(110)之微空室(104)，微空室(104)之縱橫比(l/r)係為 5 以上，或者是縱橫比為未滿 5 並且 V/S (V ：微空室之容積； S ：開口之面積)為 3 以上者，將此基體(100)設置在處理空間中。接著，使微空室(104)之內部暴露在氧化矽膜形成用之環境中，而在微空室(104)之內壁表面上形成氧化矽膜(201)。之後，將處理液(106)導入至處理空間中，並對於微空室(104)之內壁面進行處理。

指定代表圖：

圖 2



- 符號簡單說明：
- 100 . . . SOI 基體
 - 101 . . . Si(矽)半導體基板
 - 102 . . . SiO₂(氧化矽)層
 - 103-2 . . . Si 層
 - 108-1、108-2 . . . 內側壁面
 - 201a-1、201a-2 . . . 氧化矽膜
 - 204a . . . 微空室

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

微空室之內壁面處理方法及元件之製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明，係為有關於微空室之內壁面處理方法者。

【先前技術】

[0002] 至今為止，在半導體領域中，係藉由身為基本電子主動元件（電子元件）之其中一者的電晶體之細微化，而使得高積體化日益進展。但是，起因於身為其之基本技術之其中一者的曝光技術之進展上的停滯，亦開始認為在由細微化所致之高積體化上係存在有極限。又，基本電子元件之細微化，係亦存在有在進行了 LSI 元件化時之元件的溫度上升或電子漏洩的潛在性問題。最近，係亦開始有關並不依存於細微化之高積體化的技術開發。其中一者，係為 LSI 之 3 維化(3DI: 3 Dimensional Integration) 技術。為了實現此技術時所需要的技術之其中一者，係為 TSV (Through Silicon Via) 之技術。使用有此技術之 3D 基體化 LSI 元件，係與使用打線接合技術之封裝等級的 3D 積體化元件相異，而亦能夠期待有在被作積體化之各個元件間的電性之相互連接特性的飛躍性之提升，作為下

一世代之高積體化元件，係為有利。

[0003] 在 TSV 中所要求之貫通孔的深度，係為數十～數百微米，而為縱橫比 10 以上之細長的深孔（高縱橫比孔）。在此種孔的形成中，係在從 0.5 微米～0.25 微米之細微電路圖案的形成中，提案有最近所被採用之乾蝕刻法和作為光阻除去用之氧電漿灰化法。但是，在此種乾蝕刻法中，係會在所形成孔周邊部處產生有起因於乾蝕刻氣體、光阻等所導致的堆積聚合物，並殘存於孔內部其及周邊部處，而導致高電阻化和電性短路並成為良率降低的原因。又，在進行殘存堆積聚合物之除去以及孔內部之清淨化時，係成為需要進行濕洗淨。故而，在 TSV 中，係對於至今為止之濕蝕刻、洗淨工程的更進一步之開發有所期待。

[0004] 然而，若依據本發明者們之檢討，則係得知了下述之事態，並發現到在先前技術之方法中的濕蝕刻、洗淨的不足之處。亦即是，當對於高縱橫比孔之底部進行蝕刻或者是將孔內作洗淨的情況時，若是使用先前技術之處理液，則由於孔係為細長且深，因此會有發生處理液（蝕刻液、洗淨液等）無法充分進入至孔內的情況。因此，係會發生無法如同所期望一般地來進行蝕刻或洗淨的狀況。作為其之解決方法，作為在先前技術中所實施之對策的其中一者，係考慮有將界面活性劑混入至處理液中並改善處理液與孔內壁之間的浸濕性，以解決前述課題。

[0005] 然而，若是想要在保證有處理液之充分的功

能發揮的同時亦對於浸濕性作改善而達成上述目的，則在現狀而言，係並不適於進行在蝕刻在洗淨中均能夠發揮適當效果的處理液之調配。進而，若是想要將處理液從被處理體之表面起來供給至孔中，則會在孔內形成氛圍氣體之氣泡，而亦會有發生對於處理液之進入至孔內一事造成妨礙的現象。此現象，在圓筒狀之孔內，係會顯著地觀察到。

[0006] 另外，亦提案有在使用超音波振盪來洗淨具備有複數之複雜且細微之孔的太陽電池用之多晶矽時，反覆進行減壓和加壓之技術（參考專利文獻 1）。然而，在專利文獻 1 中所揭示之技術，由於係使用有超音波振盪，因此，在如同本案之作爲對象的 TSV 一般之高縱橫比之孔圖案中，由於相對於形成孔之壁面構成構件之壁厚，壁之高度係爲極端的高，因此，會發生起因於超音波振盪而導致壁面構成構件崩塌（圖案崩潰）一般的問題。此問題，若是孔之縱橫比變得越高、或者是孔圖案變得越細微，則會變得越顯著。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0007]

[專利文獻 1]日本特開 2012-598 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0008] 本發明，係為對於上述課題作了努力研究所進行者，其目的，係在於提供一種：就算是被設置於被處理基體處之孔為例如細長且深的孔，亦能夠使處理液迅速地侵入至孔內並充滿，並藉此而能夠並不發生孔圖案崩潰地而確實地進行蝕刻或洗淨之孔內壁面處理方法。在本發明中，由於前述孔係為極細孔，並且係以高縱橫比者作為對象，因此，為了反映此一技術上的意義，之後，係會使代替「孔」而使用「微空室」之用語的情況。

〔用以解決課題之手段〕

[0009] 本發明之其中一個側面，係為一種微空室之內壁面處理方法，其特徵為：基體，係具有氧化矽層並於該層上層積有矽層，該矽層，係具備被賦予處理液之表面，並於內部具備有於該表面上具有開口並貫通該矽層而在底部使前述氧化矽層之表面露出的微空室，並且，該微空室之縱橫比（ l/r ）係為 5 以上，或者是縱橫比為未滿 5 並且 V/S （ V ：微空室之容積； S ：開口之面積）為 3 以上，在被設置有此一基體之處理空間中，通過前述開口而使前述微空室暴露在形成氧化矽膜之室內處理環境中，而在前述微空室之內壁表面上形成氧化矽膜，接著，將相對於氧化矽而具有浸濕性的處理液，導入至於內壁上被形成有氧化矽膜之微空室的空間中，而進行內壁面處理。

〔發明之效果〕

[0010] 若依據本發明，則例如就算是極細且深之孔（微空室），也能夠使處理液迅速地侵入孔內（微空室之空間）而充滿，藉由此，係能夠確實地進行蝕刻或洗淨等之內壁面處理。

【圖式簡單說明】

[0011]

[圖 1]圖 1，係為用以對於在被設置於 SOI 基體處之細且深之孔（洞）（微空室）內存在有氣泡而處理液並未一直浸透至孔底部處的狀況作說明之模式性說明圖。

[圖 2]圖 2，係為用以對於在將處理液導入至微空室內並對於微空室內進行處理之前，先將 SiO_2 膜設置在微空室內壁表面上的情況作說明之模式性說明圖。

[圖 3]圖 3，係為用以對於為了將本發明具體化的適當之製造系統的其中一例作說明之模式性構成圖。

[圖 4]圖 4，係為圖 3 中所示之製造生產線的一部份之模式性構成圖。

[圖 5]圖 5，係為用以對於在藥莢 302 之內部所具備的處理（藥）液供給系之合適的構成作說明之模式性說明圖。

[圖 6]圖 6，係為減壓廢液槽 207 之模式性構成圖。

[圖 7]圖 7，係為用以對於其他之合適的處理腔作說明之模式性構成圖。

[圖 8]圖 8，係為用以對於被設置在圖 7 之處理腔 501

的內壁面上之氮（ N_2 ）氣的噴出口之配列和噴出方向作說明之模式性上面圖。

[圖 9]圖 9，係為對於水之飽和蒸氣壓曲線作展示之圖表。

【實施方式】

[0012] 圖 1，係為用以對於在被設置於 SOI 基體處之細且深之孔（洞）內存在有氣泡而處理液並未一直浸透至孔底部處的狀況作說明之模式性說明圖。

[0013] 在圖 1 中，符號 100 係為 SOI 基體，101 係為 Si（矽）半導體基板，102 係為 SiO_2 （氧化矽）層，103 係為 Si 層（103-1、103-2），104 係為孔，105 係為氣泡，106 係為處理液，107 係為氣液界面，108 係為內側壁面（108-1、108-2），109 係為內底壁面，110 係代表開口。

[0014] 在常壓氛圍下，若是對於 SOI 基體 100 之表面供給處理液，則就算是相對於 Si 層 103 之內側壁面的浸濕性係為佳，也會有發生孔 104 內（微空間）並未被處理液所充分地充滿之狀況的情形（在圖 1 中係對於其中一例作模式性展示）。若是對於孔 104 內並未被處理液所充滿之狀況仔細作觀察，則可以發現到在孔 104 內係存在有氣泡 105。若是將 SOI 基體 100 維持於靜止狀態，則氣泡 105 係會以被處理液 106 所堵塞的狀態而停留於孔 104 內。在存在有氣泡 105 之狀況下，若是對於 SOI 基體 100

施加超音波振盪，則會在孔 104 內引起氣液交換，孔 104 內會迅速地被處理液所充滿。或者是，若是一面對於 SOI 基體施加超音波振盪一面對於 SOI 基體 100 之表面上供給處理液，則氣泡之形成係會被作某種程度的阻止，並有著變得難以形成氣泡 104 之傾向。但是，若是超音波振盪之振動過大或者是過於激烈，則由於會有使所欲形成或者是已被形成之孔圖案（光阻圖案或蝕刻圖案等）崩潰的情形，因此係並不理想。

在本發明中，就算是採用有超音波振盪，亦以在不會造成圖案崩潰的範圍內而和緩地進行超音波振盪為理想。

[0015] 若是將孔 104 之開口直徑設為「 r 」，並將孔 104 之從開口位置起直到內底壁面 109 為止的深度設為「 l 」，則所謂的縱橫比，係為「 l/r 」。關於會在孔 104 內形成氣泡 105 之條件，由於係存在有處理液之表面張力、黏度、液組成、側壁面 108 之表面平滑性、所使用之處理液的浸濕性、「 r 」、「 l 」之大小和縱橫比等之多數的參數，因此係難以一概而論之。

[0016] 本發明者們，首先，係對於圖 1 中所示一般之構造材的 SOI 基體 100，而並不將孔 104 之內構造限定為圓筒地來形成各種之孔，並作為處理液而使用超純水，來對於氣泡之形成傾向作了檢討。孔 104 之內構造，係並不被限定於圓筒形狀，亦可為包袱形狀（開口之下部為擴廣成袋狀或者是錐狀）、矩形形狀（開口為正方形、長方形、菱形等的四角形狀）、三角形狀、六角形狀、橢圓形

狀、超橢圓形狀、星形形狀者，又，係對於尺寸作了各種改變，而作成之。其結果，係得知了：若是將孔 104 之開口 110 的面積設為「S」，並將內容積設為「V」，則不論是何種形狀，從「V/S」之值成為「3」附近起，氣泡之形成容易度係有著急速增加的傾向。其中，若是對於孔 104 之內側壁面為曲面的情況（像是圓筒或橢圓之類）和為角隅（像是矩形的情況之類）的情況作比較，則亦得知了，在曲面的情況時係更加容易形成氣泡。關於其原因，雖然僅為推測，但是，可以想見，係由於若是在內壁存在有角隅，則由於氣泡係有著強烈的欲成為球體之傾向，因此角隅係成為難以被氣泡所佔據，液係會通過角隅而一直到達至內底壁面 109 處，其結果，係成為容易引起氣液交換，孔空間係會被液所充滿。

[0017] 因此，係代替超純水，而分別使用氟酸（HF）和緩衝氟酸（BFH），而對於構成內底壁面 109 之 SiO₂ 層 102 作了蝕刻。其結果，氟酸的情況時，雖然就算是在「V/S」之值為「3」附近時，氣泡之形成亦相對性地為較少（在「V/S」之值為「3」之 300 個孔中，形成有氣泡者係為 15 個左右），但是，在緩衝氟酸的情況時，係以 80%（240 個）的比例而形成有氣泡，蝕刻係並不充分。因此，本發明者們，係進行了努力研究，其結果，係發現到：若是藉由將與孔底面之進行蝕刻或洗淨的 SiO₂ 層 102 相同之 SiO₂ 膜形成於孔側表面處，來將孔之內壁表面藉由同一材料而構成，並作為在蝕刻或洗淨中所使用

之處理液，而使用相對於 SiO_2 而浸濕性為佳之藥液，則就算是高縱橫比之孔，亦能夠有效率地進行孔內壁面處理。

[0018] 在本發明中，於後，係有將孔之內空間稱作「微空室」的情況。在本發明中，針對當微空室並非為圓筒之構造（稱作「非圓筒」）的情況時之「 r 」的值，係將此時之微空室視為圓筒，並藉由非圓筒之「 S 」而求取出來。於此情況之「 l 」，係設為從開口位置起直到微空室之最深內底壁面位置為止的深度（最大深度）。在本發明中之減壓的效果，係在縱橫比（ l/r ）為 5 以上或者是縱橫比為未滿 5 且 V/S （ V ：微空室之容積， S ：開口之面積）為 3 以上的情況時，會變得顯著。特別是，係在處理液為緩衝氟酸且被處理體為 SOI 基體的情況時，能夠得到更為顯著之效果。

[0019] 在本發明中，當「 l/r 」之值為 5 以上時，係無關於「 V/S 」之值，均能夠顯著地得到減壓之效果。當「 l/r 」之值為未滿 5 時，係依存於「 V/S 」之值，若是「 V/S 」 <3 ，則係幾乎無法得到減壓的效果，在內部殘留有氣泡之孔的比例係變高。在本發明中，當「 l/r 」之值為未滿 5 的情況時，「 V/S 」之值，更理想係設為 3.5 以上。

[0020] 圖 2，係為用以對於在將處理液導入至微空室內並對於微空室內進行處理之前，先將 SiO_2 膜設置在微空室內壁表面上的情況作說明之模式性說明圖。圖中之符

號，針對與圖 1 中相同者，係附加相同的符號。SOI 基體 100，係在 Si 層 103 處預先設定有特定之孔，並於其上，將 SiO_2 膜形成用之含有臭氧的藥劑以液狀或者是噴霧狀、氣體狀來導入至該孔中，而使孔內空間暴露在包含有臭氧之環境中，以在內側壁面 108 (108-1、108-2) 以及 Si 層 103 表面上形成 SiO_2 膜 201a (201a-1、201a-2)，而作成孔 (微空室) 204。在形成含有臭氧之環境時，係以使用臭氧水為理想。特別是，係以使用濃度為 5~8ppm 之使臭氧直接溶解於超純水中的臭氧水為理想。除此之外，亦可將臭氧以氣體狀來直接導入至孔內。進而，除了使用由此些之臭氧系的藥劑所進行的 SiO_2 膜形成之環境形成以外，依存於情況，亦可將具備有使矽 (Si) 氧化之能力的鹽酸、硝酸、硫酸以及此些之混合液以與期望相對應之濃度來使用之。進而，亦可在此些之酸中，將從過氧化氫水、磷酸、醋酸、丙酸、草酸以及琥珀酸中所選擇的至少一種以上作混合使用。在對於包含有光阻圖案一般之圖案的情況進行處理時，係希望使用不會侵蝕光阻之 BHF。BHF，係為將 40% 之氟化銨 (NH_4F) 和 50% 之氟化氫酸以任意之比例來作了混合的水溶液。 SiO_2 膜 201a，由於係在之後被除去，因此，其之厚度，係以設為數奈米程度為理想。 SiO_2 膜 201a 之厚度，由於係為極薄，因此，微空室 204a 和原本之孔之間的容積係為略相同。在本發明中，當對於微空室 204a 內進行洗淨或者是對於底面之 SiO_2 層 102 進行蝕刻時所使用的處理液，係從對於

SiO₂ 之親和性為優良的液組成之材料來作選擇。作為此種處理液，係可列舉出氟化氫（HF）酸、緩衝氟化氫酸（BHF）等之蝕刻液、H₂SO₄/H₂O₂（SPM）、NH₄OH/H₂O₂/H₂O（APM）、HCl/H₂O₂/H₂O（HPM）、HF/H₂O（DHF）等之洗淨液。作為藉由蝕刻而在 Si 層 103 上形成微空室 204a 的情況時之蝕刻液，係可依據期望而適宜作選擇。例如，作為鹼性蝕刻液，係可列舉出（1）將身為從氫氧化四甲基銨、氫氧化鉀以及氫氧化鈉所選擇之 1 種以上的鹼性化合物以及含有身為從四甲基銨鹽酸鹽、四甲基銨硝酸鹽、四甲基銨硫酸鹽、四甲基銨醋酸鹽、四甲基銨丙酸鹽、四甲基銨草酸鹽、四甲基銨琥珀酸鹽、氯化鉀、氯化鈉、醋酸鉀、醋酸鈉所選擇之至少一種的鹼鹽之鹼性水溶液的至少一種和羥基胺作了混合的蝕刻液。作為酸性蝕刻液，係可列舉出將身為從鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、醋酸、丙酸、草酸以及琥珀酸中所選擇之至少 1 種以上的酸和從矽氟化氫酸（H₂SiF₆）、硼氟化氫酸（HBF₄）、氟化鈉（NaF）、氟化鉀（KF）、氟化鈣（CaF）、氟化銨（NH₄F）、酸性氟化銨（NH₄HF₂）所選擇的至少一種以上作了混合之蝕刻液。除此之外，亦使用有氟化氫酸。

[0021] 圖 3，係為用以對於為了將本發明具體化的適當之製造系統的其中一例作說明之模式性構成圖。圖 4，係為圖 3 中所示之製造生產線的一部份之模式性構成圖。在圖 3、圖 4 所示之製造系統中，係成為不僅是在常壓下

而亦可因應於需要來在減壓下而進行處理。在圖 3、圖 4 中，200 係為處理系統，201 係為減壓處理腔（室），202 係為被處理體設置台，202-1 係為被處理體設置台用之旋轉軸體，203 係為被處理體，204 係為氛圍氣體供給管線，205 係為處理（藥）液供給管線，206 係為回收罩，207 係為減壓廢液槽，208 係為大氣或 N₂ 供給管線，209 係為排液管線，210 係為回收管線，211、212 係為排氣管線，213 係為排氣幫浦，214~221 係為閥，222 係為處理液用之供給量可變噴嘴，301 係為旋轉器，302 係為藥莢，303 係為鋁框架。

[0022] 處理系統 200，係具備有可減壓之處理腔（室）201、和可減壓之廢液槽 207，此些之內部，係成為因應於必要而藉由排氣幫浦 213 來減壓至特定值之構成。在處理腔（室）201 中，係從外部來透過氛圍氣體供給管線 204 而以特定之時序和特定量來供給 N₂ 等之氛圍氣體，並透過處理液供給管線 205 而以特定之時序和特定量來供給處理（藥）液。在氛圍氣體供給管線 204 之途中，係被設置有具備流量調整功能之開閉閥 214。在臭氧系處理液供給管線 223 之前端處，係被設置有供給量可變噴嘴 224，並成為能夠將處理液以照預定所調整之流量來注入至處理腔 201 內。在處理腔 201 內，被處理體設置台 202 係被固定設置於被處理體設置台用之旋轉軸體 201-1 處。在被處理體設置台 202 上，係被設置有被處理體 203。透過氛圍氣體供給管線 204 所供給至減壓處理腔

201 內之氛圍氣體，係如同箭頭 A 所示一般，通過回收罩 206 而從回收管線 210 來回收至廢液槽 207 內，透過處理液供給管線 205 所供給之處理，係如同箭頭 B 所示一般，通過回收罩 206 而從回收管線 210 來回收至廢液槽 207 內。在回收管線 210 之途中，係設置有開閉閥 217。

[0023] 廢液槽 207，係與供給管線 208、排氣管線 211 相結合。供給管線 208，係為大氣或 N_2 用之供給管線。廢液槽 207 內之廢液 223，係透過排液管線 209 而被放出至廢液槽 207 外。廢液槽 207 內，係能夠因應於必要而從供給管線 208 來供給大氣或 N_2 並回復至氣壓。在供給管線 208 之途中，係設置有開閉閥 215。又，在排液管線 209 之途中，係設置有開閉閥 216。處理腔 201，係透過排氣管線 212，而因應於必要來藉由幫浦 213 進行減壓，廢液槽 207，係透過排氣管線 211，而因應於必要來藉由幫浦 213 進行減壓。在排氣管線 211 之途中，係設置有閥 218、219，在排氣管線 212 之途中，係設置有閥 220、221。閥 219、221，係為具備流量可變機構之開閉閥。排氣幫浦 213，係為對於水而具有耐性之幫浦，例如，較理想，係可採用隔膜型化學乾真空幫浦，具體而言，係可採用 DTC-120（ULVAC 製）。

[0024] 處理腔 201 和廢液槽 207，係如同圖 5 中所示一般，例如被安裝有鋁製之框架 303。在框架 303 處，係亦被安裝有為了使旋轉軸體 202-1 旋轉所設置的旋轉器 301。在處理（藥）液供給管線 205 之上游端處，係被連

接著儲存有處理液之藥莢 302。

[0025] 圖 5，係為用以對於在藥莢 302 之內部所具備的處理（藥）液供給系之合適的構成作說明之模式性說明圖。在圖 5 中，400 係為氮壓送方式處理（藥）液供給系，401 係為金屬罐（Canister），402 係為處理液供給管線，403、411 係為擋止閥，404 係為流量調節閥，405 係為流量計，406 係為霧阱（mist trap），407、408 係為氮氣供給管線，409 係為排氣（VENT）閥，410 係為分流接管，412 係為調整器，413 係為接管，414、415 係為快裝連接器。

[0026] 氮壓送方式之處理（藥）液供給系 400，係對於金屬罐 401，而將經由接管 413 而在上游側設置 3/8 吋管線並在下游側設置 1/4 吋管線所成的處理液供給管線 402 透過快裝連接器 414 來作連接，並將 1/4 吋的氮氣供給管線 407 透過快裝連接器 415 來作連接。在處理液供給管線 402 之途中，係設置有擋止閥 403、流量調節閥 404、流量計 405。又，處理液供給管線 402 之擋止閥 403 側的下游部分，係與處理液供給管線 205 作連接。在氮氣供給管線 407 之途中，係設置有排氣（VENT）閥 409、和分流接管 410。排氣（VENT）閥 409，係為用以將金屬罐 401 內和氮氣供給管線 407 內之氮氣排氣至外部者。氮氣供給管線 407 之下游側，係被插入至霧阱 406 內。氮氣，係通過調整器 412、擋止閥 411、氮氣供給管線 408，而被導入至霧阱 406 內。霧阱 406，係為了防止處

理液逆流至上游側處而設置者。

[0027] 圖 6，係為廢液槽 207 之模式性構成圖。在圖 5 中，501 係為排液用之凸緣，502 係為減壓用之凸緣，503 係為廢液導入用之凸緣，504 係為氣體導入用之凸緣，505 係為真空計，506 係為流量計，507 係為液位觀察用窗。

[0028] 在廢液槽 207 處，係經由排液用之凸緣 501 而連接有排液管線 209，並經由減壓用之凸緣 502 而連接有排液管線 211，並經由廢液導入用之凸緣 503 而連接有回收管線 210，且經由凸緣 504 而連接有供給管線 208。真空計 505，係為對於廢液槽 207 內之壓力作測定者。在廢液槽 207 之上部，係設置有為了對於廢液槽 207 內之廢液的水位作觀察而藉由廢液用之透明構件所構成的液位觀察用窗 504。

[0029] 圖 7，係為用以對於其他之合適的處理腔作說明之模式性構成圖。在圖 7 中，600 係為減壓處理腔，601 係為腔構成體，602 係為上蓋，603 係為被處理體設置用之平台，604 係為旋轉軸體，605 係為磁性流體密封構件，606 係為特殊處理（藥）液供給管線，607 係為臭氧水供給管線，608 係為超純水供給管線，609、610、611、618 係為流量計，612、613、614、617、621、624 係為閥，615 係為氣體導入管線，619 係為氣體排出管線，616、620、623 係為凸緣，622 係為廢液管線，625 係為觀察用窗（625-1、625-2），626 係為真空計。

[0030] 圖 7 中所示之可減壓之處理腔 600，係在具備有特殊處理（藥）液供給管線 606、臭氧水供給管線 607、超純水供給管線 608 之 3 根的供給管線之點，為與圖 3 中所示之處理腔 201 相異。除此之外，除了下述之另一個相異點以外，基本上在構造上係與處理腔 201 相同。另外一個相異點，係在於在處理腔 600 處安裝有氣體導入管線 615、氣體排出管線 619。通過氣體導入管線 615，氛圍氣體係被導入至處理腔 600 內。氣體導入管線 615，係藉由凸緣 616 而被安裝在處理腔 600 處。在氣體導入管線 615 之途中，係設置有開閉用之閥 617、和流量計 618。氣體排出管線 619，係藉由凸緣 620 而被安裝在處理腔 600 處。在氣體排出管線 619 之途中，係設置有開閉用之閥 621。氣體排出管線 619 之下游側，係被連接有與真空幫浦 213 相同之幫浦（未圖示）。處理腔 600，係構成爲藉由腔構成體 601 和上蓋 602 而使內部被保持爲減壓狀態。在上蓋 602 處，係設置有用以對於腔 600 之內部作觀察之 2 個的觀察用窗 625-1、625-2。在處理腔 600 之內部，係被設置有設置被處理體之被處理體設置用平台 603。在平台 603 處，係以可卸下的狀態而被固定設置有用以使平台 603 旋轉之旋轉軸體 604。旋轉軸體 604，係藉由磁性流體密封構件 605 而被作密封並被與設置在減壓處理腔 600 之外部的旋轉器之旋轉軸體作接合。在特殊處理（藥）液供給管線 606 之途中，係設置有流量計 609、閥 612。在臭氧水供給管線 607 之途中，係設置有流量計

610、閥 613。在超純水供給管線 608 之途中，係設置有流量計 611、閥 614。在減壓處理腔 600 之底部，係藉由凸緣 623 而將廢液管線 622 安裝於減壓處理腔 600 處。在廢液管線 622 之途中，係設置有開閉用之閥 624。在減壓處理腔 600 之側面，係被安裝有用以對於處理腔 600 內之壓力進行測定的真空計 626。

[0031] 被與氣體導入管線 615 作了結合之氣體噴出內壁管 701，係被安裝在可減壓之處理腔 600 的內壁處。在氣體噴出內壁管 701 處，係設置有特定數量之被朝向對於處理腔 600 之內空間的中心軸而噴出之方向的氣體噴出口 702。氣體噴出口 702 之噴出口徑和個數，係以會成為特定之氣體噴出流速的方式而被作設計。

[0032] 在本發明中，從氣體噴出口 702 而來之氣體噴出（吹出）流速，係以盡可能地不會起因於氣體之噴出而在處理腔內產生攪拌作用或者是亂流作用的方式，來預先在設計時適當地作決定，但是，更正確而言，係以在氣體噴出之預備實驗中而預先決定最適值為理想。起因於氣體噴出所導致的攪拌作用或者是亂流作用之程度，係亦依存於氣體排氣速度，在本發明中，較理想，係設為 $0.1 \sim 5.0\text{m/sec}$ ，更理想，係設為 $0.5 \sim 3.0\text{m/sec}$ ，最理想，係設為 2.0m/sec 左右。例如，當將直徑 2mm 之噴出口 702 如同圖示一般地而在半圓周上設置 20 個的情況時，較理想，係在處理腔 600 內而以 200cc/min 之量來流動 N_2 氣體。此時之 N_2 氣體的流速，係為 2.0m/sec 。在本發明

中，較理想，處理液係爲了提高氣體之吸收能而預先作充分的脫氣。進而，較理想，處理液供給用之管線，係使用對於氧透過性作了抑制之樹脂製的層積管（NICHIAS 股份有限公司）。在至此爲止的說明中，作爲氛圍氣體，雖係例示性地列舉出 N_2 氣體或者是大氣氣體，但是，若是代替此些之氣體，而使用 CO_2 氣體，則由於係能夠增加對於處理液之溶解量，故爲理想。

[0033] 圖 9，係爲對於水之飽和蒸氣壓曲線作展示之圖表。橫軸，係代表溫度（ $^{\circ}C$ ），縱軸，係代表壓力（Torr）。在本發明中，當將處理腔內設爲減壓並將處理液導入的情況時，該減壓程度，係爲了避免處理液之沸騰，而以將 30Torr 作爲上限爲理想。若是在減壓下而將處理液供給至被處理基體表面上，之後進行加壓，則例如就算是在孔內而殘留有氣泡，氣泡之體積亦會由於加壓而縮小，並成爲容易從孔中脫離，故爲理想。例如，若是從 30Torr 之減壓而一直加壓至 760Torr，則氣泡之體積係成爲約 $1/25$ 。故而，在本發明中，若是先進行減壓並充分地供給處理液，之後再進行加壓，則亦係爲理想之實施形態。進而，亦可將此減壓和加壓作反覆進行。在本發明中，通常，係於常壓下進行處理，但是，若是如同上述一般而在減壓下進行，則效果係更爲提升。例如，係準備了如同上述所說明一般之可減壓之處理腔，並嘗試著在減壓下（30Torr）而進行處理。其結果，不論是氟酸水溶液（FH 爲 1~20%）或者是緩衝氟酸（氟化銨：20%、HF：

1~20%) 之何者，均係以 100% 之比例而完全地進行了蝕刻。此減壓之效果，雖係某種程度地依存於減壓之程度，但是，若是過度減壓，則由於會超過在該壓力下之處理液之沸點，因此在裝置之設計的便利考量上，係以設為不會超過沸點之範圍內的減壓為理想。

[0034] 在本發明中，係為了能夠更確實且更有效率地進行微空室內之處理，係使用能夠將相對於 SiO_2 之浸濕性更進而提升的處理液，例如，係以使用添加有界面活性劑之 BHF 為理想。又，為了達成上述目的，與 CO_2 氛圍作組合一事，亦為理想。

〔實施例〕

準備 2 枚之 5 吋 SOI 基體。

對於位在各基體之表面上的 Si 層，而藉由在半導體領域中所一般進行之蝕刻製程，來作成 500 個的雖然身為落於本發明之說明中所記載的數值範圍之尺寸但是在深度等上之尺寸為相異的孔（微空室）（試料 A、B）。

孔圖案、各孔尺寸，係以在試料 A、B 處會成為相同的方式，而作了特別設計。

使用圖 7 之裝置，而對於此試料 A、B 來如同下述一般地作了處理。使試料 A 以 400rpm 來作旋轉，並從中心來將 5ppm 之濃度的臭氧水以流量 1L/min 而作 1min 之供給，來進行了處理。之後，以 1200rpm 來使試料晶圓作 1min 之空旋轉，而作了乾燥（前置處理）。之後，使如

同上述一般地作了前置處理之試料 A 以 400rpm 來作旋轉，並從中心來將 BHF 以流量 1L/min 而作 5min 之供給，來進行了處理。接著，以旋轉數 400rpm 來從中心而以流量 2L/min 來將超純水作 5min 之供給，而進行了洗淨處理。之後，以 1200rpm 來使試料 A 作 1min 之空旋轉，而作了乾燥（蝕刻處理）。

試料 B，係除了並不進行上述之前置處理以外，施加了與試料 A 相同的處理。

在上述之處理程序結束後，對於試料之孔（微空室）之蝕刻不良作了評價，其結果，在進行前置處理之後而進行了蝕刻處理之試料 A 的情況時，在 500 個中不良係為 0 個。

相對於此，在並未進行前置處理便進行了蝕刻處理之試料 B 的情況時，在 500 個中蝕刻不良係為 85 個。

[0035] 以上，係針對本發明而作了具體性說明，但是，本發明之技術，係並不被限定於 TSV，只要是需要高縱橫比孔之技術，例如 MEMS 等之技術領域，亦可作適用。

【符號說明】

[0036]

100：SOI 基體

101：Si（矽）半導體基板

102：SiO₂（氧化矽）層

- 103：Si 層（103-1、103-2）
- 104：孔
- 105：氣泡
- 106：處理液
- 107：氣液界面
- 108：內側壁面（108-1、108-2）
- 109：內底壁面
- 110：開口
- 200：處理系統
- 201：減壓處理腔（室）
- 201a：氧化矽膜（201a-1、201a-2）
- 202：被處理體設置台
- 202-1：被處理體設置台用之旋轉軸體
- 203：被處理體
- 204：氛圍氣體供給管線
- 204a：微空室
- 205：處理（藥）液供給管線
- 206：回收罩
- 207：減壓廢液槽
- 208：大氣或 N₂ 供給管線
- 209：排液管線
- 210：回收管線
- 211、212：排氣管線
- 213：排氣幫浦

214、215、216、217、218、219、220、221：閥

222：處理液用之供給量可變噴嘴

223：臭氧系處理液供給管線

224：臭氧系處理液用之供給量可變噴嘴

301：旋轉器

302：藥莢

303：鋁框架

400：氮壓送方式處理（藥）液供給系

401：金屬罐

402：處理液供給管線

403、411：擋止閥

404：流量調節閥

405：流量計

406：霧阱

407、408：氮氣供給管線

409：排氣（VENT）閥

410：分流接管

412：調整器

413：接管

414、415：快裝連接器

501：排液用之凸緣

502：減壓用之凸緣

503：廢液導入用之凸緣

504：氣體導入用之凸緣

- 505：真空計
- 506：流量計
- 507：液位觀察用窗
- 600：減壓處理腔
- 601：腔構成體
- 602：上蓋
- 603：被處理體設置用之平台
- 604：旋轉軸體
- 605：磁性流體密封構件
- 606：特殊處理（藥）液供給管線
- 607：臭氧水供給管線
- 608：超純水供給管線
- 609、610、611、618：流量計
- 612、613、614、617、621、624：閥
- 615：氣體導入管線
- 619：氣體排出管線
- 616、620、623：凸緣
- 622：廢液管線
- 625：觀察用窗（625-1、625-2）
- 626：真空計
- 701：氣體噴出內壁管
- 702：氣體噴出口

發明摘要

※申請案號：**分割案**
105133714(由102117487分割)

※申請日：102年05月15日

※IPC分類：**H01L 21/302** (2006.01)
B08B 3/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

微空室之內壁面處理方法及元件之製造方法

【中文】

提供一種就算是例如當設置於被處理基體處之孔為細長且深之孔的情況時，也能夠確實地進行蝕刻或洗淨之孔內壁面處理方法。基體(100)，係具有被賦予處理液(106)之表面，並於內部具備有於該表面上具有開口(110)之微空室(104)，微空室(104)之縱橫比(l/r)係為 5 以上，或者是縱橫比為未滿 5 並且 V/S (V ：微空室之容積； S ：開口之面積)為 3 以上者，將此基體(100)設置在處理空間中。接著，使微空室(104)之內部暴露在氧化矽膜形成用之環境中，而在微空室(104)之內壁表面上形成氧化矽膜(201)。之後，將處理液(106)導入至處理空間中，並對於微空室(104)之內壁面進行處理。

【英文】

圖式

圖 1

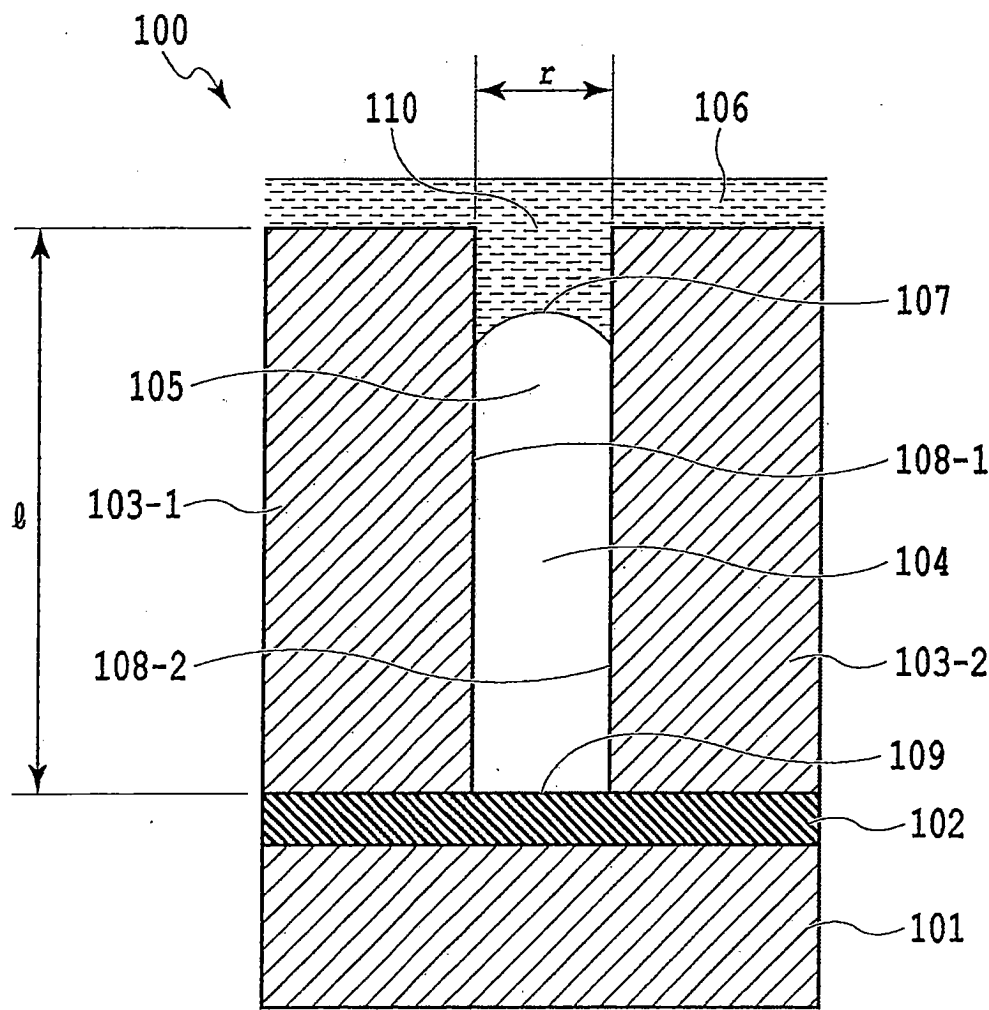


圖 2

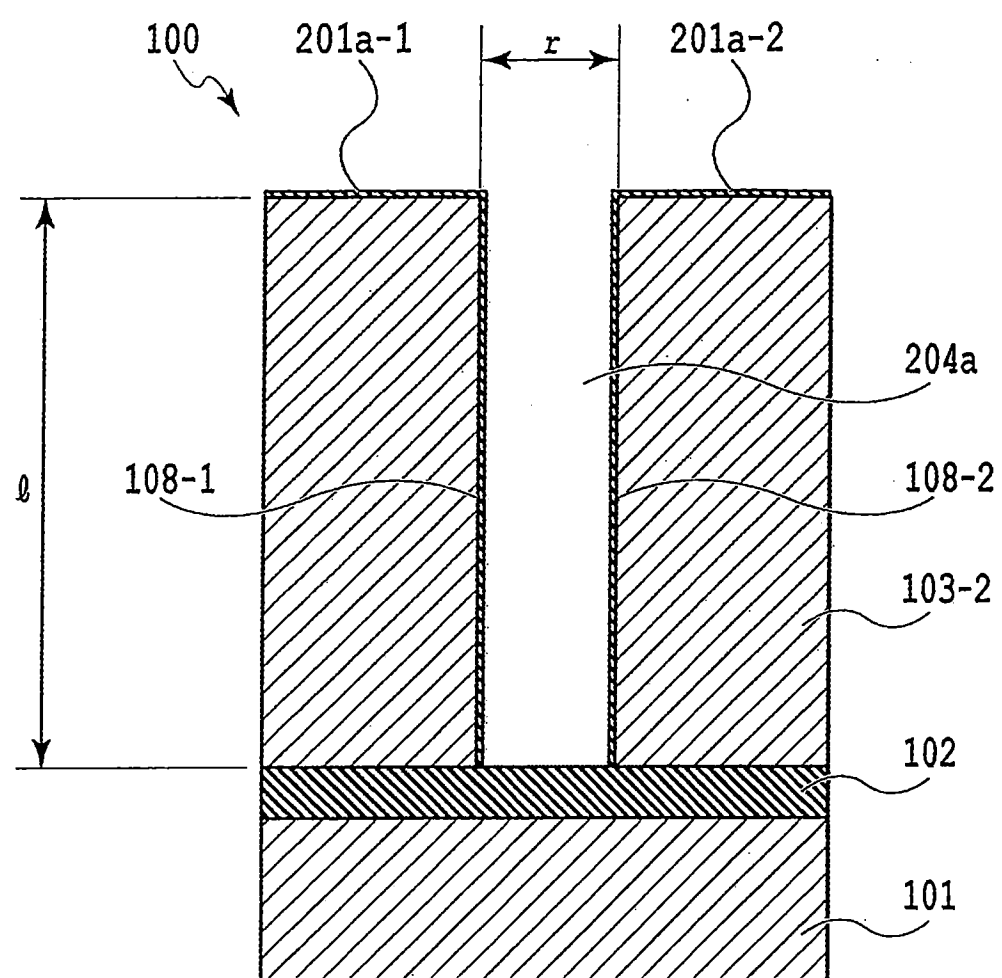


圖 3

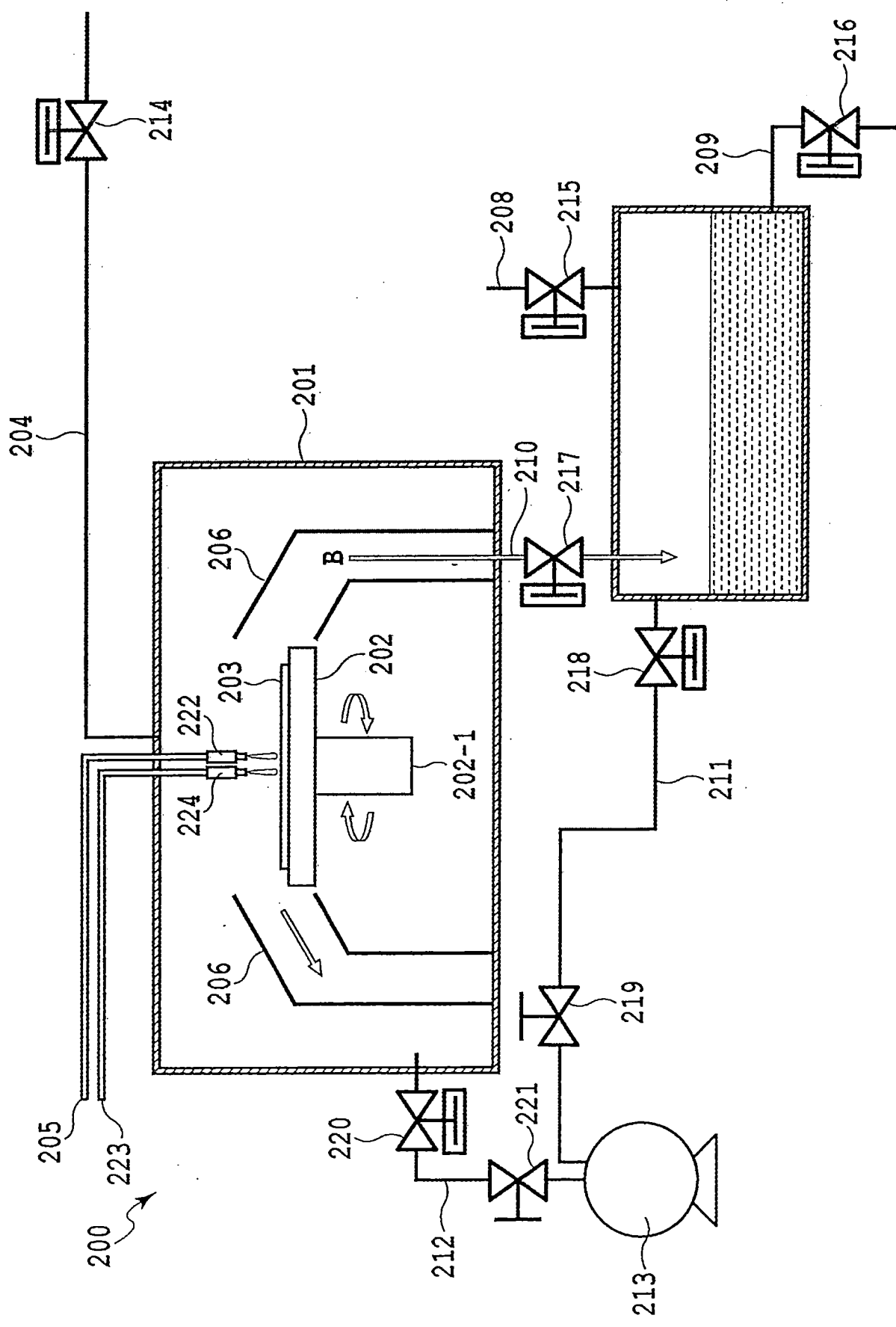


圖 4

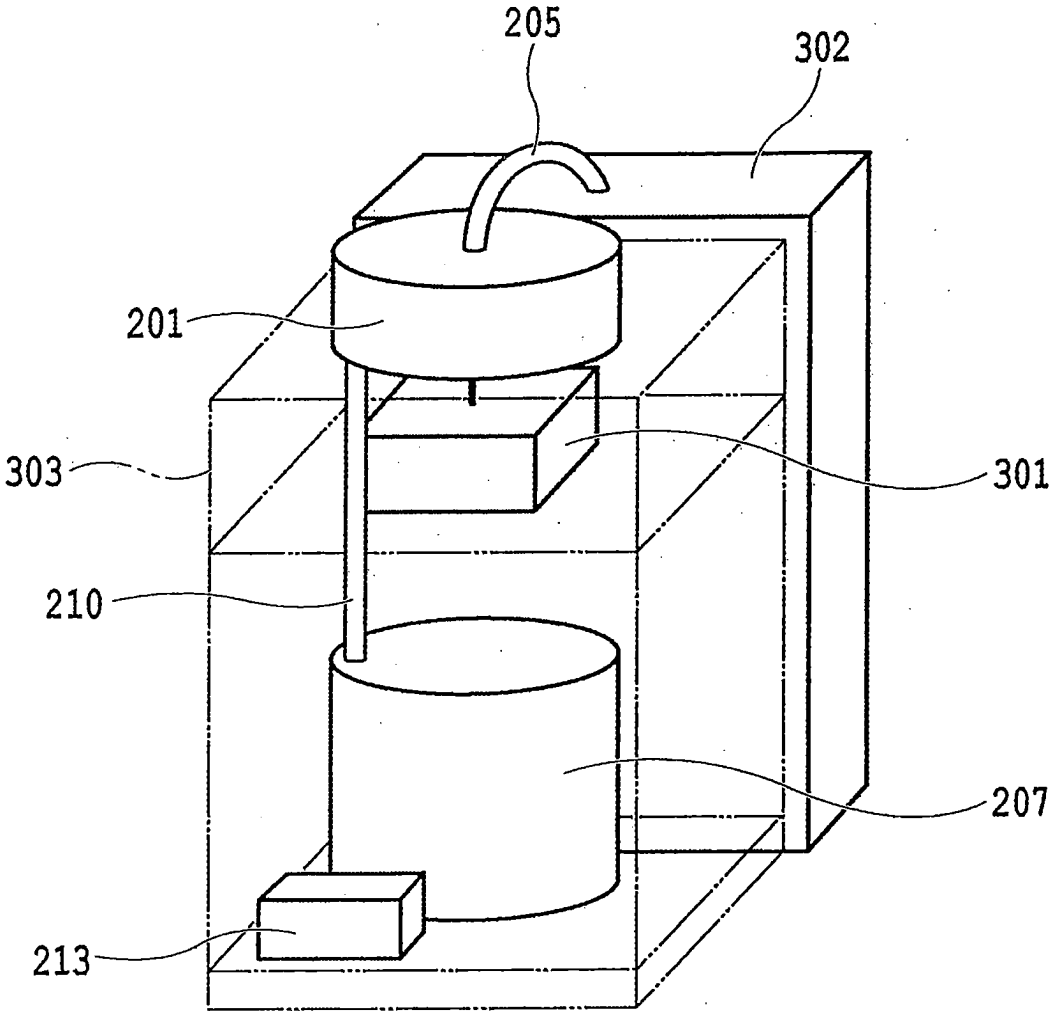


圖 5

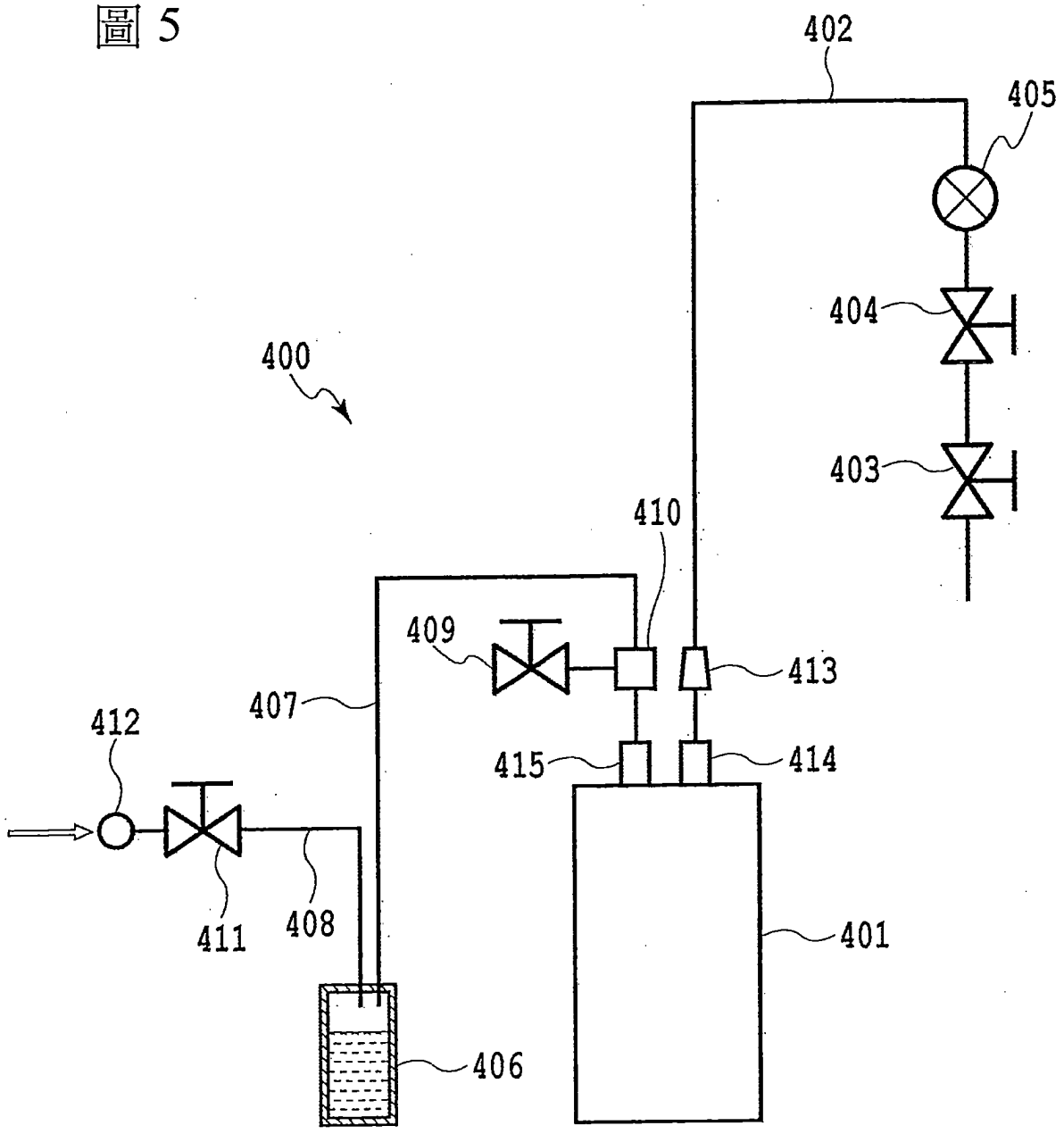


圖 6

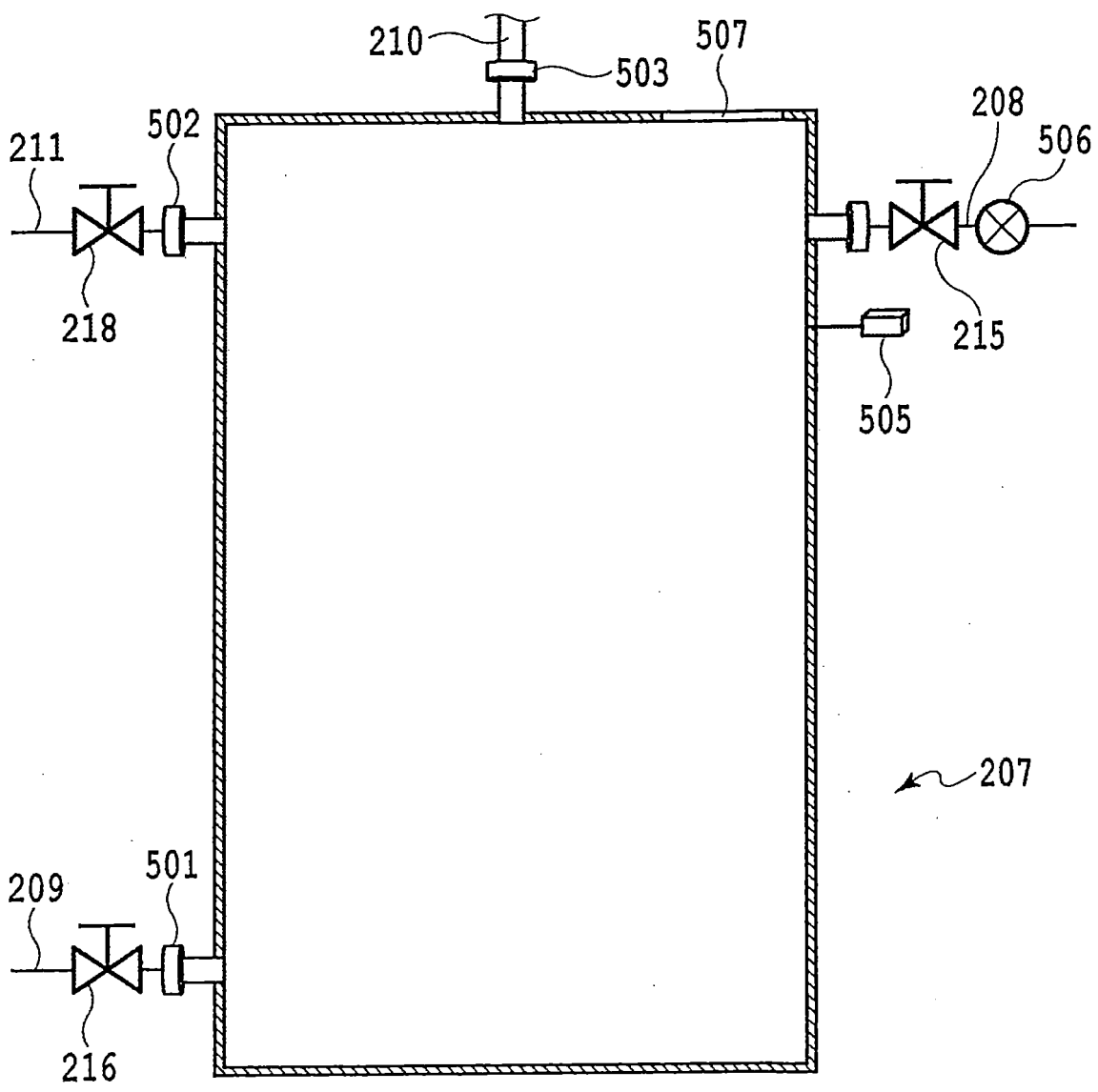


圖 7

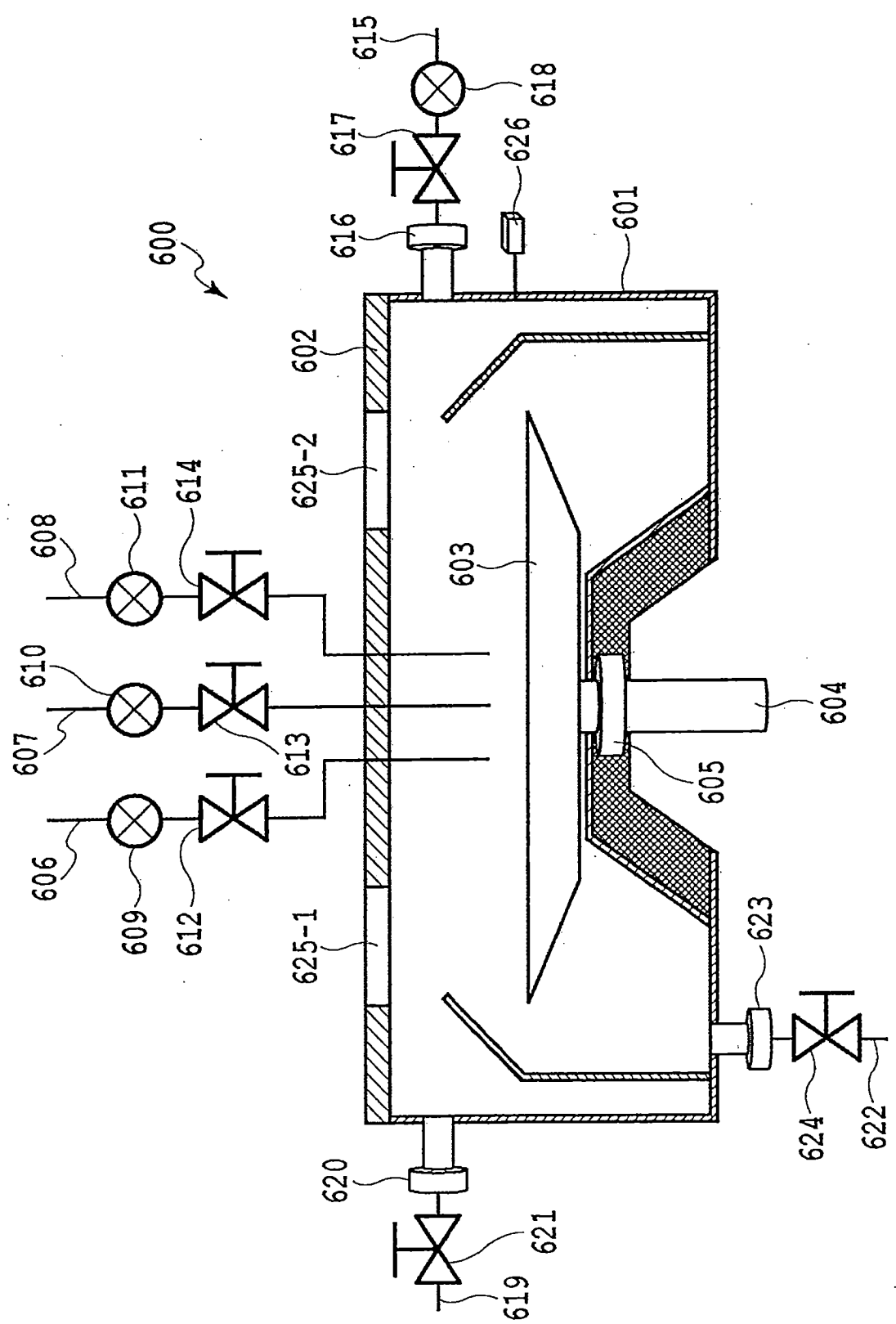


圖 8

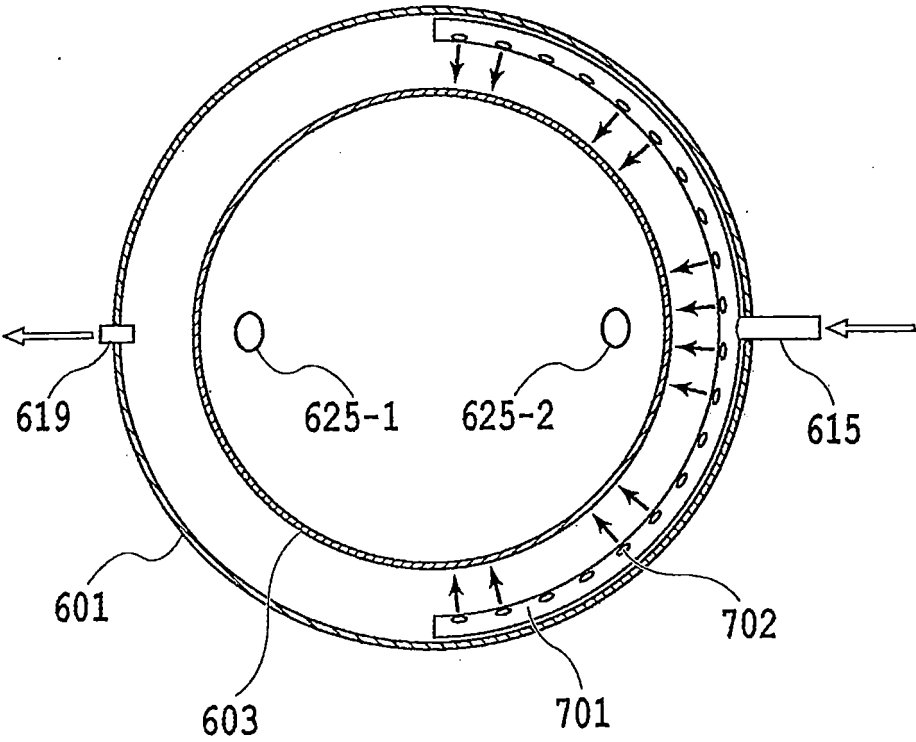
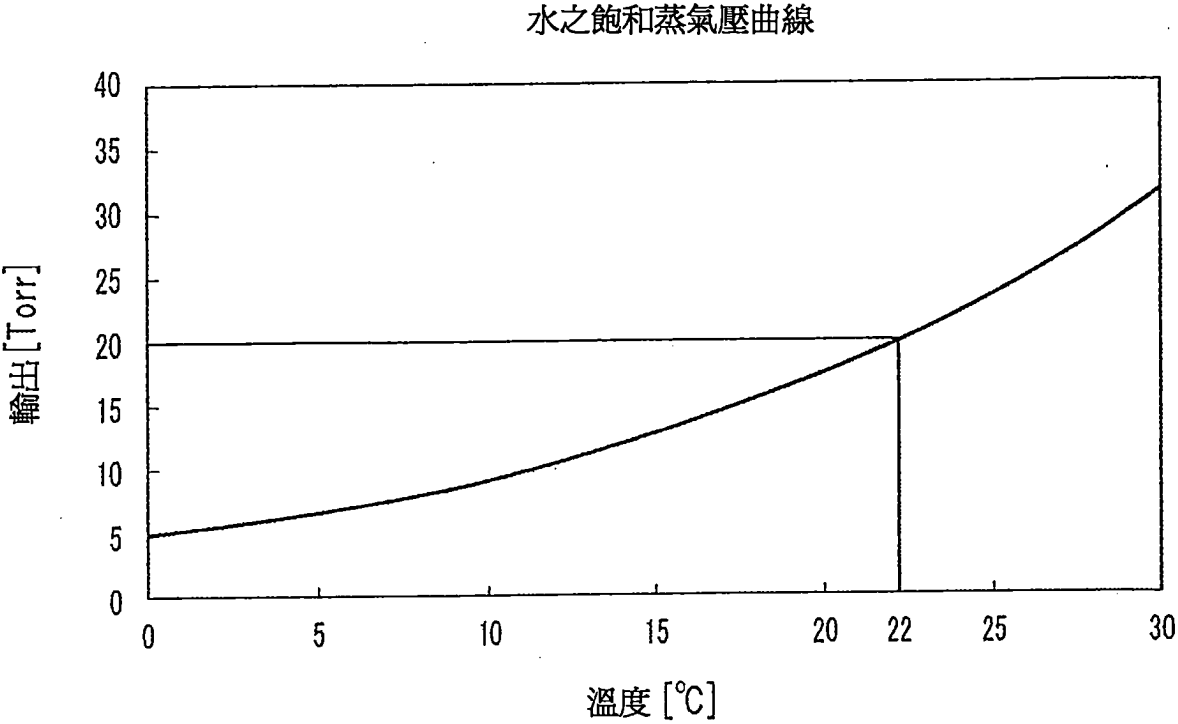


圖 9



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(2)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：SOI 基體

101：Si（矽）半導體基板

102：SiO₂（氧化矽）層

103-2：Si 層

108-1、108-2：內側壁面

201a-1、201a-2：氧化矽膜

204a：微空室

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1.一種半導體元件之製造方法，其特徵為：

準備基體，該基體，係具有貫通矽層並於底部配置有氧化矽層之微空室，

在被配置有前述氧化矽層之前述微空室之內側壁面上，形成較前述氧化矽層而更薄之氧化矽膜，

將相對於前述氧化矽膜而具有浸濕性的處理液導入至被形成有前述氧化矽膜之前述微空室中，藉由前述處理液，來對於被形成有前述氧化矽膜之前述微空室的底部之前述氧化矽層的表面進行處理。

2.如申請專利範圍第 1 項所記載之半導體元件之製造方法，其中，在形成前述氧化矽膜之前的前述微空室處，係露出有前述矽層以及前述氧化矽層。

3.如申請專利範圍第 1 項所記載之半導體元件之製造方法，其中，在前述處理液之導入後，將前述氧化矽膜除去。

4.如申請專利範圍第 3 項所記載之半導體元件之製造方法，其中，係藉由使前述矽層氧化而形成前述氧化矽膜。

5.一種半導體元件之製造方法，其特徵為：

準備基體，該基體，係具有貫通矽層並於底部配置有氧化矽層之微空室，

藉由以臭氧或酸來將前述矽層氧化，而在被配置有前述氧化矽層之前述微空室之內側壁面上形成氧化矽膜，

將相對於前述氧化矽膜而具有浸濕性的處理液，導入至被形成有前述氧化矽膜之前述微空室中。

6.如申請專利範圍第 5 項所記載之半導體元件之製造方法，其中，係藉由前述處理液來對於被形成有前述氧化矽膜之前述微空室的底部之氧化矽層的表面進行處理。

7.如申請專利範圍第 5 項所記載之半導體元件之製造方法，其中，在被形成了前述氧化矽膜之後的前述微空室中，前述氧化矽層係露出。

8.如申請專利範圍第 7 項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述氧化矽膜係較前述氧化矽層而更薄。

9.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述處理液，係為進行前述氧化矽層之蝕刻的蝕刻液。

10.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述處理液，係為緩衝氟酸。

11.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述處理液，係為進行前述微空室之洗淨的洗淨液。

12.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述處理液，係為水。

13.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，係使用臭氧水來進行前述氧化矽膜之形成。

14.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，係使用鹽酸、硝酸以及硫酸之至少其中一者，來進行前述氧化矽膜之形成。

15.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，係在被作了減壓的氛圍中而將前述處理液導入至前述微空室中。

16.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述基體係具備有基板，前述氧化矽層，係被延伸存在於前述基板和前述矽層之間地而被作配置。

17.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述微空室，係被使用於 TSV (Through Silicon Via) 之形成中。

18.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述微空室之 l/r (l : 微空室之深度、 r : 微空室之開口直徑) 係為 5 以上。

19.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述微空室之 l/r (l : 微空室之深度、 r : 微空室之開口直徑) 係為未滿 5， V/S (V : 微空室之容積、 S : 微空室之開口之面積) 係為 3 以上。

20.如申請專利範圍第 1～8 項中之任一項所記載之半導體元件之製造方法，其中，前述內側壁面係為曲面。