



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201229552 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100133879

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl. : **G02B1/11 (2006.01)**

H01L21/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/21 美國

61/385,071

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司(美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (US)

美國

(72)發明人：東華 DONG, HUA (CN)；巴爾 羅伯特 K BARR, ROBERT K. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

從半導體去除熱熔蝕刻阻劑之改良方法

IMPROVED METHOD OF STRIPPING HOT MELT ETCH RESISTS FROM SEMICONDUCTORS

(57)摘要

選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至半導體晶圓上的抗反射塗層或選擇性射極。使用含蝕刻劑之無機酸蝕刻掉抗反射塗層或選擇性射極之曝露部分，以曝露該半導體表面。接著，以鹼性去除劑從半導體去除熱熔蝕刻阻劑，該去除劑不會折損該半導體之電氣完整性。接著，曝露的半導體被金屬化以形成電流跡線。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201229552 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100133879

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl. : **G02B1/11 (2006.01)**

H01L21/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/21 美國

61/385,071

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司(美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (US)

美國

(72)發明人：東華 DONG, HUA (CN)；巴爾 羅伯特 K BARR, ROBERT K. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

從半導體去除熱熔蝕刻阻劑之改良方法

IMPROVED METHOD OF STRIPPING HOT MELT ETCH RESISTS FROM SEMICONDUCTORS

(57)摘要

選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至半導體晶圓上的抗反射塗層或選擇性射極。使用含蝕刻劑之無機酸蝕刻掉抗反射塗層或選擇性射極之曝露部分，以曝露該半導體表面。接著，以鹼性去除劑從半導體去除熱熔蝕刻阻劑，該去除劑不會折損該半導體之電氣完整性。接著，曝露的半導體被金屬化以形成電流跡線。

六、發明說明：

本申請案依據美國專利法第 119(e) 條主張於 2010 年 9 月 21 日美國專利臨時申請案 (Provisional Application) 第 61/385,071 號的優先權權益，其全部申請中容併入本文作為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種用鹼性去除劑從半導體去除熱熔蝕刻阻劑 (hot melt etch resist) 之改良方法。更具體而言，本發明關於一種用鹼性去除劑從半導體去除熱熔蝕刻阻劑而不折損該半導體之電氣完整性之改良方法。

【先前技術】

半導體裝置 (例如光伏電池或太陽能電池) 之製造涉及半導體之正面以及背面上的電性導電接觸或電流跡線 (current track) 之形成。該金屬電流跡線必須能與該半導體建立歐姆接觸，以確保自該半導體發出之電荷載子進入該電性導電接觸而不受干擾。為避免電流損失，金屬化接觸柵極必須具有足夠電流傳導性，即高導電性或足夠高的導體跡線截面。

存在大量用於金屬塗佈太陽能電池背面之製程。通常選擇鋁為作背面之金屬。鋁係例如藉由氣相沉積而施加，或者，藉由印刷至背面上並加以驅入 (driven in) 或合金化摻入 (alloyed in) 而施加。使用厚膜技術之金屬塗佈為傳統金屬化導體軌跡之方法。所使用之糊料 (paste) 包括金屬粒子，因而具有導電性。糊料係藉由網版印刷 (Screen

printing)、遮罩印刷(mask printing)、墊印刷(pad printing)或糊料寫入(paste writing)之方式施加。常用之製程為網版印刷製程，在該製程中係產生具有 80 微米(μm)至 $100\ \mu\text{m}$ 之最小線寬的指形(finger-shaped)金屬塗線。即便是使用此種柵寬，導電性之損失相較於純金屬結構仍相當明顯。這可能會對串聯電阻及太陽能電池的填充因子以及效率有不利的影響。此影響在較小之被印刷(printed-on)導體軌道寬度會被強化，這是因為該製程造成導體軌道變得更平坦。金屬粒子間之非導電性氧化物和玻璃成分是構成此導電性減少的根本原因。

當在正面或光入射面塗佈金屬時，其目的在於使用儘可能大的表面來捕捉光子。製造正面接觸之複合製程利用雷射以及其他成像技術定義導體跡線結構。為了使表面具有改良之光入射幾何(該改良之光入射幾何使反射減少)，可對半導體之正面進行結晶定向之紋理蝕刻(crystal-oriented texture etching)。為了產生半導體接面，係於半導體之正面進行磷擴散或離子植入以產生 n 型摻雜(n^+ 或 n^{++})區域，並且提供半導體 PN 接面。n 型摻雜區域可稱為射極層(emitter layer)。

在正面或射極層上係增加抗反射塗層。此外，該抗反射塗層可作為鈍化層。適當的抗反射塗層包括：氧化矽層如 SiO_x ；氮化矽層如 Si_3N_4 ；或氧化矽層與氮化矽層之組合。於前述式中，x 為氧原子之數目，x 通常為整數 2。此等抗反射塗層可藉由數種技術如各種氣相沉積方法(例

如，化學氣相沉積法和物理氣相沉積法)來沉積。

接著，在正面上定義開口或圖案。圖案穿過抗反射塗層，以曝露半導體表面。可使用各種製程以形成圖案，例如，但不限於，雷射剝蝕(laser ablation)、機械手段(mechanical means)、化學及遮罩製程。常見的化學以及遮罩製程包括選擇性地將化學或抗蝕刻遮罩材料施加至半導體正面，接著施加蝕刻材料，以於抗反射層中形成開口。在該正面上形成開口之化學或蝕刻方法的例子為使用緩衝氧化物蝕刻劑(buffered oxide etch)進行蝕刻。緩衝氧化物蝕刻劑可包括一或多種無機酸，組合上緩衝劑，例如銨化合物。在蝕刻之後，通常在金屬化電流跡線之前先移除遮罩。一般而言，使用包括氫氧化鈉或鉀之鹼性溶液而從半導體移除或去除遮罩。去除通常藉由下述達成：將帶有遮罩之整個半導體浸入鹼性溶液中，或使用鹼性溶液噴灑半導體。無論情況是這兩種的哪一種，鹼性去除溶液接觸完成金屬化之曝露半導體及包含半導體之電氣完整性(electrical integrity)的背面鋁電極兩者。為達到電流跡線之金屬化，半導體正面以及鋁電極必須具充分的導電性。然而，鹼性去除劑，例如氫氧化鈉以及氫氧化鉀，增加半導體之片電阻(sheet resistivity)，也造成鋁電極之腐蝕，而使得半導體之導電性減小。這樣反而折損半導體正面之金屬化，造成介於電流跡線以及半導體間之歐姆接觸減少以及電流損失。因此，需要抑制片電阻增加以及鋁電極腐蝕之去除劑配方。

【發明內容】

本發明之方法包括：a) 提供半導體基板，該半導體基板包括 PN 接面 (PN junction)、在該具有 PN 接面之半導體基板的正面上的抗反射塗層、及在該具有 PN 接面之半導體基板的背面上的包含鋁之電極；b) 選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至在該具有 PN 接面之半導體基板上之該抗反射塗層上；c) 將蝕刻劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板之該抗反射塗層之曝露部分，以移除該抗反射塗層之該曝露部分並選擇性地曝露該具有 PN 接面之半導體基板之正面；以及 d) 將包括碳酸鉀和矽酸鉀之去除劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板，以從該抗反射塗層移除該熱熔蝕刻阻劑。

本發明之方法亦包括：a) 提供半導體基板，該半導體基板包括 PN 接面、在該具有 PN 接面之半導體基板的正面上的選擇性射極、及該具有 PN 接面之半導體基板的背面上的包含鋁之電極；b) 選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板上之該選擇性射極；c) 將蝕刻劑施加至具有 PN 接面之該選擇性射極之曝露部分，以蝕刻該曝露部分；以及 d) 將包括碳酸鉀和矽酸鉀之去除劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板，以從該選擇性射極移除該熱熔蝕刻阻劑。

該等方法中所使用的去除劑組成物包括碳酸鉀以及矽酸鉀，其從抗反射塗層或經摻雜之半導體基板的選擇性射極層迅速移除熱熔蝕刻阻劑，同時不會折損具有 PN 接面之半導體基板的電氣完整性。具有 PN 接面之半導體基板正面

的片電阻，實質上上維持不受去除劑影響，使得金屬可迅速沉積在半導體基板正面之曝露部分上，以形成電流跡線。再者，該等去除劑不會造成在半導體基板背面上之含鋁電極的腐蝕。因此，達到充份的歐姆接觸，以確保自半導體發出之電荷載子進入電性導電電流跡線而不受干擾，以提供所欲導電性。

【實施方式】

如全篇說明書所使用，術語「沉積」以及「鍍覆(plating)」可交替使用。術語「電流跡線」以及「電流線」可交替使用。術語「組成物」以及「浴」可交替使用。不定冠詞「一(a)」以及「一(an)」意在包括單數以及複數。術語「選擇性地沉積」表示，材料之沉積發生在基板上特定所欲區域。術語「蝕刻阻劑」表示，不會被含無機或有機酸之蝕刻劑物理上或化學上改變的組成物。術語「氫化」表示，化學化合物之部分或全部未飽和化學鍵(-C=C-)經化學處理而斷裂或使用氫飽和化該鍵(-CH₂-CH₂-)。

以下縮寫具有以下意思，除非文中清楚另行指出：°C = 攝氏溫標；g = 公克；mg = 毫克；cps = 釐泊；lcps = 1×10^{-3} 帕斯卡(帕) = 0.01(泊) = 1.02×10^{-4} kps/m²；A = 安培；dm = 公寸；μm = 微米；nm = 奈米；以及 UV = 紫外光。

除非另行註明，否則所有百分比和比率皆是以重量計。所有數值範圍皆包含上下限值，除了此等數值範圍顯然受到總和至多 100% 之限制外，其皆可以任何順序組合使用。

去除劑組成物包括水溶液中的碳酸鉀和矽酸鉀之組合。去除劑係用以實質上移除半導體基板上之全部熱熔蝕刻阻劑，該半導體基板具有 PN 接面並使用於光伏打電池以及太陽能電池的製造中。碳酸鉀以及矽酸鉀不會實質上增加半導體之片電阻或造成半導體基板背面上之含鋁電極的腐蝕而折損其導電性。因此，沉積在半導體正面上之電流跡線與半導體表面或射極層有充足的歐姆接觸，以確保自半導體發出之電荷載子進入導電電流跡線而不受干擾，而提供所欲導電性。去除劑組成物製備成濃縮物，接著在施加前先稀釋至所欲濃度。特定濃度可隨著熱熔蝕刻阻劑之組成而變化。去除劑組成物排除碳酸及矽酸之鈉鹽。再者，任何可能折損半導體基板之電氣完整性的化合物亦從去除劑組成物加以排除。視需要地，去除劑組成物中可包括一或多種抗發泡劑；然而，該抗發泡劑之選擇不能實質上折損半導體基板之電氣完整性。

去除劑組成物係用於光伏打電池或太陽能電池之製造中，該電池可由單晶、多晶或非晶矽半導體晶圓構成。雖下列敘述係有關矽半導體晶圓，其他合適之半導體基板，例如也可使用砷化鎵、鍺化矽以及鍺晶圓。當使用矽晶圓時，其通常具有 p 型基底摻雜。

半導體基板之整體背面可塗佈有鋁；或者，部分背面可塗佈有鋁，以形成例如柵極。此背面金屬化可藉由該技術領域中的習知技術加以提供。通常，鋁塗層以導電鋁糊料的形式或，或者以也可包括其他金屬（例如銀、鎳、鈮、

銅、鋅或錫)之含鋁糊料的形式施加至背面。導電糊料通常包括埋入玻璃基質中之金屬導電粒子、以及有機黏合劑。導電糊料可藉由各種技術施加至基板，例如網版印刷。在糊料施加之後，對其點火以移除有機黏合劑。通常點火在 600°C 至 800°C 完成。當使用含鋁導電糊料，鋁部分擴散入基板之背面；或者，若使用含銀或其他金屬之糊料形式，可與銀或其他金屬合金化。此含鋁糊料之使用可改進電阻接觸(resistive contact)，以及提供“p+”-摻雜區域。藉由先施加鋁或硼及後續的交互擴散，也可以製作重度摻雜“p+”型區域(p++型區域)。通常，製作重度摻雜 p+型區域。

為了使表面具有改良之光入射幾何(該改良之光入射幾何使反射減少)，可對基板正面進行結晶定向之紋理蝕刻。為了產生半導體接面，係於晶圓之正面進行磷擴散或離子植入以產生 n-摻雜(n+或 n++)區域，並且提供晶圓 PN 接面。n-摻雜區域可稱為射極層(emitter layer)。

在晶圓的正面或射極層增加抗反射塗層。此外，該抗反射塗層可作為鈍化層。適當的抗反射塗層包括但不限於：氧化矽塗層如 SiO_x ；氮化矽塗層如 Si_3N_4 ；或氧化矽層與氮化矽層之組合。於前述式中，x 為氧原子之數目，x 通常為整數 2，即二氧化矽。此等抗反射塗層可藉由數種技術如各種氣相沉積方法(例如，化學氣相沉積法和物理氣相沉積法)來沉積。然而，對氧化矽及氮化矽塗層並無厚度限制，通常，其為 50nm 至 150nm 厚。

熱熔蝕刻阻劑可藉由噴墨印刷、氣溶膠或網版印刷，選擇性地沉積在抗反射塗層上。熱熔蝕刻阻劑為選擇性地施加以形成為電流跡線之負向的影像。WO 2005/013323 和 WO 2005/011979 揭露，於光伏打裝置的製造中網版印刷蝕刻阻劑之方法。較佳為，使用噴墨印刷或氣溶膠，將熱熔蝕刻阻劑選擇性地施加至抗反射塗層。更佳為，使用噴墨印刷選擇性施加熱熔蝕刻阻劑。藉由噴墨印刷或氣溶膠施加之期間，熱熔蝕刻阻劑之黏度範圍為 7cps 至 21cps，較佳為 9cps 至 15cps。最佳為，該熱熔體在 10cps 至 12cps 之黏度施加。

噴墨印刷方法可為連續噴墨法或控制液滴式(drop-on-demand)法。連續法係下述印刷方法：蝕刻阻劑之方向藉由改變電磁場，同時連續地使用幫浦噴注蝕刻阻劑。控制液滴式係下述方法：其只於電子信號需要時分配蝕刻阻劑。控制液滴式可分為：壓電噴墨法，其中，使用壓電片產生壓力，壓電片藉由電力造成機械改變；以及熱噴墨法，其使用的壓力係藉由熱產生的泡沫膨脹而產生。

相反於噴墨印刷方法，氣溶膠法首先形成蝕刻阻劑之氣溶膠。氣溶膠透過加壓噴嘴被導引至半導體基板，加壓噴嘴安裝於印刷頭。氣溶膠與聚焦氣體混合，而以聚焦形式傳輸至加壓噴嘴。使用聚焦氣體分配蝕刻阻劑，以減少噴嘴阻塞之機率，亦能形成較精細的電流跡線(相較於使用噴墨裝置具有較大長寬比(aspect ratio))。

於 95°C 或更低，較佳為 65°C 至 90°C 下，將熱熔蝕刻

阻劑選擇性地施加至抗反射塗層之表面。更佳為，於 70°C 至 80°C 下施加熱熔蝕刻阻劑。此等低噴墨溫度允許蝕刻阻劑使用於大多數噴墨印刷頭模組中。而且，蝕刻阻劑於低溫度下具有較長之儲放壽命。在施加後，熱熔蝕刻阻劑迅速地硬化及附著於抗反射塗層之表面，從而配方中不需要硬化劑或交聯劑。因此，紫外線施加步驟、及其他習知硬化步驟或固化係從本方法中省略。熱熔蝕刻阻劑為未硬化阻劑。雖然由本方法製造之電流線厚度上無限制，通常熱熔蝕刻阻劑選擇性地施加至 SiO_x 塗層或氮化矽以形成具有 100 μm 或更小寬度之電流線，或例如 80 μm 至 20 μm ，或例如 70 μm 至 30 μm 。

於另一實施例中，熱熔蝕刻阻劑選擇性地施加至選擇性射極表面而非於抗反射塗層。半導體的選擇性射極層包括高表面摻雜濃度(例如，大於 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)之區域，其造成例如小於 60 歐姆/平方單位(ohms per square)的片電阻，通常小於 50 歐姆/平方單位，更通常小於 40 歐姆/平方單位。低表面摻雜濃度(例如，小於 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)之相鄰區域，造成例如大於 60 歐姆/平方單位之片電阻，通常大於 70 歐姆/平方單位，以及更通常大於 80 歐姆/平方單位。通常熱熔蝕刻阻劑選擇性地施加以覆蓋高摻雜濃度區域或低片電阻區域。直到蝕刻及移除熱熔阻劑後，才將抗反射層沉積在選擇性射極層上。通常，氮化矽或二氧化矽之抗反射層係沉積於整體選擇性射極之上，電流跡線選擇地形成在高度摻雜或低片電阻區域之上。電流跡線以尖凸方式

與下方低片電阻區域形成歐姆接觸。美國專利公開案 2010/0218826 揭露，此種選擇性射極以及其於太陽能電池中之製造。

熱熔蝕刻阻劑包括抗無機酸蝕刻劑之成分、及緩衝氧化蝕刻劑。此等材料包括但不限於蠟，例如天然蠟、化學改質蠟及合成蠟；及聚醯胺樹脂。天然蠟包括但不限於棕櫚蠟、褐煤蠟、植物蠟、脂肪酸蠟。合成蠟包括但不限於石蠟、微晶聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、聚丁烯蠟、聚乙烯丙烯酸系蠟 (polyethylene acrylic wax)、聚酯蠟、費托蠟 (Fischer-Tropsch wax)。化學改質蠟包括蠟之衍生物。通常，使用之蠟為脂肪酸蠟以及石蠟以及其衍生物。更通常，使用石蠟。可使用於熱熔蝕刻阻劑中之聚醯胺樹脂的例子，揭露於美國專利第 5,645,632、5,783,657、5,998,570、6,268,466、6,399,713、6,492,458、6,552,160、5,981,680、4,816,549、6,870,011、6,864,349、和 6,956,099 號，以及美國專利申請案公開第 20040186263 號，於此處併入其整體中作參考。商業販售之聚醯胺樹脂的例子為 Sylvaclear® 2612、Sylvagel® 5600、Sylvagel® 6100、Sylvaclear® 100、Sylvaclear® 100LM、Sylvaclear® C75v、Uniclear® 100、及 Uniclear® 100v。上述所有蠟皆可自美國佛羅里達州傑克遜維爾之 Arizona Chemical Company 得到。蠟以各種含量包括於熱熔蝕刻阻劑中，其為該技術領域眾所周知者。例如，通常，包括的脂肪酸蠟含量提供酸值 50 至 400 或自 150 至 300 (mg KOH/g)。

熱熔蝕刻阻劑可包括一或多種氫化松香樹脂，其包括作為主成分之氫化或部分氫化松香樹脂或其鹽（衍生自松脂(abietic)及海松(pimaric)型之松香酸，其具有通式 $C_{19}H_{29}COOH$ 及菲核）。同分異構物包括但不限於左旋海松酸、新松脂酸、長葉松酸、脫氫松脂酸、雙氫松脂酸(3可能)以及四氫松脂酸。重量平均分子量自 300 至 308，或者，例如自 302 至 306。酸值至少 150 或例如自 155 至 200 或例如自 170 至 190(mg KOH/g)。松香衍生自松樹(主要為長葉松以及溼地松)。來自榨取自活體樹的精油樹脂(oleoresin)之松節油(turpentine oil)於蒸餾後所獲得的殘留物係膠松香(gum rosin)。藉由用石腦油萃取松根(pine stumps)以及蒸餾掉揮發部分來獲得木松香。高油(tall oil)為分餾高油之共同產品。氫化松香樹脂可商業性獲得或從其天然來源萃取，並根據文獻之方法加以精煉。商業販售之部份氫化松香樹脂之例子為，Pinova Incorporated 商業販售之 STAYBELITE® A 氫化松香。另一種商業販售之部份氫化松香樹脂為 STAYBELITE® Resin-E。商業販售之完全氫化松香為 FORAL™ AX-E。一般而言，氫化松香樹脂於熱熔蝕刻阻劑中之含量可為大於或等於 20wt%、或例如 20wt%至 30wt%之量、或例如自 25wt%至 28wt%之量。

當熱熔蝕刻阻劑包括一或多種氫化樹脂，其通常包括一或多種脂肪酸或其鹽類，具有化學式 R^1COO-M ，其中 R^1 為具有 7 至 48 碳原子、較佳為 12 至 24 碳原子之直鏈、分

支鏈或環狀烷基或烯基，M 為氫或例如鈉、鉀、鈣、銨或 $\text{NH}_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_z$ 之相對離子，其中 y 以及 z 為 0 至 4 之整數且其總和恆為 4。脂肪酸包括但不限於辛酸、癸酸、月桂酸、亞油酸、肉荳蔻酸、油酸、棕櫚酸以及硬脂酸或其鹽類。通常，脂肪酸選自月桂酸、亞油酸、肉荳蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸以及其鹽類。脂肪酸及其鹽類具有的酸值為 200 或更大，通常為 215 至 250(mg KOH/g)。許多脂肪酸或其鹽類可衍生自天然油，例如海鮮、菜子、脂、高油、黃豆、棉花子以及椰子。脂肪酸，鹽類以及混合物為商業販售者，或藉由該領域中之已知技術製造。通常，脂肪酸及其鹽類可包括於熱熔蝕刻阻劑中的量為至少 65wt%、或例如 70wt% 至 80wt%、或例如 75wt% 至 82wt%。

視需要，熱熔蝕刻阻劑包括一或多種光學光亮劑。可使用傳統光學光亮劑，例如螢光增白劑 (fluorescent whitening agent)。光學光亮劑包含但不限於 4,4'-雙[2-(2-甲氧基苯基)乙烯基]-1,1'-聯苯；1,4-雙(2-氰基桂皮基)苯；2,2'-(1,4-萘二基)雙苯並喹啉；2,2'-(2,5-噻吩二基)雙[5-(1,1-二甲基乙基)]-苯並喹啉；2,5-噻吩二基雙(5-第三丁基-1,3-苯並喹啉)；以及 2,2'-(1,2-伸乙二基-二-4,1-伸苯基)雙苯並喹啉。商業販售之螢光增白劑之例子為 UVITEX™ FP 和 UVITEX™ OB(由 Ciba Switzerland 提供)和 BLANKOPHOR™ ER(由 Bayer A.G 提供)。光學光亮劑可包括於熱熔蝕刻阻劑中的量為 0.01wt% 至 1wt%、或例如 0.05wt% 至 0.1wt%。

可藉由該技術領域之已知任何合適方法，將蝕刻劑施加至具有熱熔蝕刻阻劑選擇性地塗佈 SiO_x 、氮化矽或選擇性射極之半導體基板。些方法包括將半導體基板浸入蝕刻劑浴中，選擇性地藉由噴墨印刷、氣溶膠或使用傳統噴灑裝置來施加。蝕刻劑可於合適溫度施加。蝕刻溫度範圍自室溫至 50°C 或例如 25°C 至 40°C 。

蝕刻劑可包括一或多種無機酸以及一或多種多元醇和餘量水。蝕刻時間根據蝕刻劑中的成分與成分之濃度以及抗反射塗層之類型而異。例如，當抗反射塗層為氮化矽，蝕刻時間通常自 180 秒至 300 秒。當抗反射塗層為二氧化矽，蝕刻時間通常自 30 秒至 180 秒。

無機酸包括但不限於氫氟酸、氫氯酸、硫酸、硝酸以及磷酸。通常，無機酸以水性形式而呈濃縮或稀釋之水溶液提供。較佳為，無機酸係氫氟酸。無機酸之可包括量為蝕刻劑的 1wt% 至 20wt%。

多元醇在室溫可溶於水並與無機酸可互溶，故無安定性問題。該等多元醇包括但不限於二醇、例如多元醇、例如乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、聚丁二醇、二丙二醇、三丙二醇、以及丙三醇。通常，多元醇選擇自乙二醇和丙二醇。該等多元醇於蝕刻劑中的包括量可為 20 體積% 至 80 體積%、或 40 體積% 至 70 體積%、或例如 50 體積% 至 60 體積%。

除了無機酸和多元醇之外，蝕刻劑中也可包括銨化合物。通常，蝕刻劑包括一種或多種銨化合物。銨化合物包

括但不限於氟化銨和二氟化銨。較佳為，銨化合物係氟化銨。通常，銨化合物提供作為水性濃縮液或稀釋液。該等銨化合物可以 10wt%至 40wt%之量包括於該蝕刻劑中。

通常，當銨化合物包含在蝕刻劑中時，銨化合物與無機酸的體積比為 10:1 至 4:1。典型的蝕刻劑係，體積對體積比為 10:1 至 4:1 的水性氟化銨和水性氟化氫，以及劑量為 40 至 60 體積%之一種或多種多元醇。該配方的餘量可為水。

當蝕刻完成，半導體可以水清洗以移除任何蝕刻劑。熱熔蝕刻阻劑接著自半導體基板去除。熱熔蝕刻阻劑係用碳酸鉀以及矽酸鉀之鹼性水溶成分予以去除。包括於去除劑組成物中的碳酸鉀之量為 5g/L 至 50g/L、或例如 10g/L 至 30g/L。包括於去除劑組成物中的矽酸鉀之量為 0.1g/L 至 10g/L、或例如 0.5g/L 至 5g/L。碳酸鉀為組成物的主要去除成分，而所包括的矽酸鉀主要為保護在半導體背面上之含鋁電極免於腐蝕。當一或多種抗起泡劑包括於去除劑組成物中，其含量為 0.1g/L 至 10g/L。去除劑組成物(文中有稱去除組成物之情形)之餘量為水。

去除組成物在室溫至 70°C 或例自 30°C 至 60°C 的溫度下使用。通常，溫度範圍從 40°C 至 50°C。去除可費時五分鐘或更少、或例如 1 分鐘至 15 秒。通常，去除範圍從 15 秒至 45 秒。阻劑之去除實質上完成。即使是在室溫，阻劑停留於溶液中。不可偵測的少量阻劑殘留物可能停留在半導體上，但可用水自半導體基板洗去。

去除劑組成物最初製作成水性濃縮液。濃縮液包括自 150g/L 至 300g/L 之碳酸鉀以及自 5g/L 至 50g/L 之矽酸鉀。抗發泡劑可包括於濃縮液中，或者其可於需要時，在去除之前加入經稀釋的工作組成物中。當抗發泡劑包括於濃縮液中，其範圍從 1g/L 至 20g/L。通常，抗發泡劑在去除之前加入經稀釋的去除劑組成物。濃縮液、和經稀釋的工作去除劑組成物之 pH 值範圍都從 8 至 12、或例如從 9 至 11。通常，pH 值範圍從 9 至 10。

抗發泡劑包括但不限於：植物油，例如大豆油；長鏈脂肪醇，例如 C₇-C₂₂ 脂肪醇；聚矽氧系抗發泡劑，例如聚二甲基矽氧烷、聚矽氧二醇(silicone glycol)、氟矽酮(fluorosilicone)以及環氧乙烷/環氧丙烷共聚物。商業販售之抗發泡劑之例為 ANTIFOAM 2750-1(可自 Dow Chemical Company 取得)、ANTIFOAM 1430(可自 Dow Corning 取得)以及 TEGO® FOAMEX 835(可自 Evonik 取得)。

金屬層接著沉積在正面電流線上。通常，將銀糊料施加至電源線並點火。通常，這之後接著光誘發金屬鍍覆，其在該技術領域係眾所週知。金屬包括但不限於：銀、銅以及鎳。若金屬之來源為無電式鍍覆浴，則鍍覆在無施加外加電流下進行。若金屬之來源為電解式鍍覆浴，則將背面電壓(整流器)施加至半導體晶圓基板。商業販售之無電式鎳浴之例為 DURAPPOSIT™ SMT 88 及 NIPOSIT™ PM 980 及 PM 988。商業販售之電解式鎳浴之例為 NICKEL GLEAM™ 系列電解式產品。商業販售之銅電鍍浴之例為 COPPER GLEAM™

ST 901 及 901。商業使用銀鍍覆浴之例為 ENLIGHT™ 620 銀板。所有上述商業販售之鍍覆浴可獲得自 Rohm and Hass Electronic Materials, LLC Marlborough, Massachusetts。

光可為連續或脈衝式。將半導體浸入金屬鍍覆浴，並將光施加至半導體，產生電流線中的金屬鍍覆。光源包括但不限於：白熾燈、LED 光(發光二極體)、紅外光燈、螢光燈、水銀燈、鹵素燈以及雷射。

當半導體基板包括選擇性射極時，抗反射塗層沉積於整體選擇性射極層之上，其係藉由，例如，電漿增益型化學氣相沉積 (plasma enhanced chemical vapor deposition) 步驟。接著印刷電流跡線，例如，其係藉由下述手段：使用含銀粒子之厚膜糊料網版印刷到抗反射塗層上的高摻雜區域上。接著，使用該技術領域已知之傳統方法點火半導體基板，使得印上之電流跡線穿透抗反射塗層，以製作與高摻雜區域之歐姆接觸。

通常，電流密度為 0.1 A/dm^2 至 5 A/dm^2 。特定電流需求係取決於所使用之晶圓之特定大小。使用之電鍍製程為傳統的。通常，此等金屬層範圍係 $1 \mu\text{m}$ 至 $50 \mu\text{m}$ ，更通常係 $5 \mu\text{m}$ 至 $25 \mu\text{m}$ 厚。

包含下列例子以說明本發明各種態樣，但不意圖限制本發明之範疇。

實施例 1

製備熱熔噴墨阻劑，其具有下表揭露之配方。

成分	劑量
部分氫化松香樹脂 ¹	24.9wt%
肉荳蔻酸	75wt%
2,5-噻吩二基雙(5-第三丁基-1,3-苯並噁唑) ²	0.1wt%

¹STAYBELITE® A 典型組成及特性：松脂酸 <3wt%、脫氫松脂酸 6 至 10wt%、雙氫松脂酸 60 至 80wt%、四氫松脂酸 5 至 15wt%、其他樹脂酸及中性物 10 至 15%，軟化點(環球法(Ring & Ball)) = 65 至 69°C，酸值 158 至 160。

²UVITEX OB™：光學光亮劑

將熱熔物置於 DirectMask™ DoD 300 之噴墨印刷機(得自 Schmid GmbH, Freudenstadt, Germany)的儲存庫。將儲存庫中之溫度提升至 75°C，以熔化熱熔蝕刻阻劑。於室溫下，將阻劑選擇性地印刷在單晶矽晶圓的二氧化矽塗層上，以在晶圓上形成「H」圖案。使熱熔蝕刻阻劑冷卻至室溫並硬化。

將具有熱熔蝕刻阻劑之晶圓浸入去除劑組成物中，該去除劑組成物由 10g/L 碳酸鉀、及 1g/L 矽酸鉀、和餘量水構成。去除組成物之溫度為 40°C，pH 值為 11。當晶圓在去除劑組成物之中時，攪動晶圓。在 60 秒後，將所有蝕刻阻劑從晶圓移除。觀察到矽晶圓上無阻劑殘留。

對另外兩晶圓重複該方法。將其一者於 45°C 下浸入去除劑組成物，並攪動。在 40 秒後，所有阻劑係從晶圓移除。

將第二晶圓於 50°C 下浸入去除劑組成物，並攪動 20 秒。在 20 秒後，觀察到矽晶圓上無蝕刻阻劑殘留。雖然去除時間的長短隨溫度改變，去除劑組成物於商用可接受期間內，將所有阻劑自晶圓移除，而無任何可觀察到的阻劑殘留物痕跡留在晶圓上。

實施例 2

用上述實施例 1 之熱熔蝕刻阻劑，選擇性地印刷三個具有 PN 接面之單晶矽晶圓，以形成「H」圖案。用實施例 1 所述之裝置印刷熱熔蝕刻阻劑。接著，使被印刷蝕刻阻劑冷卻至室溫並硬化。

測量各個晶圓之片電阻。這些晶圓之片電阻範圍自每平方單位 60 歐姆至每平方單位 65 歐姆。使用來自 Jandel Engineering Ltd. 之四點電阻探針(4-point resistivity probe)，量測片電阻。將一片晶圓浸入 pH 值 13 之 5g/L 氫氧化鉀水溶液，將第二片晶圓浸入 pH 值 11 之 10g/L 碳酸鈉水溶液，將第三片晶圓浸入 pH 值 11 之 10g/L 碳酸鉀水溶液。各溶液之溫度為 50°C。各溶液中之各片晶圓之停留時間為 9 分鐘。所有阻劑係自各晶圓移除。

將晶圓從其溶液移出，並用水清洗。接著，測量各晶圓之射極層之片電阻。用 5g/L 氫氧化鉀處理之晶圓的片電阻，從原來每平方單位 65 歐姆增加至每平方單位 155 歐姆這麼高。用 10g/L 碳酸鈉處理之晶圓，從每平方單位 65 歐姆增加至每平方單位 70 歐姆。用 10g/L 之碳酸鉀處理之晶圓的片電阻，從每平方單位 60 歐姆增至每平方單位 65 歐

姆。用碳酸鈉以及用碳酸鉀處理之晶圓的片電阻，相較於用氫氧化鉀製程者，顯示片電阻之微小改變。然而，當具有已溶解阻劑之碳酸鈉溶液冷卻至室溫，碳酸鈉溶液形成膠體。相反地，當具有已溶解阻劑之碳酸鉀溶液冷卻至室溫，溶液維持清澈以及可流動，則表示碳酸鉀去除劑為安定，並將阻劑保持呈溶液。

實施例 3

在 Metler Toledo 提供之賽多利斯分析天平 (Sartorius analytical balance) 上，量秤深射極 (較 250 至 300 奈米深) 之單晶矽晶圓，其具有 PN 接面及其背面上的鋁電極，鋁電極由傳統網版印刷鋁糊料製造。將晶圓浸入 10g/L 之碳酸鉀溶液中。碳酸鉀溶液具有 pH 值 11，溫度為 70°C。

將晶圓浸入溶液，並攪動十分鐘。於浸入期間，觀察到氫氣泡形成於鋁電極，則表示碳酸鉀正在腐蝕電極。從溶液移去晶圓、用水清洗、風乾，以及秤重。晶圓重量下降 0.2wt%。重量損失進一步表示，鋁電極被碳酸鉀腐蝕。

實施例 4

將具有 PN 接面及其背面上的鋁電極 (由傳統網版印刷鋁糊料製造) 之深射極單晶矽晶圓，浸入 10g/L 碳酸鉀和 1g/L 矽酸鉀的水溶液 (pH 值 11、溫度 70°C) 中 10 分鐘，並攪動。沒有可察覺到的氣泡從鋁電極形成。矽酸鉀之添加抑制碳酸鉀對鋁電極之腐蝕。當溶液冷卻至室溫，溶液維持可流動且清澈。溶液中無可察覺到的膠體化。

實施例 5

使用 DirectMask™ DoD 300 噴墨印刷機，以上揭實施例 1 所述之熱熔阻劑選擇性塗佈具有 PN 接面之深射極單晶矽晶圓。矽晶圓也含有鋁電極在其背面。鋁電極由經點火之傳統鋁糊料製作。接著，將晶圓浸入 5g/L 氫氧化鉀溶液。氫氧化鉀溶液具有 pH 值 13，且溫度為 40°C。在氫氧化鉀溶液中 3 分鐘後，觀察到氣泡從鋁電極產生。這表示氫氧化鉀對鋁電極的腐蝕動作。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100133879

※申請日：100.9.21

※IPC 分類：

G02B 1/11 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

從半導體去除熱熔蝕刻阻劑之改良方法

IMPROVED METHOD OF STRIPPING HOT MELT ETCH RESISTS FROM SEMICONDUCTORS

二、中文發明摘要：

選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至半導體晶圓上的抗反射塗層或選擇性射極。使用含蝕刻劑之無機酸蝕刻掉抗反射塗層或選擇性射極之曝露部分，以曝露該半導體表面。接著，以鹼性去除劑從半導體去除熱熔蝕刻阻劑，該去除劑不會折損該半導體之電氣完整性。接著，曝露的半導體被金屬化以形成電流跡線。

三、英文發明摘要：

Hot melt etch resist is selectively applied to an anti-reflective coating or a selective emitter on a semiconductor wafer. The exposed portions of the anti-reflective coating or selective emitter are etched away using an inorganic acid containing etch to expose the semiconductor surface. The hot melt etch resist is then stripped from the semiconductor with an alkaline stripper which does not compromise the electrical integrity of the semiconductor. The exposed semiconductor is then metalized to form current tracks.

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，包含：
 - a) 提供半導體基板，該半導體基板包含 PN 接面、在該具有 PN 接面之半導體基板的正面上的抗反射塗層、及在該具有 PN 接面之半導體基板的背面上的包含鋁之電極；
 - b) 選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至在該具有 PN 接面之半導體基板上之該抗反射塗層；
 - c) 將蝕刻劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板之該抗反射塗層之曝露部分，以移除該抗反射塗層之該曝露部分並選擇性地曝露該具有 PN 接面之半導體基板之該正面；以及
 - d) 將包含碳酸鉀和矽酸鉀之去除劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板，以從該抗反射塗層移除該熱熔蝕刻阻劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，復包含沉積金屬於該具有 PN 接面之半導體基板之該選擇性地曝露正面上以形成電流跡線的步驟。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該去除劑復包含一或多種抗發泡劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該去除劑組成物之 pH 值範圍介於 8 至 12。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，去除劑之溫度範圍介於室溫至 70°C。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該熱熔蝕刻阻劑包含一或多種蠟及一或多種氫化松香樹脂。
7. 一種去除劑組成物，主要由碳酸鉀、矽酸鉀以及水所構成。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之去除劑組成物，復具有一或多種抗發泡劑。
9. 一種方法，包含：
 - a) 提供半導體基板，該半導體基板包含 PN 接面、在該具有 PN 接面之半導體基板的正面上的選擇性射極、及在該具有 PN 接面之半導體基板的背面上的包含鋁之電極；
 - b) 選擇性地將熱熔蝕刻阻劑施加至在該具有 PN 接面之半導體基板上之該選擇性射極；
 - c) 將蝕刻劑施加至具有該 PN 接面之該選擇性射極之曝露部分，以蝕刻該曝露部分；以及
 - d) 將包括碳酸鉀和矽酸鉀之去除劑施加至該具有 PN 接面之半導體基板，以從該選擇性射極移除該熱熔蝕刻阻劑。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。