



(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 I493615 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：100145908

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 13 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/306 (2006.01)**

(30)優先權：2010/12/13 美國

61/422,597

(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：韓 蓋瑞 HAMM, GARY (US) ; 瑞斯 傑森 A REESE, JASON A. (US) ; 阿蒂斯
喬治 R ALLARDYCE, GEORGE R. (GB)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200500502A

TW 200929576A

TW 200952184A

TW 200952231A

TW 201041152A

審查人員：陳建丞

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 33 頁

(54)名稱

半導體的電化學蝕刻方法

ELECTROCHEMICAL ETCHING OF SEMICONDUCTORS

(57)摘要

在含有氫氟化物來源及鎳離子來源的溶液中對半導體進行電化學蝕刻。此電化學蝕刻可在半導體之表面中形成奈米級孔洞。經蝕刻之半導體再鍍上鎳。

Semiconductors are electrochemically etched in solutions containing sources of bifluoride and nickel ions. The electrochemical etching may form pores in the surface of the semiconductor in the nanometer range. The etched semiconductor is then nickel plated.

發明專利說明書

公告本

(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：

100/45908

※ 申請日：

100.12.13

※IPC 分類：

H01L 21/306 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

半導體的電化學蝕刻方法

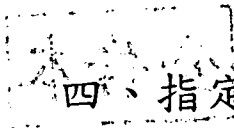
ELECTROCHEMICAL ETCHING OF SEMICONDUCTORS

二、中文發明摘要：

在含有氫氟化物來源及鎳離子來源的溶液中對半導體進行電化學蝕刻。此電化學蝕刻可在半導體之表面中形成奈米級孔洞。經蝕刻之半導體再鍍上鎳。

三、英文發明摘要：

Semiconductors are electrochemically etched in solutions containing sources of bifluoride and nickel ions. The electrochemical etching may form pores in the surface of the semiconductor in the nanometer range. The etched semiconductor is then nickel plated.



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

(10.A005)

本案所有圖式皆為結果數據，故未指定代表圖。

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。

六、發明說明：

本申請案依 35 USC §119(e)規定，主張享有 2010 年 12 月 13 日申請之美國臨時申請案 61/413,835 號之優先權，並將該案全部納入本案為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於半導體的電化學蝕刻方法。更具體地說，本發明係有關於半導體的電化學蝕刻方法，用以改善金屬對半導體的黏著力(adhesion)。

【先前技術】

半導體(例如，光伏電池及太陽能電池)之金屬鍍覆涉及形成半導體正面和背面的導電接觸。此金屬塗層必須得以建立與半導體的歐姆接觸，藉以確保從半導體釋出的電荷載體進入到導電接觸不被干擾。為減少電流散失，金屬化的接觸網格必須有足夠的導電性，亦即，有高導電度或有足夠高的導體軌道截面。

有許多符合上述要求的程序可金屬塗覆太陽能電池的背面。例如，為了改善太陽能電池背面的電流傳導，係加強直接在背面之 p-摻雜。為此目的通常使用鋁。而鋁之施加係例如藉由蒸氣沉積或藉由印刷至背面並分別驅動進去或合金化。當金屬塗覆正面，或光線入射側，其目的係對主動半導體表面之遮光量達到最低，以盡可能利用最多表面以捕捉光子。

使用厚膜技術之金屬塗覆是金屬化導體軌道的傳統方法。所使用之糊包括金屬粒子且其結果為導電。糊係藉

由絲網印刷，遮罩印刷，移印或糊寫入施加。通常使用製程為絲網印刷程序，其中係製造具至少 80 微米至 100 微米寬度之手指狀金屬塗層線。即使在這個網格寬度導電性損失也顯見，而接觸電阻比純金屬結構為高。此將對串聯電阻與太陽能電池的填充因子和效率有不利影響。在較小的打印導體軌道寬度這種效果將被強化，這是因為隨著線寬減小，自糊施加之銀金屬較少。而金屬粒子間的不導電氧化物和玻璃組分是降低導電性的根本原因。

用以產生正面接觸之更複雜製程，係利用雷射或攝影技術來定義導體軌道結構。接著將導體軌道金屬化。通常，使用各種金屬塗覆步驟來施加金屬塗層，以試圖達到足夠的黏著力強度和導電性所需的厚度。例如，當使用濕式化學金屬塗覆製程，藉由鈀催化劑，將第一精細金屬塗層沉積於導體軌道上。此法常以無電鍍覆鎳強化。為增加導電性，可使用無電或電解沉積將銅沉積在鎳上。接著在銅上塗覆以錫或銀之精細層來防止其氧化。

鍍覆鎳沉積物黏著至半導體晶圓之黏著力係主要受到基板之表面形貌及鍍覆沉積物之內部應力影響。鎳黏著至晶圓之黏著力也會受到沉積在鎳上的額外鍍覆層所引致之應力影響。半導體晶圓之表面形貌在不同製造者間且基於半導體型式(如單晶矽或多晶矽)有明顯差異。在很多情況下，表面紋理無法提供金屬沉積物足夠的錨固，而沒有不被接受的黏著力程度損失。解決這些黏著力問題的方法之一是在鍍覆鎳後立即燒結半導體晶圓，以形成鎳矽化

物。鎳矽化物提供足夠的連結強度，以茲後續以銅或銀金屬鍍覆，同時保持良好的黏著力。然而，這需要在燒結時使用受控制的環境，並將鍍覆操作分為兩個步驟，因而使製造過程複雜化。此外，由於分流更可能損壞二極管或造成性能損失。再者，操作時間和成本均將上升，因此，有需要金屬黏著至半導體晶圓之改善方法。

【發明內容】

方法，其包括：a)提供包括正面、背面和 PN 接合之半導體晶圓，該正面包含氧化之發射極層；b)將該半導體晶圓與組成物接觸，該組成物包括一或多種氫氟化物(bifluoride)來源、一或多種個氟化物鹽、或其混合物，以及一或多種金屬離子來源；c)於該組成物中產生電流；d)施加陽極電流一段預定時間，接著將陽極電流關閉一段預定時間，並重複該循環，藉以在該半導體晶圓之氧化之發射極層上形成奈米多孔層；以及 e)施加陰極電流及光，以將金屬沉積在該奈米多孔層上。

方法也包括：a)提供包含正面、背面和 PN 接合之半導體晶圓，該正面包含氧化之發射極層；b)將該半導體晶圓與組成物接觸，該組成物包括一或多種氫氟化物來源，一或多種氟化物鹽，或其混合物；c)於該組成物中產生電流；d)施加陽極電流一段預定時間，接著將陽極電流關閉一段預定時間，並重複該循環，藉以在該半導體晶圓之氧化之發射極層上形成奈米多孔層；e)將該半導體晶圓與金屬鍍覆溶液接觸；以及 f)於該金屬鍍覆溶液中產生電流，

以將金屬沉積在該奈米多孔層上。

【實施方式】

此方法在半導體晶圓之氧化之發射極層上形成實質上均勻的奈米多孔層。此奈米多孔層在金屬沉積及半導體晶圓間提供改善的黏著力。此外，用於形成奈米多孔層的陽極脈衝製程，不會穿透半導體晶圓的氧化之發射極層而使發射極受損程度達抵損金屬層與半導體晶圓間之歐姆接觸的程度。接著在無須掛慮黏著力失效下，可將隨後的金屬層沉積在初始金屬層上，從而提高包括該金屬化之半導體的裝置的可靠性。此外，該方法無需形成金屬矽化物，也沒有涉及矽化物製程的複雜步驟。

如遍及本說明書使用之“沉積”及“鍍覆”等詞，係可互通使用者。而“電流軌道”及“電流線”等詞，亦可互通使用者。“組成物”及“浴”等詞，亦可互通使用者。而不定冠詞之“一(a)”及“一(an)”則欲涵蓋單數及複數。而“選擇地沉積”意指金屬沉積係發生在基板上之特定所欲區域。“lux = lx”一詞指照明單位相當於 1 流明/平方公尺；1 lux = 在 540 兆赫茲頻率之照射電磁波(EM)強度為 1.46 毫瓦。除非文內另有清楚說明，否則下列縮寫代表意義如下述：°C = 攝氏度；g = 公克；mL = 毫升；L = 公升；A = 安培；dm = 分米；cm = 釐米； μm = 微米；nm = 奈米；min. = 分鐘；sec. = 秒；UV = 紫外線；IR = 紅外線；SEM = 掃描式電子顯微鏡；及 ASTM = 美國標準測試方法。除非另有說明，所有百分比及比率均為重量比。所有範圍係包含

上下限值且可以任何順序相組合，但應明白該等數值範圍受限於加總至 100%。

光伏器及太陽能電池可能包含單晶矽，多晶矽或非晶矽之半導體晶圓。雖下列述及者係關於矽半導體晶圓，其他合適之半導體晶圓，例如砷化鎵，矽-鍺和鍺亦可使用之。當使用矽晶圓時，通常具有 p 型底摻雜(base doping)。

半導體晶圓可能為圓形，正方形，或長方形，或可為其他適合形狀。此晶圓可有廣域之尺寸及表面電阻。例如，圓形晶圓直徑可能為 150 毫米(mm)，200 毫米，300 毫米，400 毫米，或更大。

晶圓背面係被金屬化。任何傳統方式均可使用。晶圓背面可全面或部分塗覆金屬，如形成網格。此種背面金屬化可使用各種技術提供，也可在晶圓正面鍍金屬之前完成。在一個具體實施例中，金屬塗層係以導電糊型式施加至背面，例如，含銀糊，含鋁糊或含銀及鋁之糊；然而，亦可使用其他糊(其包括金屬，如鎳、鈮、銅、鋅、或錫)。此種導電糊典型上包括包埋在玻璃基質中之導電粒子及有機黏合劑。可使用各種技術(例如絲網印刷)將導電糊施加至晶圓。施加糊後，將其點火以去除有機黏合劑。當使用含鋁導電糊時，鋁會部分擴散至晶圓背面，或若所用糊也含銀時，鋁會與銀形成合金。使用此種含鋁糊可改善電阻式接觸及提供“p⁺”-摻雜區。高摻雜“p⁺”-型區亦可由先使用鋁或硼與隨後進行互擴散而產生。在一個具體實施例中，含鋁糊可施加至背面，並於背面進行金屬塗覆前點火

之。含鋁糊經點火後之殘餘物，可視需要在背面進行金屬塗覆前去除。在另一具體實施例中，可在晶圓背面沉積種晶層，並以無電或電解鍍覆法在種晶層上沉積金屬塗層。

晶圓正面可視需要進行晶體取向紋理蝕刻，用以賦予該表面改善之入射光的幾何形狀(係降低反射)，如形成角錐型結構。為了產生半導體接合(junction)，在晶圓正面進行磷擴散或離子植入以產生 n-摻雜(n^+ 或 n^{++})區域，及提供晶圓 PN 接合。n-摻雜區域可稱為發射極層。發射極層可為同質發射極層或選擇性發射極層。同質發射極層具有通常均勻之摻雜濃度或薄層電阻。而選擇性發射極層則具有多個薄層電阻值。典型地，電流軌道所在區之薄層電阻係較低或具較高摻雜，而抗反射塗層區之薄層電阻較高或具較低摻雜。選擇性發射極層可能較佳，因為電流軌道具有較高摻雜及較低薄層電阻，而偏向奈米多孔之形成。

將抗反射層加至此晶圓正面或發射極層。又，此抗反射層可作為鈍化層。合適之抗反射層包括，但不侷限於，氧化矽層諸如 SiO_x ，氮化矽層諸如 Si_3N_4 ，氧化矽層及氮化矽層之組合，以及氧化矽層，氮化矽層及氧化鈦層(諸如 TiO_x)之組合。在前述的化學式中，x 為氧原子數。而此種抗反射層可用多種技術加以沉積之，諸如，以各種蒸氣沉積法，例如，化學蒸氣沉積及物理蒸氣沉積。

晶圓正面具有金屬化圖案。例如，晶圓正面可能由集電流線及電流匯流排組成。集電流線典型橫越匯流排，及典型相對於匯流排具有相對精細結構(亦即，尺寸)

在一具體實施例中，在晶圓正面或發射極層塗覆有抗反射層，諸如氮化矽。接著於正面定義出開口或圖案。此圖案穿過抗反射層，使晶圓半導體本體之表面暴露。或者，可在開口中形成溝槽，其穿透晶圓表面，而進入晶圓半導體本體深達 1 至 100 微米。亦可使用較深或淺之溝槽深度。可用各種方法形成此圖案，諸如，但不侷限於，雷射剝蝕，機械方式，及微影技術，這些均為領域中已熟知之技術。此類機械方式包括鋸切和刮擦。典型的光微影技術包括將可成像材料置於晶圓表面，將可成像材料圖案化以於抗反射層中形成開口，將圖案轉印至晶圓，在開口中沉積金屬層並去除可成像材料。在一具體實施例中，係於在開孔中沉積金屬層之步驟前就將可成像材料去除。在另一具體實施例中，係於在開孔中沉積金屬層之步驟之後才將可成像材料除去。於沉積金屬層步驟期間若有可成像材料存在，該可成像材料典型要避免有任何染料，諸如，對比染料(contrast dye)，其會吸收用於金屬沉積步驟期間之輻射波長。而在鍍覆步驟前間存在之可成像材料典型含有具 40 至 60% 之最低透光率的染料。

當可成像材料為液體時，此材料可使用任何適合技術，諸如，但不侷限於，旋塗，噴墨印刷，簾式塗佈，和輥塗佈等，將其置於晶圓表面。而當可成像材料為乾膜時，此材料可使用真空層壓法將其置於晶圓表面。

此種可成像材料可藉由通過遮罩將可成像材料曝光於光化輻射而加以圖案化。光化輻射則依所選之特定可成

像材料而定。而雷射及其他傳統式光化輻射來源，均可用以將可成像材料圖案化。

接著將可成像材料之圖案轉印至半導體晶圓基板上。而圖案之轉印可使用濕式化學蝕刻技術，或乾式蝕刻技術進行。合適之乾式蝕刻技術包括，但不侷限於，電漿蝕刻，諸如反應性離子刻蝕。此圖案典型由截面尺寸相對較窄之線(其為集電流線)，及截面尺寸相對較厚之線(其為匯流排)組成。而匯流排橫越集電流線。

可成像材料可使用任何合適之聚合物去除劑除去，諸如羅門哈斯電子材料有限公司(馬爾堡，麻薩諸塞州)所販售者。此類去除劑可能為鹼性，酸性或基本上中性者。

形成圖案之半導體晶圓暴露部分係被氧化，以恢復在先前對晶圓作任何清洗，或處理時所移除之任何原生氧化物。傳統的氧化劑可用以恢復原生氧化物。典型使用 1 至 3 重量%之過氧化氫水溶液進行氧化反應。其他氧化劑包括，但不侷限於，次氯酸鹽，過硫酸鹽，過氧有機酸和高錳酸鹽之水溶液。當半導體晶圓為單晶矽，典型使用 pH 大於 7，或介於 8 至 12 之鹼性氧化溶液。當半導體晶圓為矽，在暴露部分將形成 SiO_x 層。典型將半導體晶圓浸漬或加工經過含有氧化溶液之氾溢式製程反應槽中。氧化反應亦可藉由將半導體晶圓暴露於環境氣氛而自然發生。

接著，將半導體晶圓圖案或暴露部分加以蝕刻，而在氧化之發射極層上形成奈米多孔層，接著以電化學蝕刻和金屬鍍覆組成物進行金屬鍍覆，而金屬鍍覆組成物包括一

或多種氫氟化物來源，一或多種氟化物鹽或其混合物，以及一或多種金屬離子來源。因此，此組成物包括蝕刻成分及金屬鍍覆成分。在另一具體實施例中，以一或多種氫氟化物來源，氟化物鹽，或其混合物進行蝕刻，亦可於分開的組成物進行，接著再以分開的金屬鍍覆組成物，對經蝕刻晶圓進行金屬鍍覆。而傳統的金屬鍍覆組成物亦可使用。

氫氟化物來源化合物包括，但不侷限於，鹼金屬氫氟化物(諸如氫氟化鈉及氫氟化鉀)，氟化銨，氫氟化銨，氟硼酸鹽，氟硼酸，二氟化錫，二氟化銻，四氟硼酸四丁基銨，六氟化鋁，及脂族胺，芳族胺及含氮雜環化合物之季鹽。氟化物鹽包括，但不侷限於，鹼金屬氟化物(諸如氟化鈉及氟化鉀)。典型，氫氟化物來源化合物及氟化物鹽，在組成物中之含量為 5 公克/公升至 100 公克/公升，或 10 公克/公升至 70 公克/公升，或 20 公克/公升至 50 公克/公升。

可包含在組成物中的酸包括，但不侷限於，磺胺酸；諸如甲磺酸，乙磺酸及丙磺酸之烷磺酸；烷醇磺酸；諸如甲苯磺酸，苯磺酸及酚磺酸之芳基磺酸；諸如醯胺基磺酸之含胺基磺酸；諸如硫酸，硝酸及鹽酸之磺酸；胺基酸；羧酸，包括單-，雙-及三-羧酸；彼等之酯，醯胺及任何未反應之酸酐。再者，此組成物可含酸之混合物。當此組成物含有二或多種羧酸時，其中之至少一者含有酸性質子，以形成氫氟化物物種。這些酸一般可得自各種市售商品來源，諸如愛爾德利克化學公司(Aldrich Chemical Company)。通常，酸及酸酐在電化學組成物中之含量為 1

公克/公升至 300 公克/公升，或 10 公克/公升至 200 公克/公升，或 30 公克/公升至 100 公克/公升。

此電化學組成物係藉由組合化學計量之一或多種酸與一或多種氫氟化物來源化合物，或一或多種氟化物鹽或其混合物而製備。混合須待氫氟化物成分或氟化物鹽溶於酸方為完成。亦可添加水並進一步混合將未溶成分溶解。

另外，添加一或多種酸酐於至少有一種氫氟化物來源之水溶液，而形成(一但與水接觸)至少一種羧酸。一或多種羧酸可存在於氫氟化物來源化合物之水溶液中，只要化學計量使用足夠的酸酐使達到 1 至 5 重量%。將此組合加以混合，直到酸酐水解及氫氟化物來源化合物溶解。另可再添加水并進一步混合直到所有成分溶解。

典型此電化學組成物包括一或多種鹼金屬氫氟化物，氟化銨及氫氟化銨作為氫氟化物來源化合物。更典型者，係以諸如氫氟化鈉及氫氟化鉀之鹼金屬氫氟化物，作為氫氟化物之來源化合物。當以鹼金屬氫氟化物作為氫氟化物之來源化合物時，將一或多種無機酸，諸如磺胺酸，包含在此電化學組成物中。當以氫氟化銨或氟化銨作為氫氟化物之來源化合物時，將一或多種羧酸包含在此電化學組成物中。典型者，包含有單羧酸，諸如醋酸。

各種金屬可用來鍍覆種晶層於奈米多孔發射極層上；然而，這些金屬典型為鎳及其合金，鈮及其合金，銀及其合金與鈷及其合金。較典型之金屬為鎳或鈮。最典型之金屬為鎳。而典型以鎳鹽提供作為鎳離子。此種鎳化合

物包括，但不侷限於，硫酸鎳，氯化鎳，溴化鎳，胺基磺酸鎳，及磷酸鎳。鎳化合物之混合物亦可使用。以鈹化合物提供作為鈹離子，而典型為鈹鹽。此種鈹鹽包括，但不侷限於，氯化鈹，硝酸鈹，氯化鈉鈹，氯化鉀鈹，四氯鈹酸鉀及氯化四銨基鈹。鈹化合物之混合物亦可使用。以銀化合物提供作為銀離子。此種銀化合物包括，但不侷限於，硝酸銀，氧化銀，銀氰化鉀，硫代硫酸銀鈉及甲磺酸銀 (silver methane sulfate)。以鈷化合物提供作為鈷離子。此種鈷化合物包括，但不侷限於，氯化鈷，溴化鈷，硫酸鈷，鈷氰化鉀，硫酸鈷銨及醋酸鈷。這些金屬化合物之用量以足夠提供金屬離子濃度量為 0.1 至 150 公克/公升，較典型者為 0.5 至 100 公克/公升，更常用者為 1 至 70 公克/公升者。

視需要，各種界面活性劑可用在電化學組成物中。只要其不干擾蝕刻或金屬鍍覆表現，可使用任何陰離子性，陽離子性，兩性離子性及非離子性界面活性劑。而界面活性劑使用量則依常規量。

視需要，在電化學組成物中還可含一或多種額外成分。此種額外成分包括，但不侷限於，光亮劑，晶粒細化劑和延展性增強劑。此種額外成分為此技術領域範圍熟知，而使用量則依常規量。

視需要，在電化學組成物中可含緩衝劑。示例性緩衝劑包括，但不侷限於，硼酸鹽緩衝劑（如硼砂），磷酸鹽緩衝劑，檸檬酸鹽緩衝劑，碳酸鹽緩衝劑，和氫氧化物緩衝

劑。這些緩衝劑之用量以足夠維持電化學組成物 pH 於所要 1 至 6，較佳為 1 至 2 之程度者。

半導體晶圓浸泡在裝在一個化學惰性的蝕刻和鍍覆槽池中之電化學組成物。電化學組成物之操作溫度可為 10 至 100°C，或為 20 至 50°C。背面電壓(整流器)係施加至半導體晶圓。將惰性的相對電極也浸泡在該池中。通常此相對電極為白金線或絲網電極。而該池，半導體晶圓，電化學組成物和整流器係互相電氣相連通。

於電化學組成物中以及在半導體晶圓上產生陽極電壓，並維持一段預定時間，接著關閉電流一段預定時間，重複此循環到足夠次數，以在半導體晶圓正面之氧化之發射極層上提供實質上均勻的奈米多孔層，並同時穿透氧化之發射極層的表面以使半導體的電氣表現不受到抵損。該方法是一種對發射極層穿透(形成實質上均勻的奈米多孔發射極層)和薄層電阻率(使可金屬沉積而產生具有與半導體晶圓有良好黏著力和歐姆接觸之金屬層)之間的平衡。另外，此方法也是一種對發射極層上之抗反射塗層最小化攻擊或損壞，與同時形成奈米多孔發射極層間的平衡。發射極層的氧化部分被製成奈米多孔達一深度，使金屬穩當地黏著在發射極層上，並同時發射極層的電阻要能夠導電以鍍覆金屬。奈米多孔層穿透發射極層越深，發射極層之薄層電阻率越大。通常，實質上均勻的奈米多孔層，穿透入發射極層足夠深以使得發射極層之薄層電阻在開始施加陽極電壓前，增加從發射極層之薄層電阻之 5%至 40%或從

20%至 30%。典型地，均勻奈米多孔發射極層的薄層電阻為 200 歐姆/平方單位(ohm/square)或更低。諸如發射極層厚度及摻雜分佈(doping profile)之因子，亦為決定奈米多孔發射極層深度及發射極層電阻之考量參數。可進行少數實驗以決定發射極層奈米多孔深度及發射極層電阻，以達於特定半導體晶圓之金屬鍍覆及良好的金屬黏著力。

通常，施加陽極電壓期間之電流密度可介於 0.01 A/dm^2 至 2 A/dm^2 ，或 0.05 A/dm^2 至 1 A/dm^2 。然而，可進行少數實驗以決定較佳之電流密度設定，對特定半導體晶圓之陽極電壓施加及關閉之時間長短。此種參數取決於半導體晶圓厚度，及發射極層的起始厚度，和對奈米多孔發射極層所欲厚度。若發射極層之奈米多孔部分太深，則此半導體可能損壞而使得其薄層電阻增加。過高的薄層電阻將抵損形成在發射極層之奈米多孔部分上之電流軌道的導電性。此外，在發射極表面上之非均勻的奈米多孔層，可能導致隨後鍍覆之金屬層的黏著力差。通常陽極電壓係施加 0.5 秒或更久，或例如 0.5 至 2 秒，或例如 3 至 8 秒。在該循環期間之陽極電位的中斷時間範圍可為 1 秒或更久，或例如 3 至 10 秒，或例如 10 至 50 秒。而循環數目的範圍可為 5 至 80 次，或例如 10 至 100 次。

若圖案化的半導體晶圓是矽太陽能電池，光源可為，例如，螢光燈或 LED 燈，其提供矽太陽能電池對之係光伏敏感之波長之能源。其他多種光源亦可使用，包括，但不侷限於，白熾燈之 75 瓦及 250 瓦燈，水銀燈，鹵素燈及

150 瓦紅外線燈。而光能可為連續或脈衝。脈衝照明可使用，例如，以機械式斷路器或電子設備中斷光源，而用以依所要求的週期作間歇性地供應光源之循環電力。通常在光誘導鍍覆期間，施加至半導體晶圓之光量可為 400 lx 至 10,000 lx，或 500 lx 至 7500 lx。

以光能照射半導體晶圓正面，而在正面發生鍍覆。碰撞光能於半導體晶圓內產生電流。在正面的鍍覆率藉調整光強度，浴溫度，晶圓起始條件，摻雜程度及此技術領域熟知之其他參數而可控制。半導體晶圓典型所欲金屬種晶層厚度為 100 奈米或更大，或例如 100 奈米至 2 微米，而確切的厚度取決於各種因子，如應用、半導體尺寸，圖案及幾何結構。

在另一具體實施例中，用以形成奈米多孔發射極層之蝕刻成分和金屬鍍覆配方係包括在分開溶液中。在將晶圓置入蝕刻溶液(於其中，其係經處理以形成實質上均勻之奈米多孔發射極層)後，將其轉移至分開的金屬鍍覆溶液中進行金屬鍍覆。若晶圓待被氧化以恢復原生氧化物，則將晶圓在蝕刻前加以氧化。在另一具體實施例中，將蝕刻成分及氧化成分組合在組成物中，而從分開的溶液中進行金屬鍍覆。在半導體正面被氧化後，再依前述對半導體晶圓施加陽極電壓，使電壓脈衝由陽極性至 0，以將半導體發射極層之氧化區段加以選擇性地蝕刻，使形成實質上均勻之奈米多孔層。在本具體實施例中，係使用依前述相同之氫氟化物化合物來源，氟化物鹽類，及酸，以及相同的使用

量。也使用如前述相同之氧化劑及相同用量。

接著以光誘導金屬沉積，將金屬種晶層(典型為鎳，鈹，鈷或銀)選擇地沉積在實質上均勻之奈米多孔層。背面電壓(整流器)依前述施加至半導體晶圓。而光源可連續或脈衝式。將半導體浸泡在金屬鍍覆溶液，且如前述對半導體施加光源。

傳統之電解金屬組成物亦可使用。通常使用之電流密度為 0.01 A/dm^2 至 2 A/dm^2 ，或如 0.05 A/dm^2 至 1 A/dm^2 。依所用晶圓之特定尺寸使用特定電流密度要求。電鍍程序依傳統方式進行。合適之電解金屬鍍覆浴為市售可得者且於文獻中已披露者。示例之市售電解鎳浴，如羅門哈斯電子材料有限公司 LLC. 生產之 NIKAL™ 及 NICKEL GLEAM™ 系列鎳電解產品。其他合適電解鎳鍍覆浴之例子為美國專利第 3,041,255 號案披露之瓦氏(Watts)型槽。

依上述具體實施例鍍覆金屬種晶層後，可在種晶層上沉積一或多層額外金屬層。此種額外之金屬層可為銅或銀。而可用傳統的金屬鍍覆浴。若額外之金屬為銅，可在銅上沉積錫底鍍層以防止氧化。若額外之金屬為銀，可在銀上沉積銀底鍍層，然後又在底鍍層沉積額外銀層。此種額外之金屬層可使用無電式，浸泡式，電解式，使用傳統的鍍覆浴及程序之光誘導金屬鍍覆而沉積。典型，此金屬層為 1 微米至 50 微米，更典型者為 5 微米至 25 微米範圍。底鍍層為 0.25 微米至 2 微米範圍。若以電解式沉積額外之

金屬層，則典型之電流密度為 0.1 A/dm^2 至 3 A/dm^2 ，更典型者為 1 A/dm^2 至 3 A/dm^2 。而對總電流要求則取決於所使用晶圓之特定尺寸。

作為額外金屬層之金屬的來源可包括，但不侷限於：

金屬鹵化物；金屬硝酸鹽；諸如金屬醋酸鹽，金屬甲酸鹽及金屬葡萄糖酸鹽之金屬羧酸鹽；諸如金屬-半胱胺酸複合物之金屬-胺基酸複合物；諸如金屬甲磺酸鹽及金屬乙磺酸鹽之金屬烷磺酸鹽；金屬烷醇磺酸鹽；金屬甲苯磺酸鹽，及金屬酚磺酸鹽；及金屬氰化物。若此金屬為銀，則此金屬鹽典型不為鹵化銀，茲由於該鹽的有限溶解度。銅化合物之例可包括，但不侷限於，焦磷酸銅，葡萄糖酸銅，硫酸銅及氯化銅。錫化合物之例可包括，但不侷限於，氯化錫，硫酸錫及甲磺酸錫。而亦可使用金屬化合物之混合物。此種混合物可為同種金屬之不同化合物(諸如硝酸銀與銀-半胱胺酸複合物)之混合物。

通常這些金屬化合物加到鍍覆浴之用量為足夠對鍍覆組成物提供 0.1 至 150 公克/公升金屬離子濃度量者。當此金屬離子為銀離子時，在浴之銀離子用量通常為 2 至 40 公克/公升。此種金屬化合物一般可購自多方來源如，愛爾德利克化學公司(密爾基，威斯康辛)。例示之市售如 COPPER GLEAM™ ST 901 及 901A 銅電鍍浴，和 ENLIGHT™ Silver Plate 620 銀電鍍浴，兩者均購自羅門哈斯電子材料有限公司(馬爾堡，麻薩諸塞)。例示之市售錫浴如 SOLDERON™ 鍍錫覆組成物及有關的產品，亦可購自羅門哈

斯電子材料有限公司。

有廣泛多種傳統界面活性劑可用於金屬鍍覆浴中。任何陰離子性，陽離子性，兩性離子性及非離子性界面活性劑可使用。而界面活性劑可以常規量被包含。

金屬鍍覆浴中可含有一或多種額外之傳統成分。此額外之傳統成分可包括，但不侷限於，電解質，緩衝劑，光亮劑，晶粒細化劑，螯合劑，複合劑，還原劑，整平劑和延展性增強劑。此種額外成分為此技術領域所熟知，而使用量則依常規量。

該方法在半導體晶圓正面之發射極層表面處形成實質上均勻的奈米多孔層。此奈米多孔層係在金屬沉積物及半導體晶圓間提供了改善的黏著力。此外，用於形成奈米多孔層的製程不會穿透半導體晶圓的發射極層，而使得發射極受到損壞，而抵損鍍種晶層與半導體晶圓間之歐姆接觸。隨後，金屬層被沉積在金屬種晶層上而無須擔心黏著力失效，從而提高包括該金屬化之半導體的裝置的可靠性。此外，該方法可排除對形成金屬矽化物及不涉及矽化物製程的複雜步驟的需求。

電化學蝕刻方法已特別參考用於太陽能電池之矽晶圓而述及；然而，也可使用除矽以外之材料製造之光伏電器，並於需要時進行適當改變，例如，改變使用之光能量來源。

藉由包含下列實施說明本發明之各種態樣，惟無意限縮本發明之範疇。

實施例 1

提供於其正面具角錐型隆起之摻雜單晶矽晶圓。該晶圓在晶圓正面有形成發射極層之 N+摻雜區。該晶圓在發射極層下方亦有 PN 接合。在晶圓正面塗覆由 SiN_x 組成之抗反射層。在晶圓正面有電流軌道圖案，其穿過抗反射層而暴露矽晶圓表面。每一電流軌道橫越晶圓全長。電流軌道與晶圓末端及晶圓中心之匯流排聯結。在晶圓背面為 P+摻雜並含有鋁電極。

將晶圓浸泡在 1 重量% 氫氟酸溶液中，以清洗電流軌道及匯流排。清洗係在室溫一分鐘完成。以水淋洗晶圓。除了去除晶圓之污染物，氫氟酸溶液亦除去發射極層表面之原生氧化物。

接著將此摻雜單晶矽之矽晶圓浸泡在含有 ENLIGHT™ 1300 胺基磺酸鎳電鍍溶液之鍍覆池中。晶圓背面之鋁電極聯結整流器及充當該浴的相對電極固體鎳陽極。晶圓充當陰極，鎳則為陽極。而該浴，晶圓及相對電極皆電氣聯通，並施加 1 A/dm^2 陰極電流 1 分鐘。在整個鍍覆循環期間對晶圓施加人工光源。光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度為 30°C 至 50°C 。將 300 奈米厚之鎳種晶層沉積在電流軌道及匯流排上。

接著將此晶圓置於含有 COPPER GLEAM™ 125 電解銅鍍覆浴中(購自羅門哈斯電子材料有限公司)之電解鍍覆池中。晶圓之背面鋁電極聯結整流器和磷化銅陽極(在浴中作為相對電極)。晶圓則為陰極。而該浴，晶圓及相對電極

皆電氣聯通，並施加 1.5 A/dm^2 陰極電流 14 分鐘以將 6 至 10 奈米厚之銅沉積在於每個電流軌道及匯流排上之鎳種晶層上。在整個鍍覆期間對晶圓施加人工光源。光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度範圍則為 20°C 至 50°C 。

將晶圓自鍍覆池移出，並測試金屬層對電流軌道及匯流排黏著力。金屬層之黏著力係以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試測之。雖然匯流排上的金屬層未被剝除，在電流軌道上之金屬層則全自晶圓剝除之。在鎳和晶圓之矽界面處黏著失敗。

實施例 2

依上述實施例 1 所述方法重複進行，惟以銀代替銅電鍍在鎳種晶層上。以 ENLIGHT™ Silver plate 620 之銀鍍覆浴，將銀鍍覆在鎳上。電流密度為 1.5 A/dm^2 ，並以 10 分鐘完成鍍覆。在整個鍍覆期間對晶圓施加人工光源。光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度為 20°C 至 40°C 。將有 8 至 10 奈米厚之銀層沉積在鎳上。

金屬層之黏著力係以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試測之。在所有電流軌道及匯流排上之鎳和晶圓之矽的界面黏著失敗。

實施例 3

提供如實施例 1 之同型單晶矽晶圓。將晶圓置於金屬鍍覆架上，以背面鋁電極與金屬鍍覆架直接接觸。沿晶圓周邊將電池與架之界面密封，以最小化池背面與鍍覆架間之溶液滲漏。在陽極循環期間，電流自整流器流經架，通

過背面接觸進入池。

電流軌道及匯流排以 5 重量%之過氧化氫水溶液氧化，以確定矽晶表面已氧化。接著，將晶圓(如上段所述於架上)浸泡在於鍍覆池中之組成物水溶液，組成物水溶液包括有 10 公克/公升由胺基磺酸鎳提供之鎳離子，45 公克/公升之氫氟化鈉及 15 公克/公升之磺胺酸。將載有晶圓之架與整流器聯結及以鉑線作為相對電極。此組成物水溶液，晶圓及鉑線係電氣互相聯通。施加陽極電流 0.2 A/dm^2 於晶圓 30 秒鐘。組成物水溶液溫度為室溫。

在電流軌道及匯流排被蝕刻而形成實質上均勻之奈米多孔層後，施加人工光源於晶圓上，將整流器極性顛倒使池成為陰極性而鉑電極為陽極性。光源為 250 瓦鹵素燈。將電流密度維持於 0.1 A/dm^2 ，將有 100 至 500 奈米厚之鎳種晶層鍍覆在經蝕刻的電流軌道及匯流排上。光誘導鍍覆約 30 秒鐘完成。

接著將此鍍鎳晶圓置於含有 ENLIGHT 420 電解銅鍍覆浴(購自羅門哈斯電子材料有限公司)之電解鍍覆池中。晶圓之背面鋁電極聯結整流器，及銅陽極(在池中作為相對電極)。晶圓為陰極，鉑電極為陽極。而浴，晶圓及相對電極電氣聯通，施加 2 A/dm^2 陰極電流 14 分鐘，以將 6 至 10 奈米厚之銅沉積在每個電流軌道及匯流排上之鎳種晶層上。再次，在整個鍍覆期間將人工光源施加至晶圓。光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度則為 20°C 至 50°C 。

將晶圓自電鍍池移出，並測試金屬層對電流軌道及匯

流排黏著力。金屬層之黏著力係以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試測之。沒有可觀察到的證據顯示膠帶上有任何金屬，或沒有任何跡象顯示(即使在鎳和矽之界面)有金屬層自晶圓分離。

實施例 4

依上述實施例 3 所述方法重複進行，惟以銀代替銅鍍在鎳種晶層上。使用含 1 公克/公升濃度之銀離子之 ENLIGHT™ Silver plate 620 之銀鍍覆浴的銀底鍍電鍍溶液，接著又以 ENLIGHT™ Silver plate 620 電鍍浴在銀底鍍層上再鍍上銀層，而將銀鍍在鎳上。將 2 至 2.5 伏特電壓施加在底鍍溶液中 30 秒至 1 分鐘，之後迅將晶圓移至另一銀浴(於此以 2 A/dm² 鍍 10 分鐘)。使用人工之光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度為 20°C 至 40°C。將有 8 至 10 奈米厚之銀層沉積在鎳上。

以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試來測試金屬層之黏著力。所有在電流軌道及匯流排上之金屬沉積物都保持完整。沒有可觀察到的證據顯示膠帶上有任何金屬，或沒有任何跡象顯示(即使在鎳和矽之界面)有金屬層自晶圓分離。

實施例 5

將如實施例 1 同型之單晶矽晶圓依實施例 3 所述置於架上。

接著將晶圓浸泡於在鍍覆池中之組成物水溶液，該組成物水溶液包括有 15 公克/公升之氫氟化鈉及 30 公克/公

升之磺胺酸。將載有晶圓之架聯結整流器及鉑線(作為相對電極)。此組成物水溶液，晶圓及鉑線係電氣互相聯通。將組成物作輕度攪動，並保持在室溫。起初施加 1.2 伏特之陽極電流 0.2 A/dm^2 至晶圓 2 秒，將電流關閉 1 秒。組成物水溶液溫度為室溫。由陽極性至 0 的電流脈衝重覆 30 個循環。在將電流軌道及匯流排被蝕刻而形成實質上均勻之奈米多孔發射極層後，將池由組成物水溶液移出並以去離子水淋洗。

將此摻雜單晶矽之矽晶圓上架，並接著浸泡在含有 ENLIGHT™ 1300 電解鎳覆化學品之鍍覆池中。置有晶圓之架子聯結整流器和固體鎳陽極(充當浴的相對電極)。晶圓充當陰極。而浴，晶圓及相對電極係電氣聯通，並施加 1 A/dm^2 陰極電流 1 分鐘。在整個鍍覆循環將人工光源施加至晶圓。光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度為 30°C 至 50°C 。持續鍍覆直到有 300 奈米厚之鎳種晶層沉積在電流軌道及匯流排上。

接著將此鍍有鎳之晶圓置於含有 ENLIGHT 420 電解銅鍍覆浴之電解鍍覆池中。置有晶圓之架子聯結整流器，及銅陽極(在浴中作為相對電極)。浴，晶圓及相對電極係電氣聯通，施加 2 A/dm^2 陰極電流 14 分鐘以將 6 至 10 奈米厚之銅沉積在每個電流軌道及匯流排上之鎳種晶層上。再次，在鍍覆期間將人工光源施加至晶圓。光源為 250 瓦鹵素燈。鍍覆溫度則為 30°C 至 50°C 。

將晶圓自鍍覆池移出，並測試金屬層對電流軌道及匯

流排黏著力。金屬層之黏著力係以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試測之。雖然匯流排上的金屬層未剝除，在電流軌道上有零星區域之金屬層會自晶圓剝除。發生黏著失敗處為在鎳和晶圓之矽的界面。

實施例 6

依實施例 5 所述方法重複進行，惟多孔整流器循環數目由 30 增加至 45。所有其他製備與條件均相同。

將晶圓自鍍覆池移出，並測試金屬層對電流軌道及匯流排黏著力。金屬層之黏著力係以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試測之。所有在電流軌道及匯流排之金屬沉積物均保持完整。沒有可觀察到的證據顯示膠帶上有任何金屬，或沒有任何跡象顯示(即使在鎳和矽之界面)有金屬層自晶圓分離。

實施例 7

依實施例 5 所述方法重複進行，惟多孔整流器循環數目由 30 增加至 60。所有其他製備與條件均相同。

將晶圓自鍍覆池移出，並測試金屬層對電流軌道及匯流排黏著力。金屬層之黏著力係以 ASTM D3359-97 標準膠帶測試測之。所有在電流軌道及匯流排之金屬沉積物均保持完整。沒有可觀察到的證據顯示膠帶上有任何金屬，或沒有任何跡象顯示(即使在鎳和矽之界面)有金屬層自晶圓分離。

實施例 8

依實施例 5 所述方法重複進行，直到在蝕刻溶液中形

成多孔矽層。

以 AMRAY 1910 二次電子顯微鏡檢測發射極層。在發射極層角錐結構表面係形成了實質上均勻的奈米多孔層。第 1 圖為角錐結構之一者的表面的 170,000 倍掃描式電子顯微鏡(SEM)圖像。如第 1 圖所示及藉由長方形框例示者，在發射極層角錐結構之表面上，係形成深 61.2 奈米(框左上角至右下角)之奈米多孔層。框之寬度經測量為 42.9 奈米(由左至右)而框之高度經測量為 43.7 奈米(由上至下)。

實施例 9

依實施例 7 所述方法重複進行，直到在蝕刻溶液中形成多孔矽層。

另外，在形成奈米孔前，發射極層的薄層電阻(ρ_0)以堅德工程公司之 HM20 型機量測為 17 歐姆(ohm)/平方單位(square)。奈米孔之形成係以如上所述相同程序進行，惟陽極電流至 0 電流脈衝經 60 循環完成。在形成奈米孔後，發射極層的薄層電阻(ρ_1)經量測為 23 歐姆/平方單位。薄層電阻增加 6 歐姆/平方單位或 39%，且於奈米多孔發射極層表面上金屬鍍覆範圍內，使得鍍覆在發射極層上之金屬層將有良好的黏著力。

以 AMRAY 1910 二次電子顯微鏡檢測發射極層。在發射極層角錐結構表面上形成了實質上均勻的奈米多孔層。第 2 圖為角錐結構之一者的表面的 100,000 倍掃描式電子顯微鏡(SEM)圖像。如第 2 圖所示及藉由長方形框例示者，在發射極層角錐結構之表面上，係形成深 104 奈米(框左上

角至右下角)之奈米多孔層。框之寬度經測量為 55.7 奈米(由左至右)而框之高度經測量為 88.3 奈米(由上至下)。

實施例 10

依實施例 6 所述方法重複進行，直到在蝕刻溶液中形成多孔矽層。

奈米孔之形成係以如上所述相同程序進行，惟陽極電流至 0 電流脈衝經 45 循環完成。以 AMRAY 1910 二次電子顯微鏡檢測發射極層。在發射極層角錐結構表面上形成了實質上均勻的奈米多孔層。第 3 圖為角錐結構之一者的表面的 75,000 倍掃描式電子顯微鏡(SEM)圖像。如第 3 圖所示及藉由長方形框例示者，在發射極層角錐結構之表面上，係形成深 80.4 奈米(框左上角至右下角)之奈米多孔層。框之寬度經測量為 43.2 奈米(由左至右)而框之高度經測量為 68.4 奈米(由上至下)。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為單晶矽晶圓正面發射極層之 170,000 倍掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，其係使用陽極脈衝法以氫氟化鈉之水性酸性組成物進行蝕刻，而形成深度 61.2 奈米之均勻奈米多孔層。

第 2 圖為單晶矽晶圓正面發射極層之 100,000 倍掃描式電子顯微鏡(SEM)圖，其係使用陽極脈衝法以氫氟化鈉之水性酸性組成物進行蝕刻，而形成深 104 奈米之均勻奈米多孔層。

第 3 圖為單晶系矽晶圓正面發射極層之 75,000 倍掃描

式電子顯微鏡(SEM)圖，其係使用陽極脈衝法以氫氟化鈉之水性酸性組成物進行蝕刻，而形成深 80.9 奈米之均勻奈米多孔層。

【主要元件符號說明】

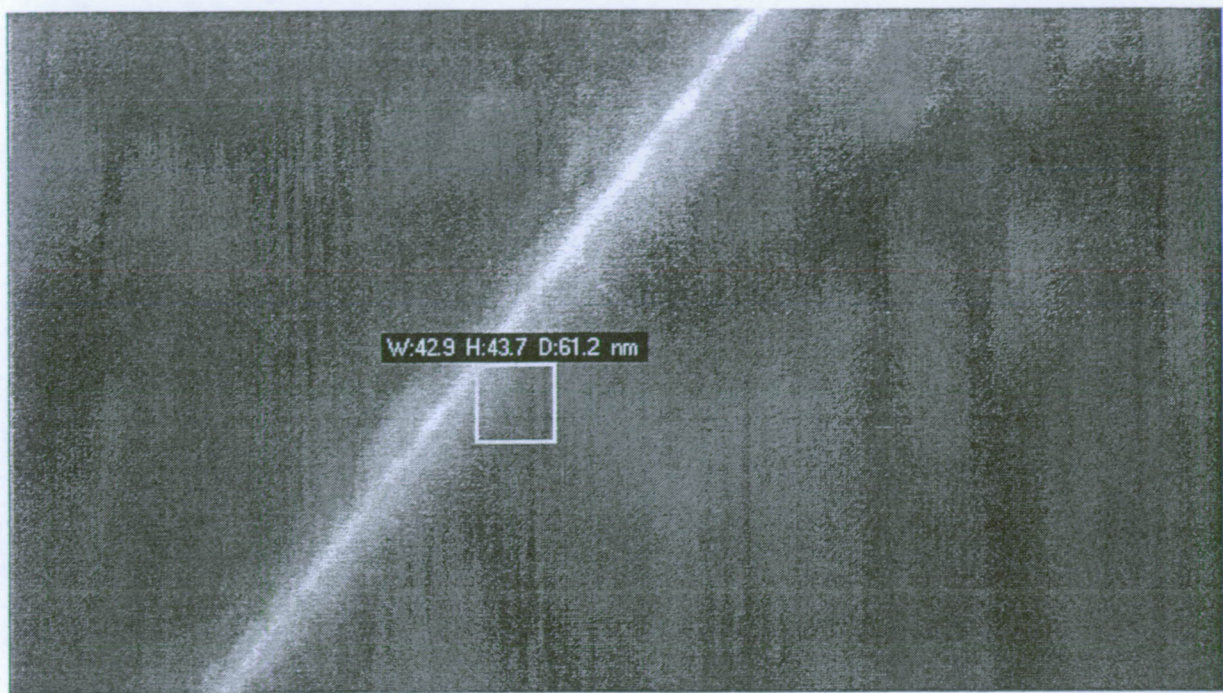
無。

七、申請專利範圍：

1. 一種用以改善金屬對半導體晶圓之黏著力之方法，包含：
 - a)提供包括正面、背面和 PN 接合之半導體晶圓，該正面包含氧化之發射極層；
 - b)將該半導體晶圓與組成物接觸，該組成物包括一或多種氫氟化物來源、一或多種個氟化物鹽、或其混合物，以及一或多種金屬離子來源；
 - c)於該組成物中產生電流；
 - d)施加陽極電流一段預定時間，接著將陽極電流關閉一段預定時間，並重複該施加陽極電流，接著將陽極電流關閉之循環，藉以在該半導體晶圓之該氧化之發射極層上形成奈米多孔層；以及
 - e)施加陰極電流及光，以將金屬沉積在該奈米多孔層上。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該氫氟化物來源係選自鹼金屬氫氟化物，氟化銨，氫氟化銨，氟硼酸鹽，氟硼酸，二氟化錫，二氟化銻，四氟硼酸四丁基銨，六氟化鋁，及脂族胺，芳族胺及含氮雜環化合物之季鹽。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，復包含選自磺胺酸，磺酸，礦酸，胺基酸及羧酸中之一者或多者之酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該金屬離子為鎳離子、鈮離子、鈷離子或銀離子。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該金屬為鎳、鈹、鈷或銀。
6. 一種用以改善金屬對半導體晶圓之黏著力之方法，包含：
 - a) 提供包含正面、背面和 PN 接合之半導體晶圓，該正面包含氧化之發射極層；
 - b) 將該半導體晶圓與組成物接觸，該組成物包括一或多種氫氟化物來源，一或多種氟化物鹽來源，或其混合物；
 - c) 於該組成物中產生電流；
 - d) 施加陽極電流一段預定時間，接著將陽極電流關閉一段預定時間，並重複該施加陽極電流，接著將陽極電流關閉之循環，藉以在該半導體晶圓之該氧化之發射極層上形成奈米多孔層；
 - e) 將該半導體晶圓與金屬鍍覆溶液接觸；以及
 - f) 於該金屬鍍覆溶液中產生電流，以將金屬沉積在該奈米多孔層上。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中之金屬為鎳。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，復包含在該鎳上沉積銅或銀。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，復包含沉積該銅之錫底鍍。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，復包含在該銀上沉積銀底鍍。

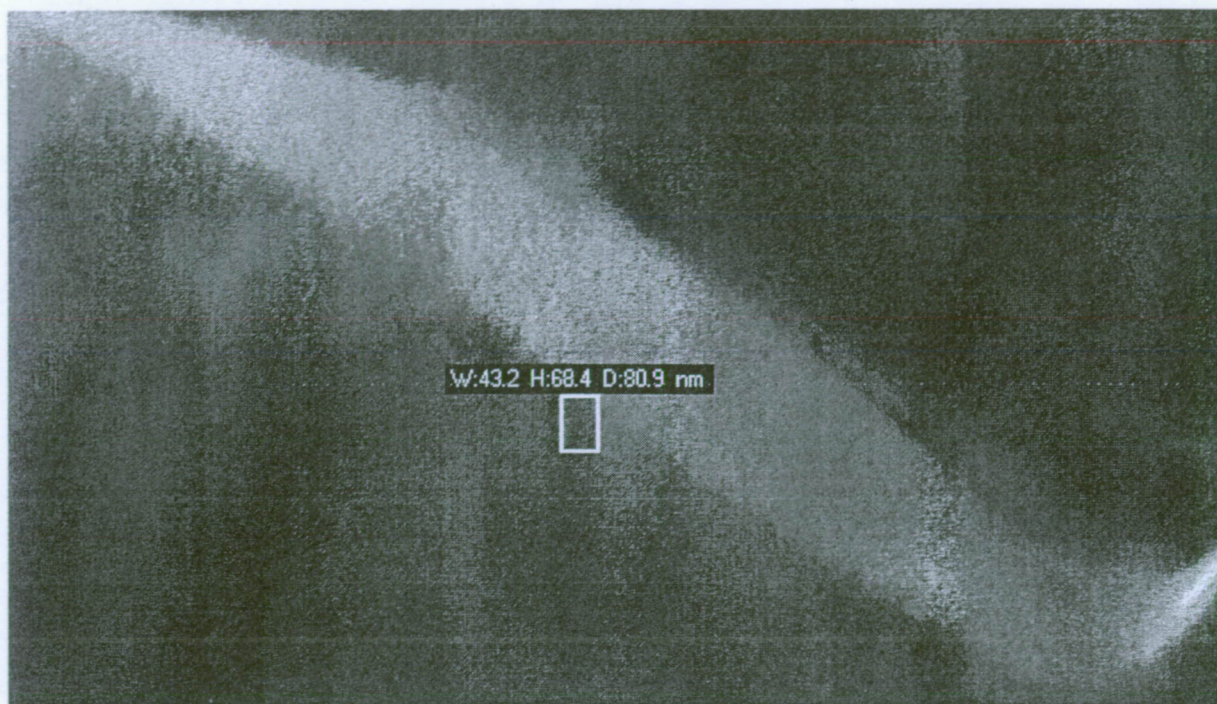
八、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖