

公告本

申請日期	90. 6. 29
案 號	P0115P72
類 別	H01L 21/306

A4
C4

498447

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	蝕刻矽晶圓的方法
	英 文	PROCESS FOR ETCHING SILICON WAFERS
二、發明人	姓 名	1. 米林德 S. 庫卡尼 MILIND S. KULKARNI 2. 哈瑞 F. 俄克 HENRY F. ERK 3. 茱蒂斯 司米特 JUDITH SCHMIDT
	國 籍	1. 印度 2. 3. 美國
	住、居所	1. 美國米蘇里州聖路易市南金沙大道18號 2. 美國米蘇里州聖路易市索羅桑大道6339號 3. 美國米蘇里州聖約翰市麥克紐堤大道9034號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商MEMC電子材料公司 MEMC ELECTRONIC MATERIALS, INC.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國米蘇里州聖彼得斯市珍珠大道501號
	代 表 人 姓 名	大衛 I. 葛蘭 DAVID I. GOLLAND

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 2000年6月30日 60/215,612 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

概略而言，本發明方法係關於半導體晶圓的蝕刻。特別本發明係有關一種水性蝕刻溶液，一種調整蝕刻溶液組成俾對指定量之欲去除原料提供預定表面品質之方法，以及一種使用該溶液蝕刻矽晶圓之方法。

半導體晶圓典型係使用無數處理步驟得自單晶矽鑄錠。矽晶圓由單晶矽鑄錠切片，然後接受各種成形及清潔處理例如切片、擦光、研磨、邊緣成形、化學蝕刻及磨光俾讓晶圓表面變平坦化及光滑，以及於整個處理過程進行無數清潔步驟，俾去除污染物而產生具有光滑平坦且乾淨表面的晶圓。典型晶圓僅於稱作為「磨光側」或「前側」的晶圓一側上磨光，於該側上可由裝置製造商製造多個積體電路。晶圓由鑄錠切片後而於施行清潔及成形處理前，晶圓經常使用條碼加註記號來識別晶圓。條碼係藉雷射束於晶圓表面形成一系列點標記組成。然後此等「硬雷射標記」條碼係藉條碼讀取器讀取俾識別晶圓製程期間或製程後的晶圓。裝置製造商通常要求晶圓以條碼加註硬雷射記號，且常剔除其條碼不再可讀取的晶圓。通常條碼係位於晶圓背側，或位於可製造積體電路之表面對側面。如此，晶圓背側維持「如所蝕刻狀態」，且典型未接受最終磨光處理。

於晶圓經切片以及視需要使用條加註硬雷射記號後，晶圓接受各種成形及清潔處理。於化學蝕刻前，矽半導體晶圓典型具有表面及/或低於表面的損傷例如嵌置微粒及物理

五、發明說明(2)

性損傷例如由上游處理例如擦光、研磨及邊緣成形而加諸晶圓的顯微裂痕、斷裂或應力。損傷通常係出現於由晶圓表面伸展至至少2.5微米區，更典型於晶圓下方至少5微米或更深的深度。裝置製造商要求晶圓大致不含表面及表面下方的損傷。如此，典型方法讓晶圓面接受化學蝕刻步驟而由晶圓表面去除厚度至少約5微米或以上的材料層，提供實質無損傷表面要求的最小去除量係由先前各處理步驟造成的損傷量決定。

除了前文討論之表面及表面下方損傷外，晶圓典型具有特徵表面性粗度，其呈現鋸齒形表面波浪，其特徵為峰至峰距小於約1毫米，典型小於約100微米，又更典型小於1微米；以及峰至谷振幅或垂直距離至少約0.05微米，典型至少約0.1微米，及又更典型至少約0.2微米。晶圓面粗度常直接使用表面地形測量儀器測量，或另外間接經由測量晶圓面光澤或反射比測定。粗糙的晶圓表面容易散射入射於晶圓面的光線。如此，表面粗度增高的晶圓傾向於具有低光澤值，而表面粗度降低的晶圓則傾向於具有高光澤值。裝置製造商通常要求晶圓於蝕刻後符合特定粗度及/或光澤規格，原因在於晶圓背側面典型未經磨光。通常對欲形成積體電路的正面作較苛刻的要求。如此，晶圓製造商典型將晶圓表面接受最終磨光處理，俾降低粗度及提高光澤光度以滿足裝置製造商設定的規格。雖然晶圓的最終粗度或光澤度通常係於正面的最終磨光步驟決定，但於磨光前表面粗度或光澤度直接影響磨光步驟的產出量，因而影

五、發明說明(3)

響晶圓製造過程的整體成本。此外，由於晶圓背面典型未磨光，故晶圓製造商除了由晶圓表面去除一層原料俾消除表面及表面下方損傷外，偏好使用蝕刻方法改良晶圓面光澤度，而於最終磨光步驟前讓兩面的光澤改善。

例行使用的蝕刻劑或蝕刻溶液典型至少含有三種組成分，亦即一種強氧化劑如硝酸、重鉻酸鉀或過錳酸鹽俾氧化晶圓表面；一種溶解劑例如氫氟酸其以化學方式溶解氧化產物；以及一種稀釋劑例如乙酸或磷酸。此等酸的相對比例典型係略為任意選擇，製造具有預定光澤的晶圓要求的去除量則係藉嘗試錯誤決定。雖然希望去除儘可能少量材料俾改良晶圓製程的良率，但須去除足量材料俾去除表面及表面下方損傷而達成預定光澤特性。但使用指定水性蝕刻溶液組合物獲得預定光澤值需要的去除量可能大為超過消除表面及表面下方損傷所需去除量的最低值，結果導致蝕刻過程的無效率，其由晶圓面去除過量矽。此外，即使水性蝕刻溶液之特定組合湊巧產生預定光澤而未去除過量矽，但上游製程的變化可能增減表面下方損傷的發生深度，變更需要去除的最小量，因而該水性蝕刻溶液無法提供有效蝕刻處理。最後，前述水性蝕刻溶液經常扭曲於蝕刻前置於晶圓表面上俾識別晶圓的雷射點。雷射點直徑脹大，故無法藉條碼讀取器讀取，結果導致該晶圓不再適合裝置製造商使用。

綜上所述，仍需要有一種水性蝕刻溶液、決定水性蝕刻溶液組成之方法、以及使用該水性蝕刻溶液蝕刻晶圓面之

五、發明說明(4)

方法，故於預定量之矽已經被去除後可達成預定表面品質，且較佳未破壞硬雷射加註條碼的讀取性。

發明概要

因此本發明之目的包括提供一種水性蝕刻溶液；一種決定溶液組成之方法；一種使用該溶液製造一致蝕刻晶圓之方法；提供一種水性蝕刻溶液及蝕刻方法，其中該水性蝕刻溶液組成經選擇而讓過量原料的去除減至最低，同時產生具有預定表面品質的蝕刻晶圓；提供一種酸蝕刻方法以及一種決定其中使用溶液組成之方法，俾減少由反應副產物氣泡或蝕刻使用的外來氣體黏著於表面造成的表面不規則或氣泡罩蓋效應；提供使用雙成分式水性蝕刻溶液之酸蝕刻方法；提供一種水性蝕刻溶液以及蝕刻硬雷射加註記號晶圓之方法，故蝕刻後晶圓具有加強的條碼讀取性；提供一種水性蝕刻溶液其可改良蝕刻步驟之產出量；提供一種水性蝕刻溶液以及蝕刻方法其可改良隨後磨光步驟之產出量；以及提供一種水性蝕刻溶液及蝕刻方法其可減低蝕刻製程之操作成本。

因此簡言之，本發明係針對一種蝕刻矽半導體晶圓之方法，其中矽晶圓至少一面係接觸一種包含氫氟酸、氧化劑以及視需要而存在之稀釋劑之水性蝕刻溶液，其中氫氟酸以及視需要而存在之稀釋劑及/或氧化劑於該水性蝕刻溶液的濃度經選擇而操控有效液相擴散時間尺度或有效質量移轉時間尺度，係以有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，定量；以及化學動力學時間尺度，係以蝕刻環境之動態阻力，

五、發明說明(5)

$R_{r,i}$ ，定量，俾提供蝕刻後晶圓表面品質與蝕刻處理期間被去除的矽數量之預定比，因此當由晶圓表面去除所要之矽數量時，結果所得蝕刻後表面具有預定表面品質。

本發明進一步係針對一種蝕刻矽半導體晶圓之方法，其中氧化劑濃度係超過氧化欲被去除矽需要的濃度，以及氫氟酸及稀釋劑於水性蝕刻溶液之濃度係藉下述方式選擇，首先，根據下述方法決定於水性蝕刻溶液中某個氫氟酸濃度範圍以及某個稀釋劑濃度範圍之表面品質與去除量間的關係

(a)於蝕刻環境蝕刻矽樣本，蝕刻方式係經由樣本接觸一種經校準的包含已知濃度氫氟酸、氧化劑、及稀釋劑之水性蝕刻溶液經歷一段時間由樣本表面去除定量矽；

(b)決定於步驟(a)由樣本表面去除的矽數量以及蝕刻後樣本的表面品質；

(c)重複步驟(a)及(b)經歷不同接觸時間俾對步驟(a)的經校準的水性蝕刻溶液組成決定表面品質與於蝕刻環境由樣本表面去除的矽數量間之關係；

(d)使用具有各種已知濃度氫氟酸以及視需要的各種已知數量稀釋劑之經校準後的水性蝕刻溶液重複步驟(a)至(c)；以及

(e)決定於水性蝕刻溶液之氫氟酸以及視需要存在的稀釋劑濃度，該濃度將產生一種蝕刻後晶圓，因此一旦基於對步驟(a)至(d)之校準後水性蝕刻溶液於蝕刻環境之表面品質與由樣本表面去除的矽數量間的關係，而所要之矽數量

五、發明說明(6)

已經由於蝕刻環境的被蝕刻晶圓表面去除時，蝕刻後晶圓表面具有預定表面品質。

本發明係關於一種蝕刻具有硬雷射條碼記號之矽半導體晶圓之方法，其中該矽晶圓之至少一面接觸一種包含氫氟酸、氧化劑及稀釋劑之水性蝕刻溶液，其中該氫氟酸及稀釋劑於水性蝕刻溶液之濃度經選擇而操控有效質量轉移阻力， $R_{m,eff,i}$ ，以及蝕刻環境之動態阻力， $R_{r,i}$ ，俾操控有效質量轉移阻力， $R_{m,eff,i}$ ，與蝕刻環境之動態阻力， $R_{r,i}$ ，間之比，讓蝕刻後表面之硬雷射加註記號條碼的讀取性不致於被蝕刻過程破壞。

最後，本發明係關於於蝕刻週期期間經由以種類平衡要求的速率添加氫氟酸、需要的氧化劑以及視需要添加的稀釋劑俾維持蝕刻週期期間於浸沒蝕刻環境下的蝕刻溶液組成，俾維持蝕刻溶液的恆定組成。

圖式之簡單說明

圖1a及1b為線圖，顯示蝕刻處理之磨光效率如何隨著有效質量轉移阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比的提高而改變的實例，其中該比值係經由增加膜厚度同時維持恆定有效擴散率而變更(1a)；以及其中該比值係經由降低有效擴散率同時維持恆定膜厚度而改變(1b)。

圖2為示意圖顯示氣泡對雷射點的罩蓋效應。

圖3a、3b、3c及3d顯示對具有不等氫氟酸HF，以及增稠劑(亦即磷酸)THK濃度之規度化表面粗度， Φ ，與去除量Y間之關係。

五、發明說明(7)

圖4a及4b為直方圖顯示快速蝕刻方法(4a)及習知蝕刻方法(4b)之光澤度值之變化。

圖5a及5b顯示藉習知方法(5a)及本發明方法(5b)蝕刻晶圓表面各個位置的平坦度。

圖6a及6b為示意圖顯示用於蝕刻實驗之蝕刻配置以及經修改的蝕刻配置。

圖7顯示使用經修改的蝕刻配置蝕刻的晶圓表面各位置之平坦度。

圖8a及8b為影像顯示藉習知方法蝕刻晶圓後(8a)以及藉本發明方法蝕刻晶圓後(8b)之晶圓表面的條碼。

圖9a及9b為線圖顯示外來氣泡對光澤度(9a)及粗度(9b)的影響。

發明之詳細說明

根據本發明發現一種決定水性蝕刻溶液組成、蝕刻後晶圓表面品質、與晶圓於蝕刻環境蝕刻後由晶圓表面去除的矽數量間之關係之方法。當決定欲由晶圓去除的矽數量以及蝕刻後晶圓之預定表面品質時，可基於該決定的關係選擇水性蝕刻溶液，因此當使用該選定溶液蝕刻晶圓俾去除預定量矽時，蝕刻後的表面將具有預定的表面品質。此外，經由根據本發明方法適當選擇水性蝕刻溶液，先前已經接受硬雷射加註條碼記號處理的半導體晶圓可被蝕刻而改善表面品質，但未破壞硬雷射加註條碼記號的讀取性。

本發明讓水性蝕刻溶液濃度經選擇而影響有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，以及動態阻力， $R_{r,i}$ ，有效質量移轉阻力

五、發明說明(8)

可抑制反應物接觸晶圓表面；以及動態阻力可控制反應物氧化且由晶圓表面去除矽的速率。晶圓影響有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比，可對蝕刻過程去除的指定量的矽提升或降低蝕刻表面品質。此外，有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比可操縱讓氣泡罩蓋之發生率減低，俾允許蝕刻晶圓表面而實質上並未劣化硬雷射加註條碼記號。由於難以有效測量精確有效質量移轉阻力及動態阻力，故本發明利用一種方法其中濃度效應經實驗測得係隨表面品質及去除量之函數變化。

典型蝕刻處理涉及矽晶圓表面曝露於水性蝕刻溶液，該溶液包含氧化劑俾氧化表面矽以及溶解劑例如氫氟酸俾由表面去除氧化後的矽。部分蝕刻反應副產物典型係以氣態形式出現。例如包含硝酸及氫氟酸之水性蝕刻溶液可產生氮氧化物及/或氫氣。蝕刻機構包括下列步驟：(1)輸送於液相之反應物由散裝水性蝕刻溶液至晶圓表面；(2)於晶圓表面反應，產生液相及氣相產物；(3)氣態產物由矽表面脫離；以及(4)輸送液態及氣態產物至散裝水性蝕刻溶液。

總蝕刻速率受特定蝕刻過程之有效質量轉移阻力， $R_{m,eff,i}$ ，以及動態阻力， $R_{r,i}$ ，的影響。反應物及反應產物係通過停滯液體膜或有效質量移轉膜(其提供有限有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$)，隨後反應物才有可與晶圓表面的矽反應，以及隨後反應產物才可成功地離開表面。有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，表示反應物及氣泡之液相輸送提供的阻力，以及氣泡由表面脫離的阻力。有效質量移轉膜厚

五、發明說明(9)

度以及因此有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，係依據蝕刻環境之流力、水性蝕刻溶液黏度、以及氣泡罩蓋效率(容後詳述)。如此，有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，直接影響蝕刻製程步驟(1)、(3)及(4)速率。蝕刻處理之動態阻力， $R_{r,i}$ ，直接影響蝕刻製程步驟(2)速率。動態阻力， $R_{r,i}$ ，為化學反應動力學之函數，因此係依據蝕刻環境溫度以及受水性蝕刻溶液反應物濃度影響的晶圓表面之反應物濃度決定。當有效質量移轉及動態阻力之幅度可相媲美時，動態及有效質量移轉阻力二者影響蝕刻速率，但當動態阻力與有效質量移轉阻力間之差異顯著時，較高阻力控制總蝕刻速率。由於有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，及動態阻力， $R_{r,i}$ ，彼此互相影響，故步驟(1)至(4)受兩種阻力的有效影響。於典型蝕刻環境，蝕刻速率通常受有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，控制。

矽晶圓表面品質典型係以表面粗度或光澤測量，其中晶圓粗度為表面地形的測量值，而光澤為晶圓表面反射光測量值。如前述，粗糙晶圓面易散射表面反射光。如此，表面粗度增加的晶圓傾向於具有低光澤值，而表面粗度降低的晶圓傾向於具有高光澤值。不欲受任何特定理論所限，相信經由使用酸性水性蝕刻溶液而由晶圓表面蝕刻規定量的矽製造的蝕刻表面之表面品質例如光澤度或粗度受蝕刻環境的有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，及動態阻力， $R_{r,i}$ ，影響。精確言之，蝕刻後晶圓的光澤與蝕刻過程被去除的矽數量之比(後文稱作光澤對去除比，常用作蝕刻溶液之磨

五、發明說明(10)

光效率， η_{pol} ，測量值)係隨著特定蝕刻環境之有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比值的升高而增加，達到最高值，然後以漸近方式降低，如圖1a所示。相對地，蝕刻後晶圓表面粗度對蝕刻過程去除的矽數量之比(後文稱作粗度對去除比)係隨著蝕刻環境的有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比的增高而降低，到達最低值，然後以漸近方式升高。某些情況下，依據蝕刻溶液決定，光澤對去除比隨著有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比的升高而增加，且漸近趨近於最大值，如圖1b所示。對應地，粗度對去除比隨著蝕刻環境的有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比的升高而降低，且漸近趨近於最低值。須注意，此處所述蝕刻處理之磨光效率說明由蝕刻處理造成表面粗度的降低，而非藉隨後機械或化學機械表面平順處理(換言之習知「磨光」處理)造成的表面的粗度的減低。

有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，增高，通常係由於蝕刻環境的流體動力學對直接位在晶圓表面的質量移轉膜厚度增加的結果。存在有薄膜及對應之有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，經由影響晶圓表面之峰及谷相對蝕刻速率而降低蝕刻期間的表面粗度。特別，因有效質量移轉膜於晶圓表面之峰比晶圓表面之谷更薄，故由於局部有效質量移轉阻力較低，故反應物較為容易攻擊峰而非谷。易言之，蝕刻處理反應物之產物由於接近峰處比谷處的有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ 較低，故由峰表面比谷表面更快速接觸且更快

五、發明說明(11)

速鬆脫。對指定有效質量移轉輸送膜厚度而言，峰與谷間之蝕刻速率差異進一步隨著反應物有效擴散率的降低而提高。有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，可藉加入稀釋劑如磷酸、乙酸、硫酸或其混合物而提高，藉著控制/降低晶圓面之峰與谷間的蝕刻速率差異。添加稀釋劑可影響有效質量輸送膜厚度以及反應物擴散率，因而改變有效質量輸送阻力。如此，此等稀釋劑常以高濃度添加至水性蝕刻溶液，故可以較低去除數量而產生較高光澤且較低粗度的經蝕刻的晶圓。

酸性蝕刻製程之氣態副產物形成氣泡，於此處稱作為「內生氣泡」；而習知注入蝕刻溶液促進混合的非反應性氣泡則於此處稱作為「外來氣泡」。內生氣泡於鬆脫前黏附於矽表面經歷一段時間。晶圓面存在有內生氣泡以及已經鬆脫但尚未離有效質量移轉薄膜的內生氣泡也影響蝕刻製程的有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，形成所謂的「氣泡罩蓋效應」。此外，未進行蝕刻反應，內生性或外來氣泡附著於晶圓面，如此影響表面形態。換言之，晶圓表面受氣泡遮蓋位置於蝕刻過程形成峰，原因在於被氣泡遮蓋位置未進行蝕刻之故。如此雖然氣泡罩蓋效應傾向於提高有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，但也造成晶圓面品質低劣。

表面之氣泡罩蓋效應強度係與氣泡由晶圓面輸送至溶液本體之氣泡輸送阻力對氣泡形成阻力之比有關。氣泡形成阻力係與蝕刻製程的動態阻力， $R_{r,i}$ ，有關。換言之，隨著動態阻力， $R_{r,i}$ ，的降低，氣泡形成阻力降低，結果導

五、發明說明(12)

致内生性氣泡的形成增加，換言之氣泡形成的時間尺縮短。氣泡輸送阻力隨著有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ 、表面張力及矽表面形態的升高而增加。因此，由於水性蝕刻溶液黏度以及蝕刻環境的流體動力學影響有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，故對應地也影響氣泡輸送阻力。若氣泡輸送阻力對氣泡形成阻力之比係大於臨界氣泡罩蓋阻力比(各個蝕刻環境皆有特定臨界氣泡罩蓋阻力比)，則蝕刻製程產生非均勻表面，帶有氣泡罩蓋效應引起的峰。此種情況下，形成於表面的内生性氣泡留在表面的時間夠長，而造成被罩蓋位置與未經罩蓋位置間可察覺的去除差異。相反地，當氣泡輸送阻力對氣泡形成阻力係小於此臨界比值，則内生性氣泡顯示罩蓋效應可忽略，換言之，内生性氣泡於經罩蓋與未經罩蓋位置間之去除出現可察覺的差異前已經有表面鬆脫。

對每種蝕刻環境而言，皆存在有一個有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之臨界比，高於該臨界比值，氣泡罩蓋劣化晶圓表面速率造成蝕刻處理之磨光效率降低。此種氣泡罩蓋臨界比係出現於有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之臨界比之前或之後，後述臨界比於無氣泡罩蓋條件下，磨光效率理論值達最大值。如此如圖1a所示，為了增加有效質量輸送膜厚度，光澤對去除比(亦即磨光效率， η_{pol})最初係隨著有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，與對動態阻力， $R_{r,i}$ (後文稱作有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比)的升高

五、發明說明(13)

而增加；但當氣泡罩蓋效應因有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ 升高而增加時，表面品質的劣化因氣泡罩蓋效應而增加，最終造成光澤對去除比(換言之磨光效應， η_{pol})降低，峰表示於無氣泡罩蓋下的磨光效率理論最高值。若有效質量輸送阻力因有效擴散率的降低而升高時，發生類似的表面因氣泡罩蓋劣化現象。此外，雖然變更質量輸送膜厚度的最理想光澤對去除比係出現在相當高的有效質量移轉阻力，但熟諳技藝人士俗稱為「腦部圖案」或「橘皮」的表面不規則，甚至可能在最大值之前因氣泡罩蓋而引起，故較佳於低於最理想光澤對去除比或最理想磨光效率的某種程度蝕刻晶圓。

除了影響蝕刻製程的磨光效率外，氣泡罩蓋黏附於雷射點內部或周圍的受損區比晶圓的其餘部分更強力。如此內生性氣泡典型不會由雷射點內側或周圍表面脫離，或至少內生氣泡於雷射點附近的平均滯留時間比晶圓表面其餘部分的滯留時間更長。如此，因硬雷射加註記號引起的雷射點周圍及內側的受損部分具有較高氣泡罩蓋效應，結果導致雷射點附近的表面不規則。此外，由於內生性氣泡黏附於雷射點內部及周圍位置，水性蝕刻溶液之流體力學於接近雷射點受影響，結果導致接近雷射點的混合強度改變，形成具有不同混合強度的局部流口袋。由於蝕刻是一種高度質量移轉影響過程，故混合強度大為影響蝕刻速率。局部混合強度差異，導致局部蝕刻速率差異，造成稱作「雷射點中斷」的雷射點幾何扭曲，如圖2所示。

五、發明說明(14)

如此藉加入高濃度黏稠稀釋劑來提高蝕刻製程效率，增加雷射點附近的氣泡罩蓋效應，結果導致雷射點中斷。帶有較低稀釋劑濃度的酸性混合物提供較低有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，如此讓雷射點中斷減至最低。但於較低稀釋劑濃度，由於有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，較低的結果，磨光效率也較低。因此須由晶圓面去除較多矽，俾達成蝕刻面上規定的光澤度或粗度。

因此，較佳有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比係藉降低動態阻力， $R_{r,i}$ ，及蝕刻溶液黏度升高。動態阻力， $R_{r,i}$ ，係與水性蝕刻溶液的蝕刻成分濃度成反比。換言之，經由提高水性蝕刻溶液之氫氟酸濃度，反應速率增高，因而動態阻力， $R_{r,i}$ ，降低。如此根據本發明，可提升氫氟酸濃度俾增高有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比。相反地，可降低氫氟酸濃度俾減小有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比。由於動態阻力， $R_{r,i}$ ，主要隨溶解劑(例如氫氟酸)濃度之函數而變化，故氧化劑較佳係維持於氧化欲去除的矽數量所需化學計算量濃度。典型稀釋劑如磷酸通常之黏度係大於氫氟酸。蝕刻溶液黏度可藉降低稀釋劑而減低，如此造成有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，之對應降低。此種有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，之降低可藉減低動態阻力， $R_{r,i}$ ，(換言之藉提高氫氟酸濃度)補償，故有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比維持於高值。提高氫氟酸濃度與降低黏稠稀釋劑濃度，不僅提升有

五、發明說明 (15)

效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比，同時也增加臨界氣泡罩蓋限度，表示對較高有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比，氣泡罩蓋效應維持可忽略。如此獲得較寬的操作窗，其中於無顯著氣泡罩蓋效應存在下可達成較高磨光效率，否則此種較高磨光效率對較高黏度蝕刻溶液而言為不可能達成。如此，藉由於提高氫氟酸與降低黏稠稀釋劑濃度，可維持高光澤對去除比，且可實質減低氣泡罩蓋效應。此外，對指定蝕刻環境而言，水性蝕刻溶液之氫氟酸、稀釋劑及氧化劑濃度與有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比間存在有某種關係，故水性蝕刻溶液濃度可選擇俾影響於蝕刻環境之有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比，故達成品圓蝕刻面品質與藉蝕刻製程由表面去除的矽數量間之預定比例。

本發明之蝕刻製程採用由單晶矽鑄錠切片而得之單晶矽半導體晶圓作為起始物料，該矽晶圓進一步使用習知研磨裝置處理而決定晶圓周圍輪廓，以及粗略改善正面及背面的概略平坦度及平行程度。如此，矽晶圓可使用熟諳技藝人士已知之任一種手段由鑄錠切片，例如內直徑切片裝置或線鋸切片裝置。此外，一旦晶圓由鑄錠切片，則晶圓的周緣較佳經過圓化，俾降低進一步處理期間晶圓受損的風險。然後晶圓接受習知研磨製程俾減低因切片過程造成的非均勻損傷，以及改進晶圓的平行度及平坦度。此種研磨製程為熟諳技藝人士眾所周知。典型研磨製程通常由各表

五、發明說明 (16)

面去除約20微米至約30微米材料，俾粗略改善平坦度，研磨處理例如使用樹脂接合的1200至6000號輪於約2000 RPM至約4000 RPM操動。經常晶圓接受多次擦光處理，其中含粒徑約3微米至約20微米之磨粒的磨蝕漿液用以由各面去除約5微米至約100微米材料，俾改良晶圓平坦度。

矽半導體晶圓可為任何導電型及電阻型，其適合用於特定半導體用途。此外，晶圓可具有任何直徑以及適用於特定半導體用途的目標厚度。例如，直徑通常至少約100毫米，及典型為150毫米、200毫米、300毫米或以上，而厚度由約475微米至約900微米或以上，厚度典型隨著直徑加大而增厚。晶圓也可具有任何晶體方向性。通常晶圓具有<100>或<111>晶體方向性。

已經由鑄錠切片且如前述接受機械成形處理，晶圓典型具有表面及/或表面下方缺陷，例如經由上游處理如擦光、研磨及邊緣成形而嵌置的微以及對晶圓造成的物理損傷例如微小裂縫、斷裂或應力。此種損傷通常係出現由晶圓表面伸展至晶圓表面下方至少約2.5微米或更深的區域。此外，晶圓表面通常具有表面粗度至少約0.05微米，典型至少約0.1微米，及又更典型約0.2微米。表面粗度可使用任一種表面粗度測量裝置處理。此等裝置為業界眾所周知。例如表面粗度可使用市面上購自恰曼(Chapman)儀器公司(紐約州，羅查斯特)的MP 300表面測量裝置測量，或其它度量衡裝置測量例如AFM顯微鏡、諾馬斯基(Nomarski)顯微鏡50倍放大，維寇(Wyko)-2D顯微鏡配備有10倍放大，

五、發明說明(17)

或光學干涉計測量。另外，表面品質可藉測量晶圓表面光澤而間接決定。光澤可使用任一種可測量晶圓表面反射光的裝置測量。此種裝置為業界眾所周知。例如光澤可使用市面上購自BYK-加能(Gardner)(馬里蘭州，銀泉市)的鏡-三-光澤(mirror-tri-gloss)測量裝置測量。

本發明使用酸性水性蝕刻溶液而由晶圓表面去除所要之矽數量俾去除表面損傷及改善晶圓表面品質。由晶圓表面去除的矽數量較佳至少約2.5微米，更佳至少約5微米，及最佳高達10微米、30微米或大於30微米，故含前述損傷區域被去除。此外，本發明可用於去除任何其它可藉由晶圓表面去除矽而消除的表面或表面下方損傷，或單純由晶圓表面去除所要之矽數量。晶圓表面的期望品質係基於裝置製造商決定的晶圓成品的期望品質，或藉磨光及蝕刻方法效率決定。

典型期望光澤或粗度值係基於客戶規格選擇。但就此方面而言，須注意對特定材料去除量而言，隨著期望表面品質的增高(換言之光澤增加及/或預定粗度降低)，有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比須提高俾提供表面品質對去除量，結果導致氣泡遮蓋程度的增加。此外，雖然有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，可藉加入黏稠稀釋劑提高，但增加黏稠稀釋劑濃度，容易提高水性蝕刻溶液黏度，因而出現氣泡罩蓋效應而降低整體蝕刻速率。因此，較佳降低稀釋劑濃度俾減低氣泡罩蓋效應，同時提高氫氟酸濃度俾減低動態阻力， $R_{r,i}$ ，如此提高有效質量移

五、發明說明 (18)

轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比。

但提高氫氟酸濃度可能造成晶圓表面沾染程度的增加。不欲受任何理論所限，相信部分蝕刻產生的沾染為氫氟酸未能去除的矽次級氧化物。矽次級氧化物係於酸混合物的氧化能力變弱時產生。因此，水性蝕刻溶液比過量硝酸或其它氧化劑為佳。

於立式蝕刻環境下，例如習用於蝕刻晶圓的立式蝕刻裝置，晶圓由混合酸蝕刻槽移至快速傾注清洗槽。典型當矽晶圓由混合酸晶圓槽移至快速傾注清洗槽時，有一薄層水性蝕刻溶液附著於矽晶圓。若晶圓由混合酸蝕刻槽移至快速傾注清洗槽相對於蝕刻速率的時間短，則於移轉期間極少蝕刻。但若該段時間長，或若蝕刻速率夠高，則當晶圓由混合酸蝕刻槽移至快速傾注清洗槽時，可能出現相當大量的蝕刻。

此外，相信若蝕刻速率夠高，則於晶圓由混合酸蝕刻槽移至快速傾注清洗槽時，不會出現氧化物由晶圓表面有效去除，蝕刻過程產物於晶圓面的濃度提高，造成晶圓表面的沾染。如此，藉由從混合酸蝕刻槽移轉晶圓至快速傾注清洗槽要求的最短移轉時間加諸機械限制的結果，於極高蝕刻速率時沾染的耗損增加。此外，較佳選擇預定量的蝕刻表面，除了減低氣泡罩蓋效應及沾染效應外，也平衡最終磨光處理產出量與蝕刻處理產出量。但須注意，未悖離本發明之範圍可選擇蝕刻表面的期望品質，而未顧慮磨光處理或蝕刻處理效率。

五、發明說明(19)

因此根據本發明，晶圓面接觸水性蝕刻溶液。水性蝕刻溶液包一定濃度的氧化劑，其至少為由晶圓表面去除矽氧化時需要的化學計算濃度，其中氧化劑係選自過錳酸鉀、重鉻酸鉀、臭氧、過氧化氫、硝酸及其混合物組成的組群。此外，水性蝕刻溶液包含一定濃度氫氟酸，以及視需要一種選自乙酸、磷酸、硫酸及其混合物組成的組群之稀釋劑。氫氟酸及稀釋劑於水性蝕刻溶液之濃度係基於對指定蝕刻環境蝕刻晶圓的表面品質與欲去除的矽數量間的關係經實驗決定。

因此根據本發明方法，水性蝕刻溶液之氫氟酸及稀釋劑濃度係於大致相同蝕刻環境蝕刻矽樣本決定，而於該環境下蝕刻隨後其它矽晶圓。特別矽樣本係於相同蝕刻裝置使用大致完全相同的操作條件蝕刻，例如溫度以及水性蝕刻溶液相對於晶圓的流體動力學。較佳矽樣本係使用相同成形及清潔過程準備，故矽樣本表面的晶體形態類似矽晶圓。更佳，矽樣本係由單晶矽鑄錠切片，使用與蝕刻前矽晶圓完全相同的處理步驟進一步成形及清潔。如此，矽樣本較佳為類似欲蝕刻的晶圓之矽晶圓。

矽樣本接觸第一校準後水性蝕刻溶液(包含已知濃度氫氟酸，以及視需要之已知濃度稀釋劑以及至少化學計算量的氧化劑)經歷一段時間，俾於蝕刻環境由樣本表面去除定量矽。特定蝕刻環境可選自任何用以蝕刻單晶矽晶圓表面的環境。例如晶圓表面可藉旋轉蝕刻接觸水性蝕刻溶液，其中晶圓表面置於旋轉卡盤上，水性蝕刻溶液噴灑於附著卡

五、發明說明 (20)

盤該面的對側面，同時晶圓以高速旋轉。雖然並無嚴苛狹窄限制，但卡住晶圓轉速係於每分鐘10至約1000轉。

另外，可使用立式蝕刻裝置，其中一或多個晶圓浸沒於水性蝕刻溶液同時旋轉。立式蝕刻方法經常包括通入非反應性氣體(例如氫氣、氮氣、氧氣及貴氣如氫氣及氫氣，以及化合物氣體如二氧化碳)於蝕刻過程通氣通過蝕刻溶液。此等外來氣泡藉改良立式蝕刻裝置的混合而提升蝕刻過程效率。出乎意外地，外來氣泡額外輔助內生氣泡由晶圓表面脫離，如此降低有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，及對應之氣泡罩蓋效應。但當晶圓由立式蝕刻裝置移至用以由晶圓表面清洗殘餘水性蝕刻溶液的快速傾注清洗槽時，外來氣泡也黏著於晶圓表面。如此，由水性蝕刻溶液移出浸沒的晶圓前，非反應性氣體的通氣較佳結束經歷一段滯留時間，俾允許至少實質上全部接晶圓面的非反應性氣泡由晶圓表面脫離。

較佳氧化劑及氫氟酸濃度係經由於蝕刻處理期間，以足夠維持水性蝕刻溶液濃度於約略最初選定的水性蝕刻溶液濃度至蝕刻完成為止，以至少約略選定的蝕刻溶液濃度添加氧化劑之氫氟酸而將其濃度維持於恆定值。更佳以高於初濃度之濃度添加額外氧化劑及氫氟酸，俾將添加至溶液的額外水量減至最低。如此，於蝕刻處理過程，以足夠維持整個蝕刻處理期間混合槽之氫氟酸濃度的速率添加濃度至少約10%重量比，更佳至少約25%重量比，及又更佳濃度為50%重量比或以上的氫氟酸。同理，於蝕刻過程期間

五、發明說明 (21)

連續添加濃度至少50%重量比，及更佳至少70%重量比或以上的硝酸，俾維持氧化劑濃度高於氧化欲去除的矽要求的化學計算量。於典型蝕刻處理期間，多個晶圓經蝕刻，造成反應物濃度的顯著減低，如此需添加反應物俾維持恆定濃度。須注意反應物濃度與表面品質對去除量之關係可使用單一晶圓決定，結果導致濃度減低極小，因而於此步驟期間無需添加額外量反應物。換言之，當決定提供預定磨光效率需要的反應物濃度時，若僅使用單一晶圓或少數晶圓，可能於蝕刻過程無需連續補充反應物俾維持溶液濃度。

於定量矽已經由矽樣本表面去除後，測量矽樣本俾決定由樣本表面去除的矽量。此外，蝕刻樣本表面經測量俾決定表面光澤度粗度。其次，第二個矽樣本接觸相同水性蝕刻溶液經歷不同接觸時間，讓不同量材料由樣本去除。然後測量第二矽樣本決定由第二樣本表面去除的矽量，蝕刻後第二樣本表面經測量決定表面光澤度及粗度。如此，決定於蝕刻環境對第一校準後水性蝕刻溶液之表面品質與由樣本表面去除矽量間的關聯。然後該關聯可以圖形表示，將表面品質相對於由表面去除的矽量作圖，故畫一條線通過二資料點或畫曲線通過多個資料點決定該關係的線性或非線性近似值。較佳，額外矽樣本使用第一經校準的水性蝕刻溶液蝕刻不等接觸時間，俾產生額外資料，該資料可用以形成更準確的表示期間的關係。類似關係可使用具有氫氟酸及稀釋劑之各種已知濃度的額外校準後水性蝕刻溶

五、發明說明 (22)

液決定，故對各校準後水性蝕刻溶液而言，表面品質與去除量間的關係可對指定蝕刻環境，對各種水性蝕刻溶液組成以實驗方式決定，如圖3a至3d所示。

各種校準後水性蝕刻溶液選定的濃度範圍將蝕刻過程的蝕刻環境選擇。例如對典型產業蝕刻裝置如立式蝕刻裝置而言，各種校準後水性蝕刻溶液的氫氟酸濃度較佳係選擇由約0.5%重量比至約15%重量比之範圍；依據蝕刻環境決定可使用大於約15%重量比之範圍。此外，各種校準後水性蝕刻溶液之稀釋劑濃度較佳係選擇磷酸濃度於0%重量比至約8%重量比，以及乙酸濃度於0%重量比至約35%重量比之範圍。如同氫氟酸，此等濃度範圍可隨蝕刻環境改變。

除了基於矽樣本所得資料以圖形決定蝕刻表面品質與去除的矽量間的關係外，也可以數學模式化決定期間關係，將表面品質對去除的量之比以呈氫氟酸濃度及稀釋劑濃度二者之函數經數學模式化。任何裝置皆可用於數學模式化表面形狀資料，包括但非限於設計用於模式化三度空間表面的電腦軟體程式。熟諳技藝人士了解此種電腦軟體程式適用於三度空間模式化。例如得自數學工作(MathWorks)公司(麻省，納堤克)的梅特列(Matlab)軟體適用於三度空間數學模式化。但當表面品質與去除量間的關係可被模式化成有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之函數時，氣泡罩蓋效應之有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之臨界比值隨著蝕刻環境以及選用於蝕

五、發明說明 (23)

刻溶液的組成分改變；如此，表面品質與去除量間的關係被模式化成爲各蝕刻環境各種蝕刻溶液類別之有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之函數。

根據本發明方法，一旦選定預定表面品質對去除量，則可基於實驗測定的關係決定水性蝕刻溶液。藉本發明方法決定的水性蝕刻溶液蝕刻後的晶圓將於去除預定去除量後產生具有預定表面品質的蝕刻後晶圓。

本發明之另一具體實施例中，發現一種蝕刻於其至少一面上有個硬雷射加註條碼記號的矽晶圓之方法，俾由表面去除矽而提供蝕刻後表面經改善的表面品質，其中蝕刻後晶圓的硬雷射加註條碼記號實質未被劣化。藉硬雷射加註條碼記號處理形成的點的幾何劣化，造成「雷射點中斷」，其中雷射點直徑脹大，結果變成無法藉標準條碼讀取裝置讀取條碼。如此硬雷射加註條碼至條碼不復可讀取之前「實質上不會劣化」。因此根據本具體實施例之方法，水性蝕刻溶液濃度經選擇而降低氣泡罩蓋效應，讓有硬雷射加註條碼記號的矽晶圓可於立式蝕刻環境蝕刻，而實質上並未劣化硬雷射加註的條碼。

根據本具體實施例，首先於晶圓表面產生硬雷射加註條碼記號，晶圓先前由單晶矽鑄錠切片，以及進一步使用前述習知邊緣成形、研磨、擦光及清潔製程作選擇性處理。典型地，於硬雷射加註記號後，晶圓通過額外機械成形處理例如擦光處理，但於某些案例可能不必要。然後，硬雷射加註記號晶圓置於混合酸蝕刻槽，其中硬雷射加註記號

五、發明說明 (24)

晶圓以及更佳一群硬雷射加註記號晶圓接觸水性蝕刻溶液的同時接受旋轉。雖然單一浴槽蝕刻晶圓的確切數目並非嚴苛限制狹窄，但典型一次蝕刻25晶圓，其中晶圓係支持於支架上，且於蝕刻過程旋轉。

水性蝕刻溶液由氫氟酸及氧化劑組成。水性蝕刻溶液之氫氟酸濃度至少為約0.8%重量比，更佳至少約0.8%重量比至約9.5%重量比，以及氧化劑濃度係超過氧化表面需要的化學計算濃度，係實質上不含任何稀釋劑如磷酸、乙酸及硫酸。另外，蝕刻溶液可進一步包含一定濃度的稀釋劑，其中若稀釋劑為磷酸則濃度低於約8%重量比，而若稀釋劑為乙酸則濃度低於約35%重量比。較佳水性蝕刻溶液之稀釋劑濃度為水性蝕刻溶液黏度低於約50厘泊(cenipoise)。

額外氧化劑、氫氟酸以及(若使用時)稀釋劑於蝕刻過程添加至水性蝕刻溶液之速率及濃度為該反應物之特定速率及濃度，而該速率及濃度係足夠維持水性蝕刻溶液於蝕刻過程的組成。較佳額外氧化劑及氫氟酸之添加濃度係大於混合酸槽之初濃度。如此，於蝕刻過程可以足夠維持整個蝕刻過程之氫氟酸濃度的速率，添加濃度至少約10%重量比，更佳至少約25%重量比，及又更佳50%重量比或以上的氫氟酸。同理，添加氧化劑如濃度至少50%重量比及更佳至少約70%重量比或以上的硝酸，俾維持氧化劑濃度高於氧化欲去除的矽要求的化學計算量。若水性蝕刻溶液進一步包含稀釋劑，則須添加額外稀釋劑俾維持蝕刻過程的濃度。

五、發明說明(25)

較佳，水性蝕刻溶液係呈泡沫形式，泡沫係如美國專利第6,046,117號所述，將一或多種非反應性氣體通氣通過水性蝕刻溶液形成。非反應性氣體包括元素氣體如氫氣、氮氣、氧氣及貴氣如氬氣及氙氣，以及化合物氣體如二氧化碳。此外，非反應性氣體通氣較佳在由水性蝕刻溶液去除浸泡的晶圓之前的一段滯留時間結束，俾讓至少實質上全部接觸晶圓表面的惰性氣泡由晶圓表面脫離。

晶圓係以低於約20 rpm，較佳低於約15 rpm，最佳約5 rpm之速度旋轉，同時維持接觸水性蝕刻溶液。依據蝕刻速率決定，晶圓轉速可有變化。如此可未悖離本發明之範圍使用高於20 rpm或低於5 rpm的轉速。晶圓表面保持接觸水性蝕刻溶液經歷約30秒至約200秒時間，或接觸至預定量之材料已經由晶圓去除為止。然後晶圓由水性蝕刻溶液去除且即刻以去離子水清洗。另外，可使用業界已知的其它清洗溶液替代去離子水。較佳，晶圓維持接觸水性蝕刻溶液經歷一段足夠去除至少約5.0微米，至少約15微米，及甚至至少約30微米或以上的時間。蝕刻前雷射點深度及直徑依據客戶規格改變。典型蝕刻前的雷射點寬約50微米至150微米，及深約50微米至200微米。氫氟酸與硝酸之水性蝕刻混合物實際上可去除任何材料量而未消弭雷射記號讀取性。換言之，於根據本發明之蝕刻方法去除預定量之矽後，硬雷射加註條碼記號留在晶圓蝕刻面上實質上並未劣化。

實例

五、發明說明 (26)

表面含硬雷射加註條碼記號的矽晶圓於立式蝕刻裝置使用各種濃度之水性蝕刻溶液蝕刻。初濃度係基於實驗決定之光澤對去除資料比選定，俾提供氣泡罩蓋效應減低的蝕刻環境。矽晶圓係藉快速、中等、緩慢、快速滯留及中等滯留蝕刻處理蝕刻，其中快速方法含高濃度氫氟酸而不含稀釋劑，中等方法含中等濃度氫氟酸而不含稀釋劑，緩慢方法含低濃度氫氟酸及低濃度磷酸，各別設計出可操縱有效質量移轉阻力， $R_{m,eff,i}$ ，對動態阻力， $R_{r,i}$ ，之比，因此讓比值低於發生顯著氣泡罩蓋效應的臨界比值。

由於設備的限制，快速滯留及中度滯留方法係以週期模式進行。各個週期由兩個半週期組成。第一半週期涉及於混合酸蝕刻槽內蝕刻晶圓，同時氫氟酸及硝酸係以已知速率添加。第二半週期涉及額外添加硝酸，但未添加氫氟酸。其餘製程換言之快速、中度及緩慢製程係於正常條件下操作，涉及對各蝕刻期間以指定速率一次添加氫氟酸及硝酸。

各製程之處理參數比較習知三成分式蝕刻製程之處理參數顯示於表1。

裝
訂
線

五、發明說明 (27)

表 1. 修改後與習知方法之參數比較。

處理說明	尖峰比 (HF:NHO ₃ :H ₂ PO ₄)	T(°C)	t _{蝕刻} :t _{滯留}	備註
快速蝕刻	638:1960.0:0	22	43:0	條碼良好，速率高，沾染
中度蝕刻	349.8:(1004.5+1003.8)	22	130:0	條碼良好，去除速率中高
緩慢蝕刻	190:992:137	22	200:0	條碼良好，高度去除
帶有滯留時間的快速蝕刻	660:980(滿卡匣回合)+ 0:980(空卡匣回合)	22	55:12	條碼良好，小心可行
帶有滯留時間的中度蝕刻	400:992(滿卡匣回合)+ 0:992(空卡匣回合)	22	70:12	條碼良好
習知蝕刻	200:980:660	35	150:15	條碼不良

快速及中度方法之產出量係大於習知方法之產出量。緩慢製程之產出量係低於習知蝕刻速率。全部本發明方法皆獲得100%可讀取的條碼。

表2顯示蝕刻前及後總厚度變化(TTV)之平均及標準差、去除量、總厚度變異之變化(ΔTTV)及光澤的比較。

裝
訂
線

五、發明說明 (28)

表 2. 經修改方法與標準方法之統計數值比較。

	快速(平均-標準差)	中度(平均-標準差)	緩慢(平均-標準差)	快速帶有滯留(平均-標準差)	中度帶有滯留(平均-標準差)	標準(Tech)(平均-標準差)	標準(APD)(平均-標準差)
蝕刻前TTV P-P+ (微米)	0.62-0.13	0.7-0.153	0.79-0.2	0.68-0.19	0.72-0.17		0.81-0.21
TTV P-P+ (微米)	1.12-0.2	1.168-0.2	1.14-0.27	1.74-0.22	1.64-0.22		1.12-0.26
TTV P- (微米)	1.1-0.21	1.19-0.356	1.19-0.28	1.87-0.21	1.66-0.19		
TTV P+ (微米)	1.15-0.16	1.16-0.164	1.07-0.229	1.61-0.17	1.63-0.25		
去除P-P+ (微米)	22.95-0.93	27.77-0.76	33.1-1.57	24.96-0.6	33.73-1.13		19.96-1.01
去除P- (微米)	23.3-0.97	27.99-0.5	32.52-1.65	25.12-0.51	35.15-1.41		
去除P+ (微米)	22.31-0.31	27.46-0.95	33.99-0.87	24.65-0.66	33.07-0.44		
Δ TTV P-P+ (微米)	0.5-0.21	0.46-0.17	0.36-0.24	1.05-0.24	0.92-0.24		
Δ TTV P- (微米)	0.55-0.21	0.51-0.16	0.38-0.25	1.24-1.65	0.98-0.36		
Δ TTV P+ (微米)	0.41-0.14	0.39-0.16	0.33-0.22	0.99-0.18	0.88-0.2		
光澤P-P+ (gu)	201-8.13	144-19.87	224-28.88	210-15.18	245-20.18	186-31.31	
光澤P- (gu)	198-6.91	130-11.18	206-20.24	201-9.55	220-6.87	196-28.74	166-28.22
光澤P+ (gu)	206-7.67	164-11.22	253-10.80	227-8.29	259-7.88	157-15.87	

須注意表 2 顯示的參數對全部方法皆係於規定範圍。換言之，全部方法皆符合習知處理規格。進一步須注意本發明之各方法之產物變異率比習知方法的產物變異率低。例如藉快速蝕刻方法蝕刻晶圓的光澤值變異率遠低於藉習知方法蝕刻晶圓之光澤值，如圖 4 a 及 4 b 之快速及習知方法之光澤-頻率直方圖顯示。

裝
訂
線

五、發明說明 (29)

大致上全部測量的參數如TTV、光澤及粗度皆受流動動力學均勻度影響。混合酸蝕刻槽的流動均勻度隨著黏度的降低改善。因本發明方法使用之酸混合物比習知方法之黏度低，故本發明方法之產物變異率實質降低。

圖5a及5b顯示藉習知方法及本發明方法蝕刻晶圓之局部平坦度比較。須注雖然本發明方法於接近周邊產生邊際減低的平坦度，但雖言如此該平坦度並非裝置製造商可接受的平坦度。此外，相信接近周邊的平坦度減低係由於高速旋轉所引起，中等及緩慢方法藉減慢晶圓轉速可改善。

實驗操作期間，試驗晶圓由一個位置轉運至另一位置，其中儲存一段長時間且於非典型蝕刻製法條件下接受機械處理，結果導致造成晶圓的顯著玷染的耗損。因此，晶圓輸送及處理關聯的玷染耗損例如褐色的玷染及燒灼與處理的玷染耗損分開，供玷染耗損分析。不同處理的玷染耗損於表3比較。

表3.標準及修改後處理之玷染耗損資料

	快速蝕刻			中度蝕刻			緩慢蝕刻			快速蝕刻 帶有滯留			中度蝕刻帶 有滯留		
	p-	p+	全部	p-	p+	全部	p-	p+	全部	p-	p+	全部	p-	p+	全部
蝕刻晶圓數目	220	110	330	220	132	352	220	110	330	110	88	198	44	44	88
褐色玷染數目	0	46	46	0	0	0	0	0	0	1	6	7	0	1	1
燒灼數目	5	2	7	6	7	13	2	2	4	0	0	0	0	0	0
褐色玷染(%)	0	42	14	0	0	0	0	0	0	1	7	3.5	0	2	1.1
燒灼(%)	2.3	1.8	2.1	2.7	5	3.4	1	1.8	1.2	0	0	0	0	0	0

裝
訂
線

五、發明說明 (30)

玷染耗損隨著蝕刻速率的降低而減少。雖然玷染耗損之邊際高於玷染耗損，但中等及緩慢處理的玷染耗損顯然可接受。

前文全部處理皆係於圖6a所示蝕刻配置進行。中等處理也於圖6b所示配置進行。修改之蝕刻配置使用氮氣管線的湧浪槽來輔助氮氣流濕潤起伏波動。此外，較高容量波尖泵浦用於修改後之中等處理。

多個晶圓使用中等蝕刻溶液蝕刻連同經修改的配置及較高波尖速率。於蝕刻前及後的總厚度變化(TTV)示於表4。

表4.經修改的中度蝕刻

最初組成：HF=9.75升(6.5%容積比)：HNO3=140升

波尖速率：HF=480毫升/分鐘；HNO3=3532毫升/分鐘

批號	開槽 數目	蝕刻前	蝕刻後	磨光後	蝕刻前STIR	蝕刻後STIR	磨光後STIR
		TTV	TTV	TTV	UMTR	UMTR	UMTR
		UMTR	UMTR	UMTR			
819904B001	2	2.01	1.87	1.59	0.23	0.45	0.18
	7	2.49	3	1.18	0.32	0.46	0.15
	12	2.28	2.27	2.45	0.19	0.44	0.18
819904B002	2	1.02	0.94	0.27	0.17	0.42	0.24
	7	1.02	0.85	0.42	0.16	0.44	0.26
	12	1.14	1.34	0.44	0.22	0.42	0.25
819904B003	2	1.02	1.07	0.74	0.18	0.44	0.21
	7	1.13	1.15	0.48	0.21	0.5	0.22
819904B005	2	1.12	0.94	0.53	0.2	0.37	0.19

裝
訂
線

五、發明說明 (31)

	7	1.35	1.19	0.33	0.22	0.42	0.24
	12	1.24	1.43	0.47	0.21	0.42	0.22
	17	1.46	1.42	0.24	0.24	0.42	0.22
819904B007	2	1.09	1.05	0.36	0.19	0.49	0.21
	7	1.15	1.06	0.31	0.22	0.49	0.25
	12	1.21	1.09	0.46	0.24	0.49	0.27
	17	1.41	1.29	0.64	0.25	0.42	0.27
819904B008	2	1.39	1.33	0.64	0.33	0.57	0.2
	7	1.52	1.14	0.93	0.33	0.45	2.86
	12	1.37	1.51	1.01	0.3	0.5	0.2
	17	1.9	1.59	0.85	0.33	0.54	0.18
819904B009	2	1.16	1.5	0.39	0.2	0.56	0.22
	7	1.3	1.51	0.72	0.23	0.41	0.23
	12	1.41	1.68	0.79	0.27	0.47	0.22
819904B010	2	1.33	1.12	0.48	0.28	0.54	0.35
	7	1.94	1.58	0.65	0.35	0.55	0.34
	12	1.77	1.85	1.06	0.35	0.5	0.35
819904B012	2	0.98	0.9	0.36	0.16	0.46	0.22
	7	1.1	1.17	0.33	0.21	0.42	0.24
	12	1.13	1.08	0.52	0.21	0.55	0.22
	17	1.14	0.99	0.3	0.19	0.41	0.24
819904B013	2	1.07	1.03	0.8	0.19	0.7	0.37
	7	1.33	1.3	0.88	0.24	0.51	0.38
	12	1.2	1.09	0.92	0.25	0.51	0.38

裝
訂
線

五、發明說明 (32)

於各週期，蝕刻晶圓卡匣的22個晶圓。各卡匣開槽2、7及12的晶圓經決定特徵，所得結果列舉於表5。此項處理平坦度性能示於圖7。須注意經修改的中度處理性能符合目前產業蝕刻方法標準。此外，處理獲得100%雷射加註條碼記號的讀取性。

綜上所述，可知可達成本發明之若干目的。由於可未悖離本發明之範圍對前述處理作出多項改變，故意圖前文說明全部內容須解譯為舉例說明而非限制性。此外，當介紹本發明之元件或其較佳具體實施例時，「一」以及「該」意圖表示有一或多個元件。「包含」、「包括」以及「具有」等詞意圖表示包括意義，表示除了列舉的元件之外尚有額外元件。

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 蝕刻矽晶圓的方法)

本發明係有關一種水性蝕刻溶液、一種調整蝕刻溶液組成俾對給定量之去除原料提供所要之表面品質之方法，以及一種使用該溶液蝕刻矽晶圓之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR ETCHING SILICON WAFERS)

The present invention relates to an aqueous etching solution, a method for tailoring the composition of the solution to provide a desired surface quality for a given quantity of stock to be removed, and a process for etching a silicon wafer using said solution.

六、申請專利範圍

1. 一種於蝕刻環境蝕刻矽晶圓表面之方法，該方法包含：

選擇經蝕刻晶圓表面所要之表面品質，以及蝕刻過程中由晶圓表面去除的所要之矽數量；

決定將產生經蝕刻晶圓之包含氫氟酸及氧化劑的水性蝕刻溶液中之氫氟酸濃度，一旦所要之矽數量已經於蝕刻環境由晶圓表面去除時，讓蝕刻後晶圓具有所要之表面品質；以及

於蝕刻環境接觸該矽晶圓表面與水性蝕刻溶液經歷一段足夠由表面去除所要之矽數量的時間。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於水性蝕刻溶液之氧化劑濃度至少為氧化由晶圓去除的所要之矽數量要求的化學計算量。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該氧化劑係選自過錳酸鉀、重鉻酸鉀、臭氧、過氧化物、硝酸及其混合物組成的組群。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該水性蝕刻溶液為實質上不含稀釋劑。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該氫氟酸於水性蝕刻溶液之濃度係藉下述方式決定：

(a)於蝕刻環境蝕刻矽樣本，蝕刻方式係經由樣本接觸一種經校準的包含已知濃度氫氟酸及氧化劑之水性蝕刻溶液經歷一段時間由樣本表面去除定量矽；

(b)決定於步驟(a)由樣本表面去除的矽數量以及蝕刻後樣本的表面品質；

六、申請專利範圍

(c)重複步驟(a)及(b)經歷不同接觸時間，俾對步驟(a)經校準的水性蝕刻溶液之氫氟酸濃度組成決定表面品質與於蝕刻環境由樣本表面去除的矽數量間之關係；

(d)使用具有各種已知濃度氫氟酸之經校準後的水性蝕刻溶液重複步驟(a)至(c)；以及

(e)決定於水性蝕刻溶液之氫氟酸濃度，該濃度將產生一種蝕刻後晶圓，因此一旦基於對步驟(a)至(d)之校準後水性蝕刻溶液於蝕刻環境之表面品質與由樣本表面去除的矽數量間的關係，而所要之矽數量已經由於蝕刻環境的被蝕刻晶圓表面去除時，蝕刻後晶圓表面具有所要之表面品質。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該水性蝕刻溶液包含稀釋劑，該方法進一步包含決定氫氟酸及稀釋劑於水性蝕刻溶液濃度，其將產生一種經蝕刻的晶圓，一旦於蝕刻環境已經由晶圓表面去除所要之矽數量時，蝕刻後晶圓表面具有所要之表面品質。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該稀釋劑係選自乙酸、磷酸、硫酸及其混合物組成的組群。

8. 如申請專利範圍第6項之方法，氫氟酸及稀釋劑於水性蝕刻溶液之濃度係藉下述方式決定：

(a)於蝕刻環境蝕刻矽樣本，蝕刻方式係經由樣本接觸一種經校準的包含已知濃度氫氟酸及已知濃度之稀釋劑及氧化劑之水性蝕刻溶液經歷一段時間由樣本表面去除定量矽；

六、申請專利範圍

(b)決定於步驟(a)由樣本表面去除的矽數量以及蝕刻後樣本的表面品質；

(c)重複步驟(a)及(b)經歷不同接觸時間，俾對步驟(a)經校準的水性蝕刻溶液之氫氟酸及稀釋劑濃度組成決定表面品質與於蝕刻環境由樣本表面去除的矽數量間之關係；

(d)使用具有各種已知濃度氫氟酸及各種已知濃度稀釋劑之經校準後的水性蝕刻溶液重複步驟(a)至(c)；以及

(e)決定於水性蝕刻溶液之氫氟酸及稀釋劑濃度，該濃度將產生一種蝕刻後晶圓，因此一旦基於對步驟(a)至(d)之校準後水性蝕刻溶液於蝕刻環境之表面品質與由樣本表面去除的矽數量間的關係，而所要之矽數量已經由於蝕刻環境的被蝕刻晶圓表面去除時，蝕刻後晶圓表面具有所要之表面品質。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該表面品質係選自粗度與光澤組成的組群。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該晶圓係經由浸入於水性蝕刻溶液而接觸水性蝕刻溶液。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，進一步包含讓惰性氣體通氣通過水性蝕刻溶液。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該惰性氣體係選自氮氣、氬氣及空氣組成的組群。
13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中惰性氣體通氣係止於由水性蝕刻溶液移出浸沒的晶圓前的一段滯留時間，

六、申請專利範圍

該段滯留時間至少夠長而全部接觸晶圓表面的惰性氣泡由晶圓表面脫離。

14. 如申請專利範圍第10項之方法，其進一步包含於蝕刻處理過程以足夠維持至少氧化由晶圓表面移開的預定材料量需要的化學計算濃度之速率添加額外氧化劑至水性蝕刻溶液，俾維持整個蝕刻處理過程之蝕刻溶液之氧化劑濃度。
15. 如申請專利範圍第10項之方法，其中額外稀釋劑於蝕刻處理過程係以足夠維持整個蝕刻處理過程之水性蝕刻溶液之稀釋劑濃度的速率添加。
16. 如申請專利範圍第10項之方法，其中額外氫氟酸於蝕刻處理過程係以足夠維持氫氟酸於蝕刻溶液濃度歷經整個蝕刻處理過程之速率添加。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中欲由晶圓表面去除的所要之矽數量為一層矽其由晶圓表面朝向晶圓內部伸展的距離至少約5微米。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中欲由晶圓表面去除的所要之矽數量為一層矽其由晶圓表面朝向晶圓內部伸展的距離至少約15微米。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中欲由晶圓表面去除的所要之矽數量為一層矽其由晶圓表面朝向晶圓內部伸展的距離至少約30微米。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該蝕刻溶液具有黏度低於約50厘泊(Centipoises)。

六、申請專利範圍

21. 一種蝕刻矽晶圓之方法，該矽晶圓有一表面以及有一硬雷射加註條碼於該表面上，該方法包含：

接觸晶圓表面與水性蝕刻溶液，該溶液包含氫氟酸及氧化劑，其中水性蝕刻溶液濃度係選擇可降低氣泡罩蓋效應，因此於被蝕刻表面的硬雷射加註條碼不會顯著扭曲，故硬雷射加註條碼的讀取性不會消失。

22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該蝕刻溶液包含至少約0.8%重量比之氫氟酸濃度。

23. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該蝕刻溶液大致不含磷酸及乙酸。

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該蝕刻溶液包含約0.8%重量比至約9.5%重量比之氫氟酸濃度。

25. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該蝕刻溶液進一步包不大於約8%重量比之磷酸濃度。

26. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該蝕刻溶液進一步包不大於約35%重量比之乙酸濃度。

27. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該蝕刻溶液具有黏度低於約50厘泊。

圖 1a

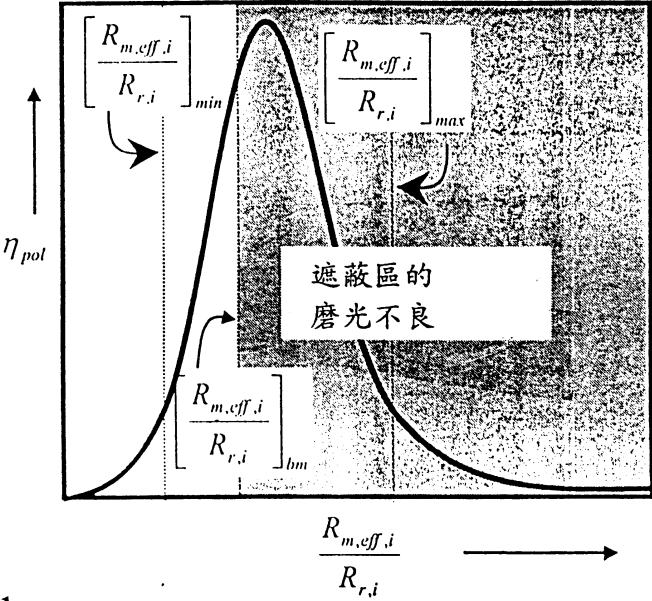


圖 1b

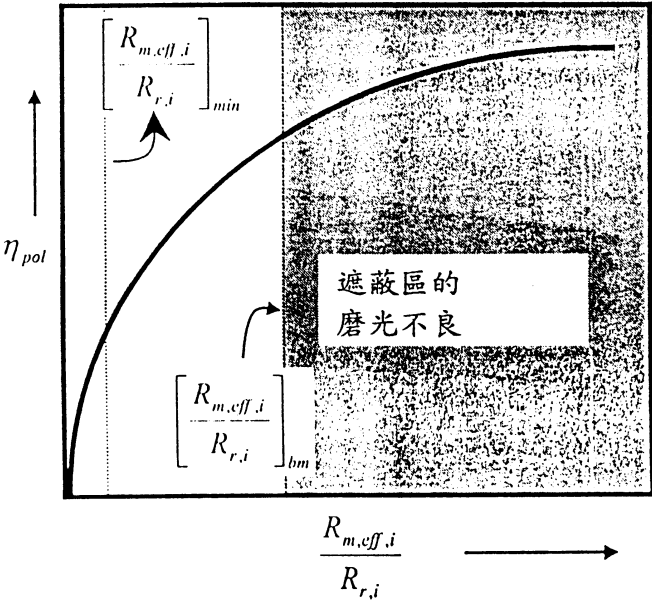


圖2

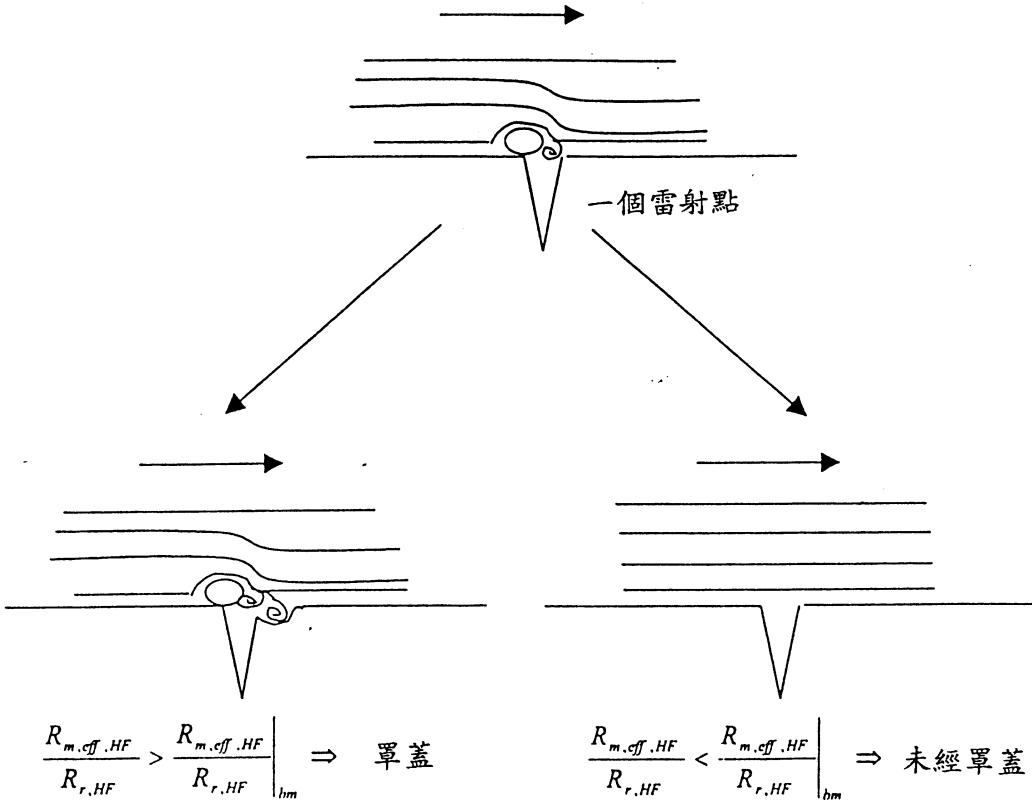


圖3a

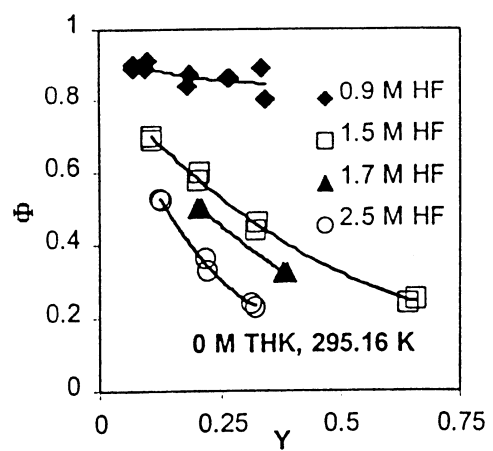


圖3b

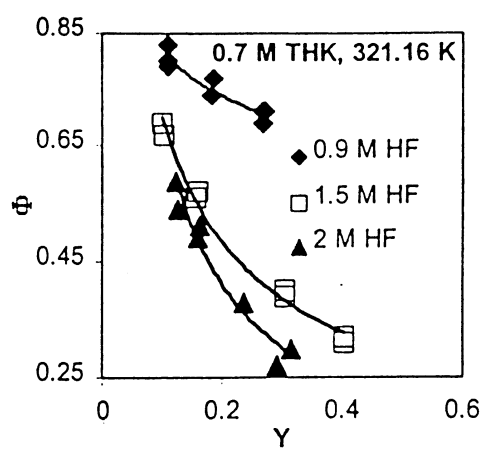


圖3c

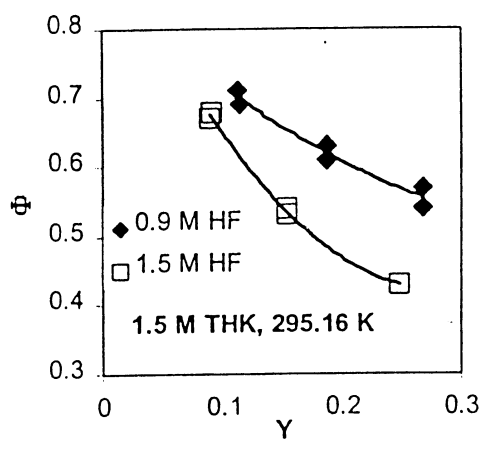


圖3d

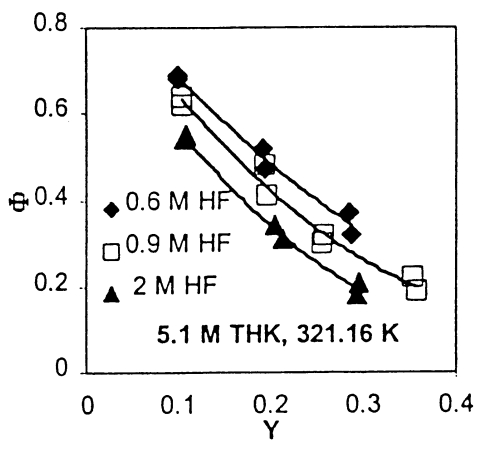


圖4a

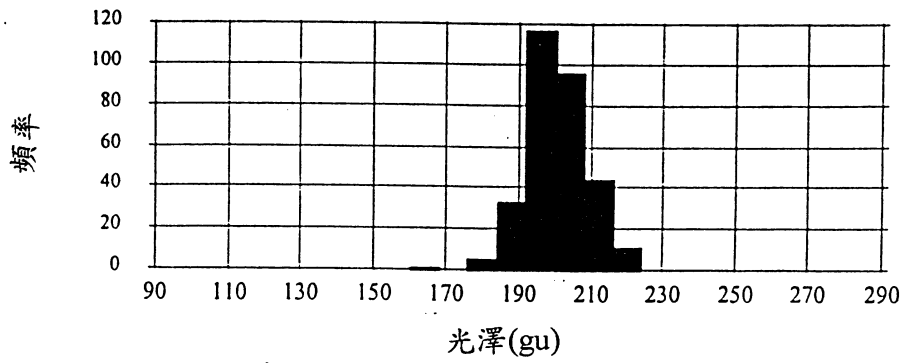


圖4b

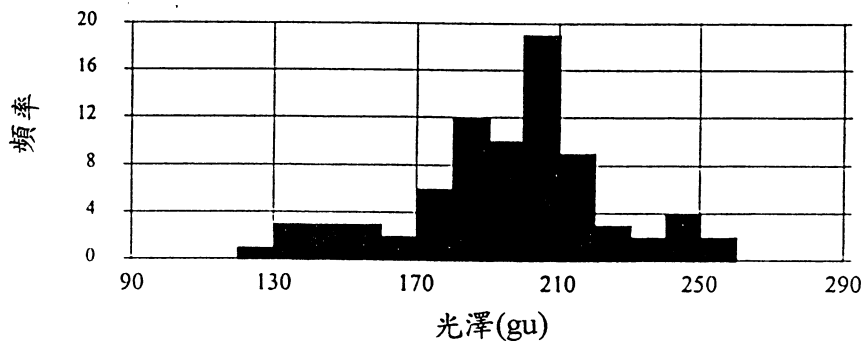


圖 5a

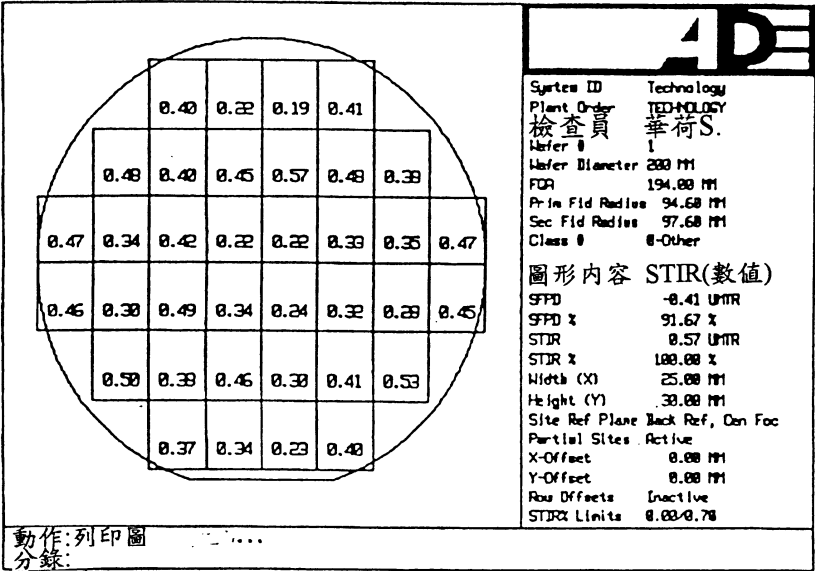


圖 5b

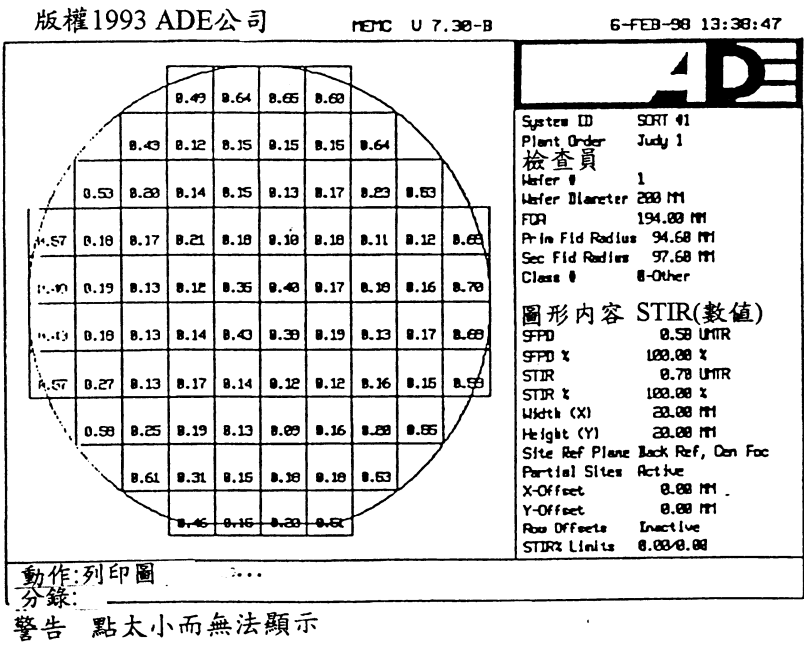


圖 6a

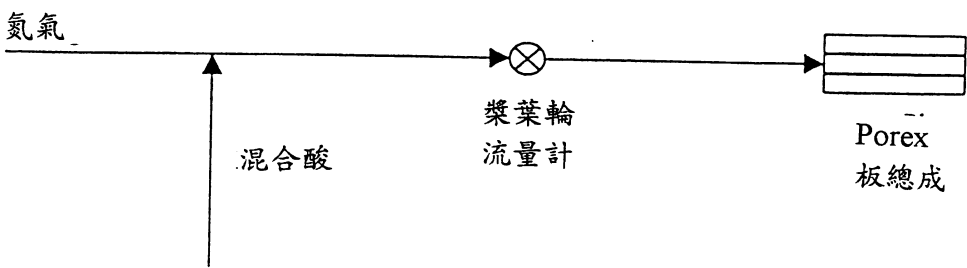


圖 6b

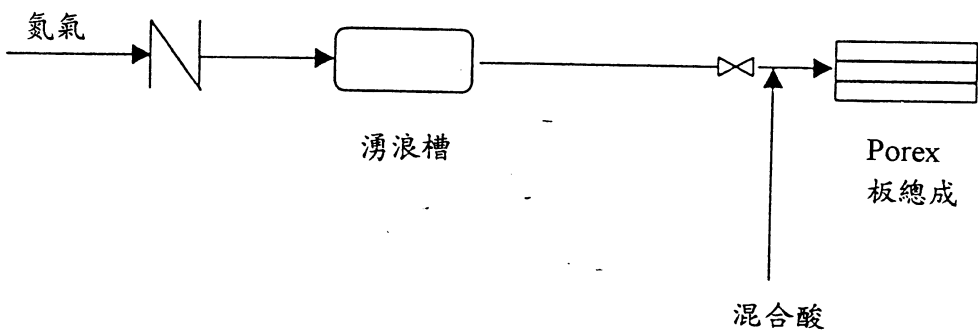


圖7

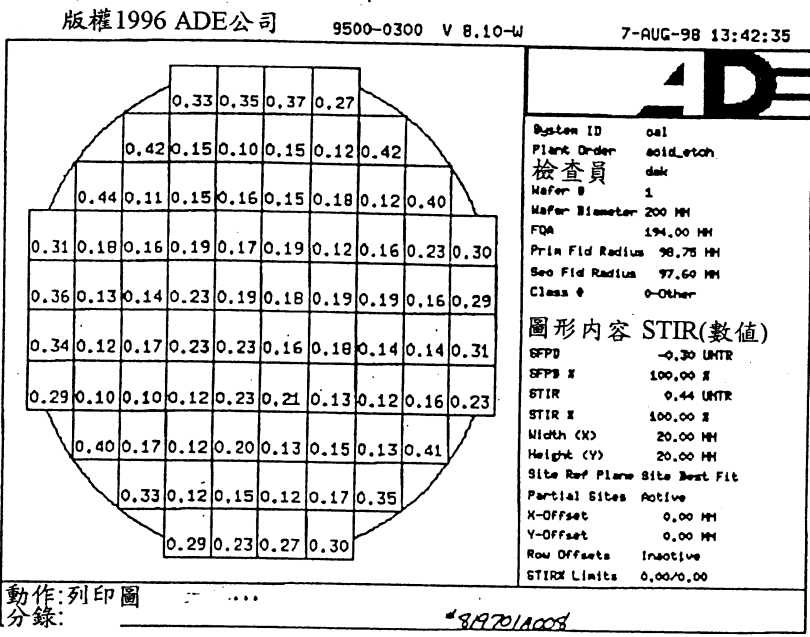


圖 8a

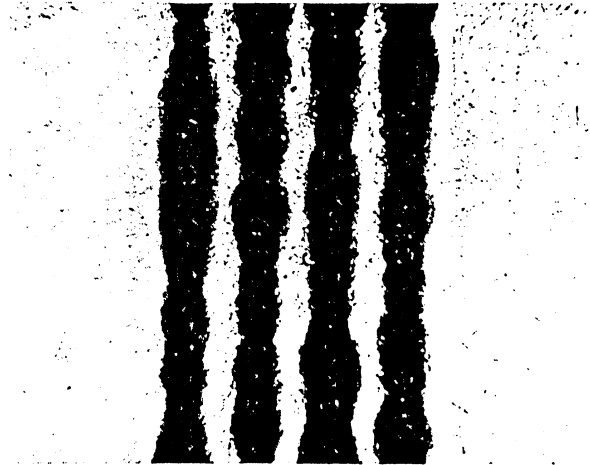


圖 8b



圖9a

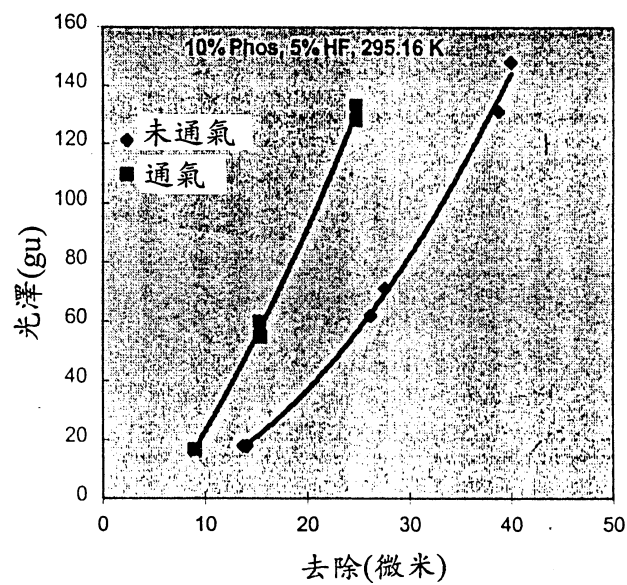


圖9b

