

申請日期	88 年 8 月 6 日
案 號	88113488
類 別	11011 7/20

A4
C4

(以上各欄由本局填寫)

發明專利說明書

416104

一、發明 名稱	中 文	再製晶片基材的方法及用於再製晶片基材的拋光溶液組成物
	英 文	Method for reclaiming wafer substrate and polishing solution composition for reclaiming wafer substrate
二、發明 創作人	姓 名	(1) 原宣弘 Hara, Yoshihiro (2) 鈴木哲雄 Suzuki, Tetsuo (3) 高田悟 Takada, Satoru
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國兵庫縣神戶市西區高塚台一丁目五番五號神戶製鋼所股份有限公司總合技術研究所內 c/o Kobe Corporate Research Laboratories in Kobe Steel, Ltd. 5-5, Takatsukadai 1-cho me, Nishi-ku, Kobe-shi, (2) 日本國兵庫縣神戶市西區高塚台一丁目五番五號神戶製鋼所股份有限公司總合技術研究所內 c/o Kobe Corporate Research Laboratories in Kobe Steel, Ltd. 5-5, Takatsukadai 1-cho me, Nishi-ku, Kobe-shi, (3) 美國加州哈維德杭特吾大道三一〇三一 神戶精密股份有限公司內 c/o Kobe Precision Inc. 31031 Huntwood Av. Hayward CA 94544 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 神戶製鋼所股份有限公司 株式会社神戶製鋼所 (2) 神戶精密股份有限公司 Kobe Precision Inc.
	國 籍	(1) 日本 (2) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神戶市中央區脇浜町一丁目三番一八號 (2) 美國加州哈維德杭特吾大道三一〇三一
	代 表 人 姓 名	31031 Huntwood Av. Hayward CA.94544 U.S.A. (1) 水越浩士 (2) 竹林正佳 Takebayashi, Masayoshi

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

416104

申請日期	88 年 8 月 6 日
案 號	88113488
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

發 新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人 創作	姓 名	() 井上秀敏 Inoue, Hidetoshi
	國 籍	() 日本
	住、居所	() 美國加州哈維德杭特吾大道三一〇三一 神戶精密股份有限公司內 c/o Kobe Precision Inc. 31031 Huntwood Av. Hayward CA 94544 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

416104

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC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
 日本 1998年 8月 28日 10-243868 有主張優先權

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

1、發明範疇

本發明有關一種再製晶片基材之方法。本發明尤其有關一種再製舊半導體晶片基材之方法，使得該基材具有基本上同等於用以產製半導體裝置之初級晶片的等級。

2、相關技藝描述

於半導體裝置之產製中，使用兩種等級之單晶矽晶片，例如使用級及試驗級。使用級晶片係用於產製實際之半導體裝置，而試驗級晶片係用以測定該製程是否令人滿意。使用級之品質標準較試驗及嚴格。半導體廠商偏好使用品質同等於使用級晶片之試驗級晶片。該試驗級晶片較一般試驗級晶片昂貴。一般使用之半導體晶片之原始前表面下層具有經摻雜及／或擴散之區域，及位於該經摻雜或擴散區域上之導電層及介電層。

於晶片基材之再製中，同時去除表層及位於該晶片表面底層之經摻雜或經擴散區域。送至再製廠之舊晶片係由各種材料製造，而具有各式各樣之表面結構及底層。例如，某些用以測定膜厚之晶片係具有數層表層，而某些於製程中被捨棄之晶片具有本身之膜結構、膜材料組合物、及經摻雜之元件。

已揭示某些習用以再製舊半導體晶片之方法。因為因為此等方法自表面去除同等於表層及經擴散或經摻雜區域之厚度的大量材料，故一晶片僅可循環使用一或兩次。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(2)

最常使用之習用方法係為化學蝕刻法。例如，美國專利第 3, 923, 567 號揭示一種方法，將具有表層之晶片基材浸入蝕刻浴中，其含有硫酸以去除有機物質、鹽酸及硝酸以去除金屬物質、及氫氟酸以去除氧化物及氮化物。根據此專利，較佳蝕刻速率係為 1.2 微米/秒。而再製中經常使用硝酸 (HNO_3) 及氫氟酸 (HF) 之混合物作為蝕刻溶液，因為該混合物可去除大部分薄膜及經摻雜或經擴散之區域。

晶片亦可藉研磨法再製。與化學蝕刻方法不同地，不論晶片之表面結構及圖型及成分為何，該研磨法皆可去除位於晶片上之各種材料。於研磨法中，該晶片於旋轉金屬板上加壓，而於該晶片表面與該板之間施加研磨溶液。於雙側研磨法中，晶片係以一對於反向旋轉之金屬板加壓（通常為鑄鐵板）。磨料粒子與晶片表面碰撞，於晶片表面底層產生小裂紋，而去除表面材料。

美國專利第 5, 855, 735 號揭示一種藉著研磨法減少下表面之損傷。此方法包括使用旋轉墊片及磨蝕漿液於表面中誘導微裂紋以去除表面材料，而化學性蝕刻該晶片表面，直至由彼去除所有微裂紋。

另一種再製該晶片之方法係為拋光法。於單側拋光法中，晶片表面係壓於旋轉墊片上，而於該墊片與該晶片表面之間提供含有磨料粒子之拋光溶液，以去除表面材料。於雙側拋光中，晶片係夾置於一對於反向旋轉之墊片之間，於其間施加磨料細粒，以自表面去除少量材料。因此，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(3)

此方法可較前述研磨法大幅地降低下表面之損傷。

最常使用之拋光法係使用含有各種化學物其之化學機械拋光。即，化學物質用以切除或減弱欲拋光之被加工物表面的原子間鍵結，而磨料粒子增進該被加工物表面之掃淨效果。矽晶片通常係使用除氫氧化鉀、氫氧化銨及有機胺之外另含有直徑為1微米或更小之鹼膠態二氧化矽細粒之拋光溶液進行單側面拋光。根據第40冊第1號(

1996)之研磨工程學會期刊之第19頁，已針對拋光矽晶片而測試各種磨料粒子諸如氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鈾、及二氧化矽，而除二氧化矽以外之所有磨料粒子皆導致氧化所產生之堆疊缺陷(OSF)。已針對鹼膠態二氧化矽特別適於拋光矽晶片之事實提出各種意見。雖然組合使用二氧化矽細粒之機械拋光及使用鹼成分之化學蝕刻中之化學機械拋光產生特定之拋光特性，但細節仍未知。進行拋光以去除於研磨步驟中所形成之表面損傷，而產生鏡面。

化學機械拋光亦可去除該晶片表面上之各種薄膜。於最近之半導體裝置製法中，一般係使用多層結構。因為該多層結構導致膜表面高度差異，該結構於該裝置圖型之曝光步驟期間導致散焦。因此，該多層結構之膜表面通常經平面化。化學機械拋光係用以將該膜表面平面化，以有效地去除特定之膜成分，以改善該膜表面之平面度。是故，化學機械拋光需要高選擇性以去除膜成分，而較其他成分更具選擇性地去除特定成分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

例如，鋁線路層之平面化係使用含有氧化鋁磨料粒子、過氧化氫、及硝酸鐵之酸性拋光溶液，以不致去除太多作為介電層之成分的二氧化矽。相反地，包含二氧化矽等物之介電層之平面化係使用含有二氧化矽（煙霧狀二氧化矽）磨料粒子、氫氧化鉀（ KOH ）、氫氧化銨（ NH_4OH ）、及有機胺之鹼拋光溶液，以不致去除太多金屬線路層。

當該經再製晶片具有相當小之尺寸時，化學蝕刻法可簡單而均勻地再製該蝕刻表面，因為該晶片具有相當簡單之膜結構。然而，此種化學蝕刻法無法均勻地再製具有複雜表面膜結構而含有許多組件之常型晶片。雖然有效地蝕刻位於一晶片上之個別層需製備多種蝕刻溶液，但此等蝕刻溶液無法時常用於蝕刻其他具有不同膜組件及結構之晶片。

當各層具有圖型時，具有特定層之位置的蝕刻速率異於該層其他部分的蝕刻速率。因此，最底層必然具有不規則表面。例甘，矽化鎢（ WSi ）係為幾乎無法以化學蝕刻去除之材料。硝酸（ HNO_3 ）及氫氟酸（ HF ）之混合物可去除大部分薄膜及經摻雜之元件，而可用以去除具有複雜膜結構及組成之表層。然而，矽晶片基材亦迅速而不均勻蝕刻。因為該酸成分之擴散控制該酸成分與矽之反應，不足之擴散造成不均勻之蝕刻表面。因為酸係於其擴散之前被消耗，自大型晶片之邊緣擴散之酸於其到達該晶片之中心之前消耗。因此，該中心具有低於邊緣之蝕刻速率

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(5)

。結果，經再製之晶片的中心具有較邊緣之厚度大之厚度。

是故，舊矽晶片之再製中酸之使用進一步促進該表面於蝕刻後之不均勻度，因為大部分成分包括氧化物膜及氮化物膜皆具有低於矽之蝕刻速率。

當舊矽晶片浸漬於酸混合物中時，該邊緣先被移除，之後去除該中心。因為矽基材於此蝕刻溶液中迅速被蝕刻，故經再製晶片之邊緣較中心薄。因該不均勻蝕刻速率所致之厚度偏差在8-英寸晶片中達到20至40微米，因而無法滿足消費者所需之均勻厚度。

於研磨法中，使用金屬板致使晶片表面有深層之下表面損傷。該深層下表面損傷保持於最終經再製半導體晶片上，沉積粉塵或污染物，使該經再製晶片上具有明顯之缺陷。因此，該研磨法需要後續化學蝕刻或拋光方法，以去除該晶片表面上之微裂紋及確定平滑表面。因為此方法之去除深度係視最深之裂紋而定，故即使該研磨方法之減量已經最小化，但厚度之最終減量仍大。結果，每個晶片可循環使用之次數必然小。即使使用墊片以取代該金屬面板，但仍難完全避免形成微裂紋。是故，期望一種於該再製方法中儘可能使厚度減量最小化之技術。

若該矽晶片上之膜可藉化學機械拋光法去除，則經拋光之晶片具有實質對應於原始晶片粗拋光後之表面的鏡面。因此，大幅降低後續步驟之負荷，而簡化之步驟可降低生產成本。與半導體產製步驟中之平面化不同地，所有類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(6)

型之膜皆需於化學機械拋光法中去除。此外，矽晶片本身需經拋光至去除位於該晶片表面底層之退化區域之程度。因此，該拋光溶液需可兼用於該膜及該晶片。於習用拋光溶液中，磨料粒子尺寸及添加劑之選擇係視針對特定材料之效果而決定。習用拋光溶液因而不適於有效地拋光各種膜或材料。例如，用以拋光矽晶片之鹼膠態二氧化矽無法磨光氧化物及氮化物膜，如前文所述。雖氧化銻可有效地拋光二氧化矽或氮化物膜，但其不適用於拋光矽晶片。是故，沒有可適用於各種成分之拋光溶液。

此情況下，化學機械拋光僅用於在該再製方法中於去除表層之後用以進行表面之整理處理。

發明總結

本發明之目的係提出一種再製晶片基材之方法，其可使該晶片基材於該再製方法中之厚度減量降低最低，而增加晶片基材可循環使用之次數。

本發明另一目的係提出一種拋光溶液組成物，其可有效地拋光矽晶片及位於該矽晶片上之非金屬膜諸如矽、二氧化矽、及氮化矽膜，以於去除薄膜後於該矽晶片上形成鏡面。

於本發明之一態樣中，提供一種再製晶片基材之方法，其包括一個使用化學蝕刻劑進行化學蝕刻之步驟，用以去除位於晶片基材上之整體金屬膜及至少一部分介電膜，而實質上不溶解該晶片基材本身，一個化學機械拋光步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

，用以去除殘留之介電膜及位於基材表面底層之退化區域，及後續之拋光步驟，用以整理拋光該基材之至少一表面。

此方法可使舊晶片之總厚度減量最小化至20微米或更小，而使舊晶片可循環使用之次數增加。

該化學蝕刻劑係為選自磷酸、硫酸、氫氟酸、氫氟酸-硝酸、及鹽酸-硝酸化學蝕刻劑之至少一種化學蝕刻劑。

該化學機械拋光步驟以使用一拋光溶液組成物為佳，包含至少一種磨料粒子或選自氧化鋁、氧化鋯、氧化鈣、及二氧化矽之溶膠材料。此外，該拋光溶液組成物以具有pH 8至12為佳。

該拋光溶液組成物中所含之磨料粒子以具有2微米或更小之平均主要粒徑為佳。該拋光溶液組成物以含有1重量百分比或更高之磨料粒子或溶膠為佳。該化學機械拋光步驟使用含有2至20重量百分比之單斜晶氧化鋯更佳，其主要粒徑係為30至1,000毫微米，晶粒大小係為10毫微米或更大，而pH係為9至12。或該化學機械拋光步驟可使用一拋光溶液組成物，含有1至20重量百分比之氧化鈣，主要粒徑為2,000毫微米或更小，以1,000或更小更佳，而平均粒徑為30至5,000毫微米，含有一矽酸鹽，且pH係為9至12。該拋光溶液組成物以含有至少一種鹼成分為佳，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脲、氫氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(8)

化烷基銨、有機胺、及烷醇胺，以進一步改善拋光效率。

於該化學機械拋光步驟中，該晶片基材以保持於一對面板之間為佳，各具有一位於表面之墊片，以同時而有效地拋光該晶片基材之兩表面。

此等較佳具體實例進一步增加舊晶片基材可循環使用之次數。本發明另一態樣中，用以再製一晶片基材之拋光溶液組成物係包含 2 至 20 重量百分比之單斜晶氧化鋯，平均粒徑係為 30 至 1,000 毫微米，晶粒大小係為 10 毫微米或更大，而該拋光溶液組成物具有 9 至 12 之 pH。

本發明之一態樣中，用以再製一晶片基材之拋光溶液組成物係包含 1 至 20 重量百分比之氧化鈾，主要粒徑係為 2,000 毫微米或更小，而平均粒徑為 30 至 5,000 毫微米，及一矽酸鹽，該拋光溶液組成物具有 9 至 12 之 pH。該主要粒徑以 1,000 或更小為佳。

該組成物以另外包含至少一種鹼成分為佳，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

此等組成物可使舊晶片於再製過程中之總厚度減量最小化至 20 微米或更少，而增加舊晶片基材之循環使用次數。

圖式簡單說明

圖 1 係為舊晶片之部分剖面圖；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(9)

圖 2 為一晶片之部分剖面圖，其中該表面塗膜係於本發明具體實例之再製方法中蝕刻而部分移除；

圖 3 係為一晶片之部分剖面圖，其中該表層係於本發明具體實例之再製方法中蝕刻而以化學機械拋光移除；且

圖 4 係為一晶片之部分剖面圖，其中該表面係於本發明具體實例之再製方法中被拋光。

元件對照表

- | | |
|---|--------|
| 1 | 晶片基材 |
| 2 | 經摻雜之區域 |
| 3 | 介電層 |
| 4 | 金屬線路層 |

較佳具體實例描述

本發明方法之較佳具體實例中，主要描述一種再製矽半導體晶片之方法。然而，本發明不限於此種方法，亦可用以再製其他晶片，包括例如鎘-砷、藍寶石、釩鎳柘榴石(GGG)、及鎢-磷。

以下列出用以再製該矽半導體晶片之步驟：

A) 一化學蝕刻步驟，使用化學蝕刻劑去除具有表面塗層包括金屬膜及介電膜之晶片基材的所有金屬膜及至少部分介電膜，而實質不溶解該晶片基材本身；

B) 一化學機械拋光步驟，用以去除該殘留介電膜及位於該基材表面底層之退化區域；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(10)

C) 一整廷拋光步驟，用以整理拋光該基材之至少一表面。

本發明中，“實質上不溶解該晶片基材本身”意指於具有表面塗層包括金屬膜及介電膜之晶片基材中，去除該金屬膜及至少一部分該介電膜，而晶片基材之厚度減量係控制於1微米或更低。

圖1係為舊晶片於再製之前之放大部分剖面圖，而圖2係為該晶片以蝕刻部分移除該表面塗層之後之放大部分剖面圖。

晶片基材1具有一前表面，具有單層或多層，包括例如經摻雜之區域2、介電層3、及金屬線路層4。

使用於化學蝕刻之較佳蝕刻劑實例包括磷酸、硫酸、氫氟酸、氫氟酸-硝酸、及鹽酸-硝酸化學蝕刻劑。此等試劑可單獨使用。或可混合使用至少兩種試劑，或依序使用，視需要而定。該磷酸、硫酸、氫氟酸、氫氟酸-硝酸化學蝕刻劑即使於高濃度下亦不溶解矽。雖然高濃度氫氟酸-硝酸化學蝕刻劑可溶解矽，但該試劑可藉著以水稀釋而於溶解該金屬膜而實質不溶解該矽之條件下使用（厚度減量介於1微米範圍內）。

例如，濃氫氟酸-硝酸蝕刻溶液溶解矽基材。當舊晶片浸於室溫下具有例如69百分比硝酸：49百分比氫氟酸：水=1：1：5之組成的稀溶液中歷經10分鐘時，該溶液不僅可去除金屬佈線膜，亦可去除部分介電膜諸如二氧化矽及氮化矽。因為該稀溶液具有弱蝕刻能力，故該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

介電膜諸如硬質氮化矽及氧化物膜係部分殘留於該基材表面上。典型硬質氮化物膜係由高溫化學蒸汽沉積(CVD)方法形成。雖然該稀溶液亦溶解該晶片基材本身於表面塗層被移除後所曝露之部分，但於室溫下蝕刻10分鐘後之厚度減量最多1微米或更小。因此，此稀蝕刻溶液不使該基材之平面度受到明顯之傷害。

其他較佳蝕刻溶液係20百分比過氧硫酸氫鈉與濃硫酸(96百分比)之混合蝕刻溶液(1:1重量比)。晶片基材係浸入加熱至100℃之該混合溶液中歷經10分鐘，並水洗。該晶片基材隨後浸入49百分比氫氟酸與水之蝕刻溶液(1:1)中歷經10分鐘。此方法實質去除鋁、鎢等之金屬膜，及主要包含二氧化矽之介電膜。於使用此等蝕刻溶液之方法中，矽晶片基材本身之厚度減量係約0.05微米。

該蝕刻溶液之組成不限於前述實例。任何蝕刻溶液皆可使用於本發明，先決條件為該蝕刻可溶解具有表面塗層包括金屬膜及介電膜之晶片基材的金屬膜及部分介電膜，而該晶片基材之厚度減量係為1微米或更小。

其次，該蝕刻晶片基材(參照圖2)係進行化學機械拋光。圖3係表示該化學機械拋光之後之晶片基材。許多情況下，其係位於具有該晶片基材之半導體電路之前表面上，而展闊至後表面。因此，該晶片基材兩表面皆進行化學機械拋光為佳。任何市售之單側或雙側拋光機皆可使用於該化學機械拋光。使用單側拋光機時，該晶片基材係裝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

置於陶瓷板上或由真空卡盤或模板固定，於施加拋光溶液之下壓向旋轉墊片以進行拋光。使用雙側拋光機時，該晶片基材係固定於一載體中，於提供拋光溶液之下夾置於一對反向旋轉之墊片之間，以同時拋光兩面。使用雙側拋光機較為有利，因為如前文所述，以拋光該晶片基材之兩表面為佳。化學機械拋光之壓力通常係為 80 g f / cm^2 或更大。

使用於該化學機械拋光之較佳墊片係為聚胺基甲酸乙酯或以樹脂黏合之非織造織物，其 A S T M K 型硬度係為 20 至 70。於蝕刻步驟中而需於此方法中移除之塗膜僅包括介電膜諸如氧化物膜及氮化物膜，因而不包括金屬膜。因此，以使用可於實質相等之拋光速率下，拋光此等介電層及具有經擴散層之晶片基材之拋光溶液為佳。

較佳拋光溶液含有磨料粒子或溶膠，其平均主要粒徑係為 2 微米或更小，包含選自氧化鋁、氧化銦、氧化鈾、及二氧化矽之材料。與單獨使用前述研磨法之機械移除效果不同地，磨料細粒與墊片結合使用時，該晶片基材之表層可藉著結合該磨料粒子之機械移除效果及該化學物質之移除效果而有效地移除該塗膜及晶片基材。以使用氧化銦及氧化鈾之磨料粒子或溶膠更佳，因為不使經拋光表面上具有刮痕，而不僅可更有效地去除殘留膜，亦去除該晶片基材。使用主要粒徑為 30 至 1,000 毫微米而晶粒大小為 10 毫微米或更大之單斜晶氧化銦或主要粒徑為 2,000 毫微米或更小 (1,000 微米或更小更佳)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(13)

而平均粒徑為30至5,000毫微米之氧化鋯更佳。此等粒子不僅可於高效率下去除殘留塗膜，亦可去除晶片基材，而不於經拋光之表面上形成刮痕。該拋光溶液之pH以介於9至12之範圍內為佳。於此pH範圍內，可有效地達成拋光，而不使氧化鋯細粒附聚。使用適當之界面活性劑及表面修飾劑而得到此等晶粒之更安定分散液。

該晶粒通常係為基本粒子稱為主要粒子之聚集體，而該聚集體形式之磨料粒子的平均尺寸係定義為平均粒徑。

當該拋光溶液含有至少一種選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脒、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺之鹼成分時，該溶液可促進化學移除效果。該拋光溶液之磨料粒子含量以1重量百分比或更高為佳，而5重量百分比或更高更佳，以改善拋光效果。

氧化鋯於低溫單斜晶系統與約1,000℃之高溫四方晶系間顯示可逆之固相轉換。該相轉換溫度係隨微量雜質而改變。當氧化鋯含有數百分比之氧化鈣、氧化鎂、或稀土氧化物時，安定之結晶結構係為四方晶系，而不發生相轉換。含有少量雜質之四方晶系氧化鋯稱為經安定化之氧化鋯。本發明中，結晶尺寸為10微米或較大之單斜晶氧化鋯適用於化學機械拋光，如同本發明者研究氧化鋯之晶系及結晶尺寸對於拋光特性之影響所得之結果。結晶尺寸係由Sherrer方法使用X-射線粉末繞射儀決定。該主要粒徑需至少30毫微米，以形成具有10毫微米或更大之結晶尺寸的細粒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(14)

氧化鋯細粒可藉著粉碎天然二氧化鋯礦並將其分級而製備，或藉著調整含有氫氧化鋯或羥基硝酸鋯之鋯酸鹽水溶液之 pH 並於高溫氛圍下將溶液霧化而合成。或該鋯酸鹽水溶液之 pH 經調整以形成氫氧化鋯沉澱物，鍛燒該沉澱物以形成之氧化鋯，之後將之粉碎並分級。當氧化鋯係自鋯酸鹽水溶液合成時，鍛燒溫度需為 1,000 °C 或更高，而以 1,100 °C 或更高為佳，以形成具有高結晶度之粒子。較高鍛燒溫度通常導致較高之結晶度及較大之結晶尺寸。該鍛燒溫度之上限係為 1900 °C，該三方晶系之相轉換溫度；然而，在考慮成本及操作條件之下，實際鍛燒溫度係低於該上限。

所謂“氧化鋯溶膠水溶液”不適於作為本發明之成分，因為其結晶度低。該氧化鋯溶膠水溶液通常係藉著習用以合成金屬氧化物溶膠水溶液諸如膠態二氧化矽之方法形成，其中金屬鹽水溶液被脫水，而於所需之 pH 及所需之溫度下聚合。

氧化鈾磨料粒子通常係藉著將含有稀土氧化物之天然礦例如獨居石或氟碳鈾鑷礦鍛燒、粉碎及分級而製備。

氟碳鈾鑷礦類磨料粒子含有約 50 重量百分比之氧化鈾。有些類型之合成磨料粒子含有 90 重量百分比或更高之氧化鈾。氟碳鈾鑷礦及合成磨料粒子兩者皆可使用於本發明。此等磨料粒子以具有 2,000 毫微米或較小之主要粒徑為佳，而 1,000 或較小更佳，而平均粒徑係為 5,000 毫微米或較小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (15)

拋光期間之壓力以 80 g f / cm^2 或更大為佳，而 130 g f / cm^2 或更大更佳，以改善拋光效率。

進行此步驟之晶片基材具有鏡面，其係曝露該晶片基材本身而不包括塗膜或經擴散之層。因為該蝕刻溶液含有金屬成分，故經蝕刻之晶片基材被金屬成分所污染。然而，此等表面可被化學機械拋光去除而曝露位於該表面之晶片基材。因此，形成之表面實質上不被該金屬成分污染。因為兩表面之鏡面拋光係為具有 300 毫米或更大直徑之大型晶片所需，故進行此步驟之晶片基材之後表面可在不使用其他處理之下作為最終經再製晶片的後表面。

當塗膜保持於該經蝕刻晶片基材之邊緣時，該邊緣以進行機械或化學機械拋光以去除該塗膜為佳。於較佳拋光方法中，該旋轉晶片基材之邊緣被一聚乙烯研磨帶壓住，該研磨帶具有一表面，固定有氧化鋁或碳化矽磨料粒子。於另一個較佳拋光方法中，該旋轉晶片基材之邊緣被以樹脂黏合之聚胺基甲酸乙酯或非織造織物墊壓住而同時提供拋光溶液。該拋光溶液可含有 2 至 20 重量百分比之膠態二氧化矽或單斜晶氧化鋯，其主要粒徑為 30 至

1,000 毫微米，結晶尺寸為 10 毫微米或更大，而可具有 9 至 12 之 pH。該拋光溶液可含有 1 至 20 重量百分比之氧化鈾，主要粒徑為 2,000 毫微米或更小，以 1,000 毫微米或更小為佳，平均粒徑為 30 至 5,000 毫微米，可含有矽酸鹽，而可具有 9 至 12 之 pH。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (16)

該不具有表層之晶片基材之前表面經整理拋光以具有同等於使用級晶片之平滑表面。

此具體實例中用以再製一晶片基材之方法於各步驟中的厚度減量係列示於表 1。所有步驟之總厚度減量可抑制至 20 微米或更小，遠低於習用蝕刻及研磨方法之 40 微米。

表 1

步驟	厚度減量 (微米)
化學蝕刻 (圖 2)	1
化學機械拋光 (圖 3)	4 至 8
拋光 (圖 4)	5 至 11
總值	11 至 12

現在參照以下實施例詳細描述本發明；然而，本發明不限於此等實施例，而包括涵蓋於本發明範圍內之改良。

實施例 1

表 2 所列之氮化物或氧化物表層係於一具有 725 微米厚度及 { 100 } 平面結晶取向之 8 - 英吋單晶晶片基材上形成。製備各表層所使用之六種基材 (共十二種基材)，而使用於再製處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(17)

表 2

試樣編號	層結構
1	氮化物層(厚度: 0.7微米)
2	於氧化物層(厚度: 0.5微米)上之經製作佈線圖型之鋁層(厚度: 0.4微米)

將 69 百分比硝酸 : 49 百分比氫氟酸 : 純水 = 1 : 1 : 5 (以體積計) 之蝕刻溶液倒入鐵弗龍 (Teflon) 浴中, 具有表 2 所示之層結構的舊晶片浸入其中, 於室溫下蝕刻 5 分鐘。晶片 1 之大部分於蝕刻期間隨著保留於該晶片上之氮化物膜之厚度而變綠至紅。晶片中心藉由蝕刻而因殘留氧化物膜變成黃色至藍色, 唯該鋁層已被完全去除。各晶片係以旋轉心軸固定於真空卡盤而於 450 轉每分鐘下旋轉, 一聚胺基甲酸乙酯墊於每分鐘 500 克之負荷下使用氣缸壓於該晶片邊緣上, 同時於 40 毫升/分鐘之速率下提供含有 5 重量百分比具有 500 毫微米主要粒徑及 1800 毫微米平均粒徑之氧化鈾磨料粒子之拋光水溶液 (pH 係使用矽酸鉀調至 10)。

一對各具有 1,030 毫米直徑且具有 ASTM D 型硬度 45° 之聚胺基甲酸乙酯墊之不銹鋼板裝置於雙側拋光機上。每個晶片皆固定於夾置在兩墊片之間的載體中, 於 150 g f / cm² 之拋光壓力下拋光 5 分鐘, 此時於 400 毫升/分鐘之速率下提供含有 5 重量百分比具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (18)

5 0 0 毫微米平均主要粒徑及 1 8 0 0 毫微米平均粒徑之懸浮氧化鈾磨料粒子之拋光水溶液 (p H 係使用矽酸鉀調至 1 0) 。

經拋光之晶片於純水中進行超音波清洗，以去除所黏著之磨料粒子，之後使用單側拋光機如下拋光前表面。聚胺基甲酸乙酯墊係黏合於具有 8 1 2 毫米直徑之不銹鋼板上，以蠟裝置於一陶瓷板上之晶片係於 $2 0 0 \text{ g f} / \text{c m}^2$ 之負荷下壓向該墊片表面，而於該面板於 6 0 轉每分鐘下旋轉下拋光 1 0 分鐘，同時提供含有 2 . 5 重量百分比之具有 6 0 毫微米平均粒徑之膠態二氧化矽的拋光溶液 (p H = 1 0 . 5) 。

其次，裝置於陶瓷板上之晶片係於 $1 0 0 \text{ g f} / \text{c m}^2$ 之負荷下以聚胺基甲酸乙酯軟墊壓向一板，而於該板於 6 0 轉每分鐘下旋轉下拋光 1 0 分鐘，同時提供含有 1 重量百分比之膠態二氧化矽 (平均粒徑：3 5 毫微米) 的拋光溶液 (p H = 1 0 . 5) 。經拋光之晶片係進行標準 R C A 清洗。厚度係使用靜電非接觸型厚度計測量，而經拋光表面上之雜質係由整體 X - 射線反射螢光分析測量。

所有晶片之厚度皆介於 7 1 0 至 7 1 2 微米之範圍內，就鋁、鉻、銅、鐵、鎳、及銳而言，各雜質之數目係為 $1 0 \times 1 0^{10}$ 原子 / 厘米² 或更低。結果確定該表面不受污染。

實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (19)

表 2 所 列 示 之 氮 化 物 或 氧 化 物 表 層 係 位 於 具 有 7 2 5 微 米 厚 度 及 { 1 0 0 } 平 面 結 晶 取 向 之 8 - 英 吋 單 晶 晶 片 基 材 上 形 成 。 製 備 各 表 層 所 使 用 之 六 種 基 材 (共 十 二 種 基 材) ， 而 使 用 於 再 製 處 理 。

將 包 含 2 5 百 分 比 過 氧 二 硫 酸 鈉 : 濃 硫 酸 (9 6 百 分 比) = 1 : 1 (以 體 積 計) 之 蝕 刻 溶 液 倒 入 石 英 浴 中 ， 具 有 表 2 所 示 之 層 結 構 的 舊 晶 片 浸 入 其 中 ， 於 1 0 0 ° C 下 蝕 刻 1 0 分 鐘 。 將 該 晶 片 浸 入 裝 有 4 9 百 分 比 氫 氟 酸 : 水 = 1 : 2 (以 體 積 計) 之 蝕 刻 溶 液 的 鐵 弗 龍 (Teflon) 浴 中 ， 於 室 溫 下 蝕 刻 1 0 分 鐘 。

晶 片 1 於 蝕 刻 期 間 變 色 ， 但 膜 保 持 於 整 體 表 面 上 。 於 晶 片 2 中 ， 晶 片 中 心 因 殘 留 氧 化 物 膜 變 成 黃 色 至 藍 色 ， 唯 該 鋁 層 已 被 完 全 去 除 。 各 晶 片 係 以 旋 轉 心 軸 固 定 於 真 空 卡 盤 而 於 4 5 0 轉 每 分 鐘 下 旋 轉 ， 黏 著 有 平 均 粒 徑 6 微 米 之 S i C 磨 料 粒 子 之 研 磨 帶 及 後 續 之 黏 著 有 平 均 粒 徑 2 微 米 之 磨 料 粒 子 之 研 磨 帶 使 用 氣 缸 於 每 分 鐘 5 0 0 克 之 負 荷 下 壓 於 該 晶 片 邊 緣 。

一 對 各 具 有 1 , 0 3 0 毫 米 直 徑 且 具 有 A S T M D 型 硬 度 4 5 ° 之 聚 胺 基 甲 酸 乙 酯 墊 之 不 銹 鋼 板 裝 置 於 雙 側 拋 光 機 上 。 每 個 晶 片 皆 固 定 於 夾 置 在 兩 墊 片 之 間 的 載 體 中 ， 於 1 5 0 g f / c m ² 之 拋 光 壓 力 下 拋 光 5 分 鐘 ， 此 時 於 4 0 0 毫 升 / 分 鐘 之 速 率 下 提 供 含 有 1 0 重 量 百 分 比 具 有 2 0 0 毫 微 米 平 均 粒 徑 (以 動 態 散 射 方 法 測 定) 及 1 5 毫 微 米 平 均 結 晶 尺 寸 之 單 斜 晶 氧 化 鋯 (Z r O ₂) 磨 料 粒 子 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

拋光水溶液 (pH 係使用乙醇胺調至 10) 。

經拋光之晶片於純水中進行超音波清洗，以去除所黏著之磨料粒子，之後使用單側拋光機如下拋光前表面。聚胺基甲酸乙酯墊係黏合於具有 812 毫米直徑之不銹鋼面板上，以蠟裝置於一陶瓷板上之晶片係於 $200 \text{ gf} / \text{cm}^2$ 之負荷下壓向該墊片表面，而於該面板於 60 轉每分鐘下旋轉下拋光 10 分鐘，同時提供含有 2.5 重量百分比之具有 60 毫微米平均粒徑之膠態二氧化矽的拋光溶液 (pH = 10.5) 。

其次，裝置於陶瓷板上之晶片係於 $100 \text{ gf} / \text{cm}^2$ 之負荷下以聚胺基甲酸乙酯軟墊壓向一面板，而於該板於 60 轉每分鐘下旋轉下拋光 10 分鐘，同時提供含有 1 重量百分比之膠態二氧化矽 (平均粒徑：35 毫微米) 的拋光溶液 (pH = 10.5) 。經拋光之晶片係進行標準 RCA 清洗。厚度係使用靜電非接觸型厚度計測量，而經拋光表面上之雜質係由整體 X - 射線反射螢光分析測量。

所有晶片之厚度皆介於 710 至 712 微米之範圍內，就鋁、鉻、銅、鐵、鎳、及鉛而言，各雜質之數目係為 10×10^{10} 原子 / 厘米² 或更低。結果確定該表面不受污染。

對照例

表 2 所列表之氮化物或氧化物表層係位於具有 725 微米厚度及 { 100 } 平面結晶取向之 8 - 英吋單晶晶片

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (21)

基材上形成。製備各表層所使用之六種基材 (共十二種基材) ，而使用於再製處理之化學蝕刻方法。

將包含 6 9 百分比硝酸 : 4 9 百分比氫氟酸 : 純水 = 3 : 1 : 1 (以體積計) 之蝕刻溶液倒入鐵弗龍浴中，具有表 2 所示之層結構的舊晶片浸入其中，於室溫下蝕刻 1 分鐘。聚胺基甲酸乙酯墊係黏合於具有 8 1 2 毫米直徑之不銹鋼面板上，以蠟裝置於一陶瓷板上之晶片係於 2 0 0 $g f / c m^2$ 之負荷下壓向該墊片表面，而於該面板於 6 0 轉每分鐘下旋轉下拋光 1 0 分鐘，同時提供含有 2 . 5 重量百分比之具有 6 0 毫微米平均粒徑之膠態二氧化矽的拋光溶液 ($p H = 1 0 . 5$) 。

其次，裝置於陶瓷板上之晶片係於 1 0 0 $g f / c m^2$ 之負荷下以聚胺基甲酸乙酯軟墊壓向一面板，而於該板於 6 0 轉每分鐘下旋轉下拋光 1 0 分鐘，同時提供含有 1 重量百分比之膠態二氧化矽 (平均粒徑 : 3 5 毫微米) 的拋光溶液 ($p H = 1 0 . 5$) 。經拋光之晶片係進行標準 R C A 清洗。厚度係使用靜電非接觸型厚度計測量，而經拋光表面上之雜質係由整體 X - 射線反射螢光分析測量。

因為晶片 1 之邊緣因蝕刻而變薄，故需拋光去除 1 5 微米，以得到小於 7 微米之總厚度變化 (T T V) 。因為晶片 2 具有變薄之邊緣及因佈線圖型所致之不均勻，故需拋光去除 2 1 微米。

所有經再製晶片之厚度皆介於 6 7 7 至 6 8 7 微米之範圍內，因此減少 3 8 至 4 8 微米。就鋁、鉻、銅、鐵、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

鎳、及銦而言，其前表面之雜質數目係為 10×10^{10} 原子 / 厘米² 或更低，而後表面之殘留鋁含量係為 20×10^{11} 原子 / 厘米²。該濃度對於經再製晶片而言，無法令人滿意。

是故，以本發明方法再製之晶片具有明顯低濃度之金屬污染，而大幅縮小厚度減量，成為習用方法減量之一半至四分之一。本發明再製方法因而可增加舊晶片可循環之次數。

當一半導體晶片經再製時，本發明方法可使厚度減量縮小至 20 微米或更小，而使再製循環增加。因為該晶片基材表層係藉化學機械拋光去除，故不僅可大幅降低前表面之金屬污染，亦可降低後表面者。因此，可保持該經再製晶片之高品質。

前文係參照具有已知同等物之本發明特定組件或整數，而該同等物係個別併入本發明。

雖已參照可能之具體實例藉實施例描述本發明，但已知可於不偏離本發明申請專利範圍所定義之範圍的情況下進行修飾或改良。

1998年8月28日所申請之日本專利申請案第 10-243868 號之整體揭示包括說明書、申請專利範圍、附圖、及總結皆以提及之方式整體併入本發明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

再製晶片基材的方法及用於再製晶片
基材的拋光溶液組成物

一種再製具有金屬膜及介電膜之晶片基材的方法，包括一個使用化學蝕刻劑去除整體金屬膜及部分介電膜之步驟，而基本上不溶解該晶片基材本身，一個藉化學機械拋光去除殘留之介電層及位於該基材表面底層之退化區域的步驟，及一個拋光該基材之至少一表面的步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

METHOD FOR RECLAIMING WAFER SUBSTRATE AND POLISHING SOLUTION
COMPOSITION FOR RECLAIMING WAFER SUBSTRATE

A method for reclaiming a wafer substrate material having a metallic film and an dielectric film includes a step for removing the entire metallic film and a part of the dielectric film with a chemical etching agent so as not to substantially dissolve the wafer substrate material itself, a step for removing the residual dielectric layer and the degenerated zone beneath the surface of the substrate by chemical-mechanical polishing, and a step for polishing at least one surface of the substrate.

訂

六、申請專利範圍

1. 一種再製晶片基材的方法，其包括：

一個使用化學蝕刻劑進行化學蝕刻之步驟，用以去除位於晶片基材上之整體金屬膜及至少一部分介電膜，而實質上不溶解該晶片基材本身；

一個化學機械拋光步驟，用以去除殘留之介電膜及位於基材表面底層之退化區域；及

一整理拋光步驟，用以整理拋光該基材之至少一表面。

2. 如申請專利範圍第 1 項之再製晶片基材的方法，其中該化學蝕刻劑係為選自磷酸、硫酸、氫氟酸、氫氟酸-硝酸、及鹽酸-硝酸化學蝕刻劑之至少一種化學蝕刻劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之再製晶片基材的方法，其中該化學機械拋光步驟係使用一拋光溶液組成物，包含至少一種磨料粒子或溶膠材料，選自氧化鋁、氧化銦、氧化鈾、及二氧化矽。

4. 如申請專利範圍第 3 項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物係具有 pH 8 至 12。

5. 如申請專利範圍第 3 項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物中所含之磨料粒子係具有不大於 2 微米之平均主要粒徑。

6. 如申請專利範圍第 3 項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物係含有至少 1 重量百分比之磨料粒子或溶膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

庚

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1項之再製晶片基材的方法，其中該化學機械拋光步驟係使用含有2至20重量百分比之單斜晶氧化鋯，其主要粒徑係為30至1,000毫微米，晶粒大小係不小於10毫微米，而pH係為9至12。

8. 如申請專利範圍第1項之再製晶片基材的方法，其中該化學機械拋光步驟係使用一拋光溶液組成物，含有1至20重量百分比之氧化鈾，主要粒徑為不大於2,000毫微米，而平均粒徑為30至5,000毫微米，含有一矽酸鹽，且pH係為9至12。

9. 如申請專利範圍第4項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物係含有至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

10. 如申請專利範圍第5項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物含有至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

11. 如申請專利範圍第6項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物含有至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

12. 如申請專利範圍第7項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物含有至少一種鹼成分，選自鹼金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

1 3 . 如申請專利範圍第 8 項之再製晶片基材的方法，其中該拋光溶液組成物含有至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

1 4 . 如申請專利範圍第 3 項之再製晶片基材的方法，其中該晶片基材係保持於一對面板之間，各具有一位於表面之墊片，以同時拋光該晶片基材之兩表面。

1 5 . 一種用以再製一晶片基材之拋光溶液組成物，其包含 2 至 2 0 重量百分比之單斜晶氧化鋯，平均粒徑係為 3 0 至 1 , 0 0 0 毫微米，晶粒大小係為不小於 1 0 毫微米，而該拋光溶液組成物具有 9 至 1 2 之 p H 。

1 6 . 一種用以再製一晶片基材之拋光溶液組成物，其包含 1 至 2 0 重量百分比之氧化鈾，主要粒徑係不大於 2 , 0 0 0 毫微米，而平均粒徑為 3 0 至 5 , 0 0 0 毫微米，及一矽酸鹽，該拋光溶液組成物具有 9 至 1 2 之 p H 。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之拋光溶液組成物，其中該主要粒徑係不大於 1 , 0 0 0 。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 5 項之拋光溶液組成物，其另外包含至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第16項之拋光溶液組成物，其另外包含至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

20. 如申請專利範圍第17項之拋光溶液組成物，其另外包含至少一種鹼成分，選自鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、水溶性鹼金屬矽酸鹽、氨、脞、氫氧化烷基銨、有機胺、及烷醇胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

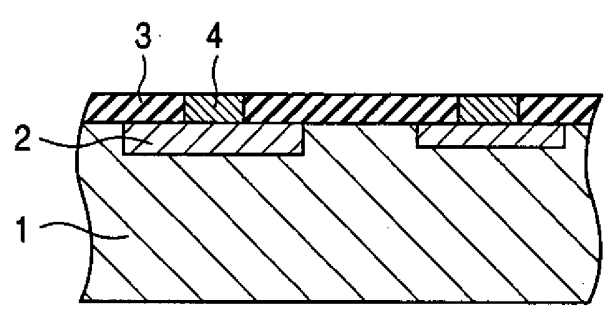
裝

訂

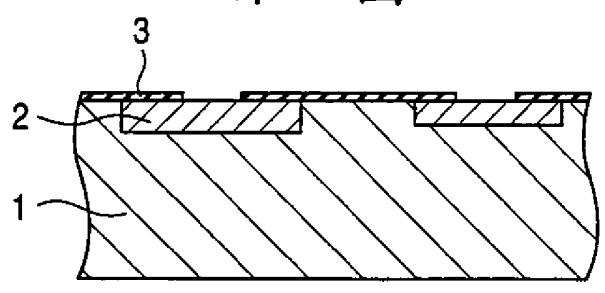
束

1/1

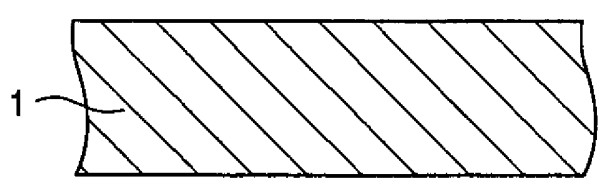
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

