

石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

八十九年度期末報告

積體電路用化學品與材料開發

計畫編號：NSC 89-CPC -7- 009-001

執行期間：89 年 7 月 1 日至 90 年 6 月 30 日

委託單位：中國石油股份有限公司

總計畫主持人：涂肇嘉 教授

共同主持人：馮明憲 教授

黃華宗 教授

林木獅 教授

韋光華 教授

蔡明蒔 博士

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程研究所

中華民國 90 年 7 月 20 日

中文摘要：

本計畫乃針對積體電路上游製程所需之化學品及下游封裝時所使用之材料進行基本特性研究及開發。計畫結構分為二部分，其一為積體電路化學機械研磨超微細粉末之合成與分析及研磨液之製備與應用。第二部份為積體電路封裝材料之開發包括含矽基改質之聚亞醯胺材料、熱固型環氧樹脂改質之聚亞醯胺及聚亞醯胺奈米複合材料之合成及特性分析。

Abstract:

This project focused on the research of the processing chemicals for the manufacturing of integrated circuit (IC) and the packaging materials for IC. It is divided into two parts; the first part is concerned with chemical mechanical polishing process, and the second parts involved silicon, epoxy or clay modified polyimides for packaging of IC.

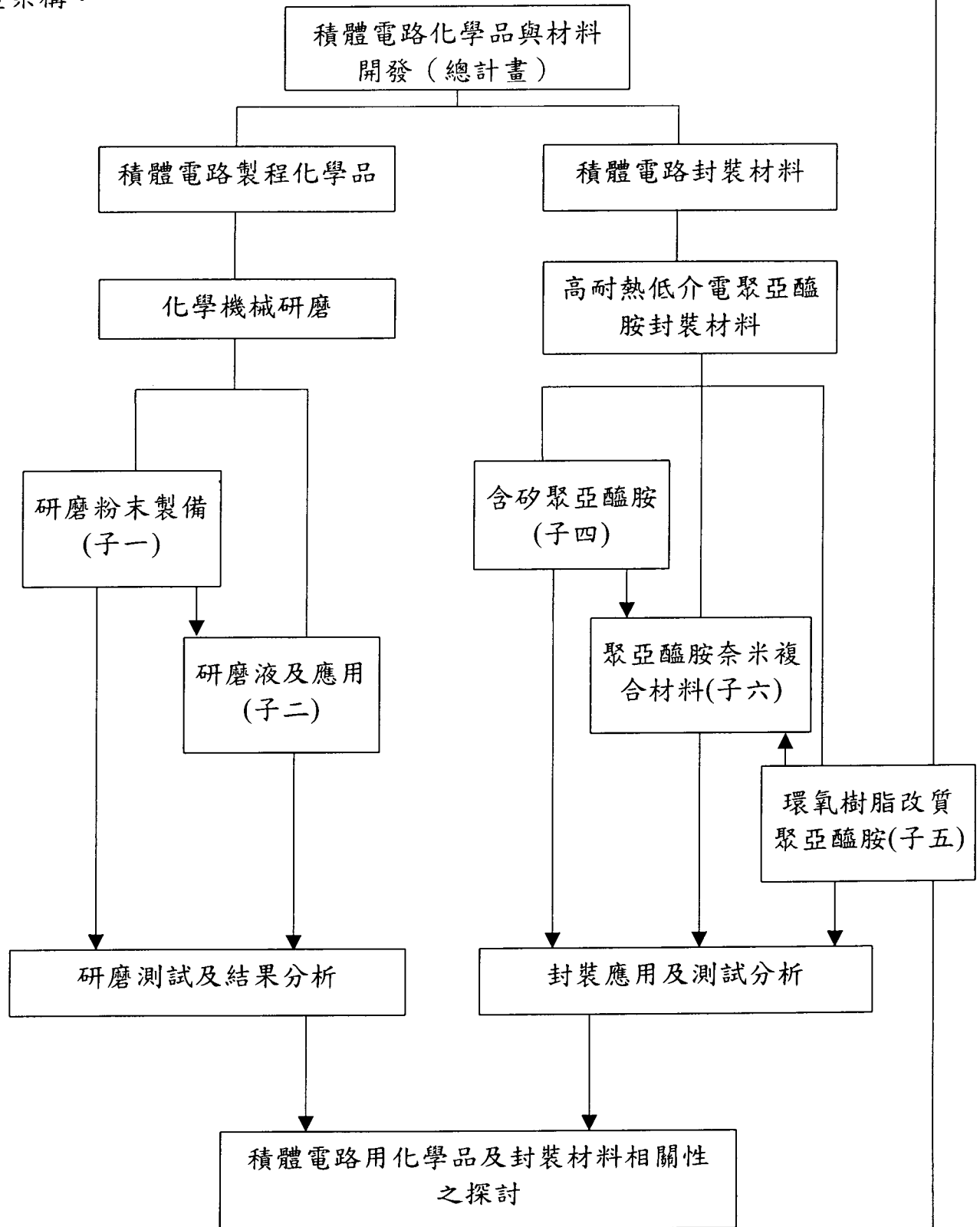
簡介：

本計畫乃針對積體電路上游製程所需之化學品及下游封裝時所使用之材料進行基本特性研究及開發。由於積體電路製程中所用之化學品與封裝材料之關聯性甚大，此外積體電路化學品及材料在分析上所用之精密儀器設備甚多，因此需要整合不同的研究機構及人力來進行本計畫。

計畫內容於結構上可分為兩部份，其一為積體電路化學機械研磨所使用之超微細粉末之合成與分析(子計畫一)，化學機械研磨液之製備與應用(子計畫二)。第二部份為積體電路封裝材料之開發，研究內容包括積體電路封裝用含矽基聚亞醯胺材料改質及相關特性研究(子計畫四)，積體電路用熱固型聚亞醯胺與環氧樹脂改質聚亞醯胺之研究(子計畫五)及積體電路封裝用聚亞醯胺奈米複合材料機械及電氣性質之研究(子計畫六)。這兩大部份都需要有材料、化學背景及具有半導體製程基本概念之研究人員來執行，因而整合時可使上、下游製程經驗及知識能相互交流以培育出一流之人才。

經整合計畫後，除可將石油及石化工業所衍生化學品之應用範圍從一般商業用途拓展至積體電路製程上，一方面可將中油未來發展與台灣的明星產業：積體電路製造業連結，另一方面也可了解材料科學在半導體製程上扮演的角色。

計畫架構：



石油暨石化科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

超微細 Al_2O_3 及 Y-PSZ 粉末之合成及其化學機械研磨劑之製備 (III)
The Syntheses of Ultrafine Al_2O_3 and Y-PSZ Powders and the Preparation
of Related Chemical-Mechanical Polishing Slurries (III)

計畫編號：89-CPC-7-009-001

執行期間：八十九年七月一日至九十年六月三十日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：涂 肇 嘉

共同主持人：涂 肇 嘉

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程學系

中華民國 90 年 6 月 20 日

超微細 Al_2O_3 及 Y-PSZ 粉末之合成及其化學機械

研磨劑之製備 (III)

摘要

隨著積體電路(IC)技術邁入下一世代(0.25 微米或更小)，半導體 IC 元件尺寸縮小積集度增加的製程中，平坦化程序的要求程度將增加。綜合極大型積體電路金屬化新近發展的平坦化技術中，化學機械研磨(Cheical Mechanical Polishing, CMP)是目前可達到全域性平坦化(Global Planarization)的技術。砥粒在 CMP 研磨漿料中扮演著重要的角色，CMP 所使用的研磨液乃由大量奈米級粉體懸浮調配而成的漿料(Slurry)。本實驗是以 Sol-gel 法合成奈米級(<100nm)鈮-摻雜氧化鋯砥粒，來對於 CMP 研磨漿料之研究及應用。

以 Sol-gel 法製備 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($x=0, 0.03, 0.08$ 及 0.12) 粉末，製成凝膠經由水洗後，探討不同比例之 Y^{3+} 含量，對其晶相結構(單斜晶、正方晶及立方晶)變化、size 及有效面積之影響。煨燒到 800°C 時產生結晶相變化，結果發現不同的鈮摻雜含量造成四種粉末 ZrO_2 、 $\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{1.985}$ 、 $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ 及 $\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_{1.94}$ ，晶相分別為 m、t+m、t+c、c，形成單一晶相或複合晶相。在 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 粉末中， Y^{3+} 摻雜

含量愈高則使 powder 在相同煅燒條件下，以 BET 法量測及 TEM 法觀查得知可得到較小之 Crystallite Size。因 size 小而造成有效表面積增大，所以具有較大之 BET 比表面積。分別選用不同的 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末來進行銅薄膜的化學機械研磨，結果顯示釔-摻雜於氧化鋯中之含量增加，則移除率有上升之趨勢，比表面積愈大的研磨粉體，其磨除率愈大而且薄膜表面愈粗糙。

The Syntheses of Ultrafine Al₂O₃ and Y-PSZ Powders and the
Preparation of Related Chemical-Mechanical Polishing
Slurries (III)

Abstract

In the integrated circuit (IC) industry, global planarization of the wafer is an important process to achieve 0.25 μ m linewidths and multilevel interconnections; chemical mechanical polishing (CMP) is the most effective technology for global planarization. Abrasives in the slurry play important roles in the CMP process, in which a large amount of ultra fine (nano-sized) abrasive powders are well dispersed in the aqueous solution forming the CMP slurries. In this study, the synthesis of nanocrystalline (<100nm) yttrium-doped zirconia abrasives by means of sol-gel method was investigated and evaluated for the CMP slurry application.

Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2} (x=0, 0.03, 0.08 and 0.12) powders were synthesized by Sol-gel method. The crystalline structure, particle size and specific surface area of various concentrated yttrium oxide in doped zirconia powders were investigated. The crystalline phase transformation calcined at 800°C was observed for the various yttrium concentrations, ZrO₂, Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}, Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96} and Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}, which were

m(monoclinic), m+t(tetragonal), t+c(cubic) and c phases respectively. The particle sizes were measured from BET and TEM analysis, which decreased with the increasing yttrium concentration. For polishing copper film with using $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders as abrasives. The results show that the The removal rates decreased with the increasing yttrium concentration. Higher removal rates and severe surface roughness with the larger specific surface area abrasives.

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
第二章 理論基礎.....	6
2.1 CMP 技術的原理.....	6
2.2 金屬層 CMP 的拋光機制.....	7
2.2.1 金屬薄膜研磨過程之化學方面.....	7
2.2.2 銅薄膜 CMP 的電化學效應.....	8
2.3 溶膠-凝膠法(Sol-gel method).....	11
2.4 部分安定型氧化鋯(Partially Stabilized Zirconia PSZ).....	12
第三章 實驗步驟與方法.....	14
3.1 奈米級 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末製備與分析.....	14
3.1.1 製備步驟.....	14
3.1.2 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末性質之量測與分析.....	15
3.2 Cu-CMP 之參數與分析.....	19

第四章 結果與討論	23
4.1 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末性質分析.....	23
4.1.1 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 TGA/DTA 結果.....	23
4.1.2 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 X-ray 結果.....	24
4.1.3 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 BET 結果.....	24
4.1.4 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 density 結果.....	25
4.1.5 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 size 結果.....	26
(1) Crystallite Size.....	26
(2) BET size.....	26
(3) Sceondary particle size distribution.....	26
(4) STEM particle size.....	27
4.1.6 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 ICP 結果.....	28
4.1.7 ZrO_2 粉末之 Zeta 電位結果.....	29
4.2 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末進行化學機械研磨之結果及表面粗糙度分析..	29
(1) 純水系統漿料.....	29
(2) 雙氧水系統漿料.....	30
第五章 結論	34
參考資料	36

Table Captions

Table.1. Moh's Scale Hardness of Abrasive.

Table.2. Standard oxidation reduction(redox) potentials.

Table.3. JCPDs Card Number of Monoclinic.

Table.4. JCPDs Card Number of Tetragonal.

Table.5. JCPDs Card Number of Cubic.

Table.6. The properties of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders.

Figure Captions

Fig.1. The main features of CMP tools.

Fig.2. Proposed Mechanism of Planarization of Patterned Metal Feature by Chemical Mechanical Polishing.

Fig.3. The Balance Between the Rate of Polishing and the Rate of Passivation Formation.

Fig.4. (a) Theoretical circumstances of corrosion, immunity, and passivation of copper (25°C) in the case of passivation by film of Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 . (b) Pourbaix Diagram of Copper –Water System, at 25°C.

Fig.5. The flow chart of ultrafine $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ powder synthesizing experiment.

Fig.6. Wafer surface measuring points.

Fig.7. Typical TGA patterns for $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$).

Fig.8. Typical DTA patterns for $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$).

Fig.9. X-ray diffraction patterns of the $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) solid solutions at 800°C.

Fig.10. BET area of the $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) powder versus dopants content of digestion.

Fig.11. The density of $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ powders as functions of dopants content.

Fig.12. Crystallite size of $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) as a function of dopants content.

Fig.13. BET size of the $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) powder versus dopants content of digestion.

Fig.14. The secondary particle size distribution of synthesized $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders in aqueous solution .

Fig.15. TEM micrographs and diffraction patterns of synthesized $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders (a) ZrO_2 (b) $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ (c) $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ (d) $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$.

Fig.16. TEM micrographs and diffraction patterns of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders with surfactant (a) ZrO_2 (b) $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ (c) $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ (d) $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$.

Fig.17. Standard deviation of ICP analysis should be notified to verify the difference as various dipping time in HNO_3 solution.

Fig.18 Zeta potentials of ZrO_2 abrasives in aqueous solution.

Fig.19. The sedimentation height at different time with various concentration of dispersing agent.

Fig.20. AFM micrographs of polished copper films with ZrO_2 abrasives on Politex Regular E pad.

Fig.21. Effect of $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ powders with various PEG surfactant type on size distribution.

Fig.22 Effect of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders with various PEG surfactant type and concentration on size distribution.

Fig. 23 Removal rate and non-uniformity of polishing copper films using $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders as abrasives.

Fig.24. Surface roughness of polishing copper films with $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders.

Fig.25. AFM micrographs of copper films polished with $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders (a) ZrO_2 (b) $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ (c) $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ (d) $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$.

Fig.26. Polarization curves of copper at various concentration of PEG200 with 10 vol.% H_2O_2 .

第一章 緒論

由於積體電路製程的快速發展，現在已進入深次微米元件領域，目前運用小線寬所製造的 0.35 微米(μm)或 0.25 微米 64、128MB DRAM 已在大量生產，新一代的 0.18、0.15 及 0.13 微米以下之技術開發也已發展到一定的程度，但其金屬連接線所造成的 RC 延遲嚴重影響元件的操作速度，而改善 RC 延遲的可行方法有二：一、可採用低介電常數的材料作為多層金屬連接線間的絕緣層，以降低金屬層間的寄生電容；二、選用較低電阻的金屬材料，而銅正具有此一條件。早期 IC 製程不採用銅是因為銅的擴散係數很高，很容易快速擴散至基材中，產生深層能階的問題。但是隨著材料與製程技術進步，各種擴散障礙層陸續被研究，目前已開發出鑲嵌法(Damascene)製程，而此法勢必配合 CMP 技術，故 Cu-CMP 技術遂成為銅製程未來的關鍵。

CMP(Chemical-mechanical polishing)中文名稱為化學機械研磨，是目前積體電路製程中最受矚目的新技術，也是未來微細加工的關鍵技術。其技術早期是由 IBM 開始發展，在 1991 年 VMIC 的會議首次公開發表之後被 IC 業界公認極具重要性。CMP 技術已逐漸被應用於晶圓製造技術過程裡，其模組技術或週邊材料的開發也漸漸成熟。目前美國半導體廠實際應用 CMP 技術在元件製造生

產線上的情形上較日本為多。主要是因為在技術上美國較日本領先，且美國 IC 元件產品多為多層配線結構的邏輯電路，而日本則是以二層金屬配線 DRAM 為其主要產品。由於晶圓上尺寸持續縮減，微影曝光景深的要求愈嚴苛，且晶片內元件數目大增，需要在平坦上製作導體連線才足以形成高元件密度之電路。化學機械研磨技術則被應用於後段導體連線製程中，導線層間介質膜(Inter-Layer Dielectric, ILD)平坦化製程，而後導線金屬，如鎢、銅，鋁合金之化學機械研磨亦被應用於嵌入式金屬導線製作(Damascene Process)，相對於傳統製程以反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etch, RIE)製作金屬導線，有製程簡化及低損傷控制的優點。1997 年 10 月 IBM 發表以銅 CMP 製作速度更快之銅晶片製程。全世界晶圓廠莫不傾全力發展 CMP 製程。不論對基礎理論研究之科學家或技術應用之工程師而言，化學機械研磨技術仍是一複雜難以駕馭之製程。為了發展高效能、經濟、穩定之 CMP 製程，瞭解製程中為數眾多之變數對研磨結果之影響，諸如研磨墊工程、粉體性質、漿料化學、研磨後清洗技術等⁽¹⁾。本計畫主要針對研磨漿料之化學組成對於銅金屬薄膜研磨結果之影響作探討。

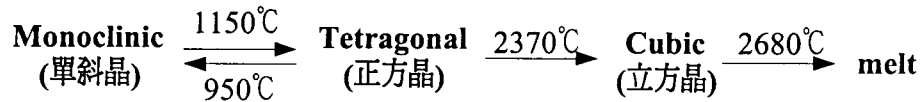
在目前最尖端的半導體科技中，Cu-CMP 技術已經成為眾所矚目的關鍵製程，所以 Cu-CMP 技術所使用研磨漿液的開發，成為一

重要的課題。目前市面上已有幾家公司提供 Cu-CMP 的研磨漿液，其砥粒主要以研磨速率快的氧化鋁粉體為主，但因為氧化鋁砥粒的硬度高，也容易在金屬導線上造成較嚴重的刮痕，且在研磨後的清洗上，因在微酸性的溶液中，氧化鋁砥粒的表面電位為正值，砥粒容易附著在晶圓上而難以去除，所以需要加入界面活性劑，使得氧化鋁砥粒的表面電位改變成負值，以保持有效之砥粒與晶圓表面靜電斥力。為了能達到更良好的 Cu-CMP 效果及減少製程的複雜性，發展更合適砥粒的研磨漿液是刻不容緩。

目前高純度陶瓷粉末合成，在結構及電子陶瓷的應用日漸增多下，受到相當程度的重視。陶瓷粉末的原料純度、均勻度、細度的要求甚高，相對所使用的起始原料，及所添加的添加劑也受到重視，因而傳統方法中氧化物的混合，其所製備之粉末均勻度不高。目前改良製備 ZrO_2 陶瓷粉末的方法包括：(1)化學共沉(co-precipitation)法，(2)熱水氧化(hydrothermal oxidation)法，(3)電漿噴霧(spray-ICP)法，(4)蒸發分解(E.D.S)法，(5)氣相沉積(CVD)法及(6)溶膠-凝膠(sol-gel)法⁽²⁻⁸⁾。而以溶膠-凝膠法製備陶瓷粉末，其溶液成分較易控制，也就是利用小單元粒子進行混合，因而所得之陶瓷粉末具高純度、高均勻度、粉末顆粒細及成本低之優點外，添加劑可均勻的分散於溶液中，使粉末具有高燒結性，可降低燒結溫度，陶瓷體之晶粒大小不致太

大，提高陶瓷之機械性質。

ZrO₂ 有 3 種結晶相，這些晶相間的轉移如下所示：



單斜晶與正方晶的相轉移為麻田散鐵型(martensite)，有約 4.6%的體積變化。純 ZrO₂ 因體積變化，通過轉移溫度時，會發生破裂不能安定使用，在 ZrO₂ 中加入 2~5 mol%的氧化釔(Y₂O₃)，通常能使 ZrO₂ 在高溫的立方晶(cubic)相冷卻時，從立方晶(主相)轉變為正方晶(tetragonal)(副相)，可避免正方晶直接轉變為單斜晶(monoclinic)(即：麻田散體變態)，而產生的巨大體積膨脹(3-5%)與剪應變(1~7%)，因而得以避免裂縫生成。這種變態因伴隨著很大的體積變化(3-5%)，而使氧化鋯產生很大的內應力，並造成破裂或強度大幅的降低，為了避免此種問題的發生，在氧化鋯中加入氧化鎂(MgO)、氧化鈣(CaO)或氧化釔(Y₂O₃)等合適的安定劑，可產生等軸晶系的結構而不發生變態，因此可在相當廣泛的溫度範圍內應用⁽⁹⁾。

在前年的 Al₂O₃ 計劃中，發現混合相(α+θ)的氧化鋁粉末對二氧化矽薄膜有較高及穩定磨除速率，而在研磨後的表面粗糙度方面，若氧化鋁粉體主要的組成為 α 相時，其較大粉體粒徑會造成較高的表面粗糙度及較多的刮痕；反之若組成主要為 θ 相時，其較小的粒徑在研磨後可獲得最佳的表面粗糙度及較少的刮痕。

本研究主要研發以氧化鋯為砥粒的研磨漿液，因為氧化鋯的硬度較氧化鋁低如表一所示，所以預期可以降低刮痕的程度，且氧化鋯的化性較氧化鋁來得高，可與被研磨的金屬有良好的化學反應，藉以提高磨除速率。本實驗將以 Sol-gel 法製備不同 Y_2O_3 比率之 Y_2O_3 - ZrO_2 粉末，藉由不同 Y_2O_3 含量比率來得到不同晶相之 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末，以探討不同晶相結構(單斜晶、正方晶及立方晶)對於 Cu-CMP 研磨的影響，並配合化學添加劑來找出 Cu-CMP 研磨漿液的最佳配方，如氧化劑的濃度、抑制劑及 pH 值對 Cu-CMP 研磨效果之研究與評估。

第二章 基礎理論

2.1 CMP技術的原理

參考如圖一的化學機械研磨示意圖:主要是利用研磨漿液中加入化學藥劑，配合在研磨墊上作機械研磨的動作，將IC晶圓上之介電薄膜或金屬薄膜磨平。在整個研磨過程中，所牽涉到的變數包括:

1. 研磨漿液化學組成:酸鹼值，緩衝劑，濃度，漿液之介電常數。
2. 研磨粒子:種類，大小，濃度，電化學特性，懸浮穩定度。
3. 研磨墊:種類，纖維結構，軟硬程度，厚度，表面花紋設計，表面重整(Conditioning)特性，抗化學腐蝕及劣化。
4. 研磨條件:溫度，壓力，速度，研磨液流量。
5. 基材:晶圓大小，圖型密度，鍍膜厚度等。

一般而言，研磨速率的求得多半以Preston Equation來表示:

$$\text{Rate} = \frac{\Delta H}{\Delta t} = K_p P \frac{\Delta s}{\Delta t}$$

其中 ΔH 為高度變化， Δt 為研磨時間， P 為所施的壓力， $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ 則為研磨墊與基材間相對的線性速度； K_p 為上述所提到的變數的函數儘管 K_p 所牽涉到的製程變數相當多，在實際應用上(尤其是對 SiO_2 、Cu、W的研磨)發現Preston Equation可以合理地定性描述研磨的過程而更準確的結果則必須靠實驗來求得。

2.2 金屬層 CMP 的拋光機制

2.2.1 金屬薄膜研磨過程之化學方面

在金屬的CMP中，研磨液組成扮演了非常重要的角色，研磨液中的氧化劑（oxidizer）在金屬表面生成鈍化層（passivation layer），接著化學的溶解作用或是研磨粉體的機械研磨移走表面的鈍化層，研磨液中的的研磨粉體與金屬薄膜表面的電荷層，決定了研磨液與金屬表面間的化學作用，也關係著研磨物質的移除與再沈積速率。

根據 Carr 的描述⁽¹⁰⁾，金屬 CMP 漿料須包含有形成金屬腐蝕及鈍化保護層物種，以進行突起與窪陷區域之蝕刻選擇比。在金屬表面形成鈍化層可以保護窪陷區域而抑制其腐蝕速率，而突起部份則由於機械磨耗移除此保護層，再藉由腐蝕物種加速其氧化溶解於水溶液中。

Kaufman 提出一個成功的金屬 CMP 機制(Fig. 2)⁽¹¹⁾，金屬表面鈍化成形，接著研磨粉體機械作用的移除鈍化層，如此不斷的循環發生，而達到研磨目地。適當的調配研磨液的化學組成，使在金屬表面進行鈍化層生成速率（ V_f ）與磨除溶解速率（ V_p ）的之競爭反應(Fig. 3)，若 $V_f > V_p$ 時，

由於鈍化層的生成速率較磨除速率快，使得研磨速率降低，當 $V_f=V_p$ 時，生成鈍化層與磨除速率相等，此時會達到最大研磨速率。

2.2.2 銅薄膜 CMP 的電化學效應

電化學中對金屬腐蝕之探討，在金屬 CMP 的化學機制的解釋有很大的幫助，表面層的生成物與金屬的溶解腐蝕都可由電化學氧化還原作說明，表面鈍化層為氧化物或是氫氧化物，決定於所處的研磨液環境，金屬氧化層的生成為腐蝕過程則由電化學反應控制。

由於金屬在不同的氧化環境下會生成不同的氧化產物，亦即進行不同的氧化反應。為了瞭解在某種研磨漿料環境中金屬將會進行何種氧化反應，如此才能預測研磨效能。所幸 Pourbaix 圖針對大部分金屬在純水環境中的氧化反應及其熱力學平衡產物作了整理。是為了預測金屬在水溶液電化學系統中，熱力學平衡態下所形成之穩定氧化物物種為何所構建的。

Pourbaix 圖⁽¹²⁻¹³⁾描述了金屬在不同 pH 值的溶液下化學

腐蝕位能 (corrosion potential) 的關係，可以預測金屬在水溶液中電化學系統中，熱力學平衡狀態下存在於金屬與水溶液的物質種類。在 Pourbaix 圖中橫軸表示包含電子的平衡而非 H^+ 或 OH^- 離子，而縱軸表示包含 H^+ 或 OH^- 離子的平衡而非電子，而斜線部份則包含了電子與 H^+ 或 OH^- 離子，此圖表示了在電化學平衡的水溶液的環境，酸性或鹼性可能出現不同的相。

Pourbaix 圖中所表示的為熱力學平衡穩定的金屬氧化物，並沒有提供任何有關動力學上的資訊，亦即有些氧化物雖然是熱力學上有利於生成，但可能形成速率太慢，在 CMP 動態磨耗過程中並非主要氧化途徑及產物，且 Pourbaix 圖僅包含金屬在純水系統中之氧化反應，若在電化學系統中存在有會與金屬離子形成穩定錯和物之錯和劑 (complexing reagent)，其金屬氧化反應則會更複雜，即使如此，Pourbaix 圖仍可提供一些電化學上的線索。

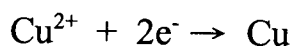
圖四所示即為銅-純水系統之 Pourbaix 圖，顯示銅金屬在水溶液中的腐蝕行為。在酸性 ($pH < 5$) 且高氧化能力之環境下，銅金屬傾向被氧化成水溶性銅離子，而無銅氧化物生成於表面上，亦即進行腐

蝕反應，而在無氧化劑環境中則不能被氧化，仍保持原金屬態。類似的腐蝕反應發生在高鹼性(pH>13)有氧化劑的水溶液中，銅金屬傾向氧化並生成CuO₂²⁻氧化物溶解於水中。但在微鹼水溶液中(7<pH<13)，銅金屬可被氧化成Cu₂O或CuO氧化物並在表面形成保護層。

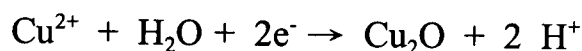
銅在水溶液環境中可被氧化形成氧化亞銅，其氧化半反應為



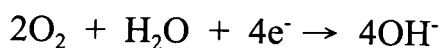
或被磨耗掉物質的腐蝕溶解反應



或

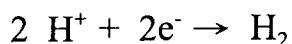


電化學中的氧化還原反應係指參於反應之化學物種間的電子轉移。物種失去電子之反應為氧化反應，反之，獲得電子為還原反應。氧化還原反應是同時發生的，如銅金屬與水中溶氧即可進行氧化還原反應，銅被氧化失去電子並與水反應生成氧化亞銅，而氧氣則獲得電子被還原並與水反應形成氫氧基陰離子。故氧分子是銅生鏽的氧化劑，其還原半反應為



除了氧氣之外，酸性水溶液中金屬容易被氧化，此乃由於水溶液中離子扮演氧化劑氧化金屬，而其被還原成氫氣逸出。其還原半反應

如下



氧化還原反應是可否為自然發生及其熱力學位能勢，可由氧化還原半反應電為正負及大小判定。反應之自由能與氧化還原電動勢關係如下

$$\Delta G = -n F \varepsilon$$

其中G 為反應自由能，n為反應中電子轉移數目，F為法拉第常數(96 500庫侖) ， ε 為反應電動勢。當 $\Delta G < 0$ 時，表示此氧化還原反應為自發反應(熱力學第二定律) 。表2⁽¹⁴⁾所列為各化學物種之還原半反應之電動勢，其中如Ag及Hg的還原電動勢此為正表示其還原反應(獲得電子)為自發反應，固其為強氧化劑。而 Na^+ 及 Al^{3+} 金屬離子的還原電動勢為負，顯示其不易被還原成鈉或鋁金屬，亦即鈉及鋁金屬本來就容易被氧化成 Na^+ 及 Al^{3+} 離子。

因Pourbaix圖中所表示的為熱力學平衡穩定的金屬氧化物，並沒有提供任何有關動力學上的資訊，亦即有些氧化物雖然是熱力學上有力於生成，但可能生成速率太慢，在CMP動態磨耗過程中並非主要的氧化途徑及產物⁽¹⁾。

2.3 溶膠-凝膠法(Sol-gel method)

溶膠-凝膠法製備陶瓷 ZrO_2 的過程如下：

原料 + 沉澱劑 → 溶膠(sol) → 凝膠(gel) → 氧化物

當溶液中金屬離子或醇氧化物，因水解及聚合凝結(polycondensation)反應而形成極小之膠體粒子(colloidal particle)時，該等粒子間未相互連結(cross-linking)時，溶液可自由流動者謂溶膠(Sol)反之則謂凝膠(gel)，溶膠(sol)為沉澱之分子分散於水溶液或有機溶液中，每個粒子約含有 $10^3\sim 10^9$ 個原子。粒子間之水溶液藉著物理或化學作用鍵結，而形成體積龐大之三度空間網狀結構，即稱為凝膠(gel)，進一步將凝膠乾燥，失去水分形成氧化物。

2.4 部分安定型氧化鋯(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)

PSZ具有耐熱性、絕熱性、耐蝕性、耐磨性及高硬度等優良的機械性質，廣泛用於工程陶瓷應用上，如陶瓷剪刀、開罐、陶瓷引擎、擠型模具及人工寶石，且PSZ的高強度、高韌性適用於刀具、工具、眼模、噴嘴、滑動零件、球磨粉機等。安定化 ZrO_2 因耐熱性、耐蝕性高、熱傳導率低，可用為熱遮蔽體或發熱體。而為了安定化所添加的元素 Y^{3+} 、 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 等，溶入 ZrO_2 中會在結晶格子內產生氧離子的「空位」(格子缺陷)性質，可當做固態電解質以傳導 O^{2-} ，此特性可用於氧分壓的測定、高溫熔融鐵中氧含量測定及固態陶瓷燃料電池(SOFC)之固態電解質⁽¹⁵⁾。

純 ZrO_2 通過轉移溫度時，因體積膨脹變化發生破壞，不能安定使用，通常添加 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等形成立方晶，廣用為加熱也不發生轉移的安定化 ZrO_2 (stabilized ZrO_2)。殘留一部分正方晶的部份安定型 ZrO_2 (partially stabilized ZrO_2 , PSZ) 有高強度、高韌性 ($K_{IC} \sim 10 \text{ M N} \cdot \text{m}^{-3/2}$)，可用於工程陶瓷。高強度、高韌性是由於在應力場的龜裂前端，發生前述正方晶 \rightarrow 單斜晶麻田散體變態，吸收破壞能，此現象稱為 stress-induced-phase-transformation (應力變態, SIPT)。

第三章 實驗方法與步驟

本計劃將以 Sol-gel 法製備不同 Y_2O_3 比率之 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末，藉由不同 Y_2O_3 含量來得到不同晶相的粉末，以探討不同晶相結構(單斜晶、正方晶及立方晶)對於 Cu-CMP 研磨之影響，並找出以 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末為砥粒之 Cu-CMP 研磨漿液的最佳配方，如氧化劑的濃度、抑制劑及 pH 值對 Cu-CMP 研磨效果之研究與評估。

3.1 奈米級 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末製備與分析

本年度執行計劃中，以化學級氯氧酸鋯($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)及硝酸鉍($(YNO_3)_3 \cdot 6H_2O$)為起始原料 NH_4OH 為沉澱劑，使用 Sol-gel 法來製備奈米級 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($x=0、3、8$ 及 12)粉末。並加以探討不同 Y_2O_3 含量所製備的粉末性質之差異對 Cu-CMP 的影響。

3.1.1 製備步驟

- (1)分別取 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 及 $(YNO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 之莫耳比為 100/0、97/3、92/8 及 88/12 溶於 DI-Water 中。
- (2)以磁石攪拌器均勻攪拌 5~10min，使 Zr^{4+} 及 Y^{3+} 均勻分散於溶液中。
- (3)取定量 NH_4OH 溶液置於燒杯中，另將上述溶液緩緩滴入，以磁石攪拌器均勻攪拌，並控制溶液在 $PH>9$ 的範圍內。

- (4) 將反應後所得之溶膠(gel)進行水洗及在離心機中進行分離，待離心後置於 80°C 烘箱中乾燥 24hr，再進行研鉢研磨。
- (5) 研磨後粉末在 800°C 下進行煅燒，所得粉末進行性質分析，其流程圖如圖五所示。

3.1.2 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末性質之量測與分析

(1) 熱重熱差測量(TGA/DTA)

以熱重分析儀 [TGA2950 ; TA instrument(USA)] 及熱差分析儀 [DTA1600 ; TA instrument(USA)]，測量粉末隨溫度上升之重量與差熱變化。將 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($x=0、3、8$ 及 12) 粉末，粉末用量約 10mg，以 Al_2O_3 當作參考物，在空氣中以 10°C/min 升溫速度，由室溫加熱至 900°C。

(2).X-ray 繞射分析：

本實驗所使用的 X-ray 繞射分析儀為德國西門子 D5000 型，其電壓為 40KV，電流為 30mA，以銅靶產生之 X-ray，經濾波後在粉末試片上進行掃描，掃描速度 1.2(deg/min) 2θ 範圍為 20° 至 80°，藉以分析粉末的晶相及晶粒大小(Crystallite size)。

粉末粒徑大小可由 Scherrer's 公式求出：

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

式中 D ：結晶粒徑大小(Crystallite size, Å)。

θ ：最強 peak 之 X-ray 繞射角度。

k ：形狀函數(shape function)，其值取 0.9。

B ：最強 peak 的半高長之寬度。

λ ：靶(Cu)之 X-ray 繞射波長，其值為 1.540562 Å。

晶相變化及晶粒大小測量，所得原始圖譜，皆經平滑化(smoothing)處理、背景扣除校正及 $K\alpha_2$ 分離。

(3).STEM(Scanning Transmission Electron Microscope)觀察：

取微量粉末(<0.01g)倒入 100ml 乙醇溶液中，進行劇烈超音波振盪，使之分散於乙醇溶液中後，吸出少量溶液滴在有鍍碳膜的銅網上，再將銅網置於 80°C 真空烘箱中烘乾 24hr 後，再進行 STEM 分析，以了解粉末的外觀及粒徑。

(4)BET 比表面積量測

研磨粉體的表面積由 ASAP2010 測得，比表面積分析儀的原理主要以氮分子(N_2)在粉末表面達到單層的飽和吸附，測得壓力差使用 BET 公式⁽¹⁶⁾計算出比表面積。並將量測得到的 BET 表面積值，換算成粒徑：

$$d = \frac{6}{\rho \times A} \times 1000$$

d : BET 粒徑(nm)

ρ : 密度(g/cm³)

A : 比表面積(m²/g)

6 : 形狀係數(球形)

(4). UPA Honeywell 粒徑分佈量測：

UPA 的量測原理是利用動態散射(dynamic light scattering)，再分散介質中懸浮的樣品粒子擴充速度是一已知的粒子尺寸函數。樣品的準備方式是取適量粉末加入 D.I.-water 中配成 1 wt%之溶液，進行劇烈超音波振盪後，將此溶液倒入 UPA Honey well 粒徑分析儀進行分析，以了解粉末在水中的粒徑分佈的情形。

(5).Zata potential 分析：

膠體分散中，在固體與液體的介面通常有以靜電荷存在，而膠體的電荷通常以列塔電位來量測。帶負電荷的膠體表面會吸引正電荷離子，以平衡其表面的負電，當電位在膠體表面時有最大值，隨著遠離表面，因吸引正電荷而使電位下降，直到平衡。膠體分散中，在固體與液體的介面通常有以靜電荷存在，而膠體的電荷通常以列塔電位來量測。

帶負電荷的膠體表面會吸引正電荷離子，以平衡其表面的負電，當電位在膠體表面時有最大值，隨著遠離表面，因吸引正電荷而使電位下降，直到平衡。樣品的準備方式是取適量粉末加入 D.I.-water 中配成 0.5 wt% 之溶液，進行 Zata Plus 表面電位之分析，以了解 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末在水中的 IEP(isoelectric point) 值。

(6).Density 分析：

儀器型號為 MultiVolume Pycnometer 1305。分析原理是利用因樣品所佔據的體積造成一壓力差，採用的氣體為氦氣，因為氦氣的分子小，可以較容易地進入而填充粉末樣品之細縫，增加測量的準確性。因為 $P \times V$ 為定值，故可推算出樣品之體積，再將樣品之重量除以所測量到之體積，即可粉末樣品的密度。

(7).ICP-AES 純度分析：

感應耦合電漿-原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometer)，大多元素可測達 ppb。其廠牌及型號：1.連續式-德國 Kontron，S-35；2.同時式-美國 Jarrell-Ash，ICAP9000。半定量分析：提供元素的濃度範圍，如 20~80ppm；定量分析：提供確切的分析數據。

(8).電化學分析：

電化學分析是利用 EG&G352 做 Tafle 測試，其標準電極為 Ag-AgCl，而旋轉電極為銅。轉速為 660rpm，掃描範圍從 -0.25V ~ +0.25V，掃描速度為 5mV/min。

3.2 Cu-CMP 之參數與分析

(1)化學機研磨之機械參數

(a.)研磨實驗參數

	Phase 1	Phase 2
Down Force (psi)	3	3
Back Pressure (psi)	1.5	0
Platen Speed (rpm)	20	20
Carrier Speed (rpm)	42	42
Slurry Flow Rate	150	Rinse
Polishing Time (sec)	60	30
Platen Temperature (°C)	37	37
Polishing Pad	Rodel Politex Regular E™	
Carrier Film	Rodel R200-T3	

(b) 研磨後清洗參數

Step	Dry-spin
1	Mega D.I. water
2	Spin 1sec
3	Spin 25sec

(2) 研磨漿液的製備：

(a) 純水系統

	Specification	Content
Abrasive	ZrO ₂	3 wt %
Oxidizer	H ₂ O ₂	0 vol %
pH adjuster	No addition	pH=3

(b) H₂O₂ 系統

	Specification	Content
Abrasive	Y _x Zr _{1-x} O _{2-x/2}	3 wt %
Oxidizer	H ₂ O ₂	10 vol %
pH adjuster	No addition	pH=3
Surfactant	Polyethylene Glycol (PEG200)	1 wt.%

(3) 晶片之準備：

本實驗中所使用研磨的晶片都是 p-type、(100) 方位的 150nm 矽晶圓。

(4) 合金薄膜的製備

本實驗是採用濺鍍的方法沈積銅合金薄膜，其在矽晶圓表面的沈積順序與沈積方法

為：

TEOS 2000Å (PECVD) → 鈦薄膜 500Å (濺鍍)

→ 銅 10000Å (濺鍍)

(5) 研磨後之量測與分析

<i>銅薄膜的厚度量測

對於銅合金薄膜的厚度量測，是利用 Tencor M-gage 300 量測，原理為利用非導電感應窩電流 (non-conducting inductive eddy current)，測出片電阻值 (sheet resistance)，再利用下列公式換算成厚度：

$$T = \frac{\rho}{R_s \times 10^5}$$

T : 薄膜厚度 (Å)

ρ : 電阻係數 (uΩ-cm)

R_s : 片電阻 (mΩ/cm²)

片電阻的量測量取 9 點，其量測位置如圖六所示。

<ii> 研磨速率 (removal rate) 量測

化學機械研磨後之磨除速率的量測，是利用研磨前的薄膜厚度減去研膜後薄膜厚度，除已研磨時間，即可得到研磨速度，其式子如下：

$$\text{Removal Rate} = \frac{(\text{Pre-CMP Thickness}) - (\text{Post-CMP Thickness})}{\text{Polish Time}}$$

在銅合金薄膜方面則量測了九點，位置如圖四所示。

<iii>不均勻度的測量：

不均勻度主要是針對研磨時，對晶圓本身不同位置，磨除速率不同所訂定的一個指標，當不均勻度大時，則表示不同位置的研磨速率相差較大，不均勻度值小，是一個較佳的研磨結果，不均勻度的式子如下：

$$\text{Non-Uniformity} = \frac{\Delta_{\max} - \Delta_{\min}}{2\Delta_{\text{mean}}}$$

Δ_{\max} 與 Δ_{\min} 分別為在同一片晶圓上量測九點研磨速率的最大與最小值， Δ_{mean} 為九點平均的研磨速率。

<iv>表面量測：

晶片進行 AFM 之表面量測，以了解晶片表面粗糙度(Roughness)之結果。表面粗糙度主要是在觀察研磨後，晶圓表面因化學機械研磨造成的變化，表面粗糙度量測是利用原子力顯微鏡 (AFM)，DI-AFMD5000 可直接量測六吋晶圓。其量測條件為：tapping mode，scan size 10um，scan line 512，scan rate 1 Hz。計算方面使用平均粗糙度(mean roughness, Ra)及平方根粗糙度(root mean square roughness, Rq)。

$$R_q = \frac{\sum_1^n \sqrt{(Z_n - Z_{\text{ave}})^2}}{n} \quad R_a = \frac{\sum_1^n |Z_n - Z_{\text{ave}}|}{n} \quad Z_{\text{ave}} = \left(\sum_1^n Z_n \right) / n$$

第四章 結果與討論

4.1 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末性質分析

4.1.1 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 TGA/DTA 結果

圖七為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) gel 經 80°C 乾燥後，所作之熱重分析(TGA)，橫軸為溫度($^\circ\text{C}$)、縱軸為重量百分比(weight %)。 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之重量隨著溫度上升而逐漸下降。由圖中觀察得知，主要的重量損失為室溫到 600°C 間，依摻雜(dopant) Y^{3+} 含量 0、3、8 及 12mol% 於 ZrO_2 中，其總重量損失為 20.7、20.9、24.9 及 28.4%。且 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末最終重量百分比隨著 Y^{3+} 含量增加而減少。最初未摻雜 Y^{3+} 之 ZrO_2 其最終重量百分比為 79.3% 隨著 Y^{3+} 含量摻雜 12 mol% 的 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ ，其最終重量百分比為 71.6%。此結果顯示 Y^{3+} 含量的增加，將使最終形成 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之重量愈低。另外 ZrO_2 中摻雜 Y^{3+} 含量增加時，所含水份亦隨之增加，依照 Y^{3+} 含量摻雜 0、3、8 及 12 mol% 於 ZrO_2 中，含水率分別為 1.78、1.8、2.25 及 2.7 mole H_2O 。所以 Y^{3+} 含量高的粉末，所含之水份(吸附水與結晶水)亦較高。

圖八為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) gel 經 80°C 乾燥後，所作之熱差分析(DTA)，橫軸為溫度($^\circ\text{C}$)、縱軸為溫度差($^\circ\text{C}$)。由圖可知，在 150°C 以前有大量吸熱現象，此乃粉末表面物理性吸附的水分子(b.p= 100°C)吸收熱量後，脫離其表面所造成一很強的吸熱峰。在 $200\sim 350^\circ\text{C}$

間之放熱峰為粉末部份結晶水脫離 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ，而造成放熱現象。溫度到達 $400\sim 550^\circ\text{C}$ 時，有很強之放熱峰，此熱峰為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 由非晶體(Amorphous)轉變成結晶體(Crystallization)。此現象稱為“輝光放熱”(glow exotherm)⁽¹⁷⁻²¹⁾。因此在 550°C 時，已完全轉變成 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 之固溶體。

4.1.2 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 X-ray 結果

圖九為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末經 800°C 煅燒 3 小時後之 X-ray 繞射圖譜。其中橫軸為 2θ (degree)、縱軸為 Relative Intensity。由 JCPDS Card 標準值(表 3-5)比對結果得知， ZrO_2 在 800°C 煅燒 3 小時後，其晶相(phase)為 m 相、 $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ 為 t+m 相、 $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ 為 t+c 相、 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ 為 c 相。由於四種粉末在相同條件下煅燒，但因不同 Y^{3+} 摻雜含量造成四種粉末有不同之相產生，且依不同 Y^{3+} 摻雜含量則會造成單一相或複合相產生。因此四種粉末形成四種不同的相組成，有利於 Cu-CMP 磨研效果之鑑定及比較。

4.1.3 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 BET 結果

圖十為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末經 800°C 煅燒 3 小時後，其 Y^{3+} 含量對 BET area 所作之圖譜。由圖得知當 Y^{3+} 含量增加，其 BET area

含量亦增加，摻雜 Y^{3+} 含量 0、3、8 及 12mol% 於 ZrO_2 中，其 BET area 變化分別為 $16.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $32.471 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $59.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $64.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在 Y^{3+} 含量 0~8Y- ZrO_2 中的 BET area 上升曲線較陡，亦即有明顯的 BET area 上升，到達 8~12Y- ZrO_2 的 BET area 曲線變化較平緩。由此可知，摻雜 Y^{3+} 含量 0~8 mol% 於 ZrO_2 中，可使 ZrO_2 powder 本身之表面體積增加。因為摻雜 Y^{3+} 於 ZrO_2 時， Y^{3+} 取代原本固溶體中 Zr^{4+} 的位置，使取代完後固溶體之表面積變大。但 Y^{3+} 取代 Zr^{4+} 達到 12 mol% 時，本身固溶體之表面積變化已無明顯變化。由此結果可知摻雜 12 mol% Y^{3+} 於 ZrO_2 中的 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ powder 其表面積已接近 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體系統之最大表面積。

4.1.4 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 density 結果

圖十一為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末經 800°C 煅燒 3 小時後， Y^{3+} 含量對密度作圖。由圖可知曲線成呈一拋物線狀且四種粉末中， $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ 粉末密度最高其值為 5.73 g/cm^3 ，再者為 ZrO_2 其值為 5.69 g/cm^3 ，其後為 $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ 及 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ 分別為 5.5 及 5.4 g/cm^3 。

4.1.5 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 size 結果

(1) Crystallite Size

$Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末經 800°C 煅燒 3 小時後，在 X-ray 分析圖譜中，取最強之繞射峰(111)作半高寬分析，並以 Scherrer's 方程式計算出 Crystallite Size。圖十二為 Y^{3+} 摻雜含量對 Crystallite Size 作圖。由圖觀察得知，Crystallite Size 隨著 Y^{3+} 摻雜含量增加而減少。Crystallite Size 依照 Y^{3+} 摻雜含量(0、3、8 及 12 mol%)於 ZrO_2 中，分別為 22.7、16.5、13.2 及 11.1 nm。由此結果顯示， Y^{3+} 摻雜含量愈高可使 powder 在相同煅燒條件下，得到較小之 size，此一結果則利於 Cu-CMP 研磨砥粒 size 之控制及比較。

(2) BET size

將 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末經 800°C 煅燒 3 小時後，以 BET area 分析，所得結果代入 BET size 公式中，並假設其 size 形狀為球形。由計算而得的 BET size 與 Y^{3+} 摻雜含量作圖繪成圖十三。由結果顯示， Y^{3+} 摻雜含量增加 BET size 隨著減小，且亦印證 BET area 隨著 Y^{3+} 摻雜含量增加而變大。因為 Y^{3+} 摻雜含量增加則 powder 之 size 隨著變小，因此有效之表面積上升而使 BET area 升高。

(3) Secondary particle size distribution

圖十四為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末於水中之粒徑大小與相對百分比作之半對數圖。摻雜 Y^{3+} 含量 0、3、8 及 12mol% 於 ZrO_2 中，其

在水中的平均粒徑分別為 86.8、61.1、101.1 及 178.5nm。由圖得知，未摻雜 Y^{3+} 之 ZrO_2 具有較高之粒徑分布區域。當摻雜 Y^{3+} 於 ZrO_2 中時，其粒徑分布區域則較窄。由此可知，摻雜 Y^{3+} 可使 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之粒徑分布區域縮窄，且隨著摻雜 Y^{3+} 含量增加，粒徑分布往大顆粒區域偏移之現象。

(4) STEM particle size

圖十五為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末經 STEM 觀察之照片。由圖中得知， ZrO_2 粉末之粒徑大小介於 40-50 nm、 $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ 粉末介於 20-30 nm、 $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ 粉末介於 10-20 nm 及 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ 粉末介於 5-15 nm。由 diffraction patterns 圖譜得知，在主軸周圍之繞射點為粉末的結晶現象。在圖十五(C)之 diffraction patterns 中，其主軸周圍之繞射點形成環狀(ring)之結構。其原因為粉末粒徑小且有聚集現象產生，而造成繞射圖產生環狀現象。圖十六為 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末加入 TX-100 分散劑後，在 STEM 觀察之照片。由圖可知，加入分散劑後明顯的改善了粒子與粒子間的聚集性，所以由此結果可知，砥粒在漿料內能夠充分的分散在溶液中，使得在研磨過程中能夠均勻的與銅薄膜接觸而得到較佳的平坦化效果。以上 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末性質詳細整理於表六中。

4.1.6 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之 ICP 結果

圖十七為鈮-摻雜氧化鋯之粉末($Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$ 、 $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ 及 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$) 在 3 vol% HNO_3 (pH<1) 溶液中浸泡 20 分鐘及 24 小時後，鈮離子由 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構中析出之現象。由圖可知，當浸泡 20 分鐘及 24 小時後鈮離子析出之濃度，隨著鈮-摻雜於氧化鋯中的濃度上升而增加。此現象係鈮-摻雜含量愈高則 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構中所含之鈮離子愈多所以析出量愈多。鈮離子在 20 分鐘所析出之量佔 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構中之鈮離子百分比約 12-13%，在 24 小時後約 13-15%。由此結果可得知在 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構中，約有 12-15% 左右鈮離子鍵結在氧化鋯表面。而經 HNO_3 溶液 20 分鐘之浸蝕後而打斷 Y^{3+} 與 Zr^{4+} 之鍵結，而使鈮離子析出於溶液中再經 24 小時浸蝕後所析出之鈮離子含量只有約 2-3%。可見在 20 分鐘或更早前 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構表面與鋯離子鍵結的鈮離子，大部分已被 HNO_3 溶液破壞而斷鍵析出於溶液中。所以 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 繼續浸蝕 24 小時後， $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構表面剩下之鈮離子含量已不多。若再經長時間浸蝕可將 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 結構內部鍵結之鈮離子鍵結破壞，使內部之鈮離子漸漸析出於溶液中。經由 ICP 分析得知，鈮-摻雜於氧化鋯之粉末將會有鈮離子析出於 HNO_3 酸性水溶液中，因此對於 Cu-CMP 酸性水溶液中研磨將會有鈮離子析出污染之問題產生。另外由於鈮離子在酸性水溶液中析

出，會造成 $x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 粉末結構上不穩定，而使粒徑大小及結構表面化學活性改變，將導致有不同的移除速率及不均度的發生。

4.1.7 ZrO_2 粉末之 Zeta 電位結果

圖十八為氧化鋯在不同 pH 值下 Zeta 電位變化之結果。圖中顯示在 pH=7.7 左右為等電點，在 pH 小於 7.7 時粒子間帶正電，在 pH 大於 7.7 粒子帶負電。在 Cu-CMP 過程中，由於銅薄膜在酸性條件下，會產生腐蝕行為。在漿料調製上則控制在酸性下進行研磨，且由於在酸性下之 pH 值其 Zeta 電位則遠離等電點，使漿料中的粒子不會因等電點而產生聚集。

4.2 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 粉末進行化學機械研磨之結果及表面粗糙度分析

(1) 純水系統漿料

利用合成之 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 在不添加任何化學藥劑下進行金屬銅導線的化學機械研磨實驗，發現因 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 粉末的密度(約 5.4~5.7 之間)遠大於其它常用之研磨粉體如 Al_2O_3 與 SiO_2 等，所以研磨漿料在沒有添加任何分散劑下時會產生嚴重的沉澱；且因研磨漿料中未加任何氧化劑促進銅膜的腐蝕效應，所以在 Cu-CMP 實驗中並未得到金屬銅膜的平坦化效果。針對粉體分散性的改善，我們做了添加不同分散劑(TX-100)濃度的沉降實驗，測得

其沉降速度，並由此進一步得知分散性的變化，其結果如圖十九可知分散劑濃度過高時會導致沉降速度遠比未加分散劑時快，但若加入與研磨漿料固含量濃度相近的分散劑時，分散效果最好。

研磨後的金屬銅薄膜利用 AFM 進行表面粗糙度分析其結果如圖二十，由此得知 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 沾著於 Cu Film 的表面相當嚴重，其原因可能為粉體密度過大且分散性不佳及粉體與銅薄膜表面在酸性下帶相反電荷形成靜電相吸，導致在研磨後粉體聚集於 Cu Film 上不易清洗，故從 AFM 上得知，在 CMP 之後並沒有獲得較低的粗糙度。

(2) 雙氧水系統漿料

由於分散劑(TX-100)會與 H_2O_2 產生嚴重泡沫化反應，導致漿料無法通入 CMP 管路中來進行研磨，因此 TX-100 不適合使用在 H_2O_2 系統之 CMP 研磨漿料。所以將使用其他界面活性劑來取代 TX-100 之分散性。圖二十一為 $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ 粉末加入不同分子量的界面活性劑(Surfactant)PEG，來量測漿料中之粒徑分佈以得到最佳之分散效果。PEG200 代表分子量 200g/mole 其他以此類推，右側小圖形為 1~6 μm 粒徑分佈區域之放大圖。由圖可知， $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$ 漿料中加入界面活性劑(PEG)後，則粒徑分佈會隨著 PEG 分子量上升而往大粒徑區域偏移。PEG200 粒徑分佈在在 0.1~0.5 μm 間，其他界面活性劑

PEG6000 及 PEG20000 的粒徑分佈皆落在較大粒徑區域。由右側放大圖觀察得知，添加 PEG6000 與 PEG20000 之粒徑分佈在 1~4 μm 間有形成一粒徑分佈曲線。由此可知，添加 PEG 分子量在 6000 以上會有明顯之粒子聚集現象，形成大小粒徑二分佈區域且分子量愈高所形成的大粒徑分佈區域愈廣。圖二十二為 $\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_{1.94}$ 漿料中加入不同分子量的界面活性劑 PEG，及改變不同添加含量的粒徑分佈圖。由圖可知，當添加界面活性劑含量增加時，則粒徑分佈往大粒徑區域偏移，且在分子量愈高之界面活性劑，添加含量愈高時愈易形成粒子聚集之現象，而產生明顯之二大小粒徑分佈圖，而使平均粒徑加大。由以上結果可知，PEG200(1%)可適用於分散鈮-摻雜氧化鋇粉末漿料。因添加 PEG200 的漿料有較佳的粒徑分佈，而其他界面活性劑 PEG6000 及 PEG20000 的粒徑分佈落在於大粒徑區域上，所以 PEG6000 與 PEG20000 將不適合使用於分散鈮-摻雜氧化鋇粉末漿料。所以將使用 PEG200 取代原先使用的 TX-100 來作為分散劑。

圖二十三是使用 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 為研磨砥粒(abrasives)添加氧化劑 H_2O_2 及界面活性劑(surfactant)PEG 為研磨漿料經 Cu-CMP 研磨後，移除率(Removal rate)與非均勻度(Non-uniformity)對鈮含量作圖。由圖可知，當鈮-摻雜於氧化鋇中之含量增加，則移除率有上升之趨勢，

且隨著鈮-摻雜含量增加非均勻度則有下降之情況。可推測因鈮含量上升，則 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末之表面積增加，而使砥粒與銅薄膜之接觸面積提高，結果使銅薄膜移除率上升。非均勻度下降的原因很多，由於非均勻度與移除率、漿料配方及砥粒性質有關，所以不能單純的以任何一個因素來解釋非均勻度的改變。 H_2O_2 系統之研磨漿料，其移除率只有在 100~500(A/min)。由 Al_2O_3 在 H_2O_2 系統下對銅薄膜的移除率低 < 1000(A/min)。可推測其銅薄膜表面形成不溶的氧化物⁽²²⁾，所以由此結果可知，在 H_2O_2 系統下以 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末為砥粒亦不能有效研磨銅薄膜。

圖二十四為 H_2O_2 系統之漿料以 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 為砥粒，對銅薄膜進行研磨之粗糙度結果。由圖可知，當鈮-摻雜於氧化鋯之含量增加時，則 Ra 及 Rq 值隨之提高。此結果表示漿料中鈮-摻雜於氧化鋯之含量愈高，在研磨過程中銅薄膜表面之粗糙度愈高。此現象推測與鈮-摻雜於氧化鋯粉末本身性質有關，因粉末密度較高 (~5.8g/cm³)，所以在研磨過程中易回沉於銅薄膜表面，而造成銅薄膜表面之粗糙度提高。

圖二十五為 AFM 量測之銅薄膜表面之形貌，圖中顯示表面附著許多砥粒，使銅薄膜表面之粗糙度提高。因此可知，在銅薄膜表面

之粗糙度為砥粒回沉所造成所謂的高粗糙度，而非銅薄膜表面所形成的粗糙度，表面皆被砥粒所覆蓋難以量測其銅薄膜表面之真實粗糙度。

圖二十六為利用由 H_2O_2 及 PEG200 組成的漿料，來進行電化學量測之極化曲線。可知 H_2O_2 中添加 PEG200 時其腐蝕電流較未添加 PEG200 來的高。但由圖二十三可知，銅薄膜的移除率並沒有很高，所以我們推測可能是添加在漿料中的 PEG200 的量還不足以影響銅表面氧化物的溶解率，且化學測試是屬於靜態的分析，所以只能用來推測 PEG200 受表面氧化物性質的影響，而 CMP 是動態之系統，故可知電化學分析和 CMP 之結果會有所差異。

第五章 結論

本計劃將以 Sol-gel 法製備不同 Y_2O_3 比率之 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末，藉由不同 Y_2O_3 含量來得到不同晶相的粉末，以探討不同晶相結構(單斜晶、正方晶及立方晶)、粒徑及漿料配方對其 Cu-CMP 平坦化之效應。

- 1、在 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末中， Y^{3+} 含量高的粉末所含之水份(吸附水與結晶水)較高。
- 2、在相同條件下煨燒，因不同 Y^{3+} 摻雜含量造成四種 powder 有不同之晶相(m、t+m、t+c、c)產生，且由於不同比率則造成單一晶相或複合晶相產生。
- 3、在 $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ 粉末中， Y^{3+} 摻雜含量愈高則使 powder 在相同煨燒條件下，以 BET 法量測及 TEM 法觀查得知可得到較小之 Crystallite Size。因 size 小而造成有效表面積增大，所以具有較大之 BET 比表面積。
- 4、隨著摻雜 Y^{3+} 含量增加，粒徑分布呈現往大粒徑區域偏移之現象。
- 5、粉體因密度大致分散性不佳及粉體與銅薄膜表面在不加化學添加劑之酸性漿液下帶相反電荷形成靜電相吸，導致在 Cu-CMP 後粉體聚集於 Cu Film 上不易清洗，故從 AFM 上得知，在 CMP 之後並沒有獲得較低的粗糙度。

- 6、鈮-摻雜氧化鋯之粉末在 3 vol% HNO_3 (pH<1)溶液中浸泡 20 分鐘及 24 小時後，鈮離子析出之濃度隨著鈮-摻雜於氧化鋯中的濃度上升而增加。
- 7、 $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ 為研磨砥粒(abrasives)添加氧化劑 H_2O_2 及界面活性劑 (surfactant)PEG 為研磨漿料經 Cu-CMP 研磨後，鈮-摻雜於氧化鋯中之含量增加，則移除率有上升之趨勢。
- 8、鈮-摻雜於氧化鋯粉末因本身密度較高($\sim 5.8\text{g/cm}^3$)，所以在研磨過程中易回沉於銅薄膜表面，而造成銅薄膜表面之粗糙度提高。
- 9、 H_2O_2 中添加 PEG200 時其腐蝕電流比未添加 PEG200 來的高。

參考資料

1. 蔡明蒔，電子月刊第五卷第一期，pp. 140~146.
2. R. S. Pavlik Jr., L. C. Klein and R. A. McCauley, J. Am. Ceram. Soc., 80 [6] 1969-76 (1997)
3. K. Matsui, H. Suzuki and M. Ohgai, J. Am. Ceram. Soc., 78 [1] 146-52 (1995)
4. C. L. Ong, J. Wang, S. C. Ng and L. M. Gan, J. Am. Ceram. Soc., 81 [10] 2624-28 (1998)
5. H. Lin, C-L. Fan and J. N. Gui, J. Mater. Sci., 31 2339-43 (1996)
6. X. M. Xi and X. F. Yang, J. Mater. Sci., 31 2697-2703 (1996)
7. M. L. Wang, B. L. Liu and Z. W. Shih, J. Cry. Gro., 183 398-408 (1998)
8. J. Kuo and D. L. Bourell, J. Mater. Sci., 32 2687-92 (1997)
9. 徐堯山，精密陶瓷工程，初版，金文圖書有限公司，1986。
10. J. W. C, U. S. Patent 4,954,142, 1990.
11. F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J. Pearsons, and M. B. Small, “Chemical-Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metals Features as Chip Interconnects”, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 11, November 1991.
12. M. Pourbaix, “Lectures on Electrochemical Corrosion”, Plenum Press, New York, 1976.
13. Denny A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, Macmillan Publishing Company, New York, pp. 49-60, 1991.
14. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca

Raton, FL.

15. 黃銘賢, 能源季刊, **27** (1997) 117-128.
16. S.Lowell, "Introduction to Powder Surface Area" , John Wiley & Sons, New York, pp. 1-56, 1979.
17. M. S. Kaliszewski and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc, **73** (1990) 1504-09
18. J. Y. Chang-Jean, W. S. Su and M. H. Huang, Journal of Materials Science and Engineering, **32** (2000) 179-185.
19. W. S. Su, J. Y. Chang-Jean and M. H. Huang, accepted by Journal of Materials Science and Engineering (2001).
20. M. H. Chiang, W. S. Su, S. T. Jow and M. H. Huang, ROC-Japan Joint Symposium on Biomaterials and Controlled Release, (2001)161-167.
21. G. C. Tu, M. S. Tsai, M. H. Huang and W. S. Su, 2001, "Synthesis of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ Nanopowders by Sol-gel Method for CMP Application", Symposium on Nano Device Technology 2001, National Science Council, Hsinchu, Tainan, pp. 337-340.
22. 陳辰靜, "銅金屬嵌入式導線之化學機械研磨技術研究", 碩士論文, 新竹, 台灣, 2000.

Table.1. Mho's Scale Hardness of Abrasive.

Abrasive	Hardness (Mho's Scale)
Al ₂ O ₃ (α)	9
Al ₂ O ₃ (γ)	8
AlO(OH)	3.5~7
Al(OH) ₃	2.5~3.5
CeO ₂	--
Cu ₂ O	3.5~4
Diamond	10
MgO	5.5
SiC	9.5
SiO ₂	6~7
TiN	9
TiO ₂	5.5~6.5
ZrO ₂	6.5

Table.2. Standard oxidation reduction(redox) potentials.

(25°C, molts vs. normal hydrogen electrode*)

$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e$	+ 1.498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2e$	+ 1.2
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2e$	+ 0.987
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e$	+ 0.799
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	+ 0.788
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4 \text{OH}^-$	+ 0.401
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e$	+ 0.337
$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+ 0.15
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e$	- 0.126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2e$	- 0.136
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e$	- 0.250
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2e$	- 0.277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2e$	- 0.403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$	- 0.440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3e$	- 0.744
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e$	- 0.763
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e$	- 1.662
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2e$	- 2.363
$\text{Na} = \text{Na}^+ + e$	- 2.714
$\text{K} = \text{K}^+ + e$	- 2.925

Table.3. JCPDs Card Number of Monoclinic.

37-1484					Wavelength= 1.5405981				
ZrO2					2 θ	Int	h	k	l
Zirconium Oxide					17.419	3	0	0	1
					24.048	14	1	1	0
					24.441	10	1	1	1
					28.176	100	1	1	1
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp:					31.488	88	1	1	1
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. Ucor.: 2.6					34.383	11	1	1	1
Ref: McMurale, H et al., Powder Diffraction, 1, 275 (1988)					35.308	13	1	1	0
					35.500	2	1	1	0
					38.388	1	1	1	0
					38.541	4	1	1	0
					39.411	11	1	1	0
					39.980	11	1	1	1
					40.725	12	1	1	1
					41.150	1	1	1	1
					41.374	1	1	1	1
Ref: Ibid.					44.820	7	1	1	1
					45.822	10	1	1	1
					48.248	15	1	1	1
					49.266	12	1	1	1
					50.118	13	1	1	1
					50.658	13	1	1	1
					51.193	5	1	1	1
					54.104	11	1	1	1
					54.680	11	1	1	1
					55.270	11	1	1	1
					55.400	11	1	1	1
					55.670	9	1	1	1
					55.803	8	1	1	1
					57.168	7	1	1	1
					57.581	4	1	1	1
					58.288	3	1	1	1
					58.775	3	1	1	1
					60.035	7	1	1	1
					61.367	0	1	1	1
					61.984	3	1	1	1
					62.838	1	1	1	1
					64.079	1	1	1	1
					64.250	2	1	1	1
					64.668	1	1	1	1

Sys.: Monoclinic S.G.: P2₁/a (14)
a: 5.3129(4) b: 5.2125(4) c: 5.1471(6) A: 1.0193 C: 0.9878
 α : β : γ : 99.218(8) Z: 4 mp:
Ref: Ibid.
Dx: 5.817 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 111(0.0079, 37)
Color: Colorless
Peak height intensity. The mean temperature of the data collection was 25.2°. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 130° for 48 hours. CAS #: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Hf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections (indicated by brackets) were observed at $d \leq 10$. There are a number of polymorphic forms of ZrO₂ stable at different temperatures and pressures. The structure of ZrO₂ (beddeleyite) was determined by McCullough and Truett (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). ZrO₂ type. Also called: zirconium dioxide. Also called: zirconia. Silver, fluorophlogopite used as an internal stand. PSC: mp12. To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 140.70.

Table.4. JCPDs Card Number of Tetragonal.

14-0534					Wavelength= 1.5418				
(ZrO2)					2 θ	Int	h	k	l
Zirconium Oxide					30.308	100	1	1	1
					34.715	20	0	0	2
					35.308	60	2	0	0
					50.596	100	2	2	0
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:					59.808	40	1	1	3
Cut off: Int.: Estimation Ucor.:					60.283	80	3	1	1
					63.067	40	2	2	2
Ref: Komissarova, Simanov, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 5, 887 (1960)					73.330	40	0	0	4
					74.747	60	4	0	0

Sys.: Tetragonal S.G.:
a: 5.09 b: c: 5.18 A: C: 1.0177
 α : β : γ : Z: mp:
Ref: Ibid.
Dx: Dm: SS/FOM: F₉ = 21(0.143, 32)
CAS #: 1314-23-4. Deleted by 27-897. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 134.20.

Table.5. JCPDs Card Number of Cubic.

30-1488					Wavelength= 1.541780				
Y0.15Zr0.85O1.93					2 θ	Int	h	k	l
Yttrium Zirconium Oxide					30.109	100	1	1	1
					34.896	25	2	0	0
					50.178	55	2	2	0
					59.648	40	3	1	1
Rad.: CuK α λ : 1.541780 Filter: Graph Mono d-sp:					62.593	6	2	2	2
Cut off: Int.: Diffract. Ucor.: 1.70					73.728	5	4	0	0
					81.665	10	3	3	1
					84.277	6	4	2	0
Ref: Pfeertsch, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1977)					84.594	10	4	2	2
					102.409	6	5	1	1
					116.084	3	4	4	0

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)
a: 5.139(1) b: c: A: C:
 α : β : γ : Z: 4 mp:
Ref: Ibid.
Dx: 5.959 Dm: SS/FOM: F₁₁ = 80(0.0167, 11)
Color: Light grayish brown
Zr O₂ + Y₂ O₃ fired at 1400 C for 6 days with one intermediate regrinding. Composition of common "yttria-stabilized zirconia" solid state electrolyte. Fluorite type. Silicon used as an external stand. PSC: cF11.72. Mwt: 121.75. Volume[CD]: 135.72.

Table.6. The properties of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders

Powder	Crystallite Size (nm)	BET size (nm)	TEM size (nm)	size distribution (nm)	Density (g/cm^3)	BET area (m^2/g)	Phase
ZrO_2	22.71	63.61	40~50	86.8	5.68	5.68	m
$Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$	16.46	32.24	20~30	61.1	5.73	5.73	t+m
$Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$	13.22	18.45	10~20	101.1	5.49	5.49	t+c
$Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$	11.05	17.28	5~15	178.5	5.39	5.39	c

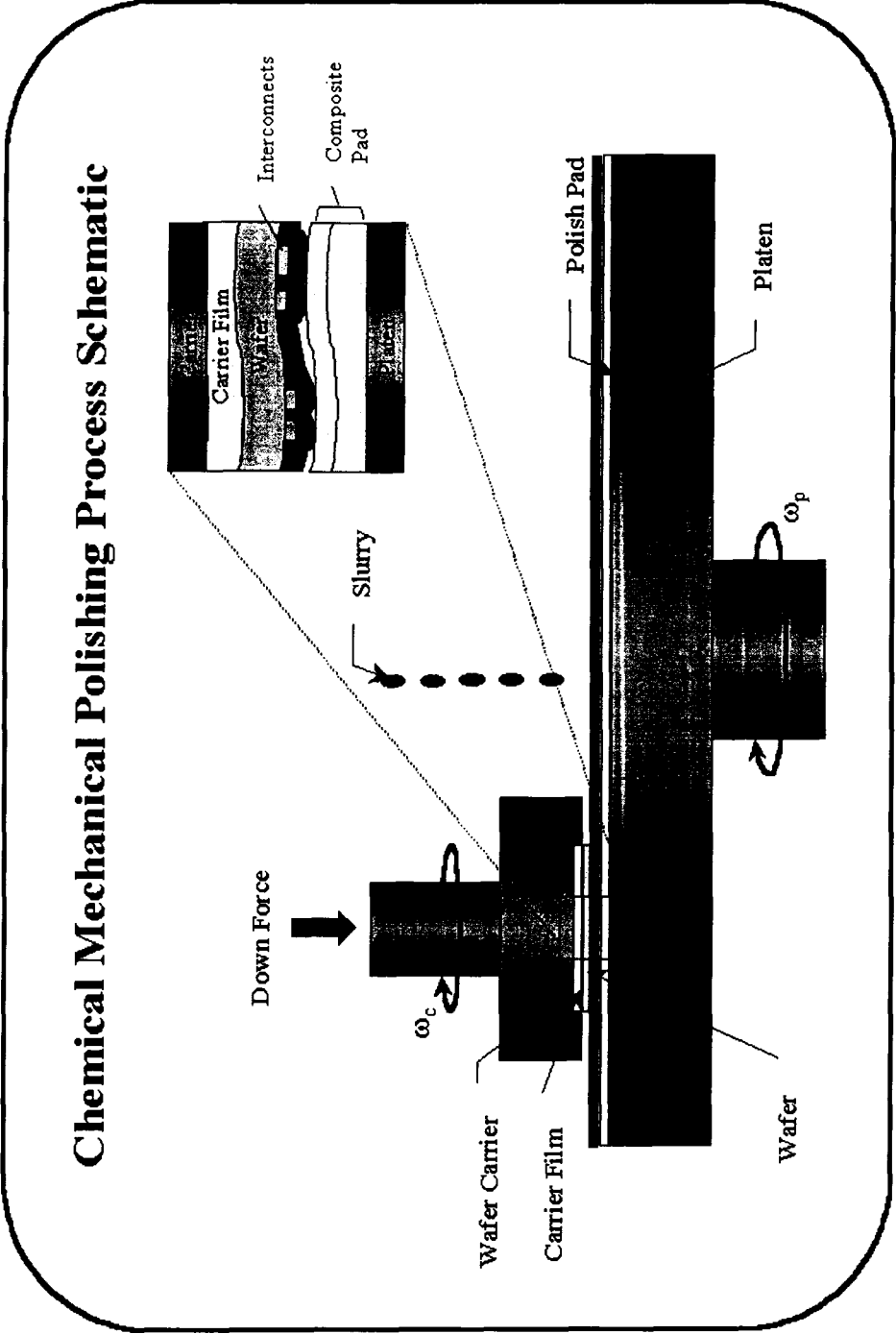


Fig.1. The main features of CMP tools .

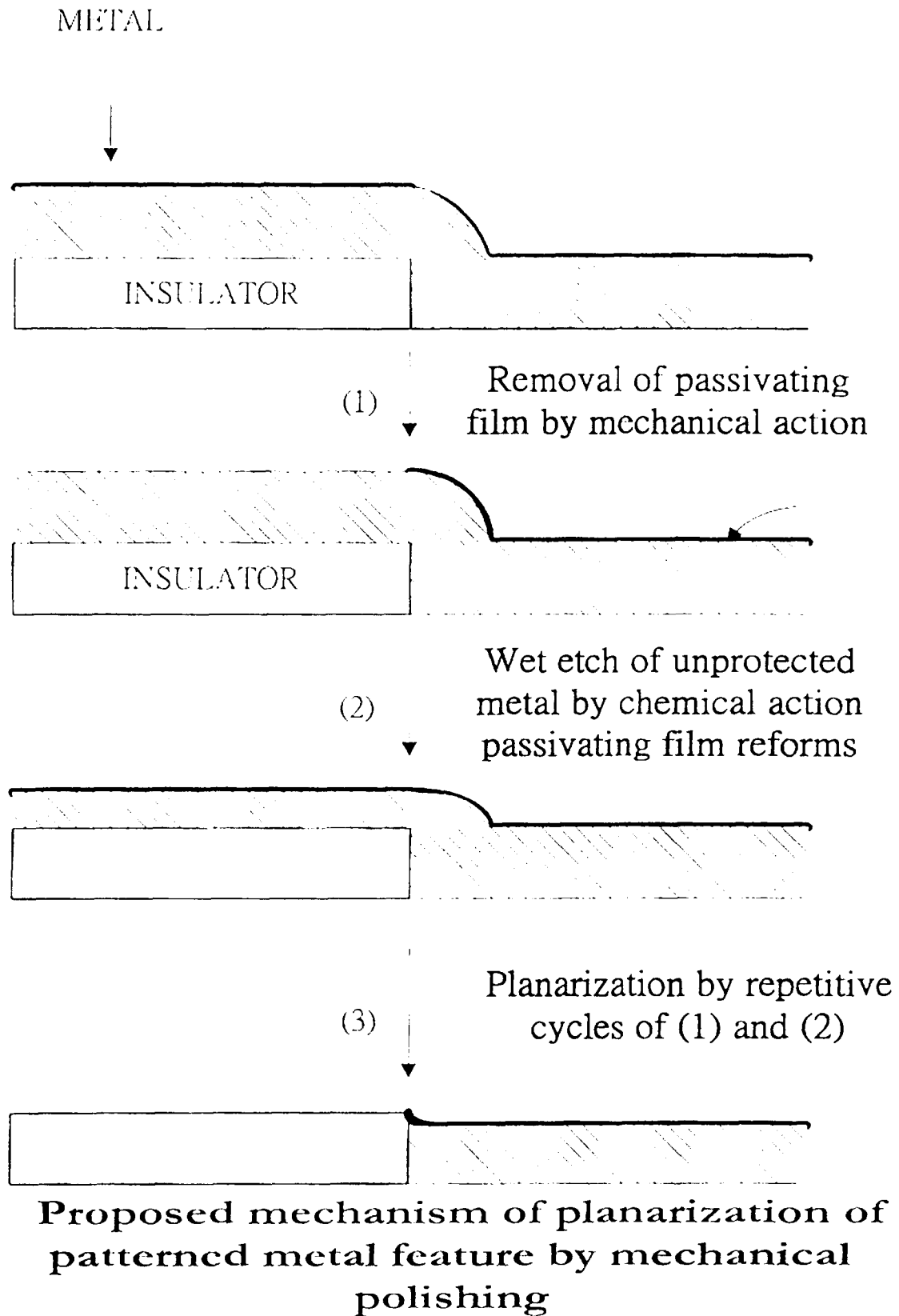
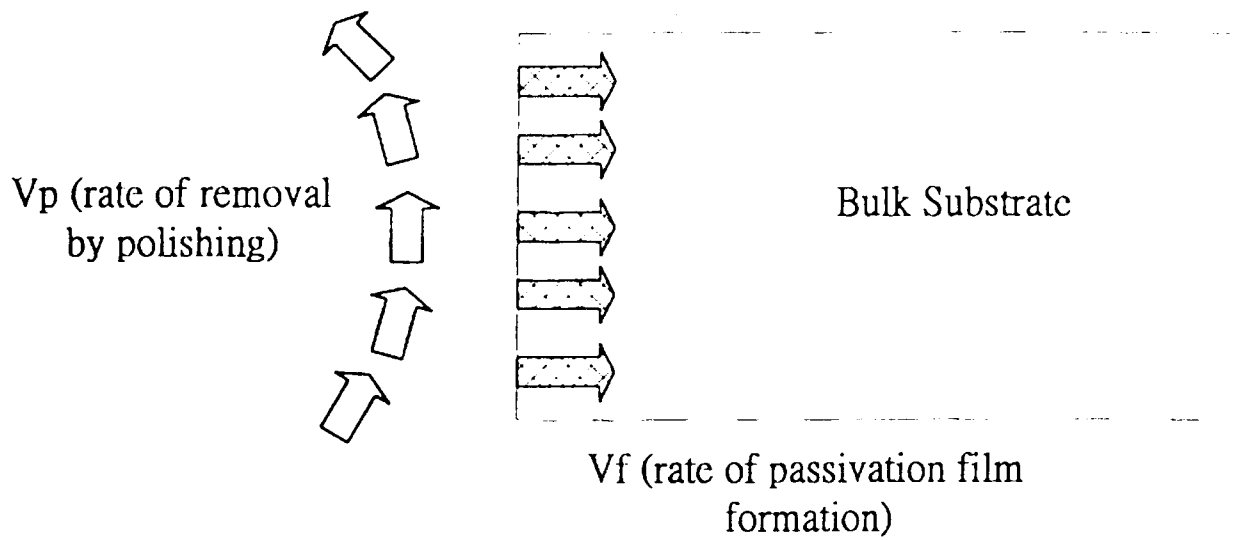


Fig.2. Proposed Mechanism of Planarization of Patterned Metal Feature by Chemical Mechanical Polishing⁽¹¹⁾.

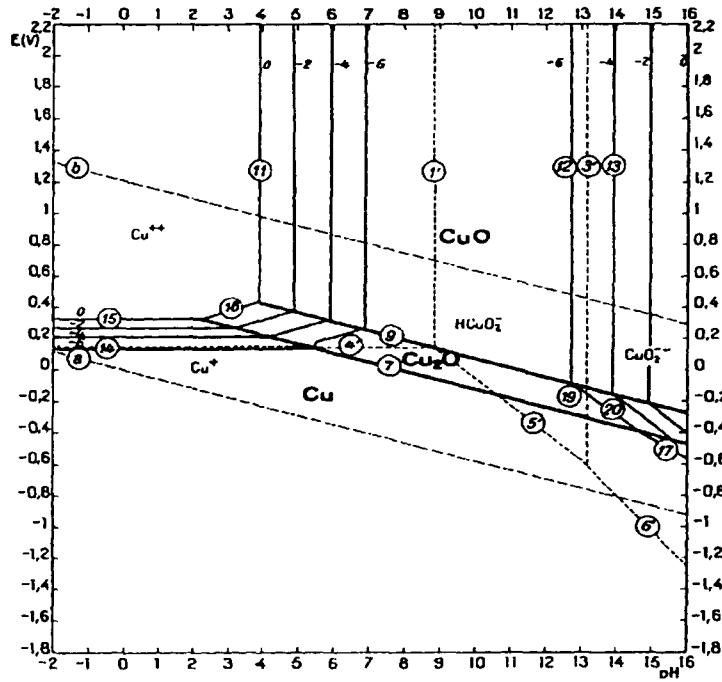
Metal CMP Mechanism



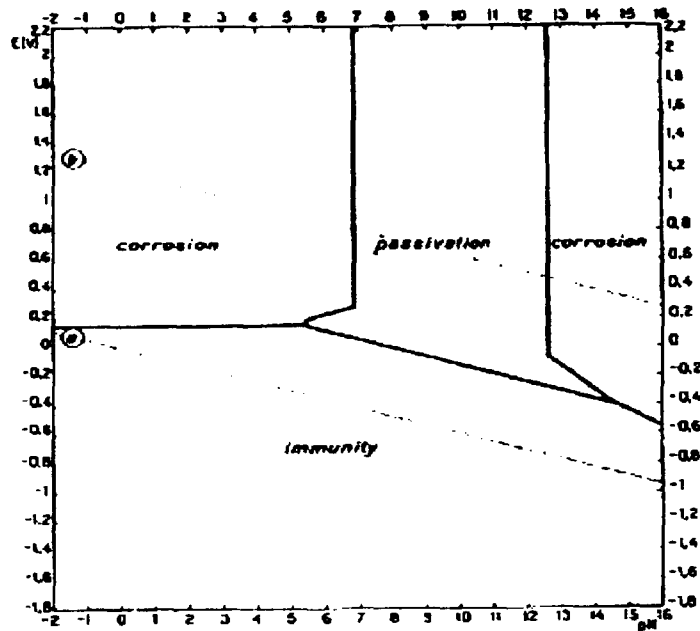
- (1) $V_f > V_p$: Stable passivation layer during CMP , low CMP rate
- (2) $V_f = V_p$: Clean surface , maximum CMP rate
- (3) $V_f < V_p$: Clean surface , low CMP rate

The balance between the rate of polishing and the rate of passivation formation

Fig.3. The Balance Between the Rate of Polishing and the Rate of Passivation Formation.



(a)



(b)

Fig.4. (a) Theoretical circumstances of corrosion, immunity, and passivation of copper (25°C) in the case of passivation by film of Cu_2O , CuO , Cu_2O_3 . (b) Pourbaix Diagram of Copper – Water System, at 25°C.

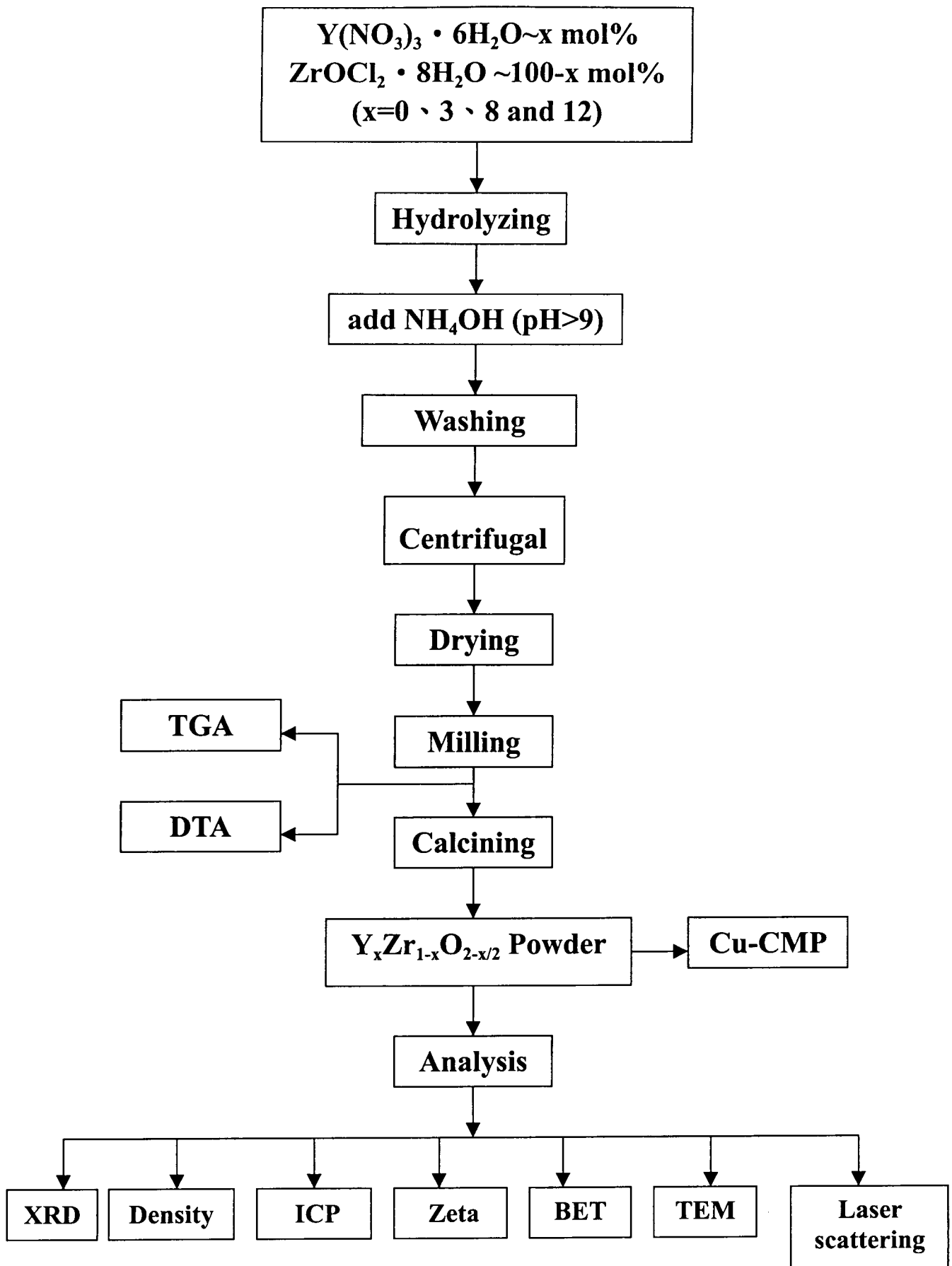


Fig.5. The flow chart of ultrafine $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powder synthesizing experiment.

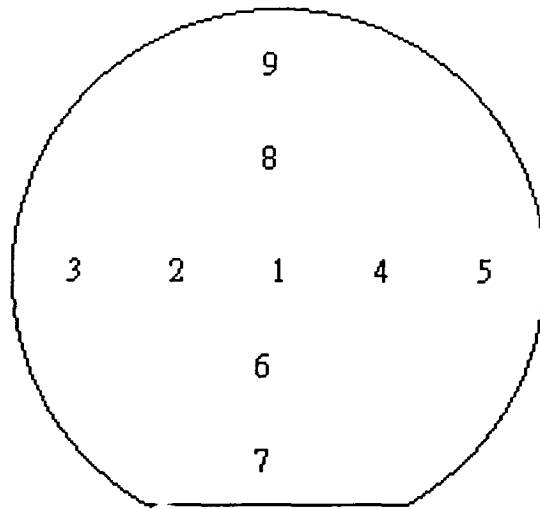


Fig.6. Wafer surface measuring points.

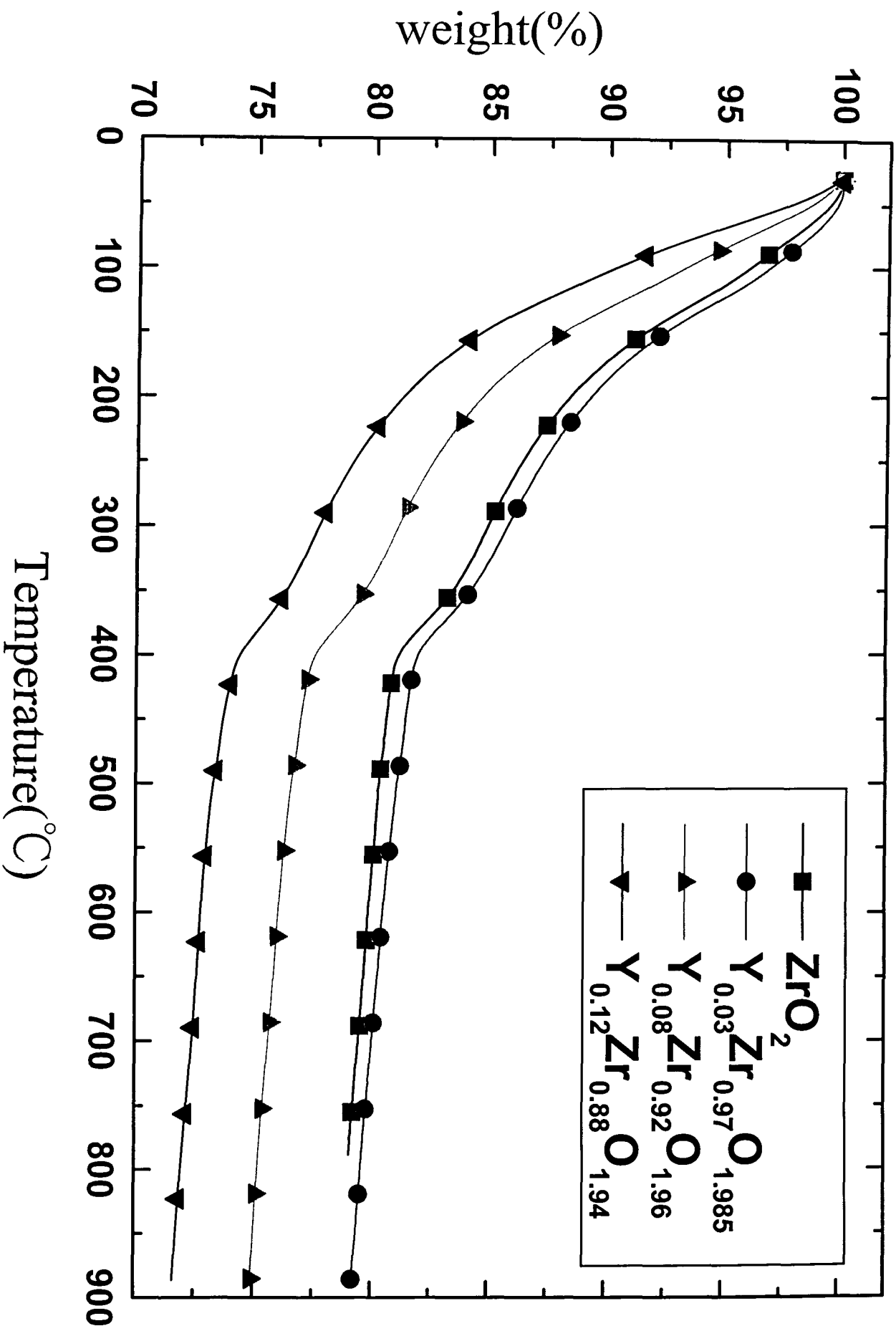


Fig.7. Typical TGA patterns for $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$).

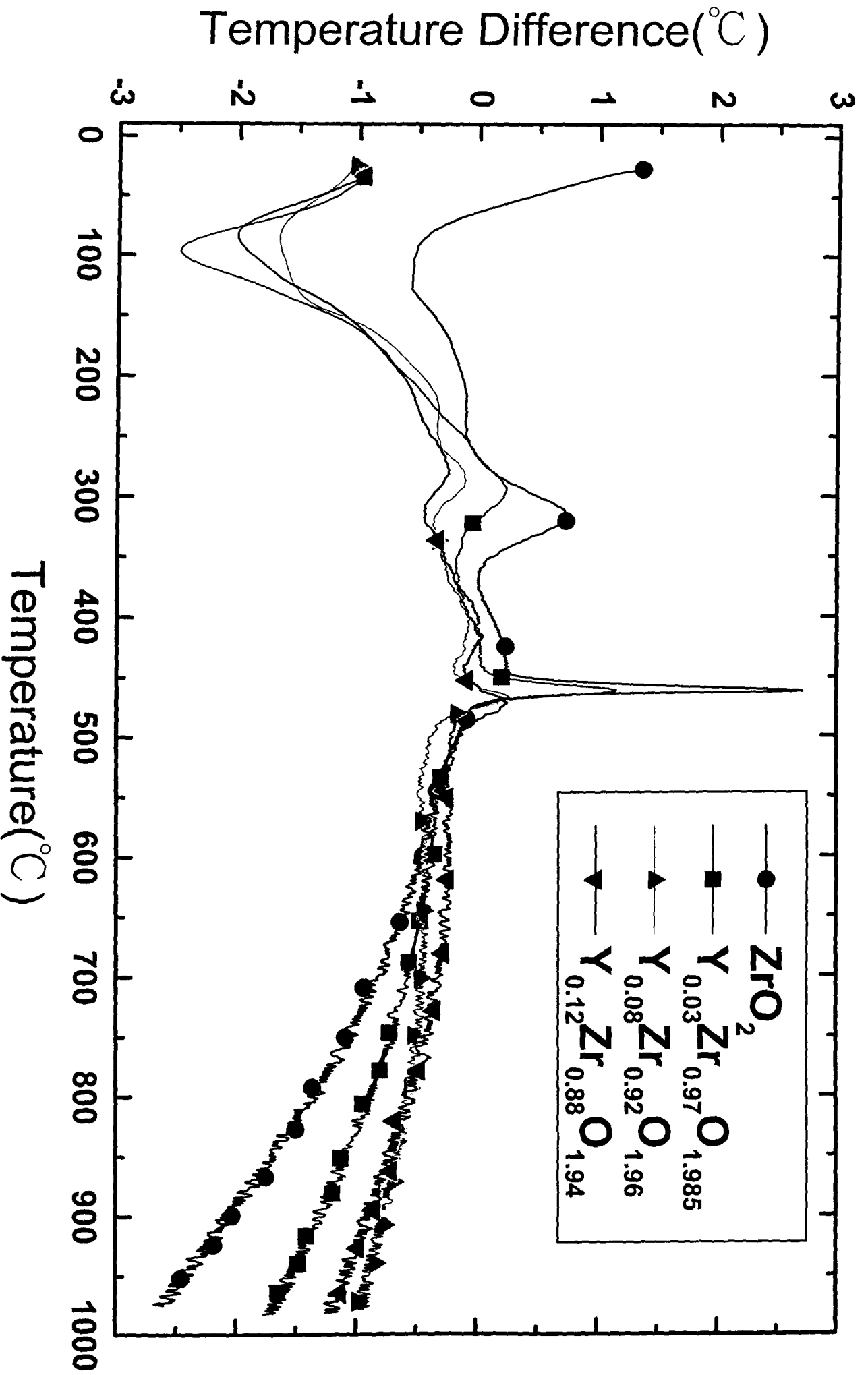


Fig.8. Typical DTA patterns for $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$).

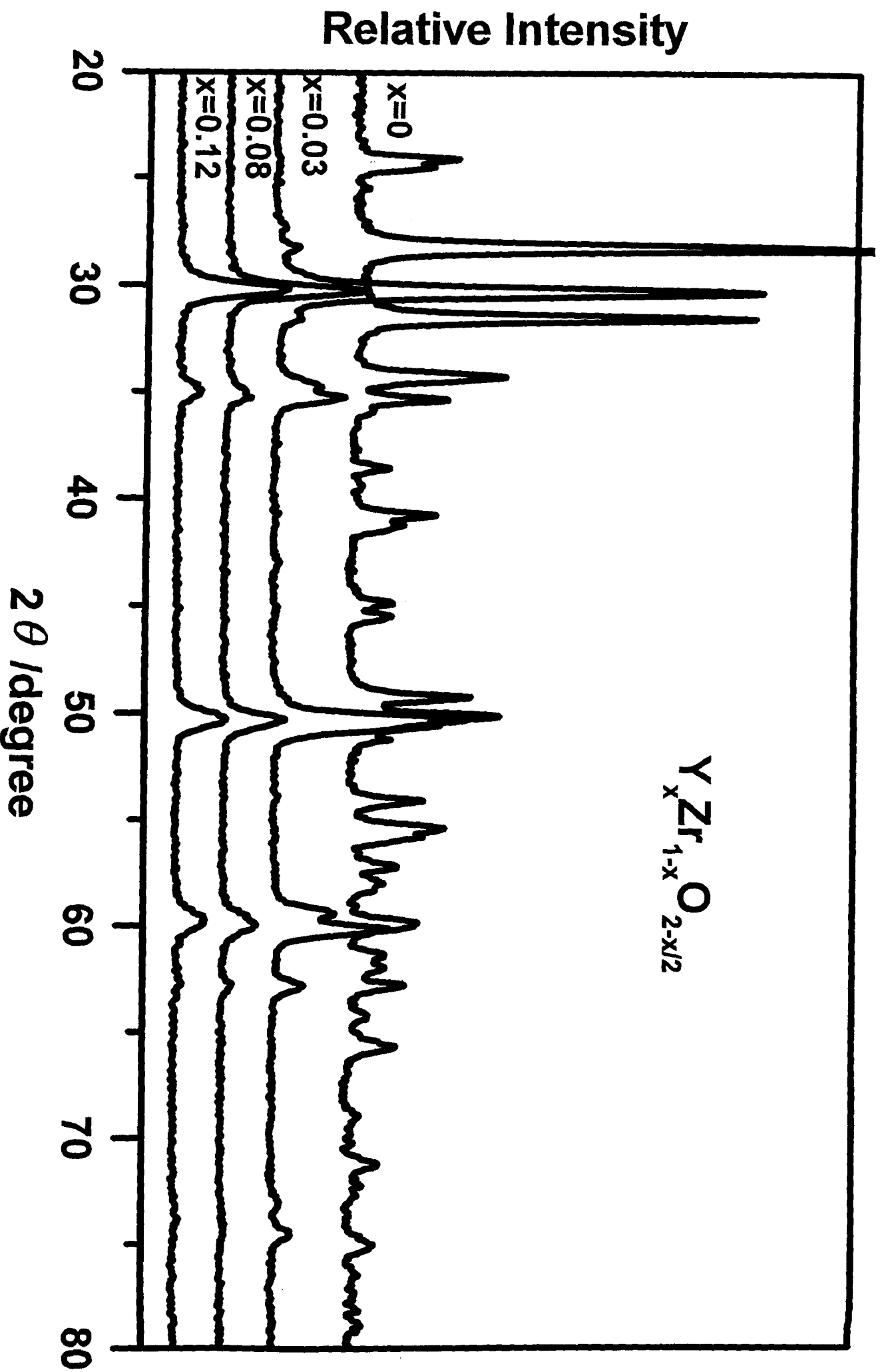


Fig.9. X-ray diffraction patterns of the $Y_x Zr_{1-x} O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) solid solutions at $800^\circ C$.

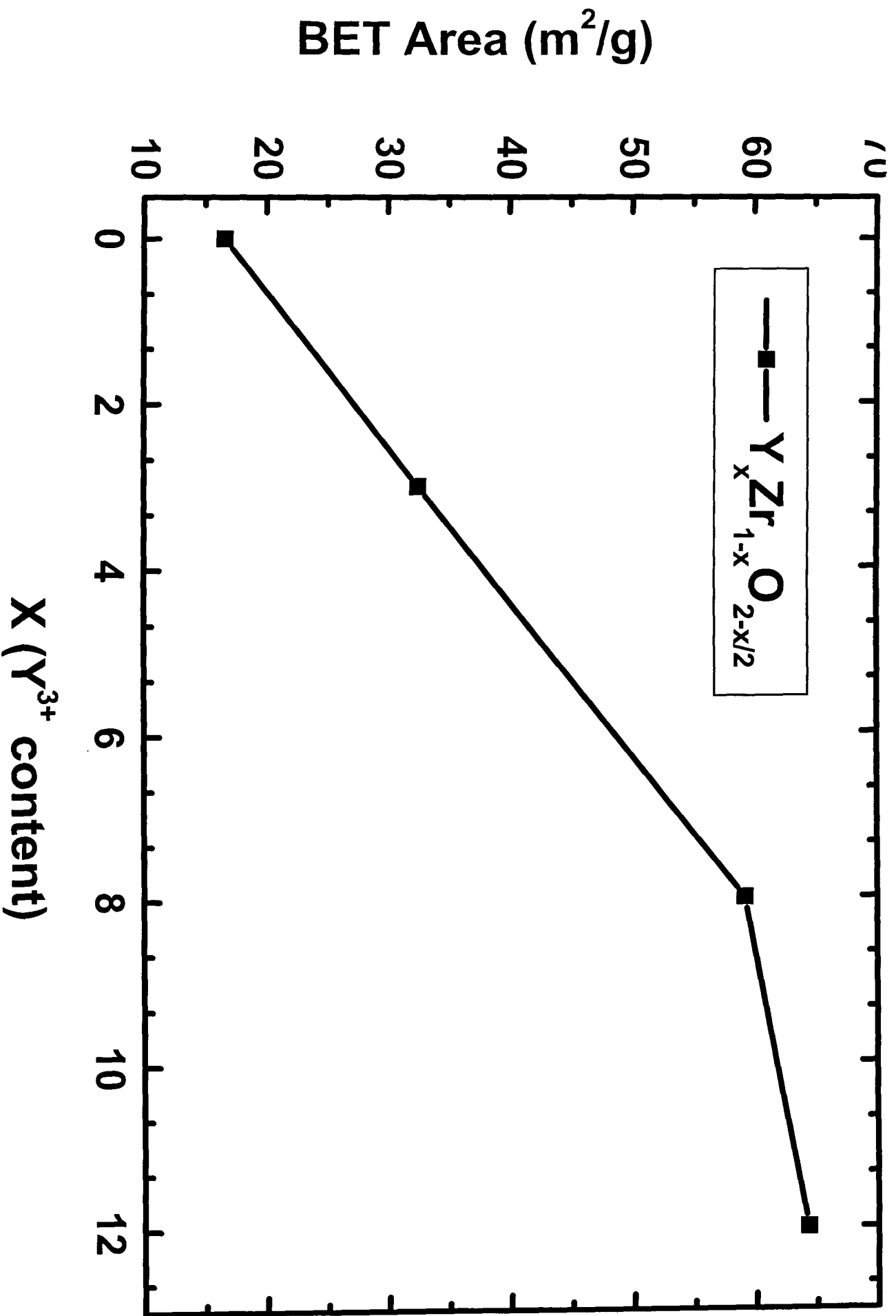


Fig.10. BET area of the $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) powder versus dopants content of digestion.

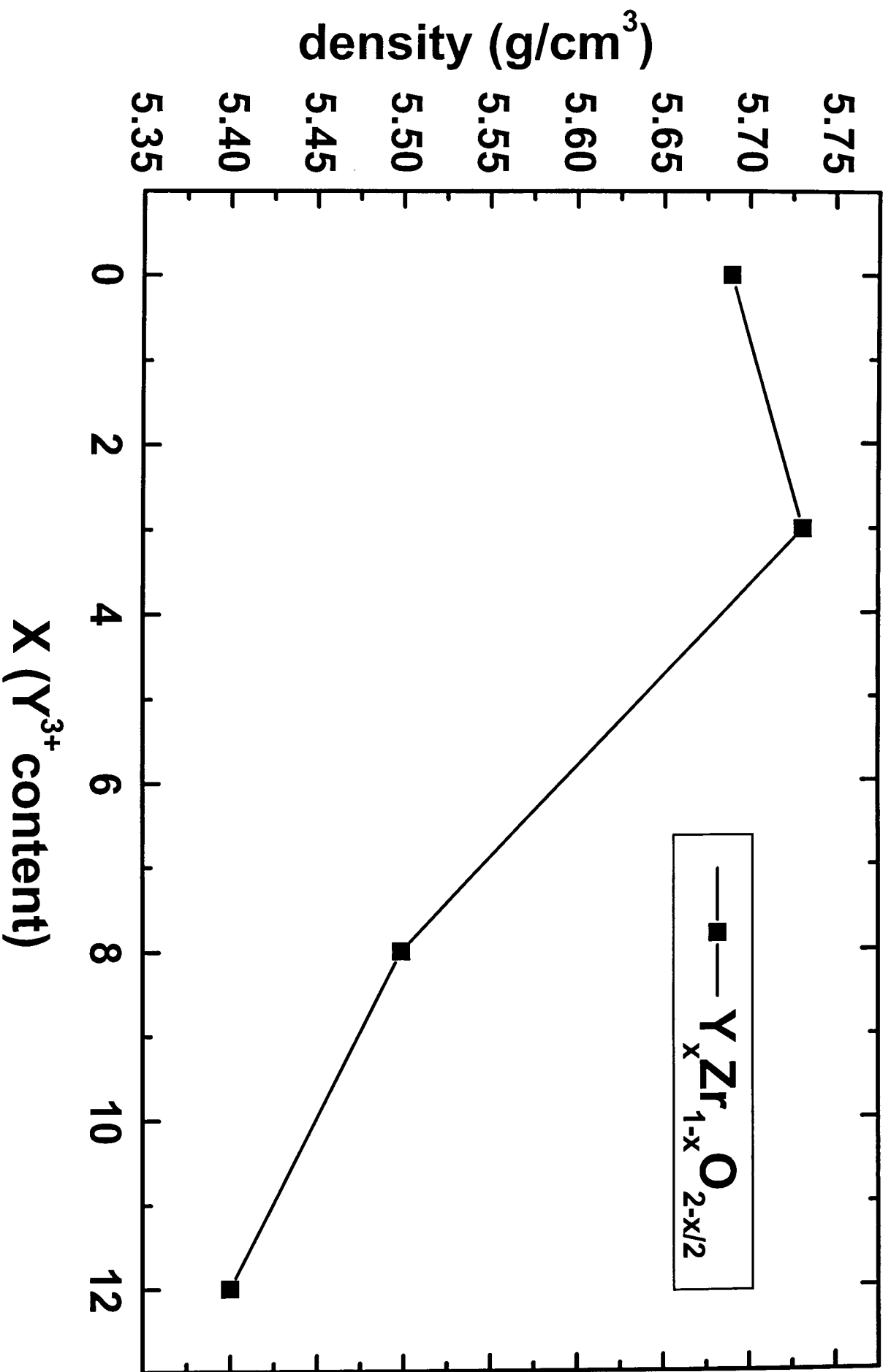


Fig. 11. The density of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders as functions of dopants content.

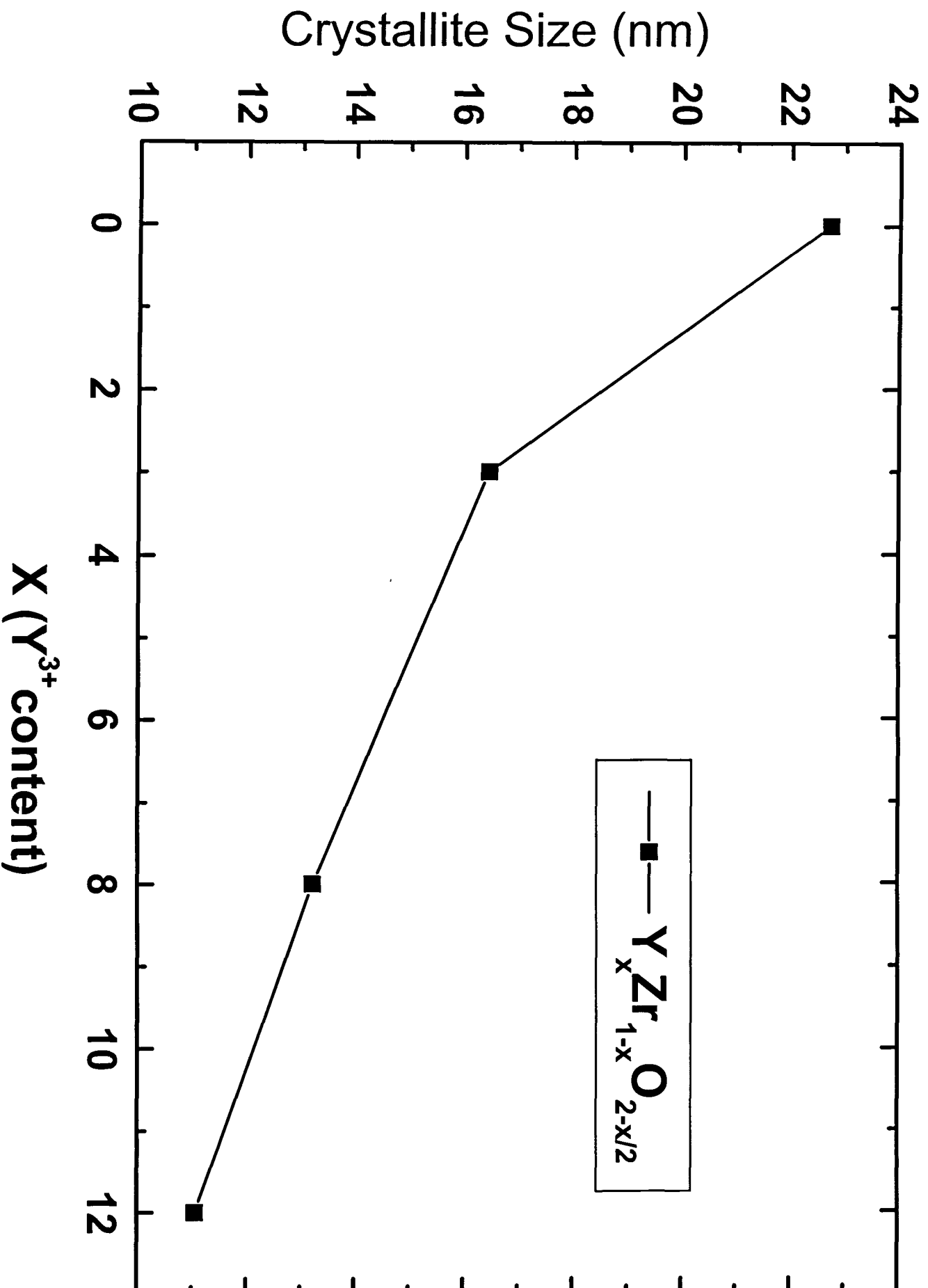


Fig.12. Crystallite size of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) as a function of dopants content.

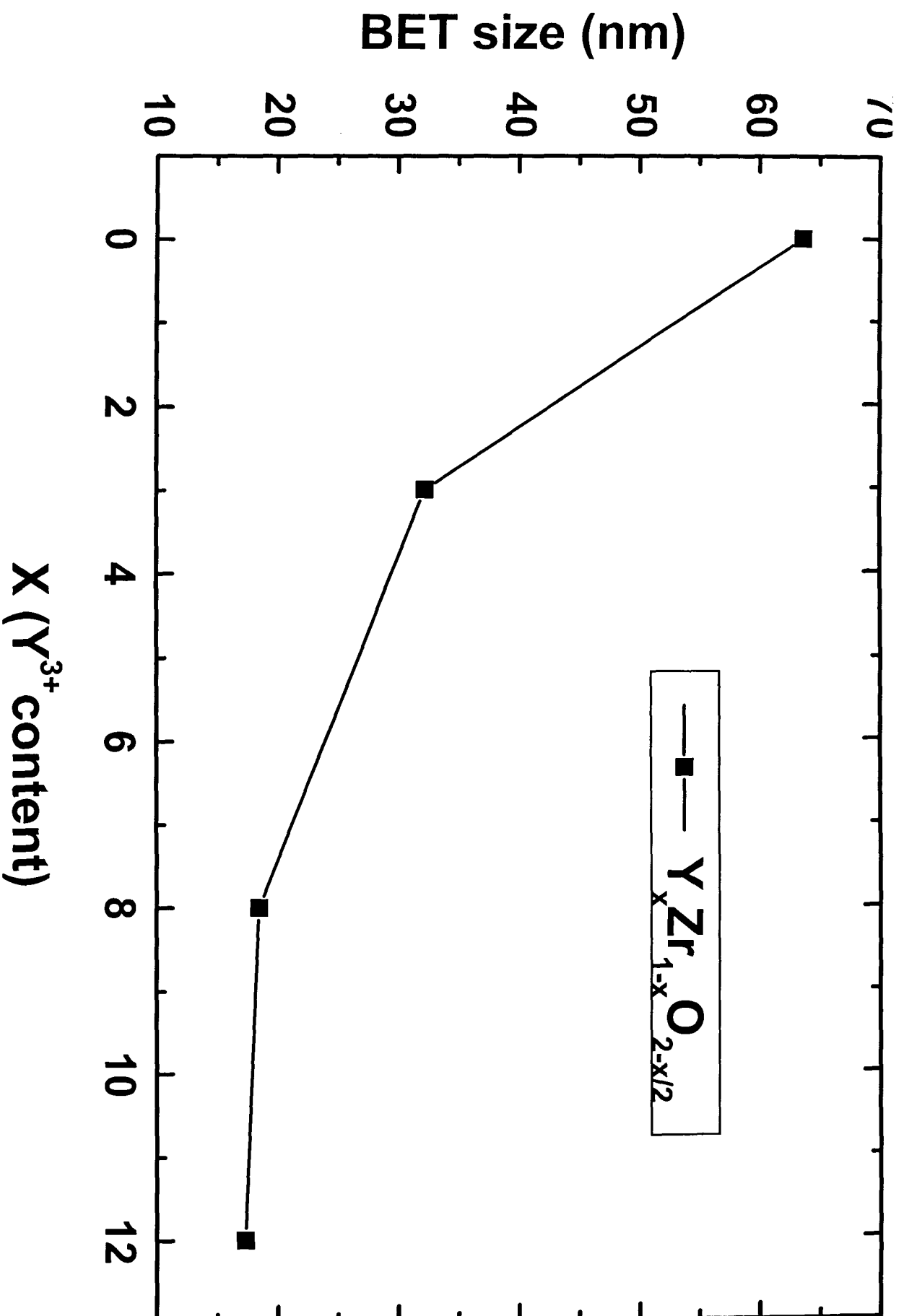


Fig.13. BET size of the $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) powder versus dopants content of digestion.

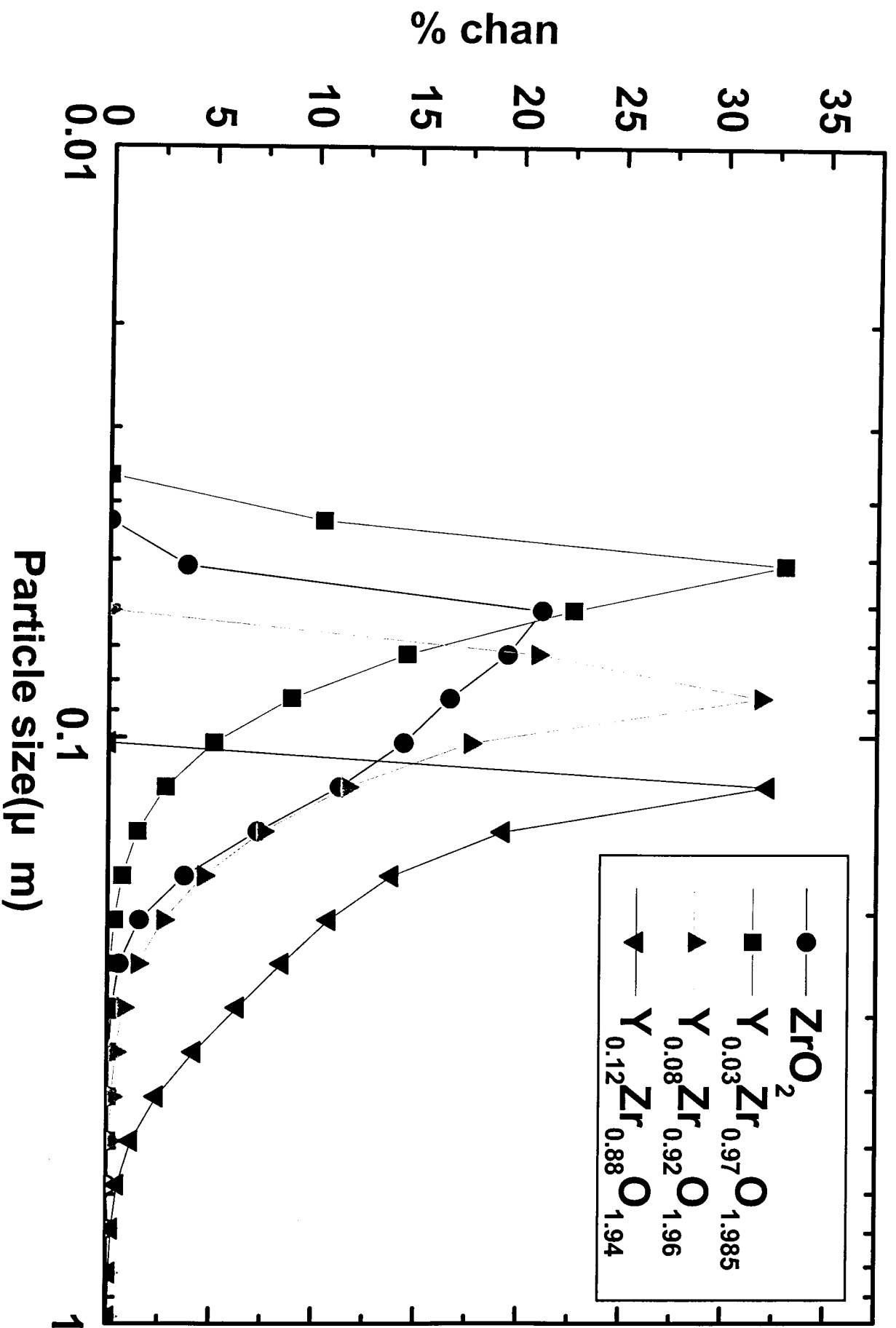
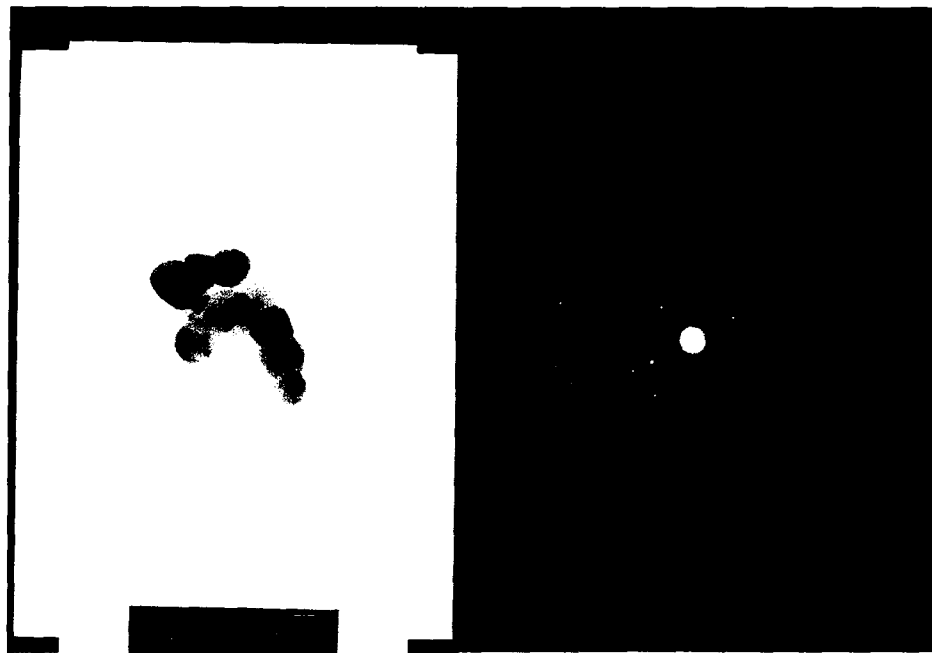
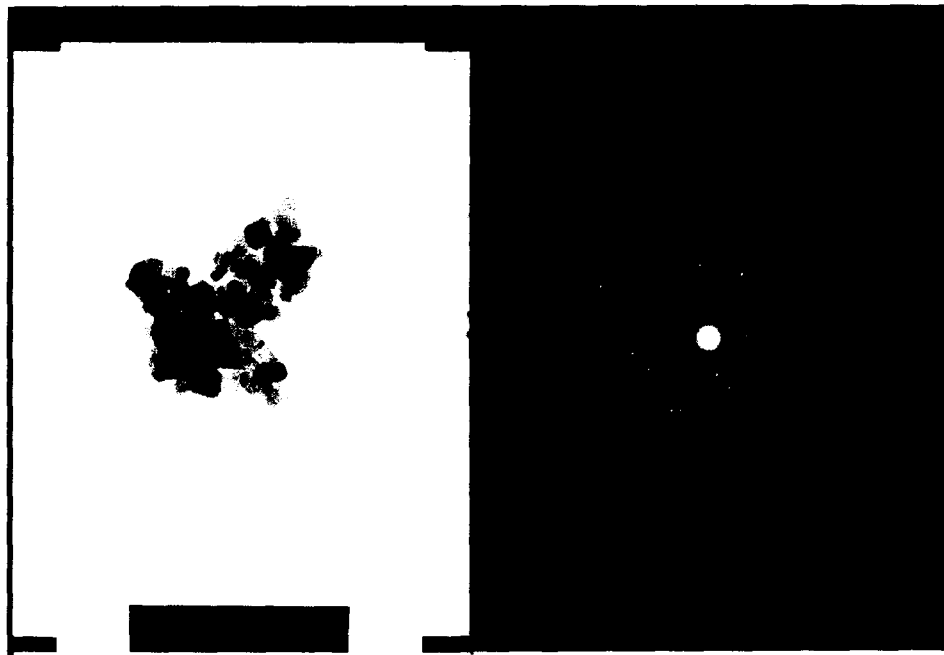


Fig.14. The secondary particle size distribution of synthesized $Y_xZr_{1-x}O_{2-2x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) powders in aqueous solution .

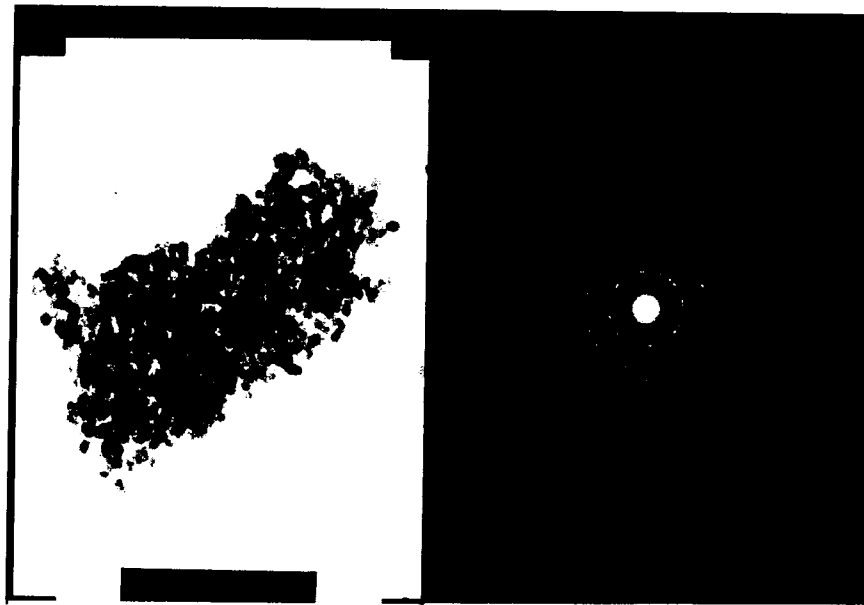


— 50 nm
(a)



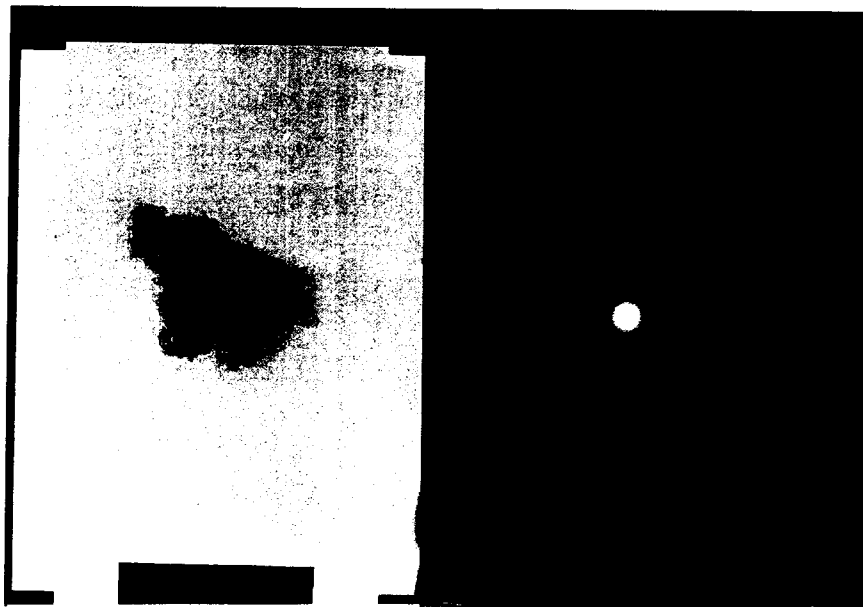
— 50 nm
(b)

Fig.15. TEM micrographs and diffraction patterns of synthesized $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders
(a) ZrO_2 (b) $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$.



— 50 nm

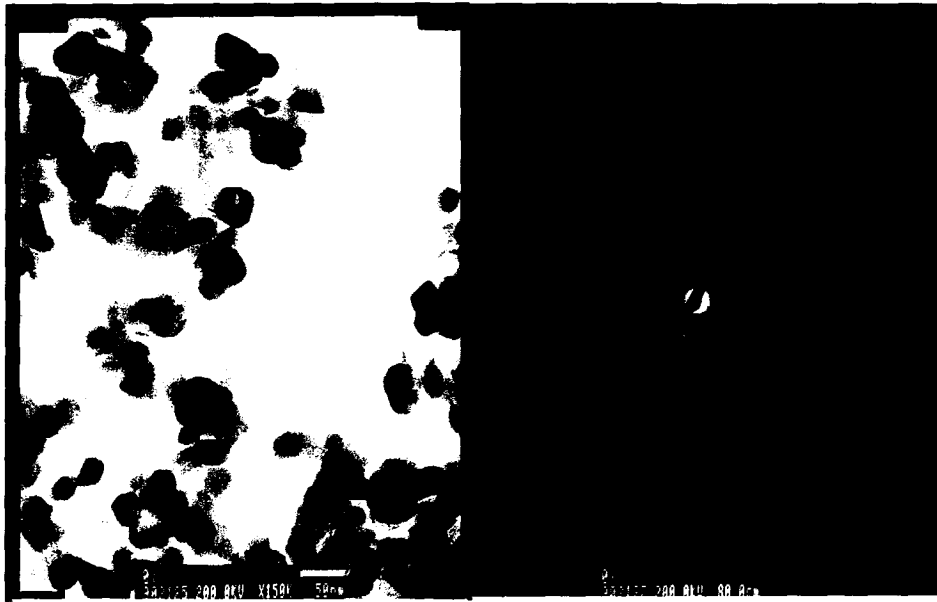
(c)



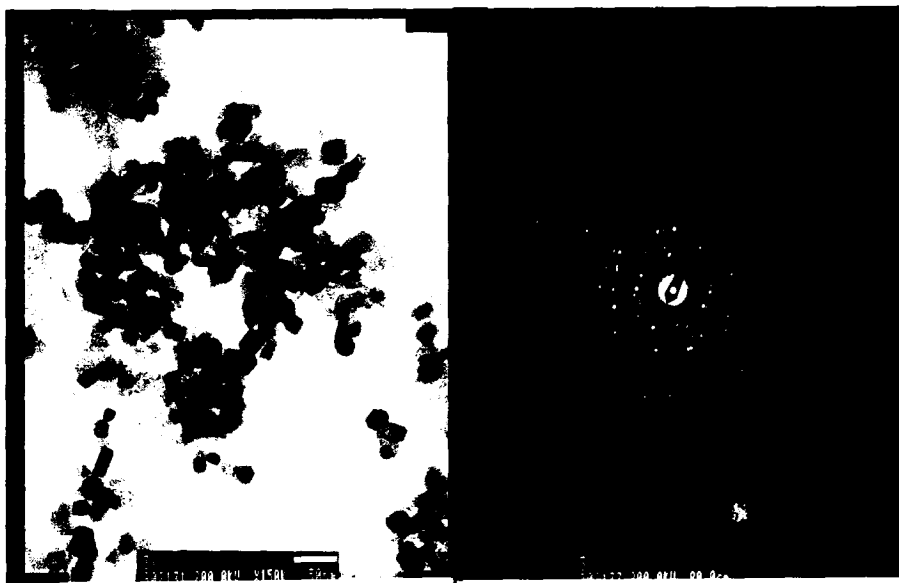
— 50 nm

(d)

**Fig.15. TEM micrographs and diffraction patterns of synthesized $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders
(c) $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ (d) $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$.**

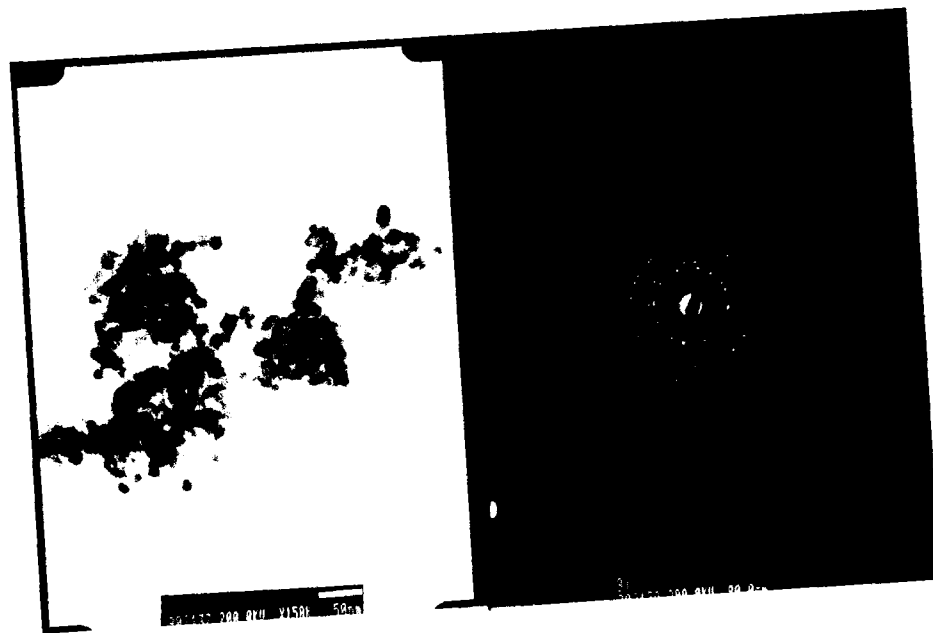


— 50 nm
(a)

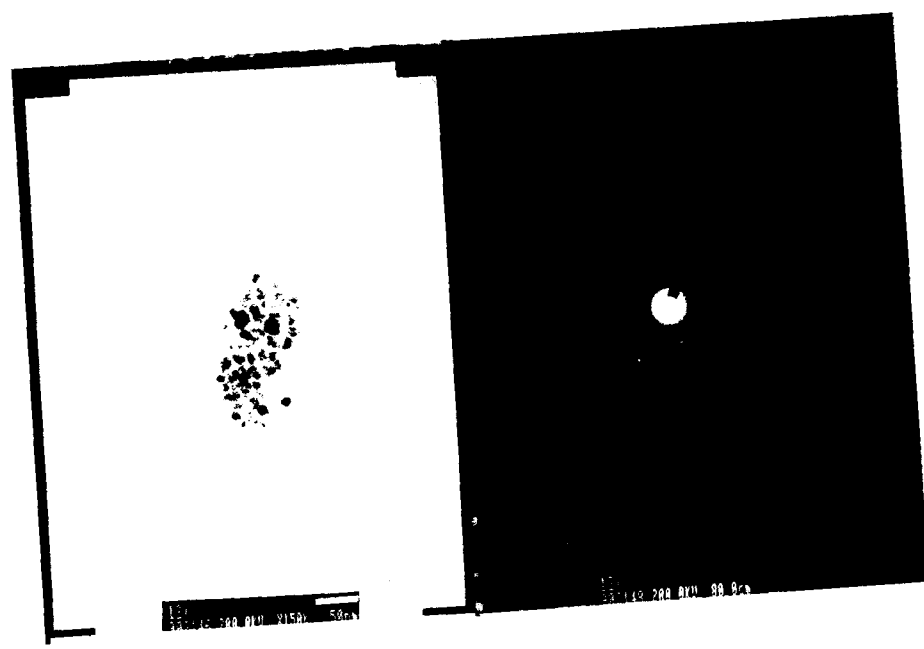


— 50 nm
(b)

Fig.16. TEM micrographs and diffraction patterns of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders with surfactant (a) ZrO_2 (b) $Y_{0.03}Zr_{0.97}O_{1.985}$.



— 50 nm
(c)



— 50 nm
(d)

Fig.16. TEM micrographs and diffraction patterns of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders with surfactant (c) $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ (d) $Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94}$.

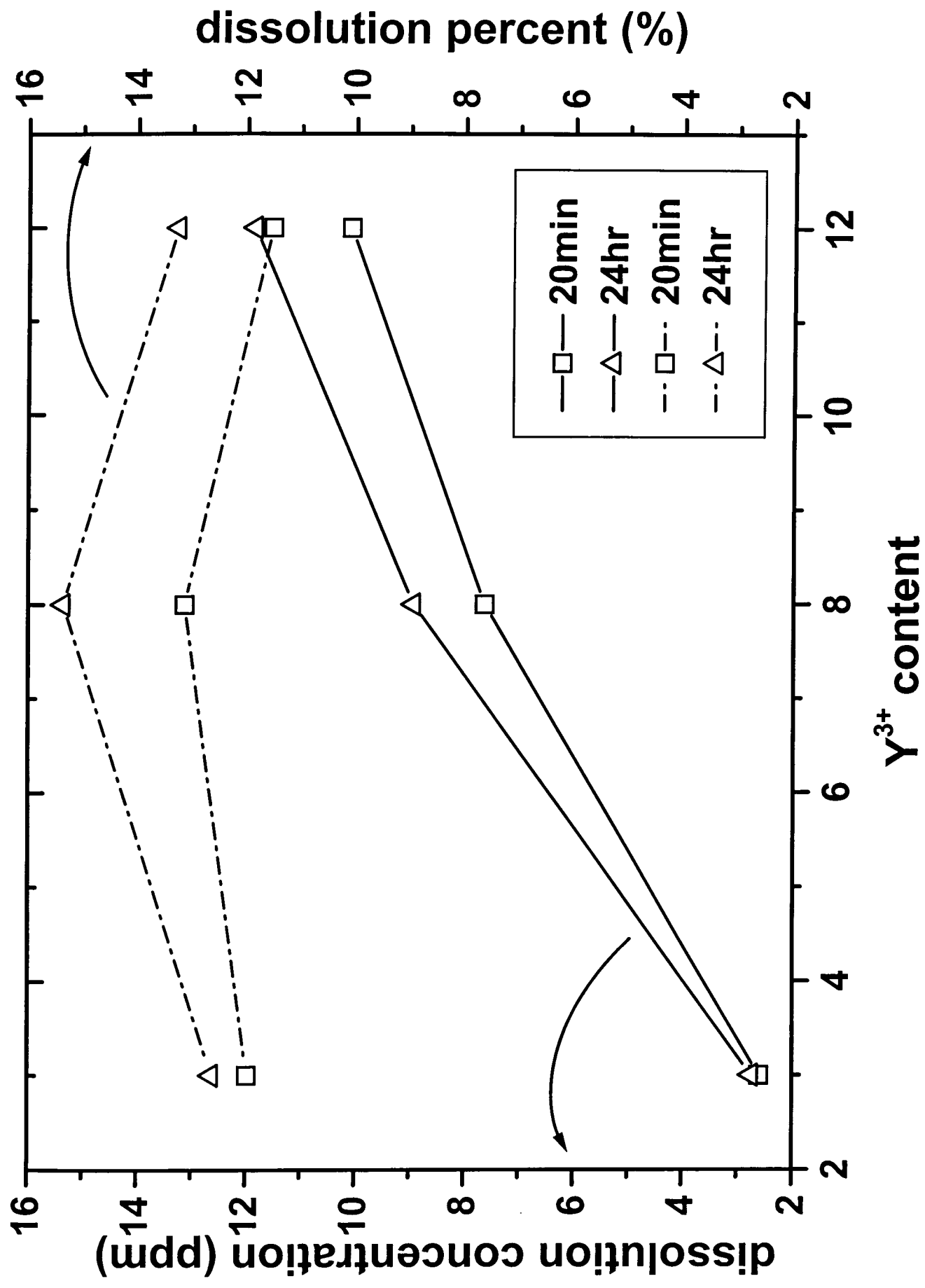


Fig.17. Standard deviation of ICP analysis should be notified to verify the difference as various dipping time in HNO₃ solution .

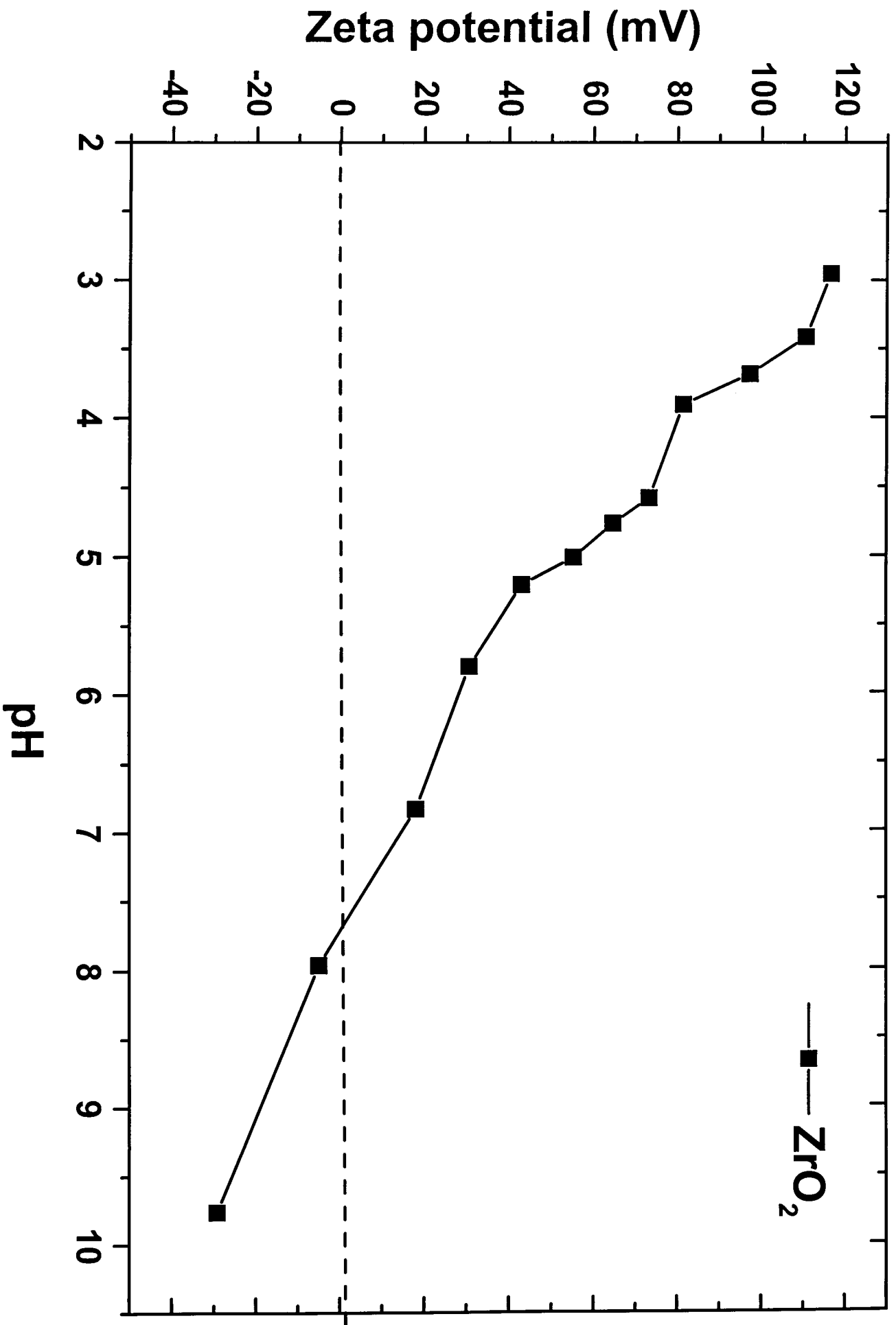


Fig.18 Zeta potentials of ZrO_2 abrasives in aqueous solution.

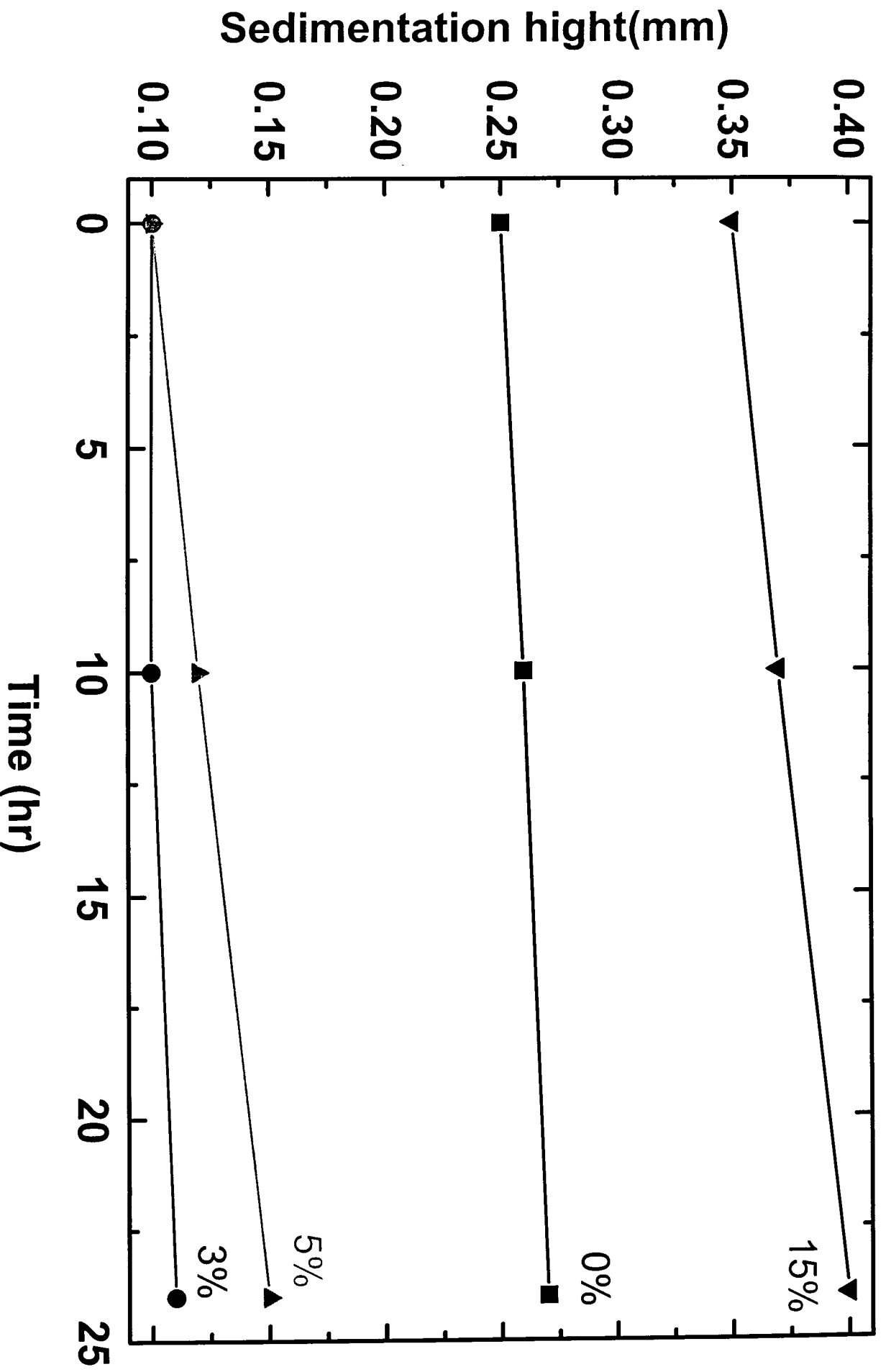


Fig.19. The sedimentation hight at different time with various concentration of dispersing agent.

Roughness Analysis

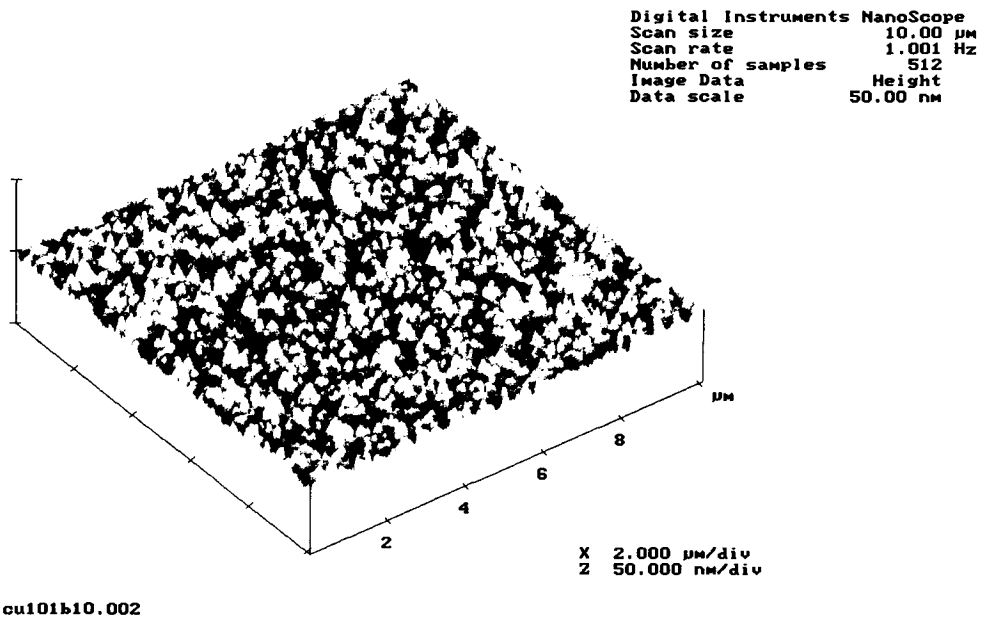
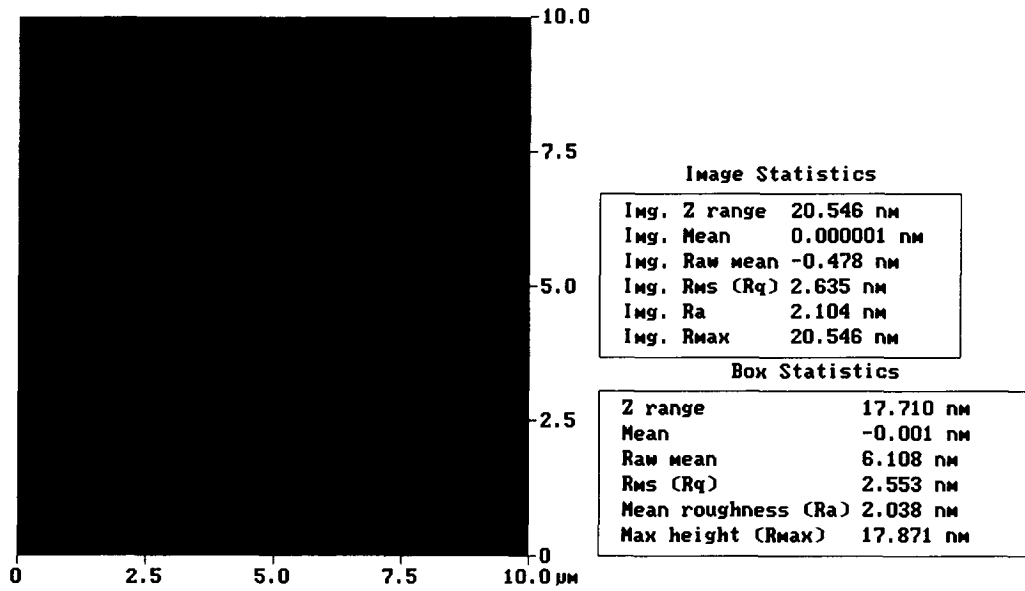


Fig.20. AFM micrographs of polished copper films with ZrO_2 abrasives on Politex Regular E pad.

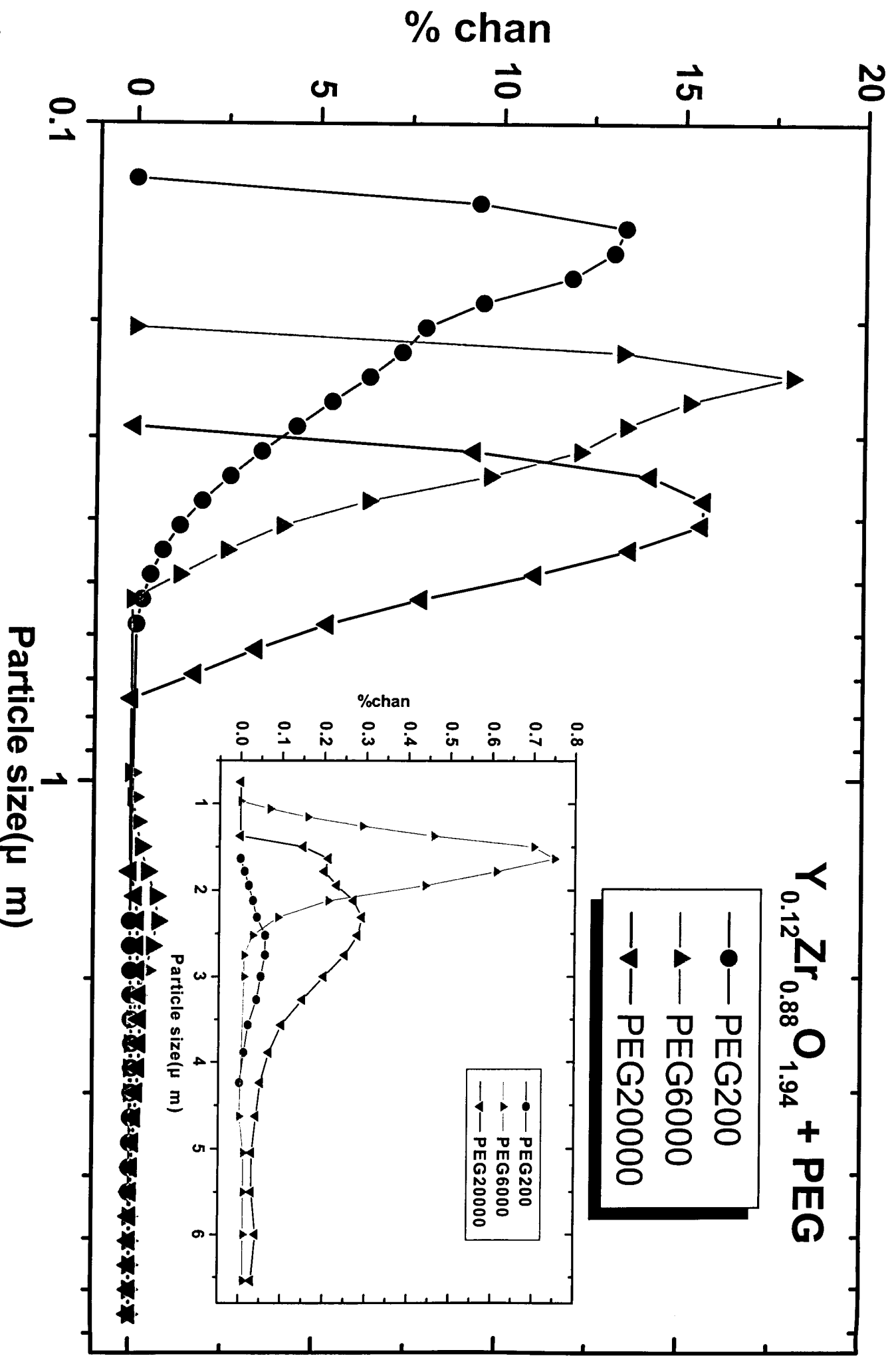


Fig.21. Effect of Y_{0.12}Zr_{0.88}O_{1.94} powders with various PEG surfactant type on size distribution.

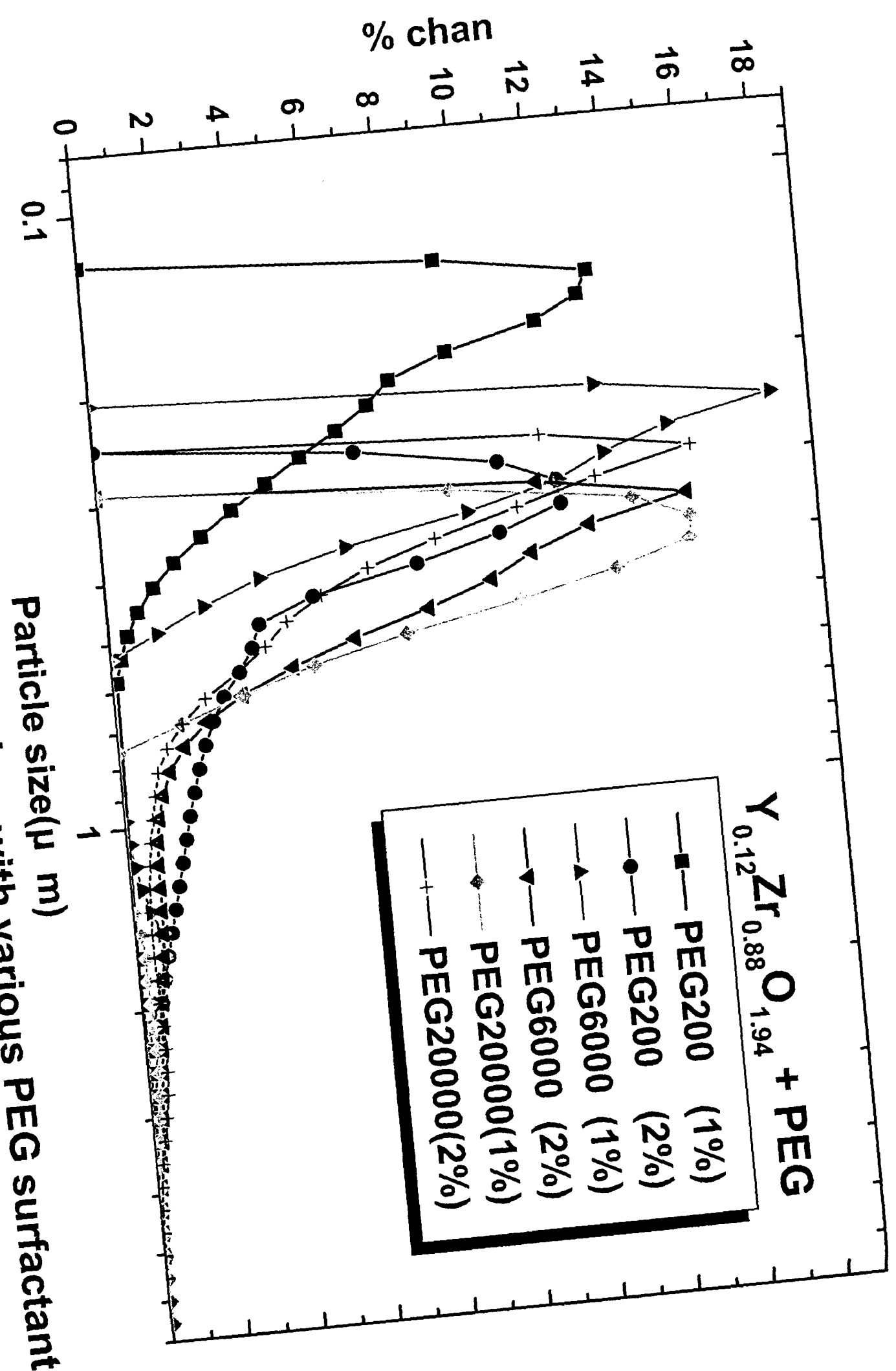


Fig.22 Effect of $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders with various PEG surfactant type and concentration on size distribution.

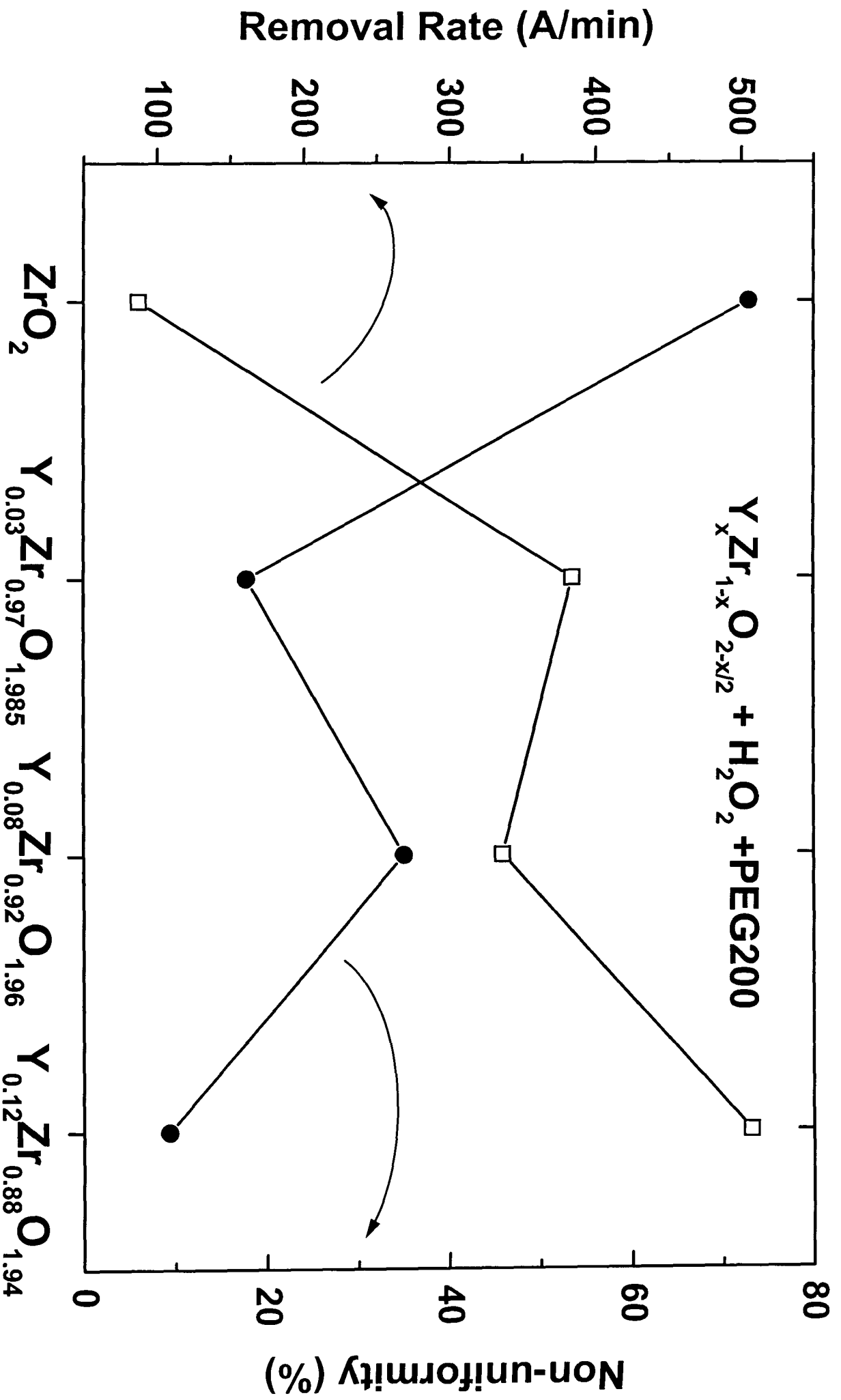


Fig. 23 Removal rate and non-uniformity of polishing copper films using $Y_xZr_{1-x}O_{2-2x/2}$ powders as abrasives.

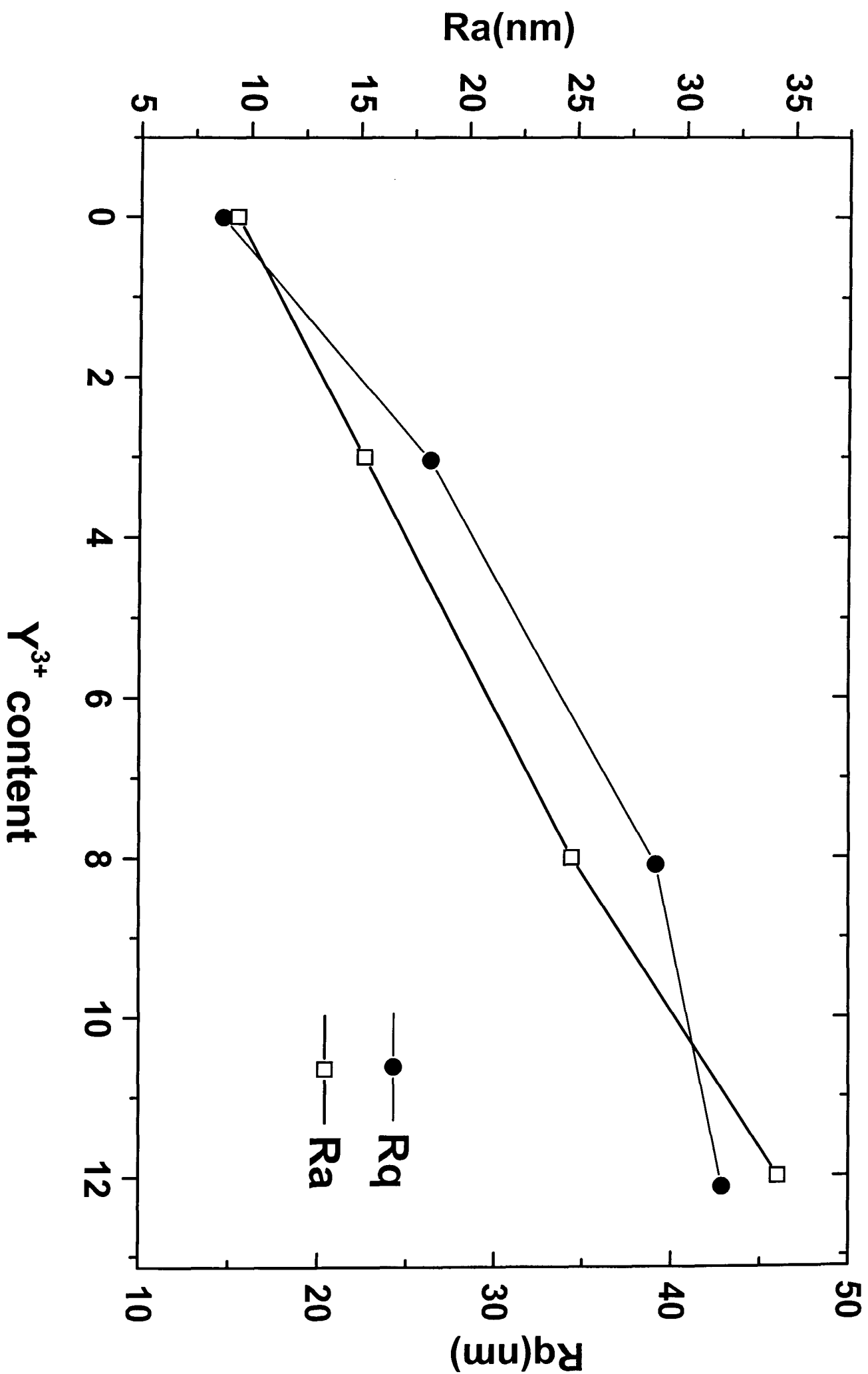
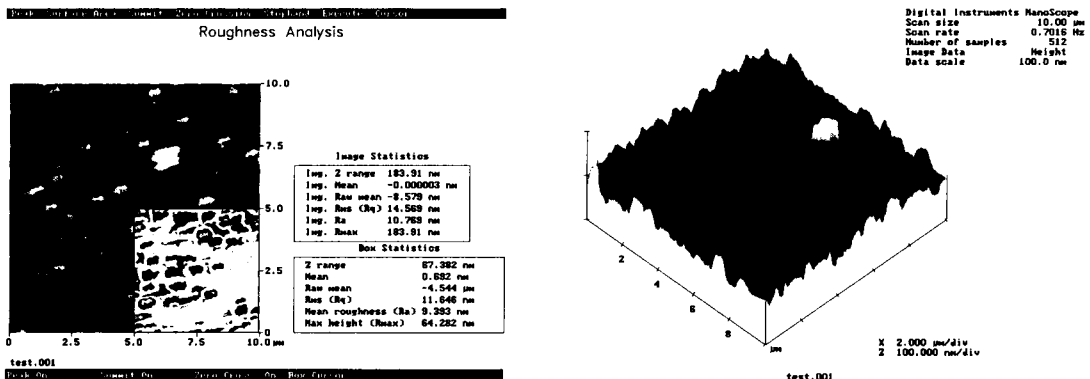
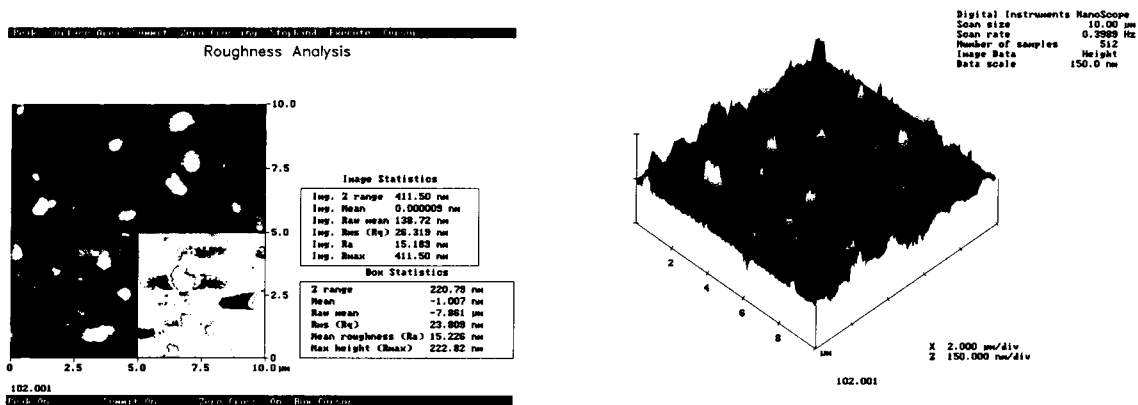


Fig.24. Surface roughness of polishing copper films with $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ powders.

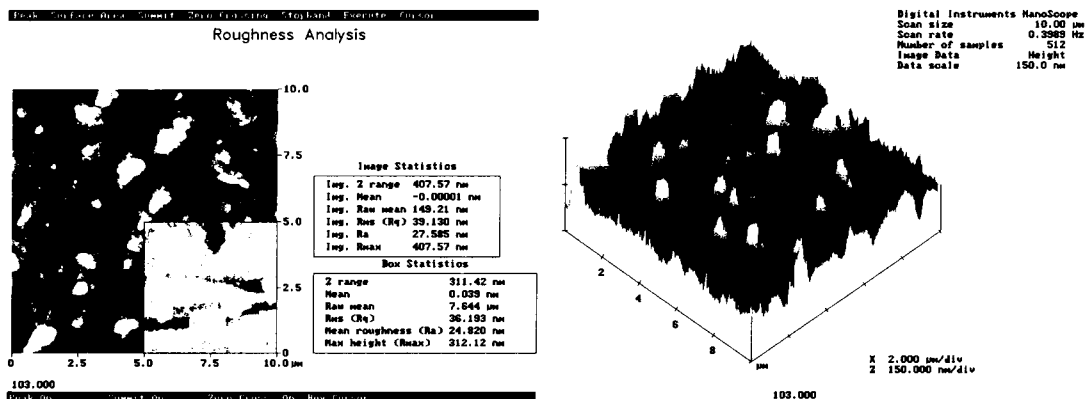


(a) ZrO_2 , $R_q=14.569$ $R_a=9.393$

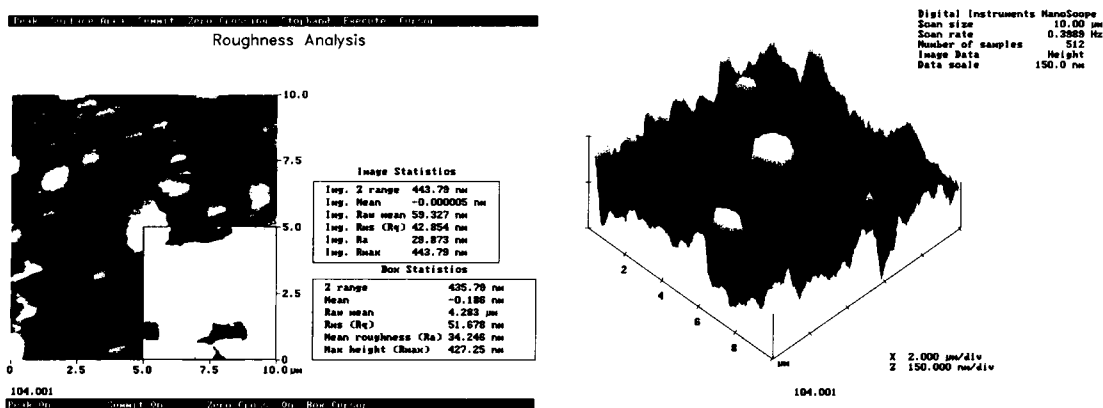


(b) $\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{1.985}$, $R_q=26.319$ $R_a=15.226$

Fig. 25 AFM micrographs of copper films polished with $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ powders (a) ZrO_2 (b) $\text{Y}_{0.03}\text{Zr}_{0.97}\text{O}_{1.985}$.



(c) $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$, $R_q=39.130$ $R_a=24.820$



(d) $\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_{1.94}$, $R_q=42.854$ $R_a=34.246$

Fig. 25 AFM micrographs of copper films polished with $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ powders (c) $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ (d) $\text{Y}_{0.12}\text{Zr}_{0.88}\text{O}_{1.94}$.

Polarization curves of copper at H_2O_2 and H_2O_2 +PEG200

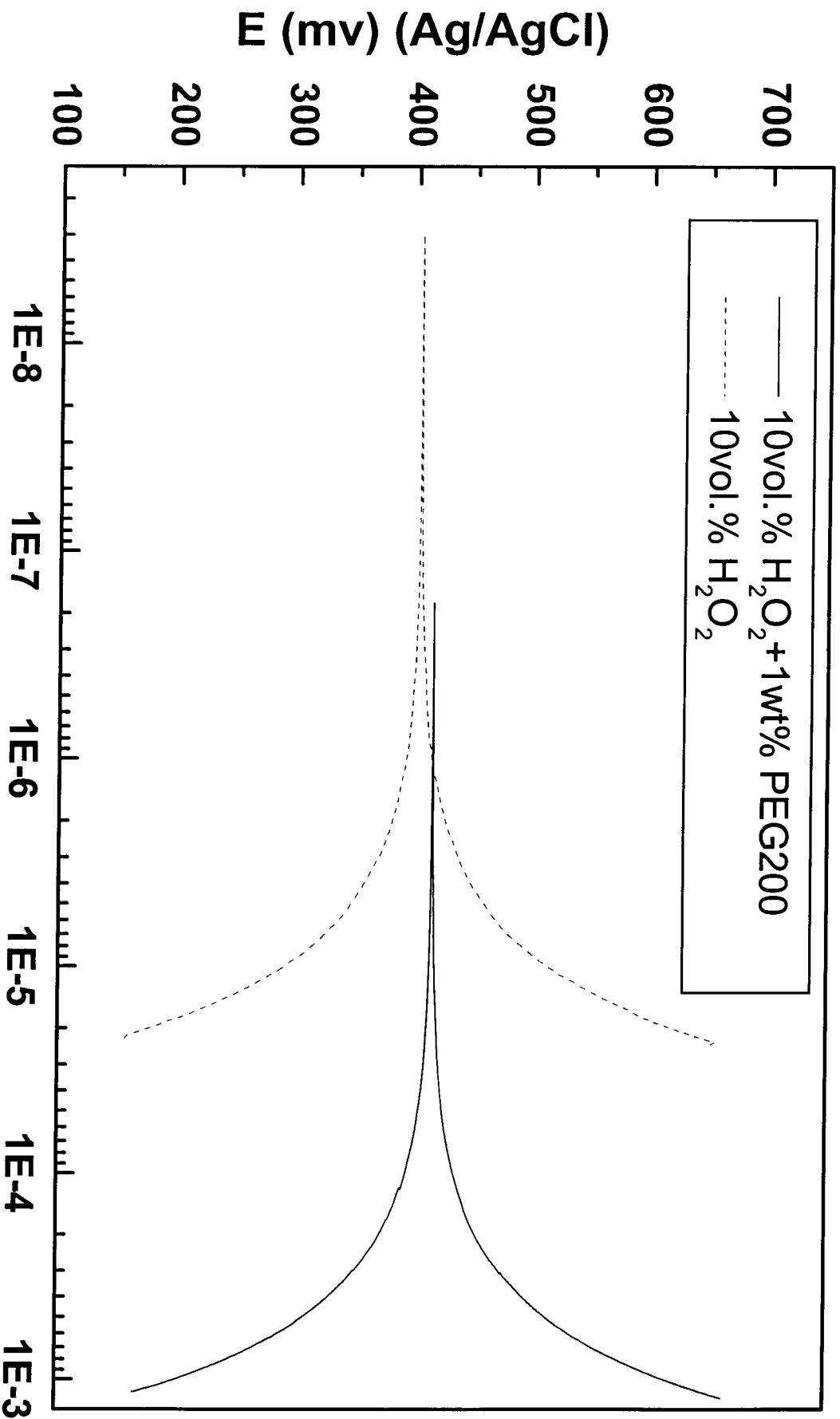


Fig.26. Polarization curves of copper at various concentration of PEG200 with 10 vol.% H_2O_2 .

石油暨石化產業科技學術合作

八十九年度期末報告

積體電路化學品與材料之開發(Ⅲ)

子計劃二：化學機械研磨材料於積體電路製
程之應用研究(Ⅲ)

執行期間：89年7月1日至90年6月30日

委託單位： 中國石油股份有限公司

計劃主持人： 蔡明蒔 博士

共同主持人： 馮明憲 教授

執行單位： 國家毫微米實驗室

中華民國九十年七月

Abstract

Under intensive investigation for Ultra-Large-Scale-Integration (ULSI), copper has emerged as an attractive alternative choice for future interconnects applications due to its lower resistivity and higher electromigration resistance. On the manufacturing of multi-level metallization, globe planarization is one of the crucial techniques. Chemical mechanical polishing (CMP) is the only way known to achieve to the globe planarization. In this report, the characterization of abrasives for copper chemical mechanical polishing is presented. Besides, the characteristic of the Cu surface in various formulated slurry systems was elucidated by electrochemical polarization tests.

In the chemical-mechanical polishing study, the behavior of alumina abrasives correlated to the copper chemical mechanical polishing under various slurry environments is evaluated. While polishing copper film with various alumina abrasives separately in the DI water and 10vol% hydrogen peroxide solution, it is found that the polishing performances are poor, not only low removal rate, but also more than 15% non-uniformity. However, mixing the citric acid within the hydrogen peroxide solution, the polishing rate increases because of the dissolution of copper oxide by the citric acid and mechanical abrasion supplied by abrasives. Polishing copper with pure alpha alumina, 8103, in the slurry formulation of 10vol% H₂O₂/Citric acid obtained the highest removal rate and the smallest surface roughness, it is indicated that there is a balance between the chemical action and the mechanical abrasion during polishing process such that a well-polishing performance is acquired. In the nitric acid-based slurries, with both H⁺ and NO₃⁻ present, it provides a corrosion

environment for copper. The polishing results varied with the characteristics of alumina abrasive. Alternatively, with Benzotriazole (BTA) and citric acid presented in HNO₃ based slurry, the behavior of abrasives during polishing would become diverse. The roles of these two additives play to form a native or nonnative passivation film on copper surface to inhibit the corrosion from HNO₃, the polishing performance differences with various abrasives become unapparent. Copper removal is conducted by formation and polishing-off the passivation layers; mechanical abrasion by abrasives was limited. Conclusions of this part are as the following:

In the corrosion, e.g., the hydrogen peroxide solution mixed with citric acid or nitric acid-based slurries, no steady CuO forms, copper removal is helpful with the increasing alpha-phase content, density, and primary particle size, and the decreasing of the BET surface area of the abrasives. Nevertheless, in the neutral solution or corrosion-inhibited environment, the abrasive behavior is no longer the same as described in the corrosion case.

On the topic of Cu-damascene process, the detail procedures during CMP process are investigated. Topography planarization, end-point detection in the first step, and the removal selectivity between copper, tantalum, and silicon dioxide in the second step are discussed. During planarization of the topography of patterned wafer, phase 1 of the first step, high copper removal rate and hard polishing pad instead of soft pad were selected to eliminate topography efficiently. The deformation degree of pad under a compressive status is the most concern about whether the planarization is done well. Faster step height reduction occurs on the narrow space region in phase 1 of the first step. In order to release the process window for end-point detection, low copper removal rate and high removal selectivity of Cu to Ta would be required and

carried out by polishing with optimized slurry formulation in the phase 2 of the first step. For the second step, the key issue is to find a slurry formulation with suitable removal selectivity of Cu/Ta/Oxide to finish copper damascene process. The slurry formulation, 10 vol.% H₂O₂ mixed with 10wt% colloidal silica, with pH 7, was taken firstly, then the slurry with pH 8. The removal selectivities of Cu/Ta/Ox of both conditions are almost the same (Cu/Ta/Ox: 1: 3.7: 1.63 for pH 7, 1: 5.76: 2.76 for pH 8). Copper dishing and oxide erosion were evaluated. Copper dishing resulted in the first step was reducing after the second step of damascene process and the amount of dishing for each measured linewidth was less than 1000Å. Oxide erosion was about less than 1000Å for low pattern density region, but more than 1200Å for high pattern density region.

目錄

英文摘要

第一章 計劃目標

第二章 實驗方法及步驟

第三章 商用粉末分析

第四章 氧化鋁粉體銅膜研磨與漿料腐蝕分析

第五章 鑲嵌製程銅膜之化學機械研磨特性

第六章 結論與建議

參考資料

第一章 計劃目標

化學機械平坦化(Cheical-Mechanical Planarization)，除了降低研磨受質表面的粗度(roughness)外，更須將表面的圖形輪廓所產生的高低起伏磨除。此平坦化過程中，除機械研磨參數須配合修正外，耗材的選用，如研磨漿及研磨墊，更是對平坦化效能有絕對的影響。相對於 Oxide-CMP，其研磨效能主要由機械磨耗所主導，雖然必須伴隨二氧化矽玻璃的水解化學反應。在 Metal-CMP 過程中化學反應扮演極重要的角色，如在固液界面的流體層流形成，研磨表面的化學組成或由氧化劑氧化金屬表面的保護層，固態表面或因機械磨耗掉之固體殘屑之溶解反應，在水溶液中研磨粉體及被研磨受質表面所帶電荷及其等電點(isoelectrical point, IEP)，有效之磨除量與被磨除物質之再沈積作用(re-deposition)，研磨後表面污染及清洗時之防腐保護，及研漿中氧化劑對研磨墊性質及使用壽命的影響等。故慎選研漿中之化學組成，使之對各種不同之研磨受質有最佳的研磨效能。

研漿中另一重要的組成為研磨粉體(adrasives)。一般而言，粉體的機械性質，如粉體種類、硬度、形狀、粒徑大小及分佈，以及研漿中的固含量對於磨除率、研磨後表面損傷程度及研磨後受質殘留應力有密切的關連。目前研磨 SiO_2 玻璃之粉體多採用 SiO_2 ，而以 Al_2O_3 或 SiO_2 為金屬薄膜研磨粉體，一次粒徑大小約為 20-50nm，分佈要求均勻。粉體的硬度愈高則在研磨時之機械磨耗程度愈大，但亦伴隨較嚴重的受質表面損傷。考量粉體硬度時，不一定愈硬之粉體磨除率愈高，尚須考慮受質表面在研漿中因化學反應(如表面水解或氧化)所造成其機械硬度之變化。除了機械性質外，粉體的表面化學活

性亦對整個磨耗過程有正面作用，如以 CeO_2 或 ZrO_2 粉體研磨二氧化矽玻璃時，粉體與玻璃受質間有化學鍵結產生，致使其磨除率遠大於 SiO_2 粉體。

本實驗中利用不同的氧化鋁研磨粉體研磨 PVD 銅薄膜，試著找出粉體的物性(如粉體粒徑、粉體組成相、粉體密度、比表面積、粉體形狀...等)，如何影響銅化學機械研磨。此外，利用氧化鋁粉體在不同組成的銅研磨漿料中作研磨，以此比較及探討粉體/研磨層在化學機械研磨上的相互作用。更進一步運用電化學腐蝕極化分析印證不同漿料配方系統對銅膜表面性質的影響，可進一步釐清在銅金屬化學機械研磨過程中，化學作用力與機械作用力所扮演的角色及相互間的影響程度。

第二部份，我們在銅鑲嵌式製程研究中，我們做了一詳細的闡述。在實驗一開始，溝渠 (trench) 外的階層 (step) 必須先磨除掉，所以選擇對銅有一高移除率的研磨條件，而且有必要選擇一具有較大硬度、較小可壓縮性的研磨墊，如 Rodel IC1400™ 研磨墊，來避免較低的區域(low features)也被磨到，導致無法達到平坦化的目的。而當溝渠外的銅膜快被移除完時，我們選擇一低的銅移除速率，銅對鈦有高移除選擇比的條件，來完成溝渠外銅完全移除的的步驟。進入到第二步驟，即面臨到鈦、銅、氧化矽介電層移除的選擇比率問題。鑲嵌式製程結果的好與壞就決定在第二步驟中，如何選擇銅對鈦與氧化矽的移除選擇比。我們以氧化矽膠體 (colloidal silica) 與雙氧水混合的研磨液應用在此步驟，也以鈦與氧化矽的移除率比銅快為研磨條件，有助於降低原本在第一步驟就已造成的碟陷 (dishing) 現象。而且在過研磨 (over-polish) 的階段，得到碟陷現象更小的研磨結果。

聚合物	C_1	C_2	$T_g(K)$
聚丁異烯	16.6	104	202
天然橡膠(Hevea)	16.7	53.6	200
聚胺基甲酸酯	15.6	32.6	238
聚苯乙烯	14.5	50.4	373
聚甲基苯烯酸乙酯	17.6	65.5	335
“通用常數”	17.4	51.6	

表 2-1 普遍聚合物之 C_1 及 C_2 值

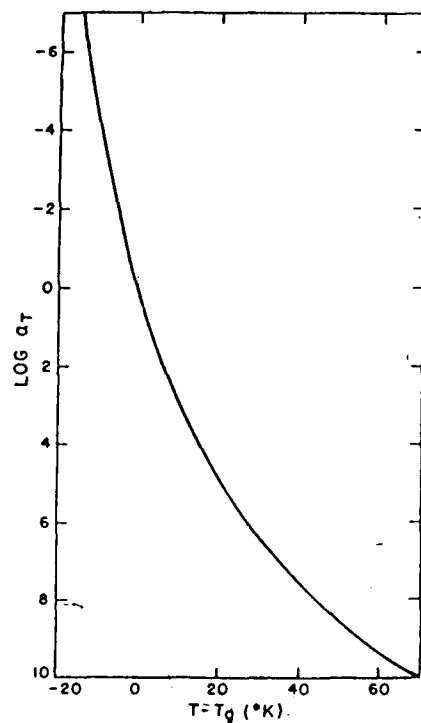


圖 2.6 聚苯乙烯以玻璃轉移溫度為參考溫度之溫度變換因數

聚合物	C_1	C_2	$T_g(K)$
聚丁異烯	16.6	104	202
天然橡膠(Hevea)	16.7	53.6	200
聚胺基甲酸酯	15.6	32.6	238
聚苯乙烯	14.5	50.4	373
聚甲基丙烯酸乙酯	17.6	65.5	335
“通用常數”	17.4	51.6	

表 2-1 普遍聚合物之 C_1 及 C_2 值

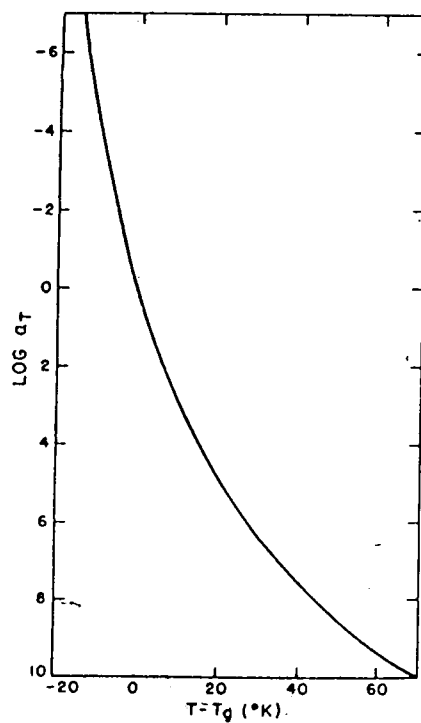


圖 2.6 聚苯乙烯以玻璃轉移溫度為參考溫度之溫度變換因數

2.3 剝離強度與界面黏著強度

剝離試驗的理論分析主要來自 Chen 與 Flavin，Gent 與 Hamed，Kim 與 Aravas 等人，以及 Brown 與 Yang 的文獻著作。剝離試驗所得的剝離強度 (peel strength) 值常常被誤解其即為界面的黏著強度 (interfacial adhesion strength)，事實上，此剝離強度值為薄膜剝離時所有破壞行為的綜合表現，當薄膜剝離時沿黏著界面剝離的模式通常不是唯一發生的行為，另一個伴隨發生的重要現象為薄膜的塑性變形 (plastic deformation)，所以實驗所測得的剝離強度亦須包含供給塑性變形所需的應力或能量。根據上述文獻的研究顯示，剝離試驗所得的強度的確不能直接代表真正的界面黏著強度 (true interfacial adhesion strength)，兩者的關係須視薄膜剝離時所發生的彎曲變形行為而定。當薄膜於基板表面剝離時，如果薄膜僅作彈性變形 (elastic deformation)，則薄膜彈性變形隨即回復，所測得的剝離強度值即代表真正界面黏著強度的大小；若薄膜是發生塑性變形，則須自量測所得的剝離強度值中扣除塑性變形所消耗的強度部份才能計算出真正的界面黏著強度。

Gent 與 Hamed 針對剝離時薄膜彎曲所需的塑性變形能量進行研究與計算，結果發現當薄膜剝離時其與基板之夾角為 90° 且彎曲之曲率半徑 R 很小時，供給塑性變形所需的剝離強度為

$$P_y = \sigma_y t^2 / 4R \quad (2.1)$$

式(2.1)中 σ_y 為薄膜之降伏強度 (yield strength)， t 為薄膜厚度。供給彎曲塑性變形之最大剝離強度 $P_{y,max}$ 在 $R=t/2$ 時發生，此可表示為

$$P_{y,max} = \sigma_y t / 2 \quad (2.2)$$

由式(2.2)可發現剝離時供給塑性變形所需的剝離強度與薄膜的厚度成

正比的關係。同時 Gent 與 Hamed 也導出在 90°剝離試驗中，當薄膜厚度大於一臨界值(t_c)時塑性變形將不會發生，此一臨界厚度可以下列之公式表示之：

$$t_c = 6EP_0/\sigma_y^2 \quad (2.3)$$

式(2.3)中 E 為薄膜之楊氏係數， P_0 為無塑性變形發生時之剝離強度。根據式(2.3)導引出的結果，Gent 與 Hamed 探討薄膜厚度對剝離強度的影響關係，發現兩者之間具有如圖 2.4 所示之變化關係，亦即當薄膜極薄時，塑性變形雖然容易發生，然而所耗費的能量因薄膜的體積相當小，所以佔整體剝離強度的比率極小而當薄膜厚度增加時，塑性變形所需的能量亦增加，剝離強度隨而增大，當薄膜厚度增加至一定程度之後塑性變形逐漸減少，剝離強度亦隨之降低，一旦厚度超過 t_c 值後，塑性變形不再發生，剝離強度則維持一常數值(P_0)，不再隨厚度變化而改變。其他有關的研究文獻亦證實此一結論。因此，我們可從高分子薄膜厚度與剝離強度的關係圖形經由外插主薄膜厚度等於零時所得到的剝離強度可視為是沒有發生塑性變形的剝離強度，亦即為薄膜與基板間的真正界面黏著強度。

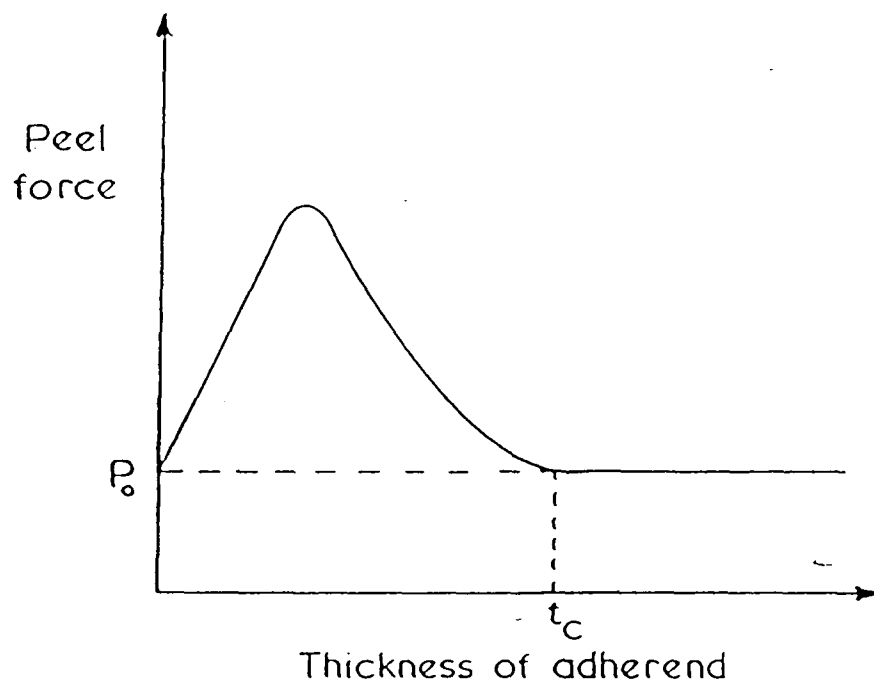


圖 2.7 薄膜厚度對剝離強度的影響之預測

三、實驗部份

3.1 儀器設備

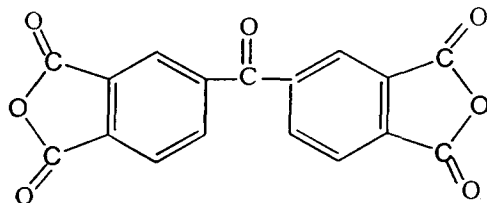
- 1、真空高溫爐：DV605，可達 450°C，Channel 公司。
- 2、程式控制高溫烘箱：DV605，可達 450°C，Channel 公司。
- 3、真空烘箱：可達 250°C 以上，TAICHY Co. LTD。
- 4、旋轉塗佈機(spin-coater)：新賢公司出品。
- 5、自動平移式塗膜機：環洋公司(TL Electric Co. LTD.)出品
- 6、平移式自動塗佈機(Applicator)：環洋精機製造，自行設計。
- 7、高溫瞬間熱壓機：自行設計組合，可達 500°C，可操作壓力範圍 0.8~15Kg/cm²。
- 8、剝離測試機：Model HT-8116，Hung TA 儀器公司出品。
- 9、塗膜厚度控制用刮刀：控制膜厚之間距 100~600μm，資商公司代理。
- 10、薄膜厚度量測量計：精密度 1μm。
- 11、游標卡尺：精密度 0.01mm。
- 12、不銹鋼框：框骨寬 20mm 厚 5mm，中空尺寸長 180mm 寬 90mm。
- 13、偏光光學顯微鏡(polarizing optical microscope；POM)：Olympus BHSM 出品。
- 14、核磁共振光譜儀(nuclear magnetic resonance；NMR)：Varian Unity-300。
- 15、傅式轉換紅外線光譜分析儀(FTIR)：Nicolet PROTEGE-460。
- 16、熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)：DuPont 2950。
- 17、熱機械分析儀(Thermal Mechanical Analyzer, TMA)：DuPont 2940。

- 18、動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer ; DMA)。
- 19、聚醯胺酸合成裝置：機械攪拌器、三頸瓶。
- 20、真空防潮乾燥器。

3.2 藥品或材料

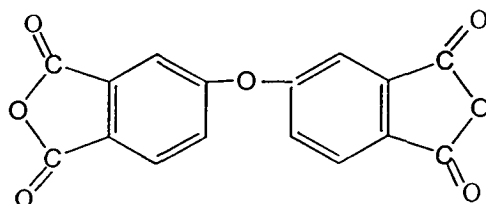
1、3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA)

(96% , Aldrich) , MW=322.2 , m.p.=215~217°C



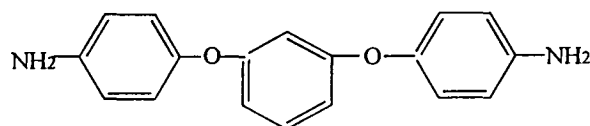
2、4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA)

(98% , TCI) , MW=310.2 , m.p.=226~227°C



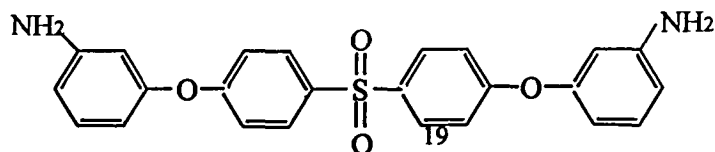
3、1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (p-BAPB)

(98% , TCI) , MW=292.3 , m.p.=116°C



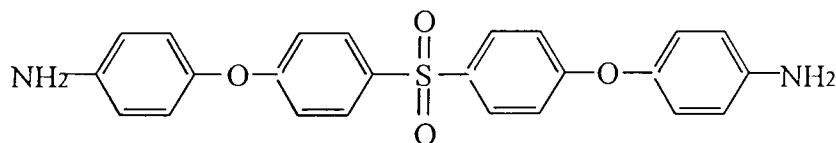
4、2,2-bis(4-[3-aminodiphenoxy]phenyl)sulfone (m-BAPS)

(98% , Chris-kev) , MW=432.5 , m.p.=130°C



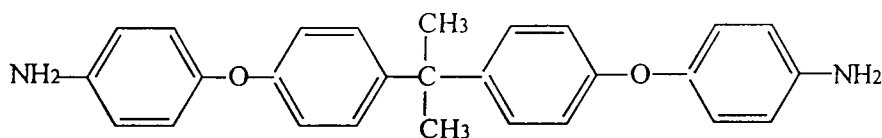
5、2,2-bis(4-[4-aminodiphenoxy]phenyl)sulfone (p-BAPS)

(99.7% , Chris-kev) , MW=432.5 , m.p.=188°C



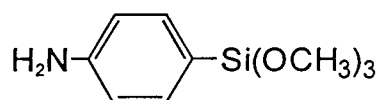
6、2,2-bis(4-[4-aminodiphenoxy]phenyl)propane (p-BAPP)

(99% , TCI) , MW=410.5 , m.p.=126°C



7、p-Aminophenyltrimethoxysilane (APTS)

(95% para and 5% meta , Gelest Inc)



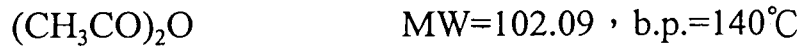
8、正己烷(n-hexane) (99% , Teadia)

C_6H_{14} MW=86.17 , b.p.=69°C

9、N-methyl-2-pyrrolidinone (99% , Tedia)

C_5H_9NO MW=99.16 , b.p.=202°C

10、醋酸酐(acetic anhydride) (99.8% , TEDIA)



11、鎳鐵合金片(alloy-42) :

42%鎳成分 , 58%鐵成分 , 厚度 2mm , 旭龍精密工業股份有限公司
出品與提供。

12、去脂劑 : 5wt% Galtin 212 去離子水溶液。

13、超純度丙酮(purity>99.6% , Tedia)

14、氫氣。

15、高純度氮氣

16、玻璃載玻片。

17、Poly(ethylene terephthalate)片 , 簡稱 PET 片 , 0.2mm 厚 , 商品名為
Mylar。

第二章 實驗方法與步驟

本計畫首先分析商業用粉末的基本性質(如：晶相、粒徑、粒徑分佈...等)，並調配成漿液進行 Cu CMP 的測試，並配合電化學測試，以建立日後工作的基礎。

商業用 CMP 研磨粉體之評估：

實驗中所使用的商用氧化鋁研磨粉體有 8100、8101、8102、8103、8104、8107、8108 (Ferro USA. 德偉企業有限公司提供) 與 16757、16761 (Extec USA.)，組成成分、粒徑大小與基本性質如表 2.1 所示

分析商用粉末的種類、硬度、形狀、粒徑大小及分佈等特性，以及 CMP 結果的評估，如：磨除率、磨除不均勻性、表面粗糙度等。

粉末之量測及分析：

(1).X-ray 繞射分析：

本實驗所使用的 X-ray 繞射分析儀為德國西門子 D5000 型，其電壓為 40KV，電流為 30mA，以銅靶產生之 X-ray，經濾波後在粉末試片上進行掃描， 2θ 範圍為 20° 至 80° 。藉以分析粉末的晶相及晶粒大小的情況。

(2). STEM(Scanning Transmission Electron Microscope)觀察：

取微量粉末(<0.01g)倒入 100ml 乙醇溶液中，進行劇烈超音波振盪，使之分散於乙醇溶液中後，吸出少量溶液滴在有鍍碳膜的銅網上，再將銅網置於 70°C 真空烘箱中烘乾 24hr 後，再進行 STEM 分

3.3 藥品的純化

二酸酐單體可利用醋酸酐來進行再結晶純化，約 40g 的二酸酐單體，溶入 200ml 的醋酸酐中，加熱至 140°C，使其沸騰回流，二酸酐單體全部溶解後，迅速趁熱過濾掉雜質，於室溫下冷卻，靜置一夜後，過濾出結晶的二酸酐，將結晶物置於 100°C 真空烘箱中持續真空加熱處理 24 小時，以去除殘留之醋酸酐。二胺單體則置於 85°C 真空烘箱中持續真空加熱處理 8 小時以上，去除水氣。而溶劑 NMP 則利用顆粒狀的分子篩去除水份，進行純化。

3.4 聚醯胺酸的合成

室溫下，將裝有攪拌棒之 250ml 三頸瓶固定於攪拌機上，通入高純度之氮氣以保持瓶內的乾燥，二胺(diamine)與適量的 NMP(NMP 的加入量，須視溶液之固含量需求而定)，依次加入三頸瓶中，攪拌完全溶解後，單一官能機之 APTS (monoamine)再加入三頸瓶中，待完全溶解後，將二酸酐分成五批次加入，每隔一小時加一批，於最後一批二酸酐加入後，繼續反應 2 小時，其全程反應的時間共約 6 小時，反應完成後此產物儲存於冷凍庫中備用，其合成圖如反應流程 scheme I。

上述反應物中，APTS 可用來控制分子鏈聚醯胺酸的長短，以控制分子量為 5000 的 BTDA/p-BAPB/APTS 例子來看，7.925 莫耳的 BTDA 分批加入與 6.925 莫耳的 p-BAPB 以及 2 莫耳的 APTS 反應，此反應的固含量為 26%。同理，預定合成不同分子量為 10000、15000、20000 的聚醯胺酸，均如同上列所述，並使用不同種類的二胺與 BTDA(二酸酐)，來合成不同系列及不同分子量的聚醯胺酸，其聚合後的網狀結構

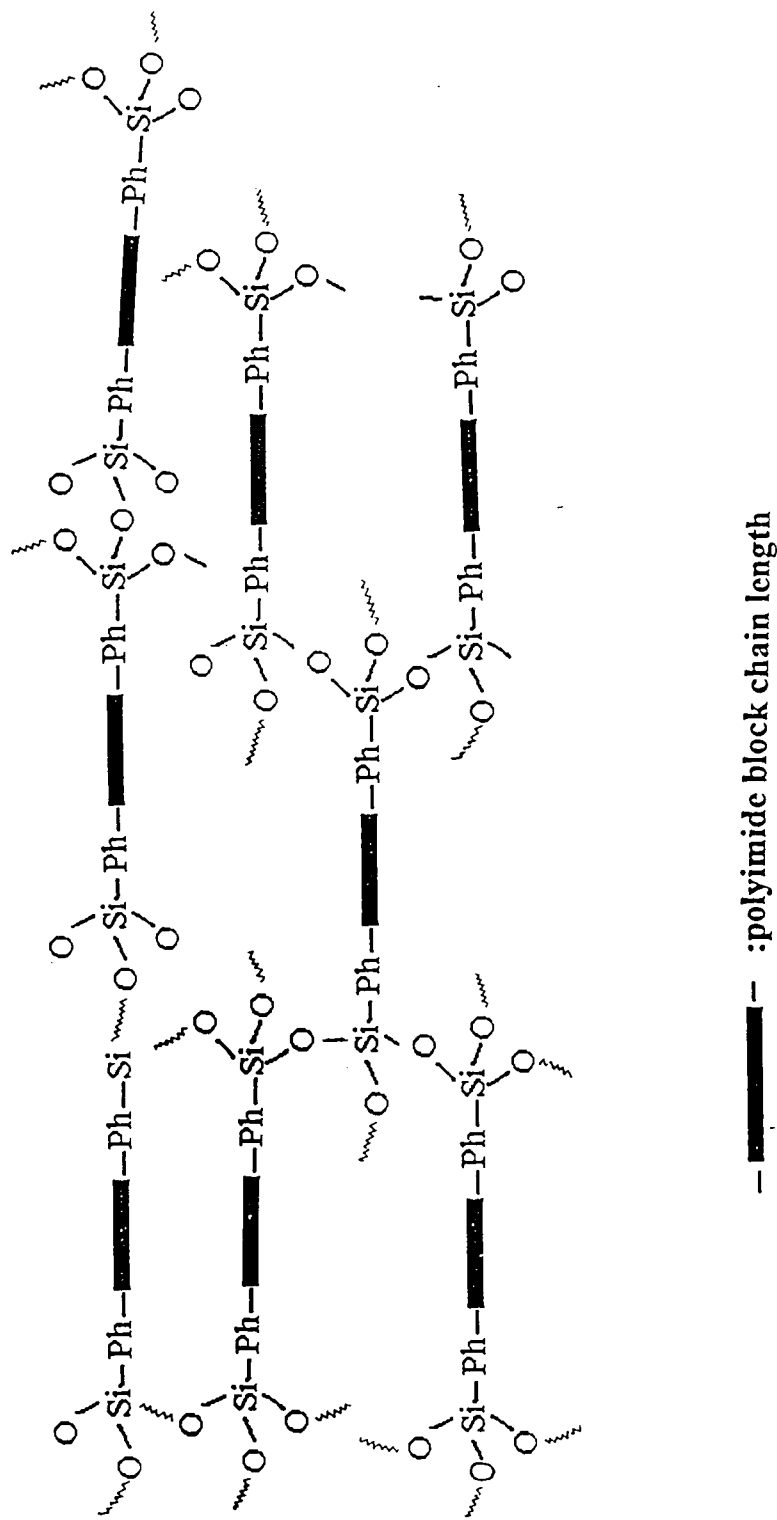


圖 3.1 polyimide-silica 的結構圖

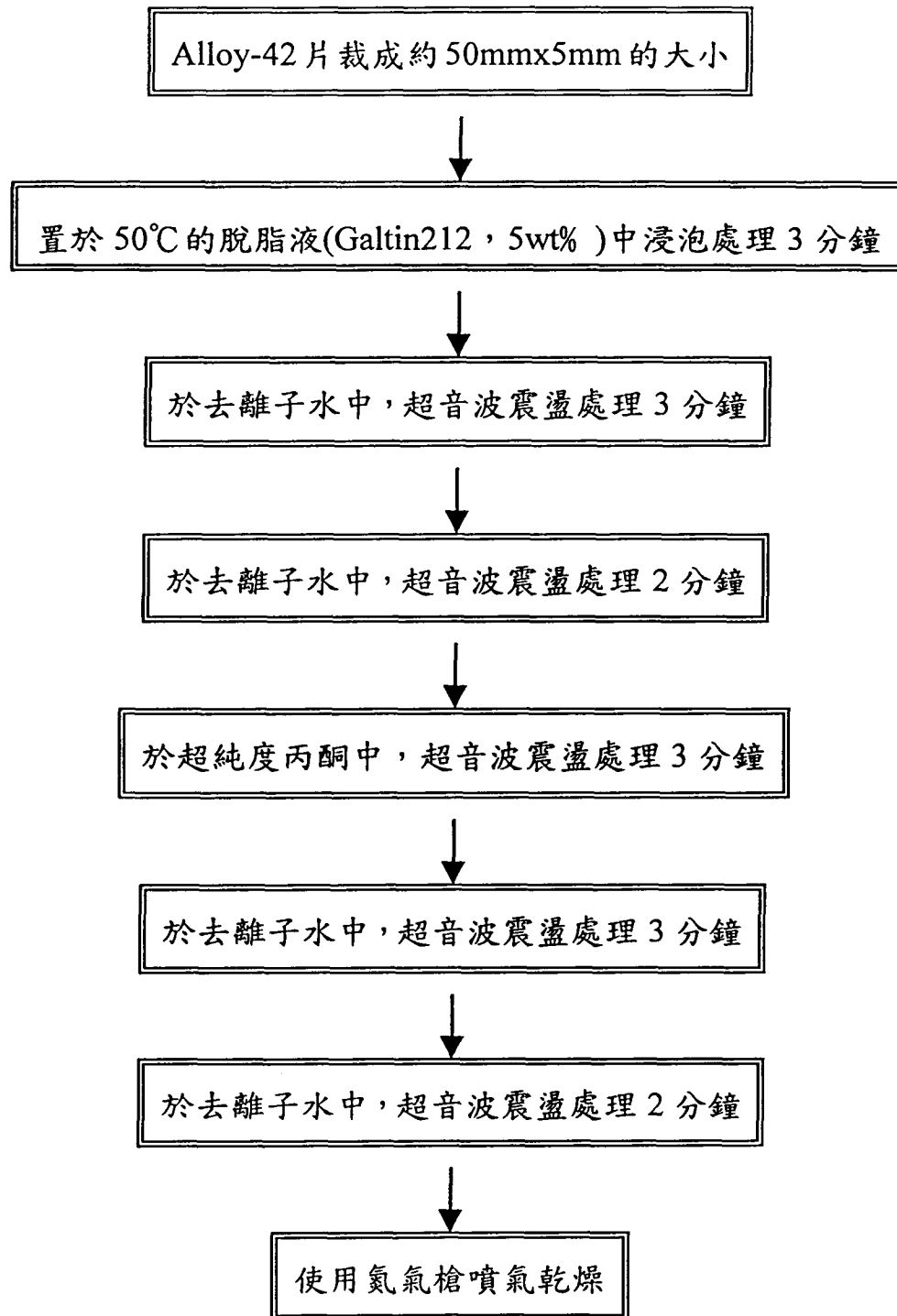
如圖 3.1 所示。

3.5 PISi 薄膜的製備

使用乾淨的 PET 片 (~250x200x0.18mm) 置於自動平移式塗膜機上，250 μ m 間隙的刮刀置於此 PET 上，將 PISi 溶液倒入刮刀的凹槽中，隨即啟動開關，以 25cm/min 的移動速率刮成平坦的薄膜，隨即置入可強力排出空氣之程控烘箱中，於 100 $^{\circ}$ C 烘烤一小時之後，將薄膜從 PET 片上剝離轉移至不銹鋼框上，使用另一個不銹鋼框夾合並拉襯之，同時依序以 150 $^{\circ}$ C，一小時、200 $^{\circ}$ C，一小時、250 $^{\circ}$ C，一小時、300 $^{\circ}$ C，一小時的加熱過程進行熱亞醯胺化處理。製成之 PISi 薄膜將供熱分析、機械性能、黏著強度測試用。

3.6 玻璃試驗用試件製作

3.6-1 Alloy-42 片潔淨處理



3.6-2 PI 或 PISi 薄膜潔淨處理

PI 或 PISi 薄膜裁成約 25mm x 4mm 的大小，表面使用正己烷擦拭乾淨。

3.6-3 PI 或 PISi 薄膜與 alloy-42 片之熱壓合程序

將潔淨處理過的 PI 或 PISi 薄膜及 alloy-42 片分別置於有蓋的玻璃皿中，160℃處理 10 分鐘，之後立即置於本實驗室自行設計之高溫瞬間熱壓機加熱板上(板溫 400℃)，同時將 PI 或 PISi 膜貼附於壓頭下方(此壓頭在加熱板的上方在距離約 5mm，所感受到的溫度約 150。C)，預烘 8 分鐘後，立即以 3~13Kg/cm² 的壓力，熱壓 2~10 秒鐘，隨即取出壓合完成的試片(簡稱為 PI/alloy-42 或 PISi/alloy-42 接合材)並置於乾燥器中冷卻與儲存，為避免可能的水氣效應，各接合材應於 2 個小時內完成剝離試驗。

3.7 光學顯微鏡觀察

使用偏光光學顯微鏡(POM)觀察 PISi 薄膜表面的組織形態，觀察倍數放大 500 倍。

3.8 玻璃轉移溫度的量測

將 PI 或 PISi 薄膜裁成 30mm x 3mm 大小之試片，使用 DMA 進行玻璃轉移溫度的量測，測試頻率 1Hz，昇溫速率為 2℃/min，其 T_g 值以 tanδ 為準 PI 的溫度測試範圍從 45℃ 到 350℃，PIS 的溫度測試範圍從 -145℃ 到 300℃。

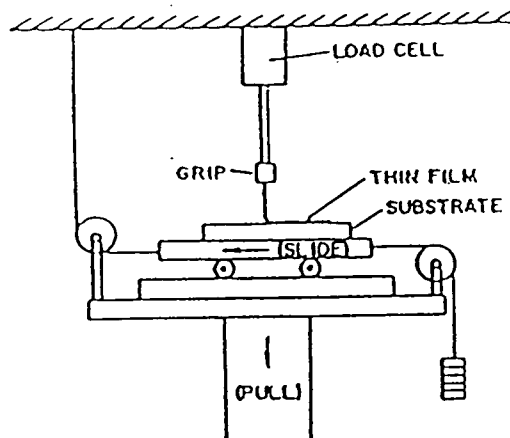
3.9 熱分解溫度(Td)的量測

將 PI 或 PISi 薄膜剪成細碎片，重約 10mg，放入 TGA 分析儀之白金樣品盤中，以每分鐘 30℃ 的昇溫速率升至 160℃，持溫兩個鐘頭以去除可能殘存的水

份及溶劑，於氮氣中將溫度降回室溫，再以每分鐘 20°C 的昇溫速率由 30°C 昇至 800°C，進行材料之熱分解溫度量測(在大氣環境下量測)。

3.10 剝離強度的測試

使用鋒利的刀片將 PI/alloy-42 或 PISi/alloy-42 接合材之薄膜裁成 2~3mm 寬，採用 5kg 的 load cell，解析度為 0.05Kg 之 90°剝離試驗機，以 10mm/min 測試速率進行 90°剝離強度測試，每一樣品至少量測四個試片，以求其平均值，90°剝離試驗裝置及剝離強度之典型曲線圖，如下圖所示。



Schematic of the peel test.

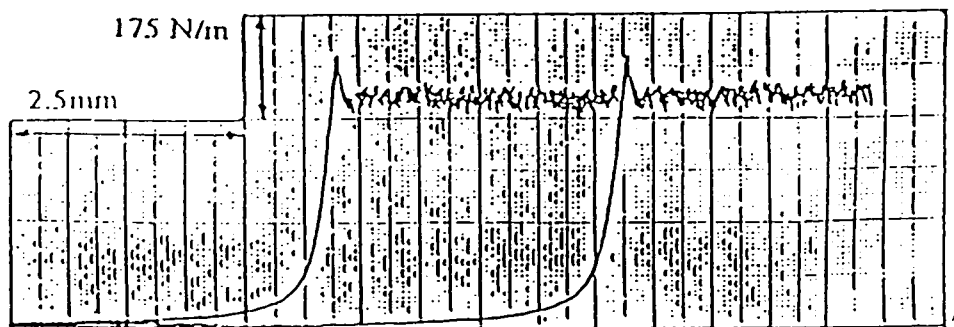


圖 3.2 90°剝離試驗裝置及剝離強度之典型曲線圖

3.11 流膠量的量測

將 PISi 薄膜割畫出 4mm x 4mm 之正方形孔洞，再將其與 Alloy-42 平板貼合，於 400°C 之熱壓機以 8Kg/cm² 之壓力熱壓合 2 秒後，以偏光顯微鏡觀察孔洞，是否有塗佈膠的流出，並量測流出量及拍下觀察之流膠情形。

3.12 吸水率之量測

將 PISi 薄膜裁切成 3cm x 3cm 之大小四片，置於秤量瓶中以烘箱在 110°C 下烘一個小時，將其移入乾燥器內使其冷卻後，以可量到小數點以下四位之天秤秤重，再將膜移入 23°C 之純水中，使其全部埋入，24 小時之後拿出膜以吸水棉紙將其表面水漬完全擦乾，然後秤重，埋入水前後重量的變化可計算吸水率。

四、結果與討論

4.1 PISi 薄膜的鑑定

因聚亞醯胺不易溶於 NMR 量測用特定的溶劑中，因此沒有採用 proton-NMR 的鑑定方式，本研究僅就熱亞醯胺化後的 PISi 薄膜，針對是否以亞醯胺化(imidization)成聚亞醯胺，使用 FTIR 進行概要的分析與說明。聚亞醯胺具有以下的典型吸收峰：【26】

- 1778 ~ 1780 cm^{-1} : 芳香族 imide 的 C=O asymmetrical stretching 吸收峰
- 1720 cm^{-1} : 芳香族 imide 的 C=O symmetrical stretching 吸收峰
- 1380 cm^{-1} : 芳香族 imide 的 C-N stretching 吸收峰
- 725 ~ 720 cm^{-1} : 環狀 imide 的 C-O bending 吸收峰
- 1013 ~ 1018 cm^{-1} : Si-O-Si asymmetric stretching 吸收峰
- 930 ~ 940 cm^{-1} : Si-OH stretching vibration 吸收峰

從圖譜 4.1 中可清楚看出，經熱亞醯胺化後的 PISi，其典型的特性吸收峰皆清楚地顯現出來，顯示這些材料皆已完成亞醯胺化的效果，另外，圖譜中由 3700~3200 cm^{-1} 範圍所形成的寬廣吸收峰，其代表的是官能基 OH stretching，然而未控制分子量的 PI 在此範圍內並無明顯的吸收，反之，有控制分子量的 PISi 確有較明顯的且寬廣的吸收，這個差異推究其原因，可能是因為 APTS 上苯環的立體障礙阻礙了 Si-O-Si 鍵的形成，以致於造成部分的 OH 基沒反應而殘留下來。【28】

4.2 PISi 之分子結構與玻璃轉移溫度(T_g)的關係

在此將探討的是 PISi 之分子結構與玻璃轉移溫度(T_g)的關係，表 4.1 所示分別是 BTDA 與一系列不同結構的二胺 (p-BAPB、m-BAPS、p-BAPS、p-BAPP) 所合成具有不同分子量之 PISi 的玻璃轉移溫度，如表 4.1 中所顯示的資料，分子結構的變化，明顯的影響聚亞醯胺材料的 T_g ；當二胺單體結構中胺基位於間位者，其 T_g 值明顯的低於位於對位者，探究其中的原因可能歸因於胺基位於間位時，會降低 PISi 分子結構的對稱性，也因而減低其材料的堅硬性(rigid)；相對地，此一結構形式將有利於材料之撓曲特性(或加工性)。從表 4.1 中亦可發現，當使用同樣的二酸酐分別與 p-BAPS 及 p-BAPP 之二胺所合成之 PISi，其 T_g 亦有明顯的不同，差距約有 30~40°C。由主鏈組成的結構來觀察，發現其中含有極性基團(如 p-BAPS 中之 SO_2 基)者會促進分子間的吸引力，也因此 T_g 值相對地高於非極性基團(如 p-BAPP 中之丙烷基)。【26】

利用相同的二酸酐與二胺，合成出具有各種不同分子量(控制分子鏈的長短)的 PISi 薄膜，進而比較量測所得到的 T_g 值時，發現當分子鏈越短其 T_g 值越高，而此一現象探究其原因可歸咎為，當分子鏈越短時，所含 APTS 量越多，交聯(crosslinking)程度越高，其所形成網狀結構的密度越為密集，造成分子鏈不易移動，使得 T_g 值增加；反之，當分子量越高(分子鏈越長)時，其所含 APTS 量少，造成交聯程度低，也使得網狀結構密度更為降低，所量測得到的 T_g 值變小。【29】

析，以了解粉末的外觀及粒徑。

(3).Density 分析：

儀器型號為 MultiVolume Pycnometer 1305。分析原理是利用因樣品所佔據的體積造成一壓力差，採用的氣體為氦氣，因為氦氣的分子小，可以較容易地進入而填充粉末樣品之細縫，增加測量的準確性。因為 $P \times V$ 為定值，故可推算出樣品之體積，再將樣品之重量除以所測量到之體積，即可粉末樣品的密度。

(4) BET 比表面積量測

研磨粉體的表面積由 Micromeritics Surface Area Analysis 2200 測得，比表面積分析儀的原理主要以氮分子 (N_2) 在粉末表面達到單層的飽和吸附，測得壓力差使用 BET 公式計算出比表面積。在單位重量下所得到的比表面積越大，表示顆粒粒徑越小。

$$d = \frac{6}{\rho \times A} \times 1000$$

d : BET 粒徑 (nm)

ρ : 密度 (g/cm^3)

A : 比表面積 (m^2/g)

6 : 形狀係數 (球形)

4.3 PISi 之分子結構與熱安定性的關係

PISi 的熱安定性由 TGA 進行動態裂解溫度之量測，BTDA 分別與一系列二胺所合成出各種不同分子量的 PISi 薄膜，其裂解溫度(以重量損失 5%時之溫度為準，簡稱為 T_d)，如表 4.2 所示，對 BTDA 系統而言，其與任一種二胺所合成的 PISi 薄膜其 T_d 值皆可達 550°C 以上，另外，胺基位置的變化(間位或對位)對 PISi 之 T_d 的影響並不明顯，換句話說，對大部分 PISi 而言，並不會因為胺基處於間位位置而明顯降低其熱穩定性，此將有利於使用間位二胺所合成的 PISi 之應用性的擴展。文獻指出，二胺的分子結構對聚亞醯胺之熱安定性的影響較大，因為其為整體聚亞醯胺結構中電子密度較大的區域，亦即氧化反應較易發生之處，所以缺乏電子之二胺比富含電子的二胺具有相對較佳的熱安定性，因此對於一系列含有不同原子或官能基連結的二苯胺中含有 sulfone 基或羰基的二胺者，其熱安定性理論上會比含有烷基或醚基者為佳。然而對缺乏電子之二胺而言，其與二酸酐的反應性將會相對地降低，不利於合成高分子量的 TPI，對材料的有關特性可能會產生不良的影響，二胺分子結構的選用固然重要，然而二酸酐分子結構的取捨亦不可忽視。【26】

從圖 4.2~4.5 中可得知，pure-PI 薄膜(未添加 APTS)，其耐熱性均比有控制分子量的 TPI 薄膜來得低，推得其原因為以下幾點，第一點，因矽石的導入使得其耐熱性質提高，第二點，pure-PI 其結構為直鏈狀，與控制分子量的 PISi 成網狀結構不同，因此造成 pure-PI 其 T_d 值的降低，此外，由圖中可看出，隨著網目分子鏈的增長，其 T_d 點越低，其原因可歸咎為交聯密度的降低，由上述資料得知，使用 BTDA 合成的

PISi 材料均具有不錯的熱安定性，且其 T_d 值相當平均不會因使用的二胺不同而產生明顯差異，對聚亞醯胺薄膜而言是不錯的單體。【29】

4.4 熱膨脹係數的量測結果

在此將討論的是 PISi 之分子結構與熱膨脹係數(coefficients of thermal expansion)的關係，表 4.3 是一系列 BTDA 與各種不同結構的二胺單體(p-BAPB、m-BAPS、p-BAPS、p-BAPP)所合成具有不同分子鏈長短之 PISi 的熱膨脹係數，從表 4.3 中的數據資料顯示出，當分子鏈越長時，其熱膨脹係數越大，pure-PI 薄膜，其熱膨脹係數是最大的，此趨勢可解釋成，當網目分子鏈越短時，其所形成的三度空間網狀結構越密集，使其熱膨脹係數降低，同樣地，亦可由其玻璃轉移溫度來看，因分子鏈越長，其 T_g 越低，使得熱膨脹係數自然增加，然而控制分子量的 PISi 薄膜與 pure PI 薄膜相比較，兩者之間的差異性並不大。【29,30】

3.5 PISi 薄膜的 DMA(T_g 、機械性質)分析

4.5-1 PISi 其儲存模數與 damping 特性

經由 DMA 量測而得之資料如圖 4.6~4.12 所示，由 PISi 材料之儲存模數(storage modulus)與溫度變化之 DMA 圖可發現，無論在高溫或低溫下，對同一系列之 PISi 而言，PISi 薄膜的儲存模數隨 APTS 含量的增加而上升，此趨勢可推得為，當網目分子鏈越短時，因 APTS 含量較多，其成網狀結構密度相對提高，所以具有較大的儲存模數並且造成薄膜呈現較高的堅硬性，此意味著 PISi 薄膜的撓曲性隨著網目分

子鏈的變長而增加。

另外從圖 4.9~4.12 中皆可看出，不論是 pure-PI 或 PISi 薄膜，圖中均出現兩個 transition peaks，其中一個較弱 peak 的位置在溫度約 110°C 範圍左右，而另一個較強的 peak 位置大約在溫度 225~300°C 之間，上述中訊號較弱的 peak，其曲線隨著網目分子鏈長短的改變並無明顯的差異存在，然而，訊號較強的 peak，它的圖形隨著網目分子鏈長短的變化，卻有顯著的改變。【23】

為了證實較小 peak 產生的起因與水或溶劑無關，測試前先把薄膜置於 DMA 儀器中，加熱至 250°C 持溫 30 分鐘，以去除可能吸收的水分或殘存的溶劑，之後冷卻至 60°C 再開始量測，由圖中觀察得到，在 110°C 左右的小 peak，其曲線並不受分子鏈長短的影響，推斷可能原因是聚亞醯胺的分子內局部運動(local motion)，這可稱之為 β -transition。另外在 225~300°C 之間的 peak，它是屬於主鏈的 relaxation，稱之為 glass transition relaxation，隨著網目分子鏈的增長，peak 的 transition temperature (T_g) 會跟著降低，探究其原因可解釋為，一般交聯程度會影響高分子鏈的移動，當交聯程度越高時，相對地，對高分子鏈的移動阻礙越大，導致其在較高溫度時分子鏈才易移動，所以如同上述所預期地，當分子鏈越長時，交聯密度越低，而且分子鏈具撓曲性，所以可得較低的玻璃轉移溫度(T_g)，從圖中可得知 pure PI 均具有最低的玻璃轉移溫度，但是相反地，它卻擁有最大的 $\tan\delta$ peak 強度，關於這一點，可由 damping 的觀點來解釋，針對 damping 產生的原因可能為，當分子鏈移動時，鏈與鏈的作用力會導致分子纏結而彼此之間互相摩擦，並且以熱量的形式而消耗掉，所以，若 PISi 具有較小的 $\tan\delta$ peak 強

度，此意味 damping 較弱，意指分子鏈之間的相互作用力較小，反之，若 PISi 具有較大的 $\tan\delta$ peak 強度，表示 damping 較強，意指分子鏈之間的作用力較大，由圖 4.9~4.12 更可看出，當分子鏈越長時，其 $\tan\delta$ peak 強度越大，表示分子鏈之間的作用力更大。【23】

4.5-2 PISi 其 α -relaxation 所需活化能的分析

另外藉由 DMA 在不同頻率下，量測所得到的一系列玻璃轉移溫度，由以下的關係式，我們可推算得到 α -relaxation 所需的活化能 (activation energy) 大小。

$$\ln f_1 / \ln f_2 = \Delta E_a (1/T_2 - 1/T_1) / R$$

上式中， ΔE_a 代表的是活化能， R 代表的是氣體常數， T_2 、 T_1 是指絕對溫度 (K)，而 f_1 、 f_2 是指不同的測試頻率 (Hz)，圖 4.13、4.14 是 DMA 在四種 (0.1、1、5 and 10Hz) 不同測試頻率下，量測 BTDA/p-BAPS/APTS/20000 以及 BTDA/p-BAPP/APTS/15000 組成的薄膜所得到的圖形，隨著測試頻率的增加，其 $\tan\delta$ 值所相對的溫度也跟著變大，在本研究中，當頻率增大 10 倍時，其 T_g 值約增加 5~7°C 左右，為了求得 α -relaxation 的活化能，我們把頻率取對數 ($\log f$) 與 T_g 的倒數來作圖，兩者之間可得到一個線性關係，如圖 4.15、4.16 所示，此直線的斜率代表的即是負值的 α -relaxation 活化能，關於各種不同系列的 PISi 薄膜其活化能均列於表 4.4 中。另外，把不同的網目分子量與活化能拿來作圖，可得到圖 4.17，從圖中可看出，活化能與網目分子鏈的長短並非成一線性關係，而是有一個最大值的存在，此最大的活化能

出現在網目分子量為 10000 的範圍左右，此現象的產生可歸因於以下兩個相對的因素，由於分子鏈長的其交聯密度降低，它會促進分子鏈之間容易移動，但是分子鏈長的卻使其自由體積所佔的比值減少，這方面會阻撓分子鏈的運動，因此，綜合以上兩因素的影響程度，造成網目分子量在 10000 左右的 PISi 薄膜具有最大的活化能。

另外，可從表 4.4 得之各種不同系列的活化能與玻璃轉移溫度的大小，可發現有趣的一點，即是 BTDA/m-BAPS 與 BTDA/p-BAPP 二系列其玻璃轉移溫度的值相近，但其活化能卻相差約 10~20Kcal/mole，探究其原因為，因 m-BAPS 其胺基是間位取代，此種相對位置會增加分子鏈與分子鏈之間的摩擦力，使得其活化能增加，以上所述與聚合物的特性，即玻璃轉移溫度較高的， α -relaxation 的活化能較大並不相違背。【23,26】

4.5-3 PISi 其主曲線(master curve)的分析

利用 DMA 在變溫下(以 2°C/min 升溫速率)多頻掃描(四種頻率；10、5、1、0.1Hz)，以獲得四條不同變化的 storage modulus 曲線，如圖 4.18，再把圖形轉換成 modulus(E')與頻率取對數($\log f$)的關係圖，如圖 4.19 所示，從 4.19 中選定一參考溫度(T_0)，當溫度高於 T_0 者，其曲線往左推移，溫度低於 T_0 者，曲線往右推移，即可得一主曲線(master curve)，如圖 4.20 所示，經由此圖可得知其可預測得時間範圍有 10^{11} 秒之久，並利用 DMA 儀器及軟體可求算出在不同溫度下的溫度變換因數(temperature shift factor； a_T)如圖 4.21 所示，可看到當參考溫度為玻璃轉移溫度時(255°C)，其變換因數值 a_T 為 1，而且 $\log a_T$ 為零，所有非

晶態的聚合物在此類圖中均顯示了相似的行為。

利用 pure PI (BTDA/p-BAPP)與 BTDA/p-BAPP/APTS/5000，來比較兩者在各種不同參考溫度下要達到某一響應(此處為模數； $E'=5 \times 10^7$ Pa時)所需之時間，由實驗所得之不同參考溫度與時間的關係列於表 4.5 以及圖 4.22 中，可看出含 APTS 的 PISi，其模數比未改質的 PI 不易隨時間的增長而降低，從表 4.5 可得知，當參考溫度均低於兩者之玻璃轉移溫度時，PISi 的緩和時間為 pure PI 的 30 倍，若參考溫度為 245°C 時，PISi 的緩和時間更高於 pure PI 所需的緩和時間 50 倍，其主要因素為此參考溫度已高於 pure PI 的玻璃轉移溫度，隨著參考溫度的上升，兩者要達到某一模數所需的緩和時間差距越小。

另外，表 4.6 為 BTDA/p-BAPP 系列在一定的拉伸條件下，當參考溫度為 235°C 時，其模數變化與時間的關係，並將其關係繪成圖 4.23，可得知隨 APTS 含量的增加，其模數較不易隨時間增長而降低。除此之外，在短時間內，他們的差距並不大，但時間越長時，其差距更是顯著，由此可知，含 APTS 的 PISi 比 pure PI 有更佳的可靠性，並且隨著 APTS 含量的增加，其模數隨時間增長的變化較低。

表 4.7 為 BTDA/p-BAPP/APTS 系列，其各種不同網目分子量，以玻璃轉移溫度為參考溫度所得到的 C_1 和 C_2 值，把 C_1 、 C_2 代入 WLF 方程式：

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

T_g 為玻璃轉移溫度， a_T 為變換因數，上式中可從 T_g 來求得各種不同溫度下的 a_T 值。

4.6 PISi 的組織型態對 PISi/alloy-42 接合材之界面黏著力的影響

本研究以 BTDA 及四種不同二胺所製備的 PISi 為主，將針對 PISi 薄膜與 alloy-42 合金基材黏著的黏和條件，如 PISi 組織型態及其流動性等因素對 PISi/alloy-42 接合材之界面黏著強度進行研究，瞭解控制分子量及網狀結構對黏著性能的影響，LOC 構裝過程中，有關黏著材料與引線架或晶片間的黏結條件中，希望黏合的溫度不要太高，且要有足夠而良好的黏著強度，就 PISi 材料而言，熱壓溫度為 $T_g+150^{\circ}\text{C}$ 即可使 PISi 薄膜在金屬基材上達到足夠的潤濕效果，且黏合溫度越高越有利於接合材的黏著強度。【26】

4.6-1 黏著溫度對 PISi/alloy-42 接合材剝離強度的影響

BTDA/p-BAPB 與 alloy-42 接合材的剝離強度與黏和溫度的關係如圖 4.24 所示，由圖可之接合材的剝離強度隨黏合溫度增加而增強，溫度越高剝離強度越強，此原因為同一 PISi 薄膜在較高的溫度下具有較大流動性的關係。

4.6-2 黏合時間對 PISi/alloy-42 接合材剝離強度的影響

BTDA/p-BAPB 與 alloy-42 接合材的剝離強度與黏合時間的關係如圖 4.25 所示，黏合時間在 2~10 秒範圍內，其剝離強度幾乎維持在一定的水準沒有改變。

4.6-3 黏合壓力對 PISi/alloy-42 接合材剝離強度的影響

BTDA/p-BAPB 與 alloy-42 接合材的剝離強度與黏合壓力的關係如圖 4.25 所示，由圖可發現接合材欲獲得較高的剝離強度，其黏合壓力不得低於 8Kg/cm^2 。

4.6-4 PISi/alloy-42 接合材的黏著強度及其影響因素

PISi/alloy-42 接合材及未改質的 pure-PI，其剝離強度與網目分子量大小的變化關係如表 4.8~4.11 所示，由圖表中的資料可發現，分子量越大的其黏著強度跟著增加，其主要因素可能為，高分子黏著材的流動性對其黏著強度產生重要的影響，一般而言，流動性越高，越有利擴散過程的進行，便有利黏著強度的提昇，另外，從結構上與黏著強度的關係來看，二胺單體的胺基位於苯環上之間位者（相對於胺基位於對位者）， T_g 值則偏低，可獲得相對高的黏著強度。此外，表 4.12 所列为各個系列中網目分子量為 20000，在較高溫度下的剝離強度，得知把壓合溫度提昇可改善 PISi/alloy-42 接合材之間的黏著力，使其剝離強度與未改質的 PI 相當。【18,26】

4.7 流膠量的觀察

流膠量的多寡與剝離強度呈現一種正比的關係，當流膠量大時其剝離強度跟著變大，PISi 的流動力及濕潤現象是接著強度的主要因素，但當流膠量太大時，在實際應用方面將會有可靠性的問題產生，所以如何在流膠量與剝離強度間取得一個平衡點，也是一個課題。從圖

4.27~4.30 可看出，當分子量越低時（即分子鏈越短），其流膠量越少，隨著分子量的增加，其流膠量越多，此現象同樣地可解釋為，當分子量越低，三度空間網狀結構越密集，牽制住分子鏈的移動，並且當分子量越低，其玻璃轉移溫度越高，流動性較差，造成流膠量的減少。【25】

五、結 論

二胺或二酸酐單體的分子結構對聚亞醯胺材料的機械性質、熱性質、黏著強度等性能有著密不可分的關係。若二胺單體的胺基位於苯環上之間位者（相對於胺基位於對位者），具有較低的 T_g 值，當其與金屬基材黏合時，具有較佳的延伸能力，可獲得相對高的黏著強度，而且並未明顯的降低其熱安定性。另外在本研究中所合成出具各種不同網目分子量的 PISi 薄膜，隨著 APTS 含量的增加，交聯密度越高，其熱膨脹係數與流膠量越低，但相對的黏著強度降低。

在 DMA 的分析中可發現，無論在高溫或低溫下，對同一系列之 PISi 而言，PISi 薄膜的儲存模數隨 APTS 含量的增加而上升，並且可得一現象，隨 APTS 含量的增加，網目分子鏈與分子鏈之間被撐開，相互作用力小，damping 較弱， $\tan\delta$ peak 越小。

另外，網目分子量與 α -relaxation 所需活化能並非成一線性關係而是有一最大值的存在，此最大的活化能出現在網目分子量為 10000 的範圍左右，其原因是兩個相對的因素，即自由體積以及交聯密度的影響。

利用 DMA 在變溫多頻掃描下，獲得主曲線，比較 pure-PI 與含 APTS 的 PISi 薄膜兩者間的差異，得一結論為，含 APTS 的 PISi 比 pure-PI 有更佳的可靠性，並且隨 APTS 含量的增加，其模數隨時間增長的變化較低。

CMP 之流程與分析：

(1). 研磨漿液的製備：

將商用的 Al_2O_3 粉末分別以實驗條件調配成研磨氧化層所需之研磨漿液。機台研磨時的示意圖如圖 2.1、2.2。

(2). 晶片之準備：

本實驗中所使用研磨的晶片都是 p-type、(100) 方位的 150nm 矽晶圓。

(3). 薄膜的製備：

二氧化矽薄膜是利用濕氧化(wet oxidation)的方法長成，而隨後沉積 PVD Ta 及 Cu 製備成 Blanket Ta 及 Cu 薄膜。

(4) CMP 流程：

實驗中所使用的化學機械研磨系統為 IPEC/Westech 372M (Westtech System Inc. USA) (圖 2.3)，基本構造包含了研磨平台(platen)、研磨載具(wafer carrier)、研磨墊(polish pad)、載具膜(carrier film)等要件。其中包含兩個研磨平台，主研磨墊為 Rodel IC 1400，組成成分為 polyurethane impregnated polyester，而磨光墊(buffing pad)為 Rodel Politex Regular™，載具膜為 Rodel R200-T3。在化學機械研磨結束後，為清洗的晶圓需送入過 CMP 清洗機(SSEC-M50)，以清除殘留在晶圓表面上的塵粒及金屬離子不純物。研磨二氧化矽薄膜採取兩段式研磨，先在主研磨墊上研磨 1 分鐘，之後再到磨光墊上研磨 30 秒，此時在主研磨墊上同時進行研磨墊整容(pad conditioning)，讓主研磨墊回復到

六、參考文獻

- 【1】M. K. Ghosh, K. L. Mittal, “Polyimide: fundamentals and application”, Marcel Dekker, New York.
- 【2】金進興工業材料, 107 期, 128(1996).
- 【3】Roa R. Tummala, Eugene J. Rymaszewski, Alan G.
- 【4】P. P. Policastro, J. H. Lupinski, P. K. Hernandez, in *Polymeric Materials for Electromics*.
- 【5】Y. Okugawa, T. Yoshida, T. Suzuki and H. Nakayoshi, *IEEE*, 570, (1994).
- 【6】P. M. Hergenrother and S. J. Havens, *Adhesive Properties of LARC-TPI, A New Semicrystalline Polyimide*, *SAMPLE Journal* July / August(1988).
- 【7】Hatanka Hirofumi, Kaduo Akihide, *Thermoplastic Polyimide Adhesive*, *電子材料*, 9, (1995).
- 【8】Mike Lamson, “*Lead-on-chip technology for high performance packaging*”, *IEEE*, 1045(1993).
- 【9】Masazumi Amagai, Hideo Seno, and Kazuyoshi Ebe, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part-B, 18, 119(1995).
- 【10】Y. Okugawa, T. Yoshida, and T. Suzuki, *IEEE*, 570(1994).
- 【11】H. Nakayoshi, N. Izawa, T. Ishikawa, and T. Suzuki, *IEEE*, 575(1994).

- 【12】 A. L. Endrey, *US Patent*, 3, 179, 630(1965).
- 【13】 A. L. Endrey, *US Patent*, 3, 179, 631(1965).
- 【14】 W. R. Hendrix, *US Patent*, 3, 179, 632(1965).
- 【15】 A. L. Endrey, *US Patent*, 3, 179, 633(1965).
- 【16】 R. J. Angelo, *US Patent*, 3, 282, 898(1965).
- 【17】 D. J. Progar and T. L. St. Clair, A Thermoplastic Copolyimide of
second International Conference on Polyimide, 575(1985).
- 【18】 N. J. Joghston and T. L. St. Clair, Thermoplastic Matrix Composite:
LARC-TPI Polyimidesulfone and Their Blends, *SAMPLE Journal*
January/February, 12(1987).
- 【19】 Summers, John donald, siloxane Modified Engineering Polymers:
Synthesis and Characteristics, Virginia Polytechnic Institute and
state University, Blacksburge, AV,(1988).
- 【20】 Petr Sysel, Roman Pulec, and Martin Maryska, *Polymer Journal*. Vol.
29. NO. 7 p.607~610(1997).
- 【21】 P. J. Andolino Brandt, C. L. Senger Elsbernd, N. Patel, G. York and J.
E. McGrath, *Polymer*, 31, 180(1990).
- 【22】 G. M. Bower and L. Forst, *J. Polym. Sci.*, A1, 3135(1963).
- 【23】 M. H. Tsai and W. T. Whang*, “Dynamic Mechanical Properties of
Polyimide/poly(silsesquioxane)-like Hybrid Films”, *J. Appl. Polym.*
Sci.
- 【24】 M. K. Ghosh, K. L. Mittal, “Polyimides”, 1995, chapter 1.
- 【25】 黃華宗，金進興，現代化工研討會專輯,16~19,259(1986).

- 【26】 S. L. Jwo, W. T. Whang*, T. E. Hsieh, F. M. Pan, and W. C. Liaw, “Effect of Morphology and Surface Characteristics of Poly(imide siloxane)s and Deep UV/O₃ Surface Treatment on the Interfacial Adhesion of Poly(imide siloxane)/Alloy-42 Lead from Joints”, *J. Polym. Res.* Vol. 6, 175(1999).
- 【27】 W. Volksen, *Adv. Polym. Sci.*, 117, 112(1993).
- 【28】 Petr Sysel, Roman Pulec, and Martin Maryska, “Polyimide-silica Hybrid Materials Based on p-Aminophenyltrimethoxysilane Terminated Poly(amic acid)s”, *Polymer Journal*, Vol. 29. No. 7. 607-610 (1997).
- 【29】 S. A. Srinivasav, J. L. Hedrick*, R. D. Miller and R. Di Pietro “Crosslinked networks based on trimethoxysilyl functionalized poly(amic ethyl ester)chain extendable oligomers”, *Polymer* Vol. 38 No. 12, pp. 3129-3133, 1997.
- 【30】 Shuhong Whang, Z. Ahmad, and J. E. Mark ”Polyimide-Silica Hybrid Materials Modified by Incorporation of an Organically Substituted Alkoxysilane”, *Chem. Mater.* 6, 943-946, 1994.

表 4.1 不同結構之 PISi 的 T_g ($^{\circ}\text{C}$)

組成 分子量	p-BAPB	m-BAPS	p-BAPS	p-BAPP
Pure-PI	263.34	246.17	279.21	244.32
5000	266.87	255.01	287.14	255.95
10000	270.82	251.06	283.25	249.84
15000	268.22	248.85	282.26	248.38
20000	269.14	247.88	281.52	246.17

表 4.2 不同結構之 PISi 的熱分解溫度 T_d ($^{\circ}\text{C}$)

組成 分子量	p-BAPB	m-BAPS	p-BAPS	p-BAPP
Pure-PI	582.31	575.15	573.37	553.71
5000	591.24	584.06	580.51	573.02
10000	593.01	582.32	587.66	560.86
15000	589.43	584.08	582.29	557.30
20000	587.65	584.08	580.51	557.28

表 4.3 不同結構之 PISi 的熱膨脹係數值 ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)

組成 分子量	p-BAPB	m-BAPS	p-BAPS	p-BAPP
Pure-PI	55.9	50.3	50.0	58.3
5000	50.4	47.2	49.7	54.2
10000	52.9	47.3	49.4	55.2
15000	54.5	49.6	49.9	55.0
20000	53.2	49.9	53.7	54.7

Sample code M.W.	BTDA/m-BAPS		BTDA/p-BAPS		BTDA/p-BAPP	
	Tg (°C)	Ea(Kcal/mole)	Tg (°C)	Ea(Kcal/mole)	Tg (°C)	Ea (Kcal/mole)
5000	255.0	229	287.1	237	256.0	219
10000	251.1	244	283.3	252	249.8	228
15000	248.9	241	282.3	263	248.4	227
20000	247.9	228	281.5	256	246.2	215
Pure-PI	246.2	236	279.2	259	244.3	224

表 4.4 一系列 PISi 的活化能與玻璃轉移溫度

分子量	剝離強度(Nt/cm)
5000	5.34
10000	7.81
15000	7.99
20000	8.70
Pure PI	10.95

表 4.8 BTDA/p-BAPB/APTS
與剝離強度的大小

分子量	剝離強度(Nt/cm)
5000	1.19
10000	3.17
15000	4.50
20000	6.91
Pure PI	7.39

表 4.10 BTDA/p-BAPS/APTS
與剝離強度的大小

分子量	剝離強度(Nt/cm)
5000	4.23
10000	7.37
15000	8.17
20000	8.91
Pure PI	10.90

表 4.9 BTDA/m-BAPS/APTS
與剝離強度的大小

分子量	剝離強度(Nt/cm)
5000	4.97
10000	4.77
15000	4.93
20000	8.90
Pure PI	10.89

表 4.11 BTDA/p-BAPP/APTS
與剝離強度的大小

表 4.8~4.11 其壓合條件為 10Kg/cm²、2 sec、400°C

組成	剝離強度(Nt/cm)
p-BAPB	10.95
m-BAPS	9.45
p-BAPS	6.89
p-BAPP	8.54

表 4.12 把壓合溫度提昇至 420 °C
時各系列網目分子鏈為 20000 的剝
離強度大小

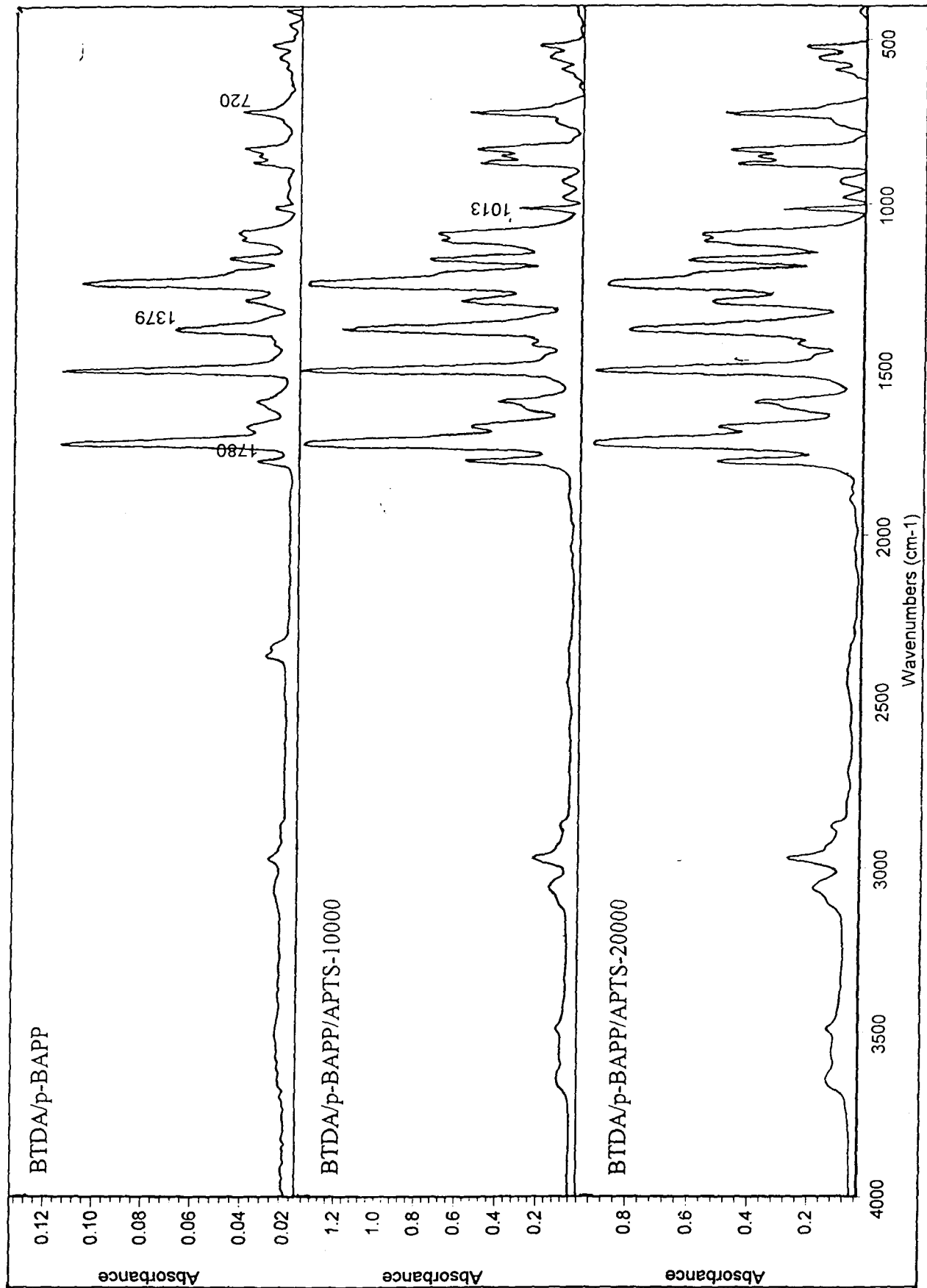


圖 4.1 BTDA/p-BAPP/APTS 的 FTIR 圖譜

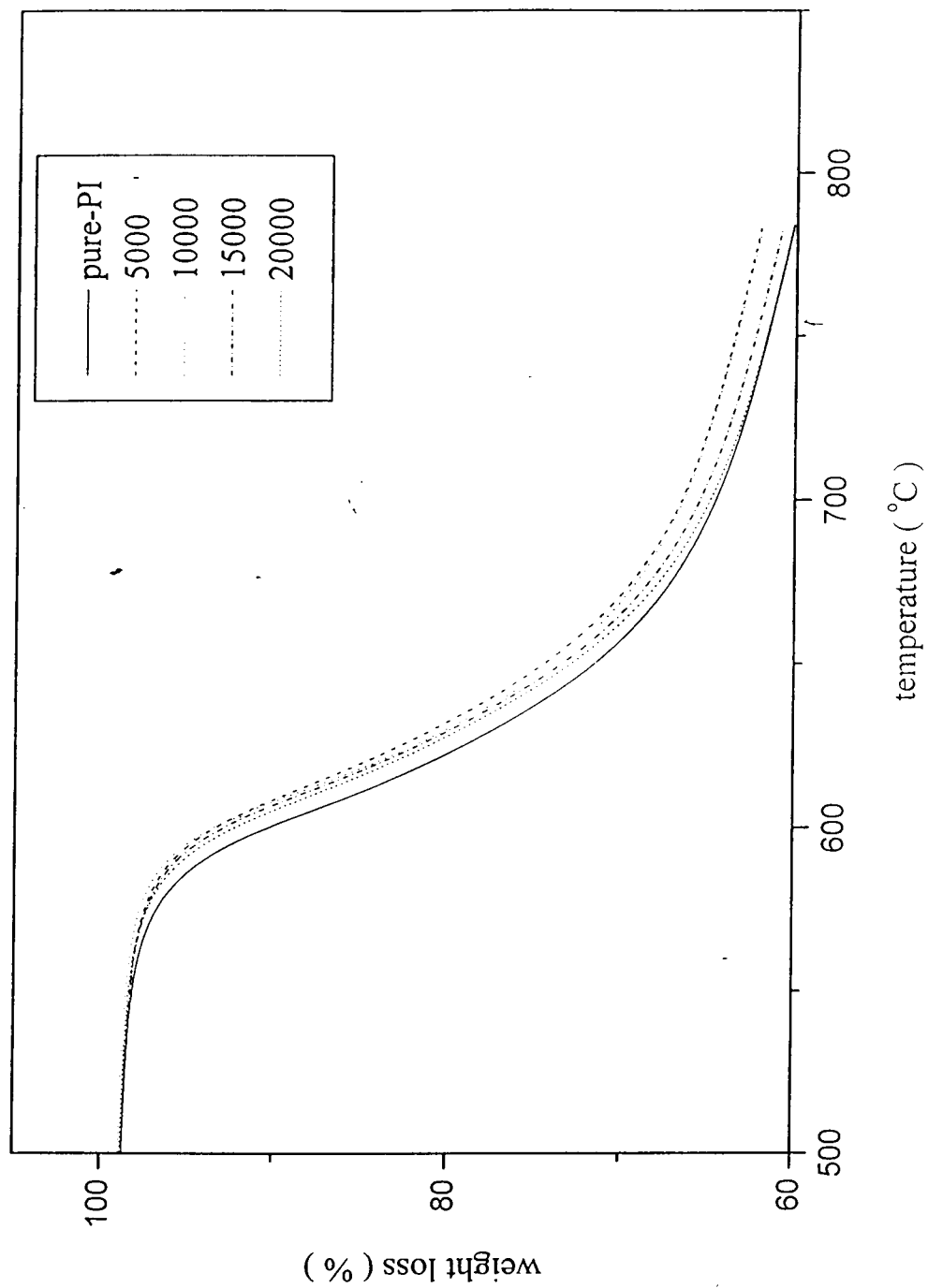


圖 4.2 pure PI(BTDA/p-BAPB) 、PISi-5000 、PISi-10000
PISi-15000 、PISi-20000 其 TGA 曲線圖

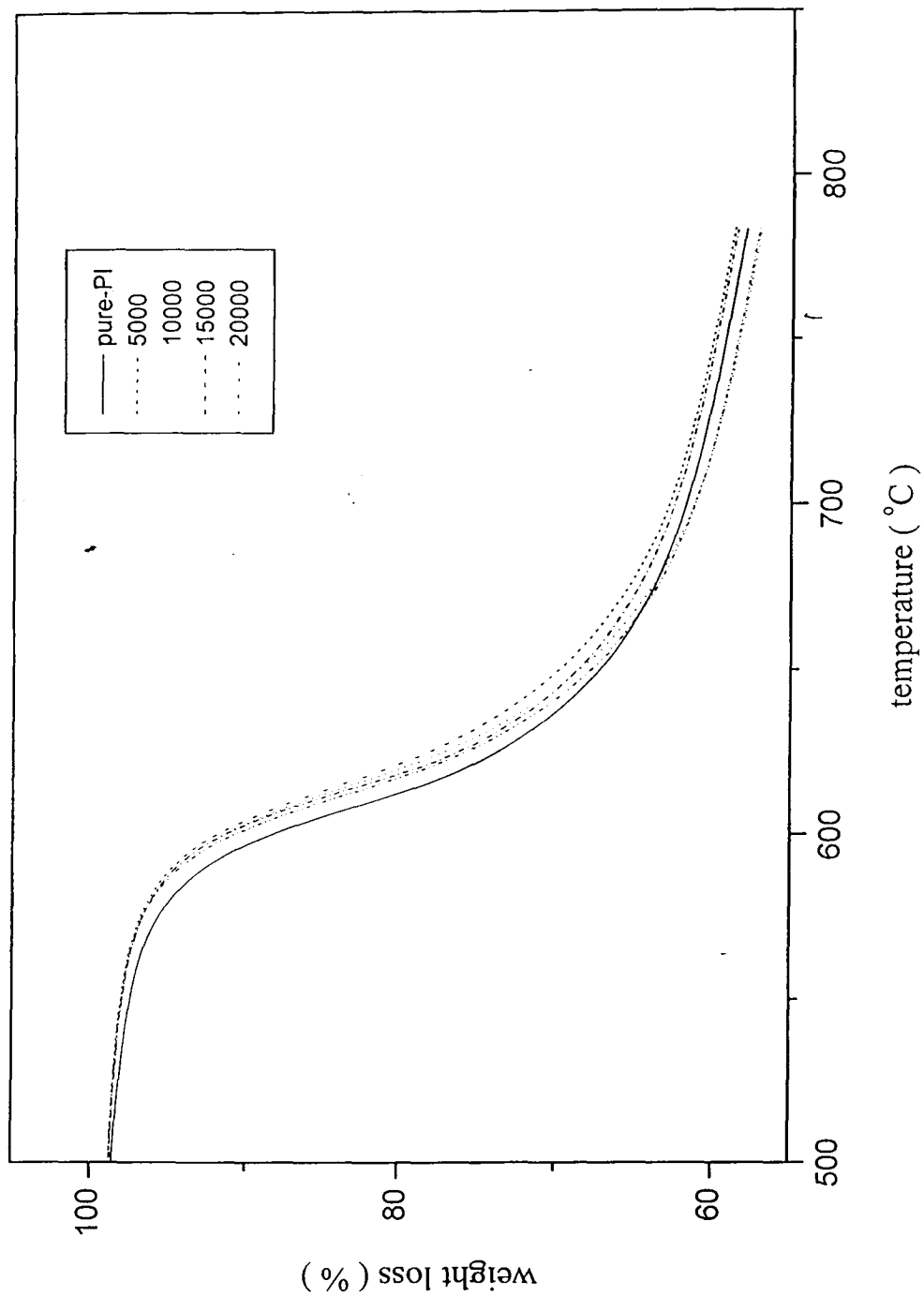


圖 4.3 pure PI(BTDA/m-BAPS)、PISi-5000、PISi-10000
PISi-15000、PISi-20000 其 TGA 曲線圖

為研磨前的狀況，研磨參數在表 2.1。研磨後將還有研磨液污染的晶圓，送入後清洗機中，加入去離子水、 NH_4OH 以及超音波震盪去除表面污染。

(5). 研磨後之量測與分析：

I. 二氧化矽膜厚之量測：

以了解研磨速率(Removal Rate)。二氧化矽薄膜是利用 Nanospec 210XP 量測，原理為利用反射光干涉，計算出厚度，分別在研磨前後作量測，每片晶片量測九點。

$$\text{Removal Rate} = \frac{(\text{Pre-CMP Thickness}) - (\text{Post-CMP Thickness})}{\text{Polish Time}}$$

II. Cu, Ta 薄膜的厚度量測

對於金屬薄膜的厚度量測，是利用 Tencor M-gage 300 量測，原理為利用非導電感應窩電流 (non-conducting inductive eddy current)，測出片電阻值量取十點 (sheet resistance)，再利用公式換算成厚度：

$$T = \frac{\rho}{R_s \times 10^5}$$

T : 薄膜厚度 (\AA)

ρ : 電阻係數 ($\mu\Omega\text{-cm}$)

R_s : 片電阻 ($\text{m}\Omega/\square$)

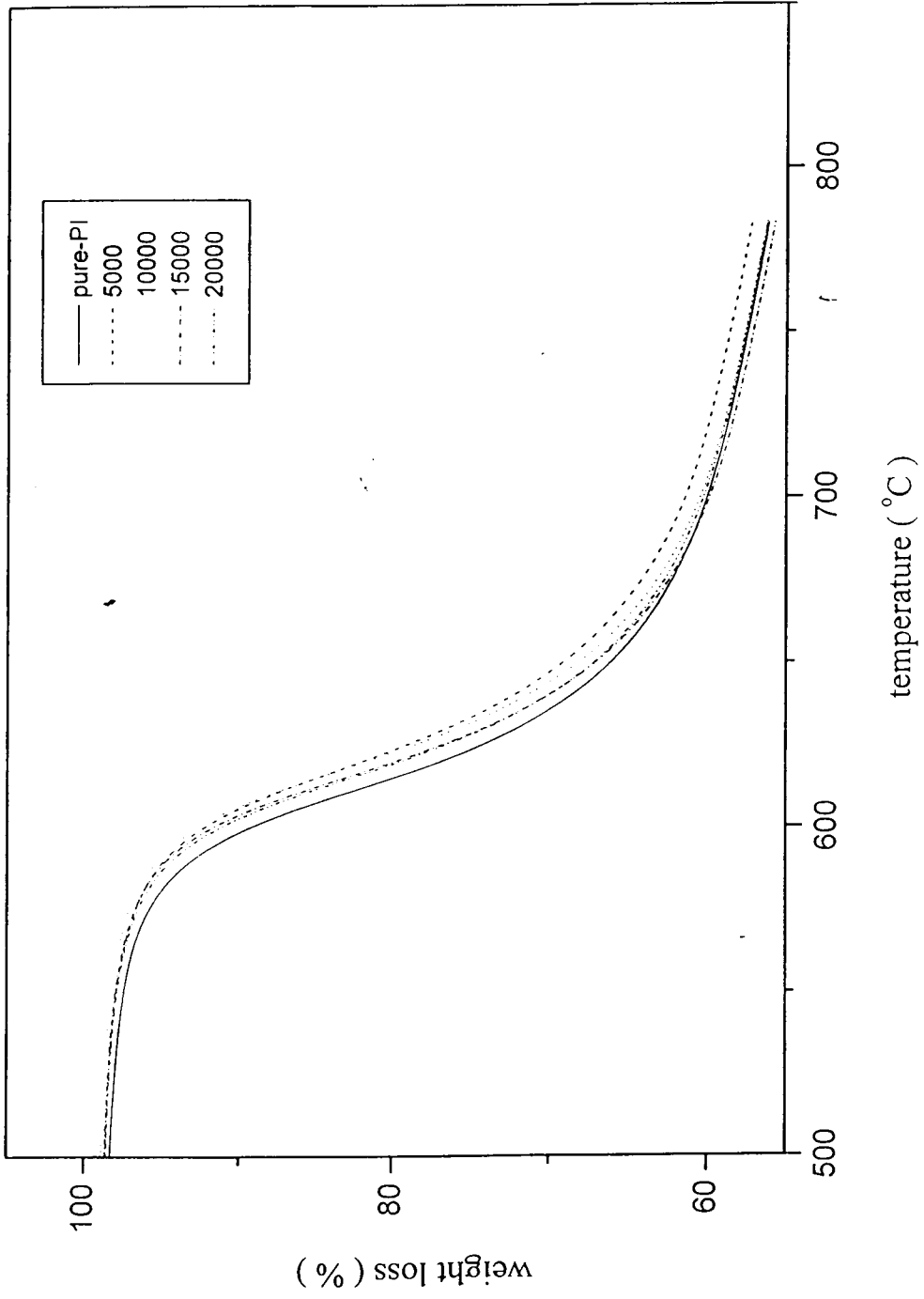


圖 4.4 pure PI(BTDA/p-BAPS)、PISi-5000、PISi-10000
PISi-15000、PISi-20000 其 TGA 曲線圖

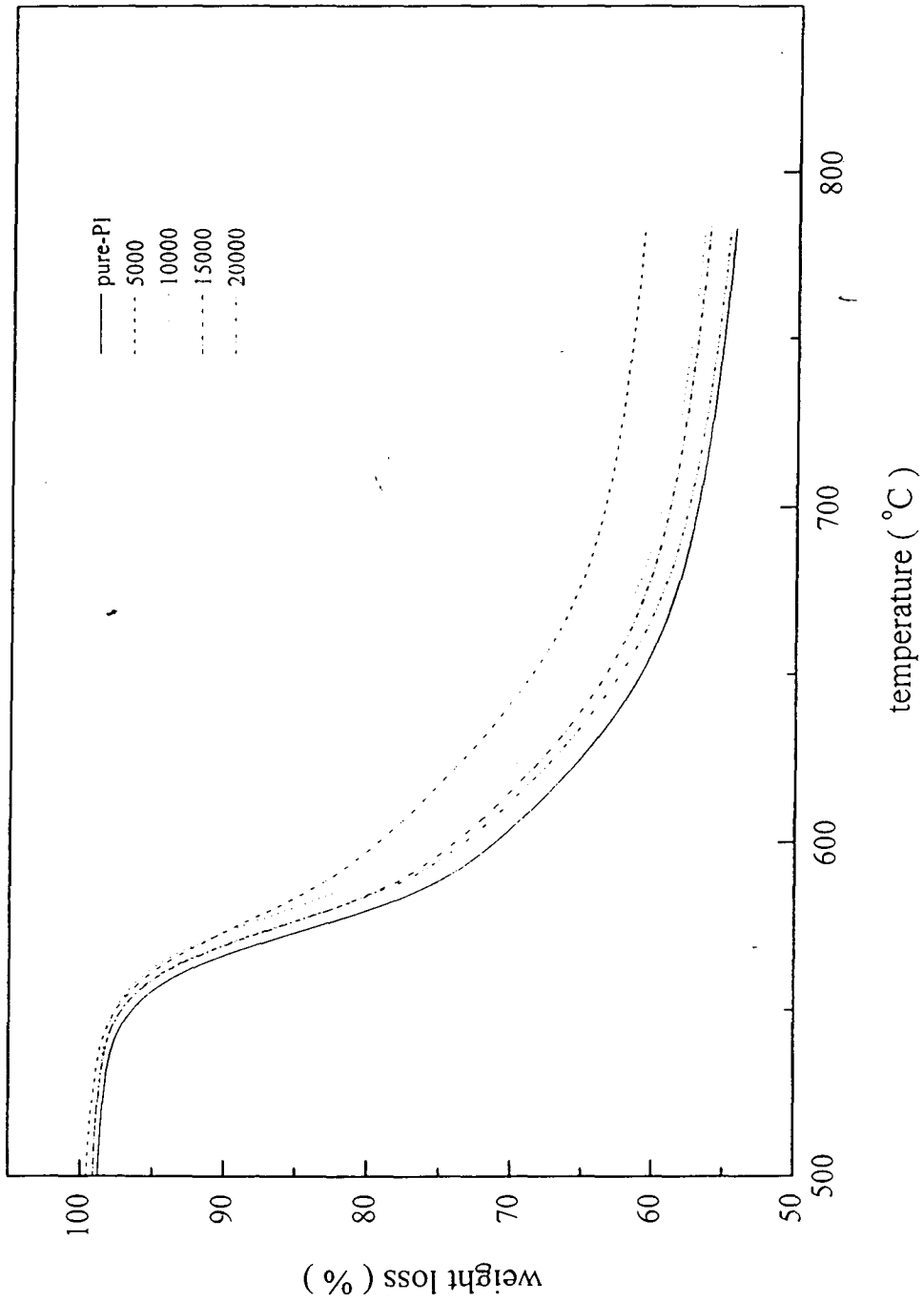


圖 4.5 pure PI(BTDA/p-BAPP)、PISi-5000、PISi-10000、PISi-15000、PISi-20000 其 TGA 曲線圖

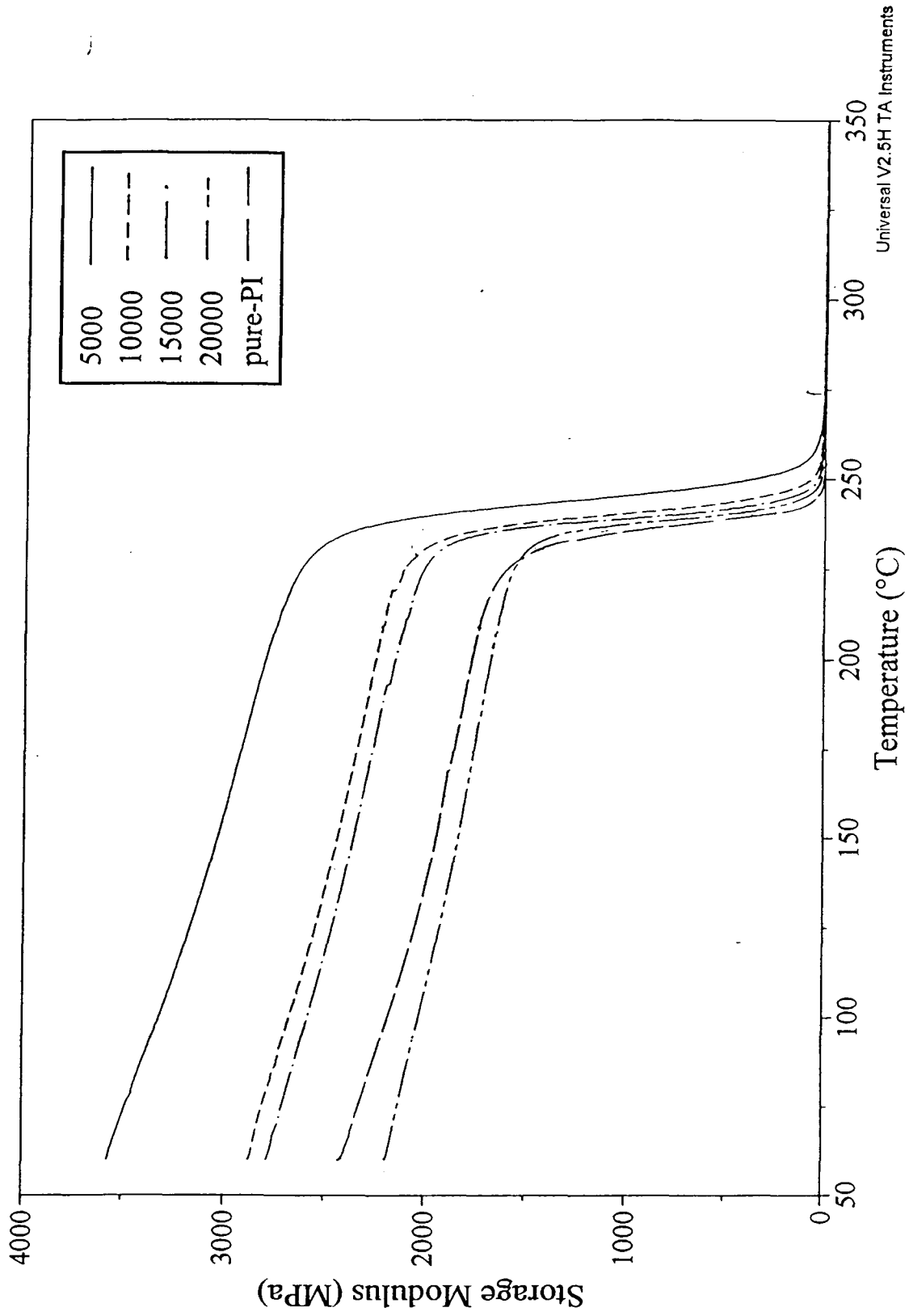


圖 4.6 DMA 所測得的熱分析圖(BTDA/m-BAPS/APTS)

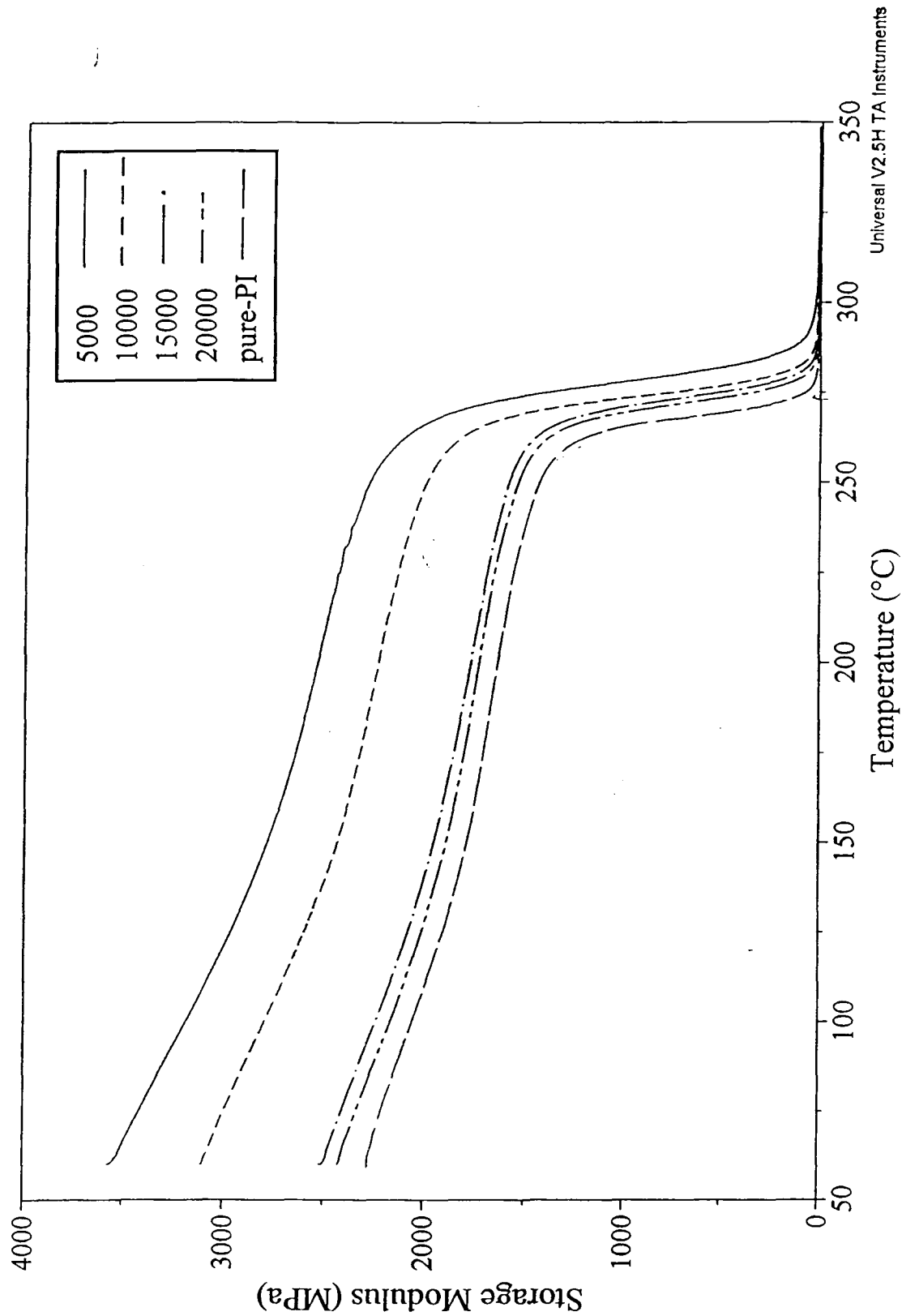


圖 4.7 DMA 所測得的熱分析圖(BTDA/p-BAPS/APTS)

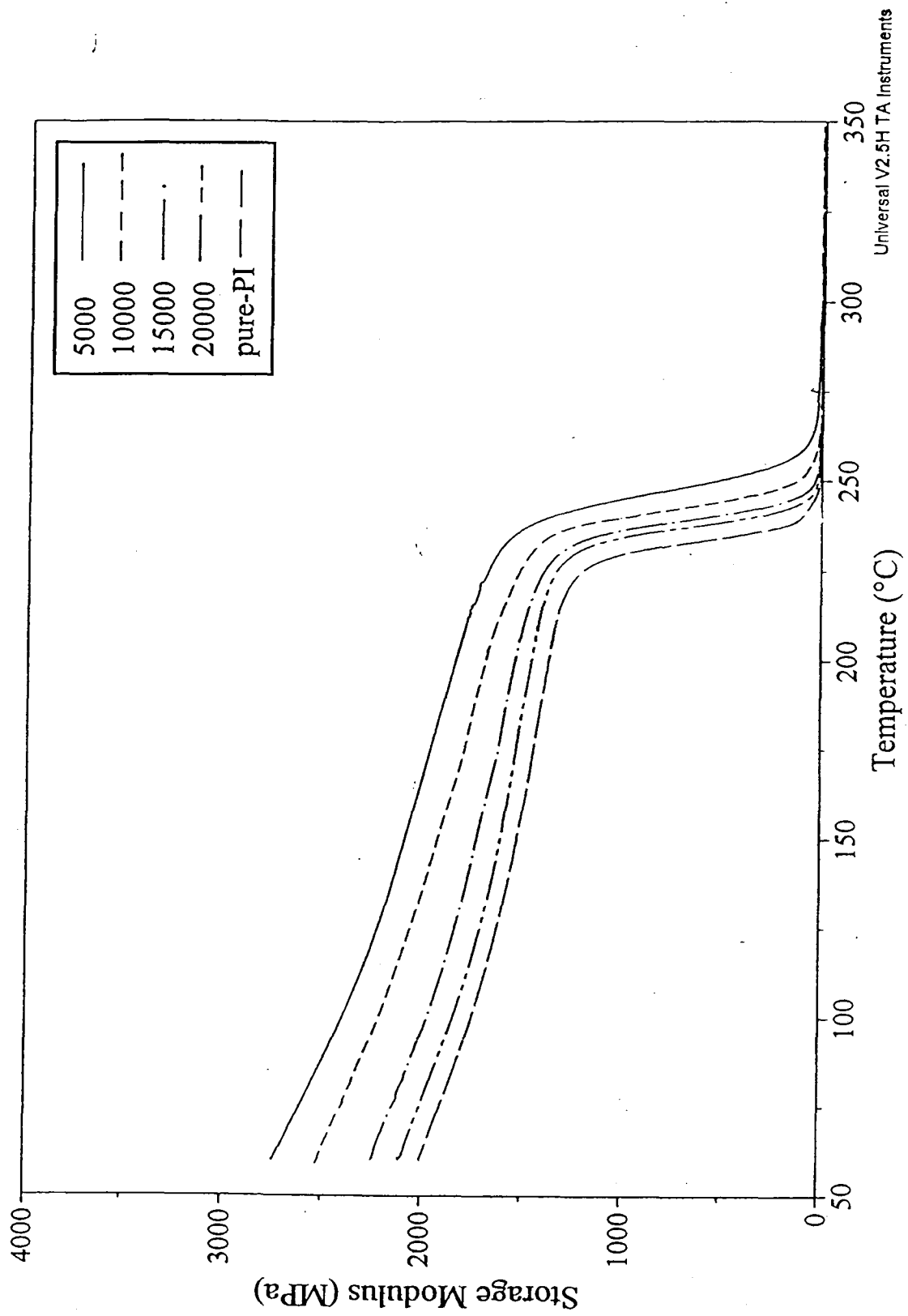
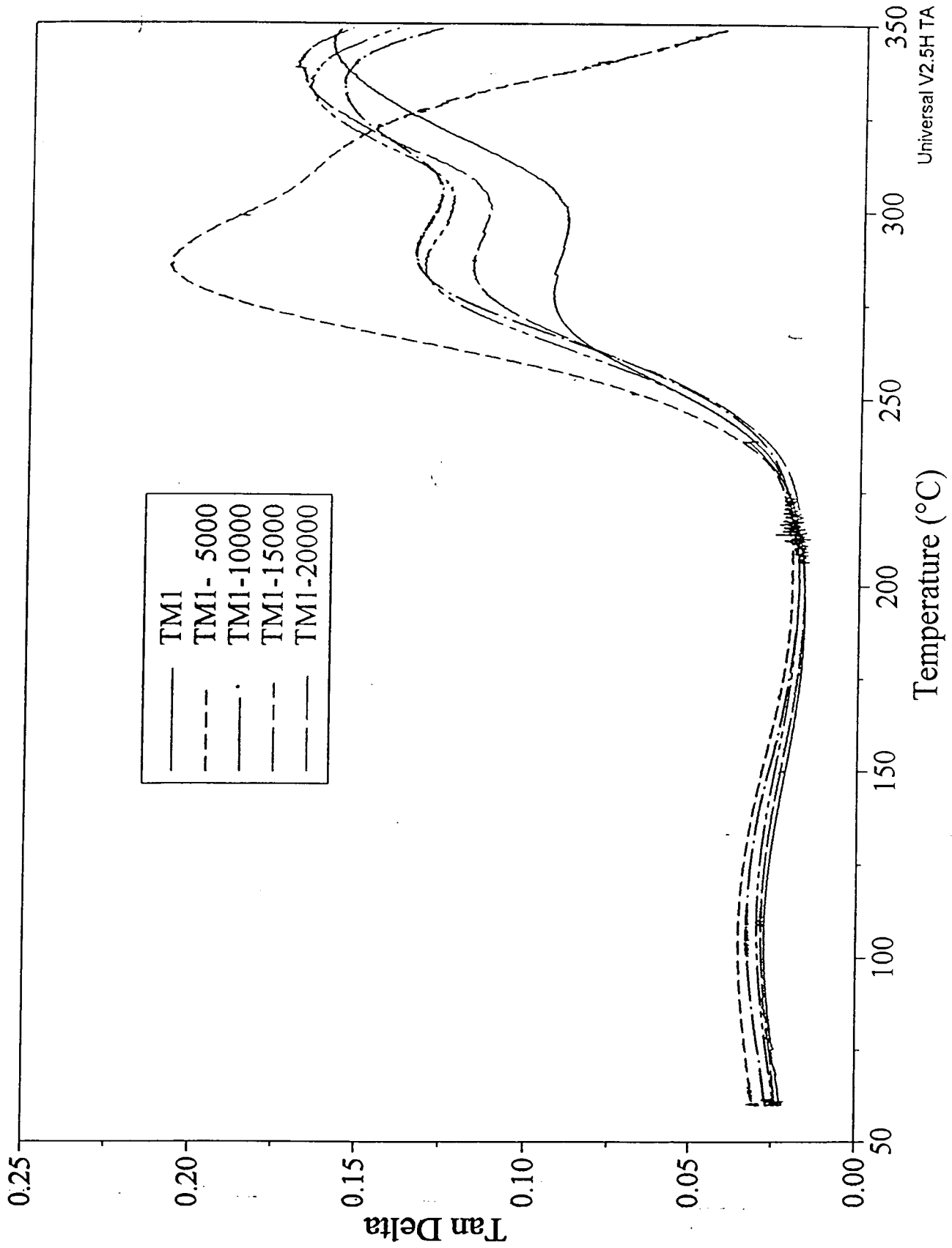


圖 4.8 DMA 所測得的热分析圖(BTDA/p-BAPP/APTS)



Universal V2.5H TA Instruments

圖 4.9 BTDA/p-BAPB/APTS 其 tanδ值與溫度的分析圖

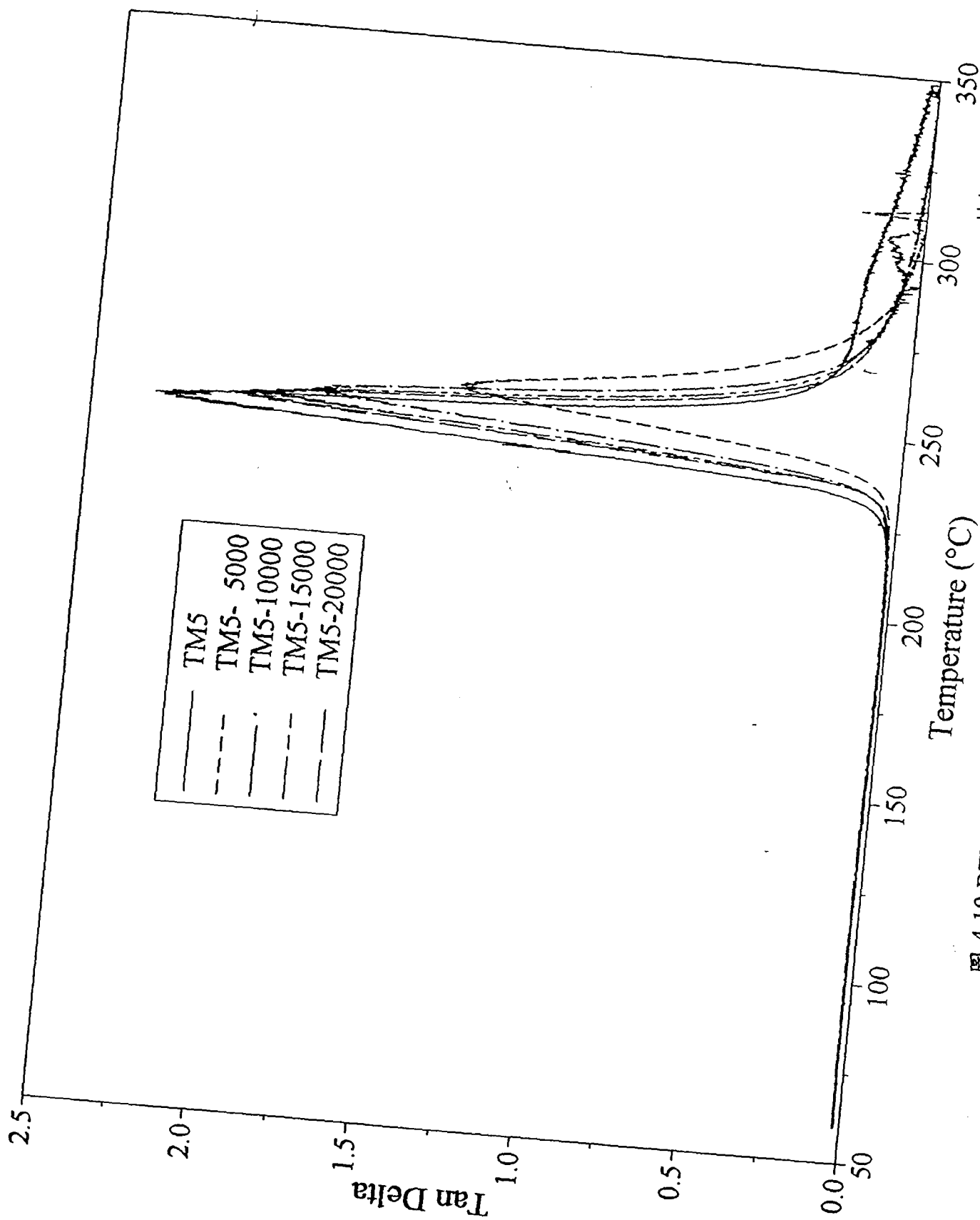


圖 4.10 BTDA/m-BAPS/APTS 其 tanδ 值與溫度的分析圖

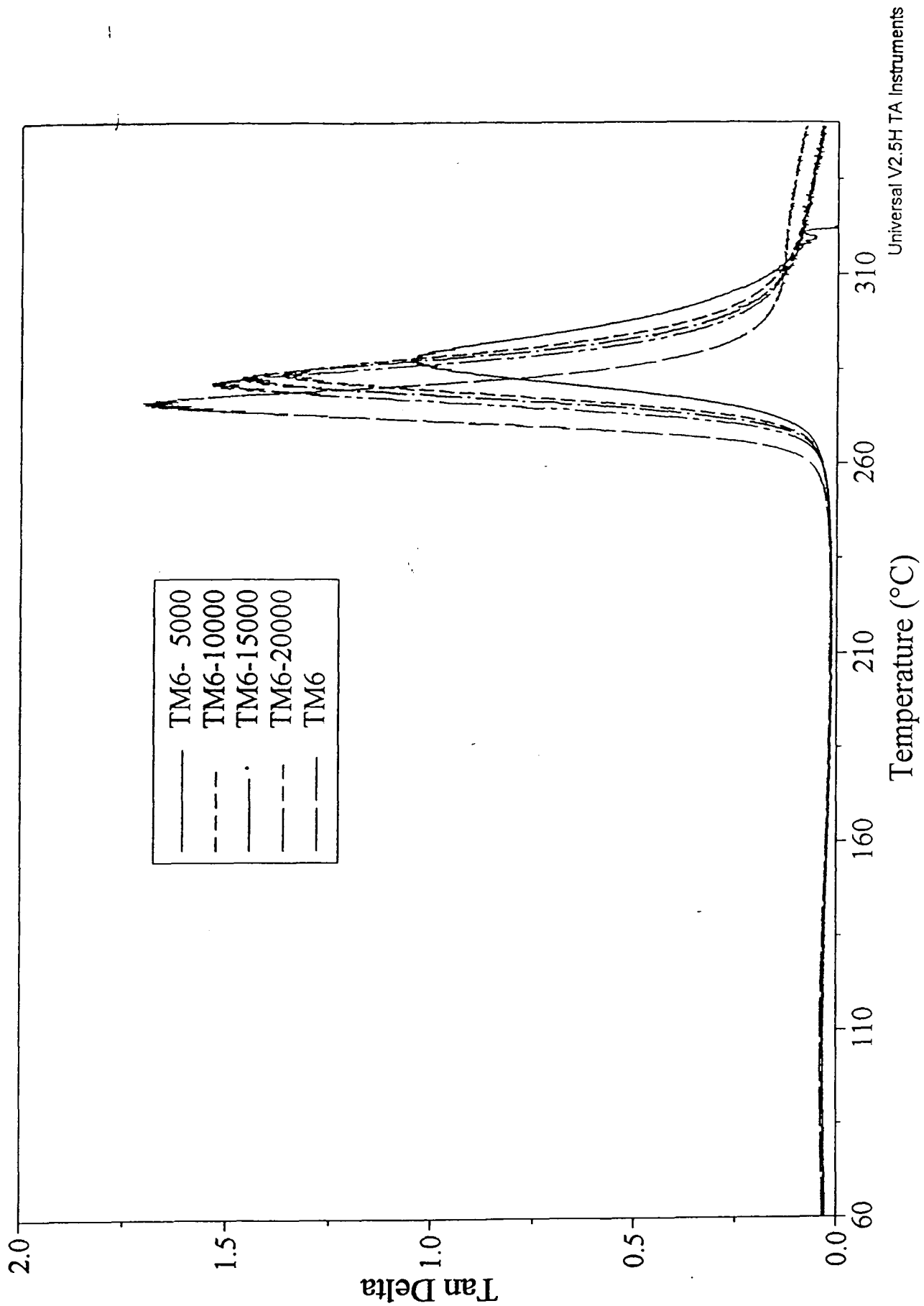


圖 4.11 BTDA/p-BAPS/APTS 其 $\tan\delta$ 值與溫度的分析圖

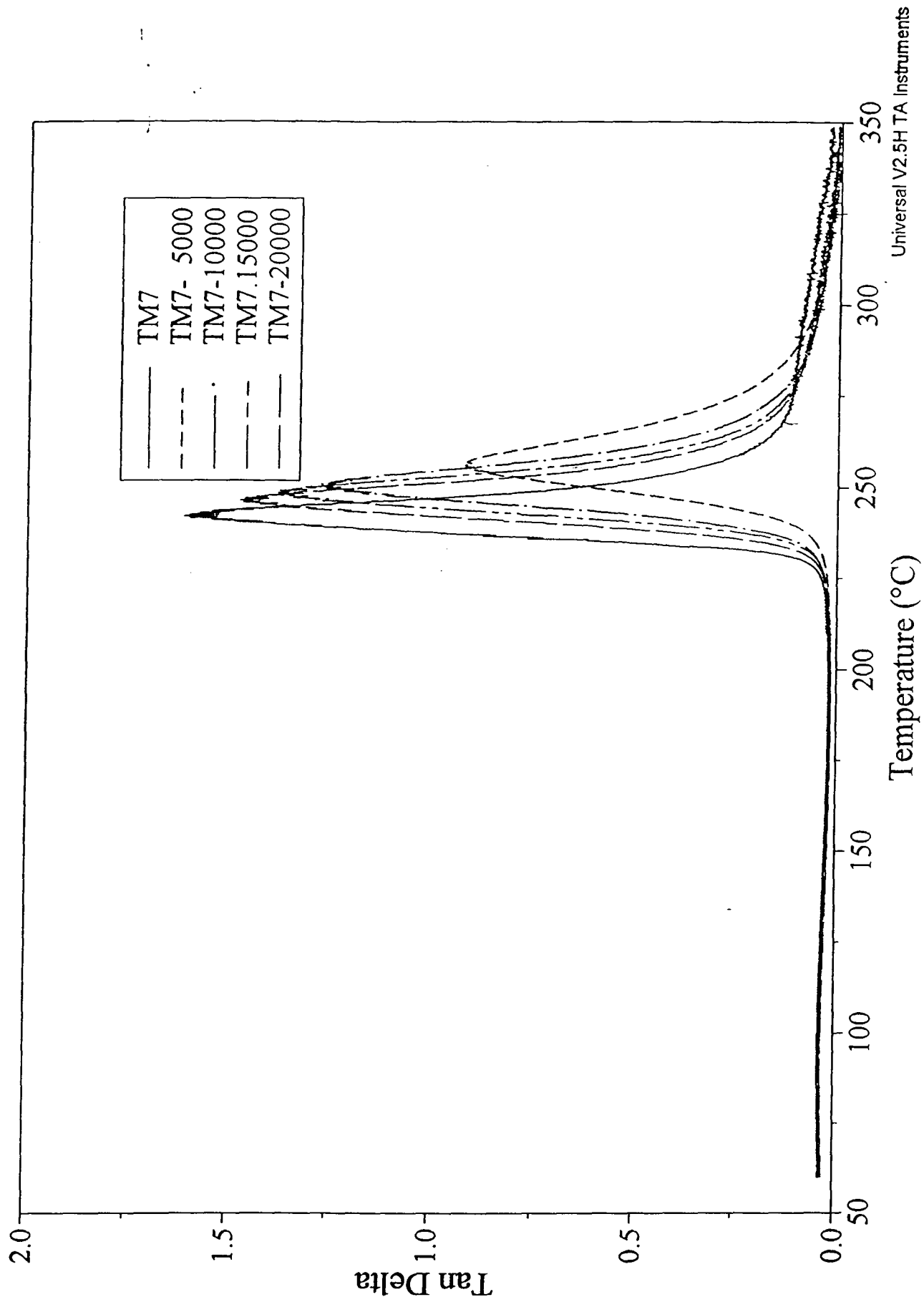
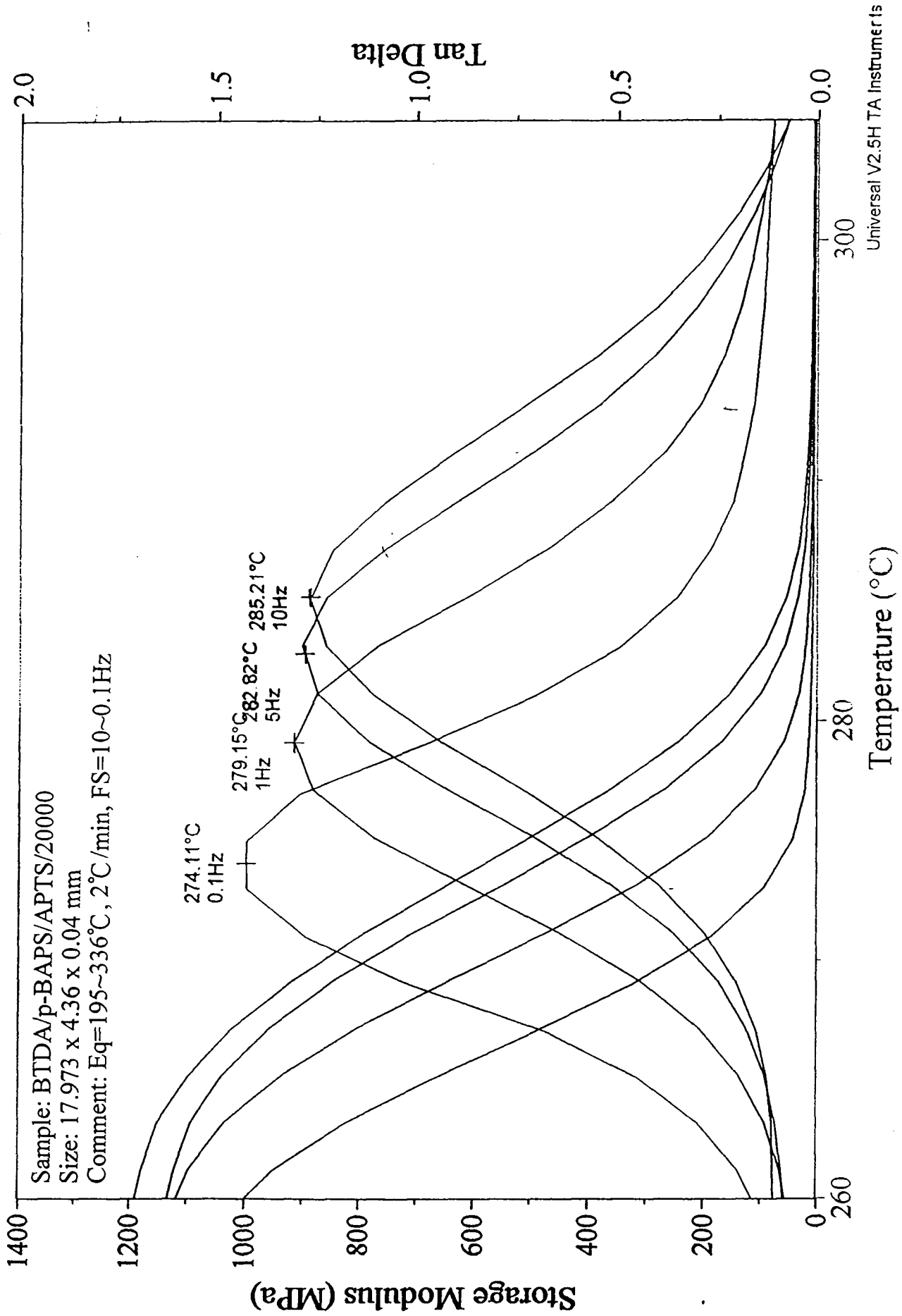


圖 4.12 BTDA/p-BAPP/APTS 其 $\tan\delta$ 值與溫度的分析圖



Universal V2.5H TA Instruments

圖 4.13 以 DMA 在不同測試頻率下所得到的儲存模數及 $\tan\delta$ 值的圖形

III. 不均匀度的測量：

不均匀度主要是針對研磨時，對晶圓本身不同位置，磨除速率不同所訂定的一個指標，當不均匀度大時，則表示不同位置的研磨速率相差較大，不均匀度值小，是一個較佳的研磨結果，不均匀度的式子如下：

$$\text{Non-Uniformity} = \frac{\Delta_{\max} - \Delta_{\min}}{2\Delta_{\text{mean}}}$$

Δ_{\max} 與 Δ_{\min} 分別為在同一片晶圓上量測九點研磨速率的最大與最小值， Δ_{mean} 為九點平均的研磨速率。

銅金屬腐蝕機制的研究

首先建立電化學量測系統，EG&Gpotentiostat Model 273 用以量測不同研磨漿料環境下，銅金屬之腐蝕電位及電流，以了解表面之氧化保護層形成之機制，並提供靜態腐蝕的資訊。工作電極為 99.9% Cu 棒鑲埋後暴露面積為 1cm^2 ，參考電極為甘汞電極，導電電極為白金電極。掃描速率為 1mv/s 。此外，建立模擬化學機械研磨系統，並動態偵測其腐蝕特性變化，以了解研磨漿料在實際研磨狀況下，對銅金屬的腐蝕行為。

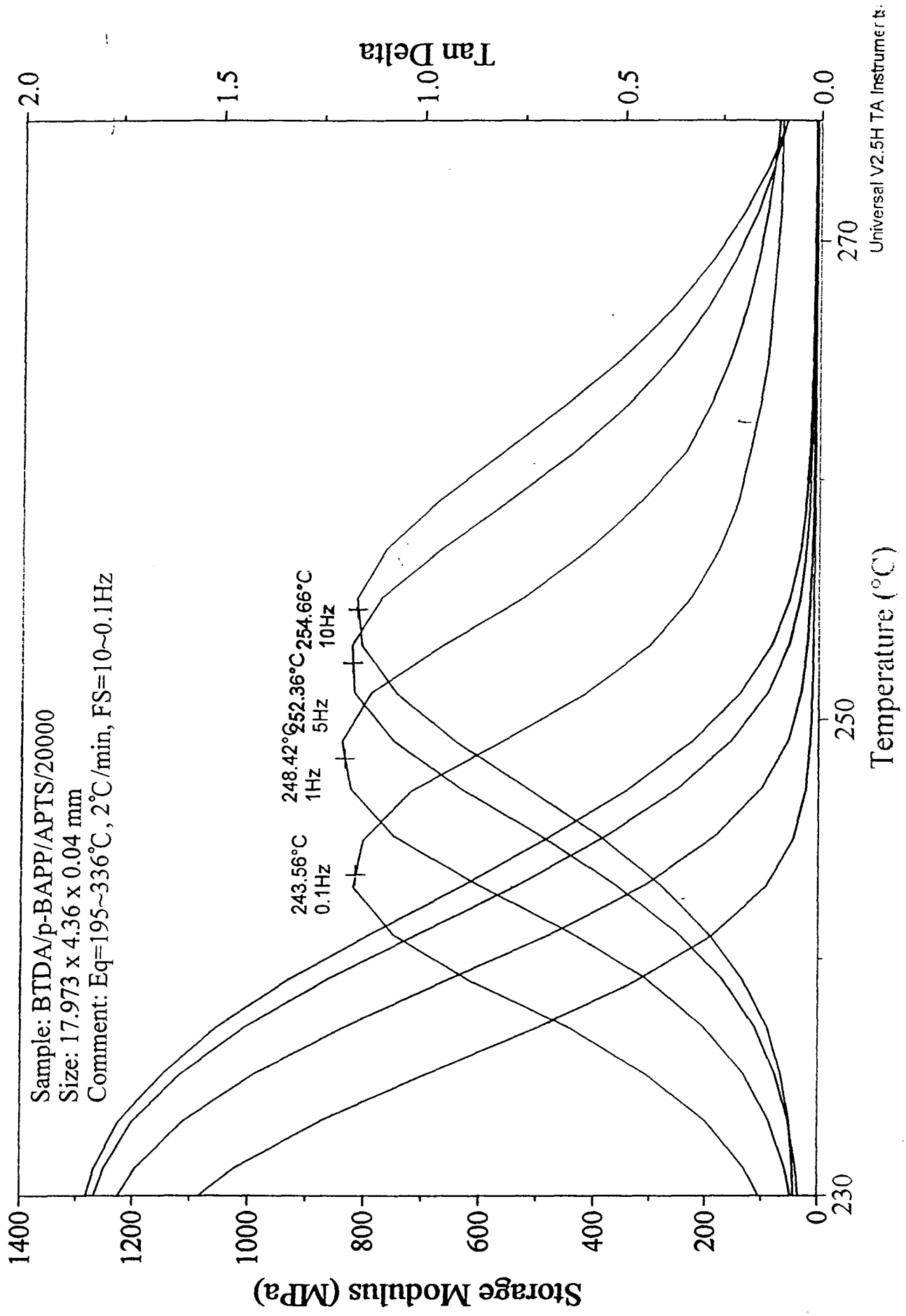


圖 4.14 以 DMA 在不同測試頻率下所得到的儲存模數及 tanδ 值的圖形

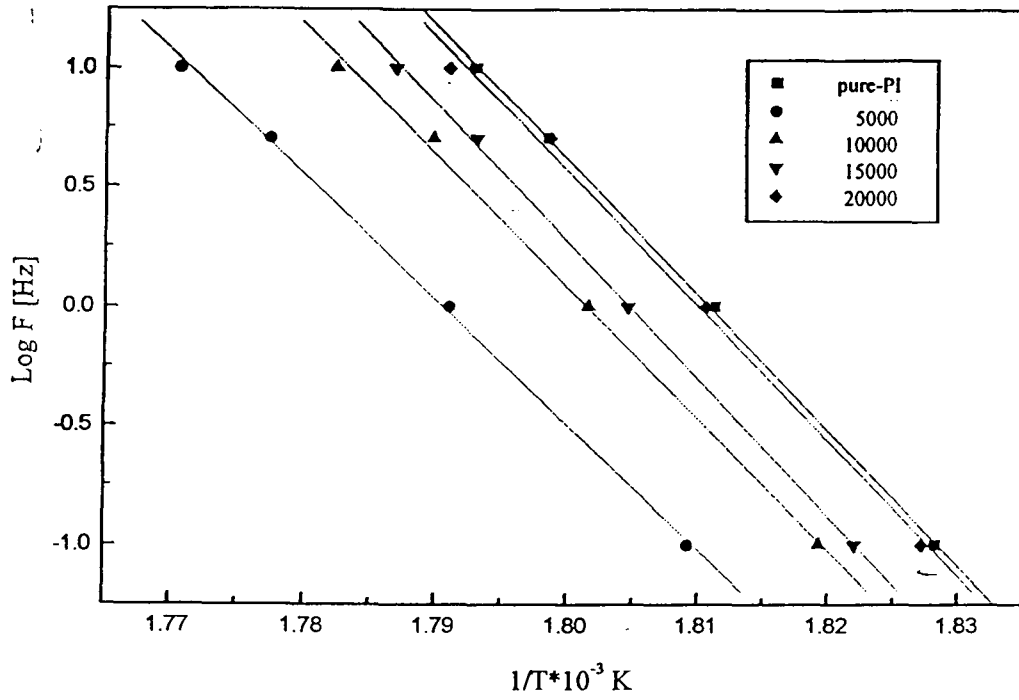


圖 4.15 BTDA/p-BAPS/APTS 系列在不同測試條件下其頻率的對數與 T_g 倒數作圖所得線性斜率圖

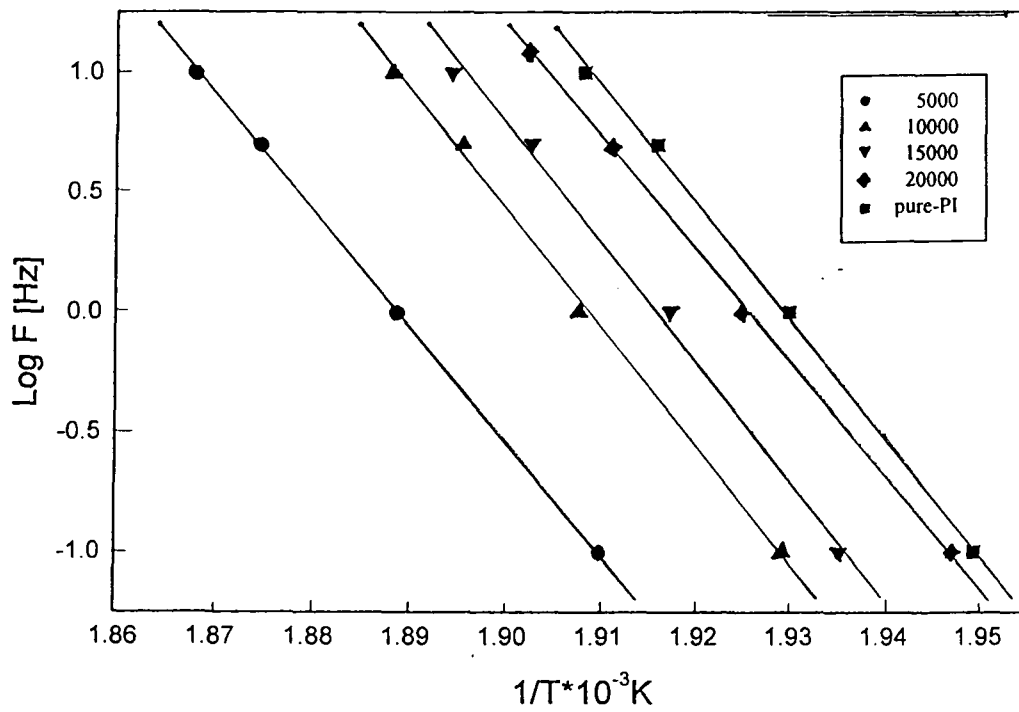


圖 4.16 BTDA/p-BAPP/APTS 系列在不同測試條件下其頻率的對數與 T_g 倒數作圖所得線性斜率圖

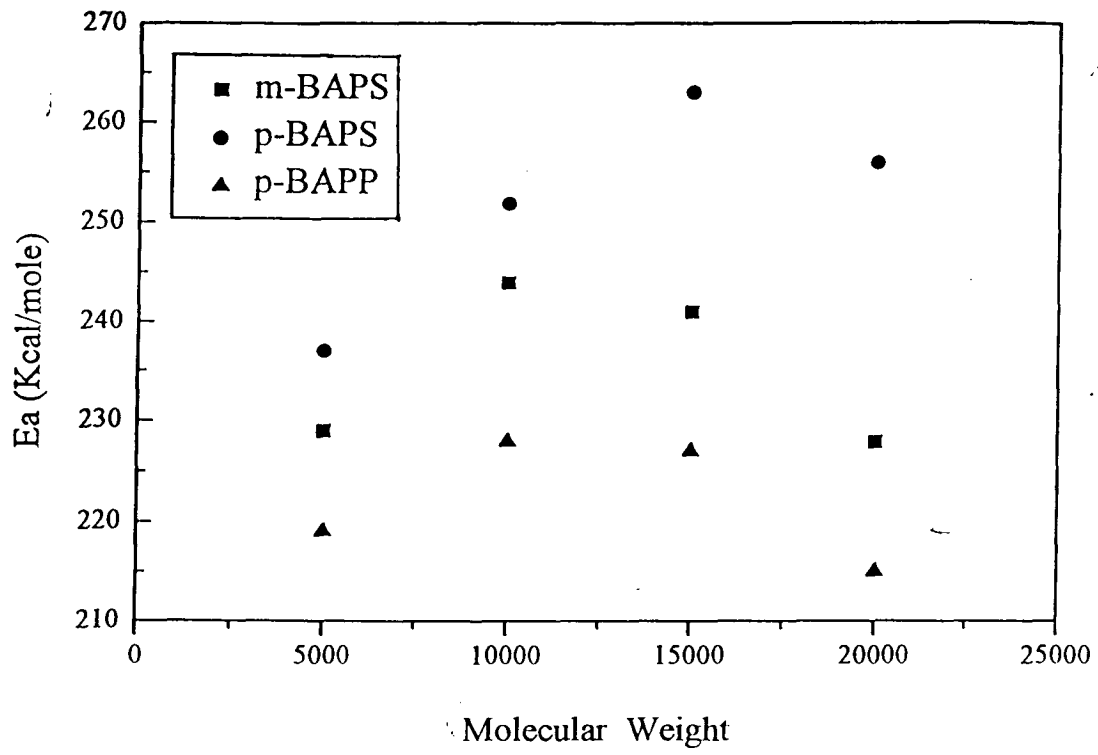


圖 4.17 分子量與 α -relaxation 所需的活化能其相對關係圖

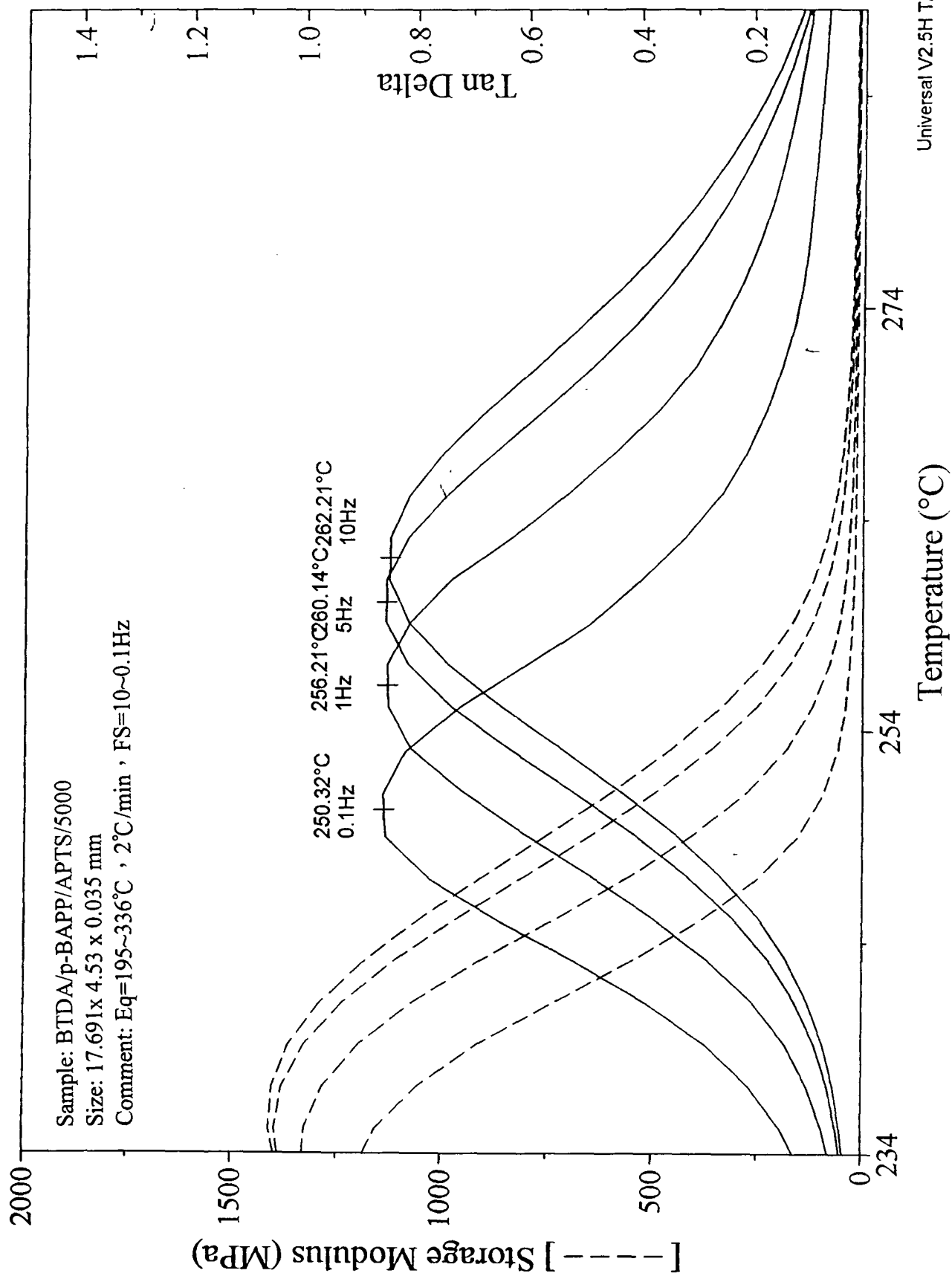


圖 4.18 DMA 在不同測試頻率下所得到的儲存模數及 tanδ 值的圖形

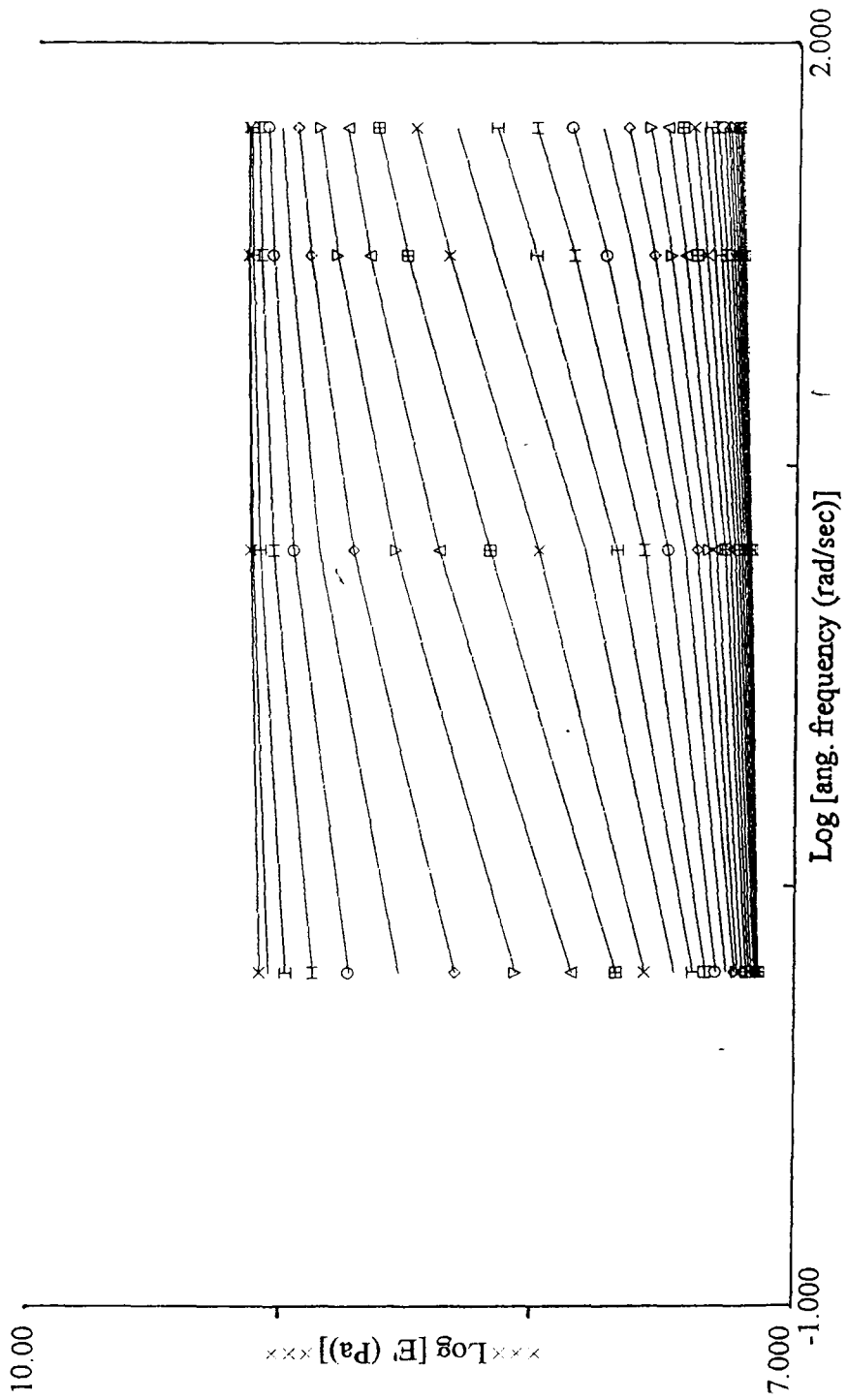


圖 4.19 BTDA/p-BAPP/APTS/5000
在變溫多頻下其儲存模數(prior to shifting)

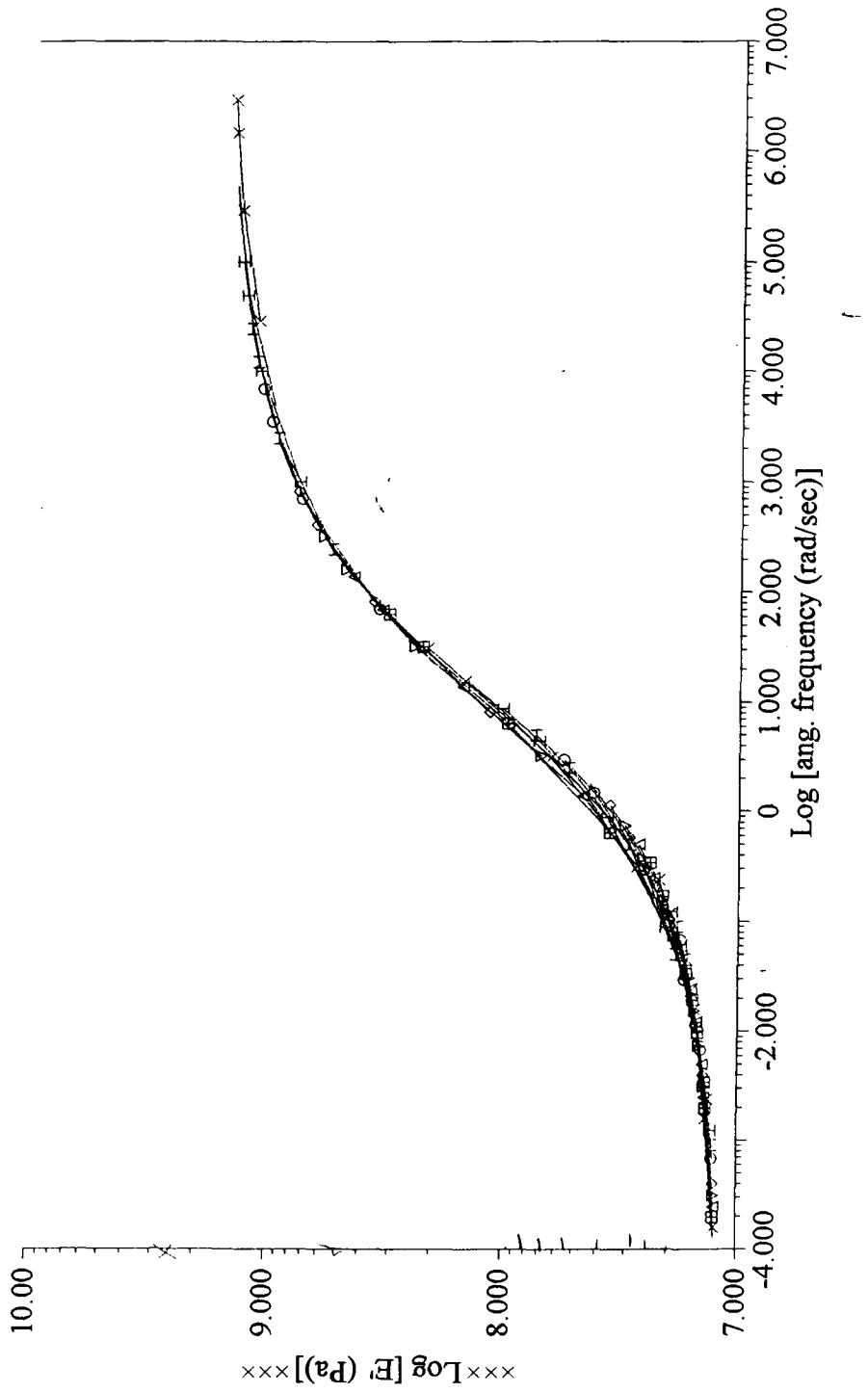


圖 4.20 BTDA/p-BAPP/APTS/5000
的主曲線其參考溫度為 255°C

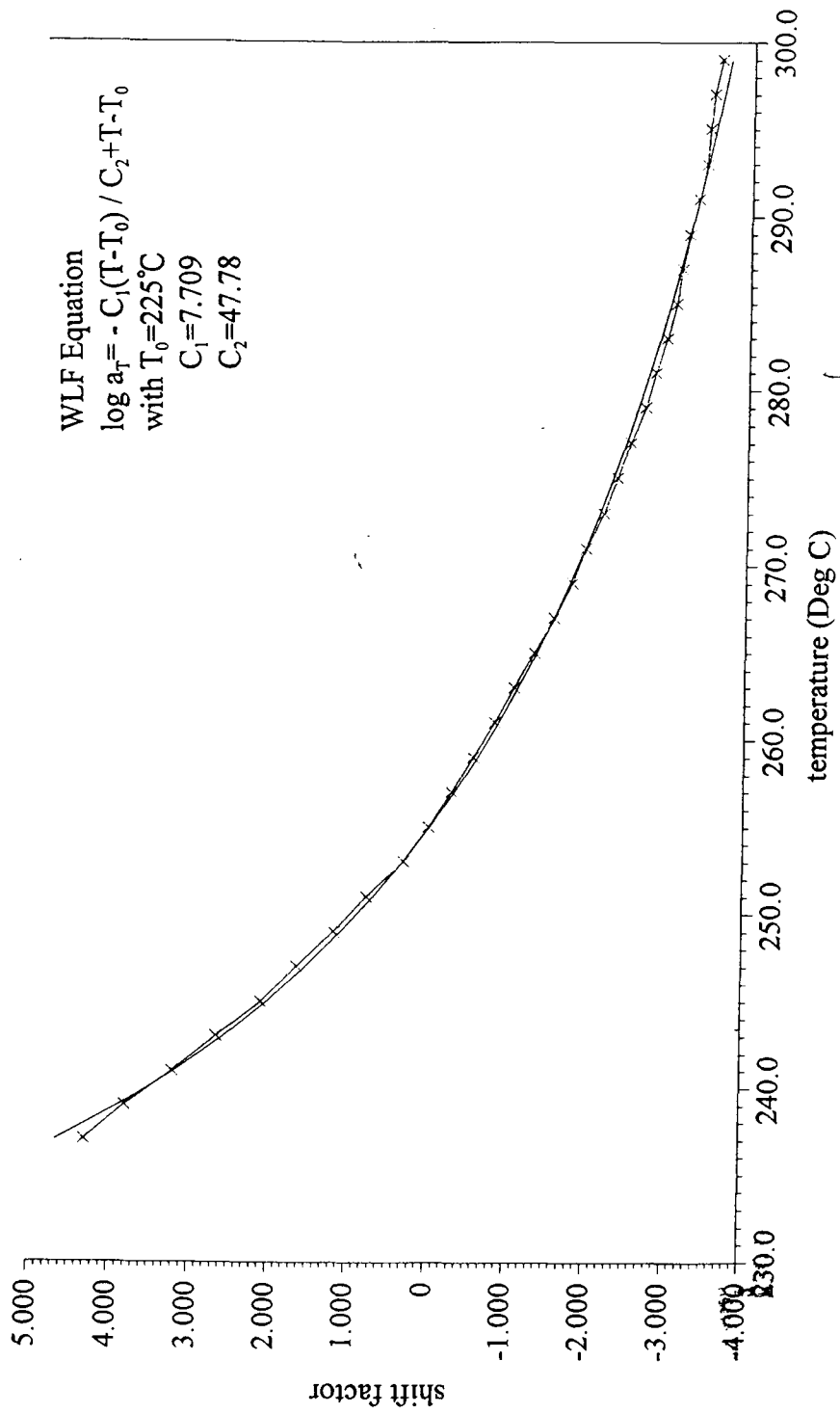


圖 4.21 BTDA/p-BAPP/APTS/5000 在
 不同溫度下所對應的溫度變換因數(a_T)

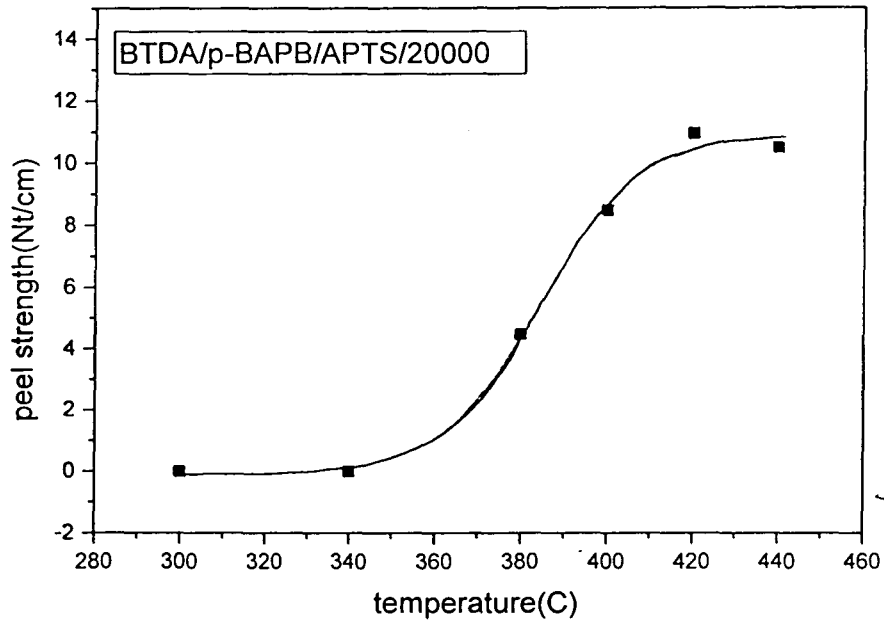


圖 4.24 黏合溫度對 PISi/alloy-42 接合材剝離強度的影響
其壓合條件為(10Kg/cm² ; 2 秒)

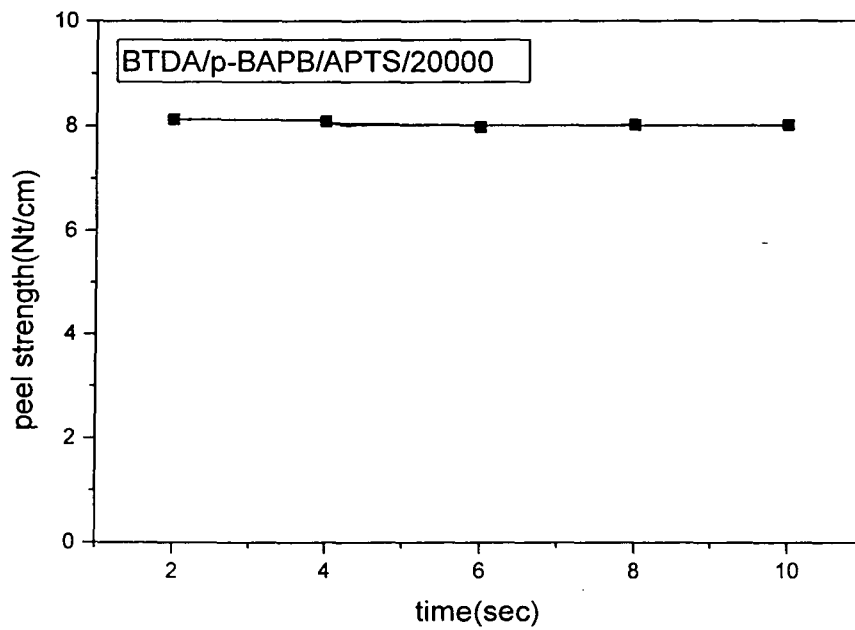


圖 4.25 黏合時間對 PISi/alloy-42 接合材剝離強度的影響
其壓合條件為(10Kg/cm² ; 400°C)

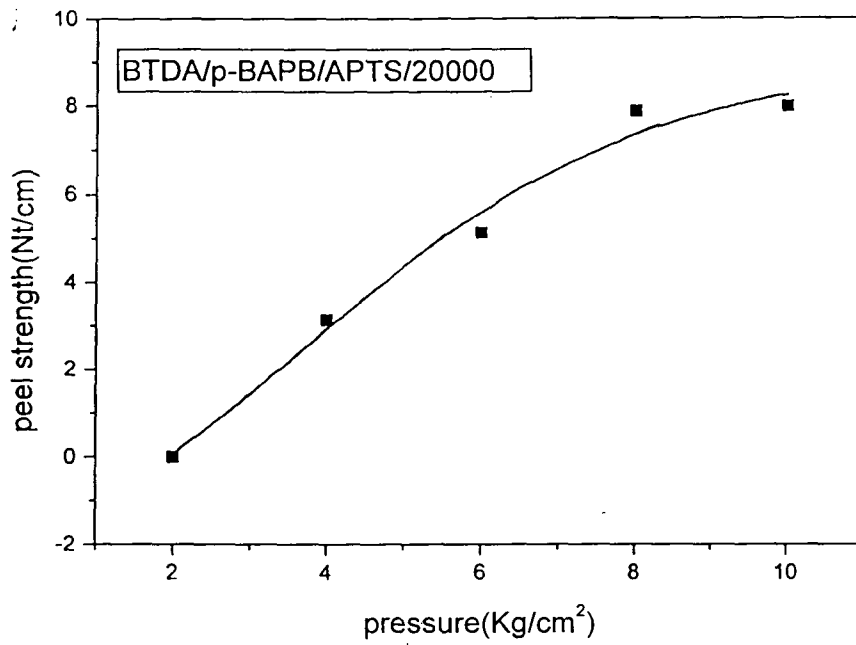
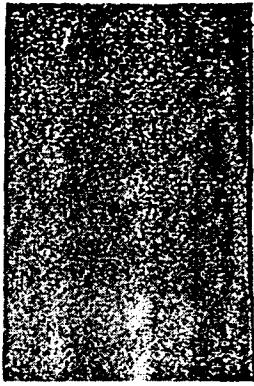
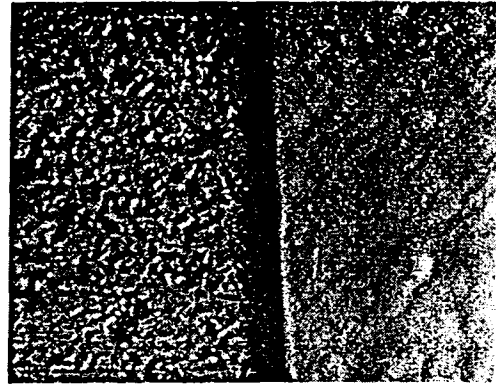


圖 4.26 黏合壓力對 PISi/alloy-42 接合材剝離強度的影響
其壓合條件為(400°C ; 2 秒)



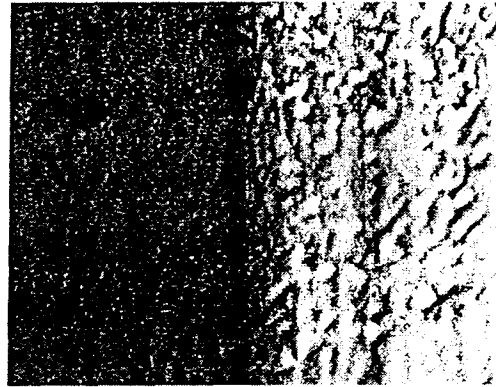
a. 5000



d. 20000



b. 10000



pure-PI



c. 15000

圖 4.27 PISi 流膠量觀察(x500) BTDA/p-BAPB

第三章 商用粉末分析

商用粉末之粒徑分析：

表 2.1 為商用粉末分析的結果。表中皆列出各型號粉末量測的一些數據，如 BET 粒徑等數據。從表得知，8100 至 8103 等型號為 α - Al_2O_3 含量依序增加而 θ - Al_2O_3 含量依序減少，8107 型號為低溫 θ 、 δ 相，8008 型號為低溫 γ 相，16757 型號為 α 相，16761 型號為低溫 θ 、 δ 相。

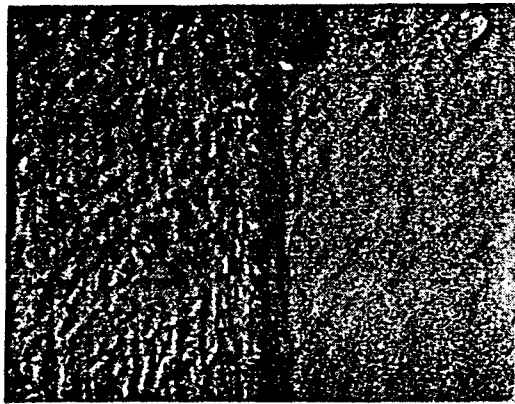
商用粉末之晶相的分析：

圖 3.1~3.2 為商用 Al_2O_3 粉末之 XRD 的結果。所以從圖 3.1 中得知：8100 型號仍以 θ - Al_2O_3 為主，而 8003 型號則以 α - Al_2O_3 為主，8100 至 8103 型號為 α - Al_2O_3 含量依序增加而 θ - Al_2O_3 含量依序減少。

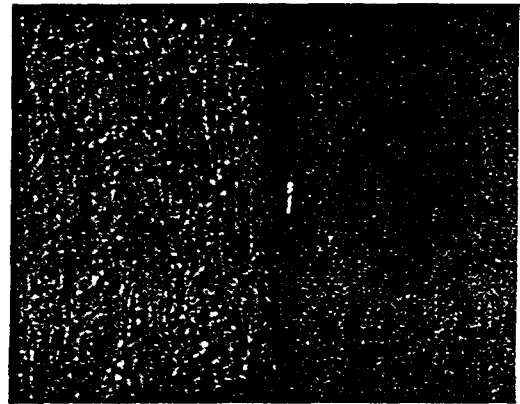
商用粉末之 STEM 觀察：

圖 3.3~3.6 為商用 Al_2O_3 粉末 STEM 觀察之照片。由圖中得知：商用 Al_2O_3 粉末之形狀非球型，8100 型號仍以小顆粒 θ - Al_2O_3 為主，其粒徑約為 20~30nm；而 8101 與 8102 型號則有大顆粒 α - Al_2O_3 ，粒徑約為 100~150nm 與小顆粒 θ - Al_2O_3 ，粒徑約 30~50nm；而 8103 型號則以大顆粒 α - Al_2O_3 為主，其粒徑約為 100~150nm。

BET 比表面積結果：



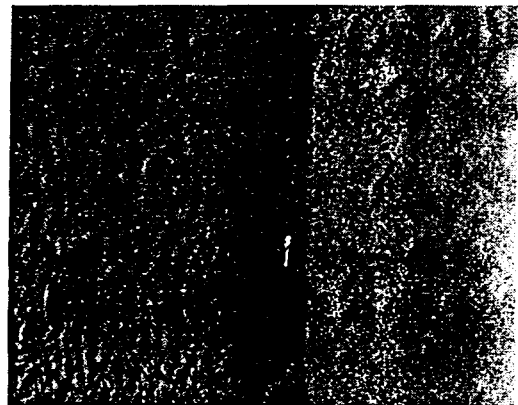
a. 5000



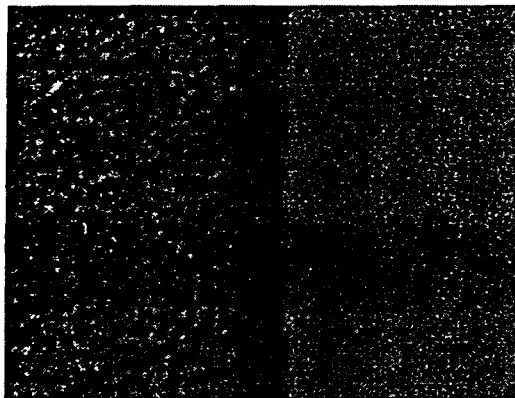
d. 20000



b. 10000

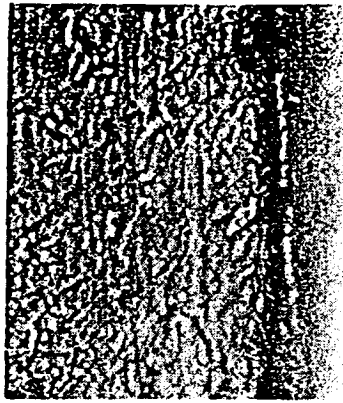


pure-PI

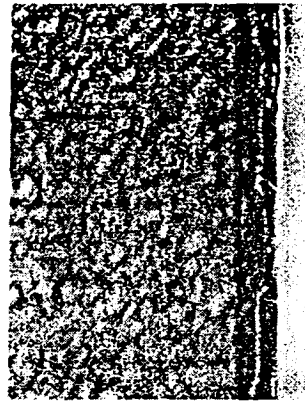


c. 15000

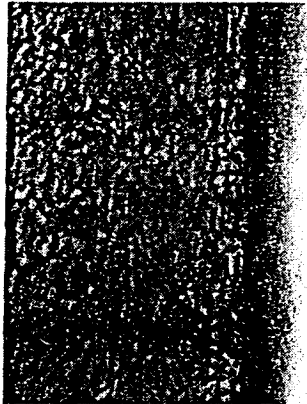
圖 4.28 PISi 流膠量觀察(x500) BTDA/m-BAPS



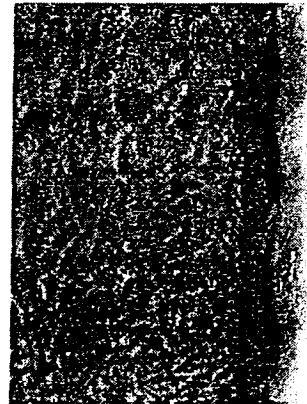
a. 5000



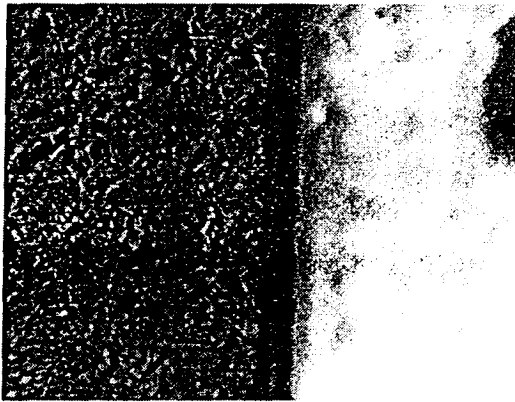
d. 20000



b. 10000

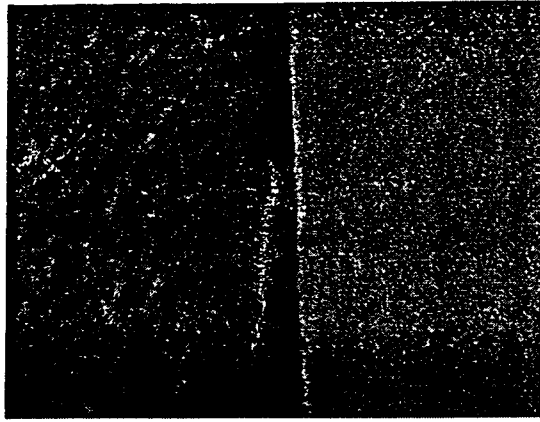


pure-PI

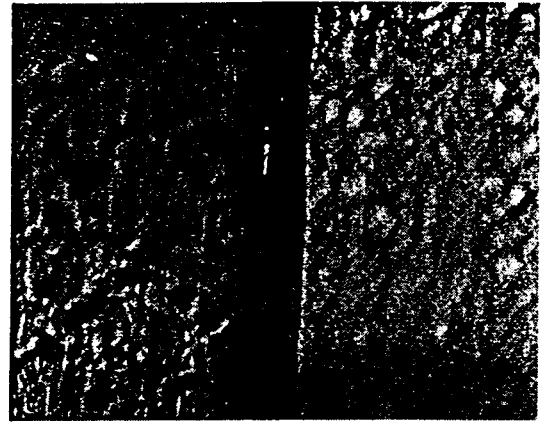


c. 15000

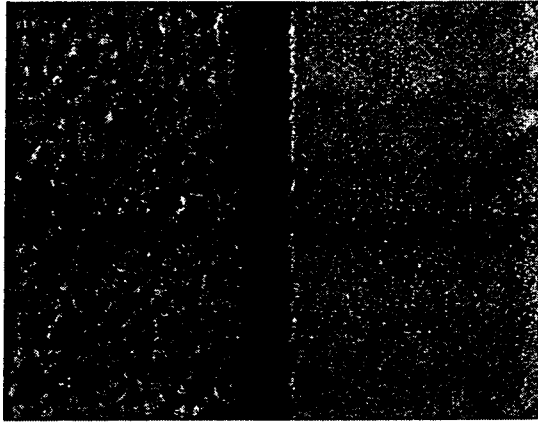
圖 4.29 PISi 流膠量觀察(x500) BTDA/p-BAPS



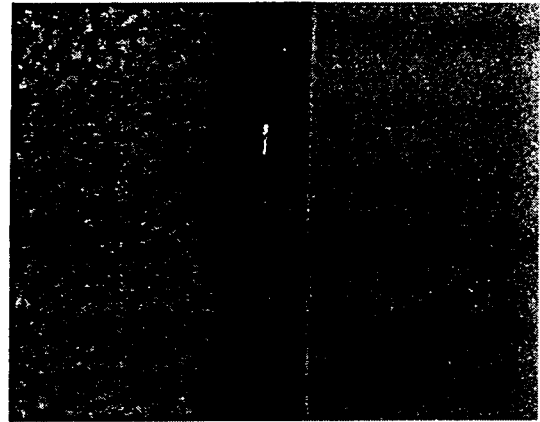
a. 5000



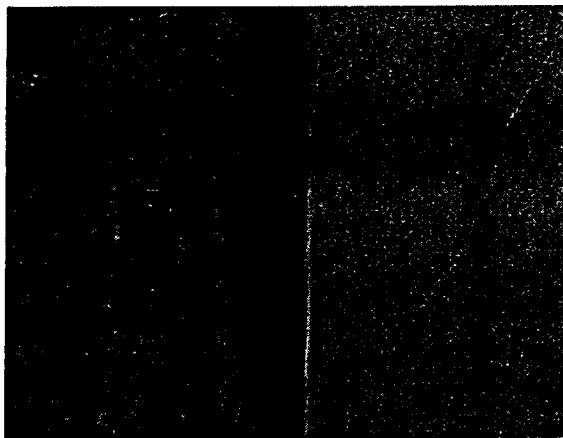
d. 20000



b. 10000



Pure-PI



c. 15000

圖 4.30 PISi 流膠量觀察(x500) BTDA/p-BAPP

BET 比表面積的量測結果(表 2-1)，第一組(8100、8101、8102、8103)，若是 θ - Al_2O_3 的含量越多，單位重量的比表面積會越大。8107 與 8108 及 16761 由於是低溫的氧化鋁過渡相，因此粒徑較小，所測出的比表面積較大。16757 比表面積約為 $19.98 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

商用粉末之粉體密度分析

針對八種粉末樣品的密度分析，隨著 α - Al_2O_3 含量增加，粉體密度增大，純 α - Al_2O_3 密度達 $\sim 4 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。而低溫的氧化鋁過渡相均擁有較低之密度，尤其是 γ - Al_2O_3 密度只有 $3.14 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

商用粉末之 IEP 值分析：

商用 Al_2O_3 粉末(8103)在水中量測的 Zeta Potential vs. pH： α - Al_2O_3 之 IEP 值大約為 8.9，此值與文獻中的 IEP 值介於 8~9 相符合。在 IEP 點附近時，粉末表面因為不帶電荷，所以粉體間容易發生聚集而造成量測的粒徑較大的情形；而在遠離 IEP 點兩端時，粉末表面因為帶相同的電荷，粉體間會發生互相排斥的作用，而所量測的粒徑會比 IEP 點附近小。

商用粉末在水溶液中粒徑分佈分析：

圖 3.7 為商用 Al_2O_3 粉末(16761)在水中量測的粒徑大小分佈之結果，由圖中得知：粉末在水中粒徑比 STEM 下所觀察的粒徑大，此乃因為此時 pH 值在 IEP 點附近，所以粉體之間發生了聚集的效應使得粒徑變大。

第四章 氧化鋁粉體銅膜研磨與漿料腐蝕分析

銅金屬在水溶液環境下，所形成的物種受溶液酸鹼值及氧化劑強弱之影響，在中性或鹼性環境下，銅可受到氧化而形成 CuO 鈍化層，或是形成 CuO_2^- 離子而進行腐蝕，在酸性環境下，則當氧化劑強度足以游離銅外圍之電子時，一概形成 Cu^{2+} 離子。以此基本酸鹼、氧化反應觀念，可經實驗設計後探討 slurry 配方，以控制銅膜之腐蝕或是鈍化，並可進一步控制 slurry 酸鹼值及所含氧化劑濃度，以進行銅膜腐蝕之微妙變化。

因金屬具良好的延展性，故在金屬的 CMP 反應機制中，首先進行的並非機械磨耗作用，而是化學氧化作用。即先以氧化溶液將金屬表面氧化，形成較硬的金屬氧化物後，再將以去除，此氧化層不僅可維持良好的研磨過程，尚可保護位於較低處之金屬，使其不至於持續受到腐蝕，最後可達良好的研磨結果。而此保護層之形成速率及其結構之強度，均對 CMP 有相當大的影響；亦即，能良好控制此保護層之性質，方能達到較佳的研磨結果。

HNO_3/BTA Slurry

在 HNO_3 研磨漿料系統中，我們嘗試用各種商用氧化鋁粉體進行 Cu CMP(圖 4.1)，吾人發現，在純 HNO_3 中，隨 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加(圖 4.3)、粒徑的增大(圖 4.4)、密度的上升(圖 4.5)以及比表面積的下降(圖 4.6)，Cu 的研磨速率顯著提高許多，

而當純 HNO_3 研磨系統添加 BTA 時，粉體對 Cu 膜研磨特性，有明顯的不同。8100~8103 中，Cu 磨除速率最快者為 8101，而非 8104，尤其在高 BTA 添加量時更為明顯。使得在此 Cu-BTA 的銅膜表面，粉體在適當 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量、大小、密度、及比表面積得到最佳研磨率。而反觀在純水系統中，銅的溶解速率不足，單靠機械研磨穩定的氧化銅，研磨速率皆呈現較低的數值。而從圖 4.2 中可見純水系統中，銅膜研磨後的不均勻度非常高，也意味著不佳的研磨環境。至於其它三組研磨環境，對 Cu 研磨後的不均勻度則較無規律可言。

HNO_3 /Citric Slurry

而在純 HNO_3 研磨系統添加 Citric acid 時，相同系列相比例不同的 8100~8103 中，Cu 研磨速率的差異性更是不明顯，似乎皆不隨不同 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量、粉體大小、密度、及比表面積而有太大差異。比較值得注意的是，在低含量 Citric acid 添加時，研磨後的銅磨不均勻度皆有只優於純水系統的趨勢。

H_2O_2 /Citric Slurry

而在 H_2O_2 為氧化劑的研磨漿料系統中，銅膜之磨除率的特性曲線與純水系統相近且表現出非常不理想的 Cu 膜研磨後的不平坦度(圖 4.14)，甚至比純水系統還差，顯示若無其他添加劑或調整研磨 pH 值，Cu CMP 無法有效進行。

若在 H_2O_2 為氧化劑的研磨漿料系統中，添加 Citric acid 以改變 Slurry 之 pH 值，則吾人發現，隨著 Citric acid 濃度的

增加，提高了 Cu 在 H_2O_2 系統的研磨速率，和 HNO_3 不同的是，隨粉體 $\alpha-Al_2O_3$ 含量的增加(圖 4.15)、粒徑的增大(圖 4.16)、密度的上升(圖 4.17)、以及比表面積的下降(圖 4.18)，Cu 研磨速率有一正變關係，且在兩種 Citric acid 濃度中 8100~8103 皆有相似斜率，可見改變研磨機械力對此系統有一固定大小的貢獻。因此，提供一 Cu 或 CuO_x 溶除的環境主導了整個雙氧水系統銅膜之研磨特性。

就以上實驗結果，可想見若銅表面形成一穩定氧化物，則此時研磨粉體對其貢獻不大，主要是缺少溶除氧化銅或研磨下之研磨物的環境，須提高環境對銅或氧化銅的溶解度，使磨除過程能順利進行，此時研磨速率控制步驟由化學溶除轉而為機械磨除速率，粉體自然提供一機械力，選擇較多 $\alpha-Al_2O_3$ 含量、體大粒徑、高密度、以及低比表面積粉體，自然使 Cu 的研磨速率顯著提高許多。 H_2O_2 /Citric acid 系統即是一例，純 HNO_3 系統亦是如此。

但再一蝕刻能力高的研磨系統裡，吾人添加 BTA 或 Citric acid 卻都鈍化了粉體效用，使研磨速率不隨粉體特性而變亦或有一臨界粉體特性，主要因為此時，Cu CMP 研磨的是 Cu-BTA 或 Cu-Citric 的錯合物膜，造成研磨特性顯著不同。

由此，可知粉體/研磨層在化學機械研磨上的相互作用及 Cu 表面性質的改變，影響 Cu CMP 結果甚鉅。

銅金屬於研磨漿料中之電化學極化分析

進一步我們由電化學腐蝕極化曲線分析銅金屬在研磨漿料系統的腐蝕行為，更可印證銅金屬在不同漿料配方中，

表面性質的改變。由圖 4.19~4.21 為三種系統的腐蝕極化曲線圖，可看出在純 H_2O_2 中，Cu 的腐蝕電流密度相當低，造成先前研磨的不均勻度相當差，且相對於 HNO_3 系統有較高的腐蝕電位，顯現穩定的氧化物的形成。而隨著添加 Citric acid， H_2O_2 /Citric acid 系統提高了 Cu 的腐蝕電流密度，亦即伴隨較高的 Cu 及氧化物的溶除速率，因之，此時如先前預期的，Cu CMP 的研磨速率控制在粉體的選擇。在純 HNO_3 系統中，電化學測試亦顯現 Cu 的高腐蝕電流密度，故不同粉體的研磨行為與 H_2O_2 /Citric acid 相似。

而有趣的是在 HNO_3 /BTA 及 HNO_3 /Citric acid 系統，隨著 BTA 及 Citric acid 的添加，在電化學腐蝕極化曲線中，均使腐蝕電流密度明顯降低，此為添加劑與銅膜產生反應，形成阻障層，使 Cu 在 HNO_3 /BTA 系統的陽極極化曲線有一電流不隨電壓上升而變化的區域，在 HNO_3 /Citric acid 系統則改變了陰極曲線的截距，均有效降低了銅的腐蝕電流密度，伴隨粉體研磨中均呈現一適當的粉體特性才有最高得研磨速率的結果，於此可得到一致的結論。

第五章 鑲嵌製程銅膜之化學機械研磨特性

前言

鑲嵌(Damascene)製程對製造多層 Cu 內部導線已被視為不可或缺重要的步驟，且能夠以化學機械研磨執行對 Cu 和 barrier 金屬研磨，而針對 CMP 金屬研磨有幾個要點值得探討—研磨均勻或非均勻度、粗糙度、dishing 和 erosion。而在對鑲嵌製程實驗研究中，有兩階段：第一步驟為設計針對選擇性研磨 copper，使研磨終止在 barrier 之最佳化，之後再選擇性移除 barrier 金屬和緩衝研磨(Buffering) oxide 來修補 dishing 和 erosion。在第二步驟，我們把重點放在 Cu 導線 dishing 現象上，其與線寬和 Cu/Ta/Ox 在第二步驟之選擇性有關，為了改良鑲嵌金屬線有高製程精確性和良率，所以找出研磨液化學組成最佳化和 CMP 各研磨條件之最佳化，以達高移除速率並同時抑止 dishing 的製程目的。

圖 5.1 描述化學機械研磨之製程，首先存在階梯之圖形必須被移除，所以第一步驟的第一階段表面需全面被平坦化，因此需要較高銅移除率($4500\text{\AA}/\text{min}$)來降低階梯高度差，直到每一個 die 得到較一致平坦表面(如步驟一)，而第一步驟之第二階段須有對 Cu 較低移除率($1000\text{\AA}/\text{min}$)，小心移除在溝渠(trench)外部殘留之 Cu 並使研磨終止在 barrier 金屬上，例如: Ta (步驟二)。為放寬研磨終點偵測的製程寬度，所以第一步驟之第二階段研磨需調配研磨漿料組成最佳化，使 Cu 對 Ta 有較高的移除選擇率。

在完成移除 trench 外部之 Cu 後,第二步驟之研磨控制在 Ta/Cu/Oxide 介電層之移除選擇率上.不論 dishing 是否出現在第一步

驟研磨後，假如 Ta 和 oxide 移除率高過 Cu，就能夠減少 Cu dishing 和 Oxide 之 erosion 在可接受之範圍內。因此我們可利用 over-polish 來使所有 die 和整片 wafer 之 barrier 磨開，在各時間中實際量測任何所給結構之 dishing，最後可呈現鑲嵌製程之獨立金屬導線。

樣品準備與確認

基材為直徑 150mm p-type 之 wafer，結晶方向(100)，在標準的 RCA 製程後，用爐管長 800nm oxide，利用 g-line 和離子蝕刻方式將所要的金屬圖形做出來，renches 深度為 800nm，光阻用臭氧去除並在 120°C 下 H₂SO₄/H₂O₂ 清洗去除。利用濺鍍方式沉積 50nm Ta 和 1700nm Cu。圖 5.2(a)為開過圖案之 wafer 截面圖，圖 5.2(b)為 SEM 圖形，實驗之圖形包括 pitch 結構和密度的結構，pitch 結構放置在圖 5.2(c)密度結構組成如下：20、30、50、70、80%；線寬/space 比為 1/4,1.5/3.5,1.5/1.5,3.5/1.5,4/1 μm。

為了測量 Cu、Ta blanket 厚度和片電阻可用 M-gage、四點探針，厚度可從薄膜之片電阻計算得到，高低差可從 p-10 得知，Oxide 厚度可用 Tencor Nanospec 得知，profilometer 和 Nanospec 皆可用來測量 Cu dishing 和 SiO₂ erosion。Cu 之 dishing 和 SiO₂ erosion 圖形表示在圖 5.3，dishing 定義為 copper 線中心和 trench 外部整體區域之間的高度差異，所以中間有較低的 dish 點；SiO₂ erosion 被定義在 SiO₂ 厚度在研磨前後之差異。

研磨方法和研磨液成分之安置

研磨方法和研磨液成分分別列表在 table 5.1 和 table 5.2，比較 table 5.1 和 table 5.2，第一步驟之研磨參數和消耗品皆相同，與第二步驟

不同為 Cu/Ta/Oxide 研磨液成分。在 table 5.1，其 Colloidal silica 研磨液 pH 值為 7，blanket 之 Ta 對 Cu 和 Oxide 之移除選擇比為 3.7 和 1.63，而在 table 5.2 研磨液之 pH 值為 8，blanket 之 Ta 對 Cu 和 Oxide 之移除選擇比為 5.75 和 2.16。

表面地形之平坦化(第一階段)

--- Cu 表面之地形平坦化

Damascene 製程的剛開始，第一個重點為圖形之平坦化，平坦化效率與 polish pad 有很大關聯，例如: Rodel Politex Regular E™ pad 用來研磨有圖形之晶片時，直到產生嚴重 dishing 時區域高低差都無法消除，這個結果嚴重影響到 end-point 之測量，大面積研磨表面型態和 soft pad 的壓縮率皆使其平坦化效率降低，因此在研磨有圖案之晶片時，研磨表面與晶片受壓力擠壓，凸處與凹處之 feature 同時被移除結果階梯圖形持續出現使全面平坦化無法到達。

基於上面的討論，在本實驗選擇 hard pad 如 Podel IC400 研磨有圖形之晶片，其 hard pad 優點為有限之壓縮率和只能接觸較凸面的 features，而不能較接觸較凹面 features，故結果使對凸處 feature 有較高的 local pressure 和較高的移除率，因此內部 die 表面圖形平坦化之銅表面可以得到。

研磨液之組成：3vol% HNO₃/ 0.005M citric acid/ 3wt%Al₂O₃(0.05μm)用來研磨 blanket 銅膜研磨參數為 down force 5.0psi、back pressure 4.0psi、platen/carrier 轉速 30/35rpm，研磨液流量 150ml/min，研磨墊為 IC1400，其 Cu 移除率為 4703Å⁰/min，其 step height 減少過程和 blanket 區域保持之厚度和時間關係列於圖 5.4。由 5.4(a)可知起始測量每一區域之 step height 厚度大約 7511Å⁰，研

磨一分鐘後 step height 減少，發現在 $5\mu\text{m}$ spacing 區域中其 step height 比在 $100\mu\text{m}$ 區域中為小，主因在不同區域中有不同之壓力效率。較小的導線間距承受較大的應力，造成較高的研磨速率及較明顯地縮小局部階梯的高度差。不同的是 $100\mu\text{m}$ 位置和 $5\mu\text{m}$ spacing 位置高低差是隨時間而減少，在兩分三十秒研磨後 blanket Cu 線殘留厚度大約 6000\AA (如 5.4(b)圖所示)，在這時間中寬廣和狹小的地方殘留之高低差皆小於 500\AA ，亦即表面圖形已被平坦化，第一步驟之第一階段研磨終點，可由上述結果來決定。

--- Trenches 外剩餘之 Cu 移除

在第一步驟的第一階段研磨後，如圖 5.5 所示，第一步驟的第二階段研磨的要點為完成整個 die 或 wafer trench 外面剩餘之 Cu 的移除 (圖 5.1)，研磨參數之最佳化以達低 Cu 移除率及高 Cu 對 Ta 選擇比使製程終點測量放寬。研磨液成分為 $3\text{ vol}\%\text{HNO}_3+0.005\text{M citric acid}+3\text{ wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3(0.05\mu\text{m})$ ，用來研磨 Cu 且研磨的參數為 down force 3psi、back pressure 為 1.5psi、platen/carrier 轉速為 25/30rpm、研磨液的流量為 150ml/min、研磨墊為 Rodel Politex regular ETM，結果為在柔軟性材料上有較少表面損耗，Cu 與 Ta 移除率分別為 $946\text{\AA}/\text{min}$ 和 $36\text{\AA}/\text{min}$ ，所以 Cu/Ta 之選擇比大約 26:1，由於 Ta 在所給之研磨液下有較低的移除率，故可利用 Cu over-polish 來確認 trenches 外部 Cu 完全被移除，無論如何在 Cu over-polish 過程中金屬 trench 之 dishing 可能由 Cu 對 Ta 高移除選擇率得到，因此 over-polish 時間增加，Cu 導線之 dishing 現象將會更嚴重，從圖 5.5 可以發現線寬增加 dishing 現象同時增加。

第二步驟選擇性移除 Ta

當第一步驟結束後,第二步驟較難處理為如何決定 Cu /Ta/ Oxide 此三種材料之移除選擇率。首先,我們來用兩個極端的例子來說明選擇率的問題: (1)選擇性研磨: Ta 可被移除但 Cu 和 Oxide 不行 (2)非選擇性研磨: Ta、Cu 和 oxide 這三種材料都有相同的磨除速率。第一種方式保護 Cu 和 oxide,但是會造成嚴重的 dishing 和 erosion。第二種則相反,可提供良好的平坦度但會磨掉較多的 Cu 和 oxide 而影響元件效率,此外這種沒有選擇性的方式有兩種潛在的缺點,一會造成 Cu 和 oxide 的損失和薄化,並且會使得整體的平坦度受到敏銳的變化。總而言之,要從這兩種方式中選取其一,常常是要依據第一個步驟研磨後情況而定。

因此為了能夠選擇性的磨除 Ta,設計了一個實驗來量測 Ta/Cu/oxide 的選擇比,slurry 的配方為 10wt% 的 colloidal silica 和 10vol % 的雙氧水,藉由加入 KOH 來調整其 pH 值在 2 到 10 的範圍內;研磨的參數為: down force 5 psi、 back pressure 2 psi、 platen / carrier 的轉速為 45/42 rpm, 漿料的流速為 150ml/min 所使用的研磨墊為 Rodel Politex Regular E. pad.所研磨晶片的厚度如下: blanket Cu 膜厚 10000 A, Ta 膜厚 5000A, thermal SiO₂ 厚 5000A, 圖 5.6 顯示此實驗的結果。

由於第一個研磨 Cu 的步驟,因此造成了 dishing,而為了研磨 Ta 則選擇在 Ta 和 Cu 的研磨選擇比為 3.7 以及 SiO₂ 和 Cu 的選擇比為 1.63, pH 為 7 的情況下來做研磨; Ta、Cu 和 oxide 的研磨速率分別為 453、123、201A/min。我們可以發現到 Ta 和 oxide 的研磨速率

都較 Cu 來得快。由圖 5.5 中，在經由 1 分 12 秒的第二步驟研磨後，dishing 的量都減少到低於 1400A。不只 Ta 都被磨除了，連 oxide 也變薄了。

如圖 5.7 所示，當我們對 Ta 做 10% 的 over-polish (以 Ta 的研磨時間的百分比來定義)，可以發現到，相對於沒有做 over-polish 的結果都沒有什麼不同的情況(如圖 5.5)。然而在圖 5.8 中，在第二研磨步驟做了 20% 的 over-polish 後，Cu dishing 的量有些微增加的情況。

同時我們也選擇在 pH 為 8 時，另一組研磨選擇比，看看是否能進一步的改善 dishing 的現象。Ta 和 Cu 的選擇比為 5.76，SiO₂ 和 Cu 的選擇比為 2.76; 而 Ta、Cu、oxide 的磨除速率分別為 681、119、328 A/min。選取這個情況來運用在第二步驟的研磨，主要是因為 oxide 在此情形下的研磨速率較在 pH 為 7 時來的快，但是 Cu 的研磨速率不變，研磨的結果顯示在圖 5.9、5.10、5.11。同時也分別考慮在 0% overpolish、20% overpolish 和 30% overpolish 的情況。我們可以發現此結果和在 pH 為 7 時的研磨結果，並無很大的不同。

圖 5.12、5.13 中顯示了 SiO₂ erosion，而且 SiO₂ erosion 隨著 pattern density 增加而增加。即使我們將在 pH 值為 7 的研磨選擇比，改變為在 pH 為 8 的研磨選擇比下來研磨，其 erosion 的結果也幾乎相同。

圖 5.14 為經過鑲嵌製程 CMP 後，晶圓刻花圖案的 SEM 截面圖，在第二步驟的研磨時間為 1 分 19 秒，並且在 pH 為 7 的漿料中的研磨選擇比下來做研磨。在 10 μ m 的線寬,和 10 μ m 的 spacing 的 dishing 幾乎為零，oxide 的厚度為 1028A。

化學機械研磨後的清洗

由圖 5.14 中可以看出，有許多的 colloidal silica 選擇性的吸附在銅導線上。吸附在銅表面的 colloidal silica 似乎是形成了一價銅和二價銅得氧化物，假設如果有 colloidal silica 的存在，Cu 容易被氧化成 Cu_2O 或者是 CuO 時，就會造成 silica abrasives 藉著 oxygen bridging bonding 而化學吸附在這層氧化層上。Cu-BTA 的鈍化層可以抑制 Cu_2O 或 CuO 的形成，因此 colloidal silica 能夠被移除。在本次的研究中，在由 10 wt% colloidal silica 漿料和 10 vol% 雙氧水在 pH 為 6.5 的情況下做研磨後，可以藉由 HNO_3 /BTA 水溶液的拋光來將 silica abrasive 移除。用來做拋光的溶液有含 3vol% HNO_3 /0.001M BTA，以及含 3vol% HNO_3 /0.005M BTA 兩種。在 3vol% HNO_3 /0.001M BTA 得溶液下，所需要的拋光時間為一分鐘和二分鐘，但在 3vol% HNO_3 /0.005M BTA 的溶液下只需要一分鐘，拋光所用的參數為，down force/back pressure 為 3/0psi，platen/carrier 的轉速為 45/42rpm，漿料的流速為 150ml/min，所使用的研磨墊為 Rodel Politex regular E。

經過拋光之後，在第一和第二種情況下，Cu 的研磨速率大約為 1000Å。但在第三種情形下 Cu 的研磨速率只有 508Å。圖 5.15 (a)、(b)、(c)顯示了在經過拋光後，三種情況下 Cu 的 AFM 的影像。從圖中可以發現到，由於沒有足夠的 Cu-BTA 的鈍化層在 Cu 的表面形成，而使得仍然有許多的 colloidal silica abrasives 殘留在 Cu 的表面。Cu-BTA 的鈍化層可以防止 Cu 和 colloidal silica 形成鍵結。由圖 5.15(b)中，我們以第二種條件來做拋光時，可以發現到由於有較多的 Cu-BTA 鈍化層在 Cu 的表面形成，並且因 colloidal silica 化學吸附在 Cu_2O 或 CuO 氧化層的程度有減少的趨勢，因此可以看到 Cu 表面上粉粒

的移除有被改善的情況。以 3vol% HNO_3 /0.005M BTA 溶液，經過一分鐘的拋光後（第三種條件），可以更進一步得改善 colloidal silica 吸附在 Cu 表面的情況，如圖 5.15(c)所示。

與純銅的 XPS 光譜圖比較，使用 colloidal silica 加入雙氧水的漿料研磨過後的 Cu 表面，將被氧化而形成 Cu 的氧化物，如圖 5.16 所示。從曲線 1. 中，可以偵測到由 Cu^0 所分離出的 Cu $2p_{1/2}$ 以及 Cu $2p_{3/2}$ 的尖峰和 O 的尖峰，表示了有 Cu_2O 或 CuO 的存在。經過了 HNO_3 /BTA 水溶液的拋光後，表面的 Cu 的氧化物被移除了，並且由 Cu-BTA 所取代。由曲線 2 和 3 中可發現到，由 Cu^0 所分離出的 Cu $2p_{1/2}$ 以及 Cu $2p_{3/2}$ 的尖峰和 O 的尖峰有減弱的現象，說明了有較少的 Cu_2O 或 CuO 存在於 Cu 的表面。由曲線 4 中可看到，每個尖峰的相對強度都更低了，這表示了 Cu 表面被 Cu-BTA 所保護著。

第六章 結論與建議

於銅薄膜之化學機械研磨之研究中，利用不同的氧化鋁粉末來探討銅薄膜在不同研磨液環境之下，其與研磨粉體之間的研磨作用。並配合電化學腐蝕極化的分析，了解銅膜在不同漿料組成中的表面性質的改變，以釐清真實 CMP 過程的反應控制。

首先分別在純水與濃度為百分之十體積比的雙氧水溶液之下進行銅溶液之下進行銅的化學機械研磨，發現在每個粉體的研磨結果均屬不佳，不僅銅的研磨速率低，移除率的不均勻度也都在百分之十五以上。當在雙氧水溶液中加入了檸檬酸之後，則銅的研磨情況則大大改變，主要是因為檸檬酸加速了氧化銅的溶解，再藉以粉體所提供的機械磨耗，增加了銅的移除率。在此，也發現以 8103，純 α 氧化鋁粉體為研磨體，有最高的磨除率而且銅表面在研磨後的表面粗糙度是所有粉體間最小的；其主要原因為化學力與機械力同時作用在銅表面上，恰達到平衡並得到良好的研磨結果。在以硝酸為氧化劑的溶液中，硝酸提供銅的腐蝕環境，而粉體在此提供的機械磨耗程度也隨著粉體的特性會有不同的研磨結果。另外，在硝酸溶液中添加 Benzo-triazole(BTA)與檸檬酸之後，整個研磨結果就變的不一樣。這兩種添加劑在硝酸溶液中所扮演的角色為抑制硝酸對銅的腐蝕。研磨結果與粉體之間性質不同的差異性就變得不明顯；銅的移除主要控制在銅表面保護膜的生成與移除，

粉體提供的機械磨耗就比較有限。所以可以得到一個結論：粉體在一良好的腐蝕環境之下，包括雙氧水與檸檬酸混合的溶液與硝酸溶液，會因 α 相、密度、粒徑的增加與比表面積的減少，有助於銅膜移除速率的提升。不過，若是在一中性溶液或抑制腐蝕的環境之下，粉體就不再類似前述的研磨行為，而是得到差異性不大的研磨結果。

在銅鑲嵌式製程研究中，第一步驟中凸處表面形態，研磨終點的決定，以及在第二步驟中，Cu、Ta 和二氧化矽之間的研磨選擇比都有深入討論。在 patterned wafer 的平坦化，第一步驟的第一階段，高的 Cu 研磨速率，以及用硬的研磨墊代替軟的研磨墊被認為對其研磨最上層表面形態平坦化有極大影響。在一荷重下研磨墊所發生的形變，即是能否達到平坦化的主要考量。第一步驟的第一階段中較窄的 space 的區域，有較快的階梯差的減少，為了能夠放寬決定研磨終點的製程選擇，低的 Cu 研磨速率和高 Cu 對 Ta 的選擇比是需要的，必且在第一步驟的第二階段以有效的漿料配方來進行研磨。對於第二步驟，主要的爭議就是找到一種能使 Cu/Ta/oxide 達到合適的研磨選擇比的一種漿料。在 pH 為 7 的漿料中 Cu/Ta/oxide 的研磨選擇比為 1:3.7:1.63，在 pH 為 8 的漿料中則為 1:5.76:2.76。而 Cu dishing 和 oxide erosion 是可以被評估的：在第一步驟中所形成的 Cu dishing，在經過第二個製程步驟後將會減少，並且對每個線寬做量測，其 dishing 的值都小於 1000Å。在 low pattern density 的區域 oxide erosion 大約都可以小於 1000Å，但是在 high pattern density 的區域，其值將會大於 1200Å。

参 考 文 献

1. S. Morimoto, et al, Characterization of the Chemical-Mechanical Polishing of Interlayer Dielectric Film, Proc. Electrochem. Soc., pp. 449, 1993.
2. W. L. Patrick, et al, Application of Chemical-Mechanical Polishing to Fabrication of VLSI circuit interconnections, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, pp. 1778, 1991.
3. B. Zhao, D. Feiler, V. Ramanathan, Q. Z. Liu, M. Brongo, J. Wu, H. Zhang, J. C. Kuei, D. Young, J. Brown, C. Vo, W. Xia, C. Chu, J. Zhou, C. Nguyen, L. Tsau, D. Dornisch, L. Camilletti, P. Ding, G. Lai, B. Chin, N. Krishna, M. Johnson, J. Turner, T. Ritzdorf, G. Wu, L. Cook, Electrochem. Solid-State Lett. 1 (1998) 276.
4. B. Chin, P. Ding, B. Sun, T. Chiang, D. Angelo, I. Hashim, Z. Xu, S. Edelstein, F. Chen, Solid State Tech., July (1998) 141.
5. J. M. Steigerwald, S. P. Murarka, D. J. Duquette, R. J. Gutmann, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 337 (1994) 133.
6. J. M. Steigerwald, D. J. Duquette, S. P. Murarka, R. J. Gutmann, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2379.
7. J. M. Neiryneck, G.-R. Yang, S. P. Murarka, R. J. Gutmann, Thin Solid Films 290/291 (1996) 447.
8. Q. Luo, D. R. Campbell, S. V. Babu, Thin Solid Films 311 (1997) 177.
9. M. Fayolle, F. Romagna, Microelectronic Eng. 37/38 (1997) 135.
10. M. T. Wang, M. S. Tsai, C. Liu, W. T. Tseng, T. C. Chang, L. J. Chen, M. C. Chen, Thin Solid Films 308/309 (1997) 518.
11. R. W. Parry, F. W. Dubois, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3749.

- Microelectronic Engineering, pp. 285-291, 1997.
26. 47. JCPDS, Powder diffraction file/compiled by the JCPDS-International Center for Diffraction Data in cooperation with the Americ.
 27. 48. Joseph M. Steigerwald et al, Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials, John Wiley & Sons Inc., New York., 1998.
 28. 49. Minoru Tomozawa, Oxide CMP Mechanism, Solid State Technology, pp. 169-175, July 1997.
 29. 50. Lee M. Cook, Chemical Process in Glass Polishing, Journal of Non-Crystalline Solids, pp. 152-171, 1990.
 30. 51. Joseph M. Steigerwald et al, Chemical Mechanical Planarization of Microelectronic Materials, John Wiley & Sons Inc., New York., 1998.
 31. 52. Millot, Geology of Clay, Springer-Uerrlag, New York, pp. 55-62, 1970.
 32. 53. R.J. Pugh and L. Bergstrom, Surface and Colloid Chemistry in Advance Ceramics Processing, pp. 105, 1994.
 33. 54. R. J. Hunter, Zeta potential in colloid science, principle and application, New York, Academic Press, 1981.

Group	Group1						Group2		Group3	
	8100	8101	8102	8103	8107	8108	16757	16761		
Trade name	θ	α	α	α	$\delta + \theta$	γ	α	γ		
Major crystal phase	(α)	(θ)								
Phase content (%)	50-55	85-90	90-95	95-100	> 90	> 90	100	> 90		
Density (g/cm ³)	3.715	3.91	4.01	4.12	3.31	3.14	4.12	3.14		
BET surface area (m ² /g)	67.34	40.77	22.86	12.16	91.67	167.99	19.98	105.94		
BET particle size (nm)	23.98	37.64	65.46	119.77	19.77	11.37	72.89	18.04		

表 2.1 商業研磨用氧化鋁粉末之性質

Controlled parameters	Values
Platen/carrier speed	20/42 rpm
Down force	3.0 psi
Back pressure	1.5 psi
Slurry flow rate	150ml/min
Temperature	37 °C
Pad	Politex Regular E. pad

表 2.2 進行化學機械研磨時的實驗參數

表 5.1 研磨參數與漿料組成

Poisher: IPEC372M	1st Step		2nd Step	
	Phase1	Phase2	Phase1	Phase2
Platen/carrier Speed	30/35 rpm	25/30 rpm	45/42 rpm	35/40 rpm
Down force	5.0psi	3.0 psi	5.0 psi	1.5 psi
Back Pressure	4.0 psi	1.5 psi	2.0 psi	0
Slurry Flow Rate	150 ml/min	150 ml/min	150 ml/min	rinse
Temp.	37°C	37°C	37°C	37°C
Time	3' 10"	1' 30", 2' 10", 2' 20"	1' 12", 1' 19" (10%), 1' 26" (20%)	30 sec
Polishing Pad	Rodel IC1400™	Rodel Politex Regular E.™	Rodel Politex Regular E.™	
Carrier Film	Rodel R200-T3™			
Slurry formulation	3vol% HNO ₃ , 5x10 ⁻³ M Citric acid, 3wt% Al ₂ O ₃ (0.05um)	2vol% HNO ₃ , 5x10 ⁻² M Citric acid, 3wt% Al ₂ O ₃ (0.05um)	10wt% Colloidal silica, 10 vol% H ₂ O ₂ , pH = 7	
Removal rate (Å/min)	4703	946	Ta: Cu: Oxide 457: 123: 201	
		Selectivity Ratio	3.7: 1: 1.63	

表 5.2 研磨參數與漿料組成

Poisher: IPEC372M	1st Step		2nd Step	
	Phase1	Phase2	Phase1	Phase2
Platen/carrier Speed	30/35 rpm	25/30 rpm	45/42 rpm	35/40 rpm
Down force	5.0psi	3.0 psi	5.0 psi	1.5 psi
Back Pressure	4.0 psi	1.5 psi	2.0 psi	0
Slurry Flow Rate	150 ml/min	150 ml/min	150 ml/min	rinse
Temp.	37°C	37°C	37°C	37°C
Time	3' 10", 3' 05", 3' 10"	1' 40", 2' 20", 2' 20"	46", 55" (20%), 60" (30%)	30 sec
Polishing Pad	Rodel IC1400™	Rodel Politex Regular E.™	Rodel Politex Regular E.™	Rodel Politex Regular E.™
Carrier Film	Rodel R200-T3™	Rodel R200-T3™	Rodel R200-T3™	Rodel R200-T3™
Slurry formulation	3vol% HNO ₃ , 5x10 ⁻³ M Citric acid, 3wt% Al ₂ O ₃ (0.05um)	2vol% HNO ₃ , 2 ² M Citric acid, 3wt% Al ₂ O ₃ (0.05um)	10wt% Colloidal silica, 10 vol% H ₂ O ₂ , pH = 8	
Removal rate (Å/min)	4703	946	Ta: Cu: Oxide 681: 119: 328	
		Selectivity Ratio	5.76: 1: 2.76	

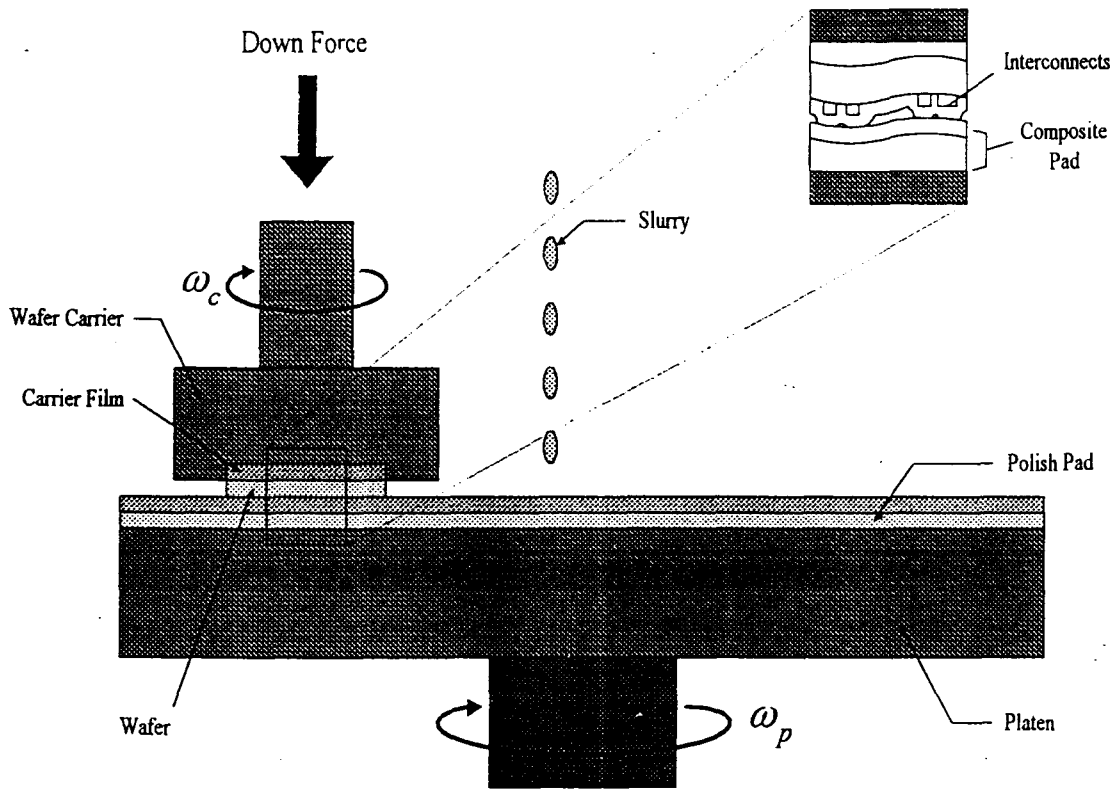


圖 2.1 化學機械研磨機台動作時之概要示意圖

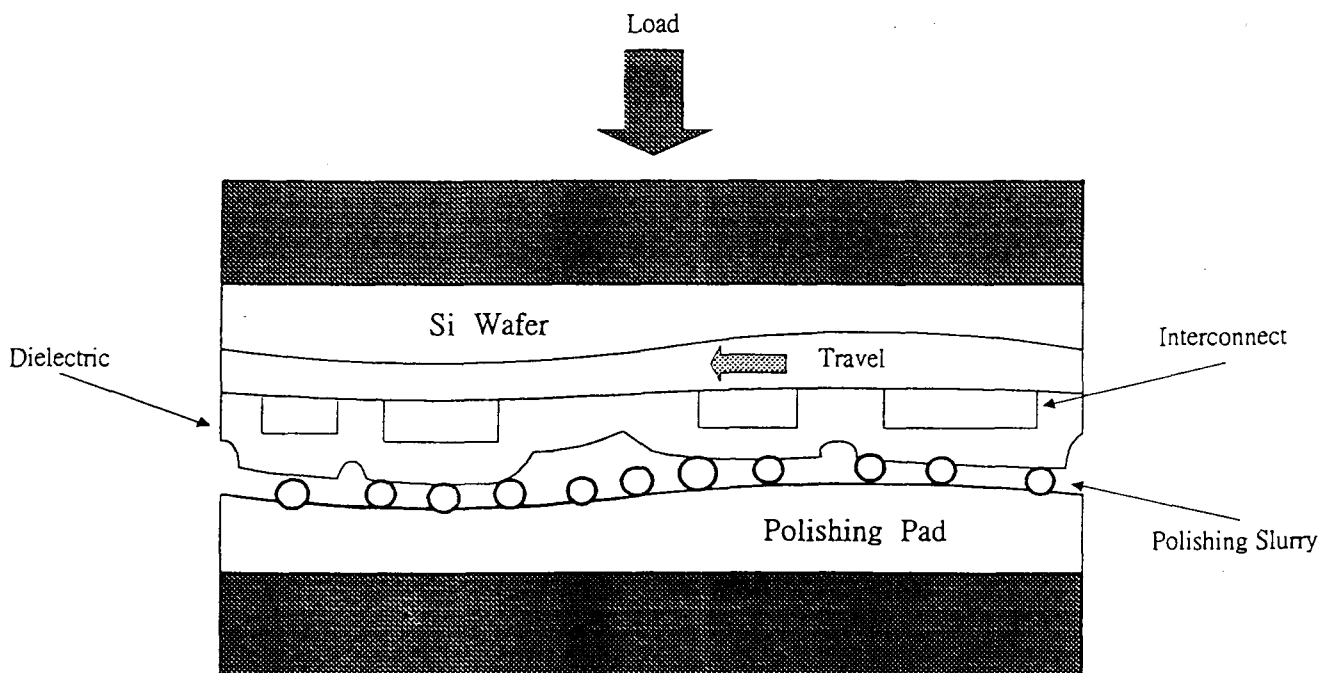
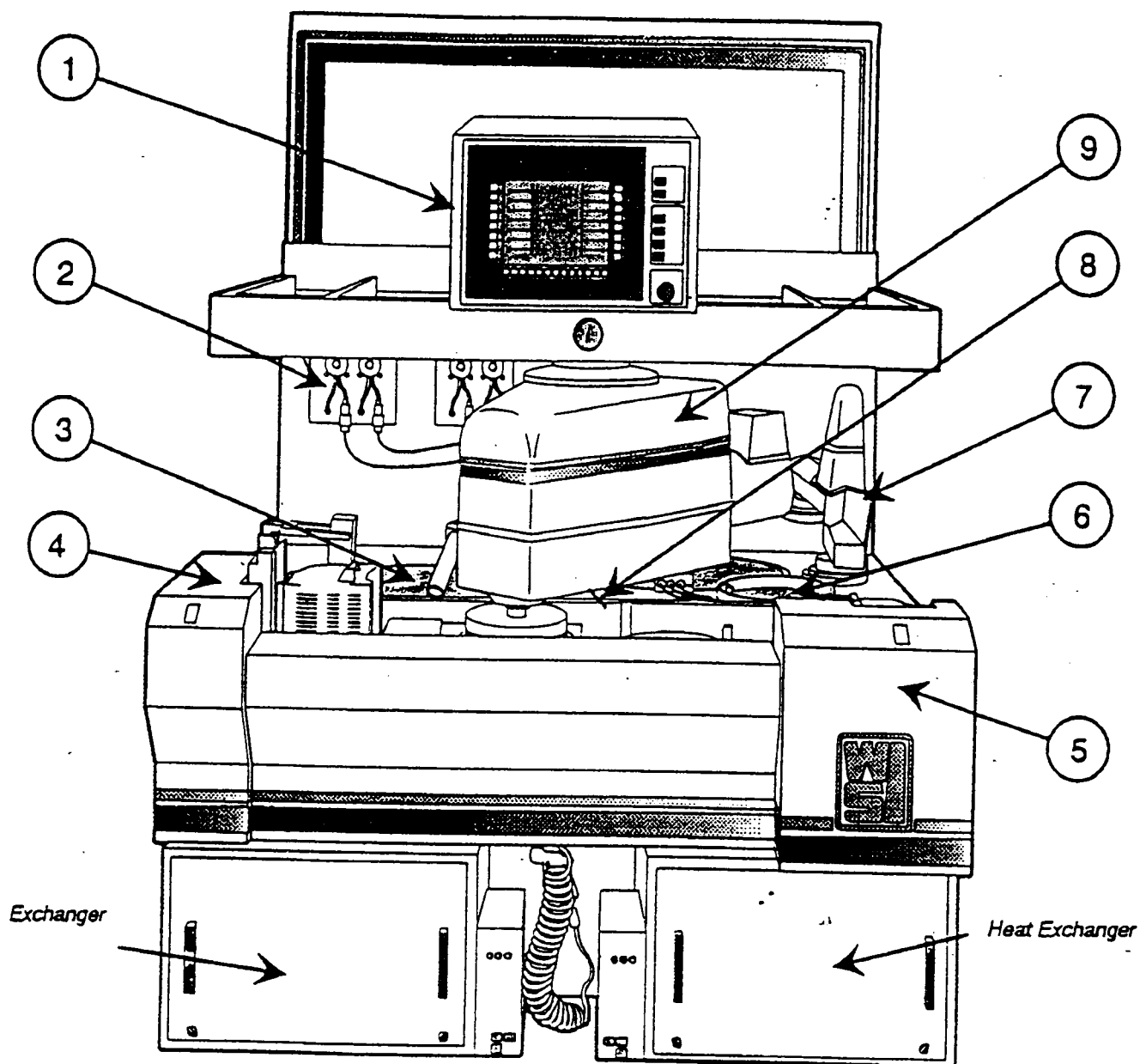


圖 2.2 在研磨時晶片和研磨墊之界面示意圖



- 1 - Control Console & Overarm
- 2 - Slurry Motors & Slurry Final
- 3 - Platens and Drains
- 4 - Unload Station
- 5 - Load Station

- 6 - Clean Station & Slurry Primary
- 7 - Rotating Pad Conditioner II
- 8 - Polish Arm Drive
- 9 - Polish Arm

- Heat Exchanger

圖 2.3 化學機械研磨機台 Westech Model 372M

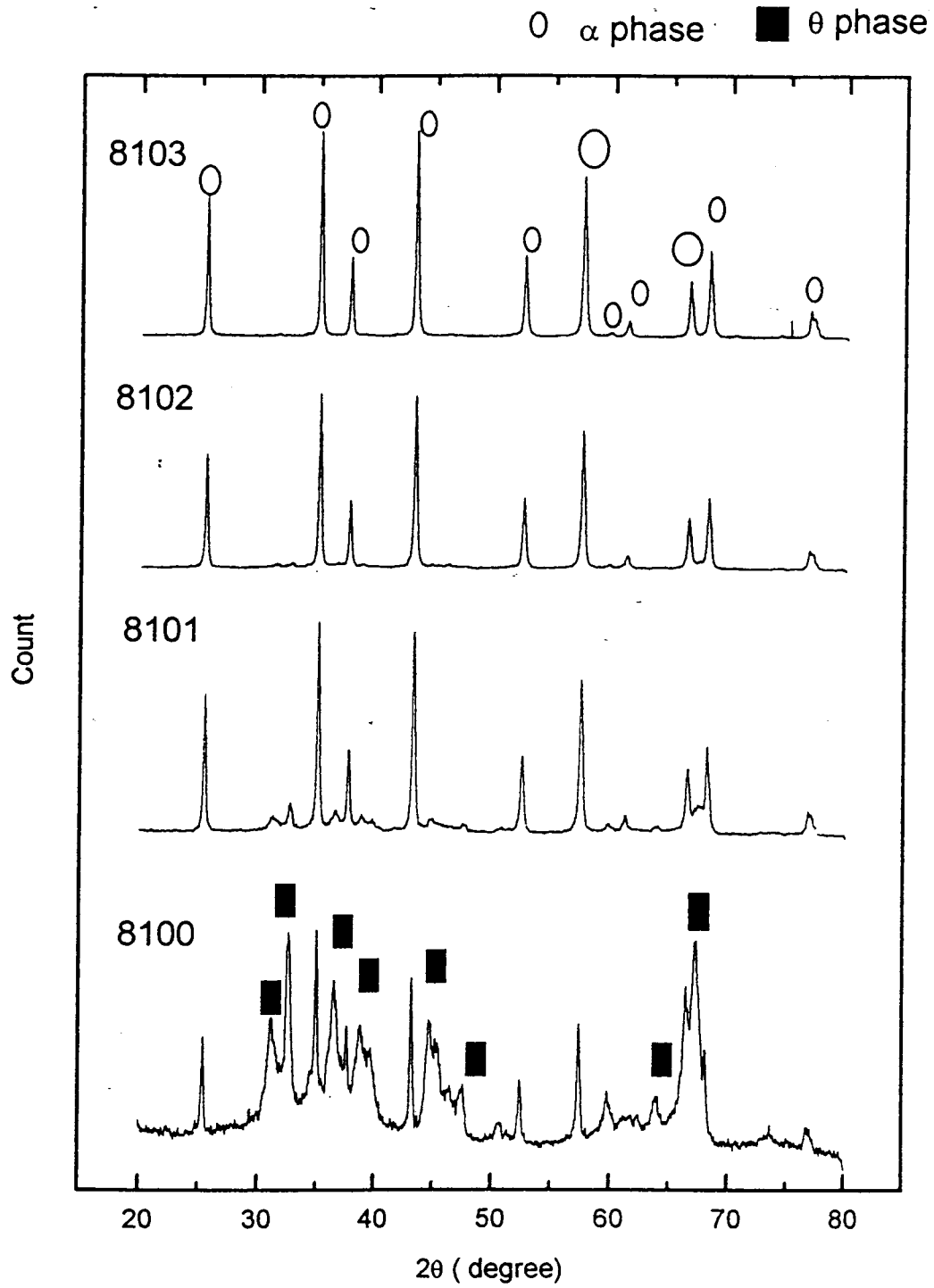


圖 3.1 商用 Al_2O_3 粉末之 XRD 分析結果

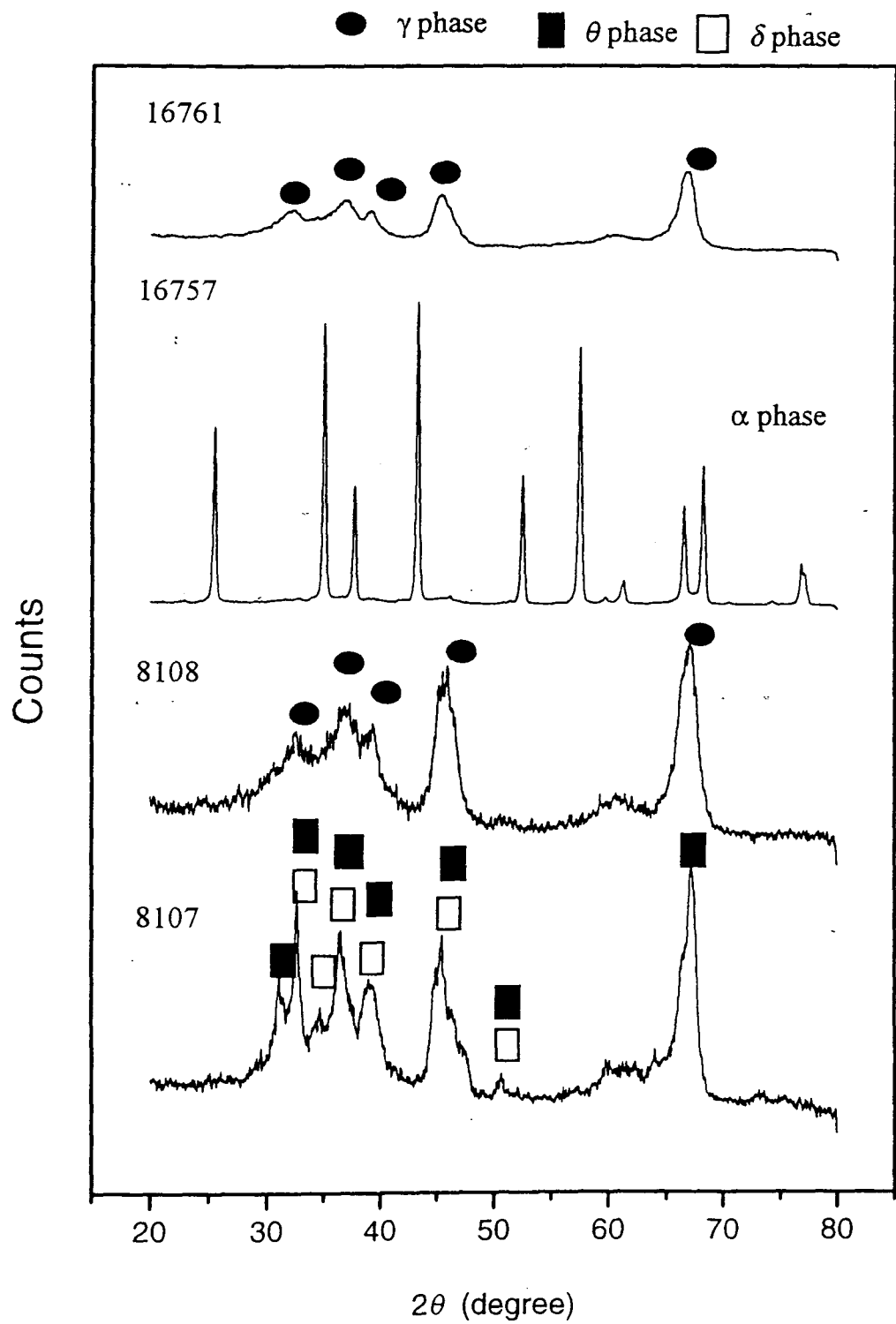
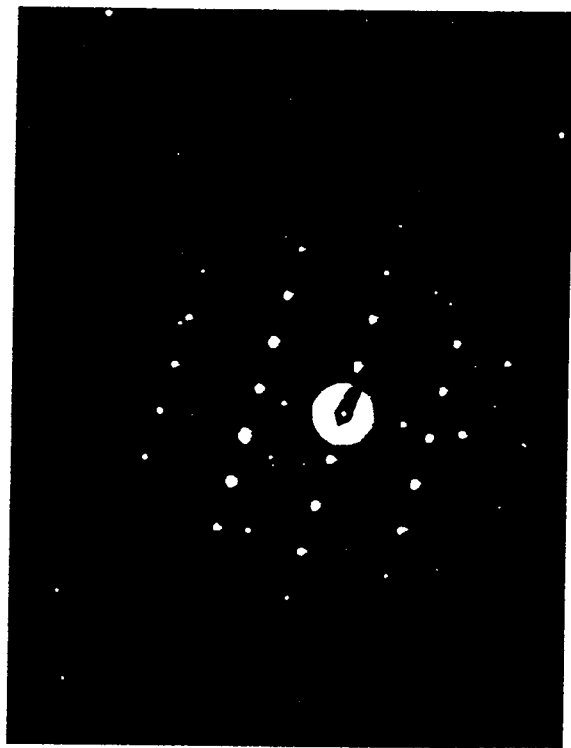


圖 3.2 商用 Al_2O_3 粉末之 XRD 分析結果



(a)

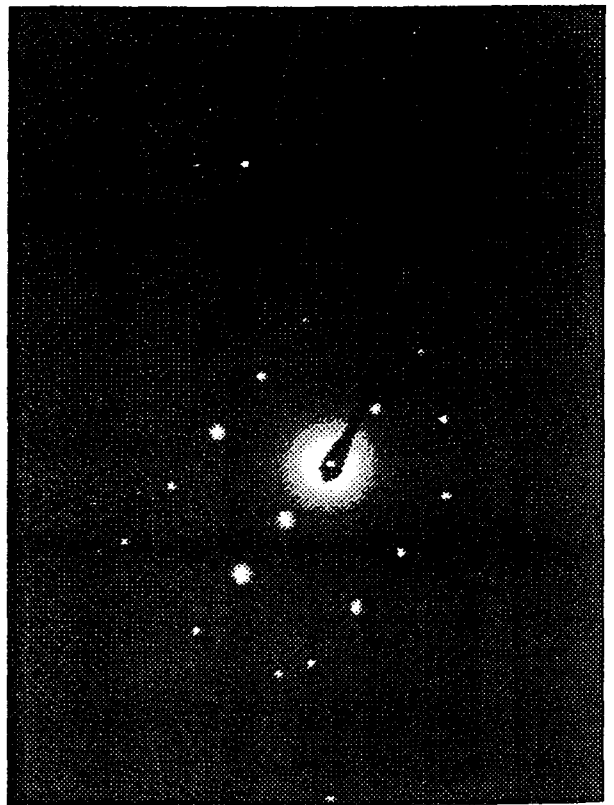
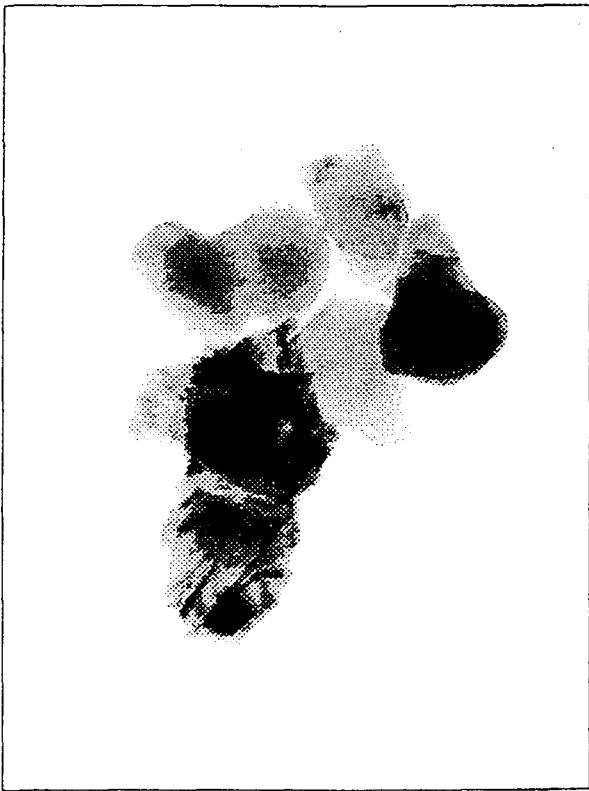


(b)

圖 3.3 商用 Al₂O₃ 粉末之 STEM 觀察結果(a. 8100 b. 8101)

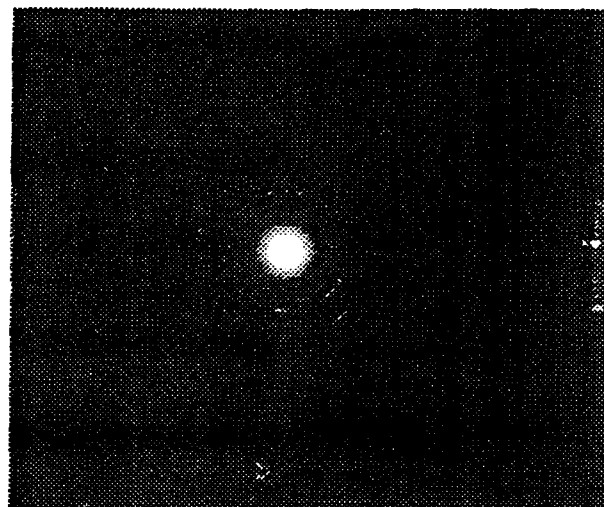
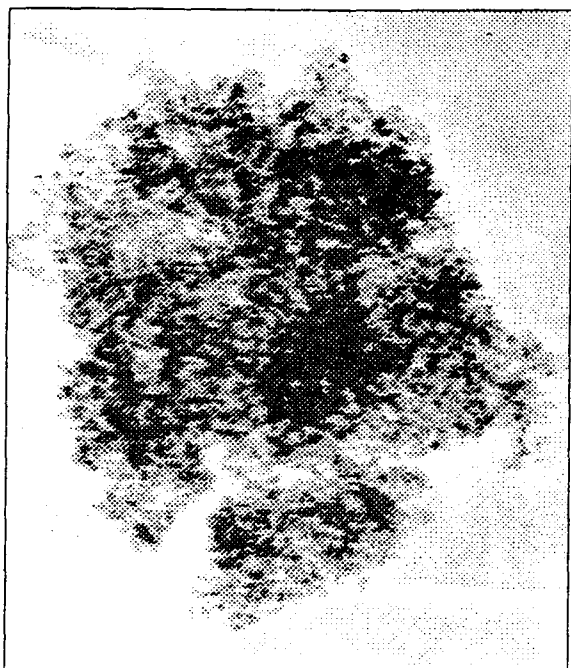


(a)

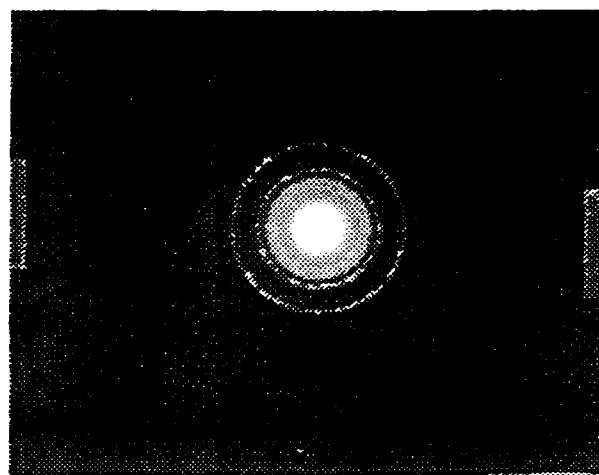


(b)

圖 3.4 商用 Al₂O₃ 粉末之 STEM 觀察結果(a. 8102 b. 8103)

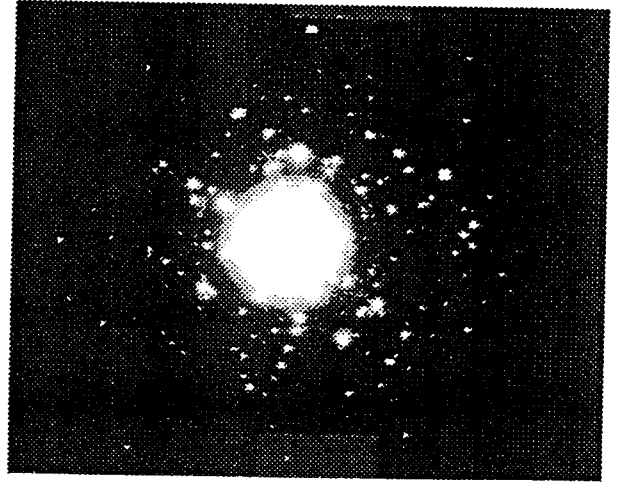


(a)

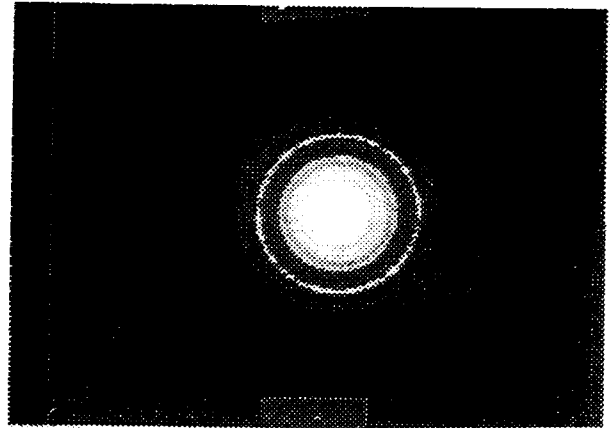
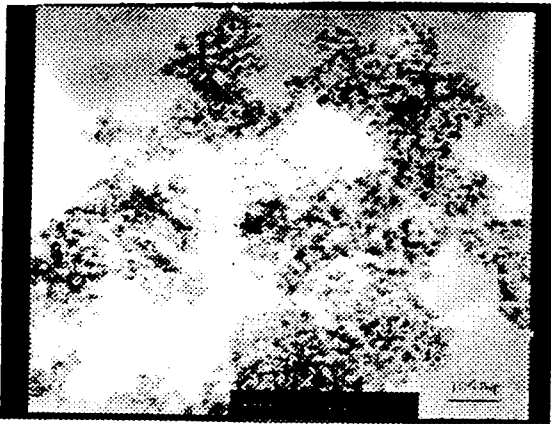


(b)

圖 3.5 商用 Al₂O₃ 粉末之 STEM 觀察結果(a. 8107 b. 8108)



(a)



(b)

圖 3.6 商用 Al_2O_3 粉末之 STEM 觀察結果 (a. 16757b. 16761)

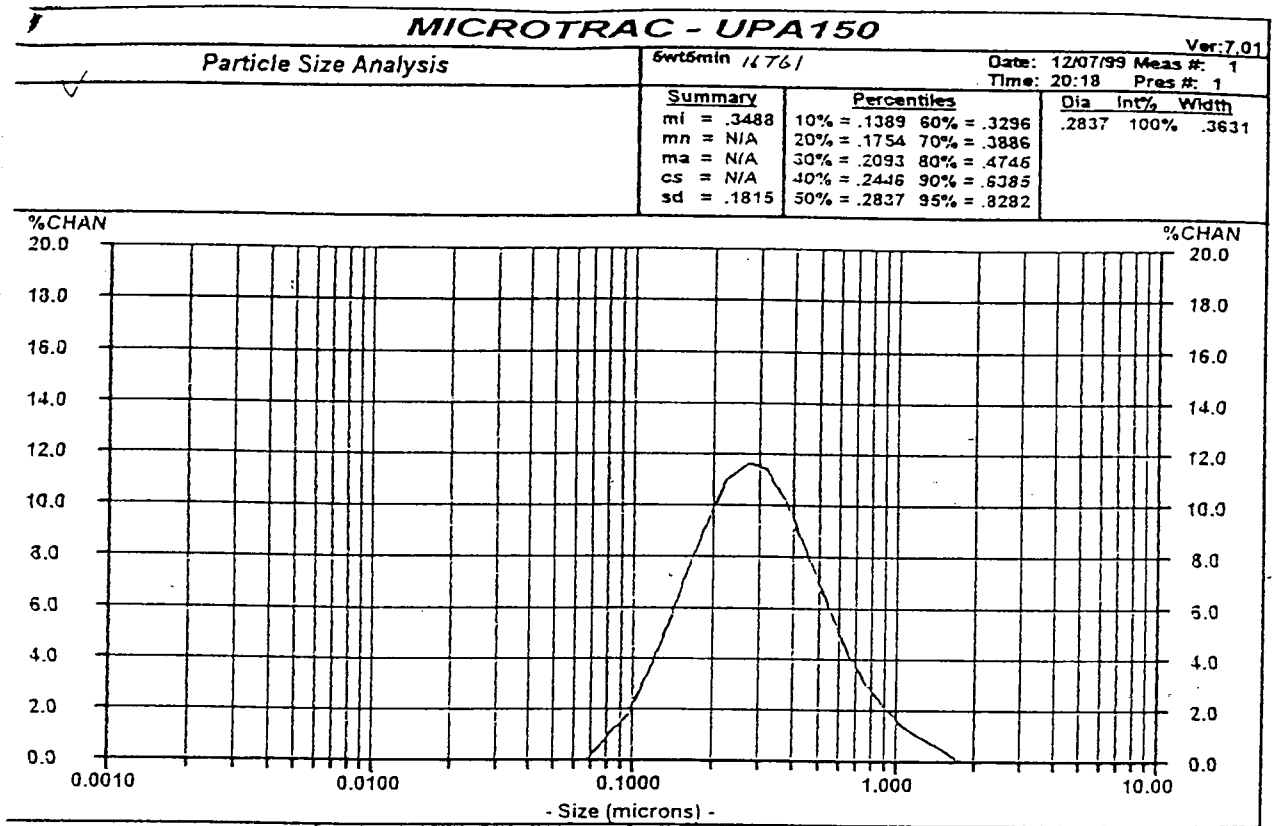


圖 3.7 商用氧化鋁粉末在水溶液中的粒徑分佈

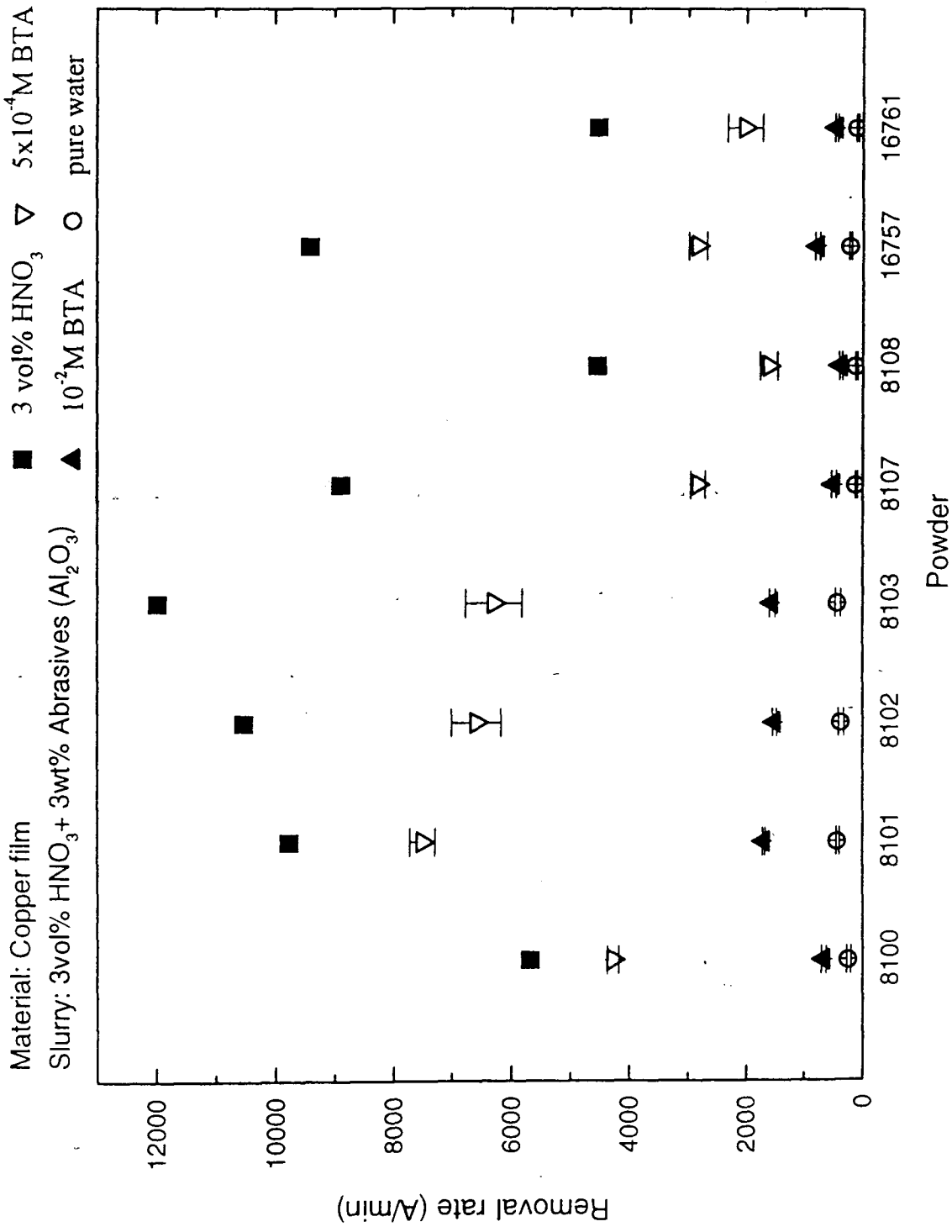


圖 4.1 商用氧化鋁粉末在 HNO₃/BTA Slurry 中 Cu CMP 研磨速率分佈

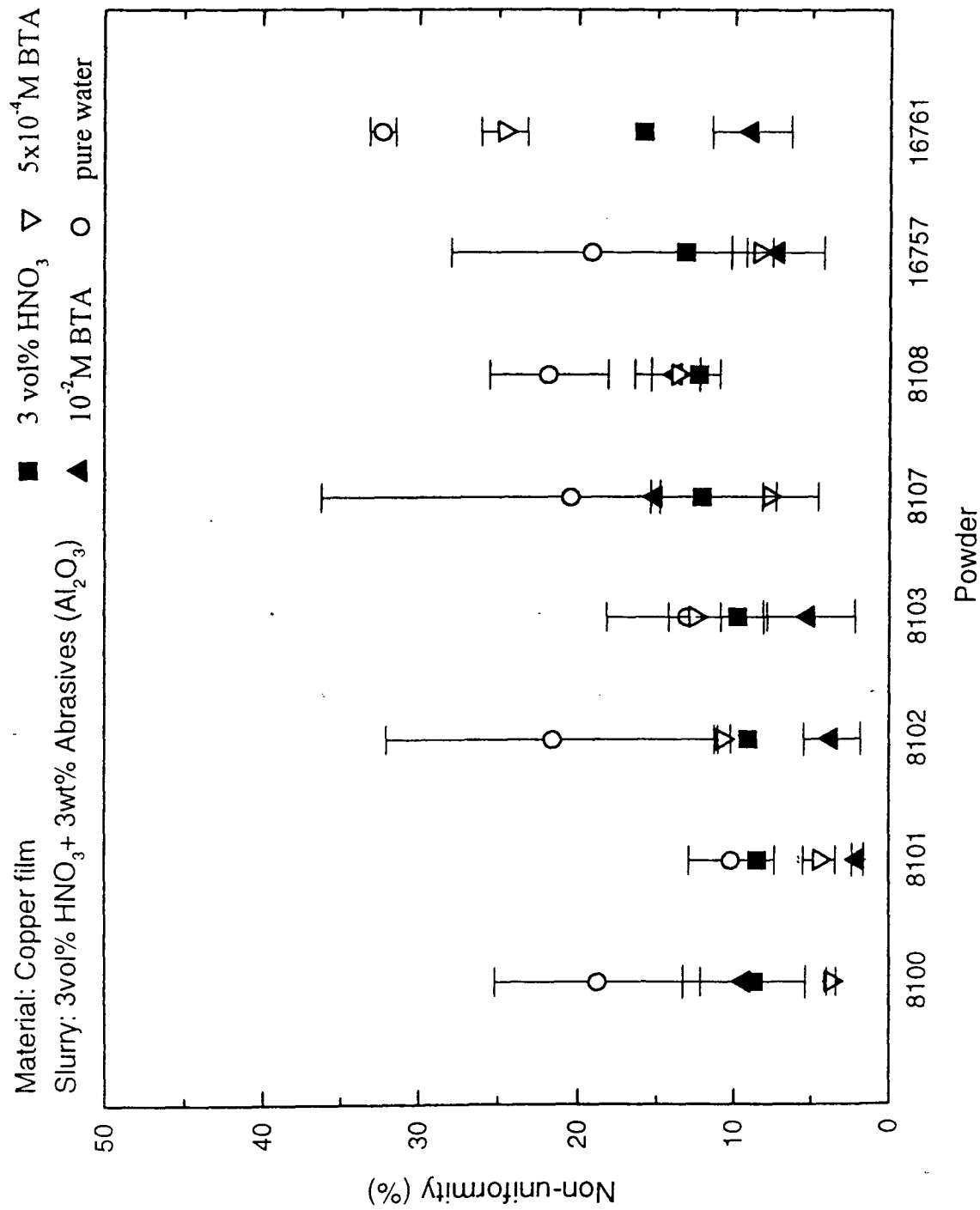


圖 4.2 商用氧化鋁粉末在 HNO₃/BTA Slurry 中 Cu CMP 研磨不均勻度分佈

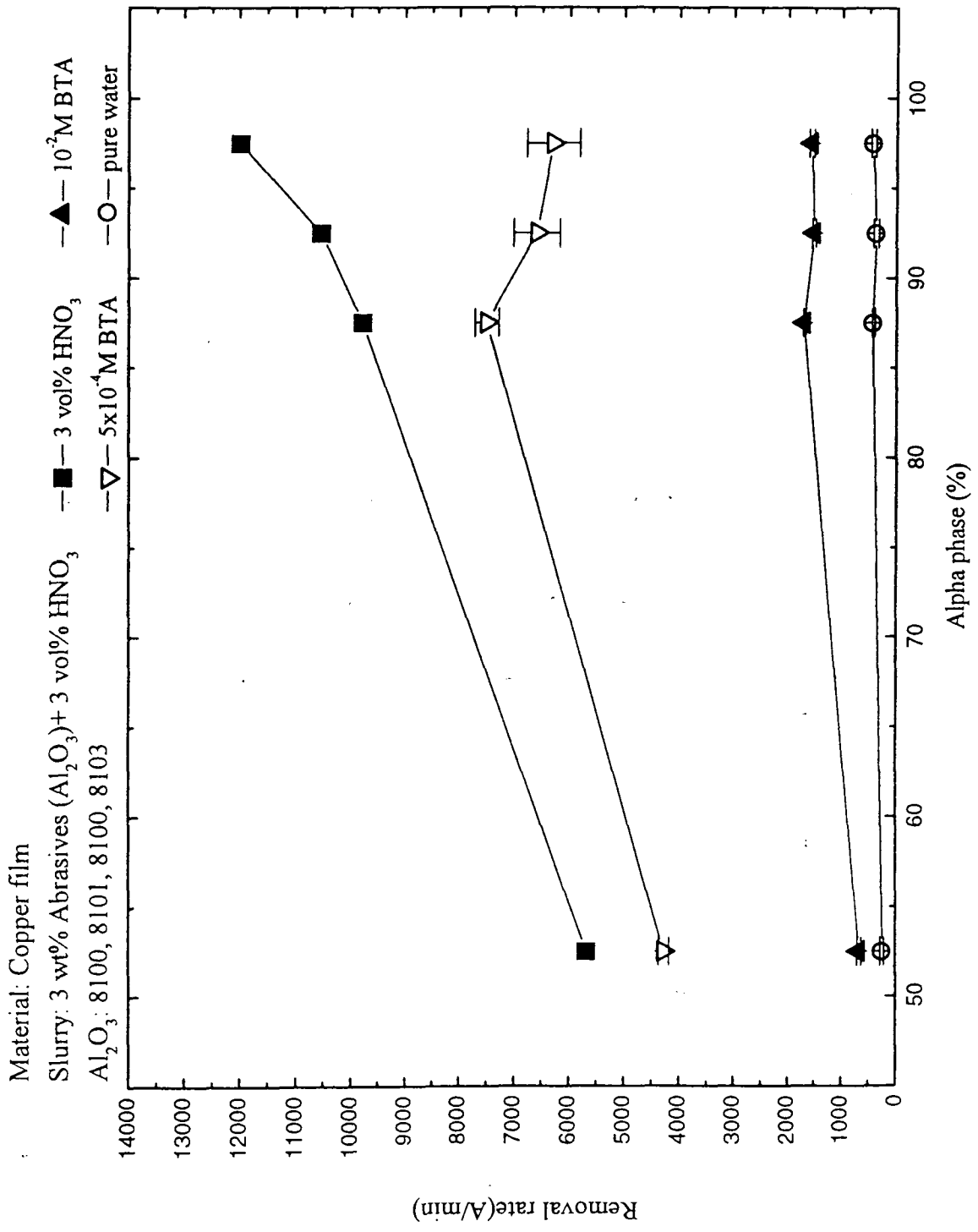


圖 4.3 α - Al_2O_3 含量對 HNO_3 /BTA Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

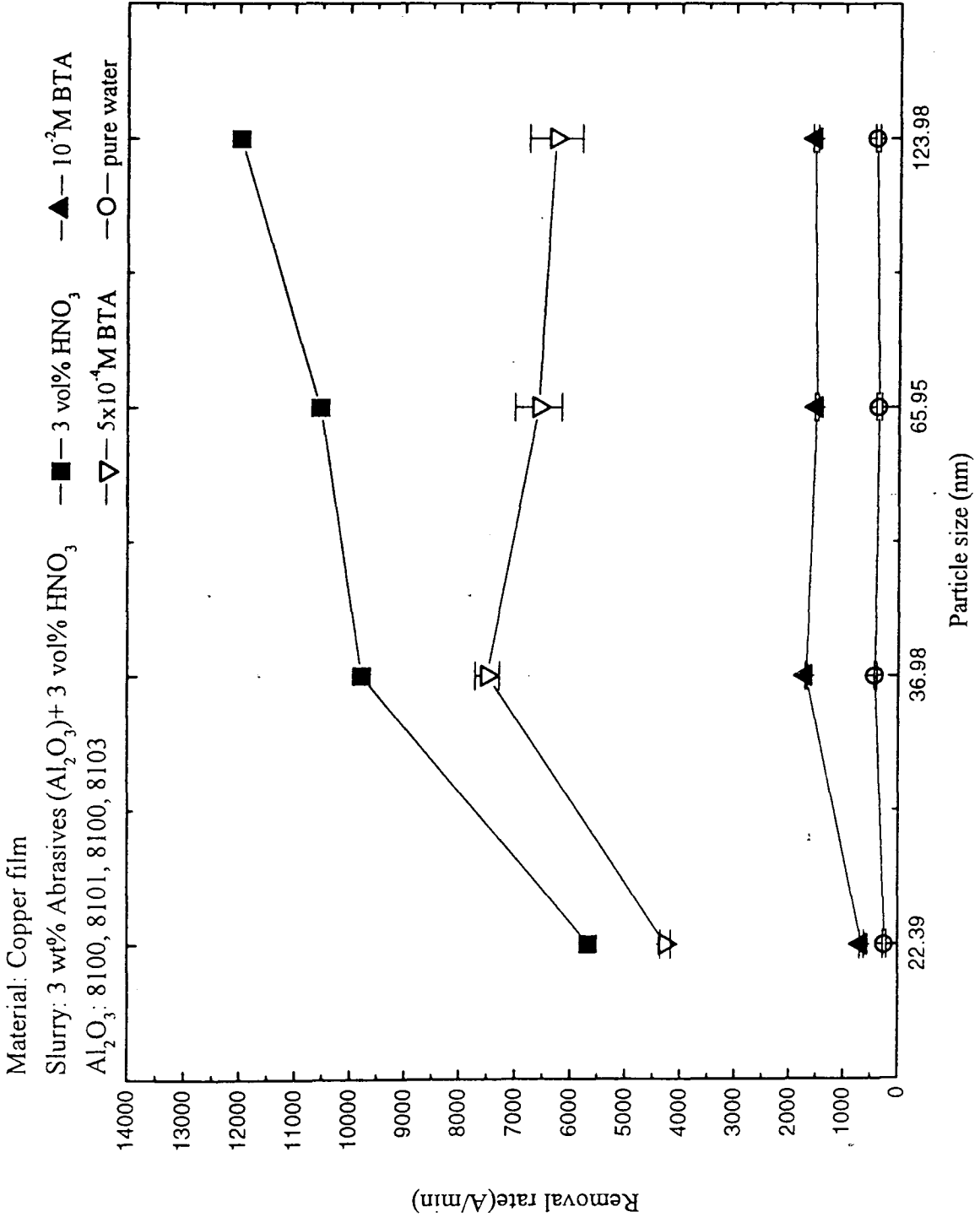


圖 4.4 粉體粒徑對 HNO_3 /BTA Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

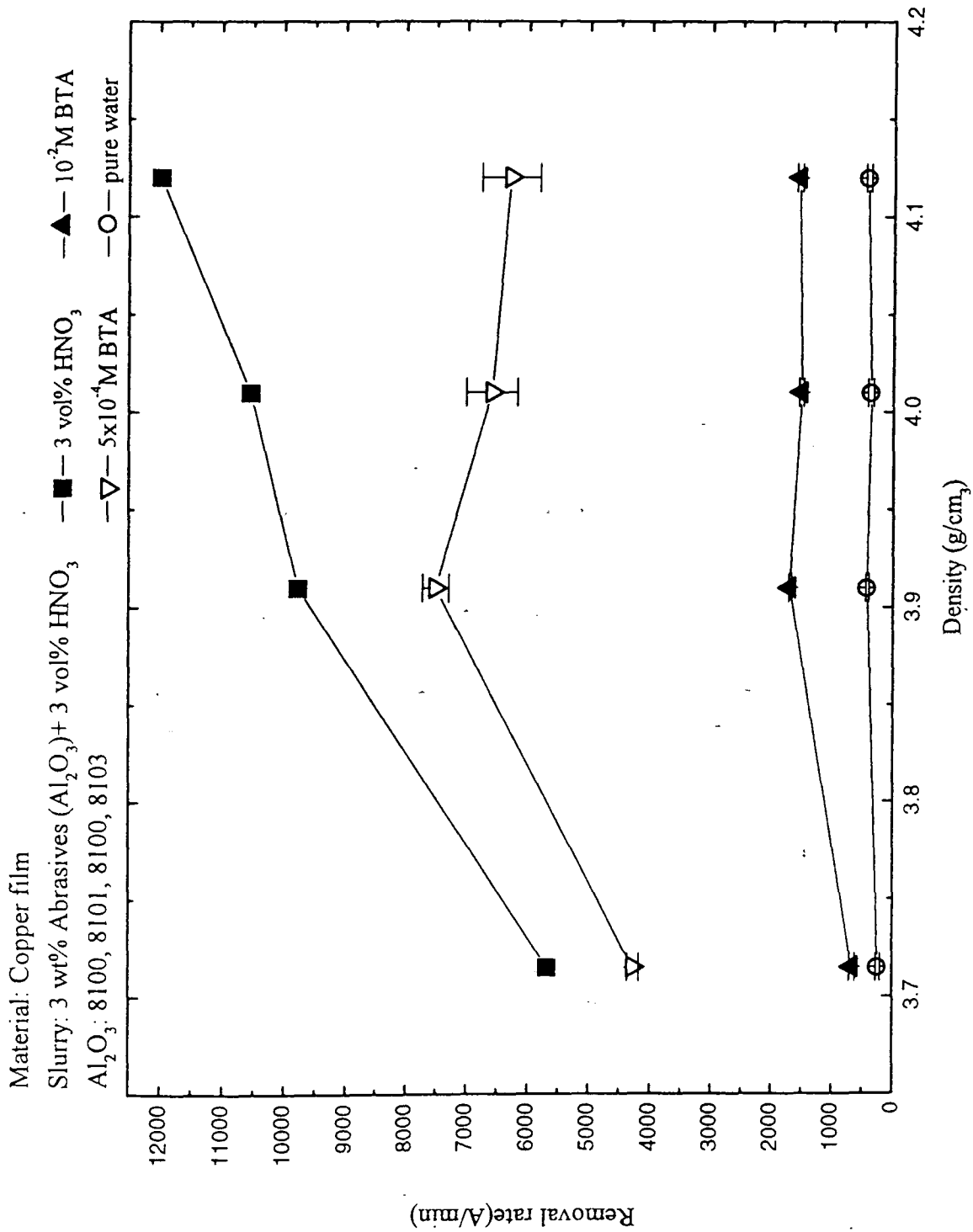


圖 4.5 粉體密度對 HNO_3/BTA Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

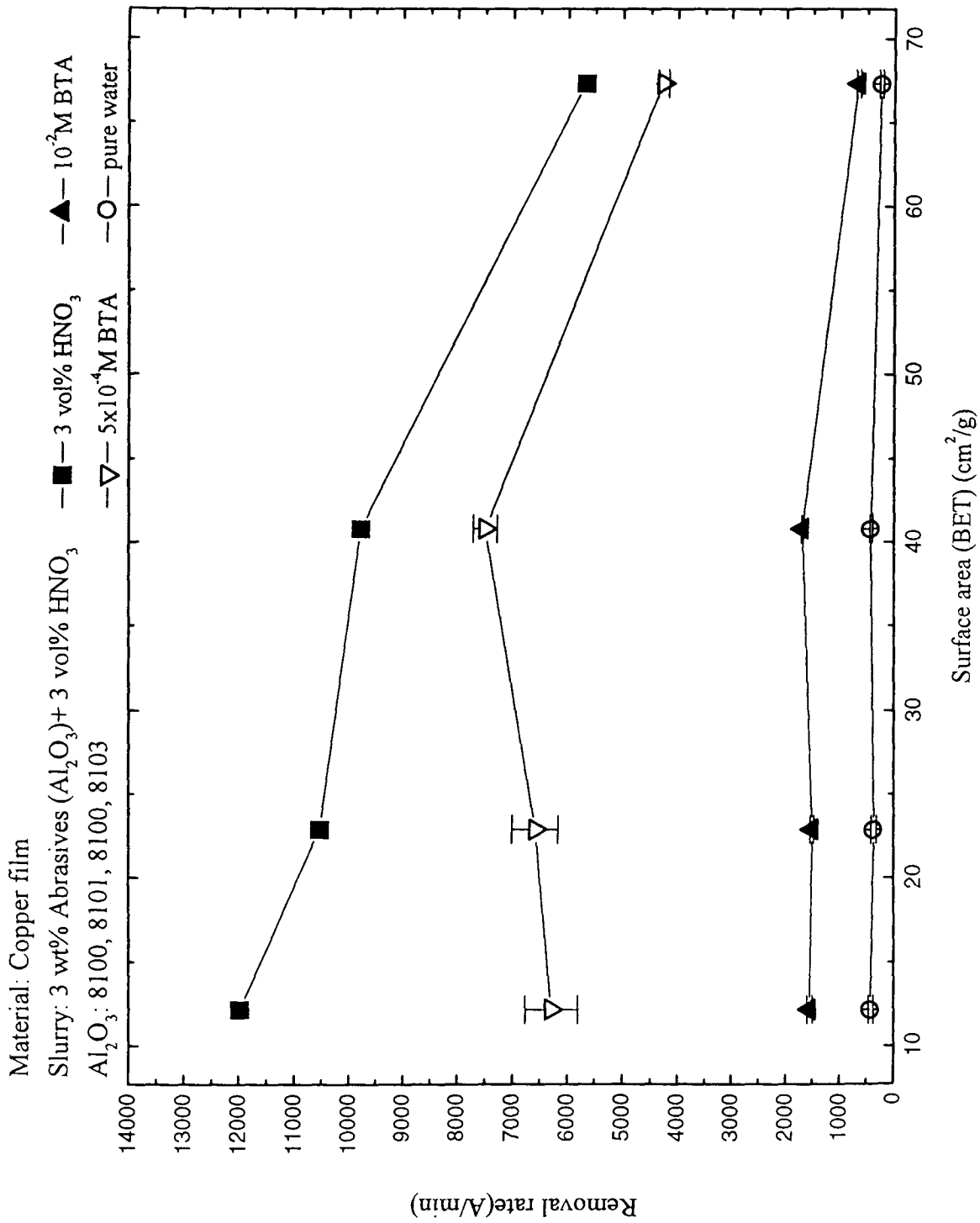


圖 4.6 BET 對 HNO_3 /BTA Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

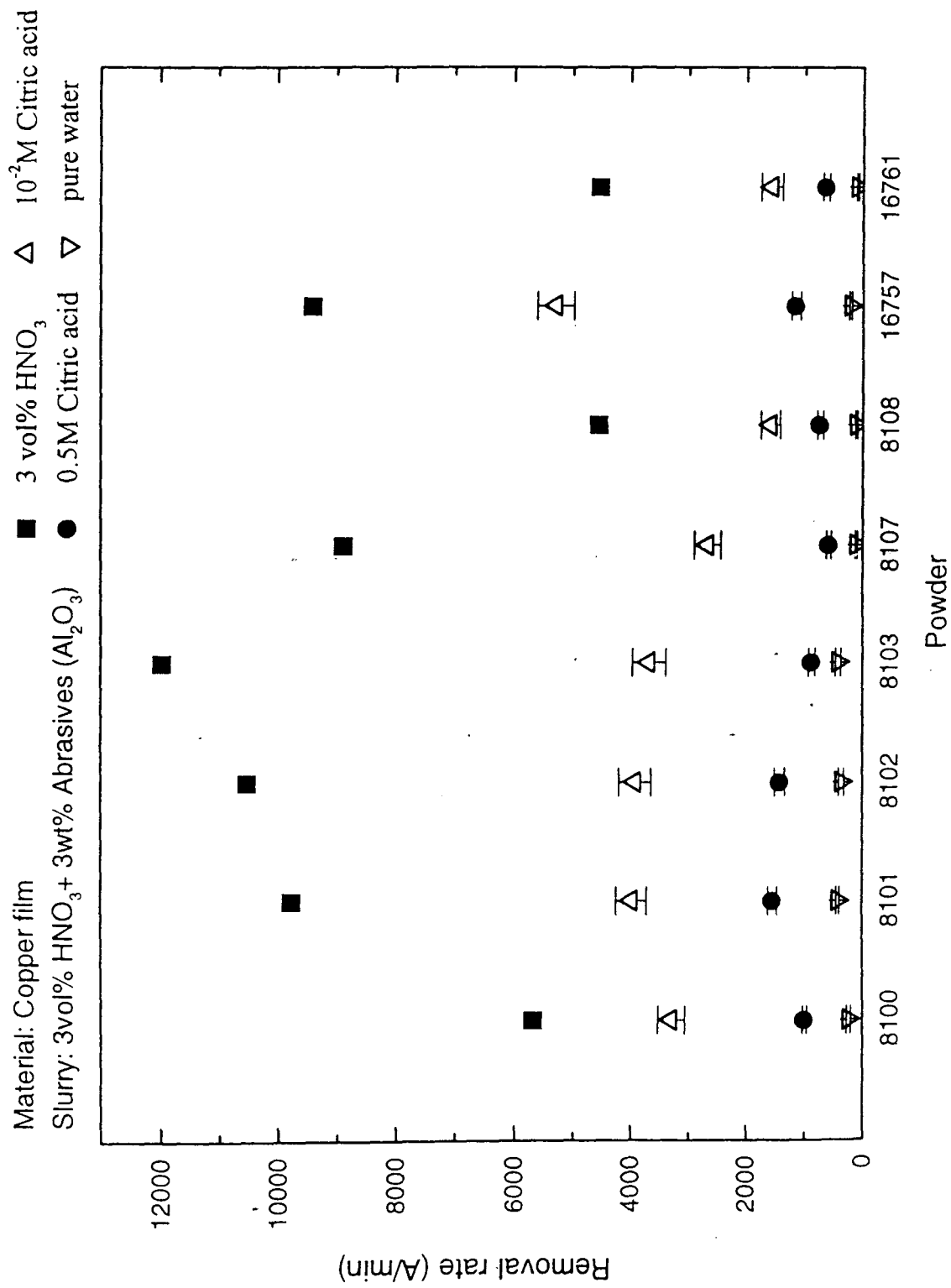


圖 4.7 商用氧化鋁粉末在 HNO₃/Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨速率分佈

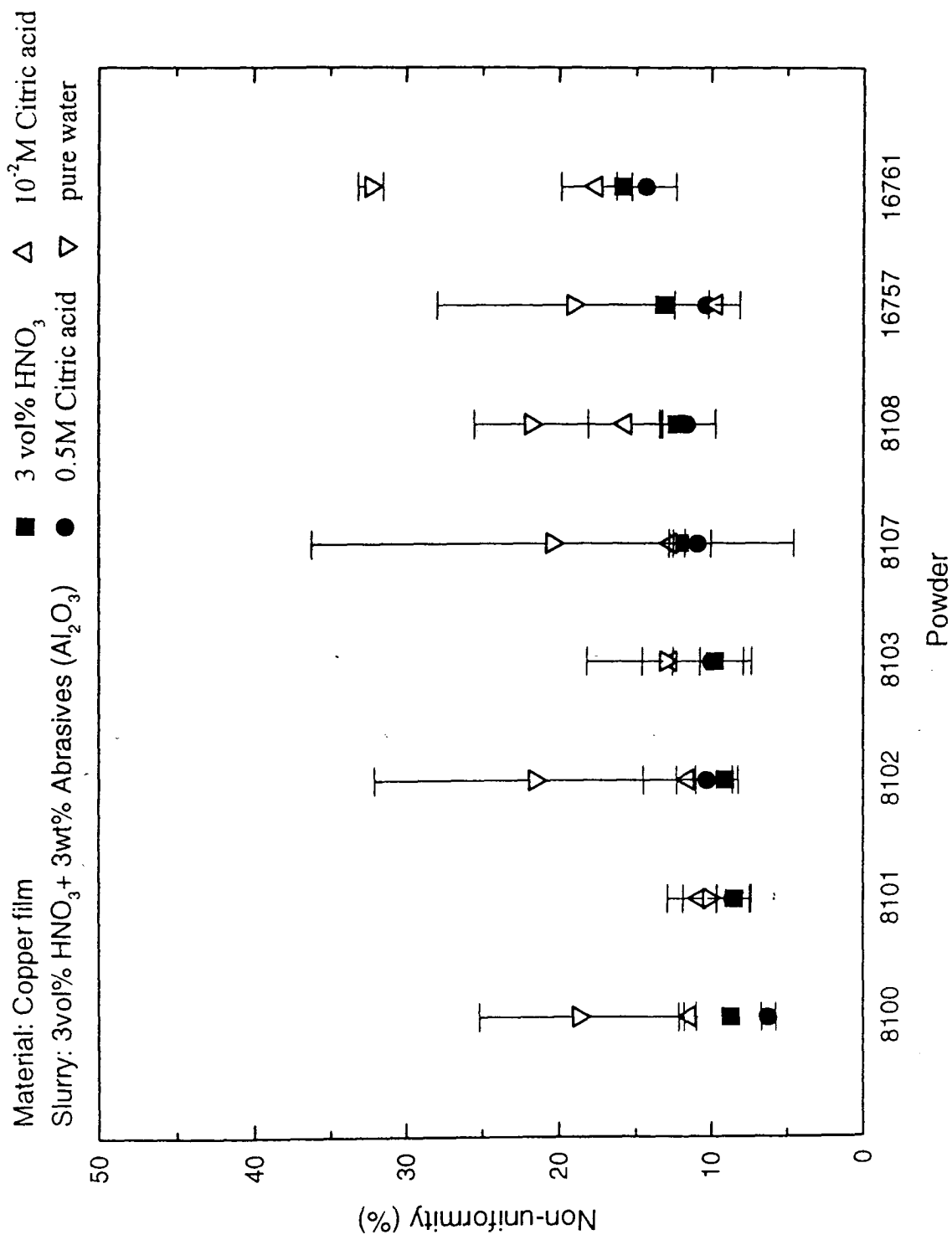


圖 4.8 商用氧化鋁粉末在 HNO₃/Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨不均勻度分佈

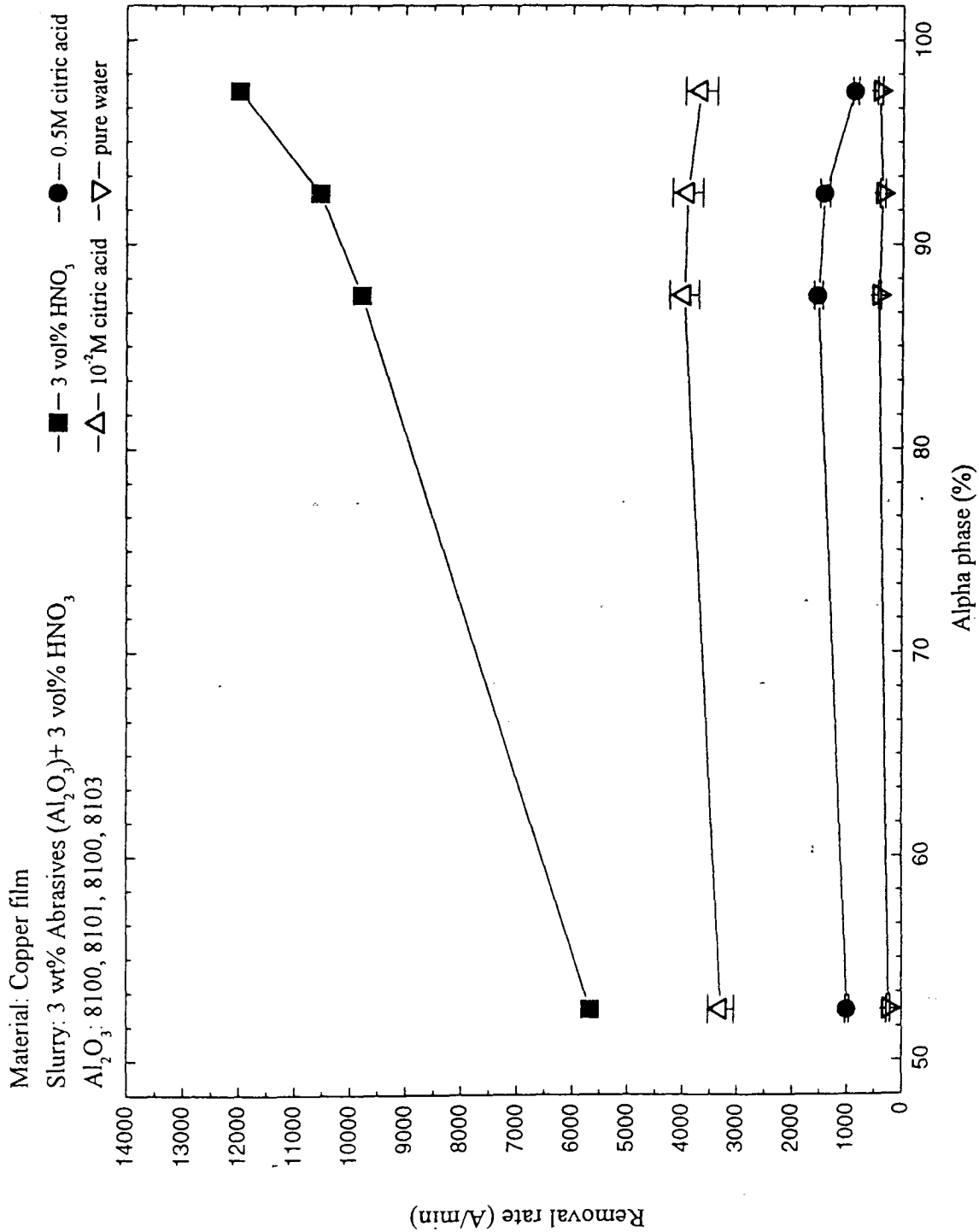


圖 4.9 $\alpha-Al_2O_3$ 含量對 HNO_3 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

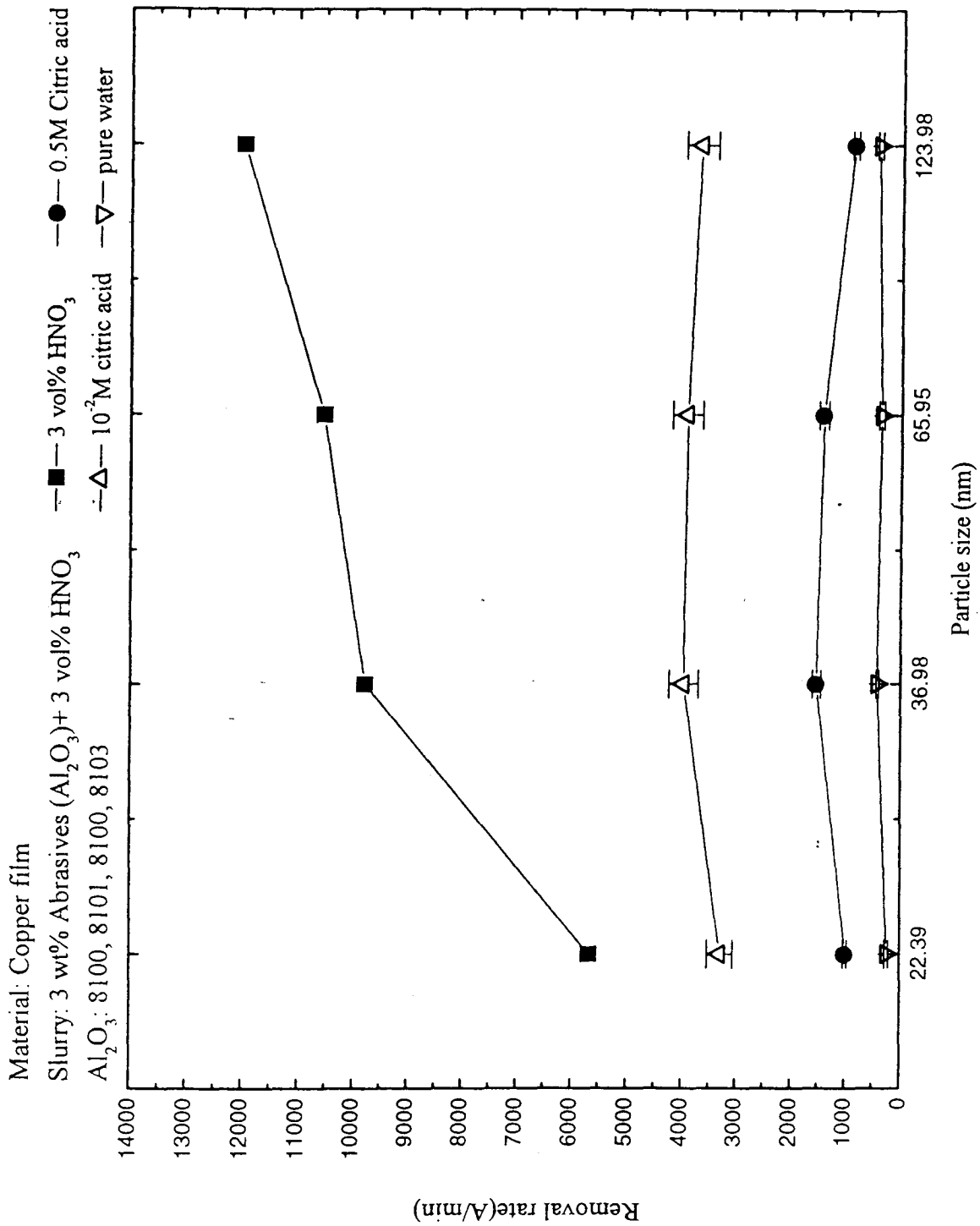


圖 4.10 粉體粒徑對 HNO_3 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

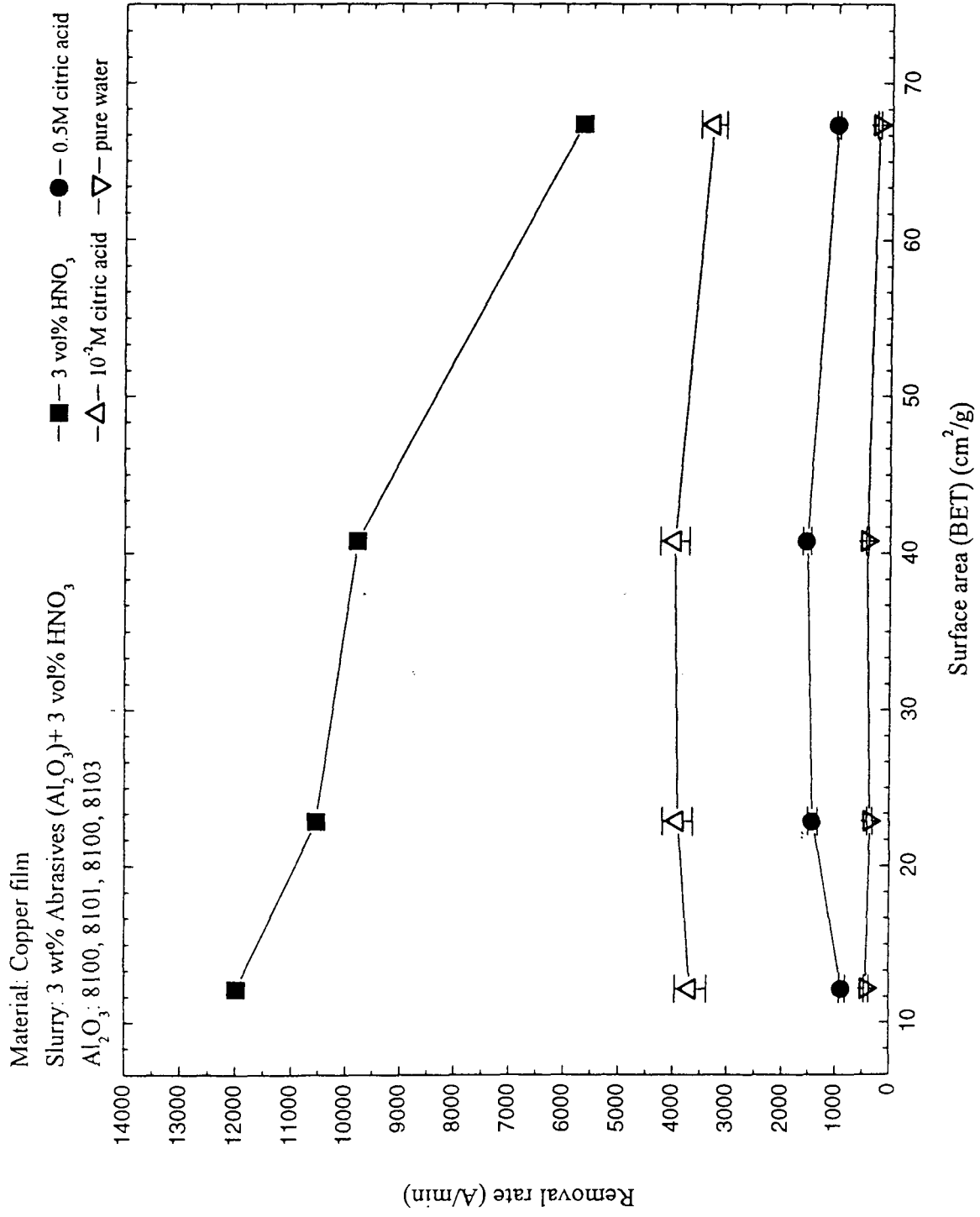


圖 4.12 BET 對 HNO_3 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的影響

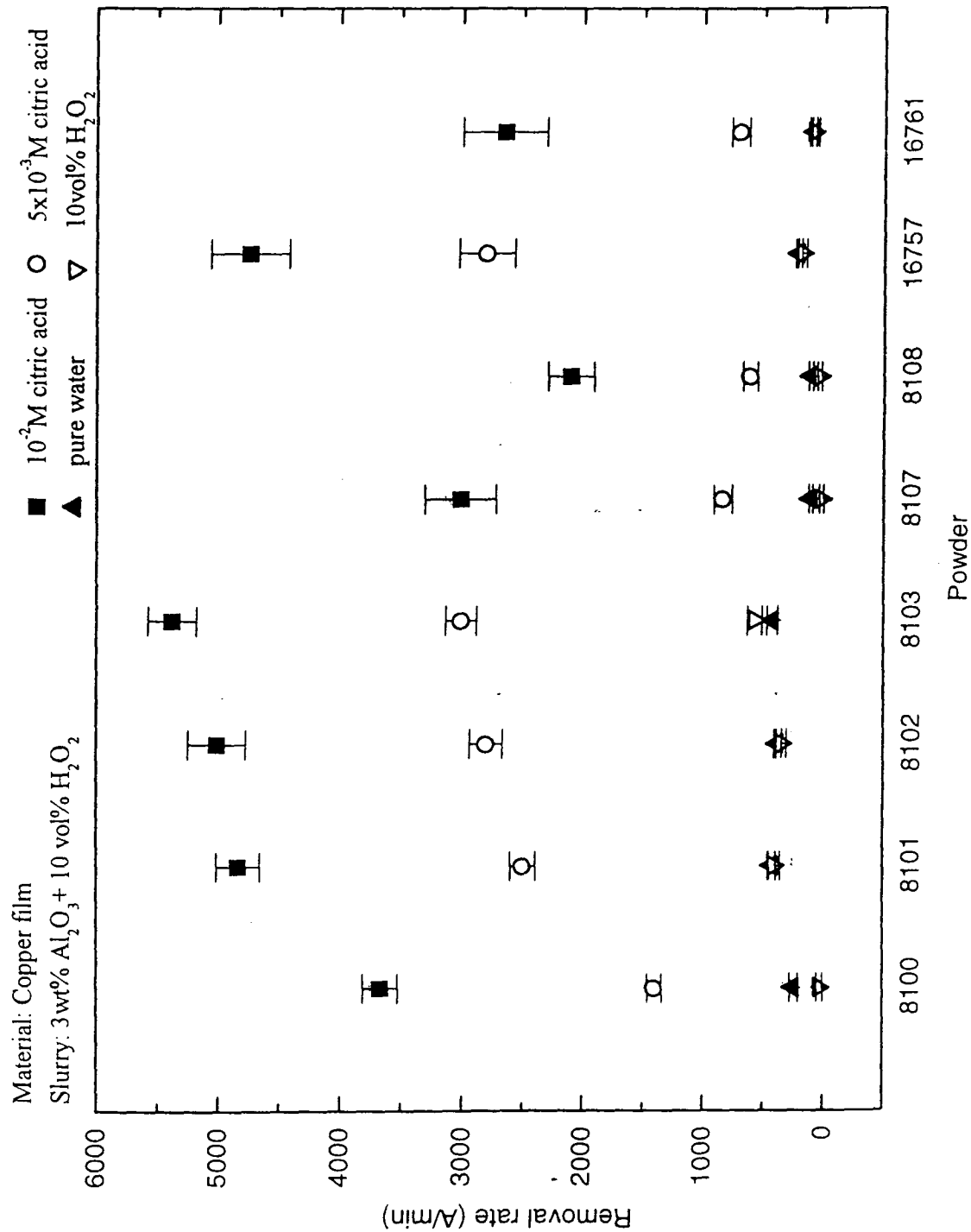


圖 4.13 商用氧化鋁粉末在 H_2O_2 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨速率分佈

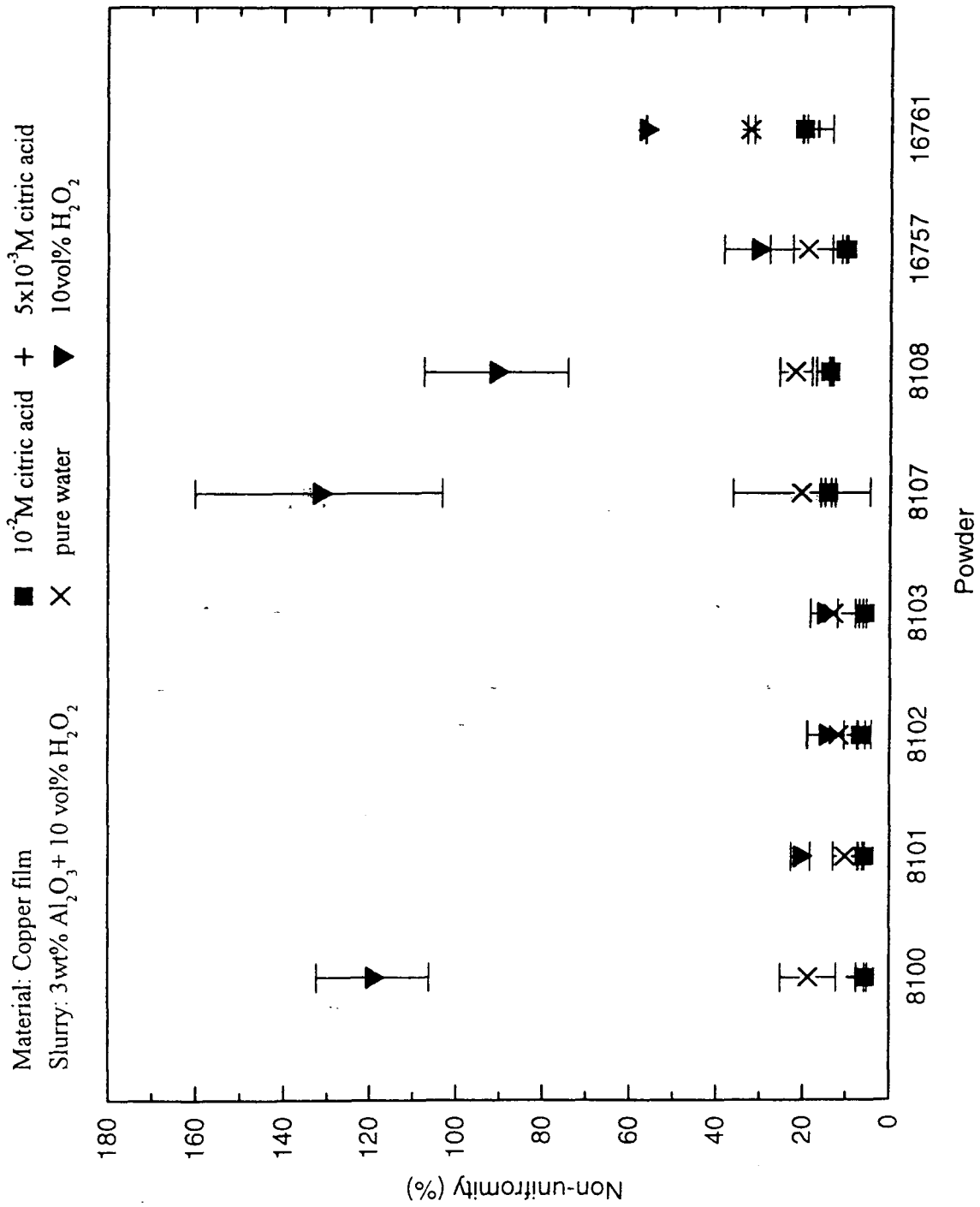


圖 4.14 商用氧化鋁粉末在 H₂O₂/Citric Slurry 中 Cu CMP

研磨不均勻度分佈

Material: copper film

Slurry: 3 wt% Abrasives (Al_2O_3) + 10 vol% H_2O_2

Al_2O_3 : 8100, 8101, 8102, 8103

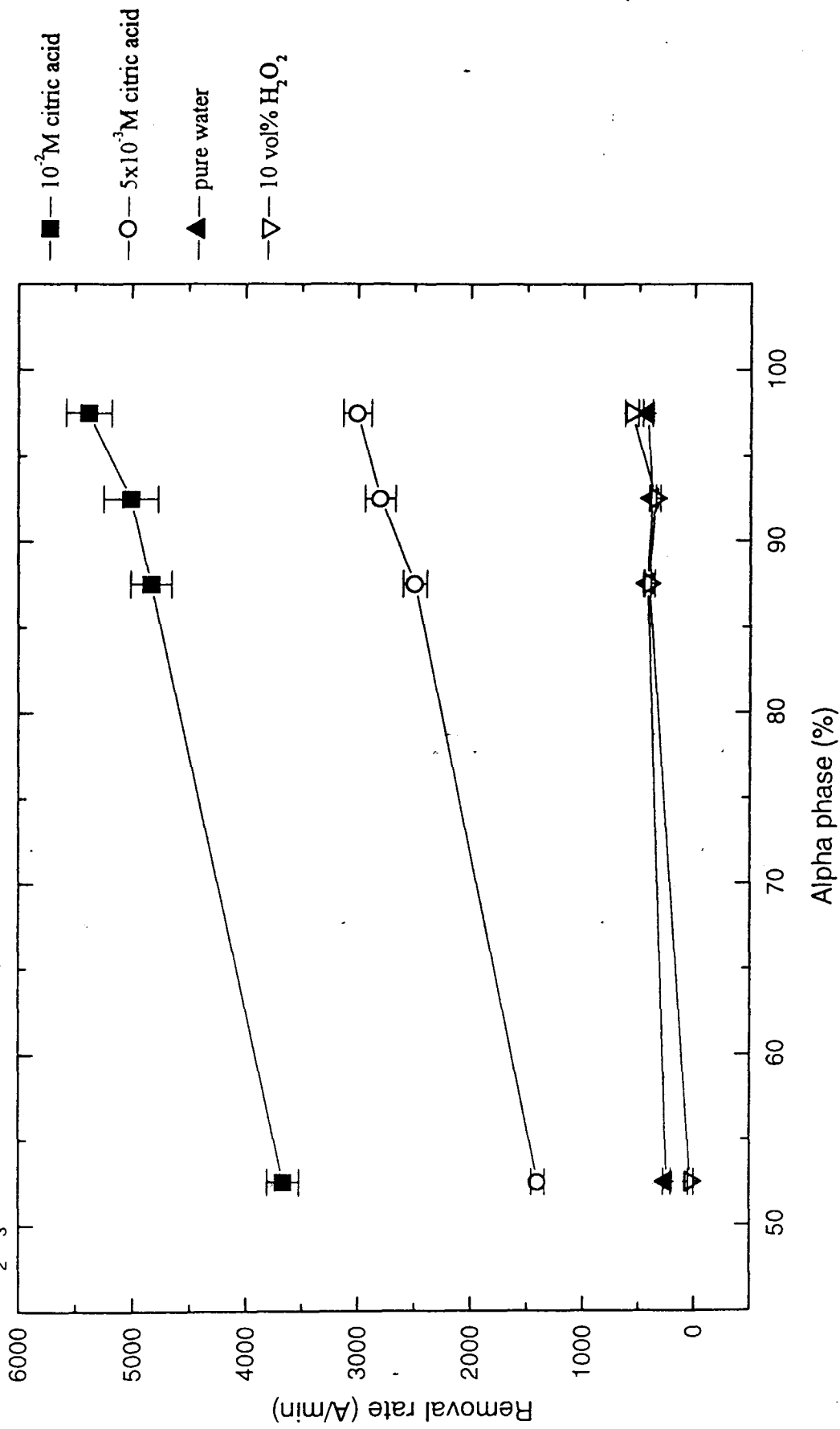


圖 4.15 α - Al_2O_3 含量對 H_2O_2 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研

磨速率的影響

Material: copper film

Slurry: 3 wt% Abrasives(Al_2O_3)+ 10 vol% H_2O_2

Al_2O_3 : 8100, 8101, 8102, 8103

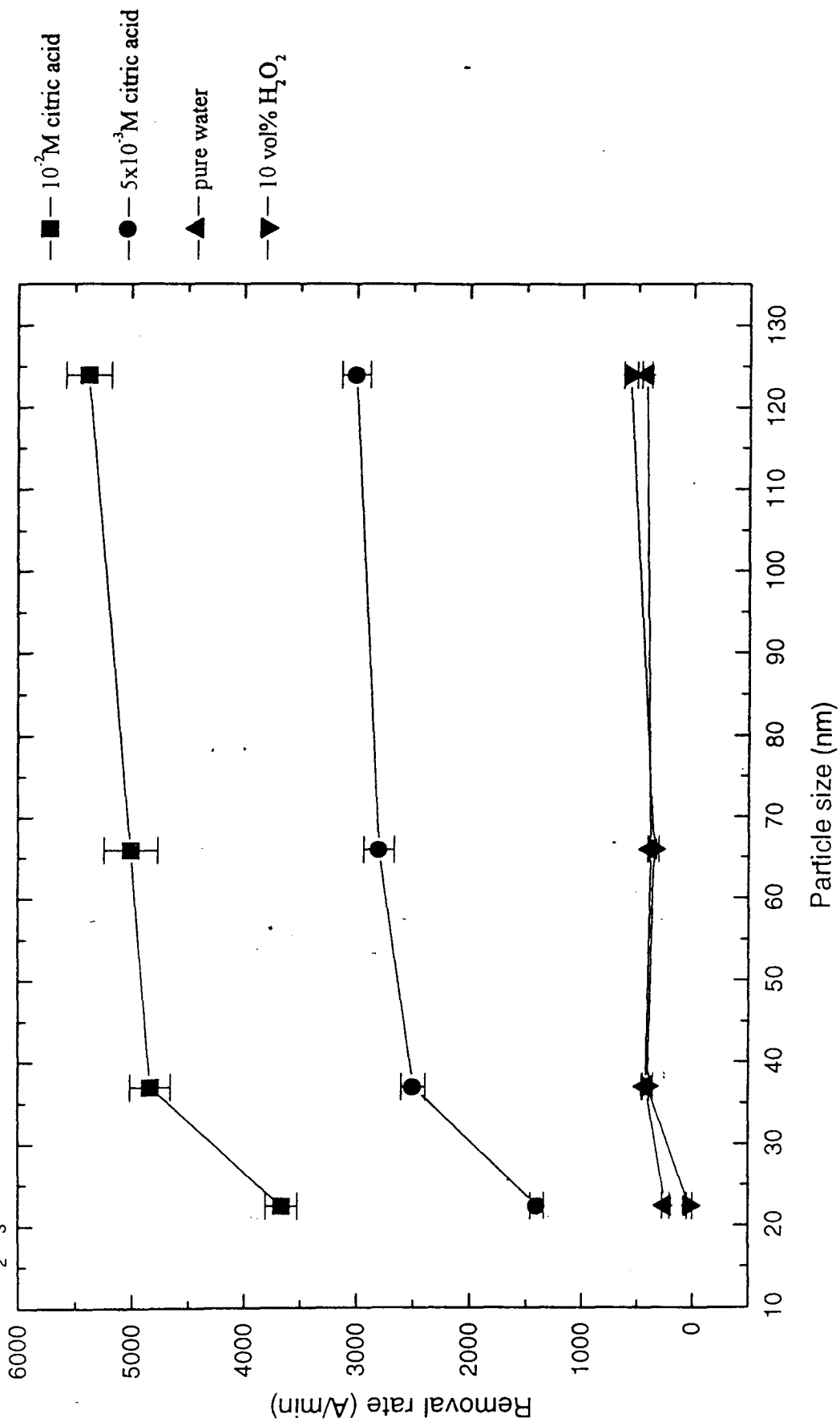


圖 4.16 粉體粒徑對 H_2O_2 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨

速率的影響

Material: copper film

Slurry: 3 wt% Abrasives(Al_2O_3)+ 10 vol% H_2O_2

Al_2O_3 : 8100, 8101, 8102, 8103

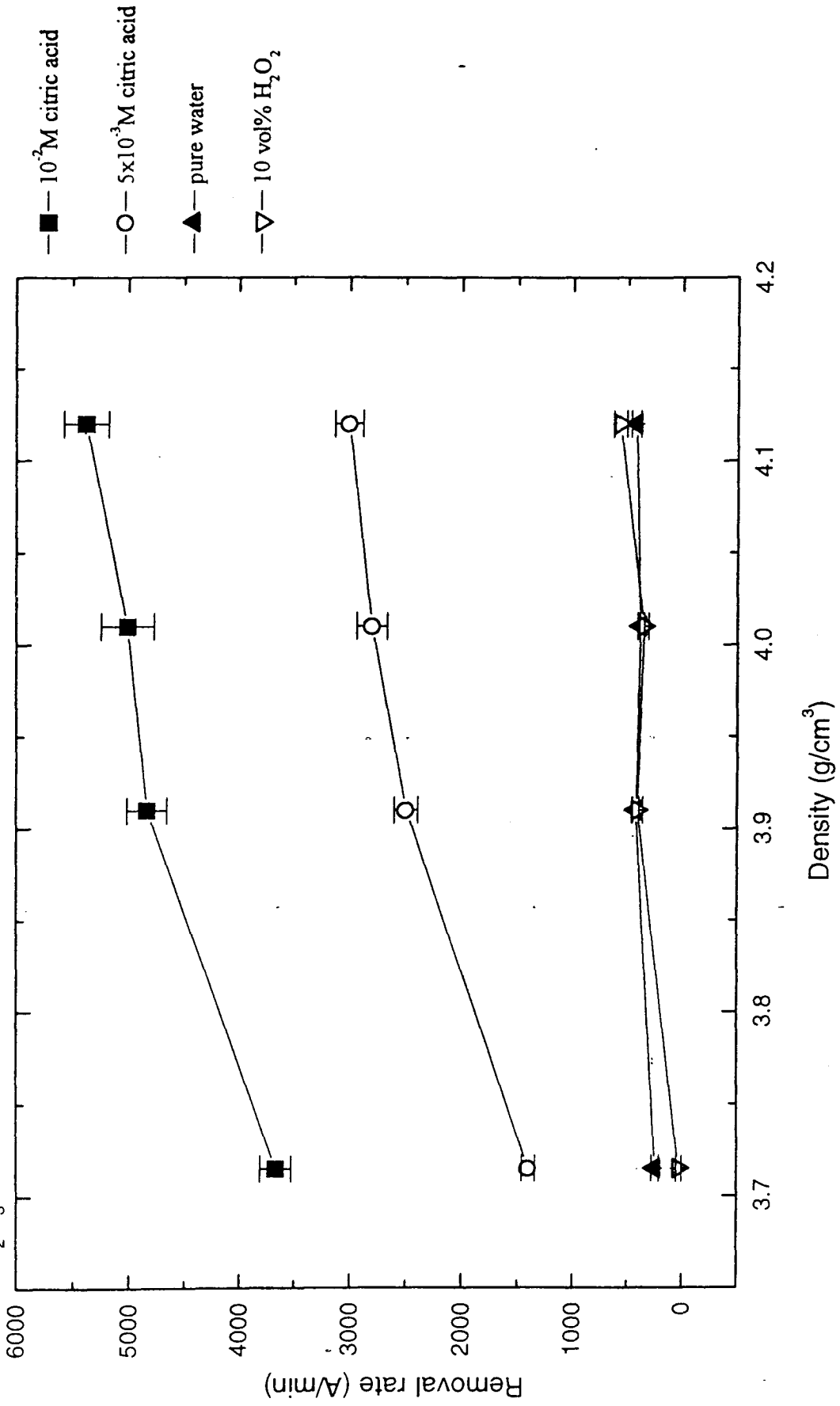


圖 4.17 粉體密度對 H_2O_2 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨

速率的影響

Material: copper film

Slurry: 3 wt% Abrasives (Al_2O_3) + 10 vol% H_2O_2

Al_2O_3 : 8100, 8101, 8102, 8103

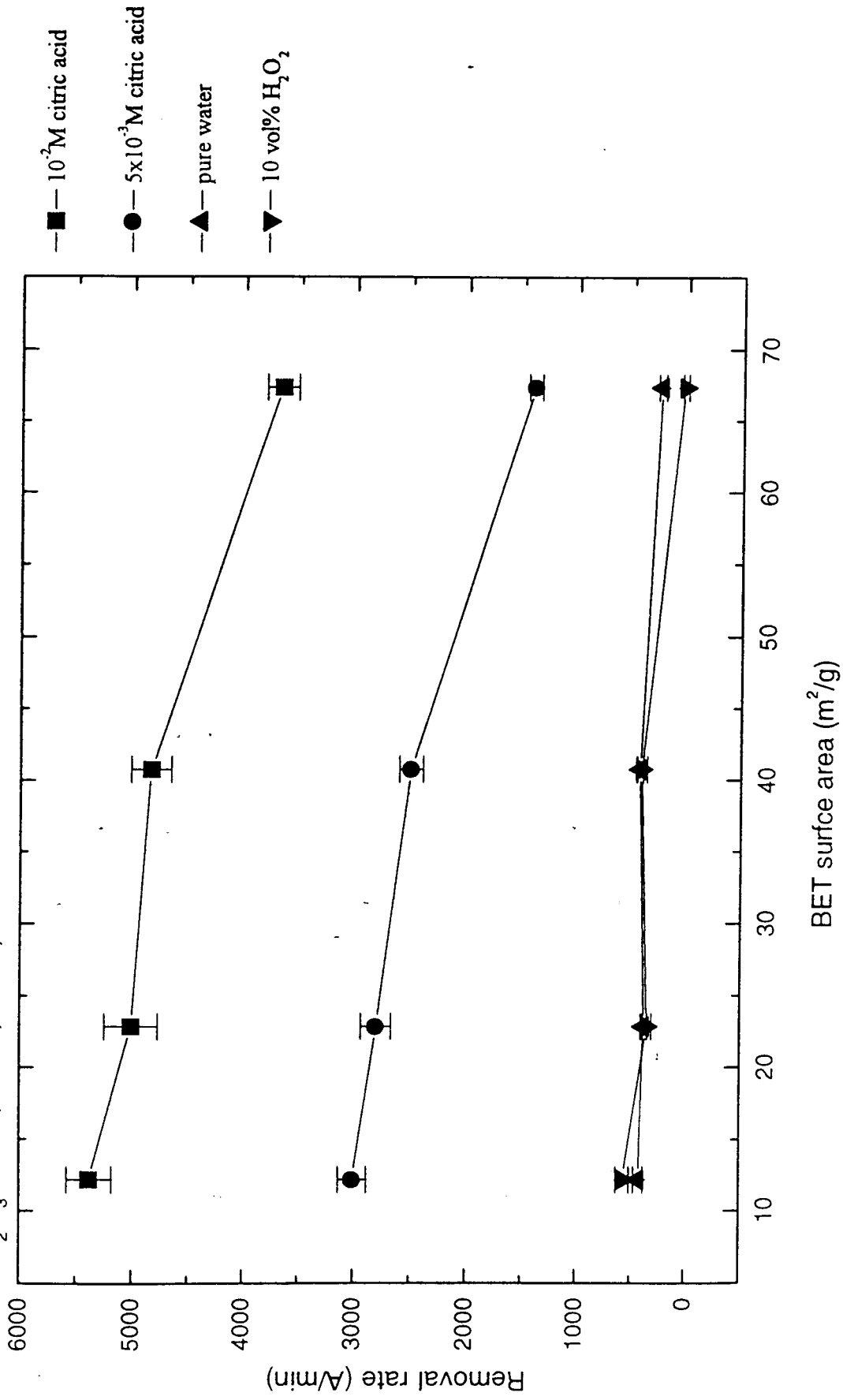


圖 4.18 BET 對 H_2O_2 /Citric Slurry 中 Cu CMP 研磨速率的

影響

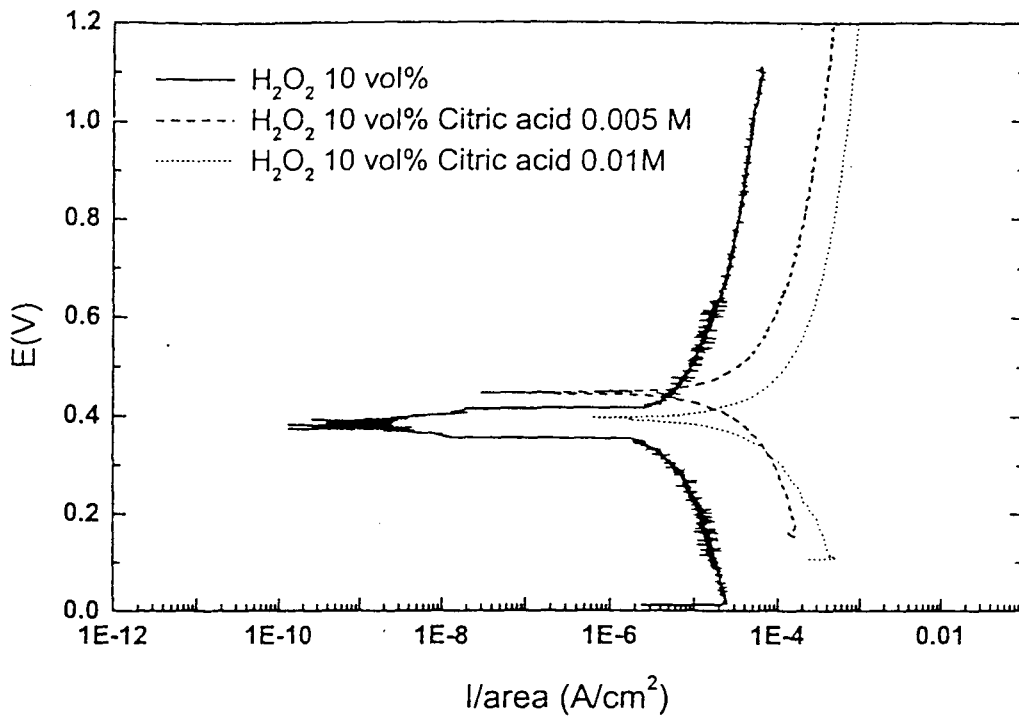


圖 4.19 Cu 在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Citric Slurry}$ 系統中的腐蝕極化曲線

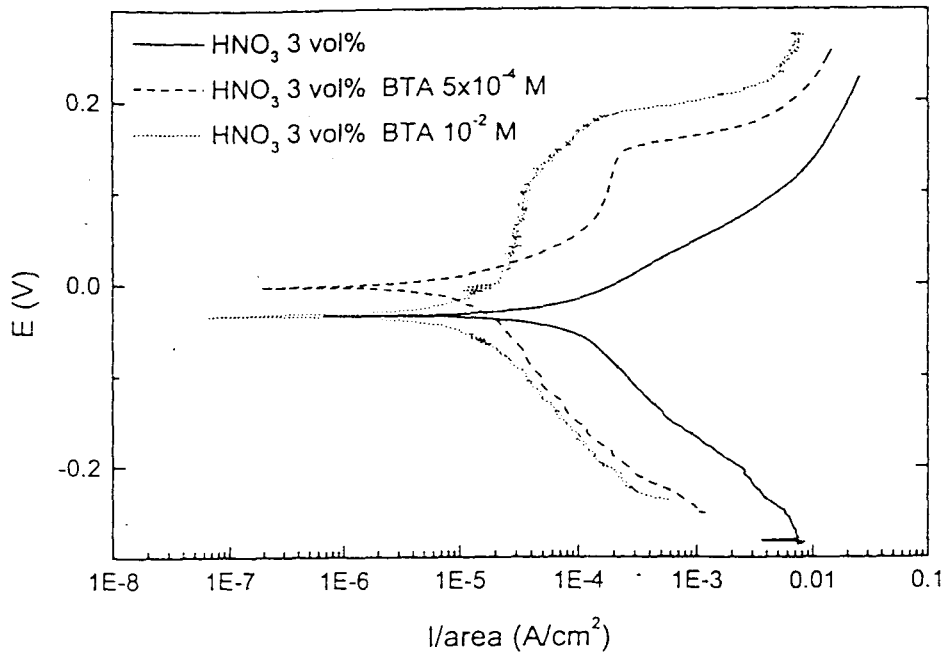


圖 4.20 Cu 在 $\text{HNO}_3/\text{BTA Slurry}$ 系統中的腐蝕極化曲線

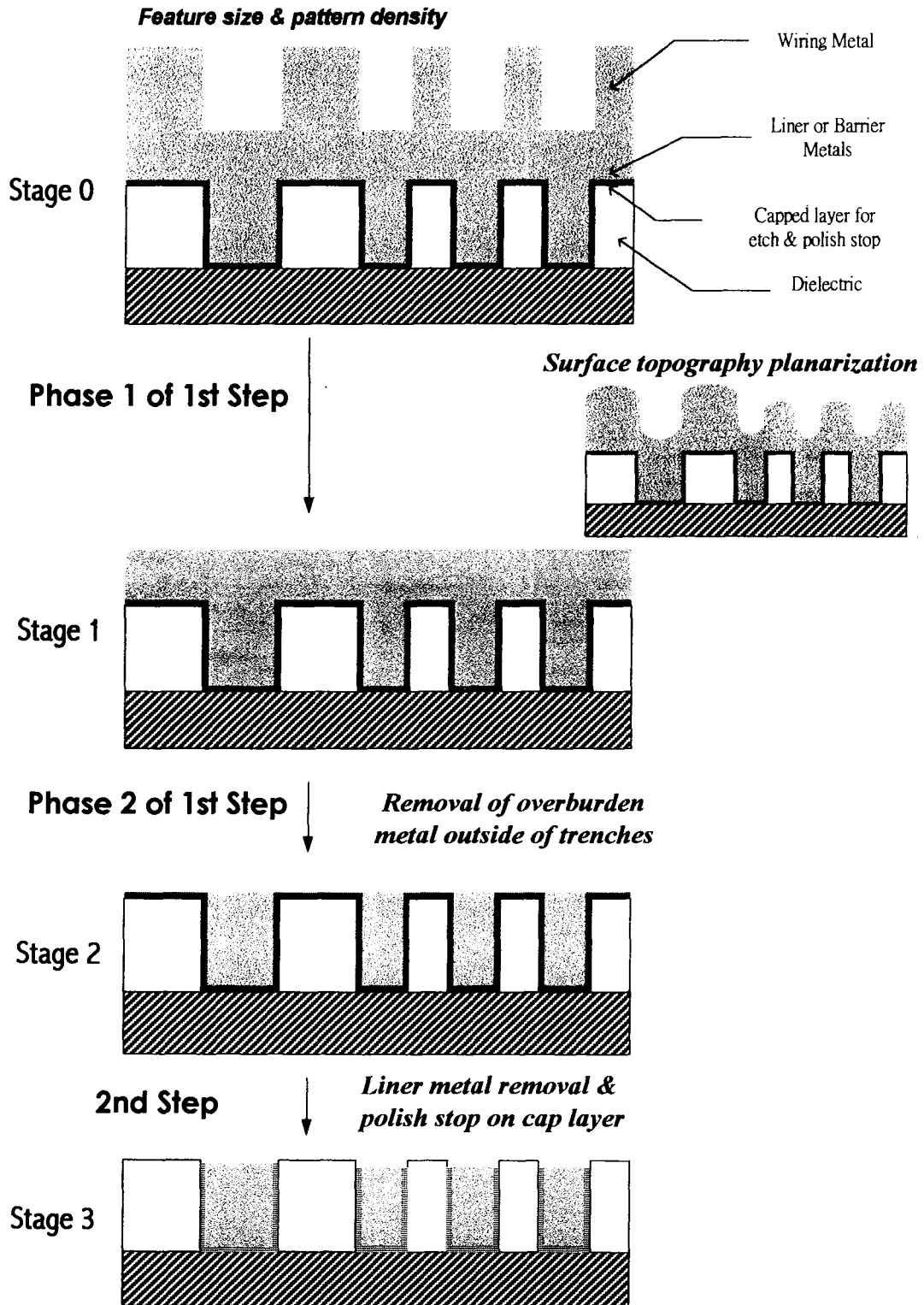


圖. 5-1 鑲嵌製程示意圖

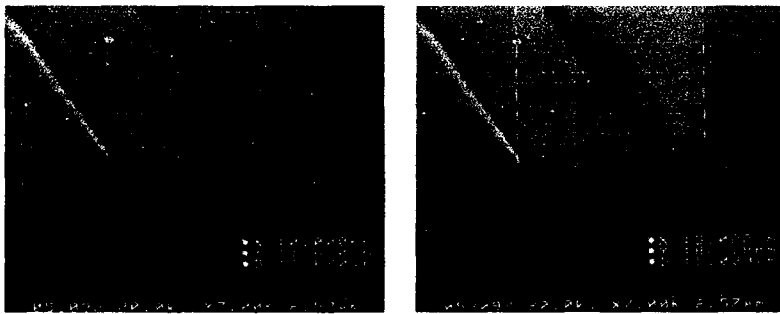
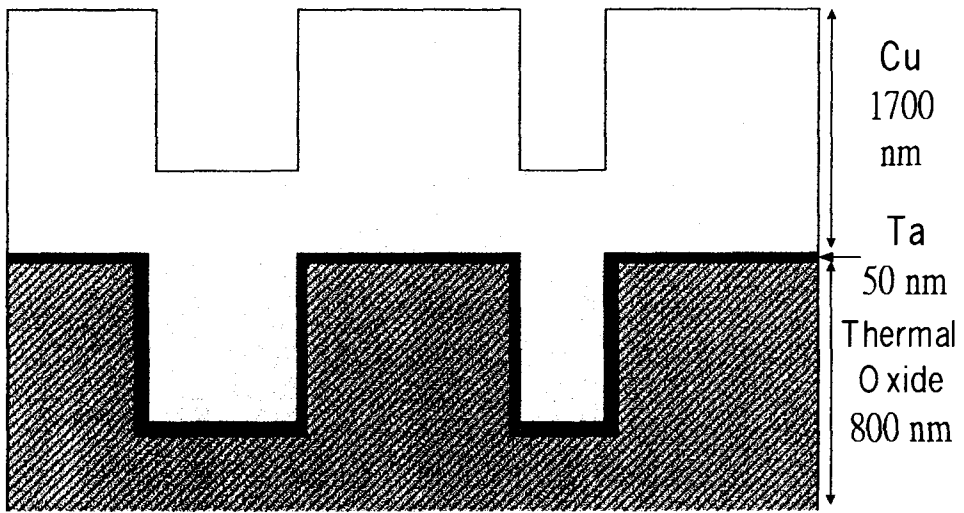


圖 5.2 (a) CMP 前銅膜刻花圖案示意圖

(b) CMP 前銅膜刻花圖案 SEM 圖

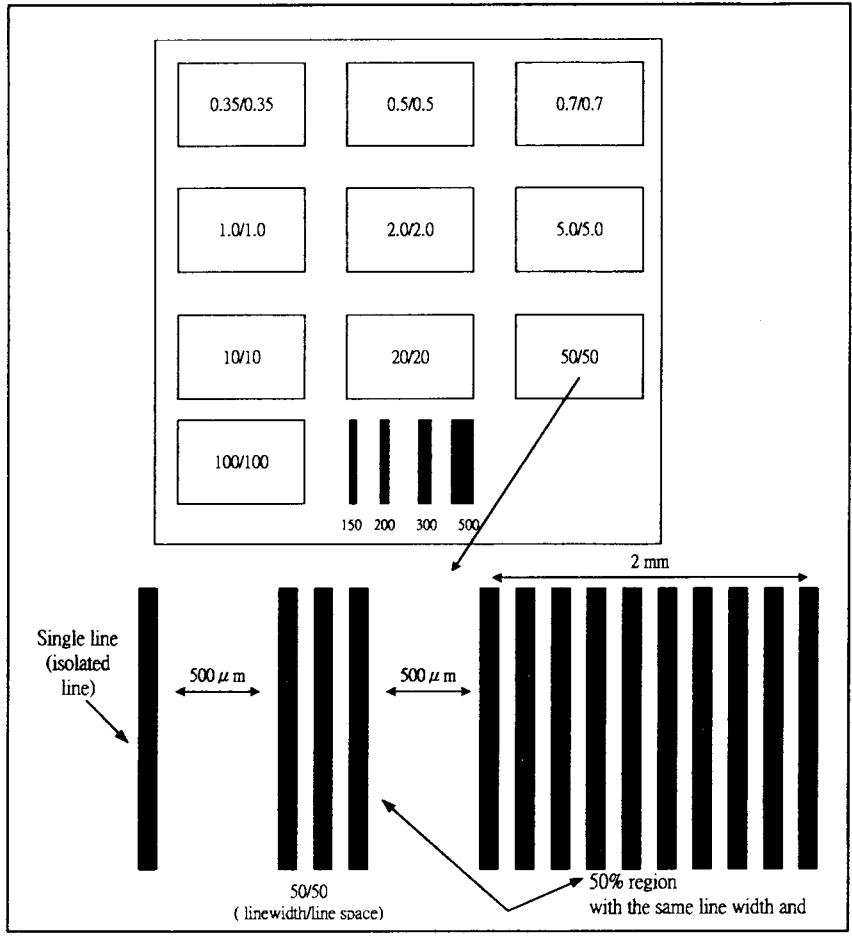


圖 5.2 (c) The pattern layout of pitch structure.

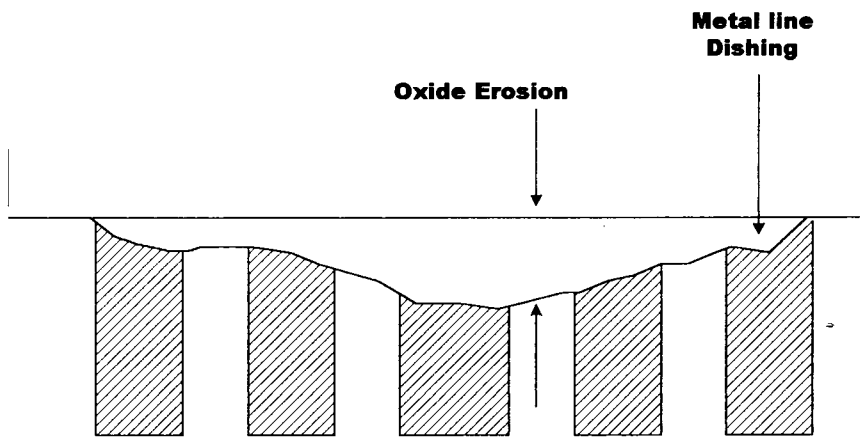
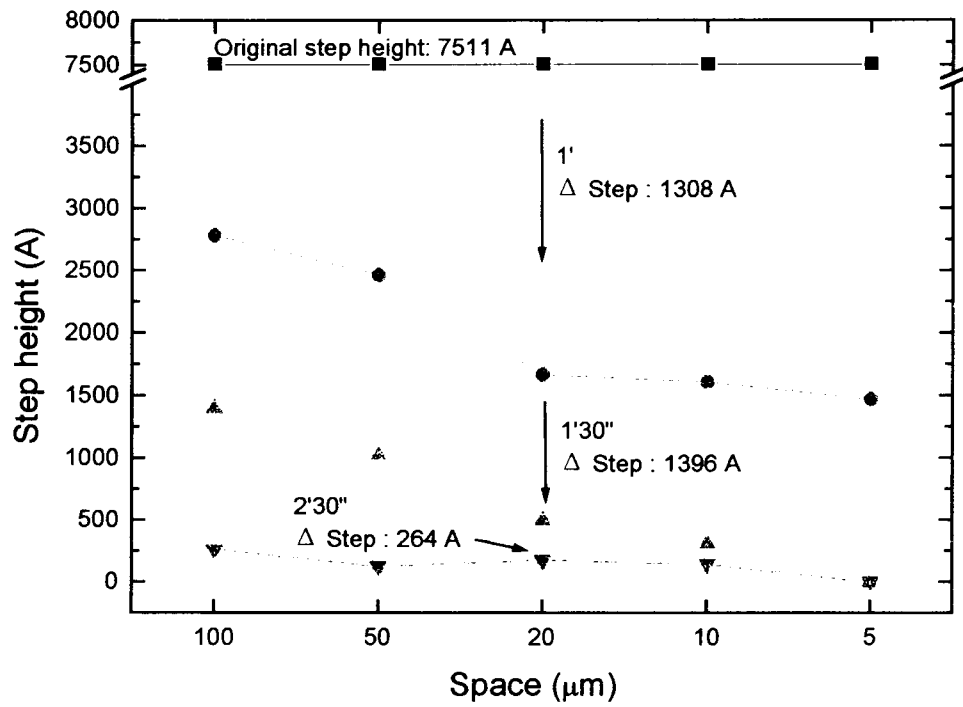
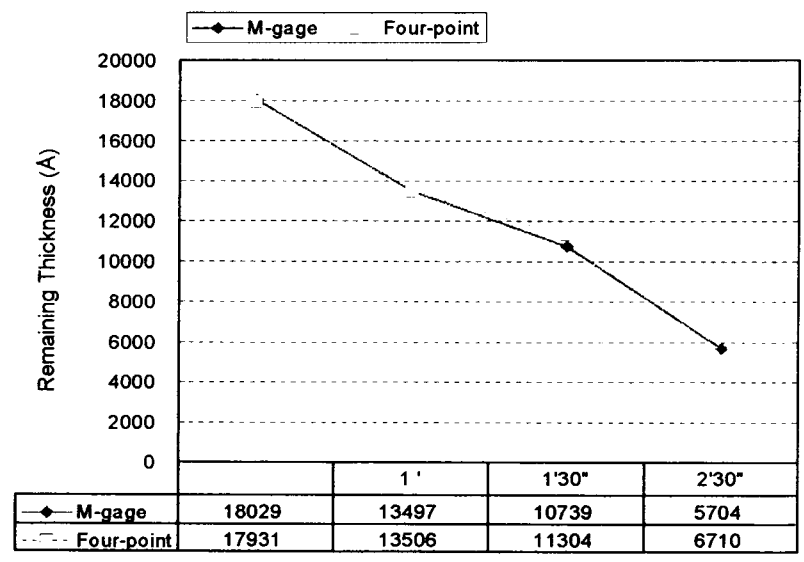


圖 5.3 Metal line dishing 及 Oxide erosion 示意圖



(a)



(b)

圖 5.4 階梯高度與毯式晶圓厚度與研磨時間關係

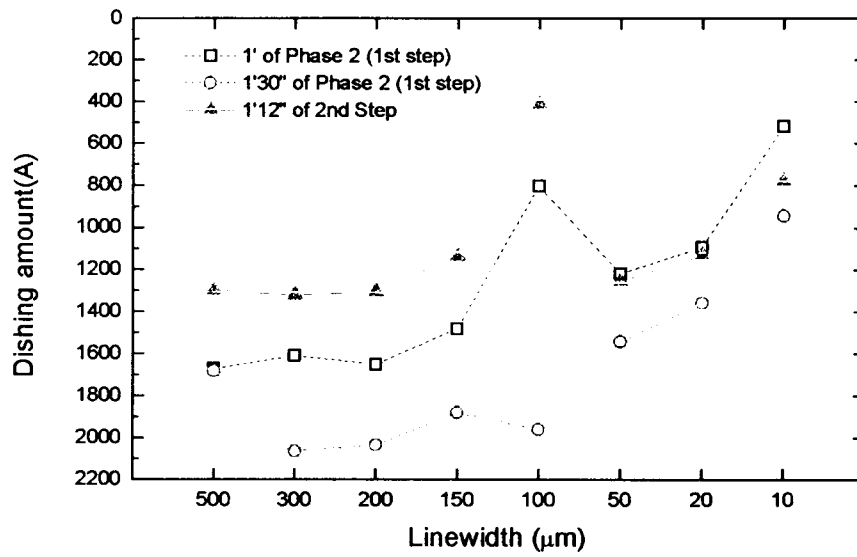


圖 5.5 不同線寬在三種研磨參數之碟型凹陷結果(pH:7)

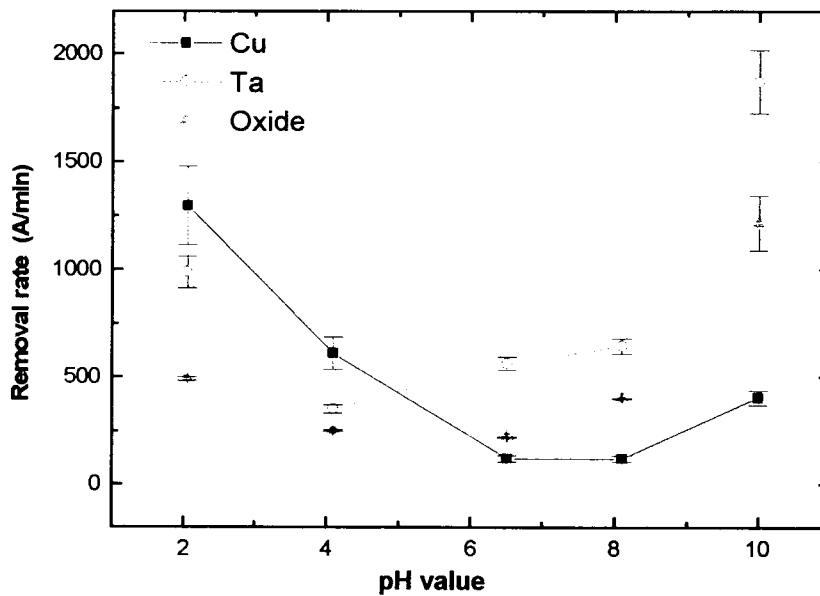


圖 5.6 Cu, Ta 及 Oxide 在 10wt% colloidal silica, 10vol.% 雙氧水漿料中不同 pH 值(以 KOH 調整)之研磨速率

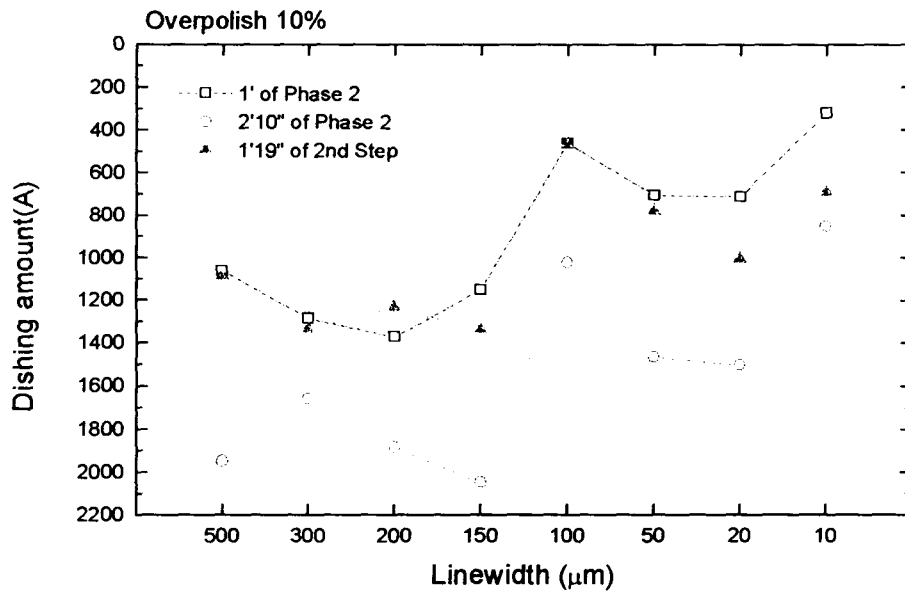


圖 5.7 不同線寬在三種研磨參數之碟型凹陷結果
(10%overpolish)

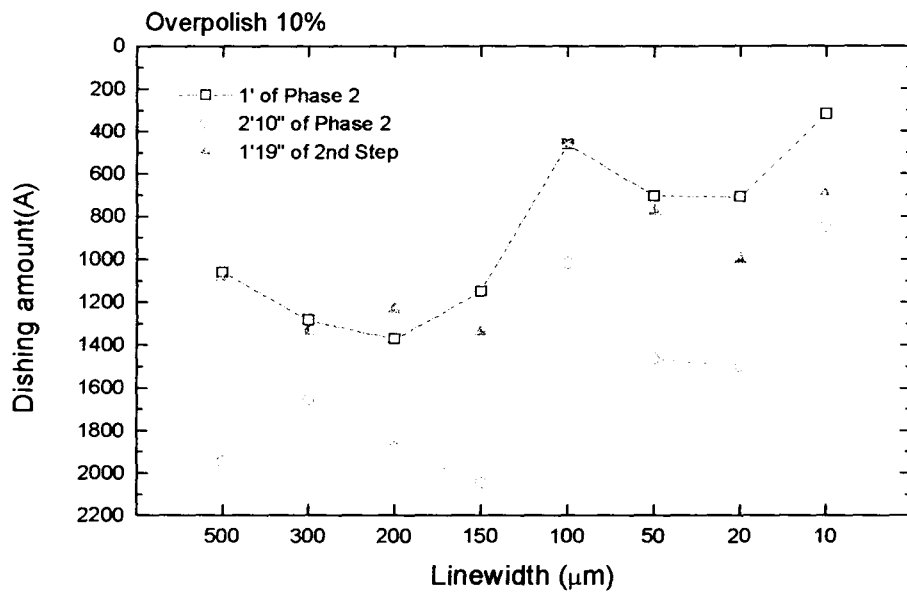


圖 5.8 不同線寬在三種研磨參數之碟型凹陷結果
(20%overpolish)

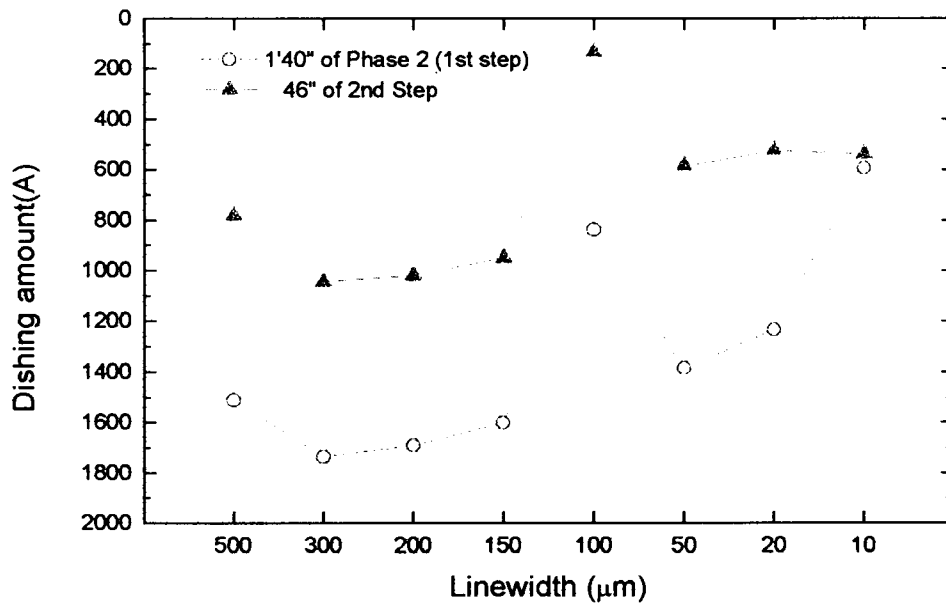


圖 5.9 不同線寬在三種研磨參數之碟型凹陷結果 (pH:8)

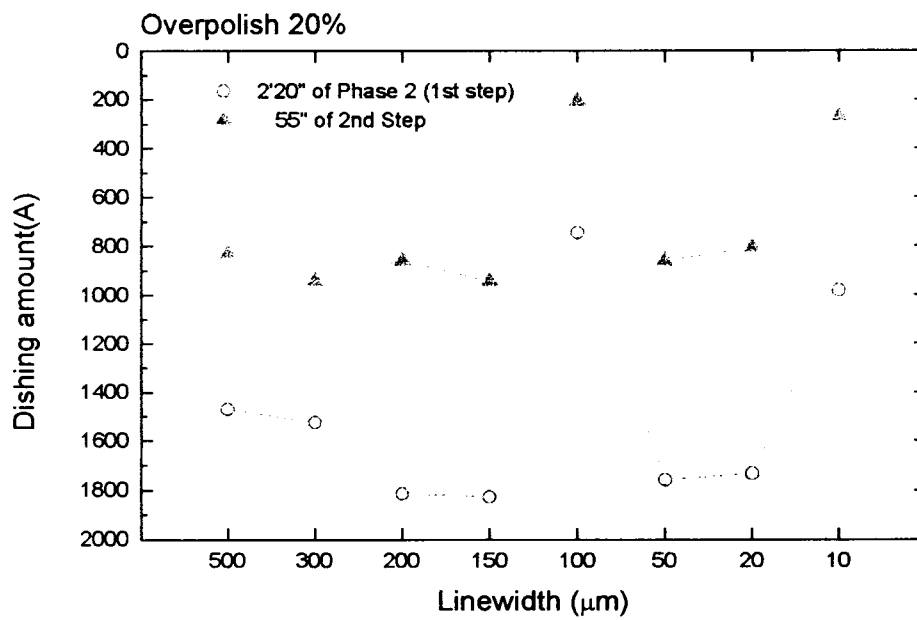


圖 5.10 不同線寬在三種研磨參數之碟型凹陷結果
(20% overpolish, pH:8)

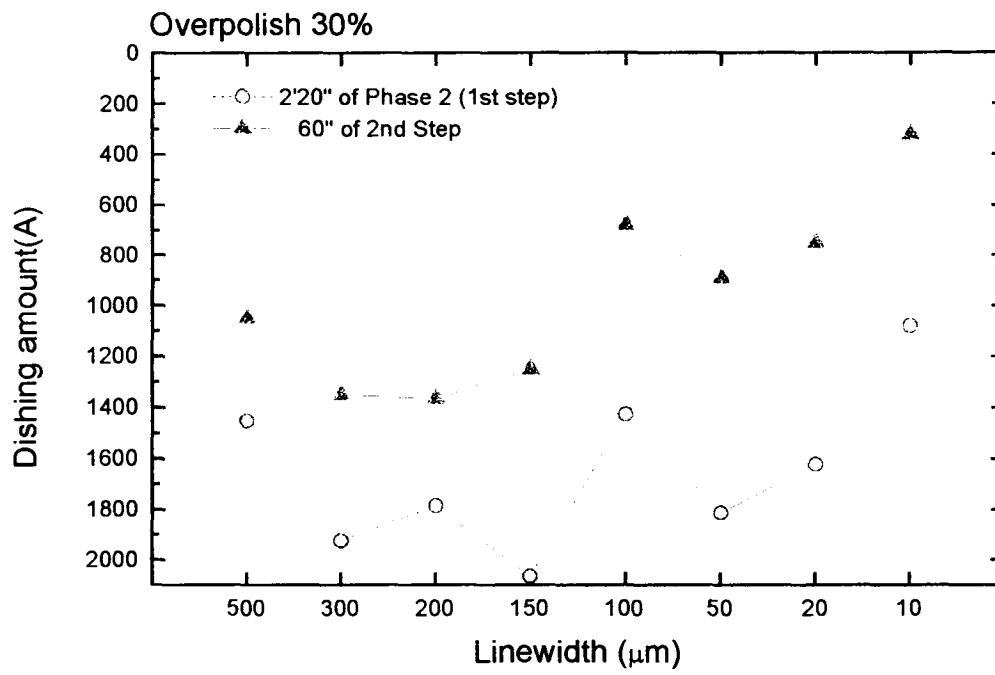


圖 5.11 不同線寬在三種研磨參數之碟型凹陷結果
(30% overpolish, pH:8)

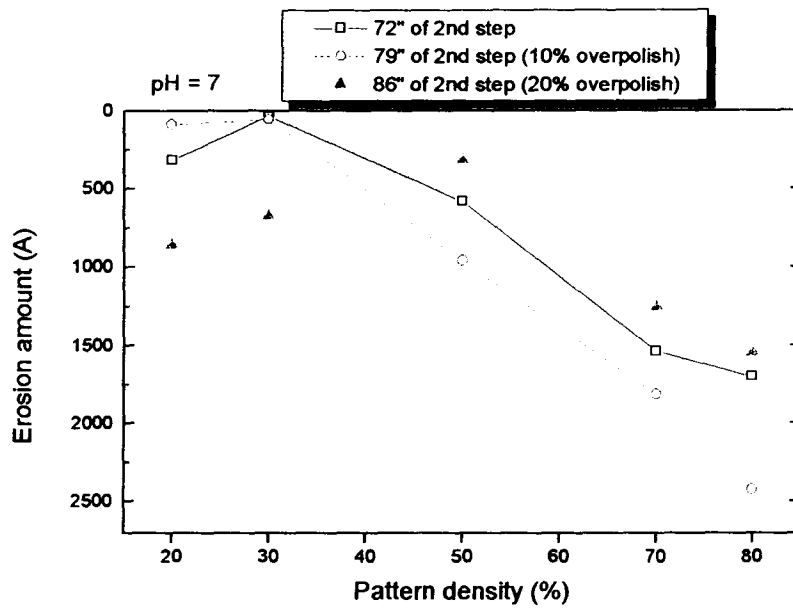


圖 5.12 SiO₂ 隨刻花圖案密度之磨蝕變化(pH 7, 研磨選擇比 Ta/Cu/oxide: 1: 0.27: 0.44.)

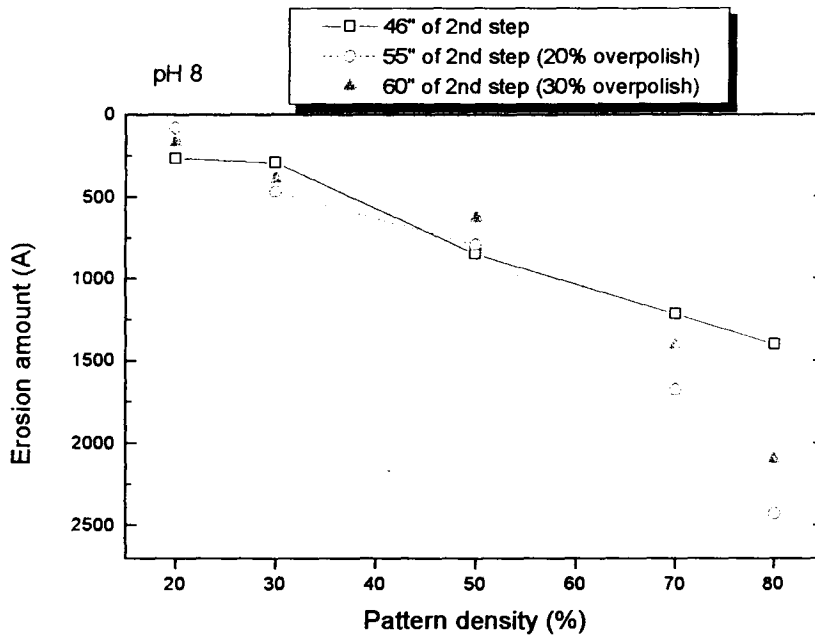


圖 5.13 SiO₂ 隨刻花圖案密度之磨蝕變化

(pH 8, 研磨選擇比 Ta/Cu/oxide :1: 0.17: 0.48).

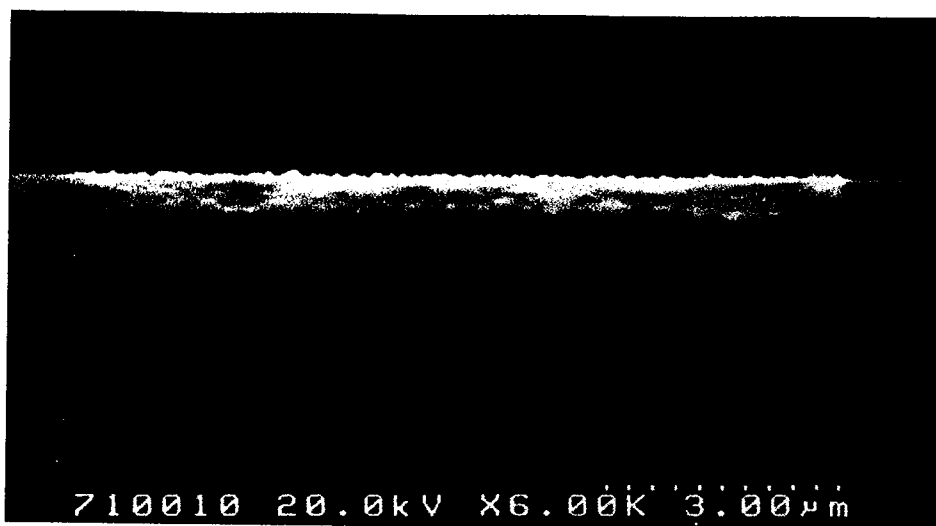
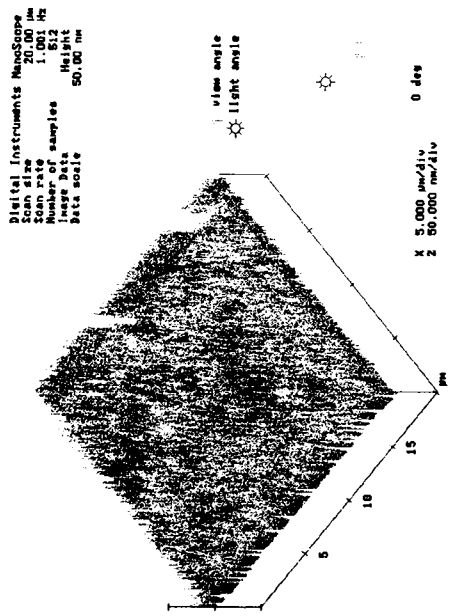
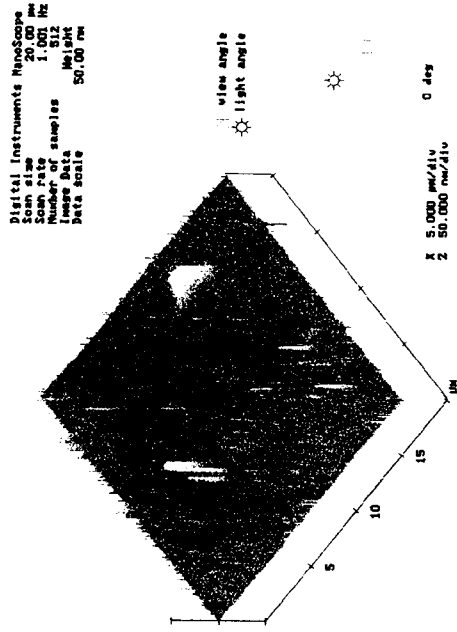


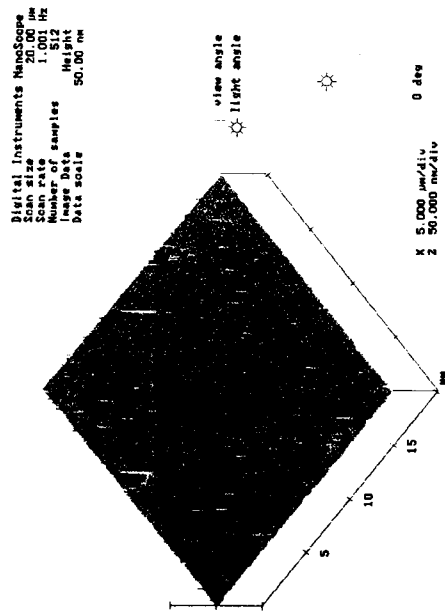
圖 5.14 銅刻花圖案研磨後線寬 10um 截面 SEM 圖



(a)



(b)



(c)

圖 5.15 銅膜經 10 wt% colloidal silica/10vol.%H₂O₂ 研磨,以 HNO₃/BTA 溶液做 Buffering 後之 AFM 3-D 照片

XPS analysis for Cu film

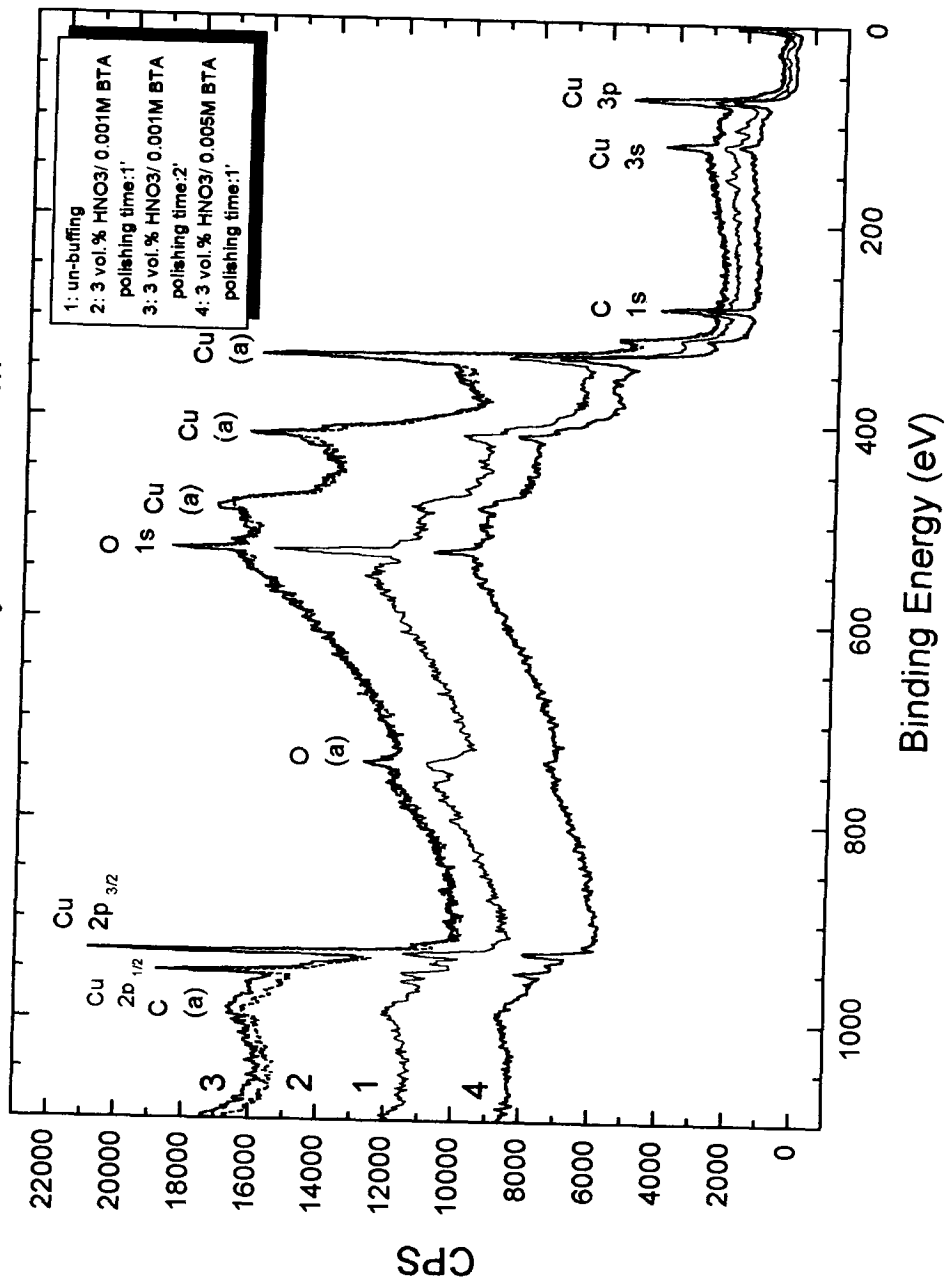


圖 5.16 銅膜經 10 wt% colloidal silica/10vol.%H₂O₂ 研磨以 HNO₃/BTA 溶液做 Buffering 後之 ESCA 分析

誌謝

感謝中國石油公司提供行政院國科會本年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫與經費，同時更要感謝國家毫微米研究室提供所有實驗的設備與製程支援，使本研究計畫能如期順利完成。

石油暨石化科技產業科技學術合作

八十九年度期末報告

積體電路化學品與材料之開發

子計畫四：積體電路封裝用含矽石聚亞醯胺
材料之製備及相關特性研究

計畫編號：NSC89-CPC-7-009-001

執行期間：89年7月1日至90年6月30日止

計畫主持人：黃華宗 教授

執行單位：國立交通大學材料科學與工程學系

目 錄

目錄	I
中文摘要	IV
英文摘要	V
誌謝	VI
表目錄	VII
圖目錄	VIII

一、前言

1.1 聚亞醯胺簡介	1
1.2 LOC 構裝方式簡介	1
1.3 聚亞醯胺在 LOC 構裝之應用	3
1.4 文獻回顧	5
1.4-1 TPI 的發展	5
1.4-2 含矽氧的發展	5
1.4-3 本文研究方向	6

二、理論

2.1 聚亞醯胺合成	7
2.2 主曲線(master curve)	9
2.2-1 黏彈性與溫度	9
2.2-2 時間溫度重疊原理	10
2.2-3 Williams-Landel-Ferry(WLF) equation	12
2.3 剝離強度與界面黏著強度	14

三、實驗部分

3.1 儀器設備	17
----------	----

3.2 藥品或材料-----	19
3.3 藥品的純化-----	22
3.4 聚亞醯胺的合成-----	22
3.5 PISi 薄膜的製備-----	25
3.6 剝離試驗用試件製作-----	26
3.6-1 Alloy-42 片潔淨處理-----	26
3.6-2 PISi 薄膜潔淨處理-----	27
3.6-3 PISi 薄膜與 alloy-42 片之熱壓和程序-----	27
3.7 光學顯微鏡觀察-----	27
3.8 剝離轉移溫度的量測-----	27
3.9 熱分解溫度的量測-----	27
3.10 剝離強度的測試-----	28
3.11 流膠量的觀察-----	29
3.12 吸水率的量測-----	29
 四、結果與討論	
4.1 PISi 薄膜的鑑定-----	30
4.2 PISi 之結構與玻璃轉移溫度的關係-----	31
4.3 PISi 之結構與熱安定性的關係-----	32
4.4 熱膨脹係數的量測結果-----	33
4.5 PISi 薄膜的 DMA 分析-----	33
4.5-1 PISi 薄膜與 damping 特性-----	33
4.5-2 PISi 其 α -relaxation 所需活化能的分析-----	35
4.5-3 PISi 其主曲線的分析-----	36

4.6 PISi的組織型態對PISi/alloy-42接合材之界面黏著力的影響	38
4.6-1 黏著溫度對PISi/alloy-42接合材剝離強度的影響	38
4.6-2 黏著時間對PISi/alloy-42接合材剝離強度的影響	38
4.6-3 黏著壓力對PISi/alloy-42接合材剝離強度的影響	39
4.6-4 PISi/alloy-42接合材的黏著強度及其他影響因素	39
4.7 流膠量的觀察	39
五、結論	41
六、參考文獻	42

中文摘要

由 BTDA(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride)與選用四種不同結構的二胺，以及 APTS(p-Aminophenyltrimethoxysilane)反應，合成出一系列各種不同網目分子鏈長的 PISi (polyimide-silica)，隨著 APTS 含量的增加，其 storage modulus 以及 T_g 跟著上升，然而 α -relaxation damping peak 強度卻減小，前者的原因可能是由於交聯密度的增加，以及網狀結構的堅硬性所致，後者的原因可能是網目中的分子鏈與分子鏈之間被撐開，使得鏈與鏈之間的相互作用力變小，導致 damping 強度減弱。另外在動態機械分析(DMA)的研究中，在變溫下利用多頻掃描進行系統性的研究，經推移得主曲線(master curve)，由此曲線可得到一結論為，PISi 在高溫及長時間條件下比 pure PI 有更高的可靠性(reliability)，而且經改質過的後的 PISi 薄膜，其結構是成三度空間網狀構造，比起未改質的聚亞醯胺薄膜，它具有更高的熱穩定性以及較低的流膠量與熱膨脹係數，使其應用於電子構裝時有較佳的穩定性。

Abstract

A series of polyimide-silica hybrid films were prepared with various of aromatic diamine monomers, APTS(p-Aminophenyltrimethoxysilane) and BTDA(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride). In the series of PISi films, decreasing the PI block chain length enhances the storage modulus and T_g , but shortens the α -relaxation damping peak intensity. The former two may be due to increasing the crosslinking density and the rigidity of the network structure. The next is due to the PI interblock separation and decreasing the interblock PI chain interaction. Dynamic mechanical analysis (DMA) measures the modulus properties of PISi films by using multifrequency and accelerated temperature measurement. It is found that the PISi films have better reliability than pure PI at higher temperature and longer times. The polyimide-silica hybrid films are three dimensional structure. The silica-modified polyimide have higher thermal stability than generally type polyimide. Besides, they have lower melt flow and coefficients of thermal expansion. That will obtain a good reliability for electronic package application.

誌 謝

承蒙國科會及中國石油公司在研究經費方面的全力協助，才能使得本實驗順利進行，藉此機會對國科會及中國石油公司所提供的援助加以致謝。

表 目 錄

表 1-1 LOC 與傳統構裝之比較-----	3
表 2-1 普遍聚合物之 C_1 及 C_2 值-----	13
表 4-1 不同結構之 PISi 的 $T_g(^{\circ}C)$ -----	44
表 4-2 不同結構之 PISi 的熱分解溫度 $T_d(^{\circ}C)$ -----	44
表 4-3 不同結構之 PISi 的熱膨脹係數值-----	45
表 4-4 不同結構之 PISi 的活化能與玻璃轉移溫度-----	47
表 4-5 不同溫度下達到某一模數所需的緩和時間-----	48
表 4-6 不同薄膜經一段時間後其儲存模數值-----	48
表 4-7 不同薄膜在玻璃轉移溫度之 C_1 及 C_2 值-----	48
表 4-8 BTDA/p-BAPB/APTS 其剝離強度的大小-----	49
表 4-9 BTDA/m-BAPS/APTS 其剝離強度的大小-----	49
表 4-10 BTDA/p-BAPS/APTS 其剝離強度的大小-----	49
表 4-11 BTDA/p-BAPP/APTS 其剝離強度的大小-----	49
表 4-12 把溫度提昇至 $420^{\circ}C$ 時其剝離強度的大小-----	49

圖目錄

圖 1-1 聚亞醯胺應用分類圖-----	2
圖 1-2 LOC 構裝示意圖-----	2
圖 1-3 LOC Tape 的型式種類-----	4
圖 2-1 聚亞醯胺反應流程圖-----	7
圖 2-2 二胺過量下，PAA 合成時產生之副反應-----	8
圖 2-3 二酸酐過量下，PAA 合成時產生之副反應-----	8
圖 2-4 無定形聚苯乙烯的緩和彈性率與溫度的關係圖-----	9
圖 2-5 NBS 聚異丁烯的時間-溫度重疊圖-----	11
圖 2-6 聚苯乙烯以玻璃轉移溫度為參考溫度之變換因數-----	13
圖 3-1 polyimide silica 的結構圖-----	24
圖 3-2 90°剝離試驗裝置及剝離強度之典型曲線圖-----	28
圖 4-1 FTIR 圖譜-----	50
圖 4-2 TGA 曲線圖-----	51
圖 4-3 TGA 曲線圖-----	52
圖 4-4 TGA 曲線圖-----	53
圖 4-5 TGA 曲線圖-----	54
圖 4-6 DMA 熱分析圖-----	55
圖 4-7 DMA 熱分析圖-----	56
圖 4-8 DMA 熱分析圖-----	57
圖 4-9 $\tan\delta$ 值與溫度的分析圖-----	58
圖 4-10 $\tan\delta$ 值與溫度的分析圖-----	59

圖 4-11 $\tan\delta$ 值與溫度的分析圖-----	60
圖 4-12 $\tan\delta$ 值與溫度的分析圖-----	61
圖 4-13 以 DMA 在不同測試頻率下所得儲存模數與 $\tan\delta$ 值的圖形-----	62
圖 4-14 以 DMA 在不同測試頻率下所得儲存模數與 $\tan\delta$ 值的圖形---	63
圖 4-15 在不同測試條件下其頻率的對數與 Tg 倒數作圖-----	64
圖 4-16 在不同測試條件下其頻率的對數與 Tg 倒數作圖-----	64
圖 4-17 分子量與 α -relaxation 所需的活化能其相對關係圖-----	65
圖 4-18 以 DMA 在不同測試頻率下所得儲存模數與 $\tan\delta$ 值的圖形----	66
圖 4-19 在變溫多頻下其儲存模數圖形-----	67
圖 4-20 BTDA/p-BAPP/APTS/5000 的主曲線-----	68
圖 4-21 不同溫度下所對應的變換因數-----	69
圖 4-22 不同參考溫度下緩和時間的關係圖-----	70
圖 4-23 經過一段時間後其儲存模數的變化-----	70
圖 4-24 黏合溫度對剝離強度的影響-----	71
圖 4-25 黏合時間對剝離強度的影響-----	71
圖 4-26 黏合壓力對剝離強度的影響-----	72
圖 4-27 流膠量的觀察-----	73
圖 4-28 流膠量的觀察-----	74
圖 4-29 流膠量的觀察-----	75
圖 4-30 流膠量的觀察-----	76

一、前言

1.1 聚亞醯胺簡介

聚亞醯胺(polyimide)，是一種具有多種優良特性的高分子材料，自從 1955 年由 DuPont【1】公司發現以來，即引起各方面的注意。經過持續不斷的研究開發後，利用其結構上優越的耐熱性、耐化學性、高機械強度及電氣特性，廣泛的被應用在工程塑膠業、電子業、航空業等方面【2】，依據應用的不同聚亞醯胺被廣泛的區分為加成型(addition type)聚亞醯胺，非熱可塑型(non-thermoplastic)聚亞醯胺及熱可塑型(thermoplastic, TPI)聚亞醯胺等三大類，加成型一般使用在高 T_g 之印刷電路基板，較偏向於結構材，在電子構裝領域屬第三層次(third-level)構裝。非熱可塑性聚亞醯胺則最廣泛應用於半導體製程，例如層間絕緣(interlay dielectric)、鈍化膜(passivation)、緩衝膜(buffer coat)等，屬於第一層次(first level)構裝【3】~【6】。熱可塑型聚亞醯胺的發展是為了高溫接著而開發，起初是用來當做航太工業中金屬材料之接著，其中最著名的就是美國 NASA 所研發的 LARC-TPI 於鈦金屬之接合【7】。用真正應用於電子構裝則一直到近年來才由日本公司發表出來【8】，應用的產品有軟性印刷電路板(FPC)、晶元級尺寸封裝(Chip Scale Package, CSP)及覆晶式捲帶貼合封裝等(Lead on Chip, LOC)，目前以 LOC 封裝型式之應用最為成熟。

1.2 LOC(Lead-on -chip)構裝方式簡介

高性能、小尺寸的電子元件是近來 IC 產業追求的目標與主要發展

趨勢，因應此潮流，IC 構裝不斷朝小型化與高密度化發展，結果促使電子產品中的記憶體晶片(DRAM，尤其是 16M 以上)的構裝發展出以引線架配置在晶片上方，簡稱 LOC 的構裝方式【9】~【17】。

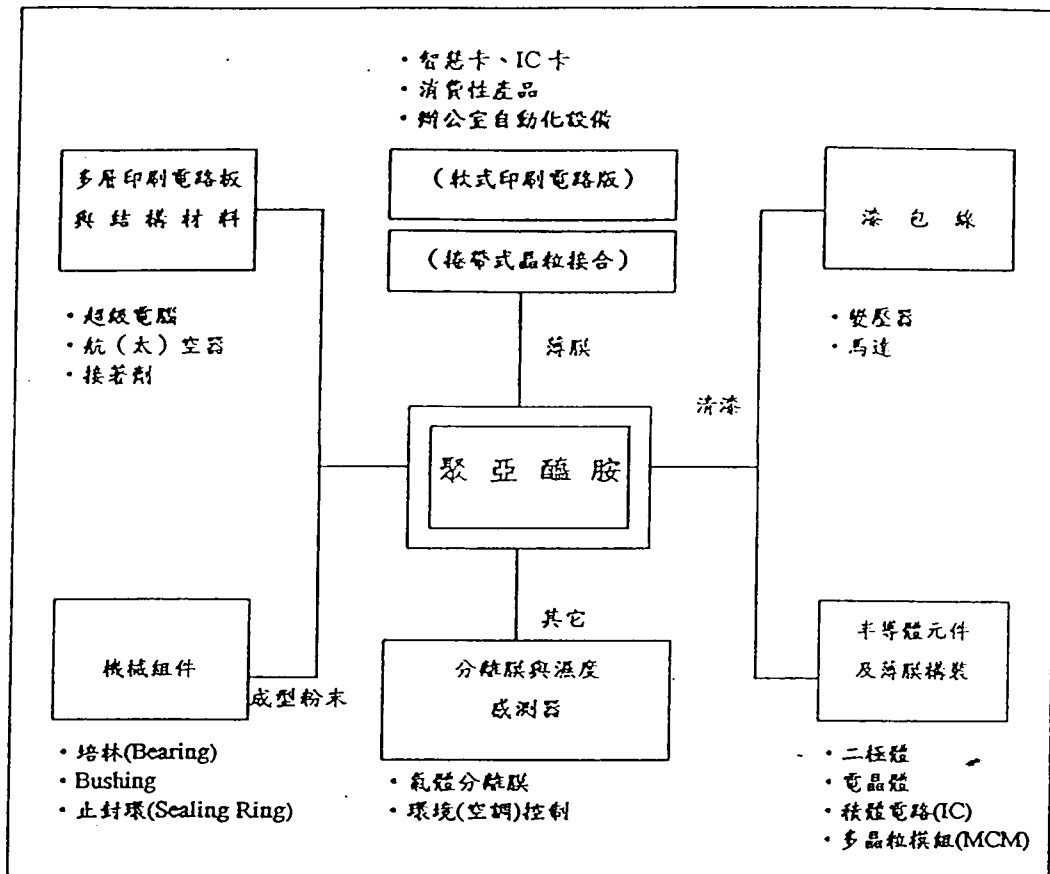


圖 1.1 聚亞醯胺應用分類圖

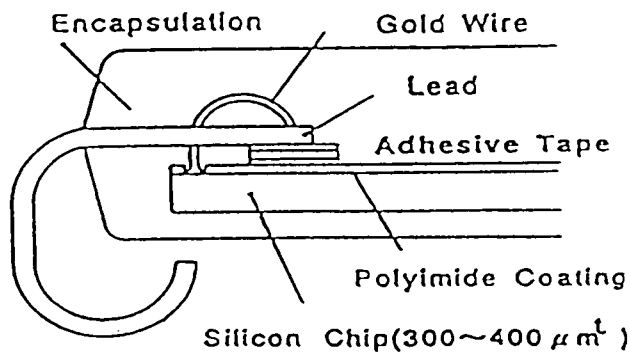


圖 1.2 LOC 構裝示意圖

LOC(Lead-on-chip)構裝方法主要功能在縮小引線架面積，使其能容納更大面積的晶片，表 1-1 為傳統構裝與 LOG 構裝之比較。由表及圖可看出，LOC 與傳統結構最大差異在於導線架與晶片之相對位置，而此構裝技術需要一些新型的構裝材料，其中黏著膠帶為最重要的關鍵材料，因此，積極的開發適當特性的聚亞醯胺，來作為黏著材料是令人很感興趣的題目。

	傳統形	Tape-LOC 型
內引腳	環繞在晶片四周或兩側	延伸到晶片上方，與晶片重疊
晶片座	有	無
晶片與導線架關係	晶片以銀膠黏著於晶片座上	內引腳以 PI 膠片黏著於晶片上
晶片設計	鐳腳接點於晶片邊上	鐳腳接點於晶片中心線上或邊上

表 1-1 LOC 與傳統構裝之比較

1.3 聚亞醯胺在 LOC 構裝之應用

70 年代聚亞醯胺挾其優越的特性，開始應用於電子元件的構裝，而在新穎的 LOC 構裝技術中，扮演黏著用膠帶的角色。一般 LOC 膠帶可分為兩種形式：一為傳統的三層結構膠帶，也就是黏著劑/基膜/黏著劑的組合，基膜的材料通常為聚亞醯胺膜，黏著劑可為環氧樹脂(Epoxy)、酚樹脂(Phenolic)、聚亞醯胺或其他適用之黏著劑，當黏著劑塗佈披覆於基膜的兩面即形成三層結構的膠帶，另一種為單層結構膠

帶，此種單層結構膠帶的材質為含矽氧烷的熱塑性聚亞醯胺。這兩種形式的膠帶在應用上各有其優缺點，可依製程加工與應用的需求條件而選用，例如單層結構者需使用雙軸延伸機，且厚度較大，製備上不易，然其不會有脫層現象，而三層結構者製備加工較容易，但易產生介面脫層而影響構裝體的整體特性，本文選擇針對單層結構 LOC 膠帶做進一步的研究。聚亞醯胺要應用在單層 LOC 膠帶除需具備原有之高熱安定性、低介電特性、良好機械強度、耐化學性及高純度(低含量的離子不純物)等特點外，亦需具有低的揮發性氣體釋出量、可壓合加工性、低吸水性、適當的熱膨脹係數、以及瞬間高溫熱壓下其有良好的介面黏著能力等性能;欲達此效果，需針對上述之特性進行有系統的研究。目前工業界對此方面的資訊不多，或僅是片段性資料，杜邦(Dupont)、美國國家航太部蘭利研究中心(NASA Langley research center)亦對一系列不同結構的二胺與二酸酐單體進行聚亞醯胺的研究，探討分析聚亞醯胺之分子結構變化對其與合金間黏著性能關係的研究。結果發現分子結構變化(或官能基位置不同)確實會對聚亞醯胺的耐溫性、加工性(撓曲性)與黏著性產生明顯的影響。

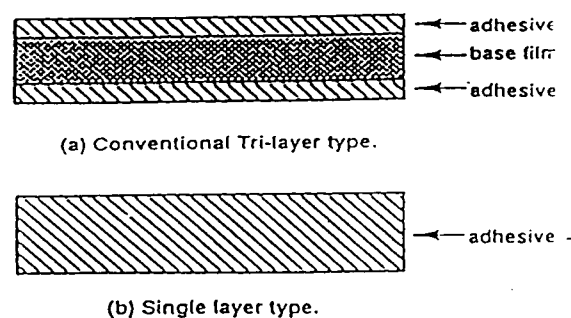


圖 1.3 LOC Tape 的型式種類

1.4 文獻回顧

1.4-1 TPI 的發展

TPI 是因應傳統聚亞醯胺無法在高溫成型，加工需採二段式而開發，最成熟的應是美國 NASA 所研製的 LARC-TPI，他是利用結構的設計，選擇單體結構較不對稱，例如鄰位或間位的二胺及二酸酐，再加上這些單體中都含有較 flexible 的原子基，例如 O，S，SO，使得所合成之聚亞醯胺有較低的 Tg，可用來當做高溫的接著劑，另外也有使用各種不同 Flexible 的單體，以共聚合或聚摻合方式來達到同樣的目的【18】【19】。

1.4-2 含矽氧 TPI(TPISi)的發展

矽氧基導入聚亞醯胺是在 1966 年由 Kuckertz 最早提出，他將 PMDA(Pyromellitic dianhydride)與不同低分子量的硅烷二胺(amine-terminated siloxane dimer)反應。1988 年 Summers 則使用不同分子量 ($M_n=900\sim 10000$ 克/莫耳)及不同含量(5 ~ 40 wt%)的二胺基聚硅烷 (α,ω -bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane ; APPS)針對 BTDA/3,3'-diaminodiphenyl sulfone(m-DDS)為主基材之聚亞醯胺進行改質【20】結果證實 APPS 的加入確實對聚亞醯胺的整體(bulk)特性與表面性質產生具體的改良效果。日本宇部興產(Ube)、住友化學(Sumitomo Chemical)及美國 M&T 公司都有為了增加 TPI 與金屬之接著或降低其加工溫度而在聚亞醯胺中導入 siloxane，siloxane 的導入除了可調控聚亞醯胺的玻璃轉移溫度、加工性、降低其吸水性，還可提升其與金屬基材間的界面黏著強度，近年來更因電子構裝產業的發展，一些高耐熱的接著劑

也隨著浮上檯面，TPI 就是最被看好的材料之一。

1.4-3 本文研究方向

一般而言，高分子結構中含有苯環者具有較佳的熱安定性，含有極性基如：醚基(ether linkage)、羰基(carbonyl group)、sulfone 基、或適當分子量之聚硅烷(polysiloxane)等官能基者，對於高分子材料的撓曲性、加工性或黏著性具有提升的作用。因此本研究使用一般商業化可獲得之多種不同結構且含有極性基的芳香族二胺與二酸酐單體，製備一系列主鏈中官能基種類與胺基位置不同的含矽石聚亞醯胺薄膜(silica hybrid polyimide films)，並且為了因應電子構裝高可靠性要求，矽石 (silica, SiO₂) 的導入【21】，可有效降低 PISi(polyimide-silica)薄膜的吸水率以及熱膨脹係數，因為太高的吸水率使聚亞醯胺薄膜應用於構裝結構時，因吸收太多的水分，會在構裝組裝後製程中須經一些熱處理時，造成水分急速揮發膨脹，而破壞整個構裝結構，造成構裝體介面的脫層(delamination)及爆裂效應(popcorn effect)，因此，PISi 對吸水率的控制有實際的幫助。但一般為了降低其貼合時的加工溫度及時間，必須降低其 Tg，所以造成在高溫、高壓貼合時會有流膠(adhesive melt flow)情形發生，這會引起 LOC 構裝體在熱循環及熱衝擊時 failure，所以如何在保有原來聚亞醯胺薄膜的優異特性外，另外使其降低吸濕性、介電常數及控制貼合時的流膠量是聚亞醯胺薄膜應用於 LOC 及其他高可靠性電子構裝的重要課題。

二、理論

2.1 聚亞醯胺合成

一般聚亞醯胺的合成大部份由兩階段反應而成(two steps reaction)【24】。第一階段是合成聚醯胺酸 (polyamic acid ; PAA)，也就是聚亞醯胺的前驅物，此反應是將二胺先溶於極性非質子性的溶劑中(polar aprotic solvent)，如 NMP、DMAc、DMF 等，再將酸酐加入進行反應形成聚醯胺酸。第二階段即是將聚醯胺酸經由熱亞胺化(thermal imidization)或者是經由化學亞醯胺(chemical imidization)，脫去水分轉變成為聚亞醯胺，如圖 2.1 所示。本研究將以熱亞胺醯化為主。

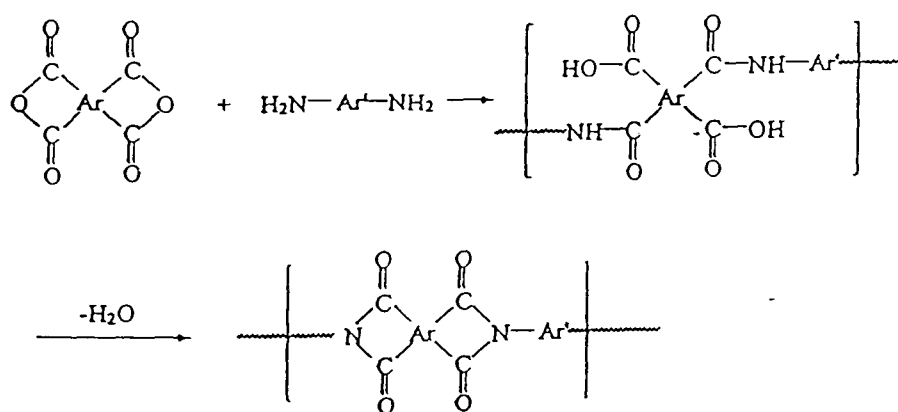


圖 2.1 聚亞醯胺反應之流程圖

合成聚醯胺酸的反應過程中，控制二胺與二酸酐單體之莫耳比是相當重要的，因為如果添加過量的二胺，尤其是高鹼性的二胺時，其胺基容易與聚醯胺酸之酸基產生鹽類，此鹽類的形成將會阻止胺基(已

質子化者)把質子轉移到酸酐上，造成分子量降低，如圖 2.2 所示，另外，如果二胺的鹼性過低將因親和性不足而無法或很難與二酸酐反應，最理想的 pKa 值在 4.5~6.0 之間【25】。反之，若添加過量的二酸酐，則具有強脫水劑特性的二酸酐將使聚醯胺酸脫水成為亞醯胺，而本身則水解成為鄰二酸(ortho-dicarboxylic acid)，無法再參與反應，而限制了聚醯胺酸的分子量【26】，如圖 2.3 所示。

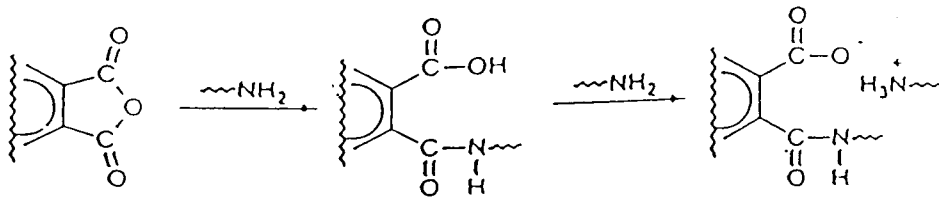


圖 2.2 二胺過量下，PAA 合成時產生之副反應

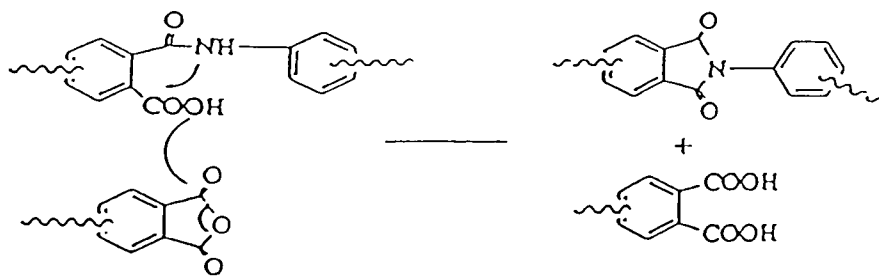


圖 2.3 二酸酐過量下，PAA 合成時產生之副反應

已知當二酸酐/二胺之莫耳比為 1.01 時，合成之聚亞醯胺將胺具有較高的拉伸強度與裂解溫度【27】。本研究將採用此比例進行合成，溶劑則以 N-methyl-pyrrolidinone(NMP)為主。另外，本研究所使用的單體與溶劑相對地容易吸水，水會破壞聚合反應，因此單體、溶劑的純化、去水、及反應過程中的乾燥措施，也是合成聚亞醯胺過程中必須注意的事項。

2.2 主曲線(Master Curve)

2.2-1 黏彈性與溫度

在一定應力下，彈性率會因時間的經過而減低，但彈性率也會因溫度的上升而減少。令時間一定，將緩和彈性率對溫度作圖，則得圖 2.4，圖中時間訂為十分鐘，緩和彈性率 $E(t)$ 因溫度的上升而變化。

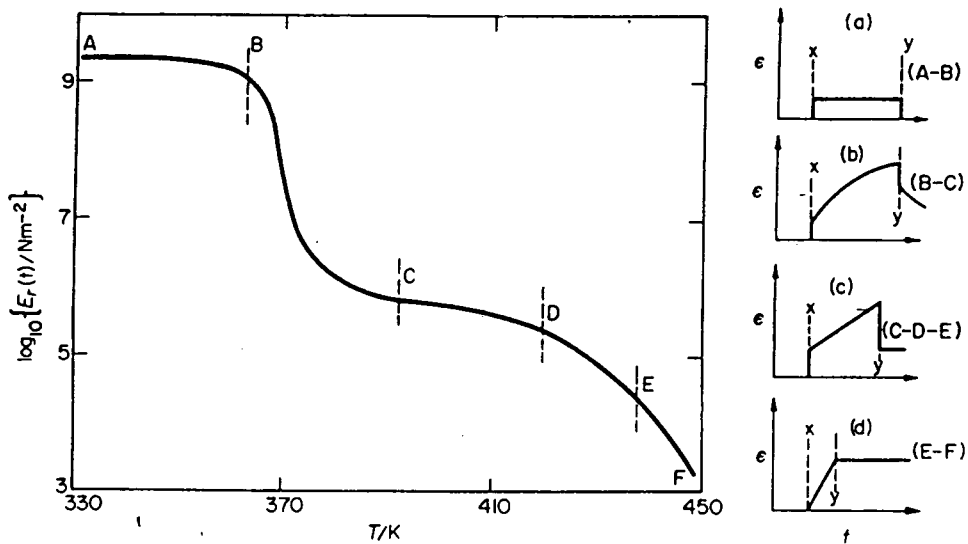


圖 2.4 無定形聚苯乙烯的緩和彈性率與溫度的關係圖

AB 部分為玻璃狀區域(glassy region)曲線大約成為水平的，此時的 $E(t)$ 以 E_1 代表。BC 部分稱為轉移區域(transition region)曲線大約成為垂直，此時的緩和彈性率可由下式代表之。

$$\log E(t) = 1/2(\log E_1 + \log E_2)$$

上式中 E_2 係為後述的橡膠狀區域的 $E(t)$ 值，CD 部分為橡膠狀高原區(rubbery plateau region)或稱準靜橡膠狀區域(quasistatic rubbery region)，曲線大約成為水平的。此時的 $E(t)$ 值以 E_2 代表之。DE 部分稱為橡膠狀流動區域(rubbery flow region)此時流動現象優於橡膠彈性。EF 部分為流動區域(liquid flow region)，此時彈性消失，開始流動。上圖所示五部分，只要採取溫度的範圍夠寬的話，一般的高分子物質均能出現。【28】

2.2-2 時間-溫度重疊原理(time-temperature superposition principle)

雖然時間-溫度重疊原理可應用於許多種黏彈性響應性質，(蠕變、動態等)，他在應力緩和方面的應用尤其廣泛，以下我們即以應力緩和來描述其應用情形，圖 2.5 顯示聚異丁烯(polyisobutylene)在各種不同溫度下的抗張應力緩和數據，以與時間相關的抗張(楊氏)模數 $E_r(t)$ 對時間的對數座標圖線來表示。注視這些曲線，發覺他們很像是一條連續曲線，經剝碎後，沿著 log-時間軸位移所得的斷片，圖 2.5 所示的的確如此，任選一參考溫度 T_0 (此處選用 25°C)，然後將左圖中的其他曲線沿 log-時間座標軸推移，使曲線與參考溫度曲線接合，低於參考溫度之曲線向左移(向時間較短之方向)，而高於參考溫度的曲線向右移(向時間較長之方向)，即可得到在參考溫度下的主曲線(master curve)。

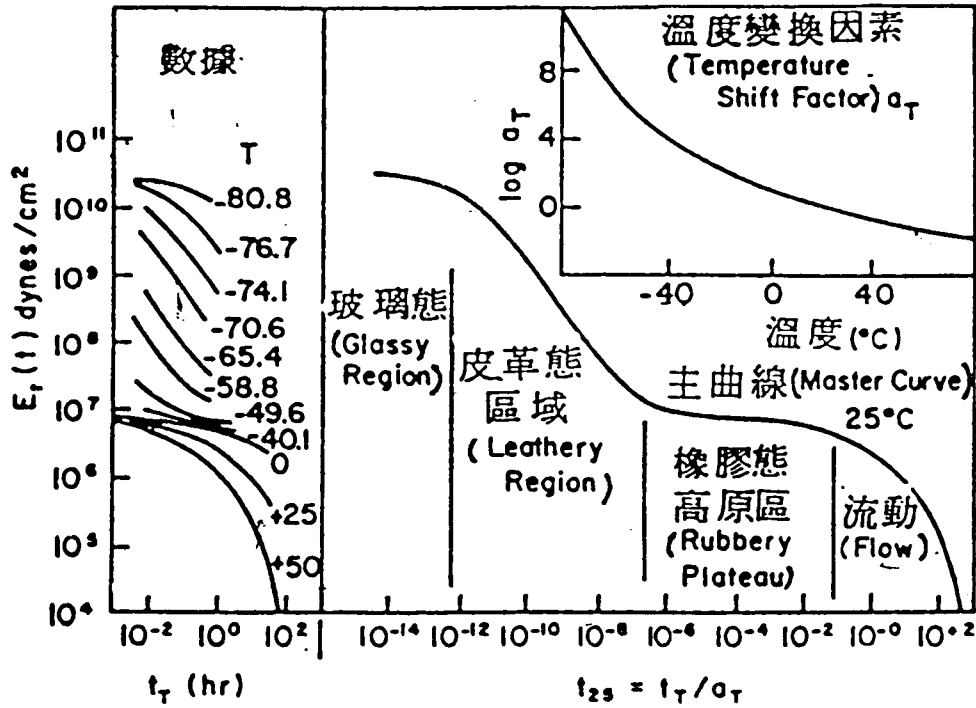


圖 2.5 NBS 聚異丁烯的時間-溫度重疊圖

沿時間的對數軸移動定溫曲線，相當於將曲線上各橫座標值除以一常數因素（與縱座標之尺標無關），使某一溫度的曲線與參考溫度的曲線重疊接合，所使用的常數因數稱為溫度變換因數(temperature shift factor a_T)，

$$a_T = \frac{t_T}{t_{T_0}} \quad (\text{對同一響應而言})$$

t_T 為在溫度 T 下要達到某一響應（此處為模數）所需之時間，而 t_{T_0} 則為在參考溫度 T_0 下要達到同樣響應所需之時間，高於參考溫度時，要達到某一響應所需之時間較少（物料之響應時間較快，亦即具有較短的緩和時間），故 a_T 小於 1，反之亦然。即低於參考溫度時 a_T 大於 1。由實驗所得之溫度變換因數與溫度之函數關係繪於圖 2.5 的右上角。此處得到的主曲線係表示在 25°C 下，涵蓋時間的 17 個對數單位之應力緩

和試驗結果，參考溫度的主曲線一建立，只要成以一適當的 a_T 值，即可得到另一溫度下的主曲線，則可用來預測此溫度下，涵蓋整個時標的響應。

2.2-3 Williams-Landel-Ferry(WLF) equation

有兩個觀點可用來加強時間—溫度重疊觀念之效用，第一，不管機械響應之性質如何，對一特定聚合物而言皆具有相同的溫度變換因數，換言之，由應力緩和所測到的變換因數，可用來預測在蠕變或動態測試之時間—溫度行為。第二，若以聚合物玻璃轉移溫度(T_g)為參考溫度，則溫度變換因數 a_T 可由 WLF 方程式求的近似值，以玻璃轉移溫度(T_g)為參考溫度的選擇而言其 $\log a_T$ 函數表示在圖 2.6 中，此處在參考溫度時 a_T 為 1.0 而且 $\log a_T$ 為零，所有非晶態的聚合物在此類圖中顯示了相似的行為，這個曲線的公式是：

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

因為是由 Williams、Landel 和 Ferry 發現，所以上式稱為 WLF 公式，常數 C_1 和 C_2 ，原先被認為是通用常數(universal constants)，從一聚合物到另一聚合物顯示了相當緩慢的變化，一些最普遍的聚合物之 C_1 和 C_2 列於表 2.1 中。