

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

期中暨期末報告(上冊)

總計畫：積體電路化學品與材料之開發(II)

總計畫聯絡人：交大材料所 韋光華

子計畫一：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(II)
交大材料所 涂肇嘉

子計畫二：化學機械研磨材料於積體電路製程之運用研究(II)
交大材料所 馮明憲

子計畫三：光酸化學催化型阻劑之物理與化學特性研究(I)
國家毫微米元件實驗室 廖明吉

子計畫四：積體電路封裝用含矽基聚亞醯胺材料之製備及相關特性研究(II)
交大材料所 黃華宗

子計畫五：積體電路封裝用熱固型聚亞醯胺之製備及相關特性研究(II)
交大應化所 林木獅

子計畫六：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(II)
交大材料所 韋光華

中華民國 八十八 年 七 月 十九 日

石油暨石化科技產業科技學術合作研究計畫期中報告

積體電路化學品與材料之開發—子計畫一：

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(II)

計畫編號：NSC88-CPC-E-009-009

執行時間：87 年 8 月 1 日 ~ 88 年 7 月 31 日

(已奉准延至 88 年 12 月 31 日止)

主持人：涂肇嘉 教授

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程研究所

中華民國 八十八年 七 月 二 日

積體電路化學品與材料之開發—子計畫一： 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(II)

摘 要

經由商用 Al_2O_3 粉末的分析及調配成漿液進行化學機械研磨的結果得知，對於氧化層的研磨，使用 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 當作研磨粉體會得到較高的磨除速率以及較好的表面粗糙度；而對於鋁金屬薄膜的研磨，使用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 當作研磨粉體會得到較高的磨除速率。所以，本研究乃針對不同被研磨之材質來製備不同相及含量之 Al_2O_3 研磨粉體，以達到良好的研磨效果。

自製超微細 Al_2O_3 粉末的過程中，由於金屬醇鹽水解與粉末煅燒之步驟將決定 Al_2O_3 粉末最後之性質，如晶相、純度、粒徑大小及分佈……等。本實驗之金屬醇鹽經水解反應後所得到的粉末，未煅燒處理前，作DTA量測得知在 425°C 有明顯之吸熱反應，此溫度即為去除結晶水的溫度，而此時低溫相的 Al_2O_3 亦開始產生相變化，經由XRD圖形對照各相之峰值得知，在 1080°C 下煅燒後所存在的相是 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，而在 1170°C 下煅燒後所呈現的相則是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。並且自製的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在STEM下觀察的粒徑大小約為 $50\sim 120\text{nm}$ ，已符合奈米級($<150\text{nm}$)粉末粒徑之要求。

Abstract

Through commercial alumina powder analyses and results of the chemical-mechanical polishing using self-prepared slurry of the as-analysed powder, it was shown that higher removal rate and lower surface roughness could be obtained in CMP of oxide layer employing θ - Al_2O_3 abrasive powder. In the case of CMP of aluminum film, however, employing α - Al_2O_3 would result in higher removal rate. Therefore, the present study aims to produce abrasive powders consisting of various alumina phases and contents to meet requirements of polishing different substrates.

In the production of nano- Al_2O_3 powder, it is well known that the hydrolysis of metal alkoxide and the calcination of the precursor powder would determine the final powder properties, e.g. phase, purity, particle size distribution etc. In the present work, the as-hydrolysed powder present an endothermic reaction peak at 425°C in the DTA analysis, which was assigned as the temperature to dehydrate crystallized water. Through comparing DTA peak temperatures with corresponding XRD analyses of specimens calcined to each peak temperature, it was found that θ - Al_2O_3 was the calcined phase at 1080°C and α - Al_2O_3 was that at 1170°C . Furthermore, using STEM analysis, the powder size of self-produced α - Al_2O_3 was varied between 50~120nm, which obviously attained the nano-powder (<150nm) requirement.

目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	IV
圖目錄.....	V
一、簡介.....	1
二、研究方法及步驟.....	6
三、結果與討論.....	11
四、結論.....	15
五、本計畫後續的工作重點.....	16
參考文獻.....	17

表 目 錄

表(一) Al_2O_3 各種相的性質.....	19
表(二)氧化層CMP漿液的調配條件.....	20
表(三)鋁金屬膜CMP漿液的調配條件.....	20
表(四)CMP製程參數條件.....	21
表(五)為商用粉末分析的結果.....	22
表(六)為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在XRD波峰位置與強度對照表.....	23
表(七)為 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在XRD波峰位置與強度對照表.....	24

圖 目 錄

圖(一) Al_2O_3 相變化溫度範圍.....	25
圖(二)(a) α - Al_2O_3 的結構(b) θ - Al_2O_3 的結構(c) γ - Al_2O_3 的結構.....	26
圖(三)CMP機台示意圖.....	27
圖(四)自製 Al_2O_3 粉末的先導物Boehmite之DTA分析結果.....	28
圖(五)商用 Al_2O_3 粉末之XRD分析結果.....	29
圖(六)自製 Al_2O_3 粉末之XRD分析結果.....	30
圖(七)商用 Al_2O_3 粉末之STEM觀察結果.....	31
圖(八)自製 Al_2O_3 粉末之STEM觀察結果.....	33
圖(九)商用 Al_2O_3 粉末在水中的Zeta Potential vs. pH的結果.....	34
圖(十)商用 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑分佈情形.....	35
圖(十一)自製 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑分佈情形.....	36
圖(十二)商用與自製的 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑分佈情形之比較.....	37
圖(十三)商用 Al_2O_3 粉末CMP磨除率的結果.....	38
圖(十四)商用 Al_2O_3 粉末CMP後AFM的觀察結果.....	40
圖(十五)商用 Al_2O_3 粉末CMP後粗糙度的結果.....	41

一、 簡介：

粉體合成在精密陶瓷的應用上佔有極重要的地位，合成粉體的方法可分為物理及化學兩種製造方法，其中化學製造法又分為氣相法、液相法及固相法等方式^{【1】}，而液相法適合進行化學反應及大量生產，為較廣泛使用的粉體化學製造方法。

由於傳統的粉末粒徑大約為 $1\ \mu\text{m}$ ，甚至達 $10\text{-}100\ \mu\text{m}$ ，以致沒有良好的物理及化學性質^{【2】}。而近年來，隨著奈米級粉體($<150\text{nm}$)的應用，粉體合成方式的發展更是日新月異。尤其在 IC 製程中， $0.35\ \mu\text{m}$ 以下製程，由於對平坦化的需求日益嚴苛，化學機械研磨技術(Cheical Mechanical Polishing, CMP)遂成為目前 IC 產業中最重要的製程之一，而 CMP 所使用的研磨液乃由大量奈米級粉體懸浮於加入特定界面活性劑而成的漿液(Slurry)，此類高科技的應用對粉體合成製造的研究開發更是極大的鼓舞。

由於氧化鋁(Alumina)材料的機械、電、熱及光學性質都具有滿足工業材料所普遍需要的特性，所以廣泛地被使用，如：IC 基板、透光性的高壓鈉燈管、複合材料及研磨材料^{【3】}。由氧化鋁水合物經煅燒(calcination)而得到最終穩定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之前，會產生許多不同的過渡相氧化鋁(transition alumina)，每個過渡相會有其特定的晶形與物理性質如表(一)^{【4】}所示。若是由 Boehmite 作

為起始相，其相轉換路徑為 $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，如圖(一)^{【4】}所示。各氧化鋁的結晶相敘述如下：

(1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為晶格扭曲的缺陷尖晶石結構，如圖(二)所示，陽離子空缺(vacancy)隨機分佈於結構中， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格常數會受到吸附水的影響，因此在不同溫度會有近似正方晶形($c/a=0.977$)或近似立方晶形($c/a=0.995$)的變化^{【5】}，密度為 3.2 g/cm^3 。

(2) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為具有超晶格(superlattice)的尖晶石結構，晶格常數比例 $c=3a$ 的結構，密度為 3.2 g/cm^3 。陽離子空缺分佈於八面體中， $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的結構常因添加物的影響而使晶相無法出現^{【6】}。

(3) $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為高溫型過渡氧化鋁晶相， AlO_6 八面體共邊，

AlO_4 四面體共角^[7]，如圖(二)所示，屬於單斜晶相的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 結構，密度為 3.56 g/cm^3 。

(4) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為氧化鋁的最終相，構造中氧原子以 ABAB 的六方最密堆積方式排列^[8]，如圖(二)所示，密度為 3.98 g/cm^3 ，氧與鋁之間形成極強的離子鍵，因而硬度極高，僅次於金剛石。

利用化學液相法來合成超微細粉末的方法，可製造出高純度、高密度、以及結構可控制的陶瓷粉末。而金屬醇鹽(Metal Alkoxide)水解則是化學液相法中最普遍製備氧化鋁的方法。利用醇鹽法製備粉末的優點^[9]：

- 1.金屬醇鹽容易純化，可得到純度高及均勻的粉末。
- 2.可以較低溫環境下完成水解反應。
- 3.由於醇鹽有高的化學活性可使得反應所生成的粉末有相當小的粒徑。

以醇鹽水解製備氧化鋁時，其製程中每一階段所需控制的參數很多，如：反應物種類、濃度、溫度、壓力、pH、攪拌流性等，皆會影

響粉末最後的物理及化學性質。而 AlO(OH) (Boehmite)是醇鹽水解後粉末的先導物(precursor)，在隨著不同溫度的煅燒(calcination)過程中，藉由 $\text{Boehmite} \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 發生相轉變，而粉末粒徑也隨之增加。所以醇鹽水解的控制參數與煅燒過程的條件皆直接決定粉末最後的性質。這將是本計畫中研究如何得到粒徑 $<150\text{nm}$ 且粒徑分佈均勻的 Al_2O_3 粉末，以符合奈米級粉末之要求。

本計畫之構想在於開發 Al_2O_3 及 Y-PSZ(Yttria-Partially Stabilized Zirconia)等超微細粉末之合成技術，除了希望得到良好的晶形、晶相、粒徑大小及粒徑分佈之外，並可大量製造以提供 CMP 所需的研磨粉體及漿液。

本計畫為期二年，主要目的在於研製超微細 Al_2O_3 及 Y-PSZ 粉末，並與 surfactant、oxidizer、stabilizer ...等成份之化學品，調配成 CMP 所用的研磨漿液，主要使用在半導體之介電層與後段製程中多層導體金屬連線的平坦化。技術發展之重點為能製造優良之超微細陶瓷粉末，並進一步調配成最佳之 CMP 漿液。

本計畫第一年度工作內容為分析商業用粉末的性質，並調配成漿液進行 CMP 的測試，以及建立實驗室型超微細 Al_2O_3 粉末之製造設備，進行合成 Al_2O_3 粉末，並調配成漿液進行 CMP 的測試。

本計畫第二年度工作內容為將進行研發另一種粉末(Y-PSZ)，並調配成漿液進行 CMP 的測試。由於 ZrO_2 的化性比一般粉末(如 Al_2O_3)高，在進行 CMP 研磨的過程時，容易與被研磨材質產生化學反應，而提高研磨速率。研製 Y-PSZ 粉末之目的在於：在 ZrO_2 中加入 2~5 mol % 的 Y_2O_3 能使 ZrO_2 在高溫的 cubic 相冷卻時，只從 cubic(主相)轉變為 tetragonal(副相)，可避免 tetragonal 轉變為 monoclinic 相(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【10】。

二、研究方法及步驟：

本計畫第一年為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 CMP 的測試，以建立日後工作的基礎。並且建立醇鹽加水反應法來製備超微細 Al_2O_3 粉末，並做其特性分析，以及調配成最佳之漿液進行 CMP 的測試與評估。

2.1 商業用 CMP 研磨粉體之評估：

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。

2.2 超微細 Al_2O_3 粉末的製備與分析

本年度執行計畫針對金屬醇鹽(異丙醇鋁)在不同醇鹽濃度下進行合成 Al_2O_3 粉末，以瞭解其不同濃度所合成的粉末性質之差異以及對 CMP 之影響。本研究分為(A)(B)兩方向製程來製備 Al_2O_3 粉末：

2.2.1.A 製備步驟(A)：

- (1).取 10g 的異丙醇鋁溶於 100ml DI-Water 中。
- (2).將上述溶液放置於超音波中進行劇烈攪拌 5min，使異丙醇鋁均勻分散在水溶液中。
- (3).將上述溶液置於 60°C 恒溫槽中進行反應，並持續攪拌 30min。

(4).將反應後溶液進行水洗、過濾，即得到 AlO(OH) (Boehmite)。

(5).將上述產物置於 50°C 真空烘箱中烘乾 8hr 後，再利用研鉢研磨。

(6).將研磨過後粉體在 1170°C 下進行煅燒，即可得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2.2.1.B 製備步驟(B)：

目的：期望能大幅提高醇鹽在溶液中之濃度、分散更均勻，以及能準確地控制反應化學式中參與反應之水的莫耳數。

(1).取 10.2g 的異丙醇鋁溶於 30ml 異丙醇中。

(2).將上述溶液放置於超音波中進行劇烈攪拌 5min，使異丙醇鋁均勻分散在異丙醇溶液中。

(3).將 2.7g 的 DI-Water 加入溶液中置於 60°C 恆溫槽中進行反應、攪拌時間持續 30min。

(4).將反應後溶液進行水洗、過濾，即得到 AlO(OH) (Boehmite)。

(5).將上述產物置於 50°C 真空烘箱中烘乾 8hr 後，再利用研鉢研磨。

(6).將研磨過後粉體在 1170°C 下進行煅燒，即可得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2.2.2 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).DTA(Differential Thermal Analyzer)分析：

將水解後所得的 Boehmite 進行 DTA 分析以 10°C/min 從室溫加熱至 1200°C，觀察其吸熱或放熱之現象以了解其脫水反應及相變化等情形。

(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 分析，以了解粉末的微結構。

(4)粉末在水中粒徑之分析：

取 0.5g 粉末置於 30ml DI-water 中，進行劇烈超音波振盪後，再將此溶液倒入 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)Zeta potential 分析：

取 10g 粉末置於 200ml DI-water 中，進行 DT-1200 表面電位之分析，以了解 Al_2O_3 在水中的 IEP(isoelectric point)值。

2.2.3 CMP 之流程與分析：

(1).研磨漿液的製備：

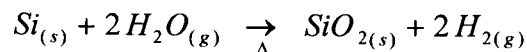
將商用與自製的 Al_2O_3 粉末分別以表(二)與表(三)的條件調配成研磨氧化層與鋁薄膜所需之研磨漿液。

(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。

(a) 二氧化矽薄膜的製備

二氧化矽薄膜是利用濕氧化(wet oxidation)的方法長成，將矽晶片置於 980°C ，在 H_2 與 O_2 的氣氛下使其成長，厚度約為 $5500\text{\AA}$ ，如下式：



(b) 鋁合金薄膜的製備

本實驗是採用濺鍍的方法沈積(鋁合金薄膜，其在矽晶圓表面的沈積順序與沈積方法為：

二氧化矽薄膜 $5500\text{\AA}$ (濕氧化) $\rightarrow$ 鈦(Ti)薄膜 $200\text{\AA}$ (濺鍍)
 $\rightarrow$ 鋁-1%矽-0.5%銅 $9000\text{\AA}$ (濺鍍)

(3).CMP：

CMP 機台如圖(三)所示。

CMP 製程參數如表(四)所示。

(4).研磨後之量測與分析：

(A).晶片進行膜厚之量測，以了解研磨速率(Removal Rate)。

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

(B).晶片進行 AFM 之表面量測，以了解晶片表面粗糙度(Roughness)

之結果。

三、結果與討論：

表(五)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、TEM 粒徑、XRD 計算 α - Al_2O_3 粒徑以及粉體在水中的粒徑分佈等數據。從表得知，8100 至 8103 與 8104 至 8106 等型號皆為 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，8108 型號為低溫 γ 相，16757 型號為 α 相，16761 型號為低溫 θ 、 δ 相。

圖(四)為自製 Al_2O_3 粉末之先導物 Boehmite 進行 DTA 之結果。由圖中得知：在 100°C 左右有大量吸熱的現象，此乃粉末表面物理性吸附的水分子吸收熱量後，脫離其表面。而在 425°C 左右也有吸熱的現象，此為粉末分子內部鍵結的結晶水吸收熱量後脫離的結果。

圖(五)為商用 Al_2O_3 粉末之 XRD 的結果。 α - Al_2O_3 主要的波峰位置如表(六)^[11]，而 θ - Al_2O_3 主要的波峰位置如表(七)^[11]。所以從圖(五)中得知：8100 型號仍以 θ - Al_2O_3 為主，而 8103 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。

圖(六)為自製 Al_2O_3 粉末在不同煅燒溫度下 Al_2O_3 粉末之 XRD 的結果。由圖中得知：在不同煅燒溫度下，所得到的 Al_2O_3 會有不同的晶相以及純度，分別在 1080°C 為 θ - Al_2O_3 而在 1170°C 為 α - Al_2O_3 ，這

與圖(一)所顯示的 Al_2O_3 在不同溫度範圍下所呈現的晶相相當符合。

由圖(一)所示：溫度在 $1040\sim 1145^\circ\text{C}$ 為 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而溫度高 1145°C 以上則以穩定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在。

圖(七)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 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為主，其粒徑約為 $20\sim 30\text{nm}$ ；而 8101 與 8102 型號則有大顆粒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，粒徑約為 $100\sim 150\text{nm}$ 與小顆粒 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，粒徑約 $30\sim 50\text{nm}$ ；而 8103 型號則以大顆粒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為主，其粒徑約為 $100\sim 150\text{nm}$ 。

圖(八)為自製 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末之 STEM 觀察之照片。由圖中得知：自製的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之形狀亦非球型，其粒徑約為 $50\sim 120\text{nm}$ 。此形狀與粒徑結果皆與商用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末相似，而且符合納米級粉末的水準。由圖(七)及圖(八)得知：粉末在溶液中若沒添加分散劑，則會發生粉末聚集的情形。

圖(九)為商用 Al_2O_3 粉末(8103)在水中量測的 Zeta Potential vs. pH 之結果。由圖中得知： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之 IEP 值大約為 8.9，此值與文獻中的 IEP 值介於 $8\sim 9$ ^[12] 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。

圖(十)為商用 Al_2O_3 粉末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，約為 250~300nm。

圖(十一)為自製的 Al_2O_3 粉末在水中量測的粒徑大小分佈結果。由圖中得知：自製 Al_2O_3 粉末粒徑分佈大約為 30~200 nm，而圖中粒徑分佈範圍不以常態分佈的原因，可能是由於粉末聚集的效應或者是粉末本身有兩種粒徑大小分佈所造成的結果，此乃需再進一步的研究與探討。

圖(十二)為商用及自製 Al_2O_3 粉末在水中量測的粒徑分佈之結果。由圖中得知：自製 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑比商用粉末小，但是其粒徑分佈範圍並沒有商用粉末狹窄，此乃可能是合成粉末時的條件仍需加以控制，以得到最佳的 Al_2O_3 粉末。

圖(十三)為商用 Al_2O_3 粉末進行 CMP 後，晶片的磨除率(Remove Rate)之結果。由圖得知：

(1).對於氧化層的研磨：

α 相比例愈少， θ 相比例愈多的 Al_2O_3 粉末(8100)，則粉末平均粒徑較小，而磨除率比較大。

(2).對於鋁膜的研磨：

α 相比比例愈多， θ 相比比例愈少的 Al_2O_3 粉末(8103)，則粉末平均粒徑較大，而磨除率比較大。

圖(十四)及圖(十五)為商用 Al_2O_3 粉末進行 CMP 後，晶片進行 AFM 之觀察結果。由圖得知： α - Al_2O_3 比例愈多的粉末對氧化層 CMP 所造成的刮痕(Scratch)比較嚴重而且粗糙度(Roughness)也比較差，是因為 α - Al_2O_3 的粉末粒徑比較大而進行研磨時易發生刮痕之緣故。由圖(十三)、(十四)、(十五)結果得知： α - Al_2O_3 粉末對氧化層的磨除率比 θ - Al_2O_3 粉末小，而且造成的粗糙度也比較差，所以對氧化層 CMP 將選用 θ - Al_2O_3 粉末當作研磨粉體。

四、結論：

- (1).由商用 Al_2O_3 粉末性質的分析以及 CMP 結果的討論，可得知：對於不同被研磨材質，須選用不同的粉末來進行研磨，才能得到良好的磨除率以及較低的粗糙度。
- (2).由自製粉末之先導物 Boehmite 進行 DTA 分析得知：在 100°C 及 425°C 均有吸熱的現象，分別是因為物理吸附的水分子以及內部鍵結之結晶水吸收熱量脫離粉末所造成的結果，此兩溫度可作為進行煅燒過程的前段去除水分子之溫度控制。
- (3).由自製的 Al_2O_3 粉末得知：在 STEM 下觀察的粒徑大小約為 $50\sim 120\text{nm}$ ，而粉末在水中量測的粒徑大約為 $30\sim 200\text{nm}$ ，已符合奈米級粉末粒徑的要求。
- (4).由 STEM 與 UPA Honey well 分別量測粉末粒徑的結果之差異，顯示粉末在水中會發生聚集的現象而使得量測出之粒徑較大。
- (5).由自行製備 Al_2O_3 粉末的實驗結果得知：煅燒的過程將決定粉末最後的晶相與性質，故本計畫將配合商用粉末 CMP 的實驗結果來決定煅燒過程中的溫度與時間，以製備可獲得最佳研磨效果的 Al_2O_3 粉末。

五、本計畫後續的工作重點：

由文獻中得知，醇鹽水解反應時金屬醇鹽與 DI-Water 的濃度比例將決定最後粉末的粒徑大小^{【13】}，所以未來的研究方向將朝向控制醇鹽水解反應的條件如：醇鹽與 DI-Water 的比例、反應溫度、反應時間…等，來分析粉末粒徑大小之關係。由於醇鹽水解的過程乃影響合成後 Al_2O_3 粉末性質，所以後續工作將朝向此過程的研究與探討。

- 1.以不同金屬鋁鹽來進行水解反應，如：異丙醇鋁、正丁醇鋁、硝酸鋁、硫酸鋁等鹽類。
- 2.改變金屬鋁鹽與水的反應比例，如 10g/50ml、10g/100ml、10g/200ml。
- 3.改變水解的溫度，如：50°C、60°C、70°C、80°C。
- 4.改變水解的時間，如：20min、30min、40min、50min。
- 5.以異丙醇作為水解反應時主要分散醇鹽的溶劑，再加入一定量的 DI-Water 參與反應，探討合成後 Al_2O_3 粉末的性質與直接進行水解合成 Al_2O_3 粉末的性質相互比較。
- 6.將合成的 Al_2O_3 粉末調配成 CMP 漿液，進行氧化層與鋁金屬薄膜之研磨，以找出最佳研磨效果之 Al_2O_3 粉末合成的條件。

參 考 文 獻

- 【1】蘇品書,”超微粒子材料技術”,pp.87,1989
- 【2】Yoshiharu OZAKI,”Preparation and Application of Fine Powder from the Metal Alkoxide”,Advanced Ceramics,pp.165-180,1988
- 【3】L.L Hench and D.R.Ulrich,”Ultrastructure Processing of Ceramics,Glasses and Composites”,pp.126,1984
- 【4】Karl Wefers and Gordon M. Bell, “Oxide and Hydroxide of Alumina”, Technical paper No. 19, 1972.
- 【5】S. J. Wilson and J. D. Mcconnel, “A Kinetic Study of the System γ -AlOOH”, J. Solid State Chemistry, Vol. 34, pp. 315-322, 1989.
- 【6】I. M. Low and R. Mcpherson, “Crystallization of Gel-Derived Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics”, J. Mat. Sci., Vol. 24, pp. 892-898, 1989.
- 【7】E. Husson and Y. Repelin, “Structure Studies of Transition Aluminas. Theta Alumina”, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., pp. 1223-1231, 1996.
- 【8】L. D. Hart, Editor, “Alumina Chemical: Science and Technology Handbook”, Am. Ceram. Soc., 1990.
- 【9】Shinroku Saito,”Fine Ceramics”,pp.31,1988
- 【10】K.N.Sienbein,R.R Biederman and G.A.Rossi,”Microchemical Analysis of Y₂O₃-Doped ZrO₂ Powder”,Advances in Ceramics,vol.21,pp.801-809,1987

- 【11】 JCPDS,"Powder diffraction file/compiled by the JCPDS-
International Center for Diffraction Data in cooperation with the
Americ"
- 【12】 R.J.Pugh and L.Bergstrom,"Surface and Colloid Chemistry in
Advance Ceramics Processing",pp.105,1994
- 【13】 蘇品書,"超微粒子材料技術",pp.101,1989

表(一) Al_2O_3 各種相的性質

Form	Alpha	Gamma	Delta	Eta	Theta	Chi	Kappa	Iota
Crystal System	Hexagonal	Tetragonal	Ortho-rhombic	Cubic	Monoclinic	Cubic	Hexagonal	Ortho-rhombic
Unit Axis Length Å	a	5.62	4.25	7.90	11.24	7.95	9.71	7.73
	b	7.80	12.75		5.72			7.78
	c	12.99	10.21		11.74		17.86	2.92
Density g/cm ³	3.98	3.2	3.2	2.5-3.6	3.56	3.0	3.1-3.3	3.71
Molecules per Unit Cell	2		12	10	4	10	28	4

表(二)氧化層 CMP 漿液的調配條件

	Specification	Content
Abrasive	Al_2O_3	5 wt %
pH buffer	Ethyldiamine(EDA)	0.1M
pH adjuster	HNO_3	pH~7

表(三)鋁金屬薄膜 CMP 漿液的調配條件

	Specification	Content
Abrasive	Al_2O_3	5 wt %
Oxidizer	H_2O_2	1~3 vol %
pH buffer	Citric acid	0.5 M
	H_3PO_4	5 vol %
pH adjuster	KOH	pH=2~4

表(四)CMP 製程參數條件

表(四)CMP 製程參數條件

	Oxide CMP	Al CMP
Polisher	IPEC 372M	IPEC 372M
Down Force (psi)	8	5
Back Pressure (psi)	3	2
Platen Speed (rpm)	20	45
Carrier Speed (rpm)	25	42
Slurry Flow Rate (ml/min)	150	150
Prewet Duration (sec)	10	10
Prewet Flow Rate (ml/min)	300	200
Temperature (°C)	37	37
PadCondition Duration (sec)	30	No (Manual Brushing)
Polishing Time (min)	1	1
Carrier Film	Rodel R200-T3	Rodel R200-T3
Primary Pad	Rodel IC1400	No
Final Pad	Rodel Politex Reg. E	Rodel Politex Reg. E

表(五)為商用粉末分析的結果

Group	Group 1				Group 2			Group 3		Group 4	
	8100	8101	8102	8103	8104	8105	8106	8107	8108	16757	16761
Trade Name											
Major crystal Phase	Theta (Alpha)	Alpha (Theta)	Alpha	Alpha	Alpha (Theta)	Alpha	Alpha	Theta Delta	Gamma	Alpha	Theta Delta
Phase Content (%)	50-55	85-90	90-95	95-100	85-90	90-95	95-100	>90	>90	100	>90
Crystal Density of Major Phase (g / cm ³)	$\alpha=3.98$ $\theta=3.56$	$\alpha=3.98$ $\theta=3.56$	3.98	3.98	$\alpha=3.98$ $\theta=3.56$	3.98	3.98	$\theta=3.56$ $\delta=3.2$	$\gamma=3.2$	3.98	$\theta=3.56$ $\delta=3.2$
Mohs Hardness of Major Phase	9	9	9	9	9	9	9	8-9	8	9	8-9
BET Surface Area (m ² /g)	63.56	27.45	16.30	7.72	42.80	22.19	16.00	86.12	113.64	19.98	105.94
BET Particle Size (nm)	23.72	54.92	92.49	195.47	35.58	67.38	94.48	17.50	13.27	75.26	16.51
TEM Particle Size (nm)	$\alpha=50\sim120$ $\theta=20\sim30$	$\alpha=50\sim140$ $\theta=20\sim30$	$\alpha=50\sim150$ $\theta=20\sim30$	$\alpha=60\sim140$ $\theta=20\sim30$	$\alpha=60\sim180$ $\theta=20\sim30$	$\alpha=60\sim190$ $\theta=20\sim30$	$\alpha=80\sim160$ $\theta=20\sim30$	$\theta=20\sim30$	$\gamma=10\sim20$	$\alpha=80\sim140$ $\theta=15\sim30$	$\theta=15\sim30$
XRD α Phase Size (nm)	59.88	48.03	46.03	52.30	55.20	52.30	43.70			59.40	
Aqueous Dispersion Particle Size (nm)	282.5	264.2	233.8	270.1	239.9	232.3	280.6	362.4	390.3	343.1	216.8

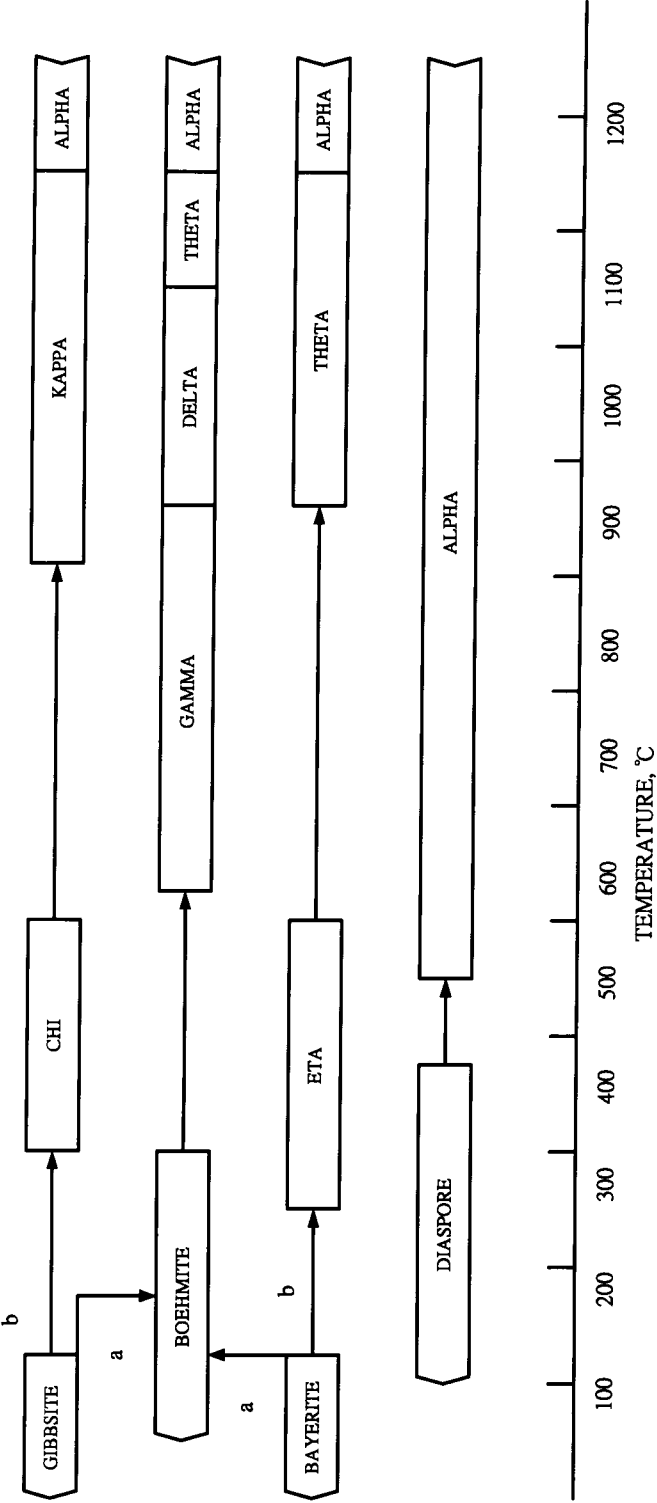
表(六)為 α -Al₂O₃ 在 XRD 波峰位置與強度對照表

42-1468						Wavelength= 1.54056					
Al ₂ O ₃	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Aluminum Oxide	25.576	70	0	1	2	109.850	<1	1	2	11	
	35.150	97	1	0	4	110.815	2	2	3	2	
	37.784	42	1	1	0	110.993	2	3	1	8	
Corundum, syn	41.683	1	0	0	6	114.087	2	2	2	9	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	43.362	100	1	1	3	116.101	9	3	2	4	
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Cor.: 1.00	46.183	1	2	0	2	116.589	7	0	1	14	
	52.558	42	0	2	4	117.838	5	4	1	0	
Ref: Welton-Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)	57.502	82	1	1	6	120.211	<1	2	3	5	
	59.763	2	2	1	1	122.048	3	4	1	3	
	61.133	5	1	2	2	124.597	2	0	4	8	
	61.303	7	0	1	8	127.677	10	1	3	10	
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	66.520	30	2	1	4	129.887	4	3	0	12	
a: 4.7588(1) b: c: 12.992(1) A: C: 2.7301	68.207	45	3	0	0	131.118	4	2	0	14	
α : β : γ : Z: 6 mp: 2050	70.430	1	1	2	5	132.238	<1	3	2	7	
	74.307	1	2	0	8	132.671	<1	2	1	13	
Ref: Ibid.	76.880	13	1	0	10	136.094	16	4	1	6	
	77.242	6	1	1	9						
	80.439	2	2	1	7						
Dx: 3.987 Dm: 4.050 SS/FOM: F ₃₀ = 133(.0073, 31)	80.692	5	2	2	0						
	83.234	1	3	0	6						
cu: 1.7604 η ω β : 1.7686 σ γ : Sign:- 2V:	84.366	4	2	2	3						
	85.135	<1	1	3	1						
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 60 (1964)	86.356	4	3	1	2						
	86.500	3	1	2	8						
	88.997	5	0	2	10						
Color: White	90.737	2	0	0	12						
Peak height intensity. Sample is the National Institute of Standards and Technology corundum standard reference material 674. Also called: ruby. Also called: sapphire.	91.190	6	1	3	4						
σ (l obs) = $\pm$ 0.01. Al ₂ O ₃ type. Corundum group, corundum subgroup. Also called: alumina. Also called: dionite.	95.248	12	2	2	6						
Silicon used as an internal stand. PSC: hR10. Validated by calculated pattern 43-1484. Deleted by 10-173 which is satisfactory. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.80.	98.407	2	0	4	2						
	101.064	9	2	1	10						
	102.846	1	1	1	12						
	103.330	2	4	0	4						
	109.505	<1	3	2	1						

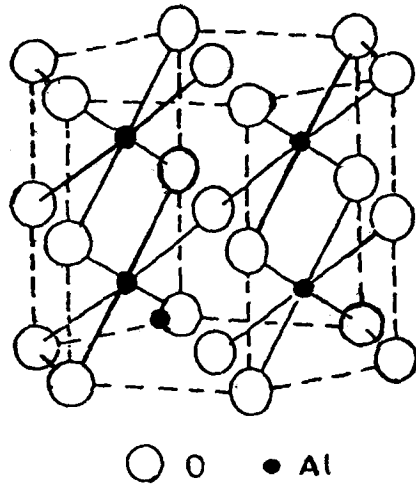
表(七)為 θ - Al_2O_3 在 XRD 波峰位置與強度對照表

23-1009					
θ - Al_2O_3		2 θ	Int	h	k l
Aluminum Oxide		15.546	2	2	0 0
		16.263	10	0	0 1
		19.553	18	2	0 1
		31.535	80	4	0 1
		32.805	65	0	0 2
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:		34.967	14	1	1 1
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:		36.773	60	1	1 1
Ref: Yamaguchi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 2487 (1970)		38.902	45	4	0 1
		39.944	35	2	0 2
		44.893	45	1	1 2
		46.463	8	6	0 1
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)		47.624	30	6	0 0
a: 11.813 b: 2.906 c: 5.625 A: 4.0650 C: 1.9357		50.723	14	5	1 0
		51.436	6	6	0 2
α : β : 104.10 γ : Z: mp:		52.675	4	4	0 3
Ref: Ibid.		54.604	2	6	0 1
		56.770	6	2	0 3
		58.754	2	1	1 3
Dx: Dm: SS/FOM: F ₂₄ = 12(0.038, 51)		59.966	25	3	1 3
		61.308	6	6	0 3
		62.393	25	1	1 3
CAS #: 1344-28-1. θ -Alumina, prepared from synthetic η		64.106	25	0	2 0
-Alumina. C.D. Cell: a=11.782, b=2.906, c=5.625,		65.429	10	7	1 0
β =103.48, a/b=4.0543, c/b=1.9357, S.G.=I2/m(12). PSC:		67.461	100	4	0 3
mC?. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 187.28.					

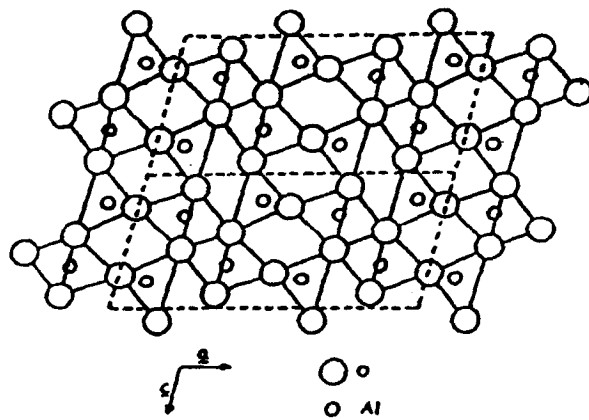
Conditions	Conditions Favoring Transformations Path a	Path b
Pressure Atmosphere Heating Rate Particle Size	>1 atm moist air >1°C / min >100 microns	1 atm dry air <1°C / min <10 microns



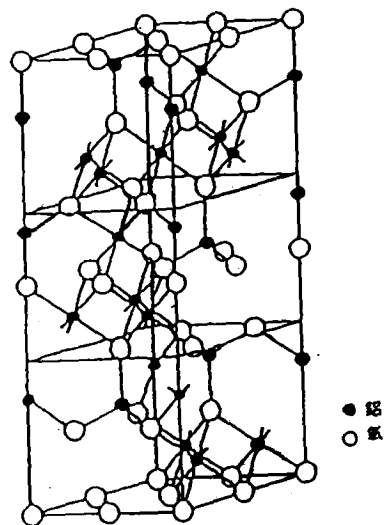
圖(一) Al_2O_3 相變化溫度範圍



(a) α - Al_2O_3 的結構

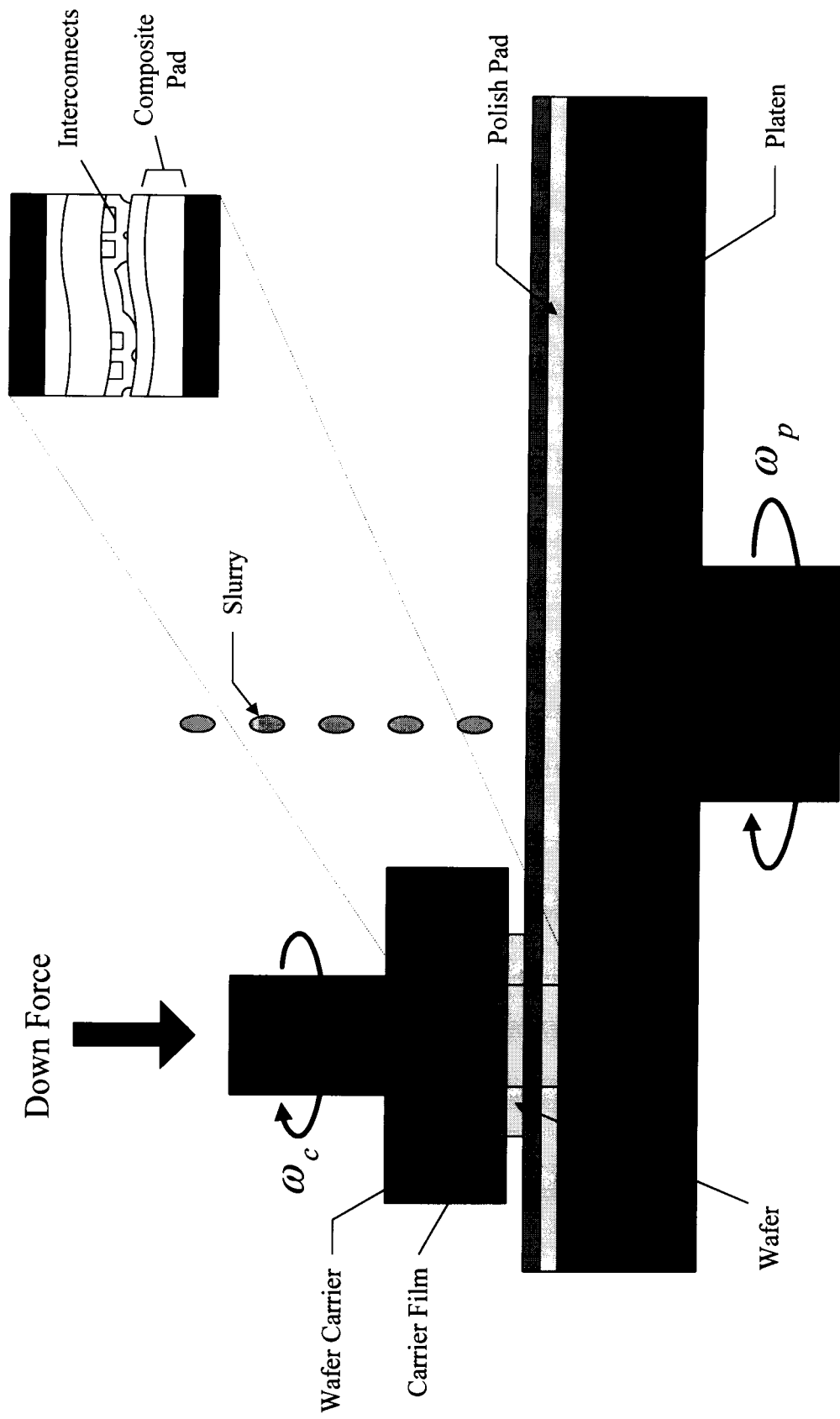


(b) θ - Al_2O_3 的結構

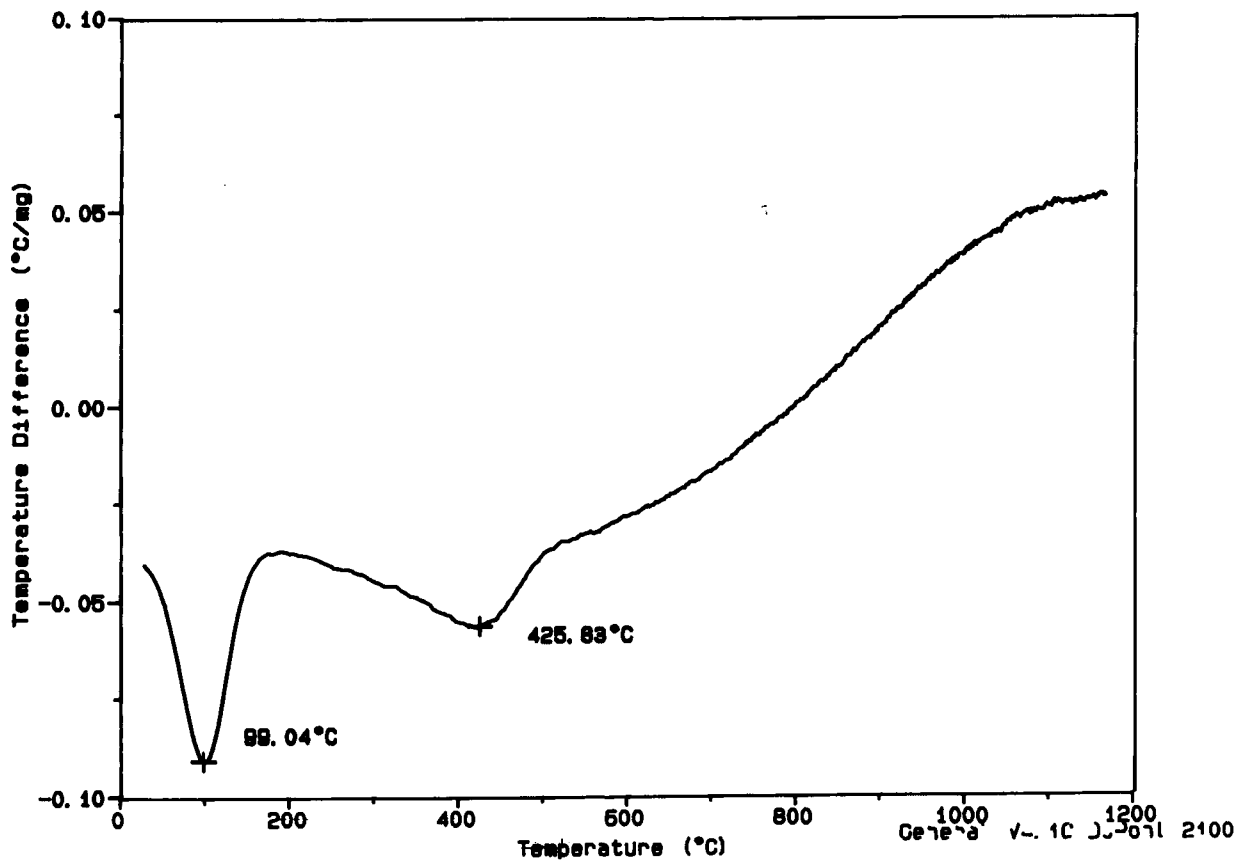


(c) γ - Al_2O_3 的結構

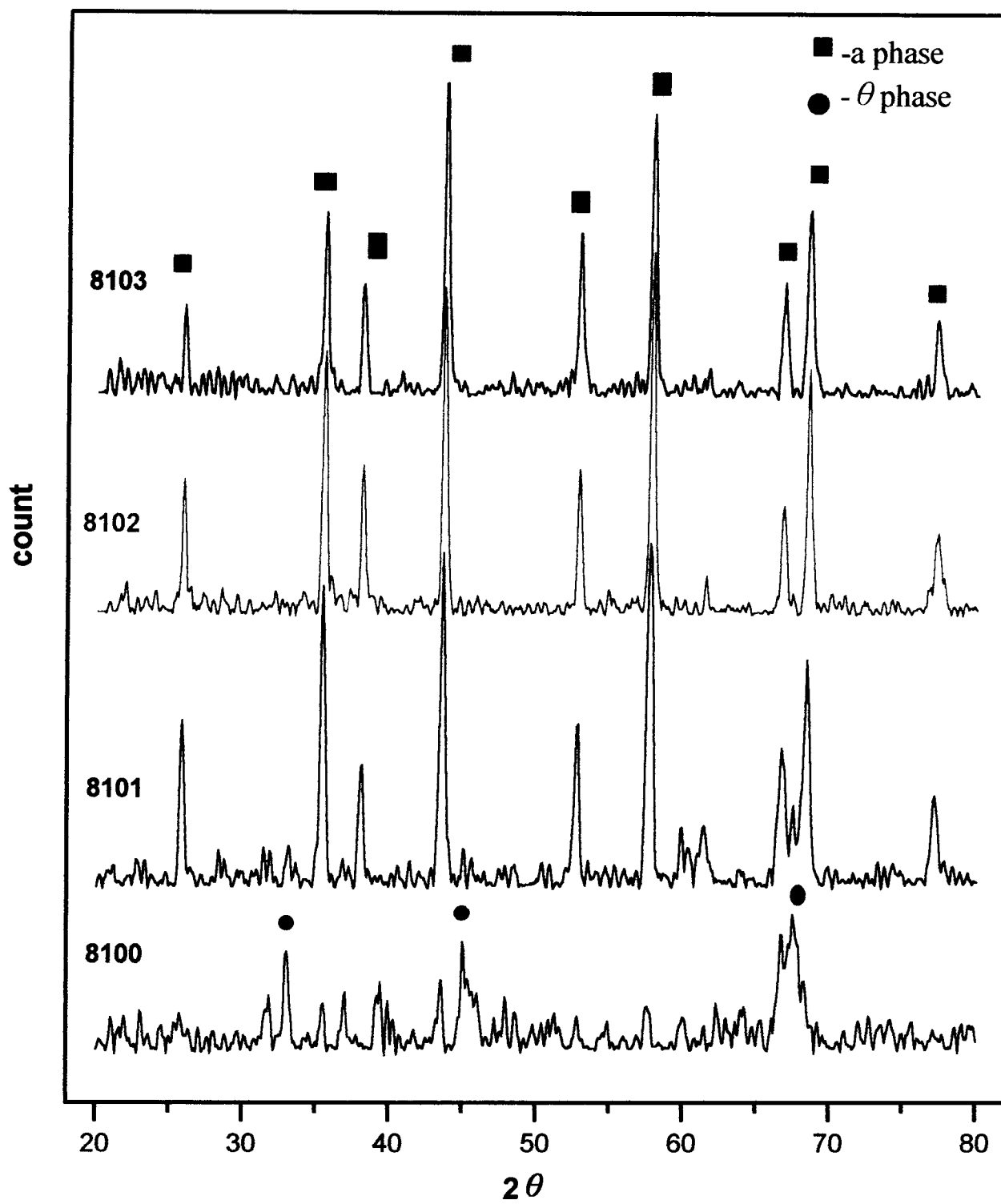
圖(二)



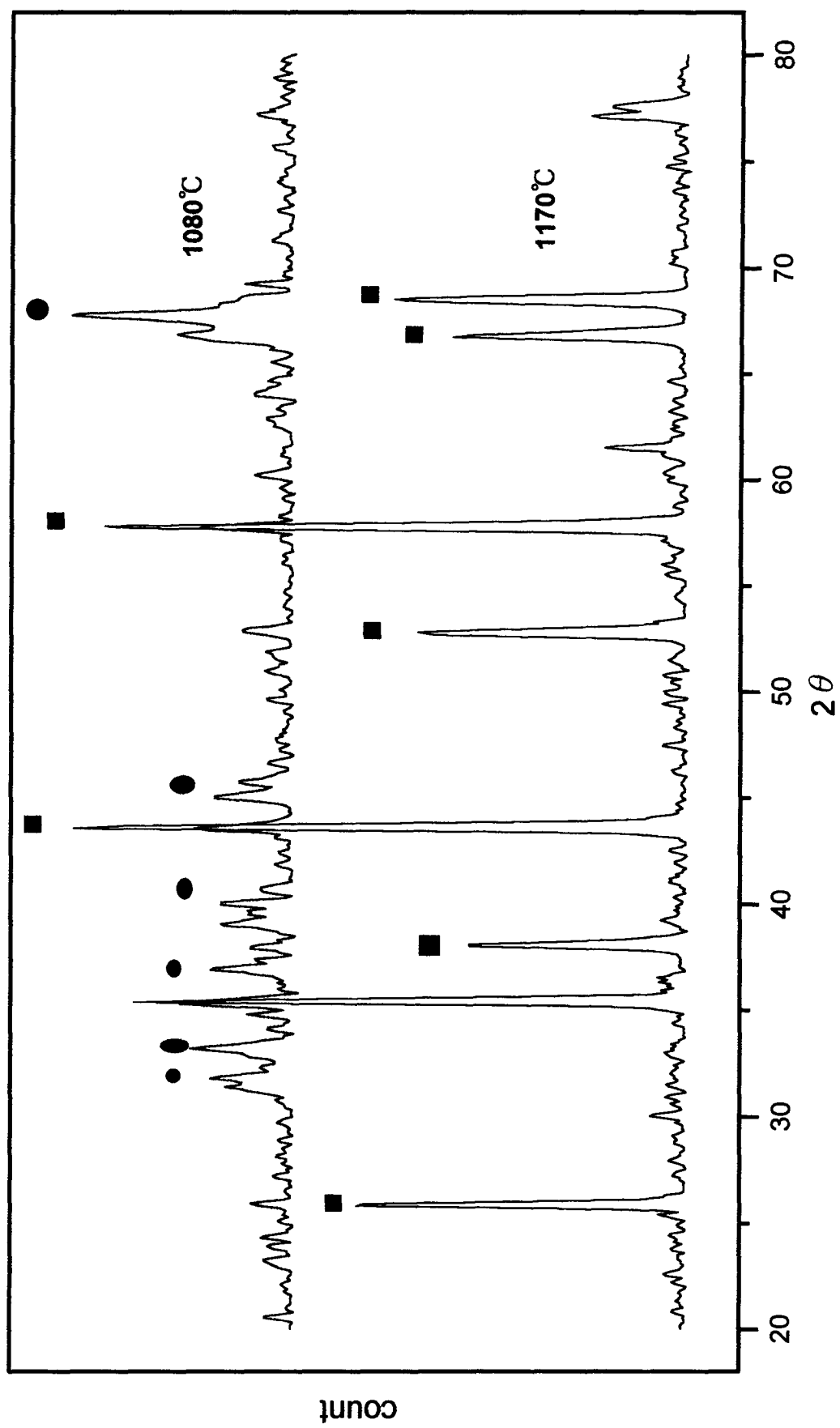
圖(三) CMP 機台示意圖



圖(四)自製 Al_2O_3 粉末的先導物 Boehmite 之 DTA 分析結果



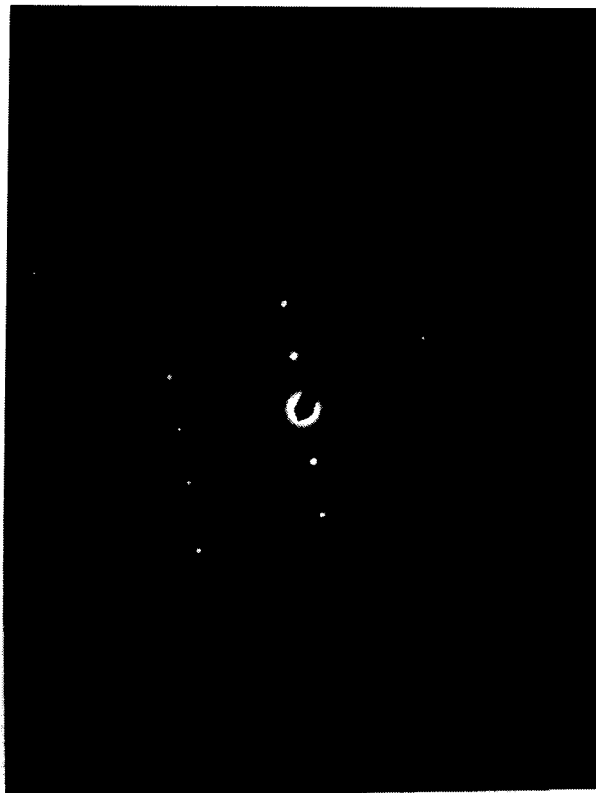
圖(五)商用 Al_2O_3 粉末之XRD分析結果



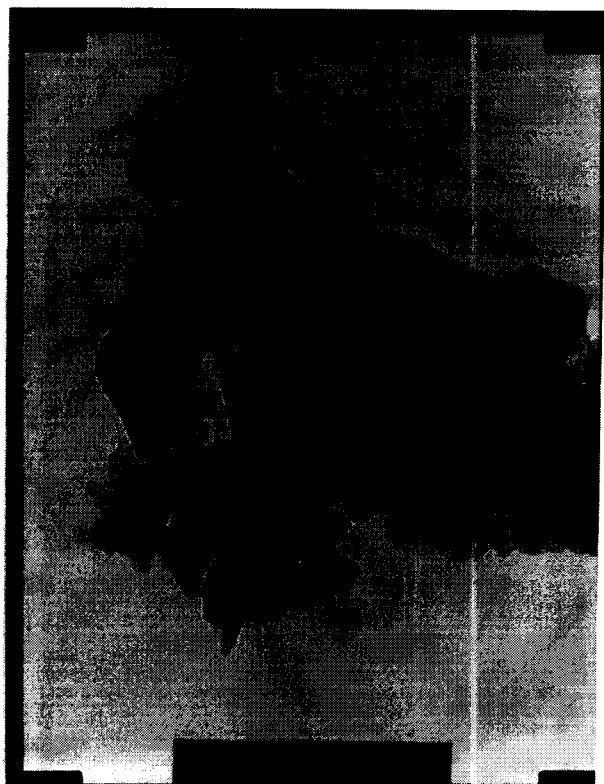
圖(六)自製 Al_2O_3 粉末之XRD分析結果



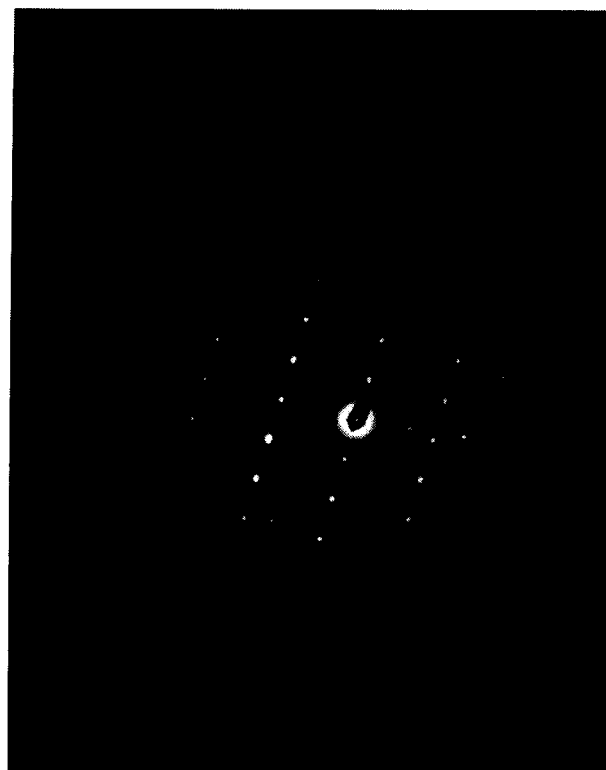
100nm



8100

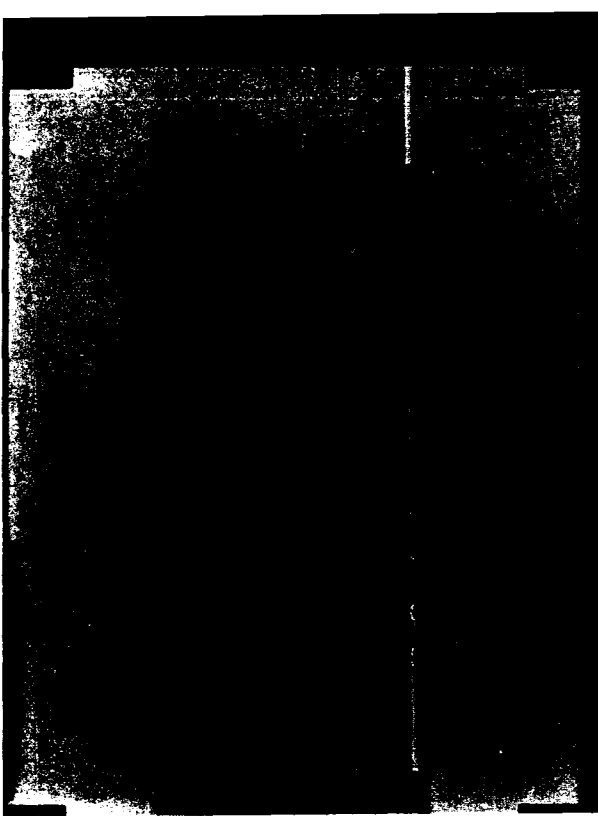


100nm

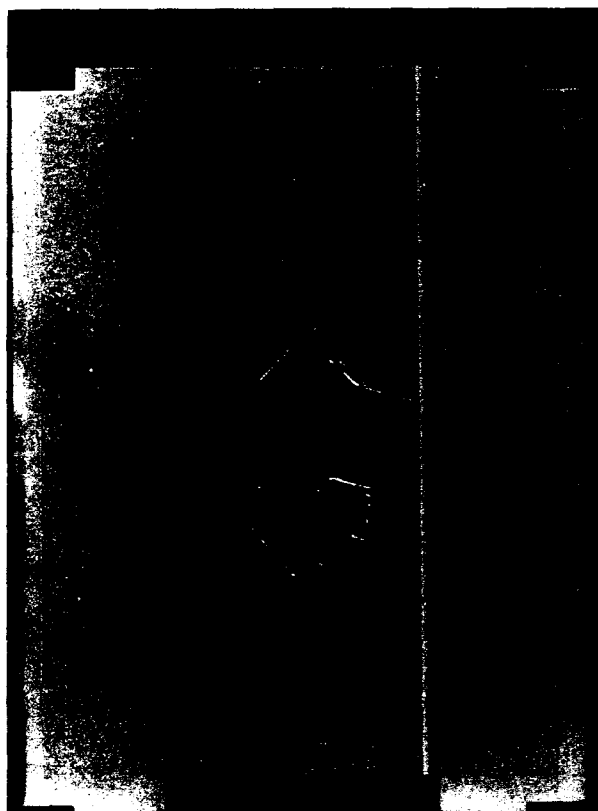
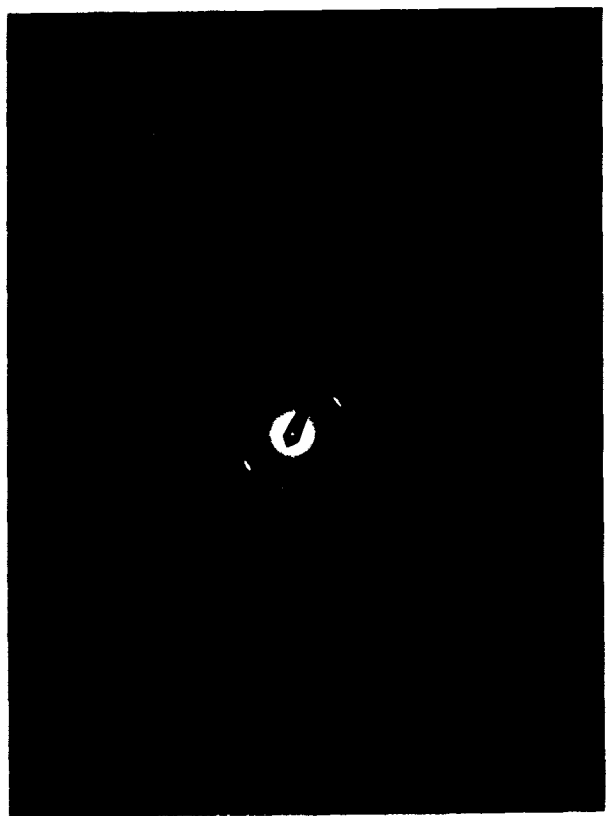


8101

圖(七)商用 Al_2O_3 粉末之 STEM 觀察結果



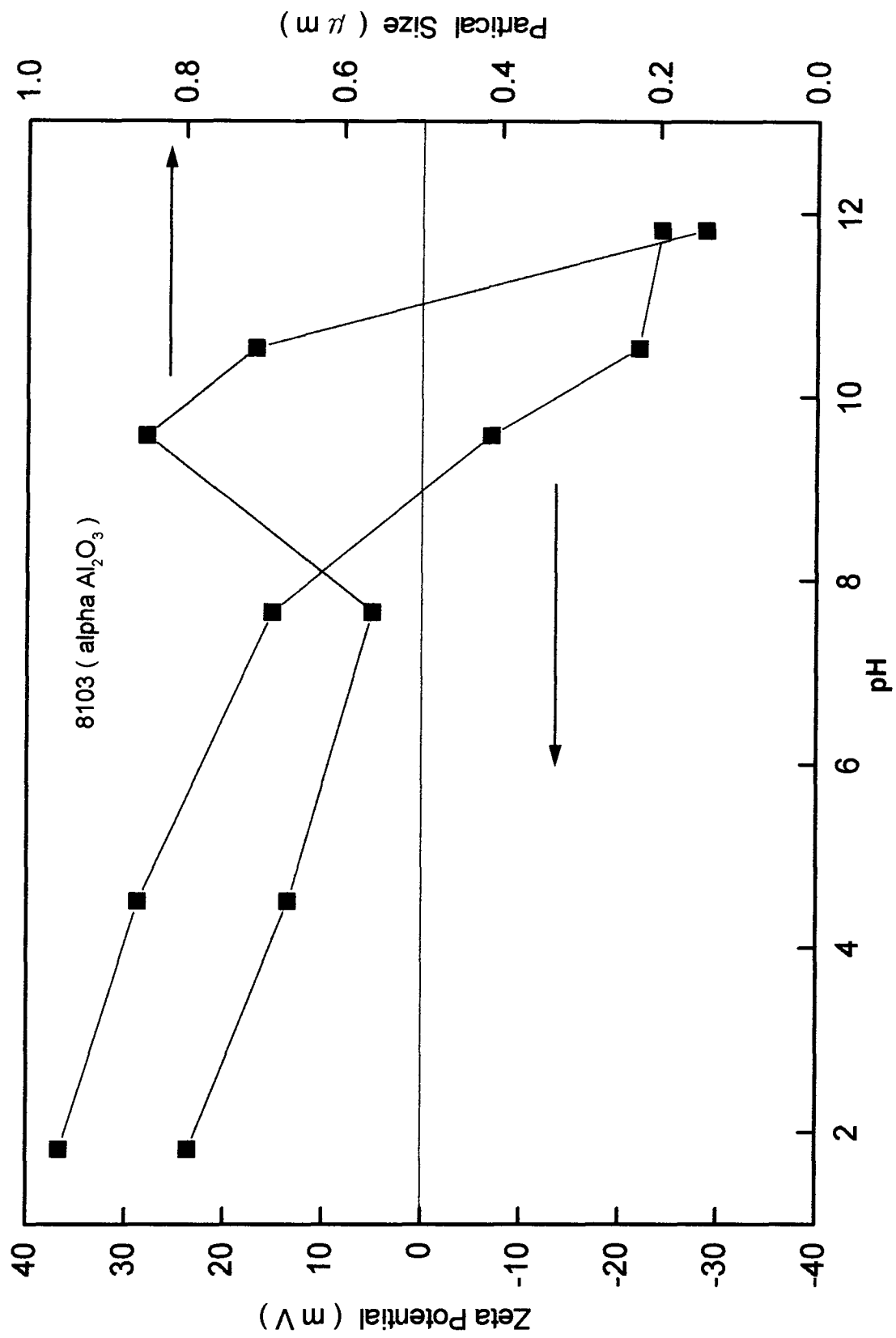
100nm



100nm



圖(八)自製 Al₂O₃ 粉末之 STEM 觀察結果



圖(九)商用 Al_2O_3 粉末在水中的 Zeta Potential vs. pH的結果

Legend

00063,01-8100-5
 00062,01-8101-3
 00040,01-8102
 00066,01-8103-5

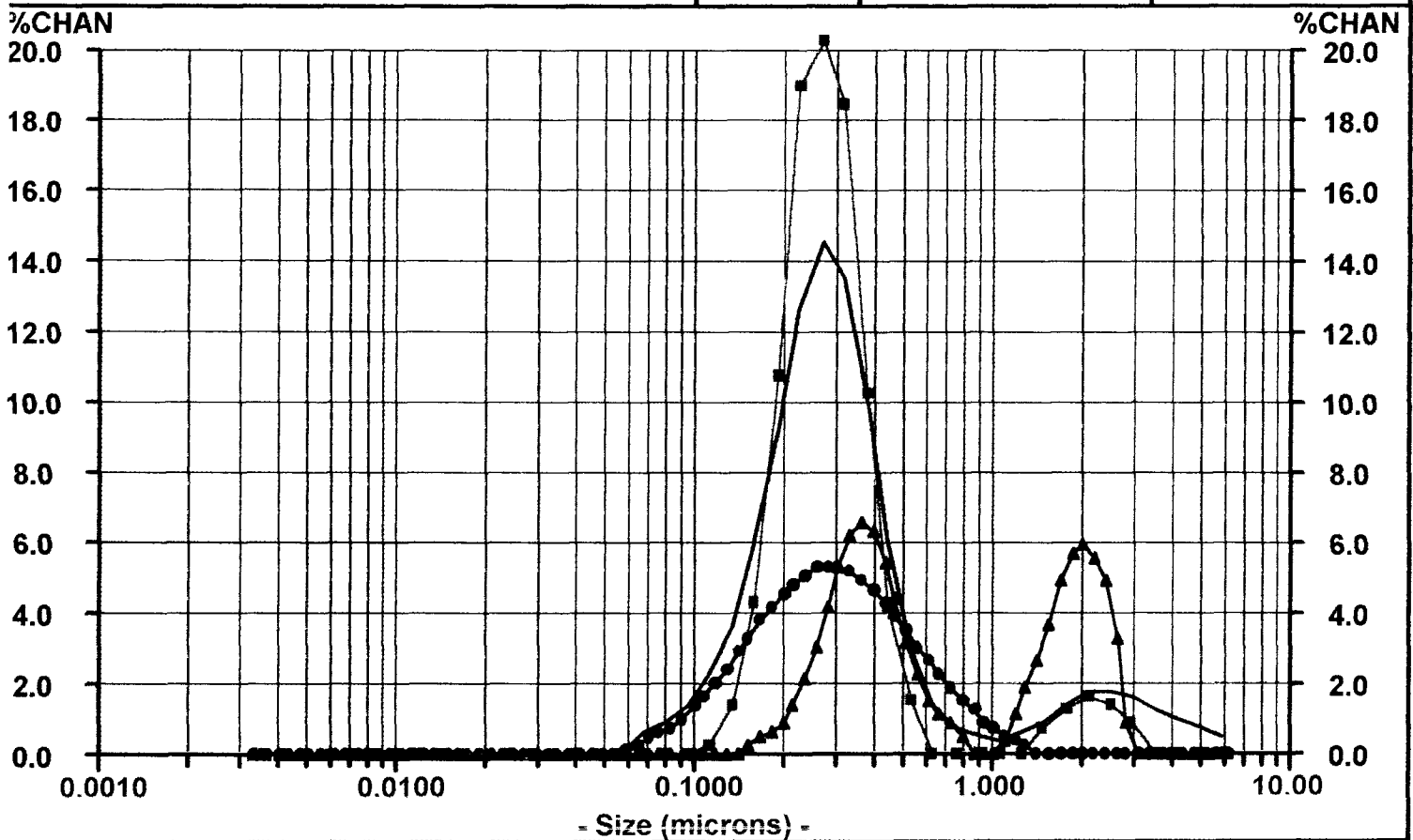
Summary

mi = .6039
 mn = N/A
 ma = N/A
 cs = N/A
 sd = .1887

Percentiles

10% = .1487 60% = .3190
 20% = .1892 70% = .3682
 30% = .2212 80% = .4595
 40% = .2511 90% = 1.758
 50% = .2825 95% = 2.883

Dia	Int%	Width
2.539	13%	2.536
.2623	87%	.2238



distribution: Intensity
 progression: Standard
 upper Edge: 6.541
 lower Edge: 0.0032
 residuals: Disabled
 Number Of Channels: 44
 Mode: Full Range

RunTime: 180 seconds
 Run Number 1 of 1 runs
 Particle: Al2O3
 Particle Transparency: Absorb
 Particle Refractive Index: N/A
 Particle Shape: Spherical
 Particle Density: 3.98 gm/cc
 Database Path: C:\CORROS~1\HCP\AL2O3.DB

Fluid: H2O
 Fluid Refractive Index: 1.33
 Above Residual: 0.00
 Below Residual: 0.00

Reflected Power: 247 mv
 Loading Factor: 2.806
 Concentration Index: 3.039
 Cell Temperature: 24.3 C
 Fluid Viscosity: 0.912
 Molecular Weight: N/A

圖(十)商用 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑分佈情形

Legend

J0080.01-A4-12

J0086.01-b1-12

Summary

mi = .0896

mn = N/A

ma = N/A

cs = N/A

sd = .0750

Percentiles

10% = .0095 60% = .0499

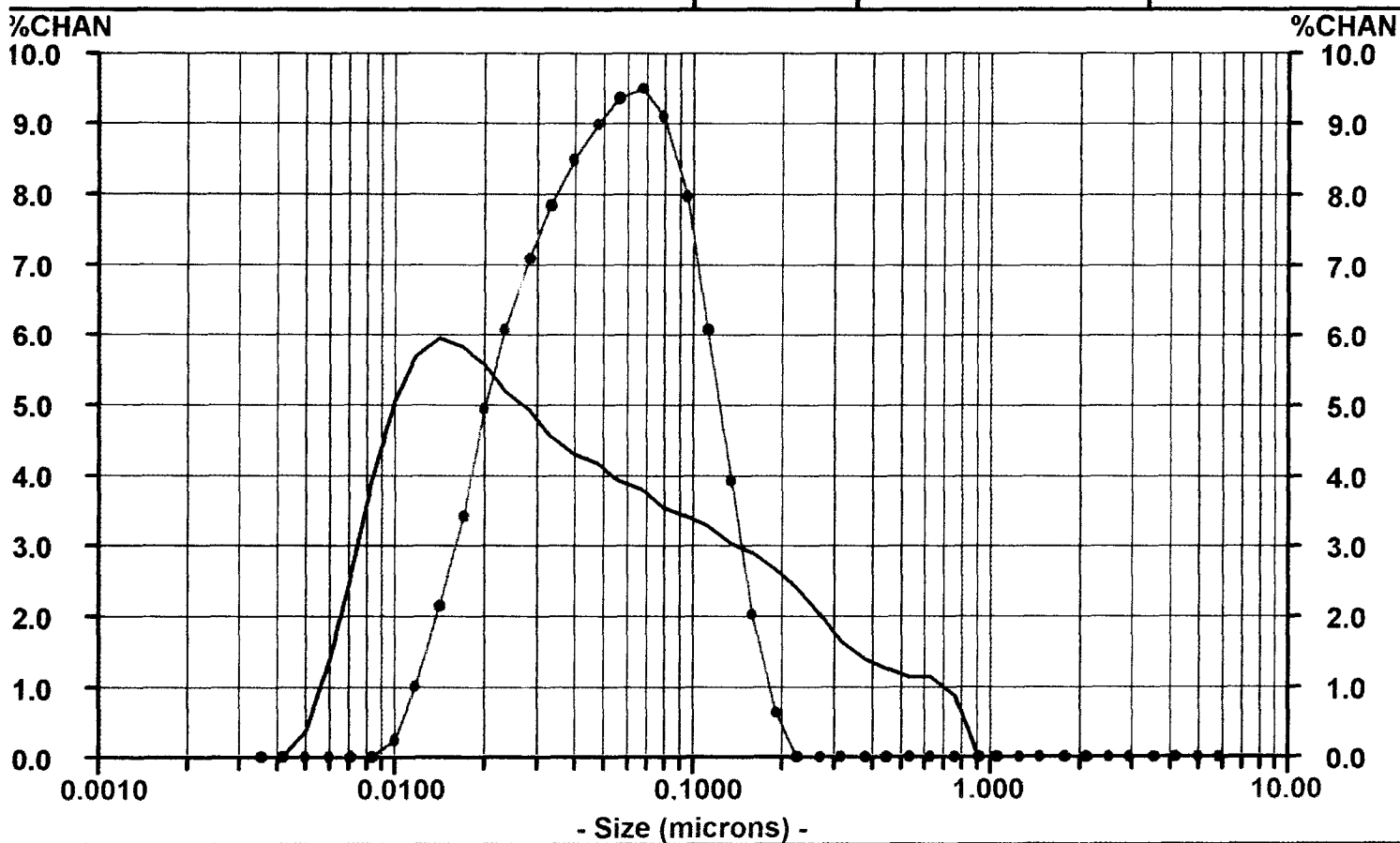
20% = .0130 70% = .0776

30% = .0173 80% = .1289

40% = .0237 90% = .2396

50% = .0336 95% = .3927

Dia	Int%	Width
.0336	100%	.1501



Distribution: Intensity
 Progression: Standard
 Upper Edge: 6.541
 Lower Edge: 0.0032
 Residuals: Disabled
 Number Of Channels: 44
 Mode: Full Range

RunTime: 180 seconds
 Run Number 1 of 1 runs
 Particle: Al2O3
 Particle Transparency: Absorb
 Particle Refractive Index: N/A
 Particle Shape: Spherical
 Particle Density: 3.98 gm/cc
 Database Path: C:\CORROS~1\HCPIAL203.DB

Fluid: H2O
 Fluid Refractive Index: 1.33
 Above Residual: 0.00
 Below Residual: 0.00

Reflected Power: 260 mv
 Loading Factor: 0.0892
 Concentration Index: 0.2048
 Cell Temperature: 28.9 C
 Fluid Viscosity: 0.822
 Molecular Weight: N/A

圖(十一)自製 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑分佈情形

Legend

■ 00066,01-8103-5

00080,01-A4-12
 00086,01-b1-12
 00063,01-8100-5
 00062,01-8101-3
 00040,01-8102

Summary

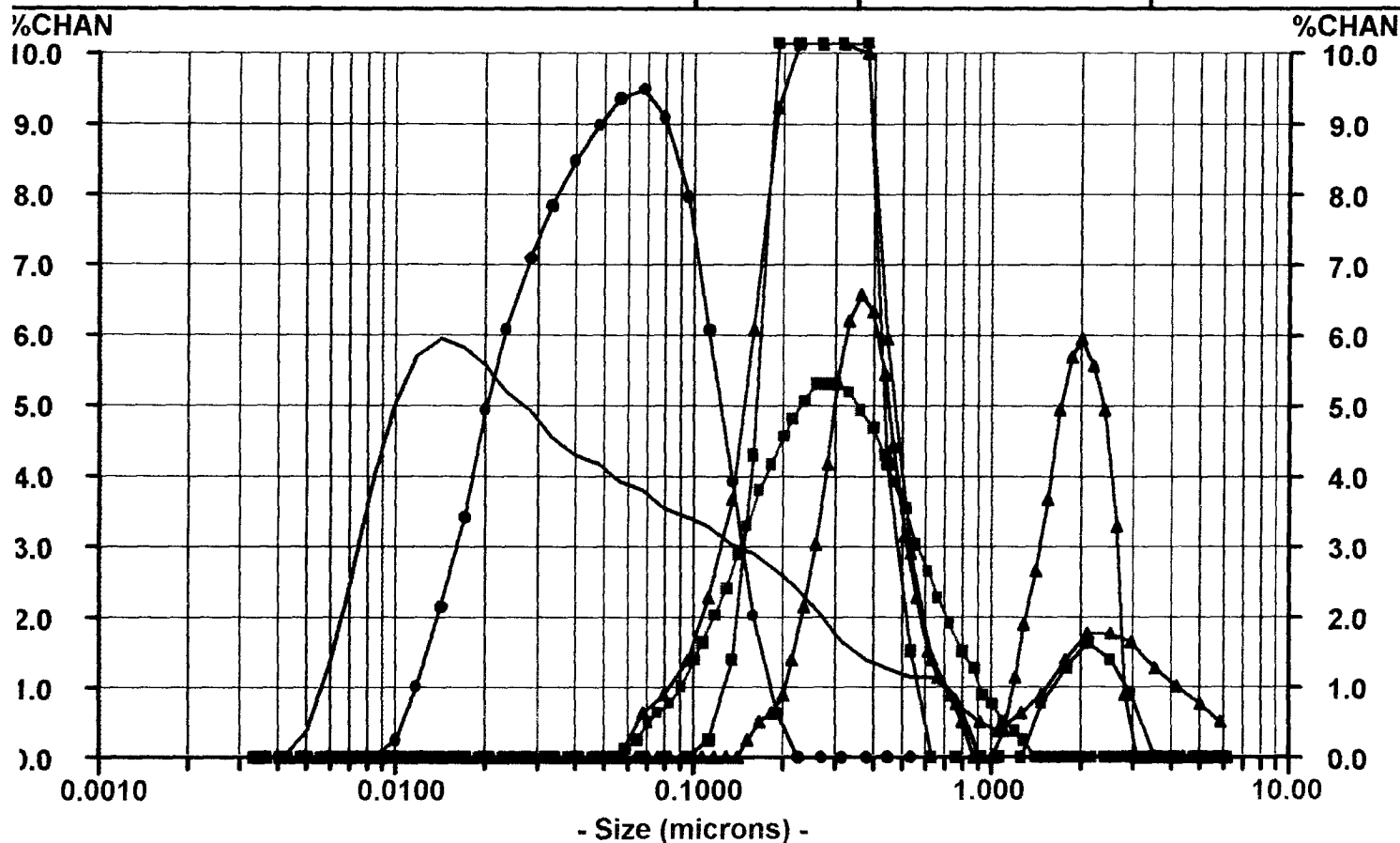
mi = .0896
 mn = N/A
 ma = N/A
 cs = N/A
 sd = .0750

Percentiles

10% = .0095 60% = .0499
 20% = .0130 70% = .0776
 30% = .0173 80% = .1289
 40% = .0237 90% = .2395
 50% = .0336 95% = .3927

Dia Int% Width

.0336 100% .1501



tribution: Intensity
 gression: Standard
 per Edge: 6.541
 ver Edge: 0.0032
 iduals: Disabled
 nber Of Channels: 44
 fe: Full Range

RunTime: 180 seconds
 Run Number 1 of 1 runs
 Particle: Al2O3
 Particle Transparency: Absorb
 Particle Refractive Index: N/A
 Particle Shape: Spherical
 Particle Density: 3.98 gm/cc
 Database Path: C:\CORROS-1\HCP\AL2O3.DB

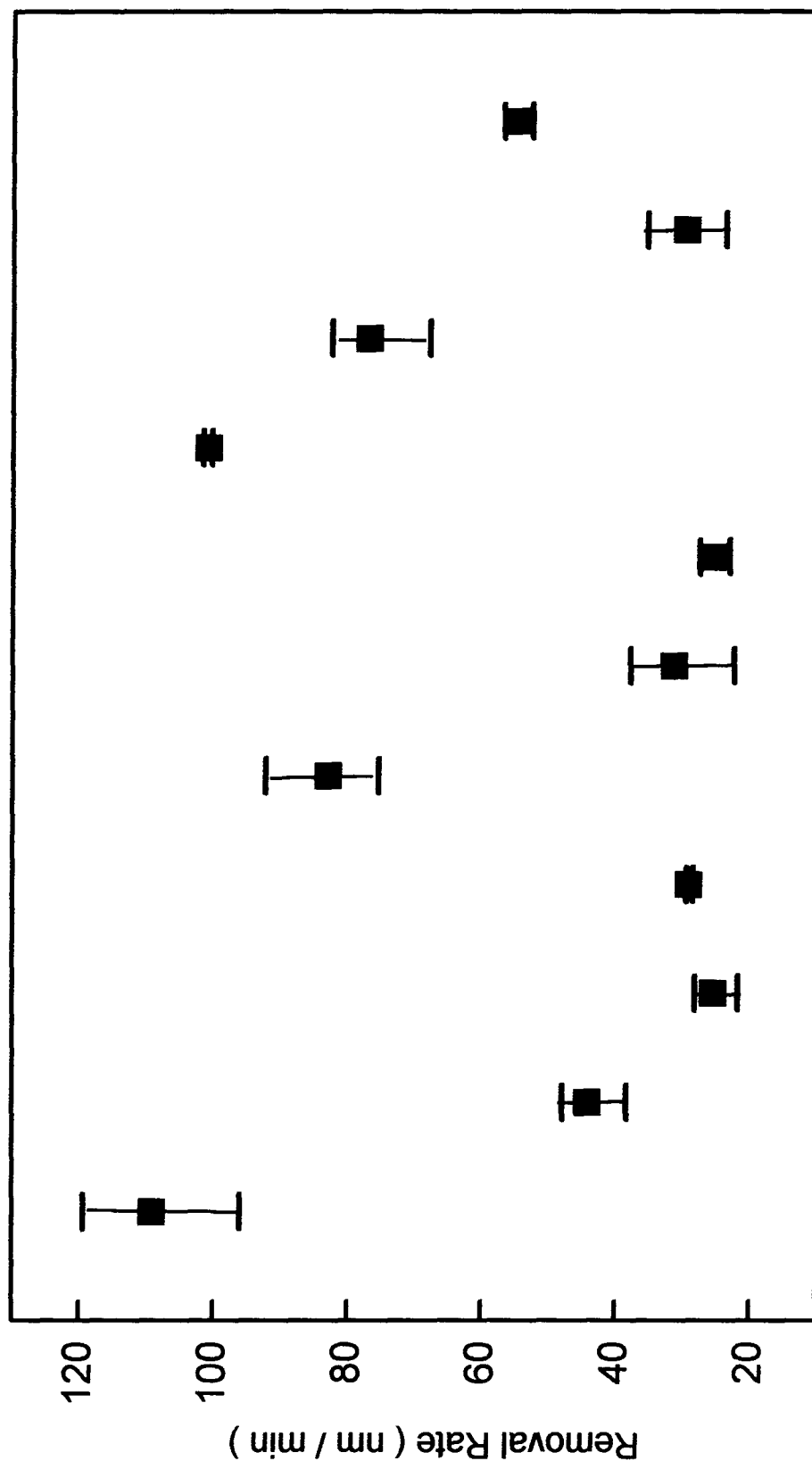
Fluid: H2O
 Fluid Refractive Index: 1.33
 Above Residual: 0.00
 Below Residual: 0.00

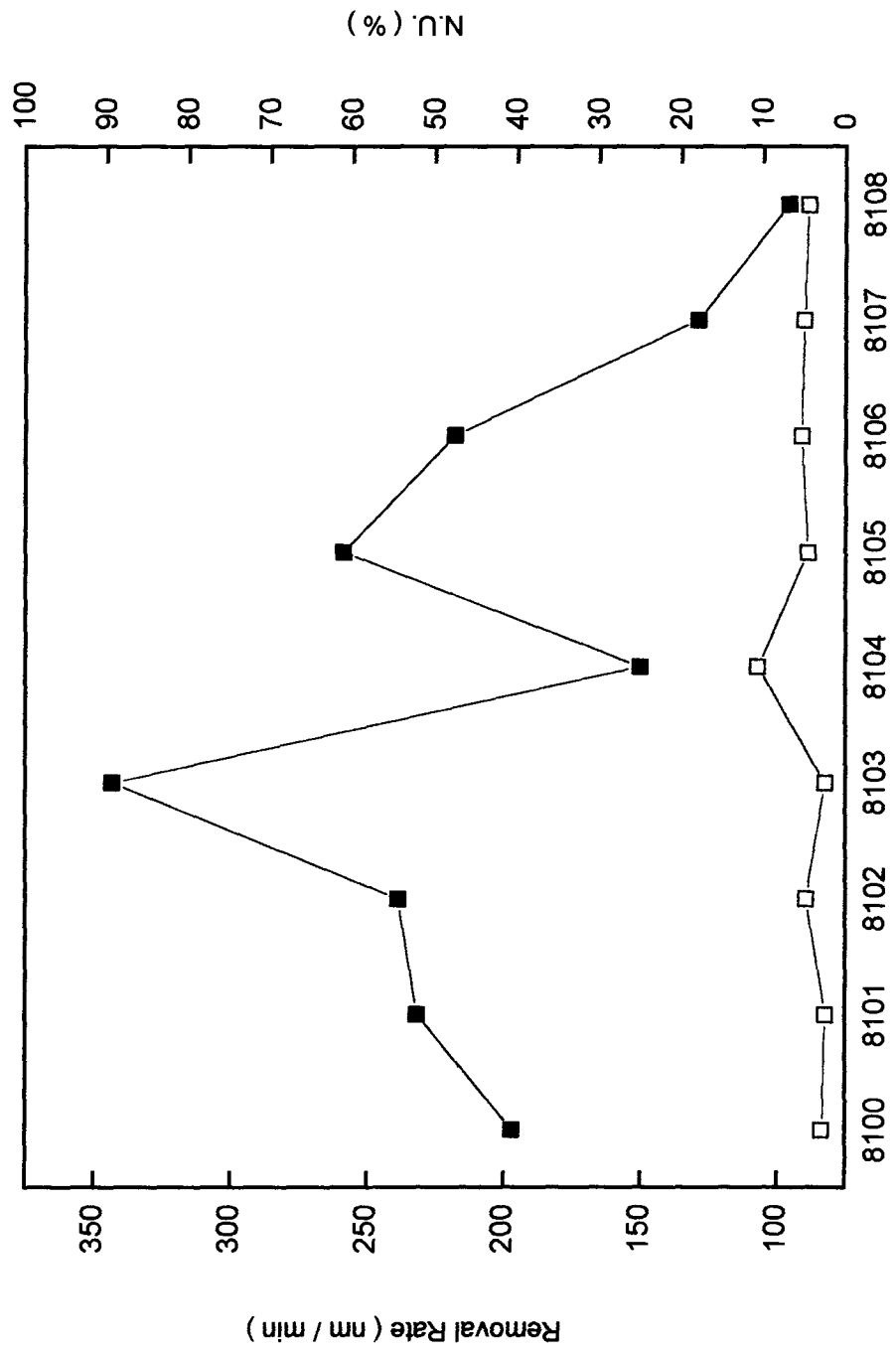
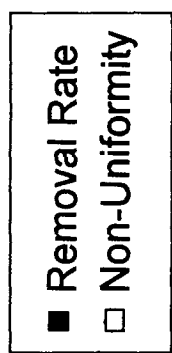
Reflected Power: 260 mv
 Loading Factor: 0.0892
 Concentration Index: 0.2048
 Cell Temperature: 28.9 C
 Fluid Viscosity: 0.822
 Molecular Weight: N/A

圖(十二)商用與自製的 Al_2O_3 粉末在水中的粒徑分佈情形之比較

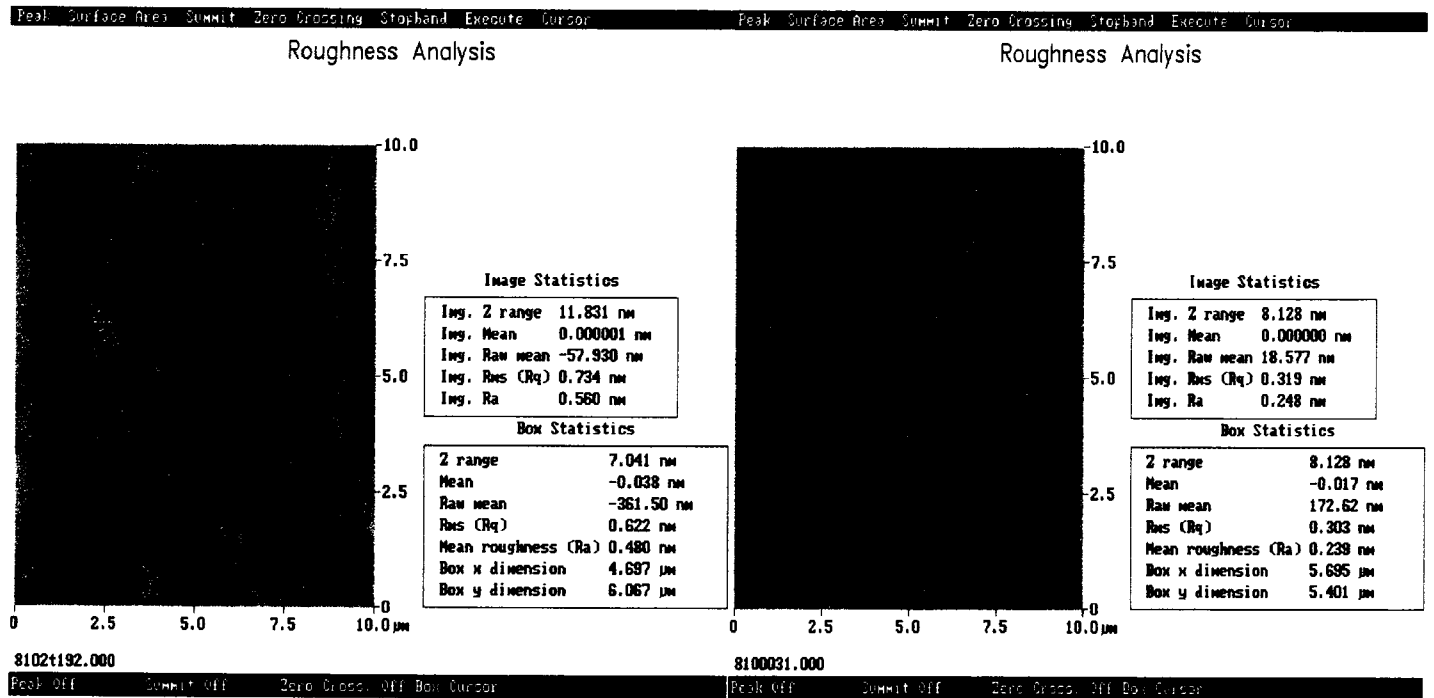
Material : Thermal Oxide
 pH Buffre : EDA (0.1M)
 pH~7

Abrasive : Al_2O_3 5 wt%
 pH controller : HNO_3



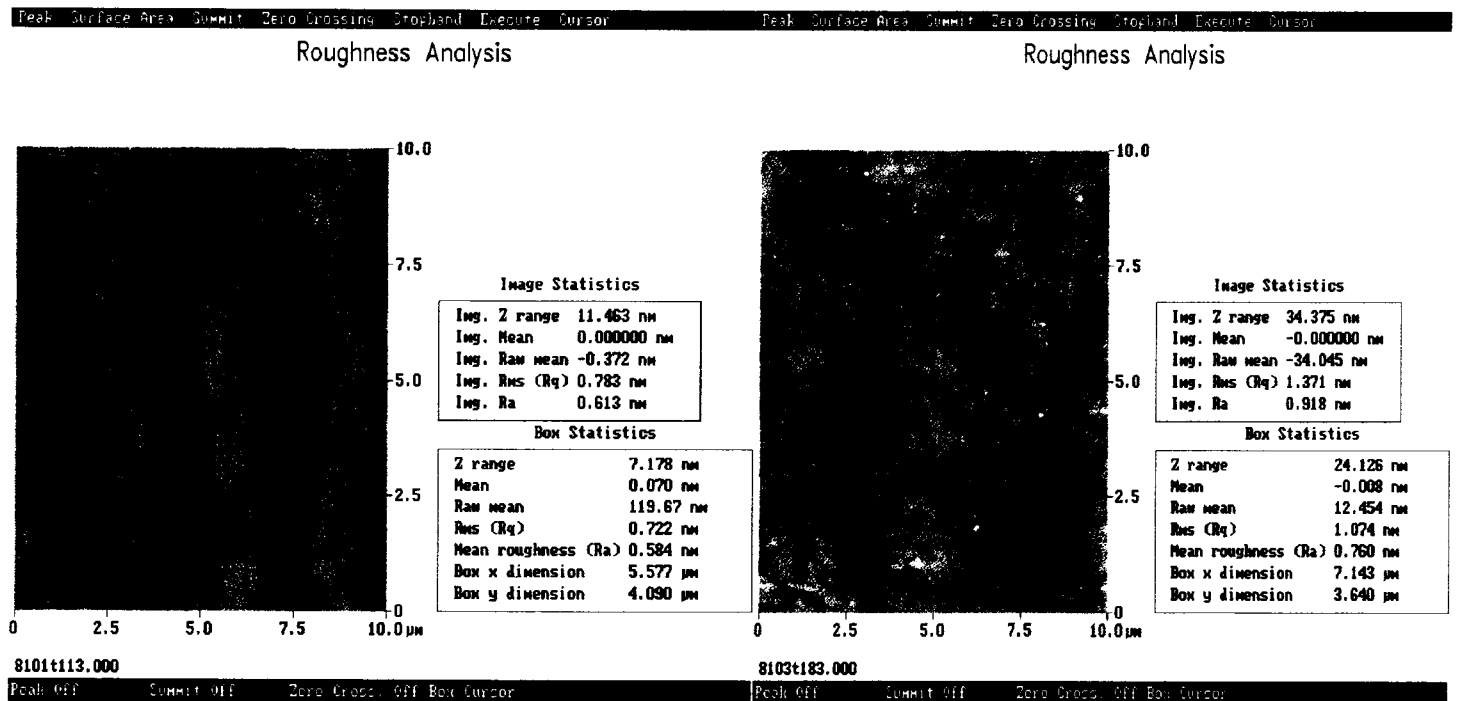


圖(十三)商用Al₂O₃粉末CMP磨除率與不均勻度的結果



(a) 8100

(c) 8102



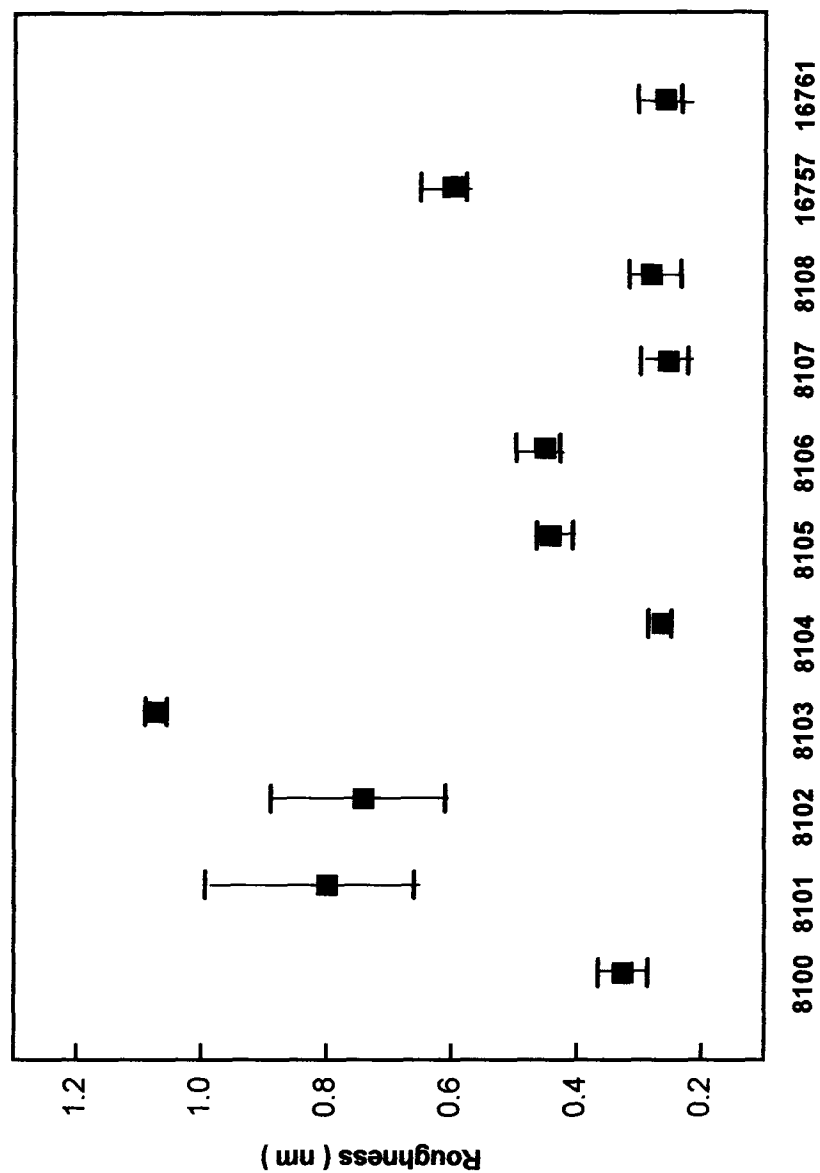
(b) 8101

(d) 8103

圖(十四)商用 Al_2O_3 粉末 CMP 後 AFM 的觀察結果

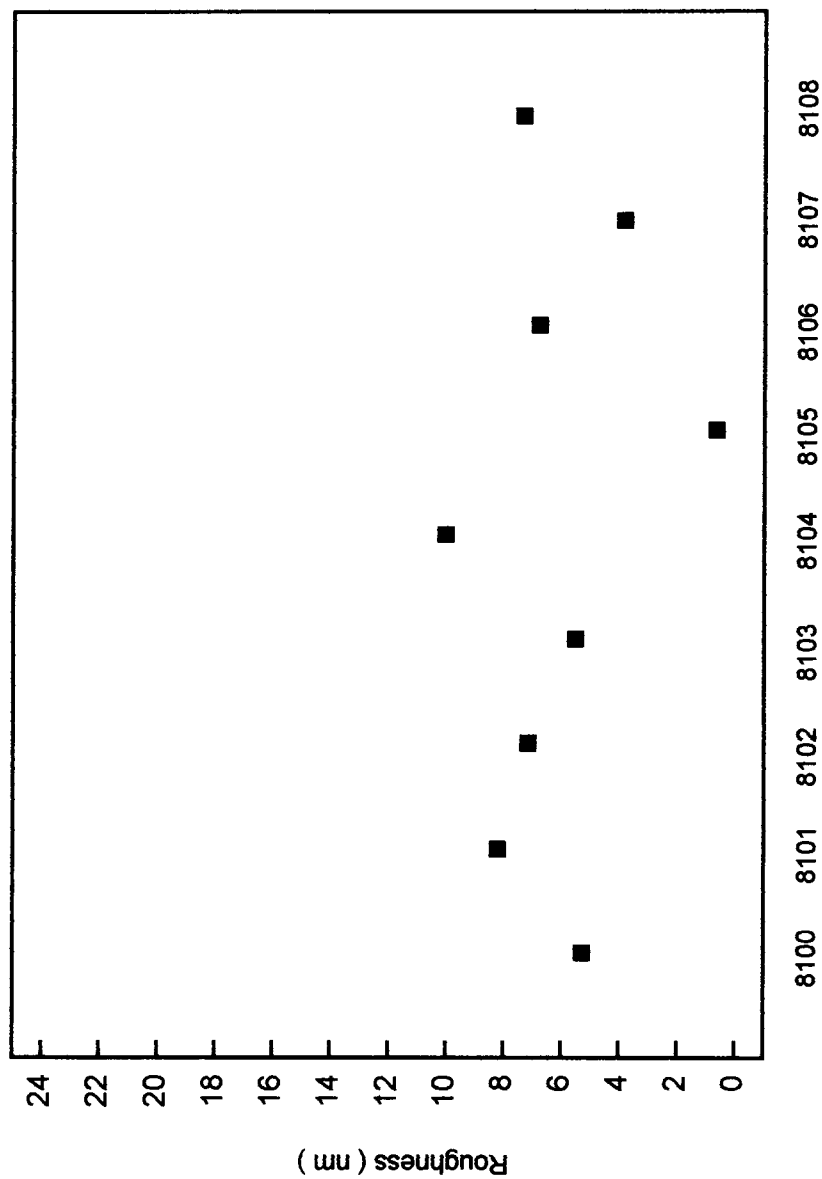
Material : Thermal Oxide
 pH Buffre : EDA (0.1M)
 pH~7

Abrasive : Al_2O_3 5 wt%
 pH controller : HNO_3



圖(十五) 商用 Al_2O_3 粉末CMP後粗糙度的結果

Material : Al:(1%)Si:(0.5%)Cu Citric acid 0.5M
 Abrasive : Al₂O₃ 5wt% H₂O₂ 1vol%
 H₃PO₄ 5vol%
 pH Controller KOH (pH=2)



圖(十五) 商用Al₂O₃ 粉末CMP後粗糙度的結果

積體電路化學品與材料之開發(II)
子計劃二:化學機械研磨材料於積體電路
製程之應用研究(II)

期末報告

委託單位：中國石油股份有限公司
計畫類別：石油暨石化科技
計畫編號：NSC88-CPC-E-009-015
執行期間：88年2月1日至88年7月31日

計畫主持人：馮明憲 教授
共同主持人：蔡明蒔 博士
執行單位：國立交通大學材料所

中華民國八十八年七月三十一日

English Abstract

In this report, the phenomena in the removal of copper during chemical mechanical polishing are investigated. The concentration of H_2O_2 in the slurry is varied to investigate the oxidant effect on polishing. The copper slurry used is commercially available from RODEL company product type QCTT1010. Two kinds of slurry formulation are used, one is QCTT1010/ H_2O_2 ratio varied, the other is fix QCTT1010 content then change H_2O_2 content.

Under the first slurry formulation, the fastest copper removal rate is reached when the ratio of QCTT1010/ H_2O_2 equals to 3/1. On the other hand, only 10% H_2O_2 is needed to reach the fastest copper removal rate when second slurry formulation is used. Slurries contain only pure Al_2O_3 , H_2O_2 or QCTT1010 do not have any polishing ability for copper film, but the combination of H_2O_2 with QCTT1010 or Al_2O_3 with H_2O_2 adjust the pH value to 2.0 can remove copper film efficiently.

The removal selectivity of Cu/Ta and Cu/Ox are also

influenced by H_2O_2 concentration variation. In the case of fixed QCTT1010 volume slurry, increases H_2O_2 concentration will reduce the Cu/Ta selectivity, while the Cu/Ox selectivity shows a reverse trend.

The post CMP clean was performed by using 1H-BTA (1H benzotriazole) and TMAH (tetramethylammonium hydroxide), the former for copper film protection, the latter for pH value adjustment. Their AFM pictures characterized the surface morphology of copper film after CMP. While the copper film was scratched after CMP process, the surface roughness of copper film after CMP is reduced.

In this report, we also investigated the effect of pH value and oxidant in the slurry during Al alloys CMP process. The results in our study showed that the chemical reactions play a dominant role in Al-CMP process.

Key words: CMP 、 Cu 、 Al 、 Slurry

中文摘要

本計畫探討在使用商用研磨液 RODEL 公司型號 QCTT1010 slurry 以進行銅膜之研磨時，其搭配雙氧水之比例應以在固定固含量之情況下使用，並加入 10% 之雙氧水，比之直接使用 QCTT1010 與 H_2O_2 以固定比例下調配有較佳研磨效果。且此種配方有較佳之研磨後表面粗糙度及較低之銅膜刮傷程度。

在使用 QCTT1010 與雙氧水進行銅膜研磨時的另一個重要因素是系統之酸鹼值，在純的雙氧水或是氧化鋁系統中，銅膜之研磨不易進行，但以磷酸將系統之酸鹼值調到 2 左右時，對於銅膜之磨除率有明顯增加之趨勢。

金屬薄膜之研磨過程中，保護層之種類及強度是相當關鍵之一環；在中性環境中，雖使用雙氧水進行研磨，但卻幾乎無研磨效果，原因由 Pourbaix Diagram 可知是形成 CuO 保護層而抑制研磨及腐蝕作用。在酸性條件下 ($pH=3.60$)，若使用 0.01M BTA 作為銅膜之保護劑，則生成之 $Cu-BTA$ 聚合膜卻又太強，亦抑制研磨及腐蝕作用。故本計畫中唯有在固定 QCTT1010 含量下加入 10% 之 H_2O_2 可達最

佳之研磨效果。

於銅膜對 Ta 及 SiO₂ 之移除率及選擇率方面，雙氧水濃度高時，Ta 之磨除率略為上升，但 SiO₂ 之磨除率之變化並不明顯；而在選擇率方面，雙氧水濃度高時，SiO₂ 之選擇率增加之選擇率增加且 Ta 之選擇率下降，是在銅膜之化學機械研磨所欲達到者。

在 Cu-CMP 後清洗方面，使用 1H-BTA (1H-benzotriazole) 及 TMAH (tetramethylammonium hydroxide)，前者為銅膜的腐蝕抑制劑，後者為酸鹼調整劑，清洗銅膜表面可觀察到 CMP 對銅膜的影響，粗糙度(Rq)範圍在 3.5~80.9 埃間，刮痕深度在 0.8~209.1 埃間。

本文亦探究拋光液中的 pH 值與氧化劑濃度對鋁合金 CMP 磨除率的影響。藉由 pH 值的調整與雙氧水濃度變化，控制鋁金屬表面鈍化層的形成與溶解速率，在拋光過程中扮演重要的角色。

關鍵字:化學機械拋光、銅薄膜、鋁薄膜、研磨漿料

目錄

English abstract

中文摘要

計畫目標

第一部份 銅金屬薄膜化學機械拋光

★ 研究方法及步驟

★ 實驗結果討論

★ 結論及建議

★ 參考文獻

第一部份 鋁合金薄膜化學機械拋光

★ 研究方法及步驟

★ 實驗結果討論

★ 結論及建議

★ 參考文獻

誌謝

附圖

附表

計畫目標

半導體製程線寬不斷縮減以朝向更快速的電路進展，而當其閘極寬度小於 0.5 微米以下時，由金屬化層所造成之電路延遲將大於內稟延遲，即其 RC 延遲大幅上升；解決之道為尋求新的材料，如低阻值之金屬(銅銀金等)以降低導線阻抗(R)及低介電常數之介電材料以降低電容(C)。銅金屬具有低的電阻值，因此極有可能取代鋁金屬而成為下一代積體電路之導線材料；且熔點較高，可有效抵抗電子移動，故以銅金屬作成之導線，其可靠度亦較鋁導線良好。

而在積體電路製造上，欲以銅金屬進行導線製成，目前尚有瓶頸存在，即銅金屬之沈積及移除均非傳統積體電路製程模組所能達成！如在傳統的活性離子蝕刻條件下，所生成銅的化合物並不具有揮發性，而使銅的 patterning 不易完成。所幸另一種導線製作的方式興起—金屬鑲嵌(damascene & dual damascene)，搭配化學機械研磨(Chemical Mechanical Polishing, CMP)技術，則可解決銅導線製作的問題[1, 2]。

在以銅作導線的金屬鑲嵌技術流程上，首先在介電層上

以乾式蝕刻的方式，挖出 trenches 及 holes，以作為水平及垂直導線之模版，其次依序將黏著層(Ti/TiN 或 Ta)及銅金屬沈積至這些槽溝中，最後使用 CMP 將多餘的銅移去，則可形成 vias 及 lines。目前，無論是在各大學，IC 製造廠或研磨液供應商，均對 Cu CMP 投入大量的研發工作[3-9]。

以銅作為金屬導線，其沈積方式，可使用 CVD, PVD, electroless plating 及 electroplating 等，所得的銅膜需具符合均勻的沈積性，良好的填洞能力，高的 aspect ratio, 低的電阻值，高的沈積速率等要求[10]。銅金屬的蝕刻，除對傳統 RIE 進行改良或使用新型清洗溶液來去除銅錯合物外，使用 CMP 技術是另一種可行的方式，但亦需符合：高的移除率(R.R.)，低的不均勻度(N.U.)、表面粗糙度(roughness)及 CMP 後之清潔程度(post-CMP clean)，這些要求，可使用適當之研磨液進行化學配方微調工作，來獲得明顯之改善。此亦為論文所探討的。

此外在後段製程的高溫環境下，考慮到銅原子的擴散問題，故需使用良好的 diffusion barrier 來將銅阻絕，此 diffusion layer 需越薄越好，以免抵銷了使用銅來降低電阻之原意；一般而言，TiN 可耐熱至 450°C，1hr，但 500°C

以上，銅原子開始穿透而造成失敗，TiN/Ti 可耐至 600°C，10hr，而極薄的 Ti，Ta(5nm)均有良好的阻絕能力(600°C，10hr)，因此在本研究內，使用 Ti/TiN 及 Ta 作為 diffusion barrier，而此 diffusion barrier 在 CMP 上卻產生不易移除之問題。本研究之內容包括：Cu Metallization，Cu CMP 之進行，slurry 化學配方之調整，R. R. 最佳化，CMP 後銅膜之 N. U.，roughness 探討及 Cu/Ta，Cu/Ox 選擇率之控制。

此外由於目前已提出以化學機械研磨技術配合鑲嵌式金屬導線結構製作鋁合金導體連線的可行製程，故本文亦針對鋁合金化學機械研磨拋光中，拋光液的氧化劑濃度及其酸鹼值的影響，予以闡述及探討。

第一部份 銅金屬薄膜化學機械拋光

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計強弱之影響，如圖二：Cu—Pourbaix diagram，即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，在將以去除，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（參見圖一：Metal—CMP 的反應機制）。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。

本計畫中則針對研磨液中氧化劑之含量（即雙氧水）及研磨液含量（或曰固含量）對銅金屬薄膜進行探討，以瞭解不同氧化劑含量及研磨液配方對 Cu—CMP 之影響。此外，對於研磨後之銅膜表面，使用其它添加劑（介面活性劑及鉗合劑）以增加晶圓表面之親水性去除殘留之粉體，並將殘留之金屬離子移除。

研究方法及步驟

1. 銅膜製備

本實驗乃使用六吋晶圓進行銅膜之成長。主要工作內容包含：晶圓預處理、銅膜成長、銅膜之厚度及阻值量測、銅膜表面量測等。在進行銅膜沉積前，必需對晶圓作預處理工作，參見圖七，在矽晶圓表面先長成熱氧化層 (thermal oxide)，次以物理氣相沉積的方式，依序成長 Ti、TiN 或 Ta，以作為襯墊金屬，最後使用濺鍍方式進行銅膜沉積。沉積後之銅膜，則依序進行其厚度測量、阻值分析、表面性質測量 (SEM, AFM) 等工作。

銅膜厚度及阻值之決定，可參見圖八：以破片方式測量銅膜之起始厚度，首先在進行銅膜沉積時，另夾一小破片晶圓（經相同預處理過程）以進行銅膜沉積，並假設在此破片上所沉積之銅膜厚度與在完整晶圓上所沉積之銅膜厚度相等，以此破片進行硝酸之蝕刻 (3% HNO₃ 溶液)，蝕刻後再以 profile meter 測量晶圓上含銅及不含銅區域間落差，以作為每一批次銅膜厚度之基準值。另一法乃以沉積後含銅膜之矽晶圓來進行，經上光阻、微影、蝕刻後，開

出 align mark，再以 profile meter 測量此 align mark 之深度（如圖九：以 Align mark 方式量測同膜之起使厚度）以此基準值，進一步進行銅膜阻值及厚度之分析工作，其流程圖如圖十：銅膜厚度及阻值分析流程。即以 Eddie meter 量測晶圓表面九點之 sheet resistance，取其平均後，依公式 $r = R_s \times t$ 可計算出整片晶圓只阻值（此處亦設銅膜之阻值在整片晶圓上為固定的），將此阻值除上每一點之 sheet resistance，則可得出各點上銅膜之厚度。經如此分析後，可瞭解沉積所得銅膜表面之厚度分佈情形。

2. Ta 及 Ox 厚度

本計畫除進行銅膜之化學機械研磨外，另同時研究各實驗中，該研磨液配方對 Ta 及 SiO_2 薄膜之選擇率；因此亦製備此兩種薄膜之地毯晶圓，以搭配 Cu CMP 之進行。

3. 銅膜之化學機械研磨

本部份乃以前述製備之銅膜及 Ta， SiO_2 薄膜進行化學機械研磨。研磨液配方：（包括氧化劑、保護試劑及酸鹼值等）使用 Rodel 公司出品型號 QCTT1010 研磨液，並加以化學成

份微調。氧化劑使用 H_2O_2 ，QCTT1010 與 H_2O_2 比例為：1：0，2：1，3：1，4：1；固定 QCTT1010 含量(固含量)時，QCTT1010 與 H_2O_2 及 H_2O 調配比例為：3：2：0，3：1：1，3：0.5：1.5，3：0.25：1.75，3：0：2 等五種。保護劑使用 1H-BTA (1H-benzotriazole)，濃度為 0.01M (體積莫耳濃度)。研磨墊均選用 Rodel 公司 IC1400 及 IC1000 或 IC1400/Suba IV。晶圓覆載著使用 Rodel 公司之 R200 或 R200-T3 兩類。研磨參數：Platen/carrier speed=20/42 rpm，Down Force=3.0 psi，Slurry Flow Rate=150ml/min，Temp/time=RT/60 s。

3.1 研磨速率(Removal Rate)及不均勻度(Non-uniformity)之計算：

將研磨前後之銅膜厚度相減，可得銅之磨除率 (R. R.，單位：Å/min)，而一各點所磨除厚度不同，可由平均值與最大及最小值之偏差計算出磨除不均勻度 (N. U.，單位：%)
$$N. U. = [(R. R._{\max} - R. R._{\min}) / (2R. R._{\text{avg}})] \times 100\%$$

3.2 表面性質測量：

對於研磨前、後，清洗前、後之銅膜表面進行 AFM 表面量測工作，以瞭解其表面 roughness 及 scratch 情形。

3.3 選擇率：

在 Cu CMP 實驗同時進行 Ta/Ox 選擇率實驗，即以相同研磨液，相同研磨參數以進行 Ta 及 Ox 之研磨，以比較其磨除率及對 Cu 之選擇率。

4. CMP 後清洗過程：

本實驗中使用四甲基銨鹽(TMAH, tetramethylammonium hydroxide) 即 1H-BTA (1H-benzotriazole) 作為 CMP 後清洗過程中之添加劑)。

實驗結果討論

1. 研磨液及氧化劑效應

氧化劑在金屬 CMP 中扮演相當重要的角色，如圖一：金屬 CMP 之反應機制，除需將金屬氧化外，其氧化速率上需搭配機械切削速率，方可得良好的研磨結果。而銅金屬之 CMP 與鋁、鎢之 CMP 又有不同，由圖二：Pourbaix Diagram(銅—水系統)可知，銅在酸性環境下，直接遭受腐蝕，而無氧化物生成，因此，在銅 CMP 中，除直接以氧化劑進行研磨外，亦可額外添加保護劑，以達到類似氧化物形成之效果。圖三為研磨液中雙氧水含量與研磨速率之關係圖。當雙氧水含量在 0—25%範圍內時，銅膜之研磨速率由每分鐘 600A 逐漸上升至每分鐘 7200A；當雙氧水濃度超過 25%之後銅膜之研磨速率卻呈現減緩之趨勢，雙氧水濃度為 33%時，銅膜之研磨速率為每分鐘 3000A。

由 Pourbaix Diagram 可解釋上述現象，當雙氧含水量上升時，提升了溶液之氧化能力，可將金屬態之銅(Cu_s)氧化為二價銅離子(Cu^{+2})，此二價銅離子受水之極性而安定，因此溶解於研磨液中；但其溶解速率及溶解之極限並非在

所有範圍內均成線性，即當雙氧水濃度上升至某極限時(在此處為 25%)，出現其他因素而減緩其溶解速率，降低其研磨速率[11,12]。

第二類研磨液配方則在固定 QCTT1010 含量情況下進行，以進一步瞭解雙氧水在研磨過程中扮演之角色，即固定 RODEL 公司之研磨液中所有成分之比例，而只改變雙氧水濃度下來進行，圖四為其研磨結果，當雙氧水含量在 0-10%之間，銅膜研磨速率由 300A/min. 逐漸增加，在雙氧水含量為 10%時達最大值(5500A)；當雙氧水含量超過 10%後，銅膜之研磨速率便開始下降，在雙氧水含量 10%-40%範圍內，銅膜研磨速率由每分鐘 5500A 下降至每分鐘 3800A。經此兩組實驗可知，欲以 QCTT1010 研磨液搭配雙氧水以進行銅膜之化學機械研磨時，可額外添加去離子水(DI water)，在研磨液含量固定條件下，只需 10%雙氧水即可達最佳之研磨效果。

2. 反應機制推導

而 Cu CMP 中，無論是使用純的 QCTT1010 研磨液或是純的雙氧水來進行時，其研磨速率均相當慢，唯有二者互相

調合成一定比例時，研磨液才具有研磨效果；目前對 QCTT1010 成分雖無進一步資料，即其所添加之酸鹼、懸浮劑或介面活性劑等，但知其 pH 值為 3.60；故在雙氧水及 Al_2O_3 系統中，銅膜之磨除率雖幾乎為零，但在添加磷酸後，磨除率可獲得明顯改善($\text{pH}=2.0$ ， $\text{R.R.}=1200\text{A/min.}$)。

前述以雙氧水及氧化鋁為研磨液之系統中，因 Al_2O_3 粉體水解之故，造成 pH 值變化在 5—7 之間，在此 pH 範圍內進行 Cu CMP，均無研磨效果產生，但銅膜表之外觀確有變化：在 H_2O_2 含量低於 3%時，研磨後銅膜表面成霧狀，即有許多細小之刮痕產生；隨著雙氧水濃度上升，研磨後銅磨表面呈亮面；此現象亦符合 Pourbaix Diagram 及金屬 CMP 之反應機制(參見圖一、二)：在中性環境下，銅膜之氧化是形成 CuO ，此種俱生氧化層生成速率及磨耗速率控制銅膜表面之完整性，即氧化劑含量低時，保護層生成速率低於磨除速率，因此造成 Al_2O_3 在金屬銅膜表面研磨—形成刮痕；而在氧化劑含量高時，保護層生成速率遠大於磨耗速率，因而形成較完整表面；然而，無論氧化劑含量多寡，均無較佳之研磨速率，原因亦是在此中性環境、中弱性氧化溶液中，銅膜表面並無化學腐蝕機制發生，單靠機械磨耗作

用，因而磨除率較低。若在系統中添加磷酸以改變 pH 值，則可使銅之純化區移至腐蝕區，如此搭配化學腐蝕之進行，則研磨速率立即上升至每分鐘 1200A。

在最佳研磨速率時(雙氧水比例為 25%)，於研磨液中添加銅保護劑 1H-BTA 後，則由圖上可見其研磨速率大幅下降。顯然此處 0.01M 之 1H-BTA 與銅之配位反應所生成之 Cu-BTA 保護膜過厚，而幾乎抑制化學機械研磨之進行。[13]

3. 研磨選擇率

3.1 Ta

由於使用 Ta 作為襯墊金屬，因此在 Cu CMP 的末期，將會遇到同時研磨此二種物質之情況，故研磨液配方若能將此二物質以愈接近之速率磨除，則愈能減少其他因研磨率（選擇率）不同所造成之影響。較圖五為固定研磨液 QCTT1010 含量下，改變雙氧水濃度對 Ta 及 SiO₂ 研磨速率之關係圖。由圖中可見，對於金屬 Ta 其研磨速率均相當緩慢但呈上升趨勢，雙氧水含量由 0% 增至 40%，其研磨速率由每分鐘 6A 上升至每分鐘 170A；此趨勢與 Cu CMP 不同：當雙氧水濃度超過 25% 之後，Cu 之研磨速率呈現減緩之趨勢！

因此就選擇率而言 (Cu:Ta)，在雙氧水濃度超過 25% 之後，會有較理想之結果。圖六為固定研磨液中 QCTT1010 含量下，改變雙氧水濃度對 Ta 選擇率之關係圖。由圖中可見，對金屬 Ta 而言，在雙氧水含量 0~40% 範圍內，其選擇率有下降之趨勢，即雙氧水含量上升，可使 Cu 及 Ta 之磨耗略為接近。此趨勢為未來進行導線製作、Damascence 製程所需的。

3.2 SiO₂

介電層之磨除選擇率亦相當重要，在研磨末期介電層如能抵擋研磨液之配方，則能在 post polishing 過程中減少 erosion 現象並作為 polishing stop。圖五為固定研磨液中 QCTT1010 含量下，雙氧水濃度對介電層研磨速率關係圖，對 SiO₂ 而言，在本研究之研磨液配方中，其研磨速率均相當緩慢，不均勻度則相當不良。圖六為固定研磨液中 QCTT1010 含量下，雙氧水濃度變化對介電層選擇率影響，由圖中可見，其選擇率呈上升之趨勢，即雙氧水含量增加，使 Cu 及 SiO₂ 之磨耗更為懸殊。此趨勢為未來進行導線製作、Damascence process 所需的。

由此兩部分之結果顯示，在進行 Cu-CMP 時；使用 QCTT1010 搭配 H_2O_2 進行研磨時，以 QCTT1010 含量為 33% 時有最快之研磨速率 (7200A/min)，但在固定 QCTT1010 含量下搭配加入 DI water，則僅需 10% 之 H_2O_2 便可達最快之研磨結果 (5400A/min)。針對選擇率而言，則 H_2O_2 含量較高時，可得較理想之研磨結果，其 Ta 與 Cu 之磨耗接近但 Ox 與 Cu 之磨耗懸殊。

4. Post CMP clean

傳統之清洗液包括氨水溶液，而會將銅膜腐蝕，經 etching 實驗後可知，此類清洗配方因腐蝕銅膜使表面粗糙 (roughness) 上升，並不完全適合，故在銅膜之清洗之中須先將銅膜保護，並使用較弱之鹼以降低腐蝕現象，即將 1H-BTA 與 TMAH 結合使用作為清洗液；經此配方後清潔液之清洗效果明顯，見圖十二、圖十三所示：圖十三為銅膜在 CMP 後未經清洗之 AFM 圖，圖中明顯可見尚有許多研磨粉體殘留，甚至干擾 AFM 探頭之移動， $R_q=87.0A$ ；方塊部份為預期經理想後清洗之結果，其粗糙度為 $20.7A$ (研磨前 R_q 為

49.5A，圖十一)。圖十三為銅膜在機 post-CMP 清潔後之 AFM 圖，圖中可見已無研磨粉體殘留，且其粗糙度亦獲得改善 ($R_q=8.9A$)，但可見研磨後所產生的 scratch 相當多，其中 scratch 深度最大者可達 209.1A 左右。比對其研磨速率，可發現研磨速率較大者，其表面粗糙度較大，且刮傷亦較嚴重。

結論與建議

本研究探討以 QCTT1010 (RODEL) 研磨液進行銅膜之研磨時，以加入 10% 之雙氧水並固定固含量情況下，比之使用 QCTT1010 與 H_2O_2 以固定比例下調配有較佳研磨效果。此種配方有較佳之研磨後表面粗糙度及較低之銅膜刮傷程度。酸鹼值對銅膜研磨亦為一重要因素，在純的雙氧水或氧化鋁系統中，銅膜之研磨不易進行，系統之酸鹼值降低後，對於銅膜之磨除率有明顯增加之趨勢。

金屬層之保護，對於金屬 CMP 過程中是相當重要，此保護層之強弱及厚度，均對研磨過程影響甚大；在中性環境中，雖使用雙氧水進行研磨，但去幾乎無研磨效果，原因是形成 CuO 保護層而抑制研磨及腐蝕作用。在酸性條件下，若使用 BTA 作為銅膜之保護劑，則生成之 Cu -BTA 聚合膜卻又太強，亦抑制研磨及腐蝕作用。

在移除率方面，雙氧水濃度高時， Ta 之磨除率略為上升， SiO_2 之磨除率之變化不明顯；在選擇率方面，雙氧水濃度高時， Ta 之選擇則率下降而 SiO_2 之選擇率增加，是在銅膜之化學機械研磨所欲達到者。

参考文献

1. B. Luthes et al. , MIC Conf. Proc. 1993 : 15.
2. C. W. Kaanta , et al. , VMIC Conf. Proc. 1991 : 144.
3. J. M. Steigerwald , R. Zirpoli , S. P. Murarka , D. Price , R. J. Gutamann , J. Electrochem. Soc , 1994 , 141 : 2842.
4. R. J. Gutamann , J. M. Steigerwald , L. You , D. T. Price , J. Neriruck , D. J. Duquette , S. P. Murarka , Thin Solid Films , 1995 , 270 : 596.
5. J. M. Steigerwald , D. J. Duquette , S. P. Murarka , R. J. Gutamann , J. Electrochem. Soc. 1995 , 142 : 2379.
6. Q. Luo , D. R. . Campbell , S. V. Babu , CMP-MIC Conference. 1996: 145.
7. R. Carpio , J. Farkas , R. Jairath , Thin Solid Film , 1995 , 226 : 238
8. H. Hirabayashi , M. Higuchi , M. Kinoshita , CMP-MIC Conference , 1996 : 119
9. J. F. Wang et al. , Surface Technology RODEL publication , 1995 , 3 : 2
10. J. Torres , J. L. Mermet , et al. , Microelectronic Engineer , 1996 ,

34 : 119

11. R. J. Gutmann , J. M. Steigerwald , L. You , D. T. Price , J. Neirynck , D. J. Duquet , S. P. Murarka , Thin Solid Film , 1995 , 270 : 596.
12. J. M. Steigerwald , S. P. Murarka , J. Ho , R. J. gutmann , and J. Duquette , J. Vac. Sci. Technol. B. 1995 , 13 (6) , 2215.
13. A. D. Modestov , G. -D. Zhou , Y.-P. Wu , T. Notoya and D. P. Schweinsberg , Corrosiob Science , 1994 , 36 (11) : 1931

第二部份 鋁合金化學機械拋光

金屬化學機械拋光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)過程的機制被描述為一表面金屬氧化鈍化層的生成與對此氧化層的機械磨耗及化學侵蝕的動態過程，在某一固定程度的機械磨耗作用下，為了獲得最佳的拋光結果，即快速的磨耗率(Removal Rate)、低不均勻度(Nom-uniformity)和極少的刮痕(Scratch)，拋光液的化學性質，如酸鹼值(pH value)、所加入的氧化劑濃度，必須加以控制及最佳化，其控制著金屬氧化物鈍化層的形成及磨耗的溶解速率。報告第二部份將針對鋁合金化學機械拋光中，以磷酸-雙氧水-三氧化二鋁研磨粉粒組成的拋光液進行鋁合金拋光實驗，在固定的機械磨耗條件下，改變酸鹼度及雙氧水濃度，探討 Al-CMP 中化學侵蝕作用對拋光結果的影響，並推究其機制。

研究方法及步驟

1. 鋁合金薄膜製備

本實驗所使用 6 吋晶圓進行鋁合金薄膜成長。首先在矽晶圓表面成長 1mm 厚之熱氧化層(thermal oxide)，再分別以物理氣相沉積依序成長 Ti 及 TiN 作為襯墊金屬，最後使用濺渡方式於 250° C 基板溫度進行 鋁合金薄膜沉積，包括純鋁，鋁矽(1%)銅(0.5%)合金，鋁矽(1%)合金，鋁銅(0.5%)合金，圖六十二到六十六為各成份鋁合金薄膜沉積後之 AFM 影像。

2. 拋光液組成物與配置

0.5M 檸檬酸(Citric Acid)及 5%體積的磷酸組合作為 pH 緩衝溶液。pH 值的調整乃藉由加入不同的氫氧化鉀達成。根據其滴定曲線所示(圖五十八所示)，pH=2 到 7 之間為此溶液的線性緩衝區。加入雙氧水為主要的氧化劑，其濃度為零到 10%體積比。EXTEC XL-16760A™0.05 μm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉粒(5%重量比)作為拋光研磨粉粒(Abrasive particle)。所有上述的化學組成伴隨劇烈攪拌加入離子水中，即為實驗進

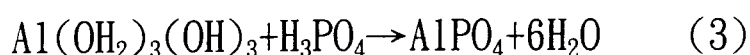
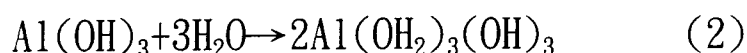
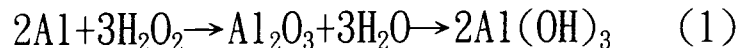
行的拋光液。

3. CMP 製程參數與量測

Rodel XARA1627 拋光墊(Polishing pad)及 Rodel DF200 晶圓覆蓋膜(Carrier film)裝置在 Westech 372MCMP 拋光機上。至程參數如研磨壓力(Down force=5.0 psi)、晶背壓力(back pressure=0 psi)、平台轉速(Platen speed=20 rpm)、承載頭轉速(Carrier speed=42 rpm)、拋光液流量(Slurry flow rate=150 mL/min)皆為固定值。從已知的鋁合金電阻率(純鋁： $2.81 \mu\Omega\text{-cm}$ ，鋁矽(1%)銅(0.5%)合金： $2.96 \mu\Omega\text{-cm}$ ，鋁矽(1%)合金： $2.58 \mu\Omega\text{-cm}$ ，鋁銅(0.5%)合金： $2.35 \mu\Omega\text{-cm}$)，金屬層厚度可由片電阻量測計算得知。而磨除率為量測晶圓上相互垂直的九點的厚度差而得。

實驗結果討論

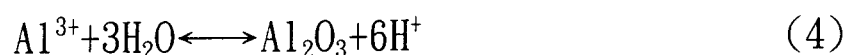
根據鋁-水系統的 Pourbaix diagram 圖(圖五十六所示) 中所示，鋁金屬屬於極易被氧化金屬(還原半反應電位=-1.662V)且易於酸性及鹼性的環境中，分別形成水溶液物種 Al^{3+} 及 AlO_2^- ，而被腐蝕。而在中性的水液中，由於表面形成三氧化二鋁的鈍化層(不易容解於水中)，使得鋁金屬變為抗腐蝕性。在磷酸-雙氧水組成的拋光液中對鋁合金進行化學機械拋光過程中的化學反應機制被描述為式(1)至(3)。



其中，雙氧水將鋁金屬氧化成氧化鋁的鈍化層，而磷酸則藉由形成水溶性金屬磷酸鹽，助於此鈍化金屬氧化層的溶解。由式(1)所示，此氧化鋁鈍化層的形成速率與雙氧水濃度有關。改變雙氧水濃度(圖五十七所示)由零至 3.75%重量比時，磨除率持續增加。但繼續增加雙氧水濃度大於 3.75%

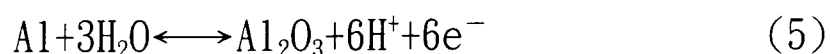
時，磨除率不增反降，顯示此氧化鋁鈍化層的形成速率已大於機械磨耗作用，由於鋁金屬和拋光液已被此氧化鋁所阻絕，造成接續的化學反應減緩。意即化學侵蝕反應與機械磨耗間的平衡，才能獲得最快的磨除率。

至於探究拋光液酸鹼值對磨除率的影響，改變其 pH 值由 2 至 4.5，發現四種鋁合金磨除率皆持續下降(圖五十九所示)。當 pH 值大於 5 時，由磨除的氧化鋁及氧化鋁粉粒的再沈積作用(re-deposition)於表面上形成相當厚的鈍化層，造成相當嚴重的刮痕及極低的磨除率(小於 300Å/min)。上述式(1)至(3)的機制，因無產生質子(離子)的生成，並無法解釋此 pH 效應。故應有其他 pH 相關的化學侵蝕作用未納入考慮的機制中。式(4)顯示為水溶性鋁金屬離子 Al^{3+} 與鈍化層氧化鋁 Al_2O_3 間的平衡反應。故在愈酸性的環境下，鈍化層氧化鋁的溶解速率增加，此對應於磨除率的增加。



假若不加入雙氧水為氧化劑，此時溶解在拋光液中的氧氣則為氧化劑。如式(5)所示，鋁金屬氧化為氧化鋁的反應

則成為 pH 相關反應。



當 pH 值小於 3 時，原本磨除率持續增加的趨勢減緩，乃由於氧化鋁鈍化層的形成速率降低(式(5))，雖然此氧化物的溶解速率增加，而整體的磨除率卻是下降(圖六十所示)。是故滂光液的酸鹼度對於金屬鈍化層的形成及溶解速率影響很大，甚至較高的 pH 值環境下，由於鈍化層的低溶解速率，形成保護作用，致使雙氧水的濃度變化對磨除率已無影響(圖六十一所示)

結論

本文探究拋光液中的 pH 值與氧化劑濃度對鋁合金 CMP 磨除率的影響。藉由 pH 值的調整與雙氧水濃度變化，控制鋁金屬表面鈍化層的形成與溶解速率，在拋光過程中扮演重要的角色。

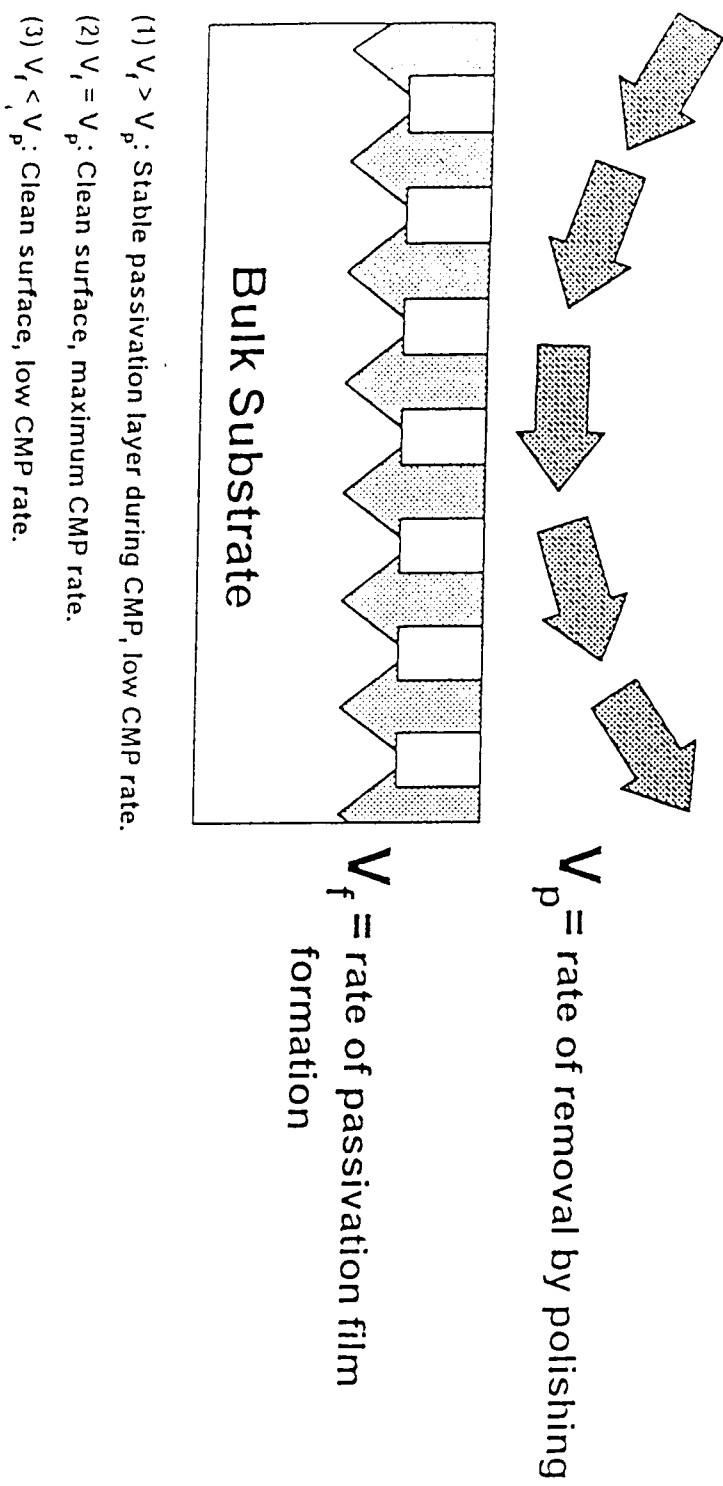
参考文献

1. R. V. Joshi, IEEE electron Device Letters, 14(3) (1993)129
2. C. Kaanta, S. Bombardier, W. Cote, W. Hill, G. Kerszykowski, H. Landis, D. Poindexter, G. Ross, J. Ryan, S. Wolff, and J. Cronin, VMIC Conference, (1991)144.
3. M. A. Fury, D. L. Scherber, and M. A. Stell, MRS Bulletin 20 (1995)61-64.
4. F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J. Pearson, and M. B. Small, J. Electrochem. Soc. 138 (1991)3460-3465.
5. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions," (Pergamon Press Ltd., Oxford, London, 1966)
6. C. C. Yu, T. T. Doan, and A. E. Lauluusa, U. S. Patent 5, 209, 816(1993).

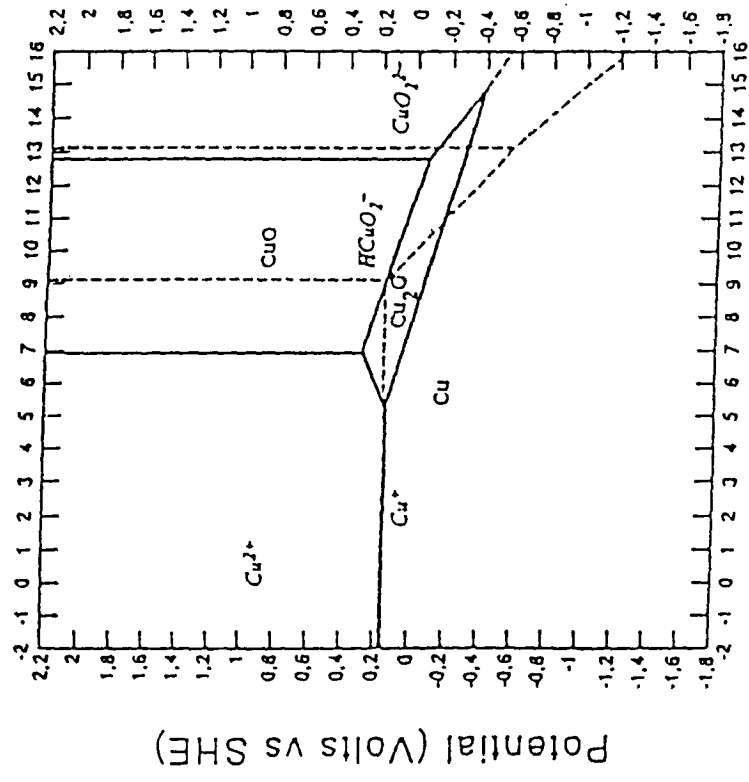
誌謝

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。

附圖：

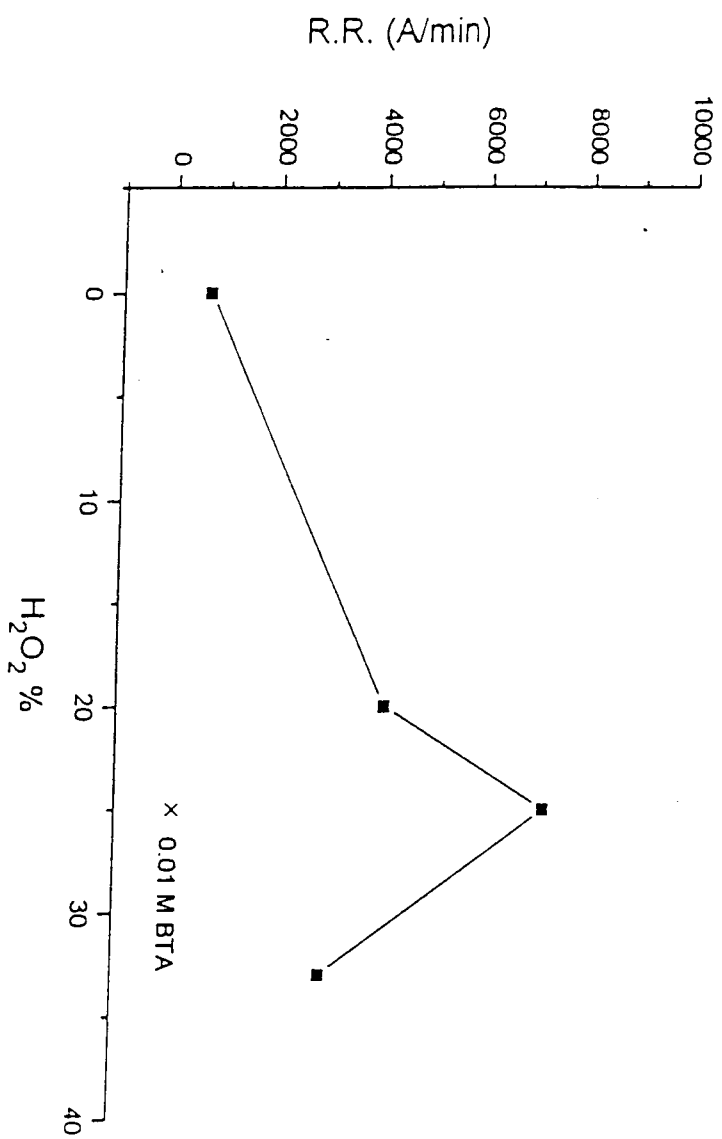


圖一：Metal-CMP 的反應機制

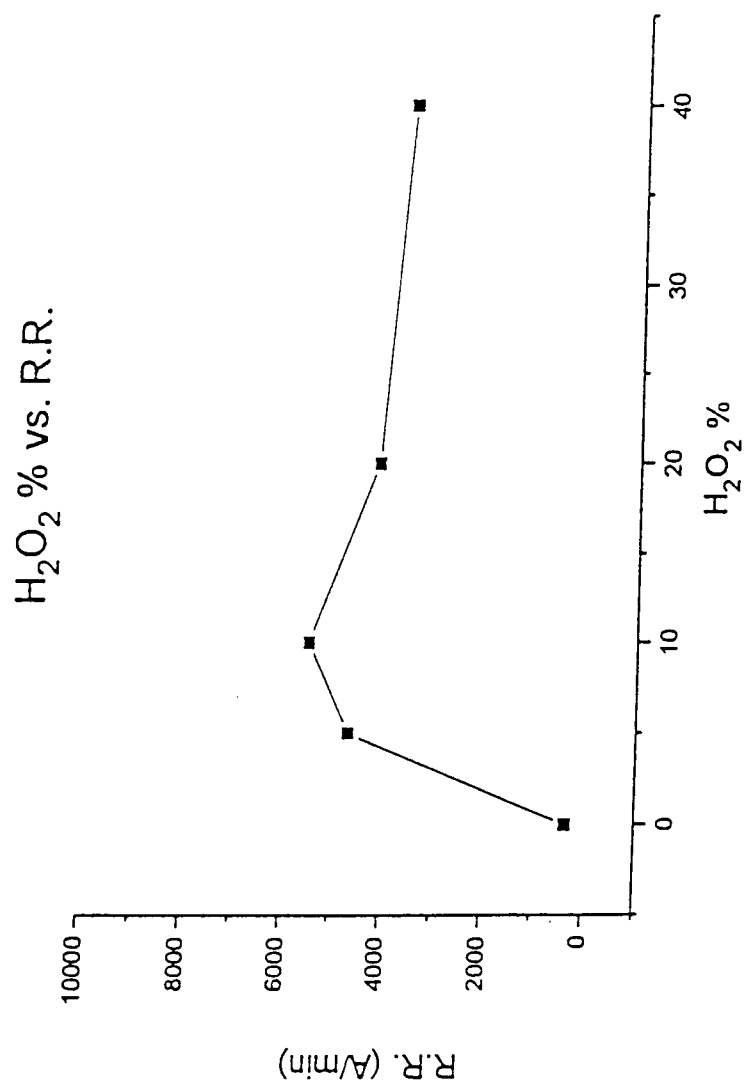


圖二：Cu-Pourbaix diagram

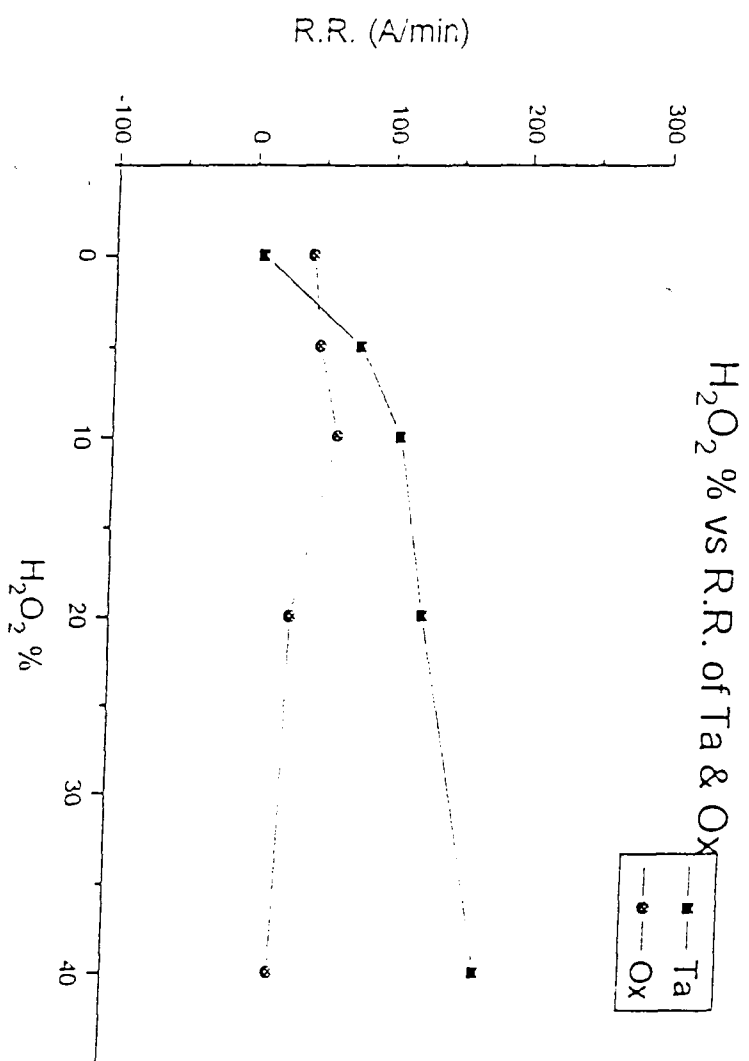
H_2O_2 % in QCTT1010 vs. R.R.



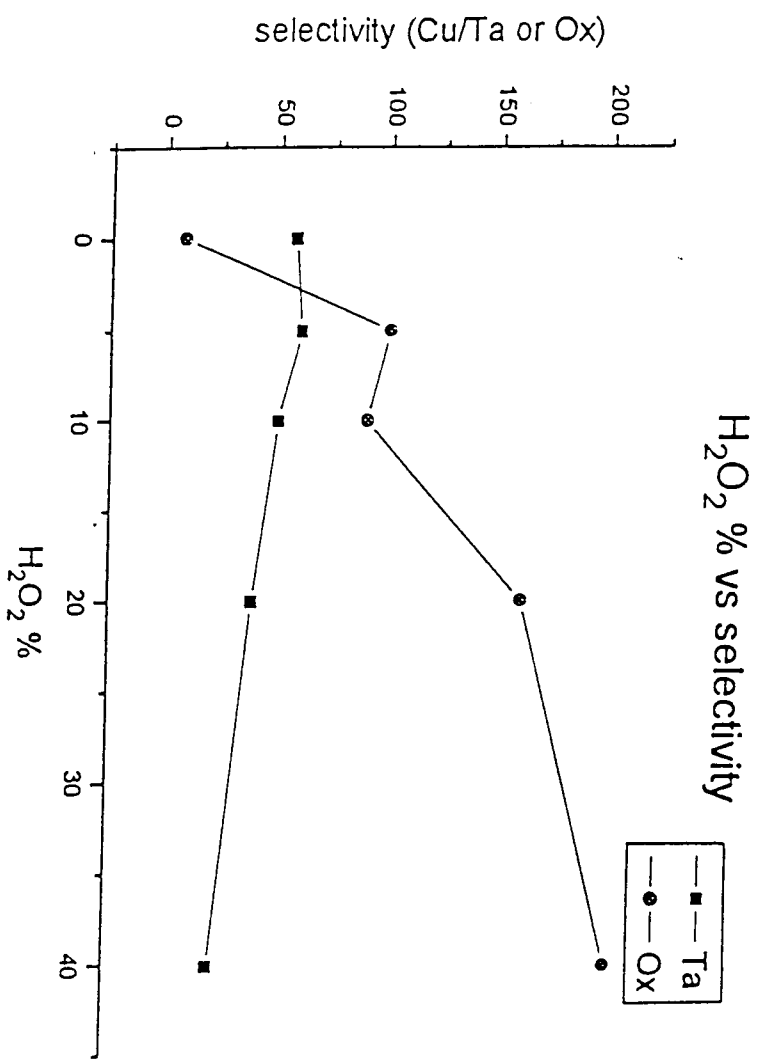
圖三：QCTT1010 研磨液中 H_2O_2 含量對 R.R. 之關係圖



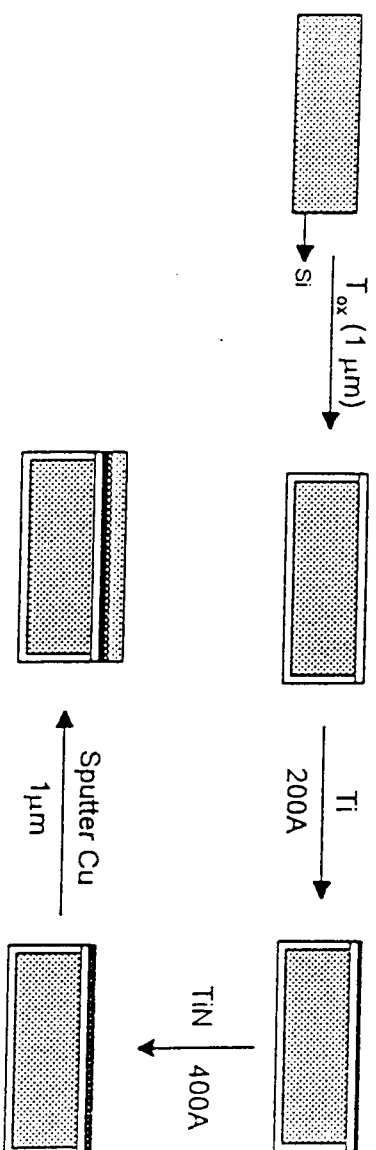
圖四：研磨液中 H_2O_2 含量對 Cu 之 R.R. 關係圖



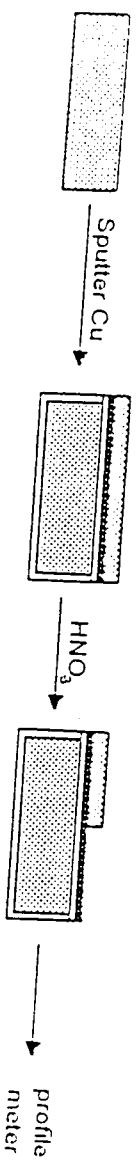
圖五：研磨液中 H_2O_2 含量對 Ta. Ox 之 R.R. 關係圖



圖六：研磨液中 H_2O_2 含量對 Ta. Ox 之選擇率

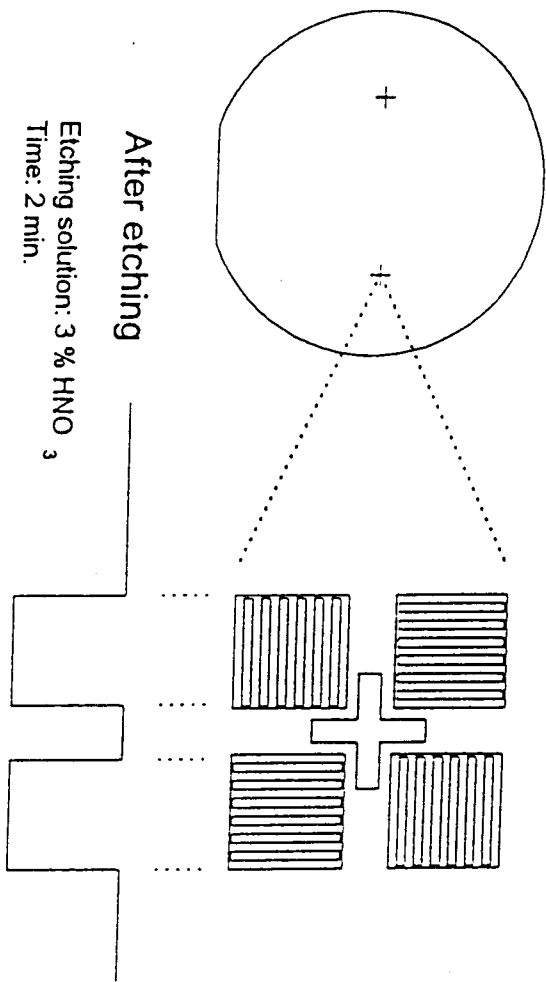


圖七：鍍銅膜前之晶圓預處理

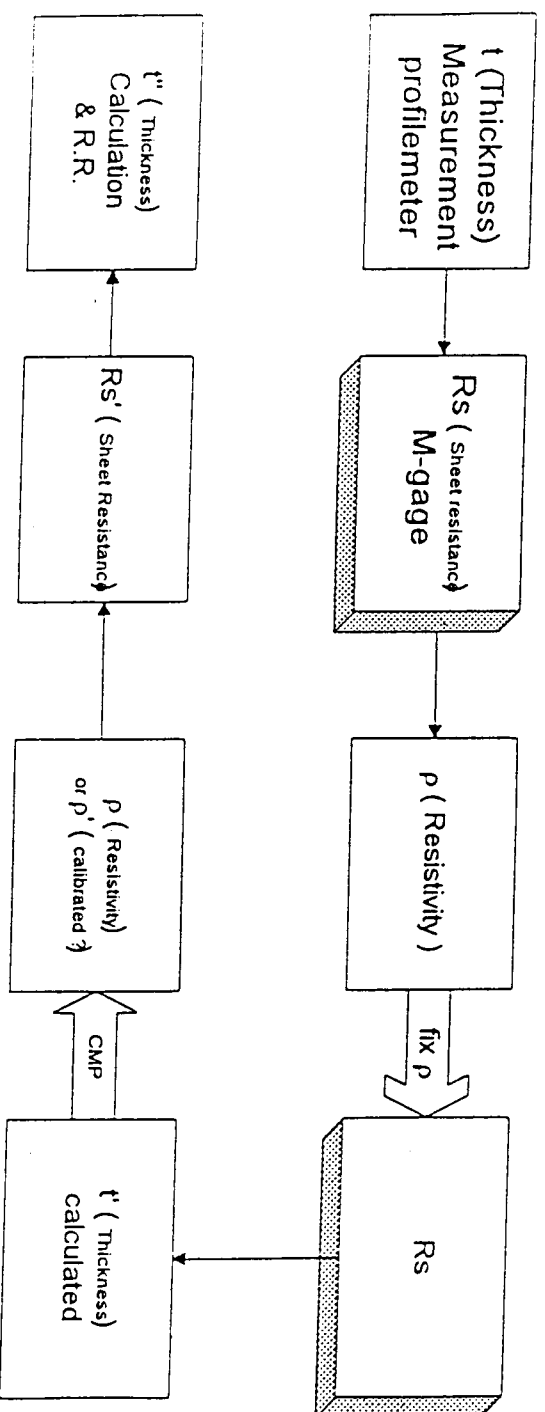


圖八：以破片方式量測銅膜之起始厚度

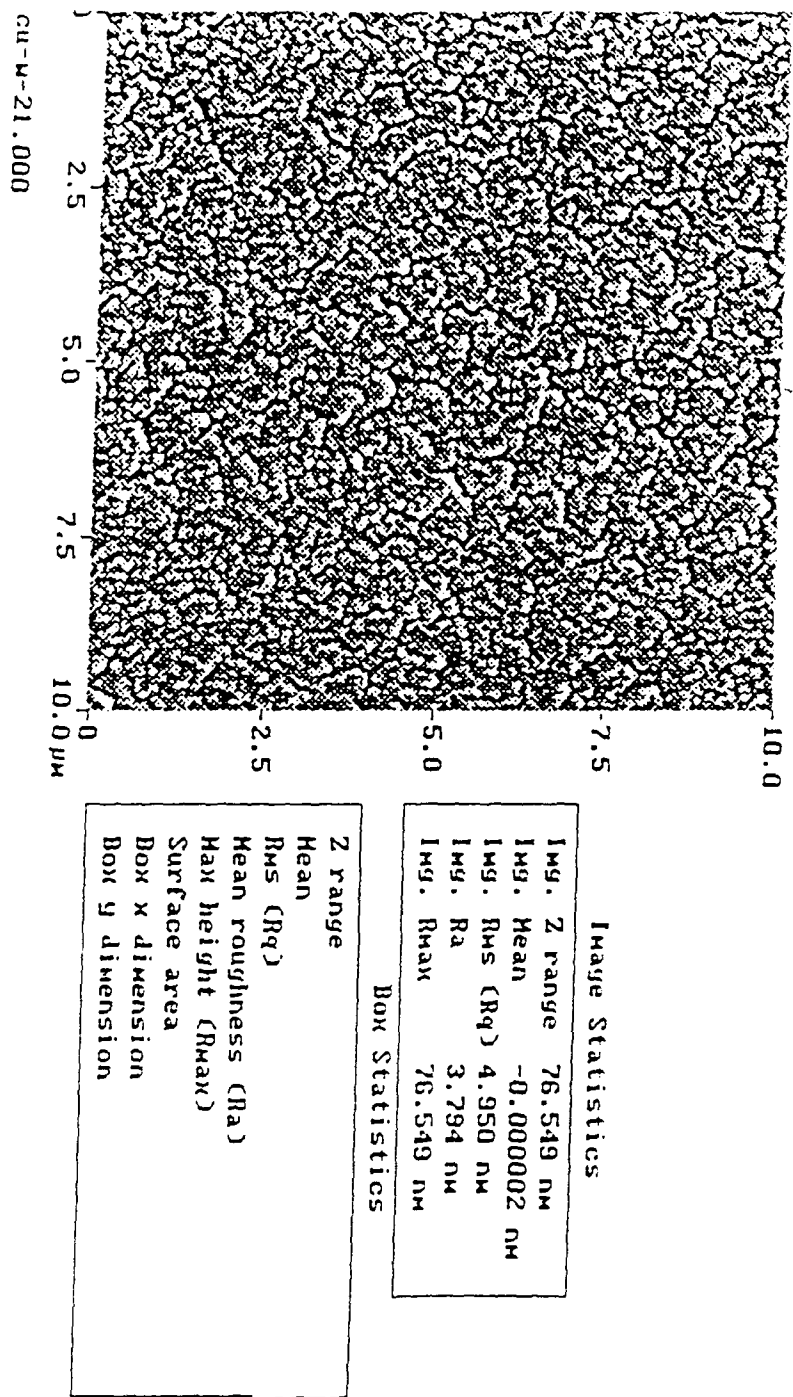
Align mark



圖九：以 Align mark 方式量測銅膜之起始厚度



圖十：銅膜厚度及阻值分析流程



圖十一：研磨前之圓表面情況

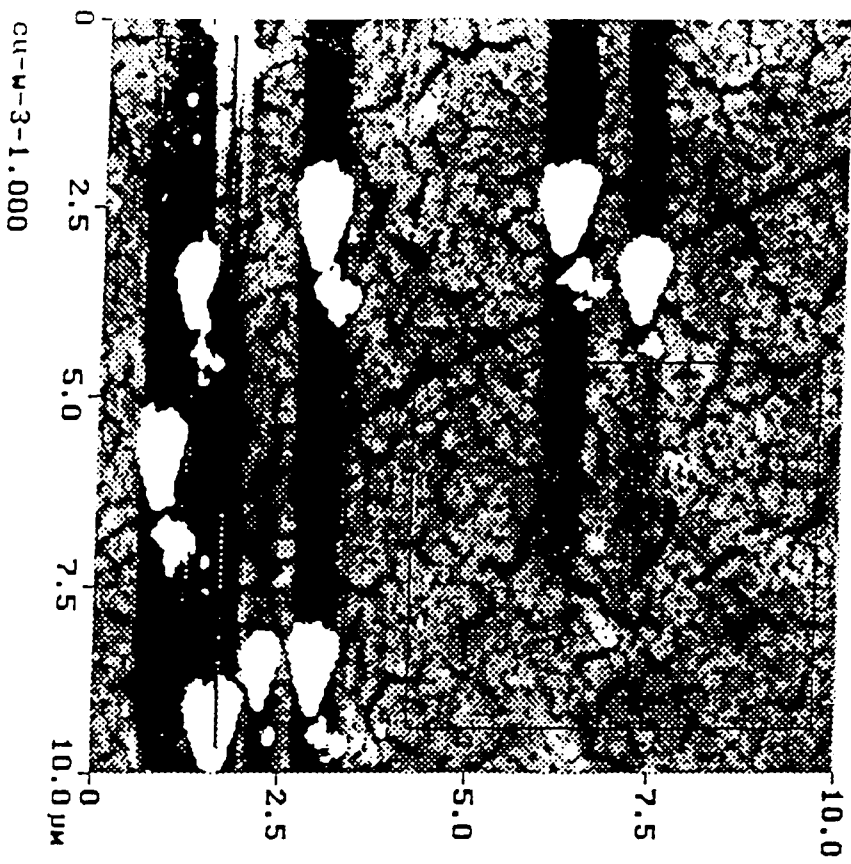


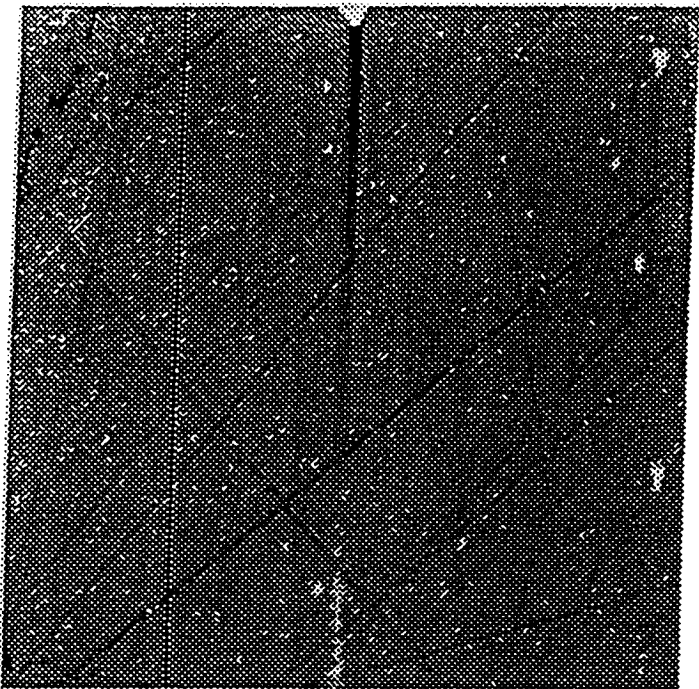
Image Statistics

Img. Z range 138.13 nm
 Img. Mean -0.000005 nm
 Img. Rms (Rq) 8.698 nm
 Img. Ra 4.074 nm
 Img. Rmax 138.13 nm

Box Statistics

Z range 47.180 nm
 Mean -0.317 nm
 Rms (Rq) 2.072 nm
 Mean roughness (Ra) 1.503 nm
 Max height (Rmax) 47.221 nm
 Surface area
 Box x dimension 4.863 μm
 Box y dimension 5.490 μm

圖十二：未經 post-CMP clean 之晶圓表面



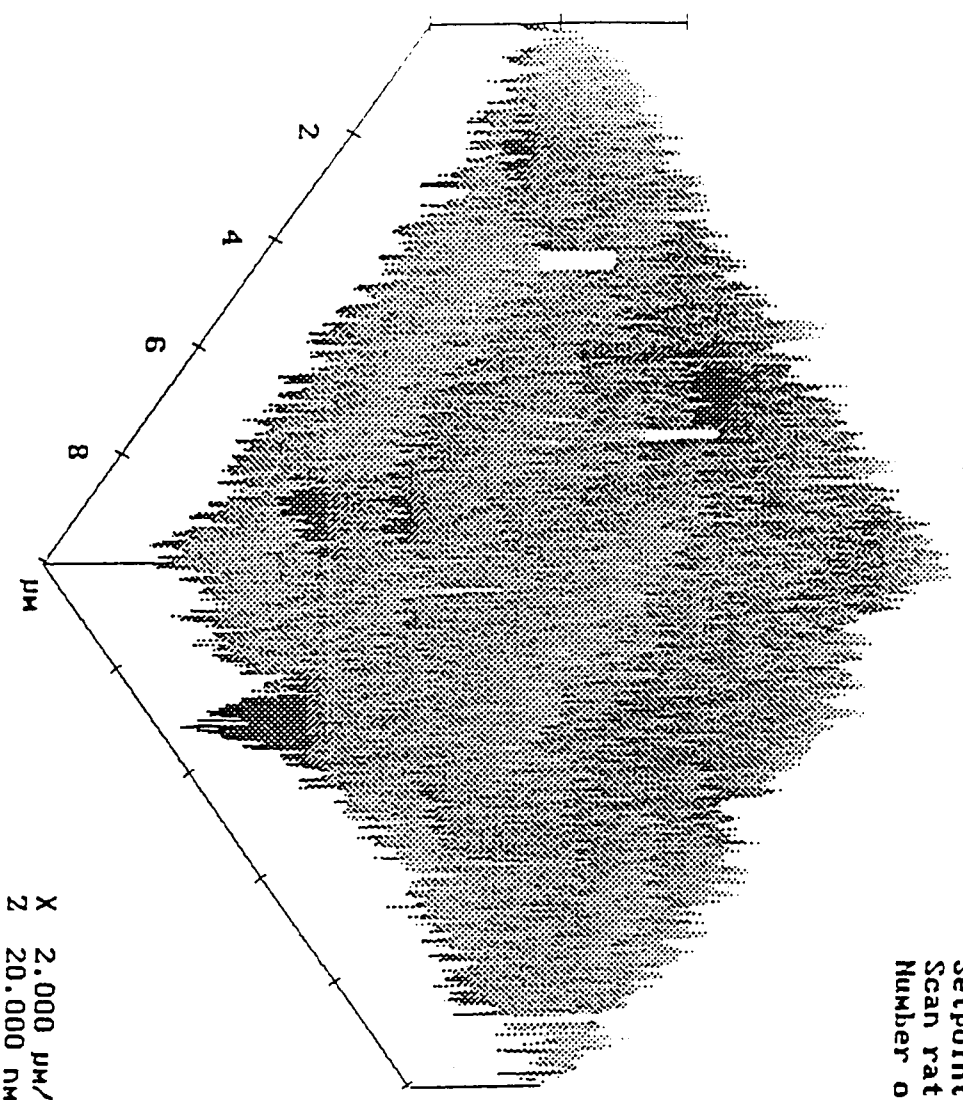
L	5.078	µm
RMS	0.894	nm
Ic	DC	
Ra(Ic)	0.468	nm
Rmax	8.627	nm
Rz	3.457	nm
Rz Cnt	valid	

Surface distance	5.079	µm
Horiz distance(L)	5.078	µm
Vert distance	8.008	nm
Angle	0.090	deg

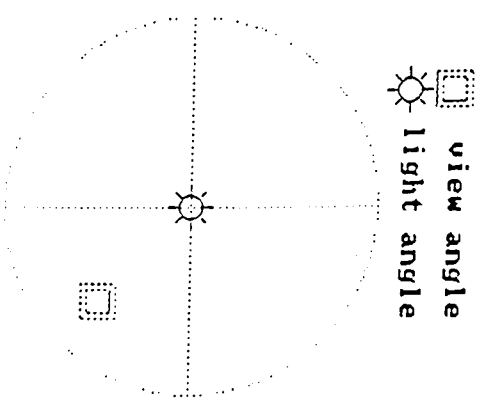
cu251ac1.000

圖十三：經 post-CMP clean 之晶圓表面

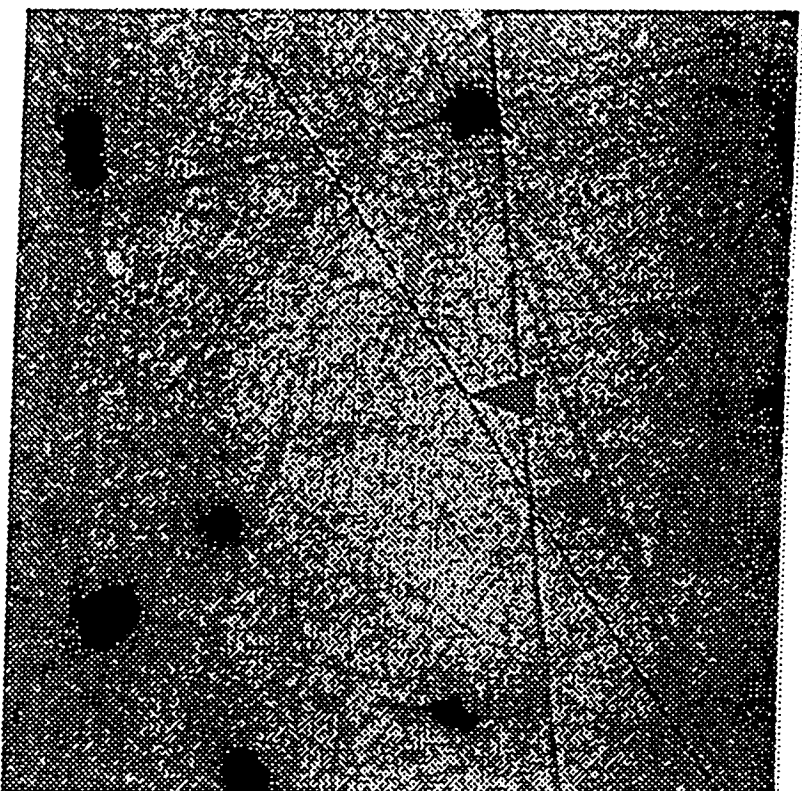
NanoScope
Scan size 10.00 μm
Setpoint 0.7438 V
Scan rate 0.8860 Hz
Number of samples 256



X 2.000 $\mu\text{m}/\text{div}$
Z 20.000 nm/div



圖十四：清洗後 AFM 圖(實驗 #11-1) (H_2O_2 5 %)

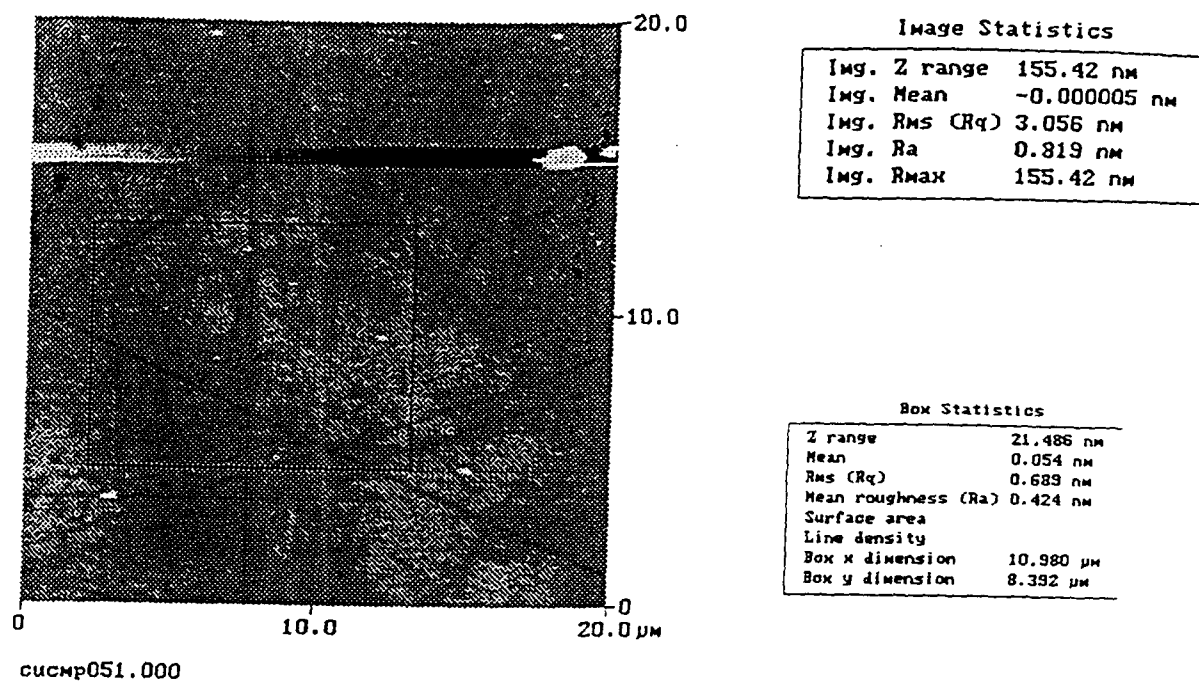


L	1.602	μm
RMS	3.336	nm
lc	DC	
Ra(lc)	1.686	nm
Rmax	15.689	nm
Rz	8.634	nm
Rz Cnt	valid	

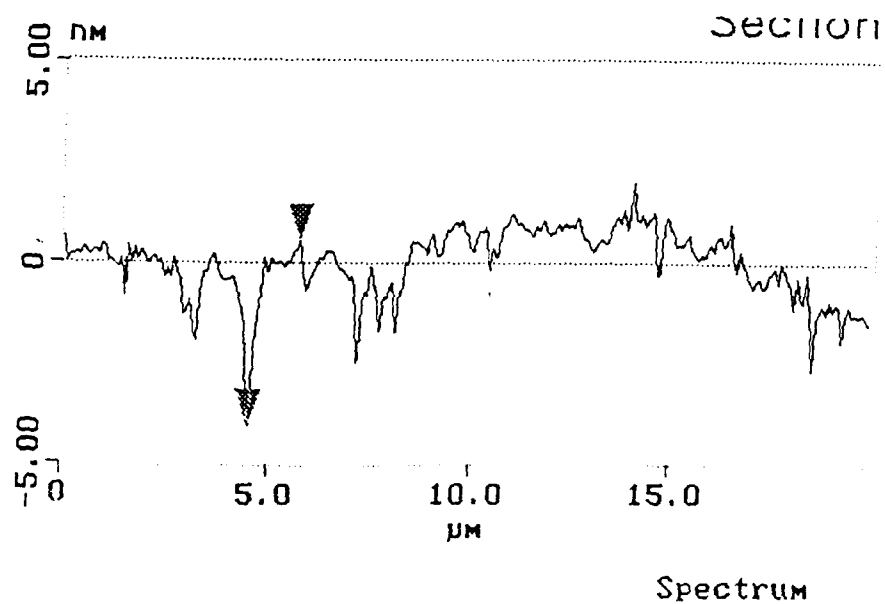
Surface distance	1.606	μm
Horiz distance(L)	1.602	μm
Vert distance	20.914	nm
Angle	0.746	deg

cu521acm.000

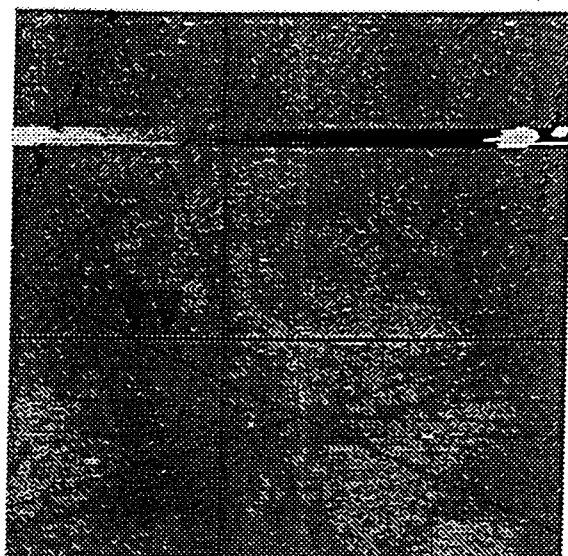
圖十五：測量清洗後刮痕深度(實驗 #11-1)



圖十六：清洗後 AFM 圖(實驗 #2-1)



圖十七：測量清洗後刮痕方式(實驗 #2-1)

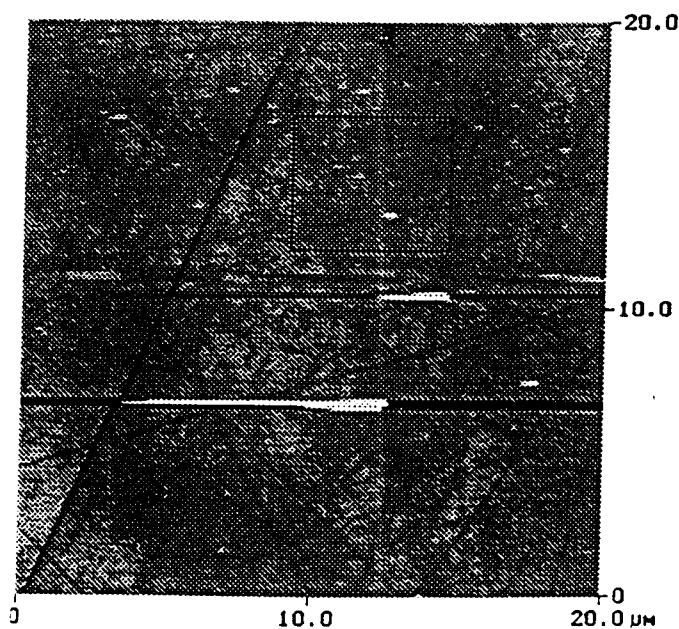


L	1.172 μm
RMS	1.125 nm
lc	DC
Ra(lc)	0.423 nm
Rmax	3.738 nm
Rz	3.738 nm
Rz Cnt	2

Surface distance	1.172 μm
Horiz distance(L)	1.172 μm
Vert distance	4.724 nm
Angle	0.231 deg

cucmp051.000

圖十八：測量清洗後刮痕深度(實驗 #2-1)



cucmp052.000

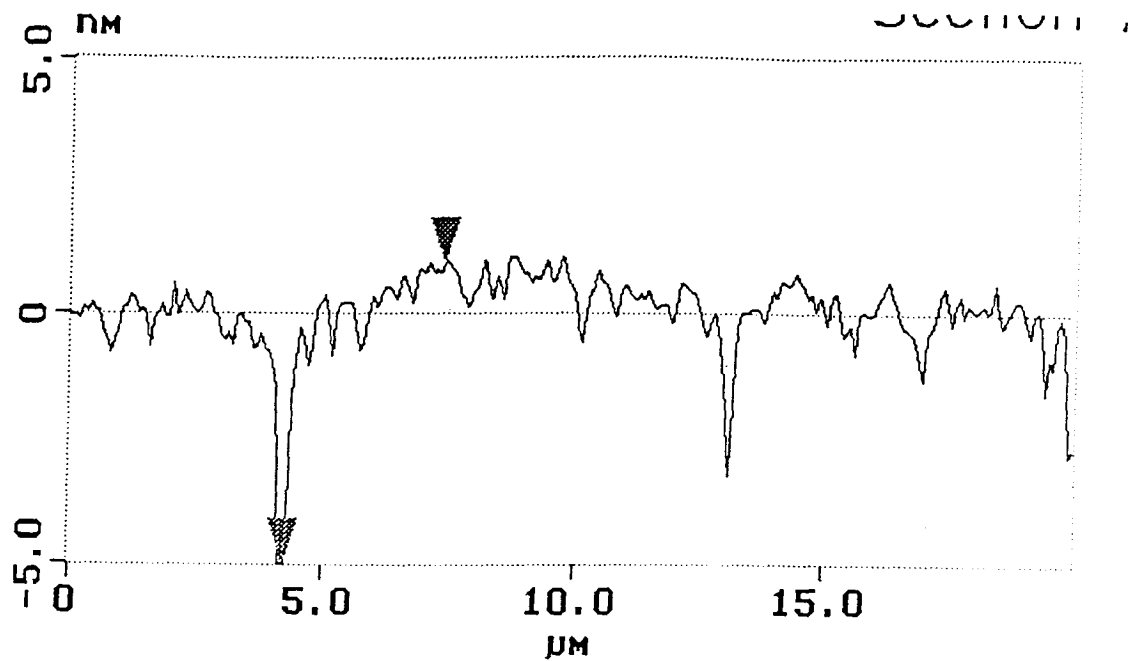
Image Statistics

Img. Z range	138.12 nm
Img. Mean	-0.00003 nm
Img. Rms (Rq)	2.848 nm
Img. Ra	0.720 nm
Img. Rmax	138.12 nm

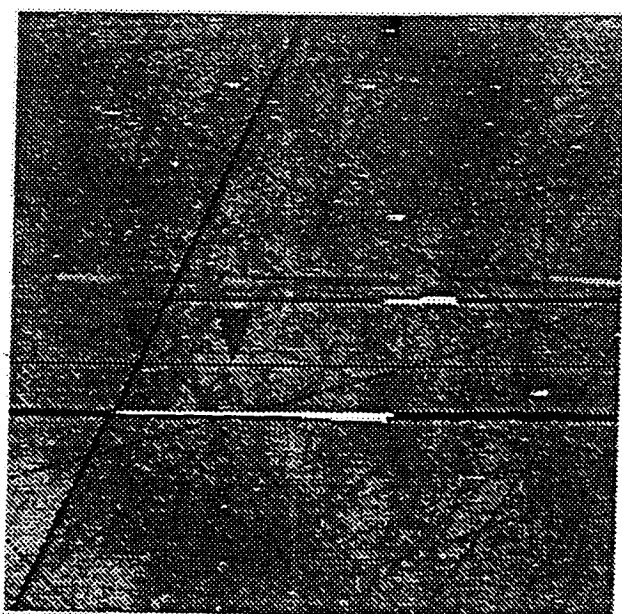
Box Statistics

Z range	14.636 nm
Mean	0.068 nm
Rms (Rq)	0.625 nm
Mean roughness (Ra)	0.391 nm
Surface area	
Line density	
Box x dimension	5.333 μm
Box y dimension	4.706 μm

圖十九：清洗後 AFM 圖(實驗 #2-2)



圖二十：測量清洗後刮痕方式(實驗 #2-2)

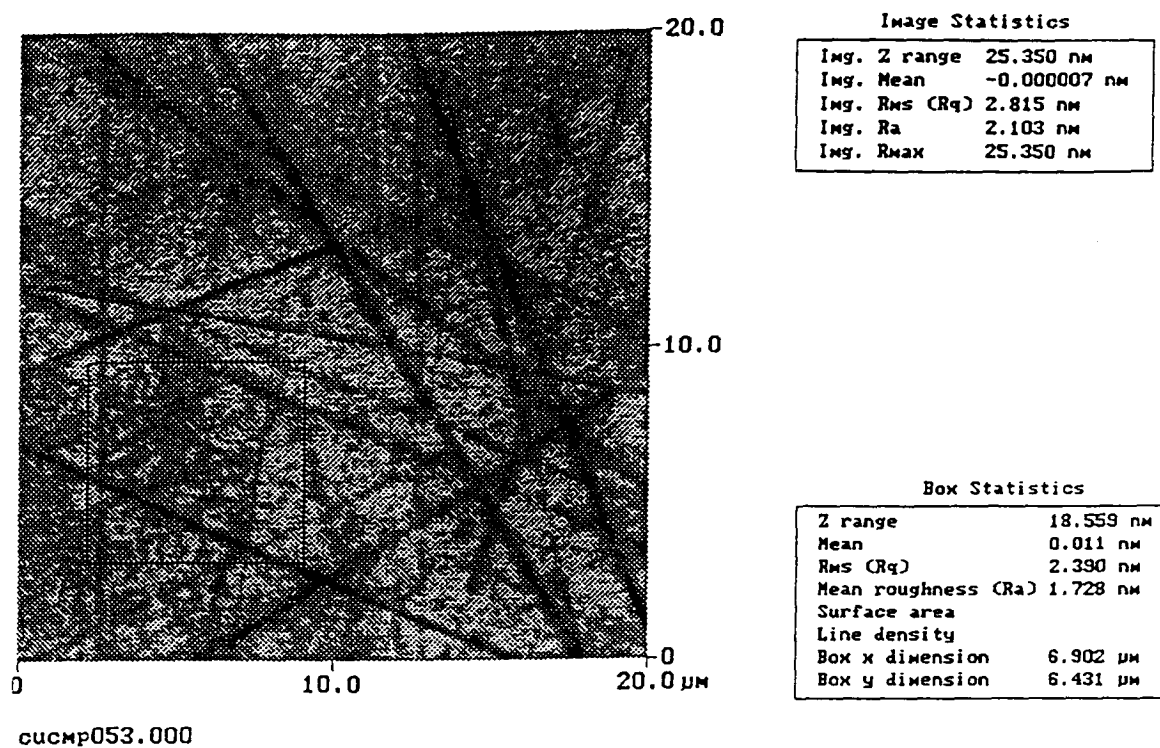


L	3.125 μm
RMS	1.285 nm
lc	DC
Ra(lc)	0.451 nm
Rmax	5.869 nm
Rz	1.964 nm
Rz Cnt	valid

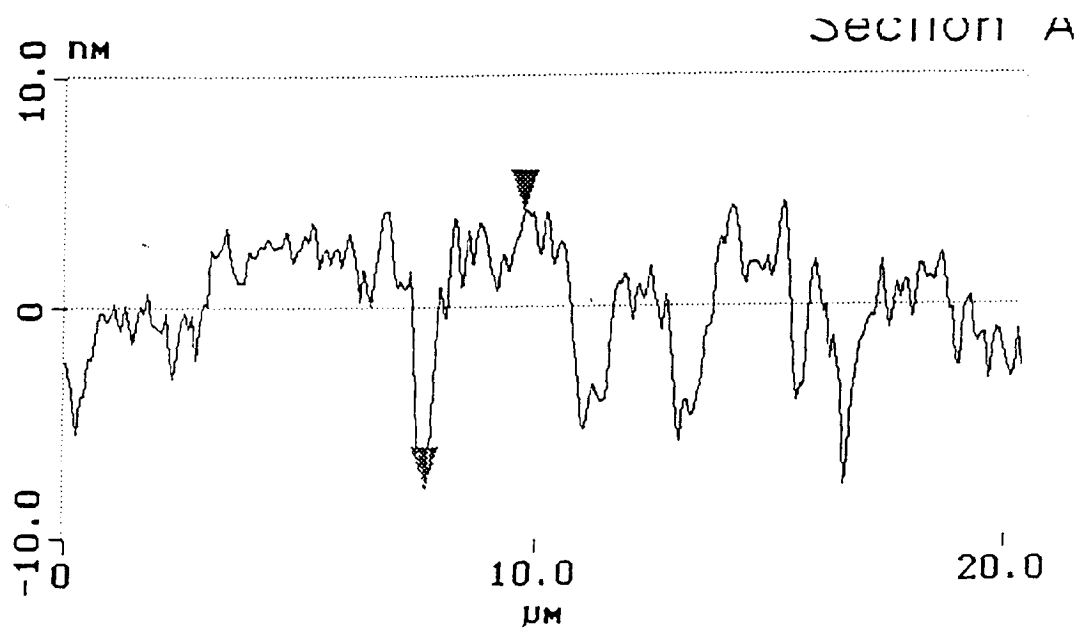
Surface distance	3.125 μm
Horiz distance(L)	3.125 μm
Vert distance	7.202 nm
Angle	0.132 deg

cucmp052.000

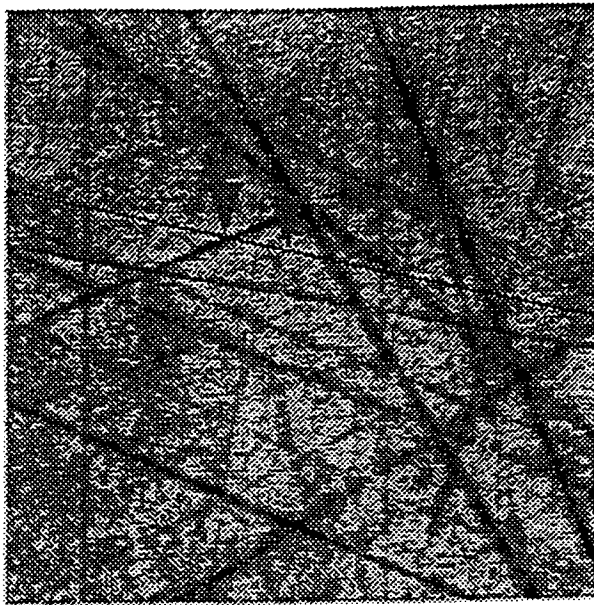
圖二十一：測量清洗後刮痕深度(實驗 #2-2)



圖二十二：清洗後 AFM 圖(實驗 #6-1)



圖二十三：測量清洗後刮痕方式(實驗 #6-1)



L	2.109 μm
RMS	3.021 nm
lc	DC
Ra(lc)	1.650 nm
Rmax	10.332 nm
Rz	5.748 nm
Rz Cnt	6

Surface distance	2.110 μm
Horiz distance(L)	2.109 μm
Vert distance	12.065 nm
Angle	0.328 deg

cucmp053.000

圖二十四：測量清洗後刮痕深度(實驗 #6-1)

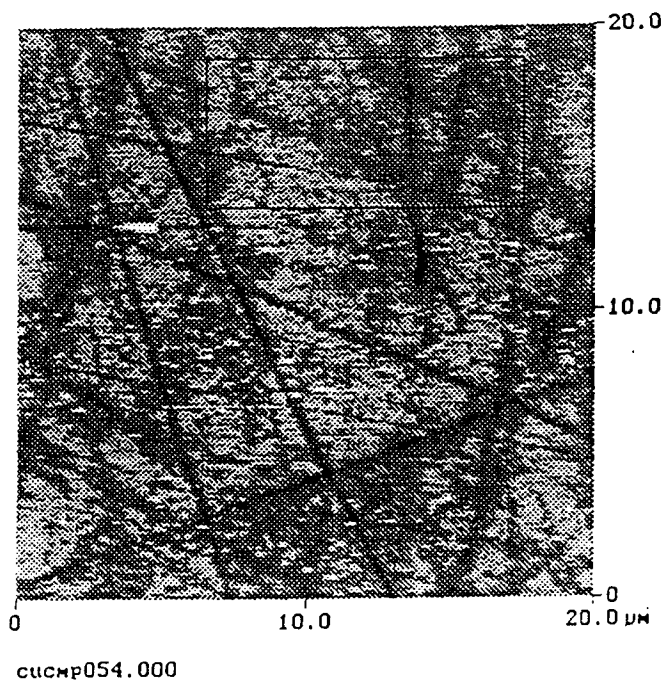


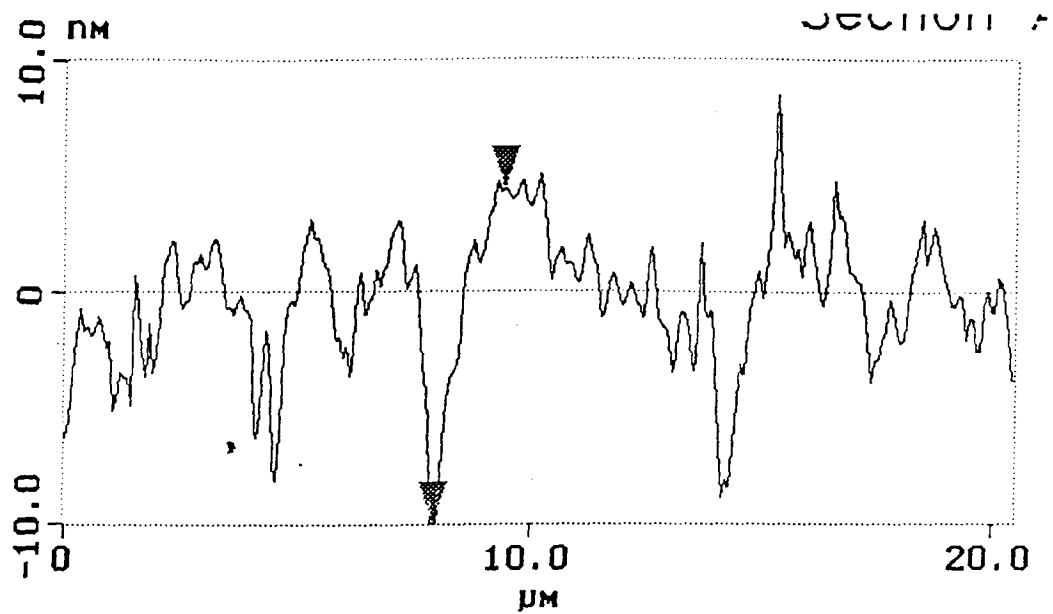
Image Statistics

Img. Z range	63.660 nm
Img. Mean	-0.00005 nm
Img. Rms (Rq)	2.796 nm
Img. Ra	2.085 nm
Img. Rmax	63.660 nm

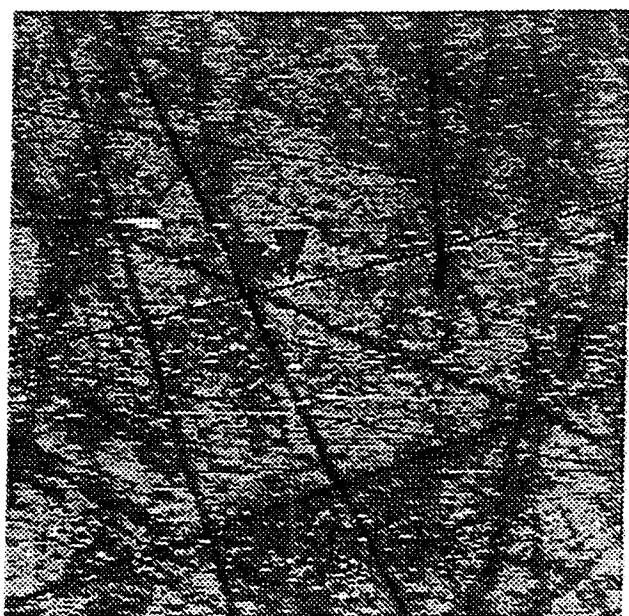
Box Statistics

Z range	19.179 nm
Mean	0.088 nm
Rms (Rq)	2.315 nm
Mean roughness (Ra)	1.680 nm
Surface area	
Line density	
Box x dimension	11.059 μm
Box y dimension	5.255 μm

圖二十五：清洗後 AFM 圖(實驗 #6-2)



圖二十六：測量清洗後刮痕方式(實驗 #6-2)

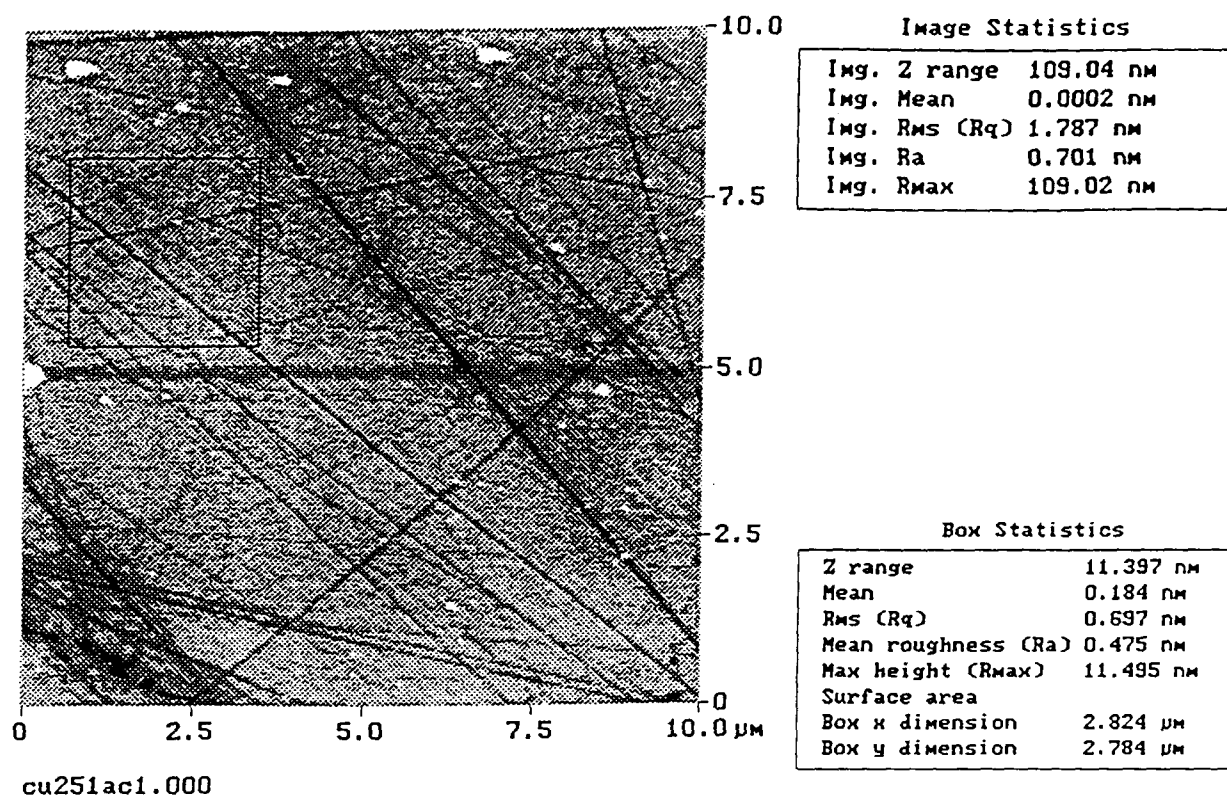


L	1.484 μm
RMS	4.836 nm
lc	DC
Ra(lc)	1.146 nm
Rmax	6.708 nm
Rz	6.708 nm
Rz Cnt	2

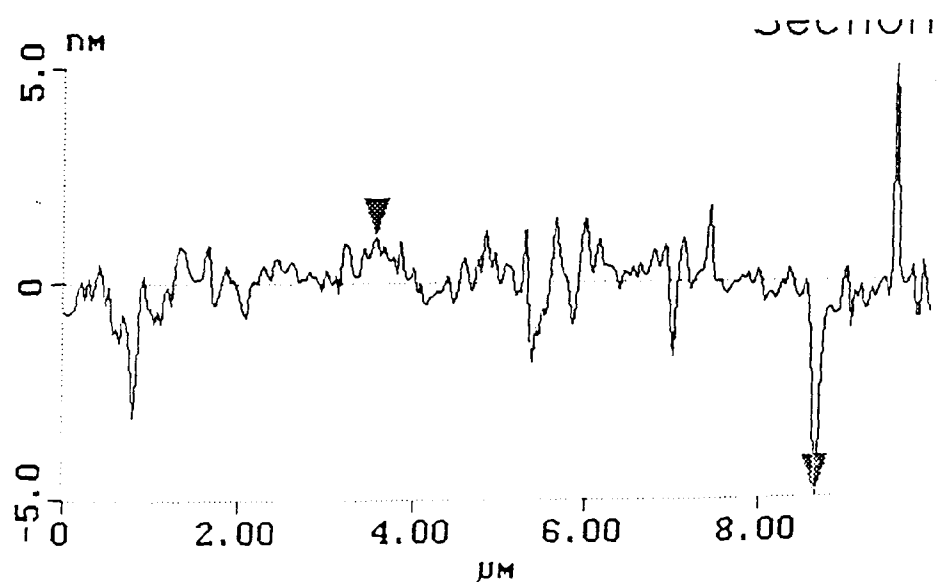
Surface distance	1.485 μm
Horiz distance(L)	1.484 μm
Vert distance	16.873 nm
Angle	0.651 deg

cucmp054.000

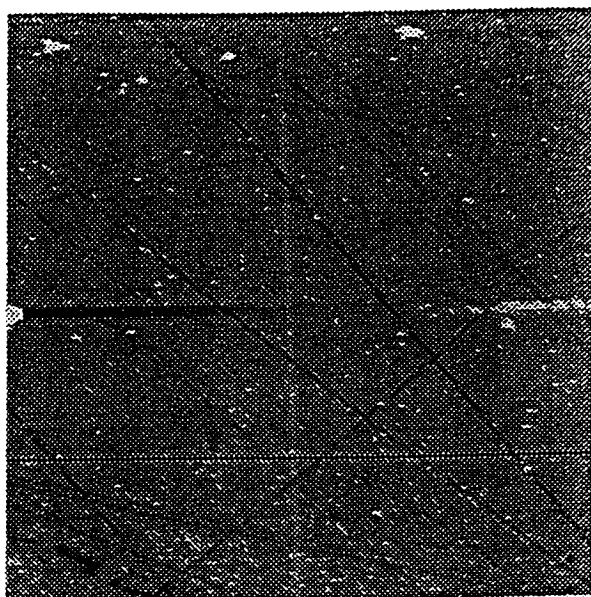
圖二十七：測量清洗後刮痕深度(實驗 #6-2)



圖二十八：清洗後 AFM 圖(實驗 #7-1) (H_2O_2 40 %)



圖二十九：測量清洗後刮痕方式(實驗 #7-1)

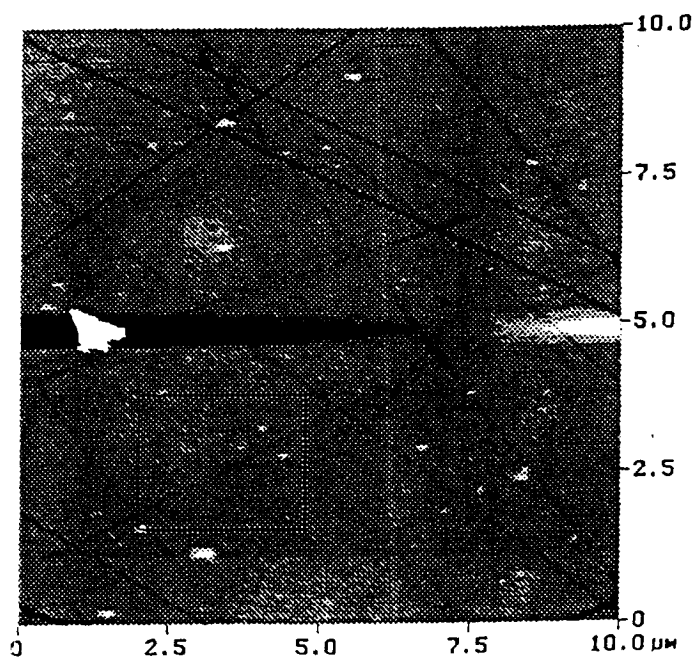


L	5.078 μm
RMS	0.894 nm
lc	DC
Ra(lc)	0.468 nm
Rmax	8.627 nm
Rz	3.457 nm
Rz Cnt	valid

Surface distance	5.079 μm
Horiz distance(L)	5.078 μm
Vert distance	8.008 nm
Angle	0.090 deg

cu251ac1.000

圖三十：測量清洗後刮痕深度(實驗 #7-1) (H_2O_2 40 %)



cu252ac1.001

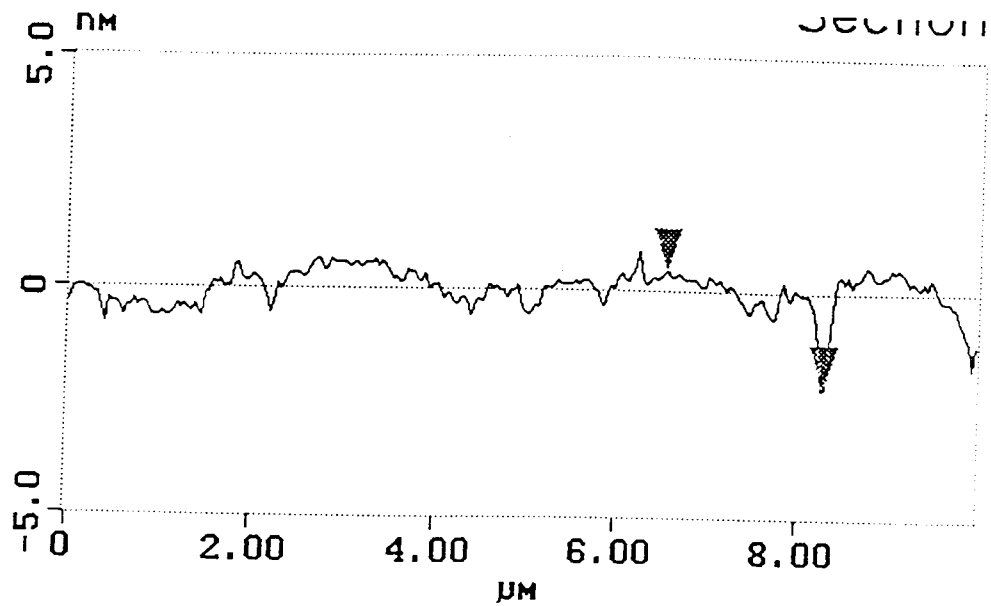
Image Statistics

Img. Z range	74.085 nm
Img. Mean	-0.000003 nm
Img. Rms (Rq)	2.293 nm
Img. Ra	0.559 nm
Img. Rmax	74.085 nm

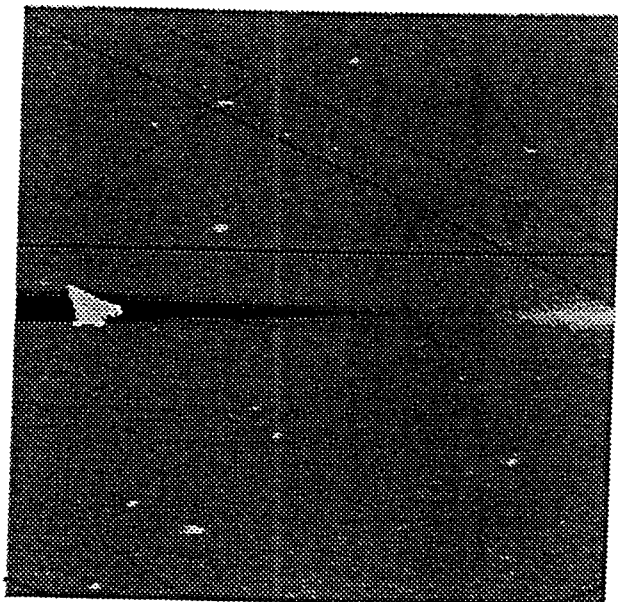
Box Statistics

Z range	4.228 nm
Mean	0.131 nm
Rms (Rq)	0.289 nm
Mean roughness (Ra)	0.175 nm
Max height (Rmax)	4.260 nm
Surface area	
Box x dimension	2.784 μm
Box y dimension	2.235 μm

圖三十一：清洗後 AFM 圖(實驗 #7-2)



圖三十二：測量清洗後刮痕方式(實驗 #7-2)

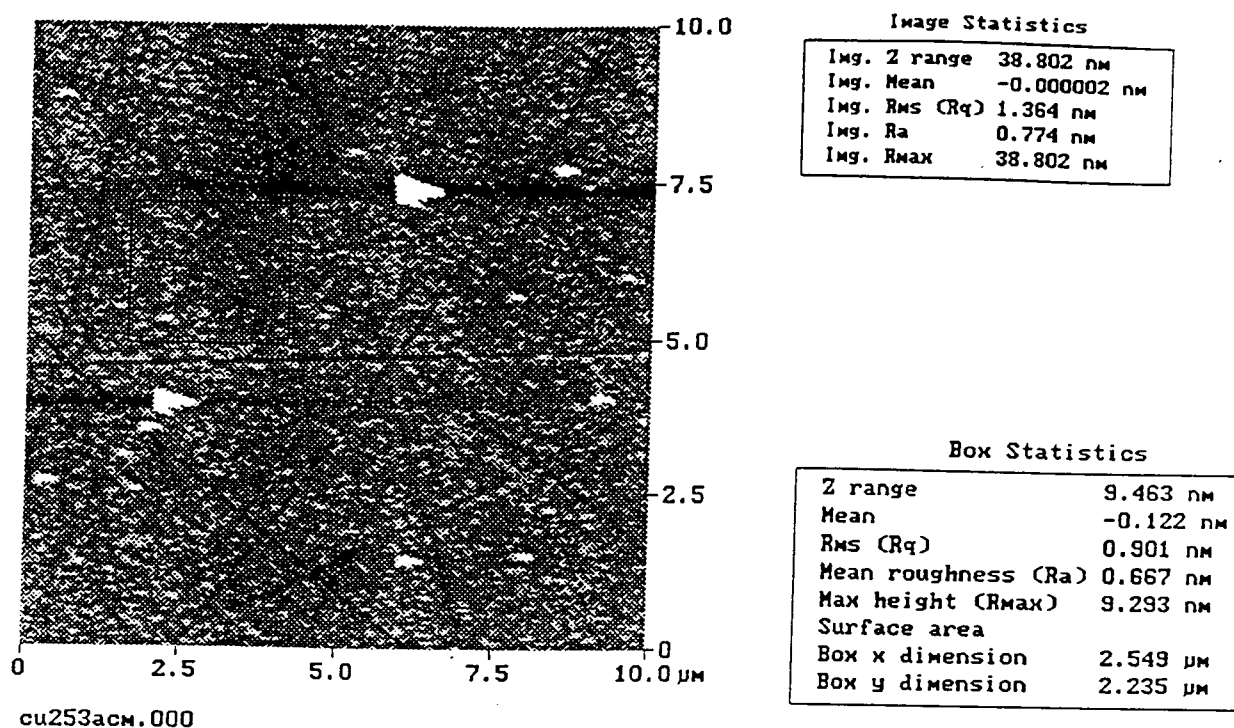


L	1.758 μm
RMS	0.519 nm
Ic	DC
Ra(Ic)	0.222 nm
Rmax	2.045 nm
Rz	0.672 nm
Rz Cnt	valid

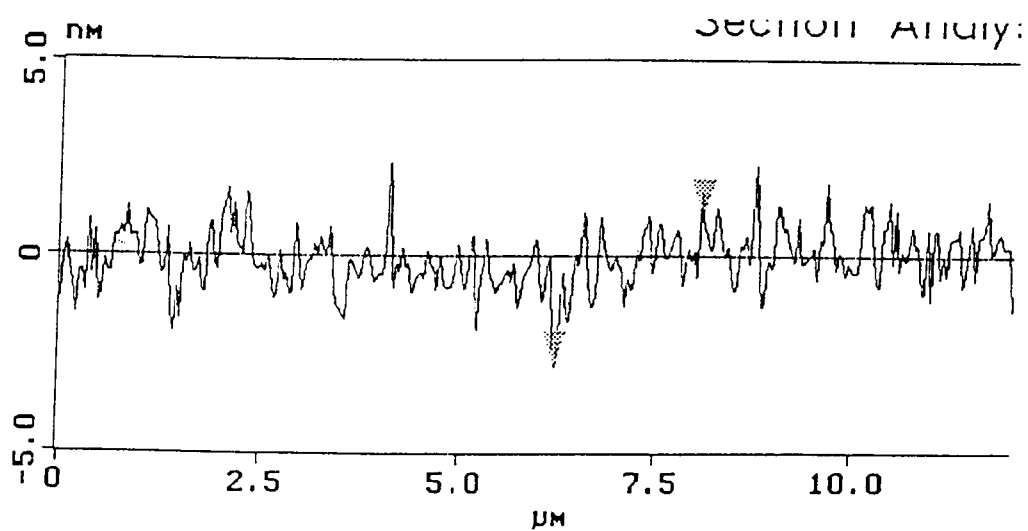
Surface distance	1.758 μm
Horiz distance(L)	1.758 μm
Vert distance	2.538 nm
Angle	0.083 deg

cu252ac1.001

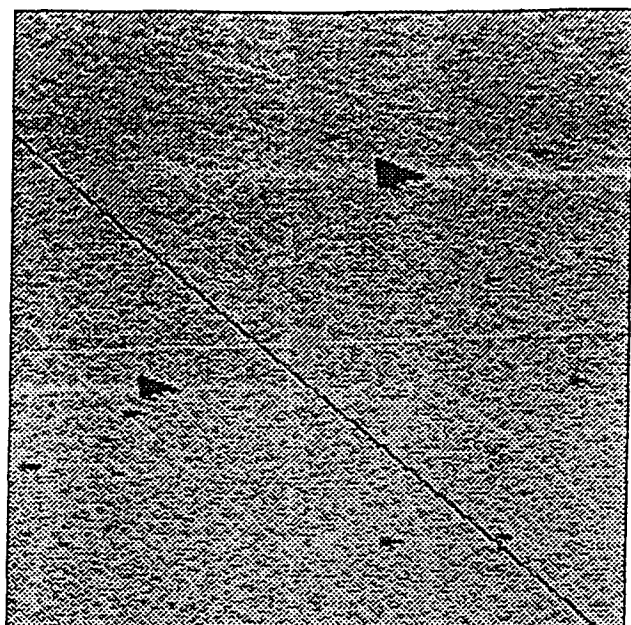
圖三十三：測量清洗後刮痕深度(實驗 #7-2)



圖三十四：清洗後 AFM 圖(實驗 #8-1) (H_2O_2 20 %)



圖三十五：測量清洗後刮痕方式(實驗 #8-1)



L	1.375 μm
RMS	3.332 nm
is	DC
Ra (is)	0.525 nm
Rmax	3.981 nm
Rz	2.523 nm
Rz Cut	valid

Surface distance	1.576 μm
Horiz distance(L)	1.375 μm
Vert distance	3.531 nm
Angle	0.110 deg

cu253acm.000

圖三十六：測量清洗後刮痕深度(實驗 #8-1) (H_2O_2 20 %)

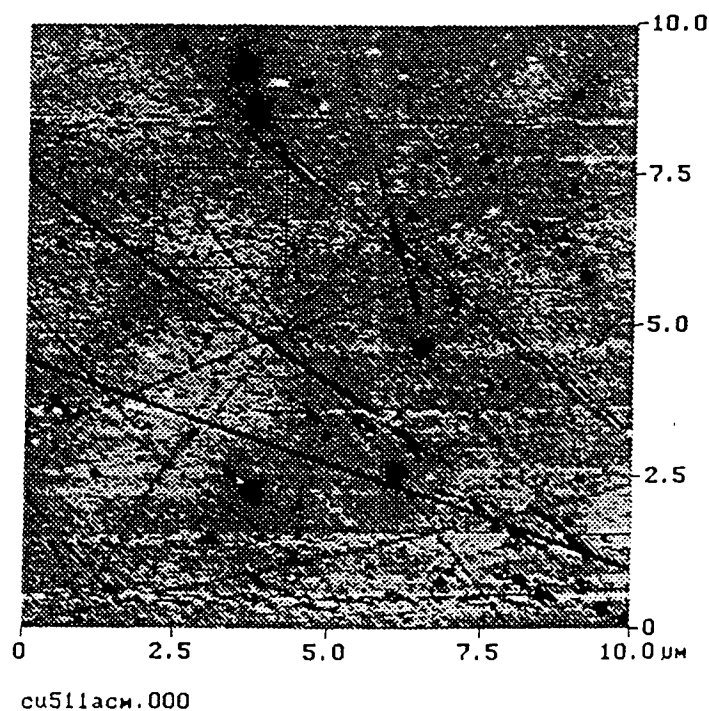


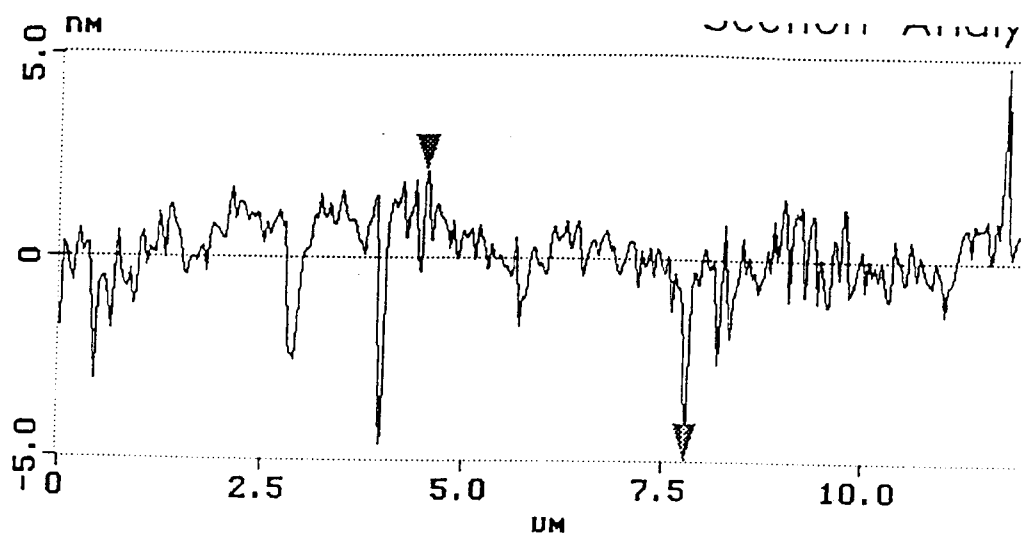
Image Statistics

Img. Z range	36.435 nm
Img. Mean	-0.000001 nm
Img. RMS (Rq)	1.397 nm
Img. Ra	0.798 nm
Img. Rmax	36.435 nm

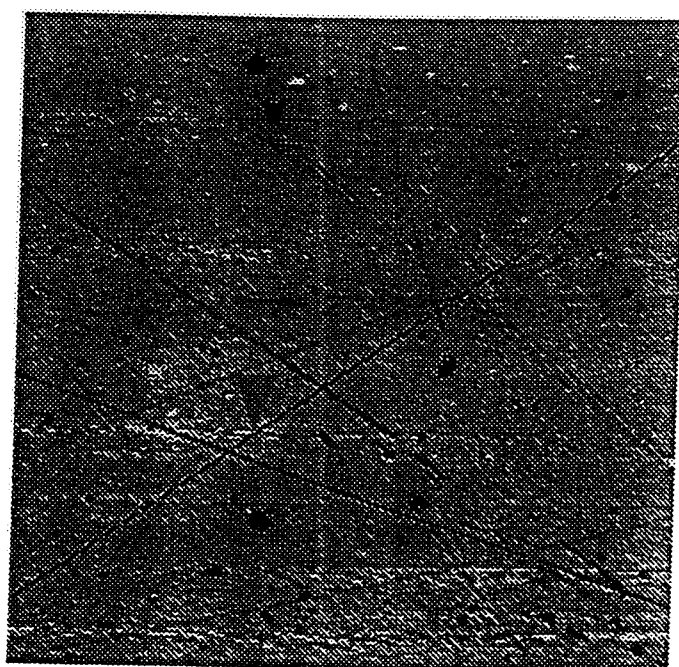
Box Statistics

Z range	10.880 nm
Mean	0.419 nm
RMS (Rq)	0.791 nm
Mean roughness (Ra)	0.548 nm
Max height (Rmax)	10.714 nm
Surface area	
Box x dimension	2.196 μm
Box y dimension	1.647 μm

圖三十七：清洗後 AFM 圖(實驗 #8-2)



圖三十八：測量清洗後刮痕方式(實驗 #8-2)

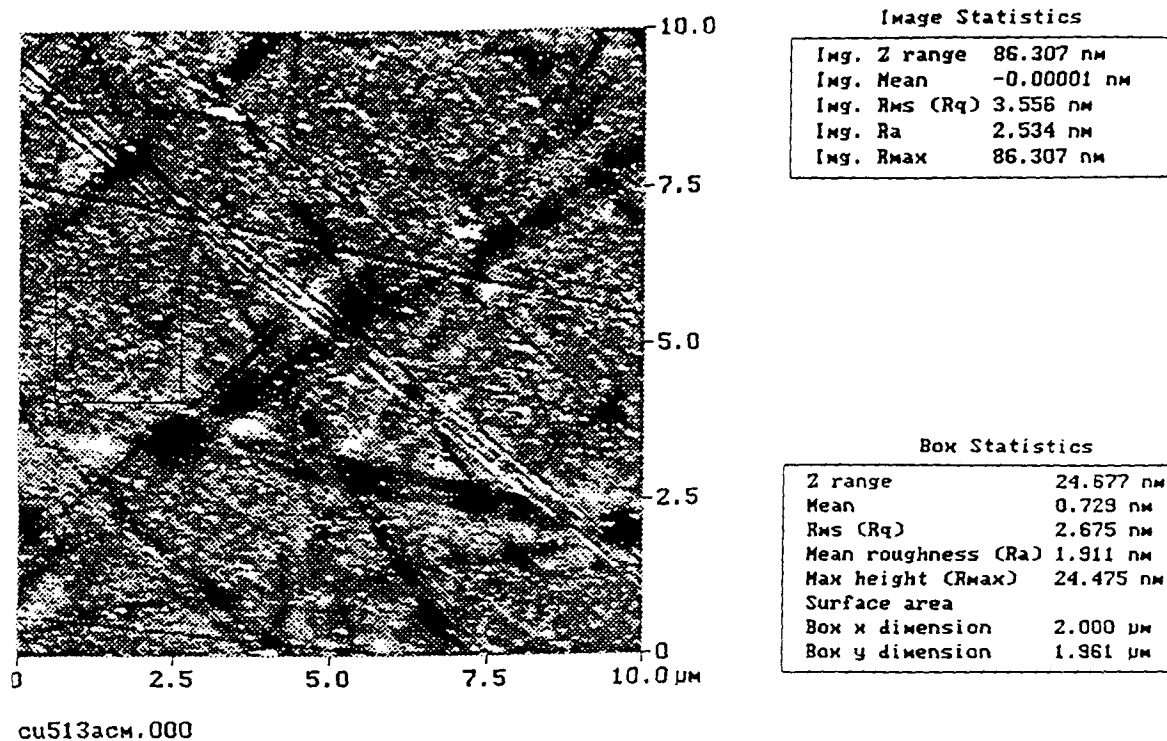


L	3.281 um
RMS	0.994 nm
lc	DC
Ra(lc)	0.498 nm
Rmax	7.157 nm
Rz	2.709 nm
Rz Cnt	valid

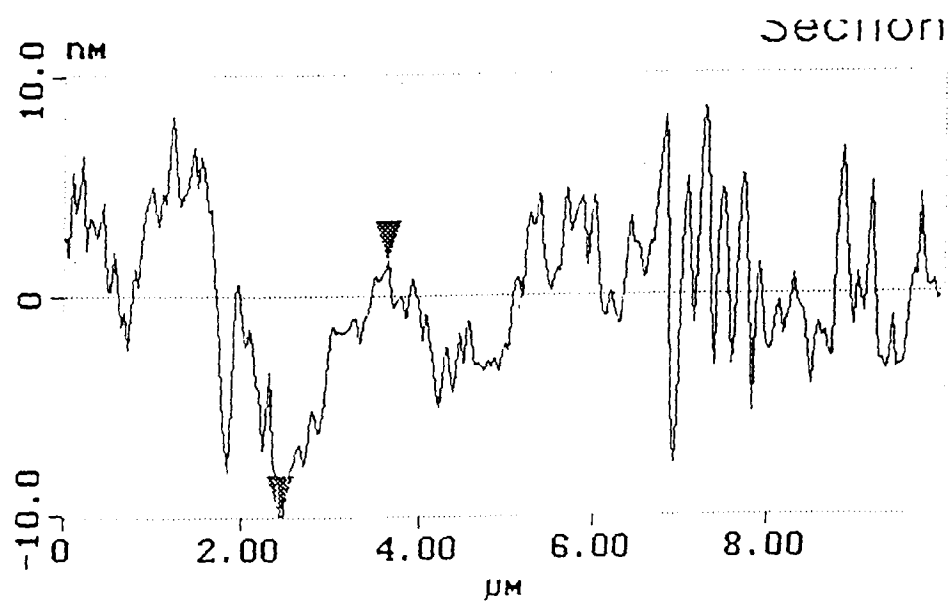
Surface distance	3.282 um
Horiz distance(L)	3.291 um
Vert distance	8.418 nm
Angle	0.147 deg

cu511acm.000

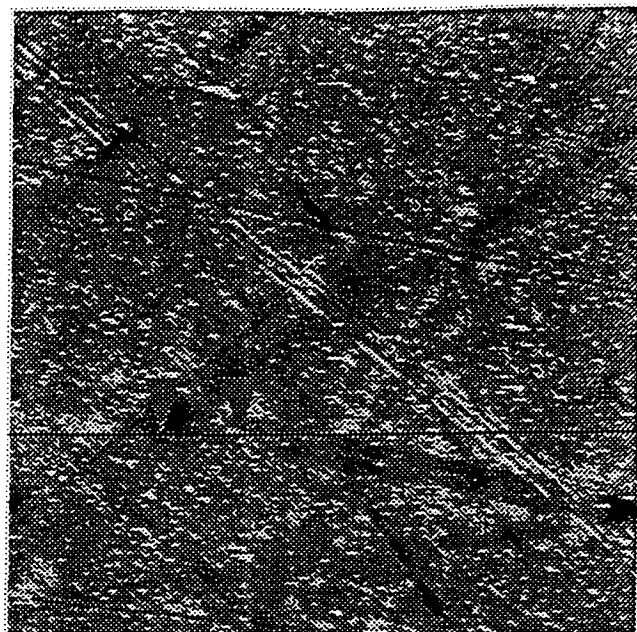
圖三十九：測量清洗後刮痕深度(實驗 #8-2)



圖四十：清洗後 AFM 圖(實驗 #9-1) (H_2O_2 10 %)



圖四十一：測量清洗後刮痕方式(實驗 #9-1)

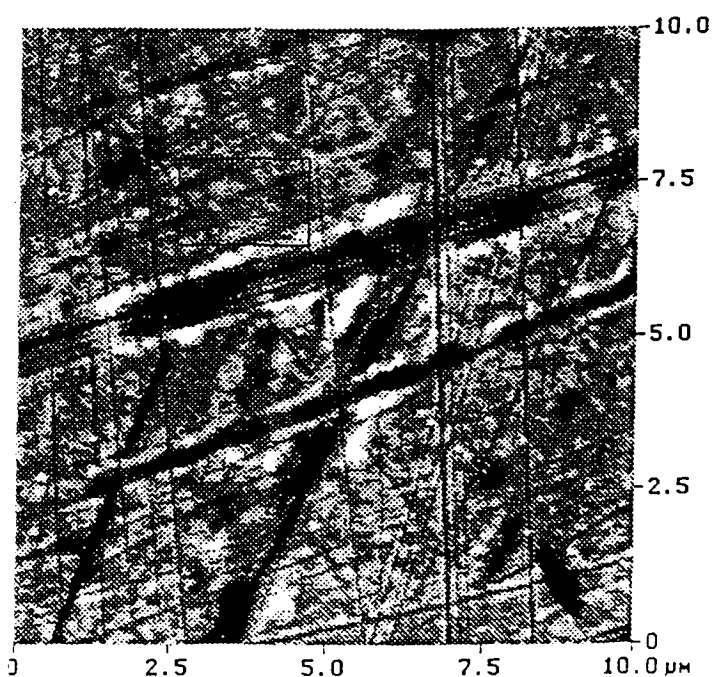


L	1.211 μm
RMS	3.564 nm
lc	DC
Ra(lc)	0.738 nm
Rmax	4.199 nm
Rz	2.465 nm
Rz Cnt	8

Surface distance	1.211 μm
Horiz distance(L)	1.211 μm
Vert distance	12.590 nm
Angle	0.596 deg

cu513acm.000

圖四十二：測量清洗後刮痕深度(實驗 #9-1) (H_2O_2 10 %)



cu514acm.000

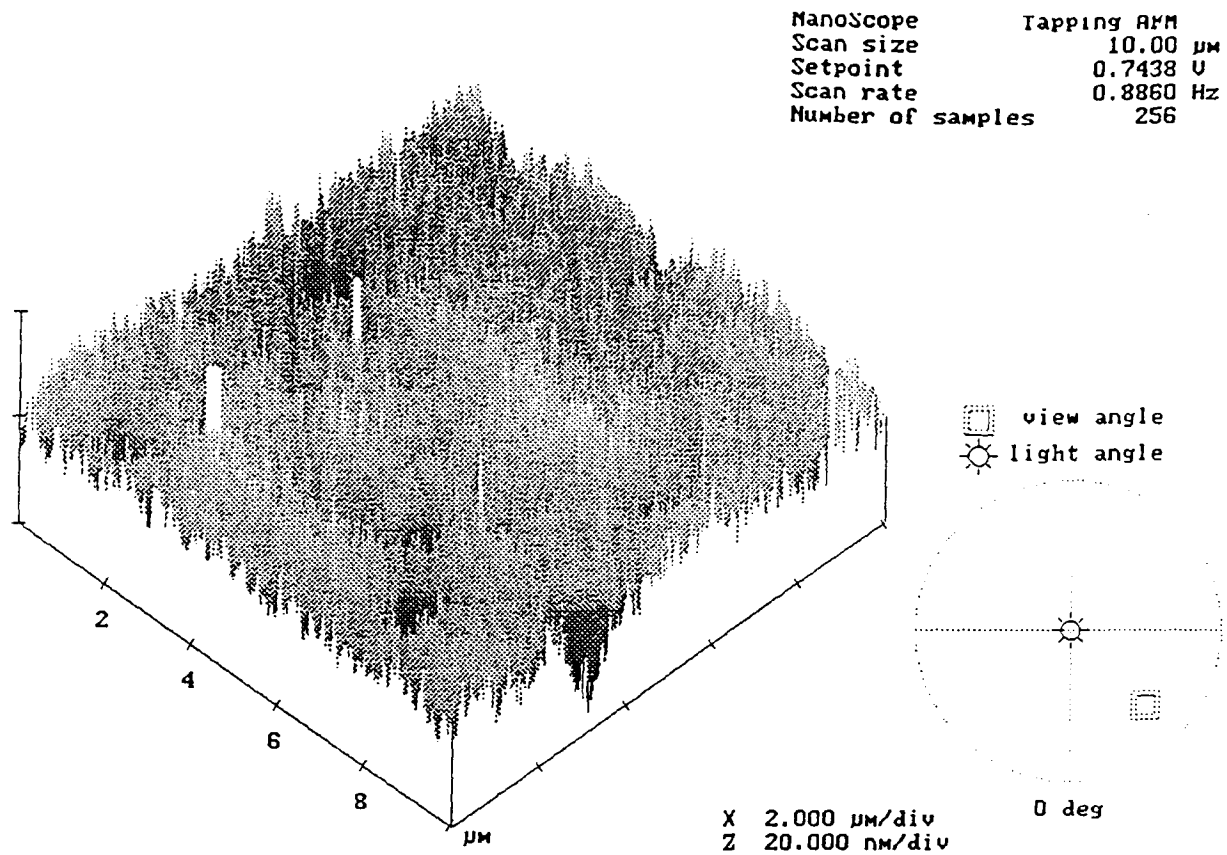
Image Statistics

Img. Z range	37.452 nm
Img. Mean	-0.000002 nm
Img. Rms (Rq)	3.132 nm
Img. Ra	2.226 nm
Img. Rmax	37.452 nm

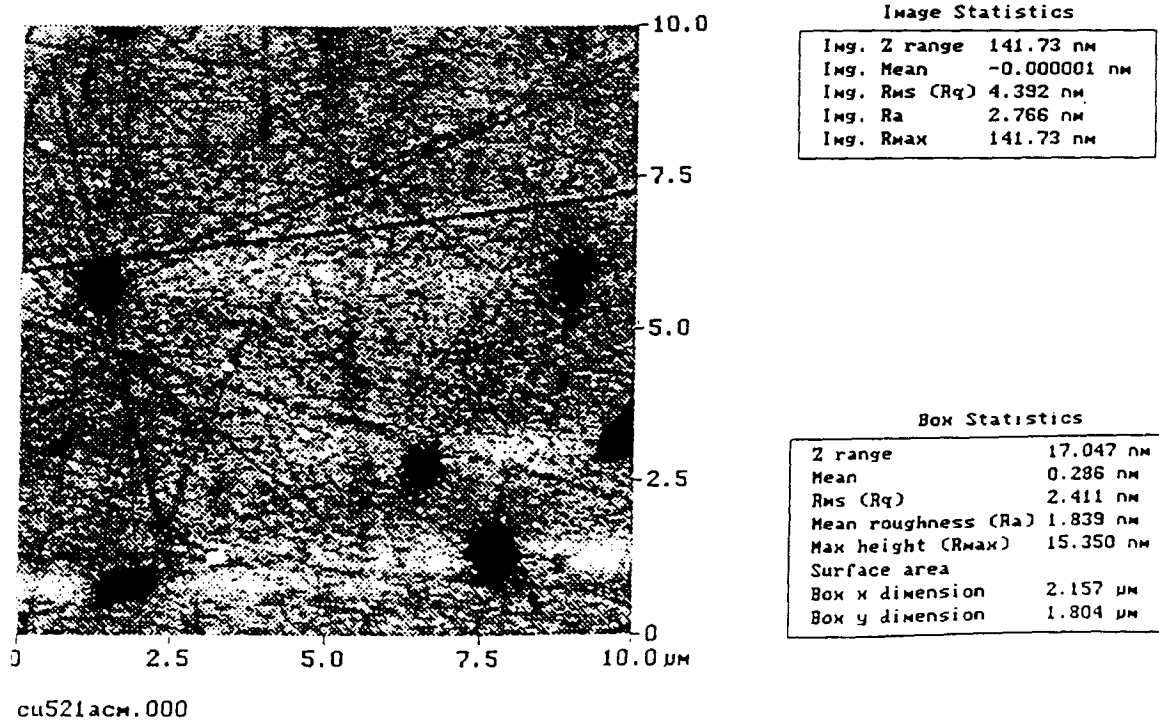
Box Statistics

Z range	13.533 nm
Mean	0.185 nm
Rms (Rq)	2.013 nm
Mean roughness (Ra)	1.503 nm
Max height (Rmax)	13.600 nm
Surface area	
Box x dimension	2.078 μm
Box y dimension	1.412 μm

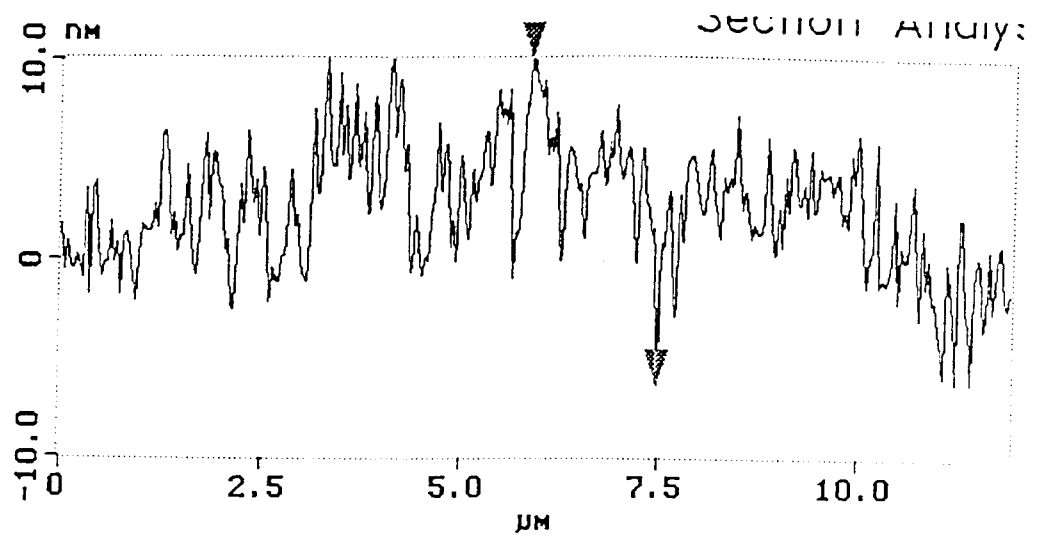
圖四十三：清洗後 AFM 圖(實驗 #9-2)



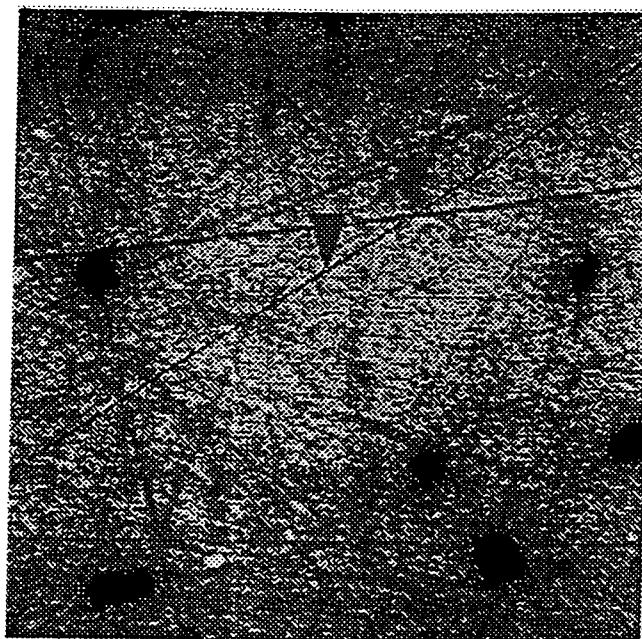
圖四十六：清洗後 AFM 圖(實驗 #11-1) (H_2O_2 5 %)



圖四十七：清洗後 AFM 圖(實驗 #11-1)



圖四十八：測量清洗後刮痕方式(實驗 #11-1)

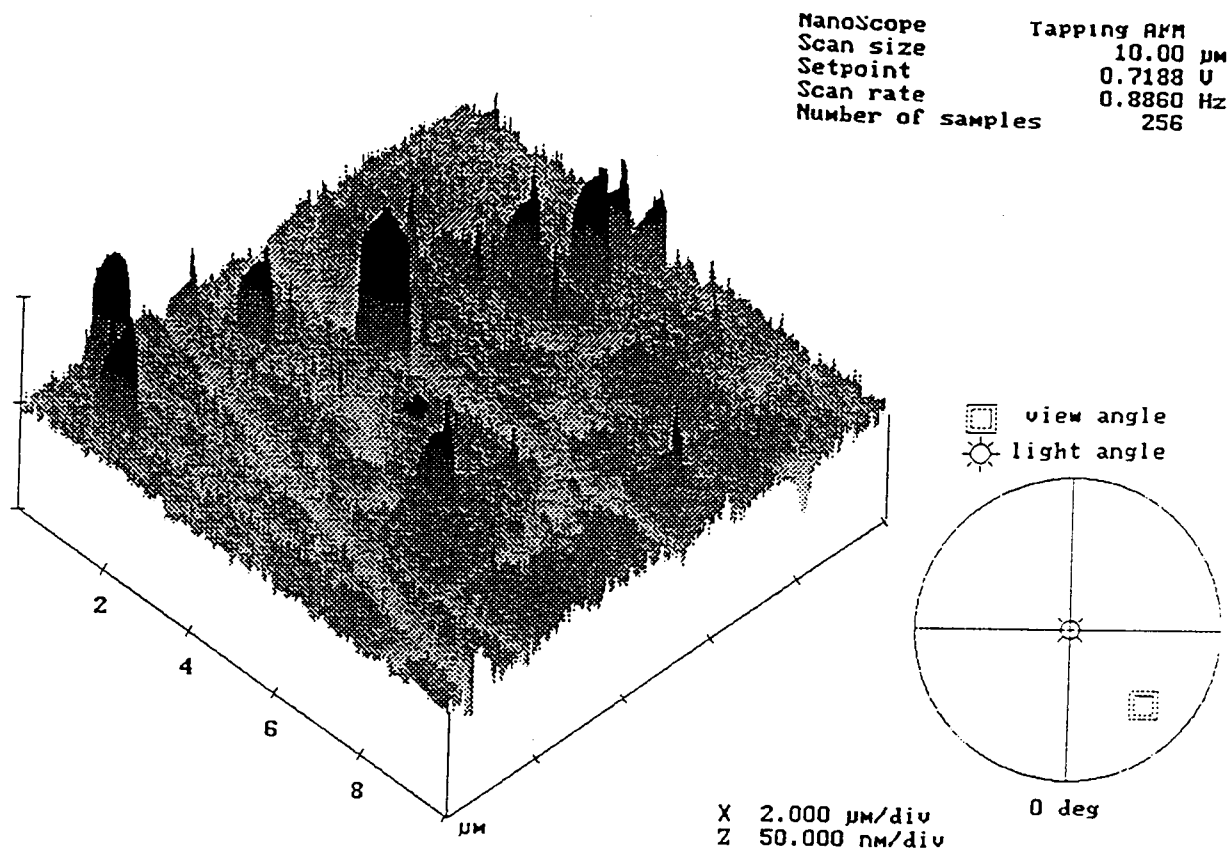


L	1.602 μm
RMS	3.336 nm
lc	DC
Ra(lc)	1.686 nm
Rmax	15.689 nm
Rz	8.634 nm
Rz Cnt	valid

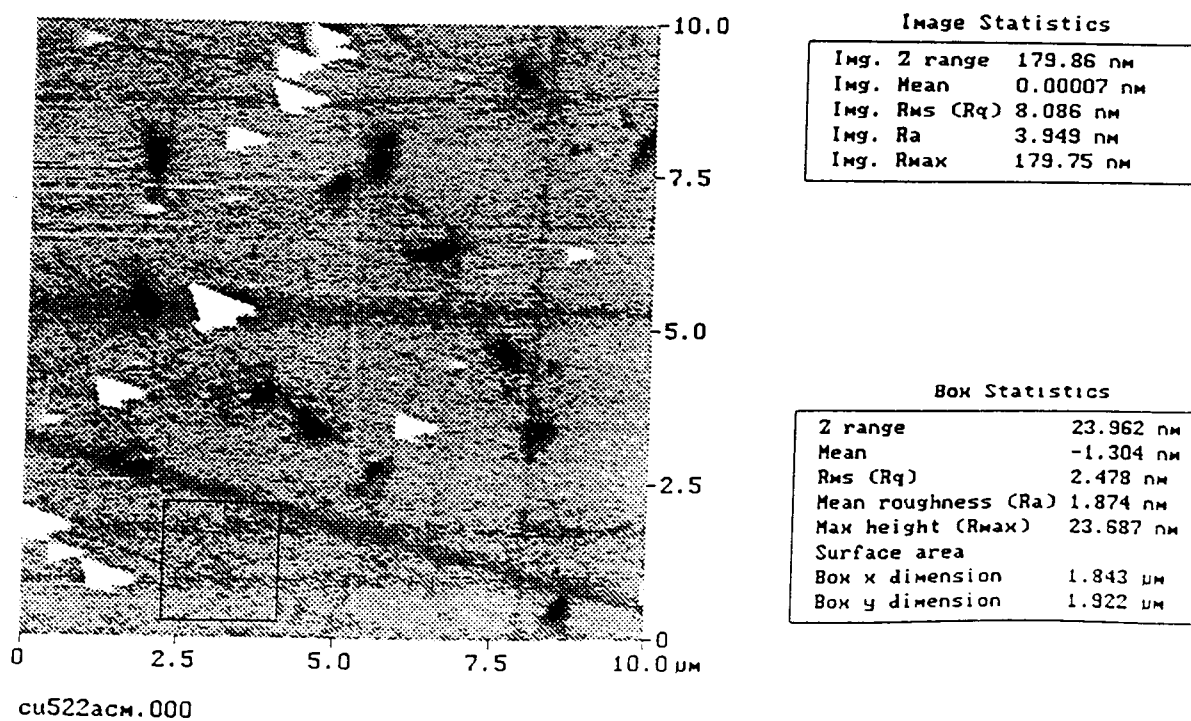
Surface distance	1.606 μm
Horiz distance(L)	1.602 μm
Vert distance	20.914 nm
Angle	0.746 deg

cu521acm.000

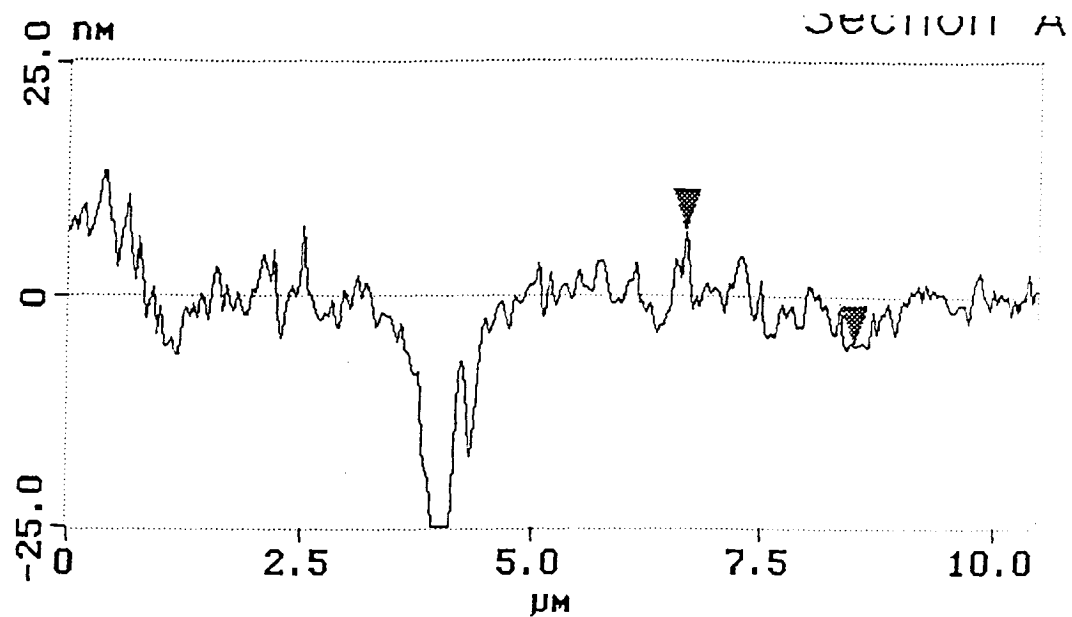
圖四十九：測量清洗後刮痕深度(實驗 #11-1)



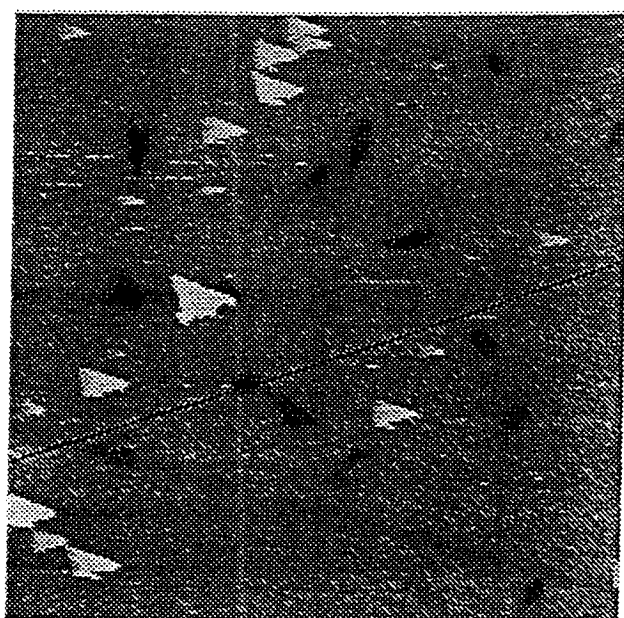
圖五十：清洗後 AFM 圖(實驗 #11-2)



圖五十一：清洗後 AFM 圖(實驗 #11-2)



圖五十二：測量清洗後刮痕方式(實驗 #11-2)



L	1.836 μm
RMS	2.858 nm
Ic	DC
Ra(Ic)	1.668 nm
Rmax	9.614 nm
Rz	6.697 nm
Rz Cnt	valid

Surface distance	1.339 μm
Horiz distance(L)	1.836 μm
Vert distance	12.915 nm
Angle	0.403 deg

cu522acm.000

圖五十三：測量清洗後刮痕深度(實驗 #11-2)

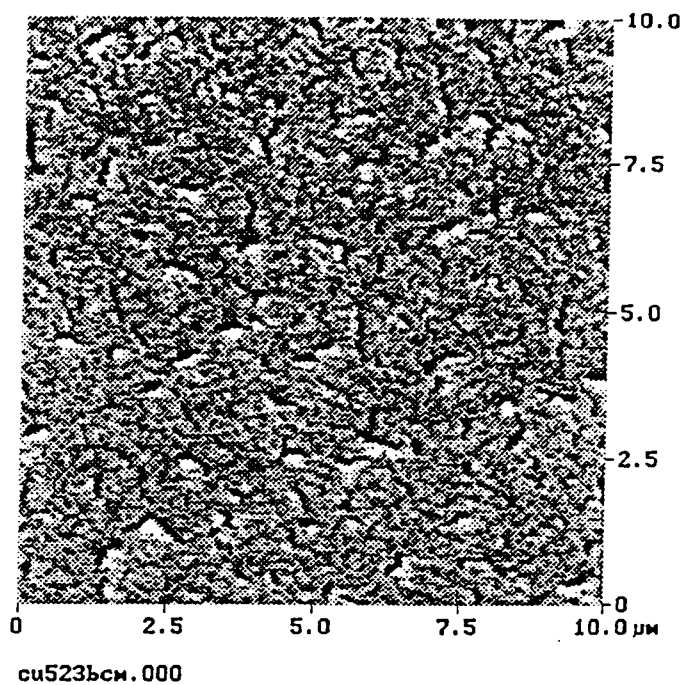
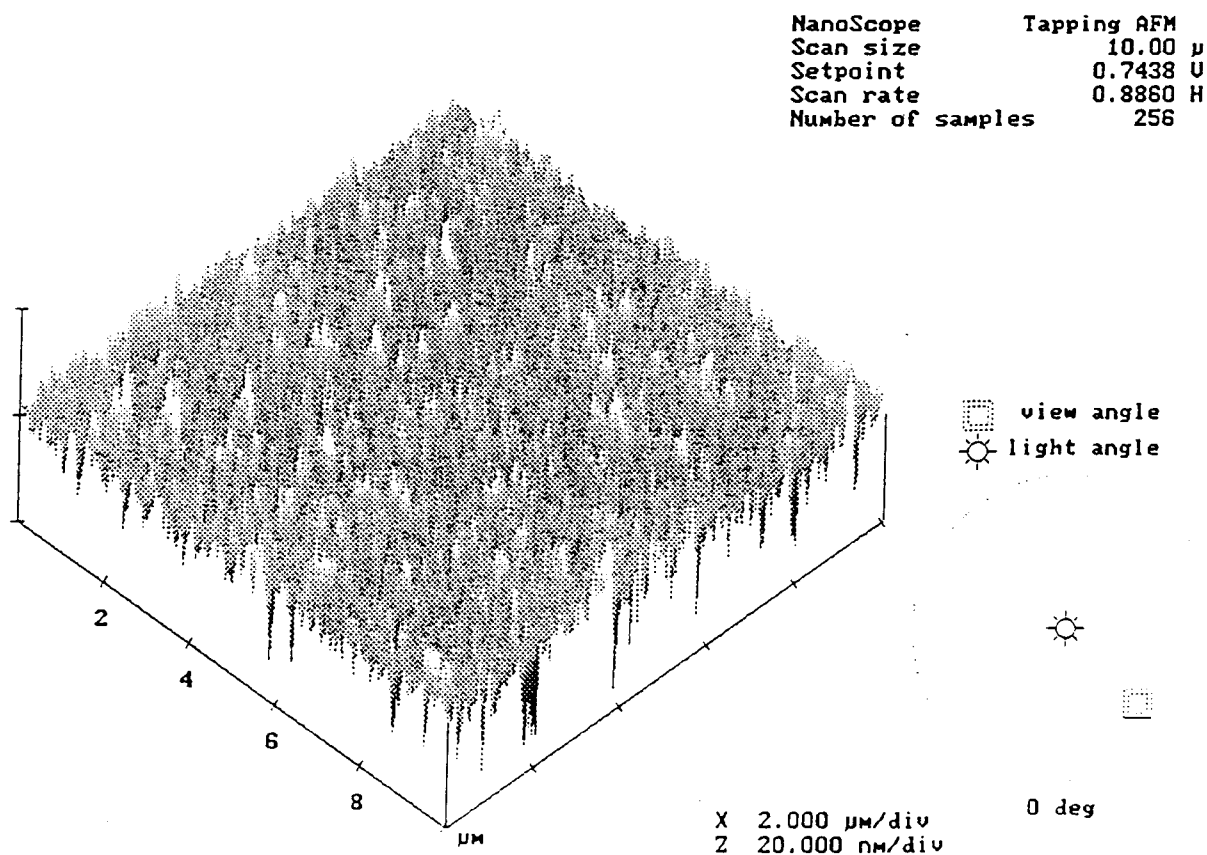


Image Statistics	
Img. Z range	33.933 nm
Img. Mean	0.00006 nm
Img. Rms (Rq)	3.247 nm
Img. Ra	2.384 nm
Img. Rmax	33.940 nm

Box Statistics	
Z range	
Mean	
Rms (Rq)	
Mean roughness (Ra)	
Max height (Rmax)	
Surface area	
Box x dimension	
Box y dimension	

圖五十四：清洗前 AFM 圖(實驗 #13-1) (H_2O_2 0 %)



圖五十五：清洗前 AFM 圖(實驗 #13-1)

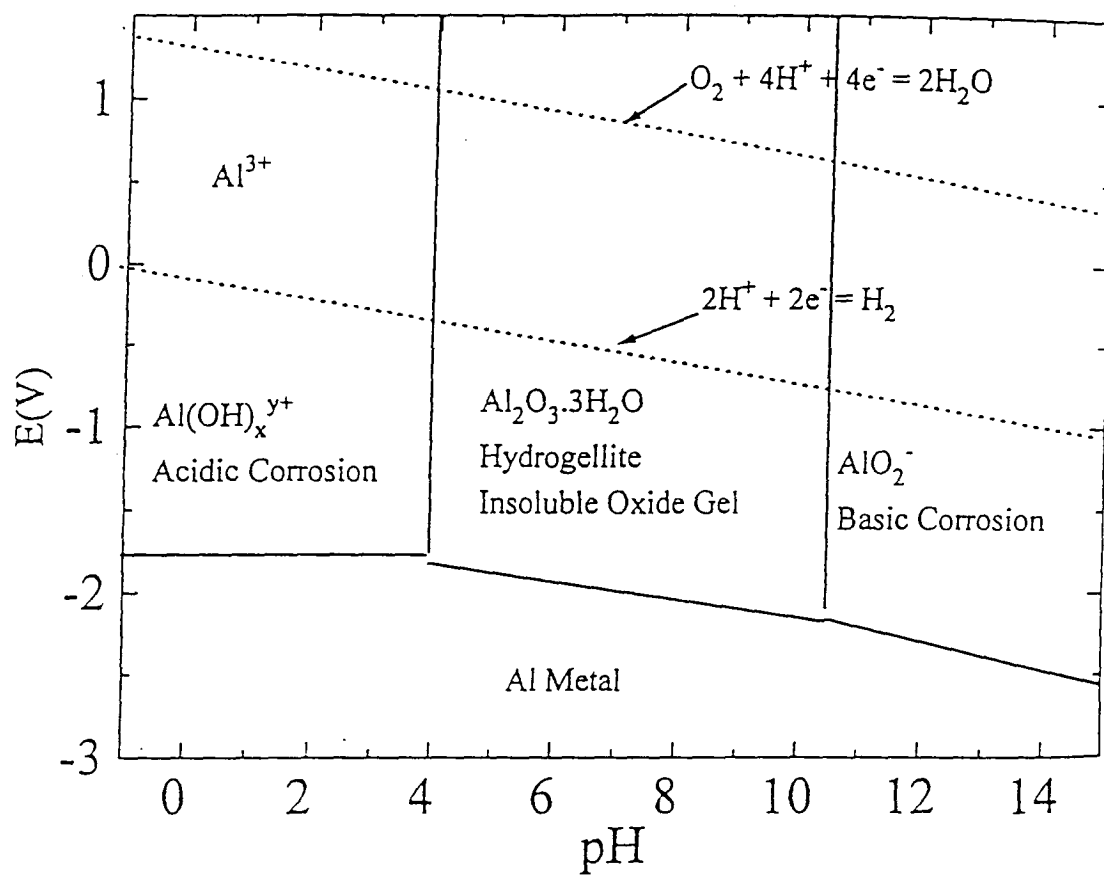


圖 五十六：鋁-水系統之 Pourbaix diagram。

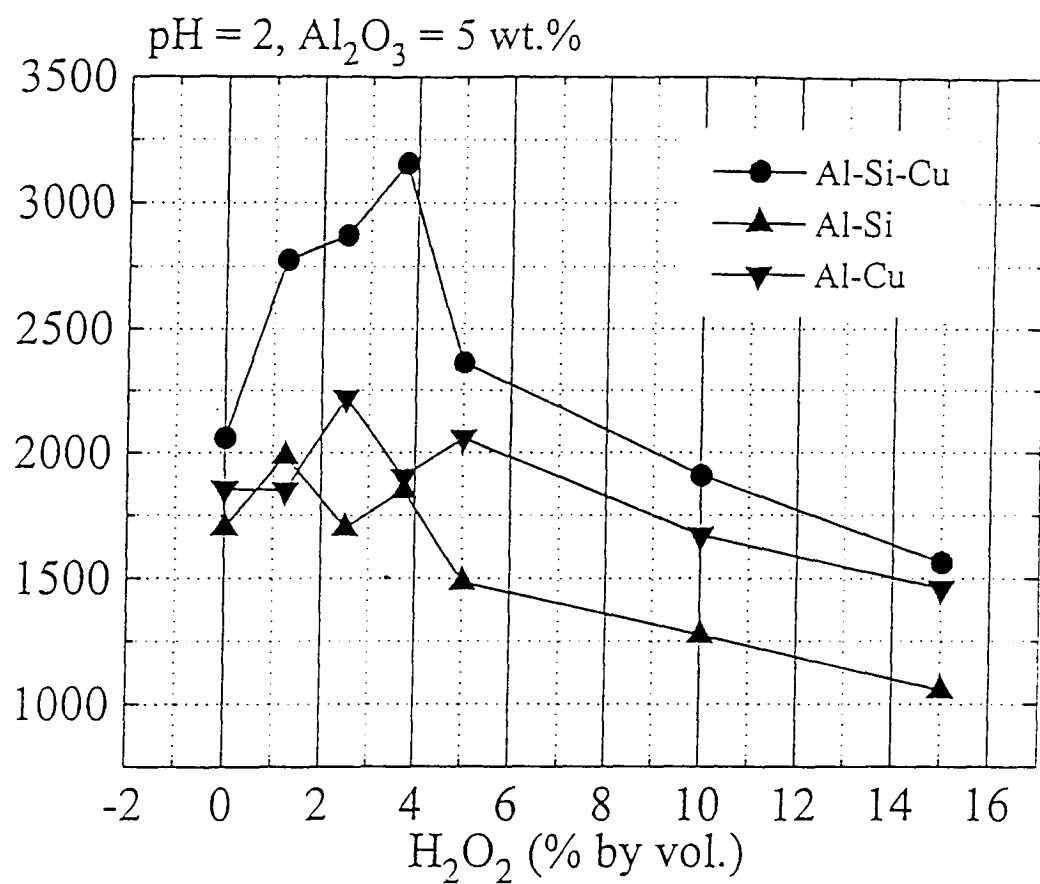


圖 五十七: CMP 磨除率對 H₂O₂ 濃度變化圖, 以 5wt. %Al₂O₃ pH=2

拋光 液進行四種鋁合金 CMP。

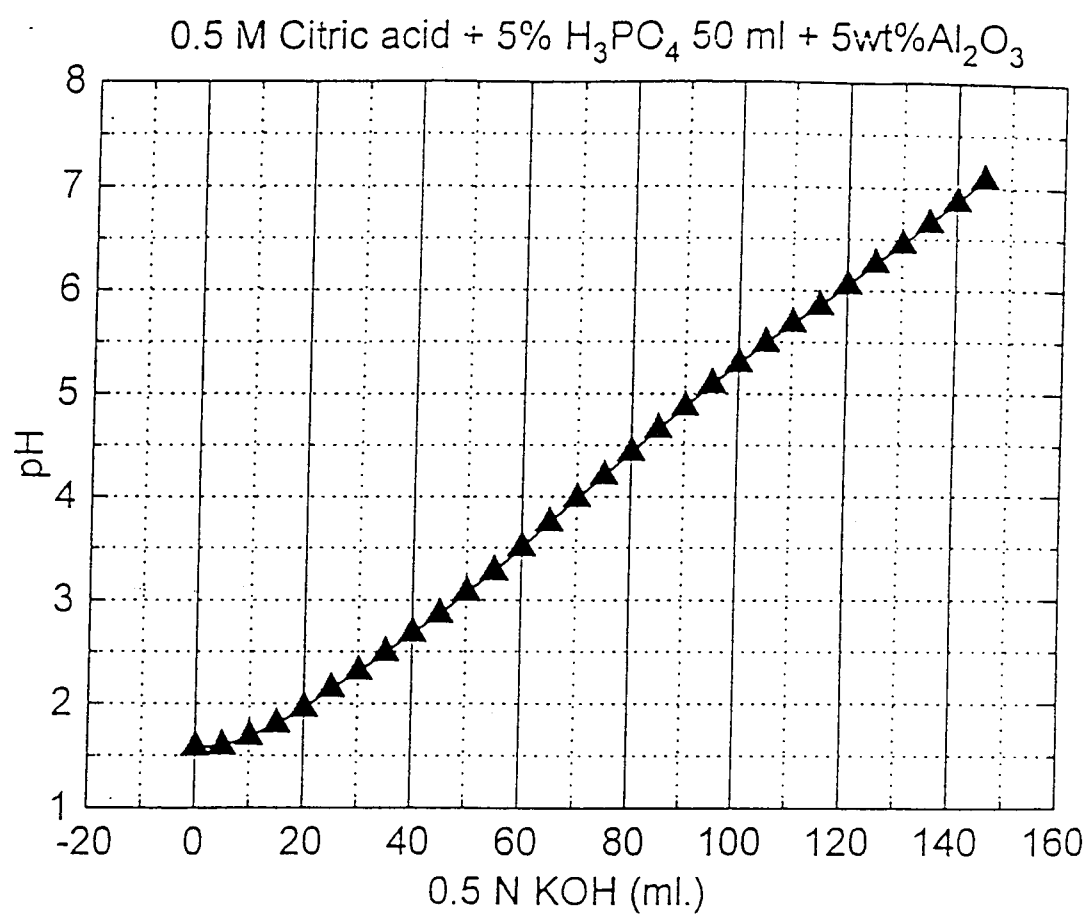


圖 五十八：50ml 0.5M 檸檬酸和 5% H_3PO_4 組合酸鹼緩衝液對 1.0N KOH 的滴定曲線圖。

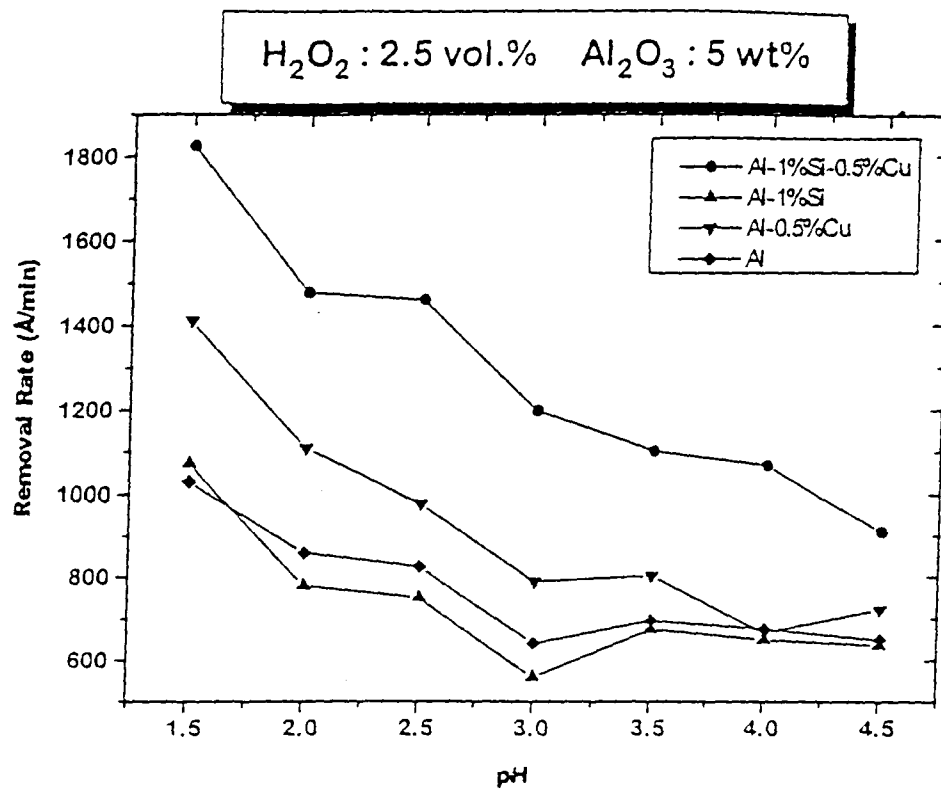


圖 五十九：5wt.% Al_2O_3 and 2.5% H_2O_2 (by vol.)之拋光液

酸鹼度對鋁合金CMP磨除率的影響。

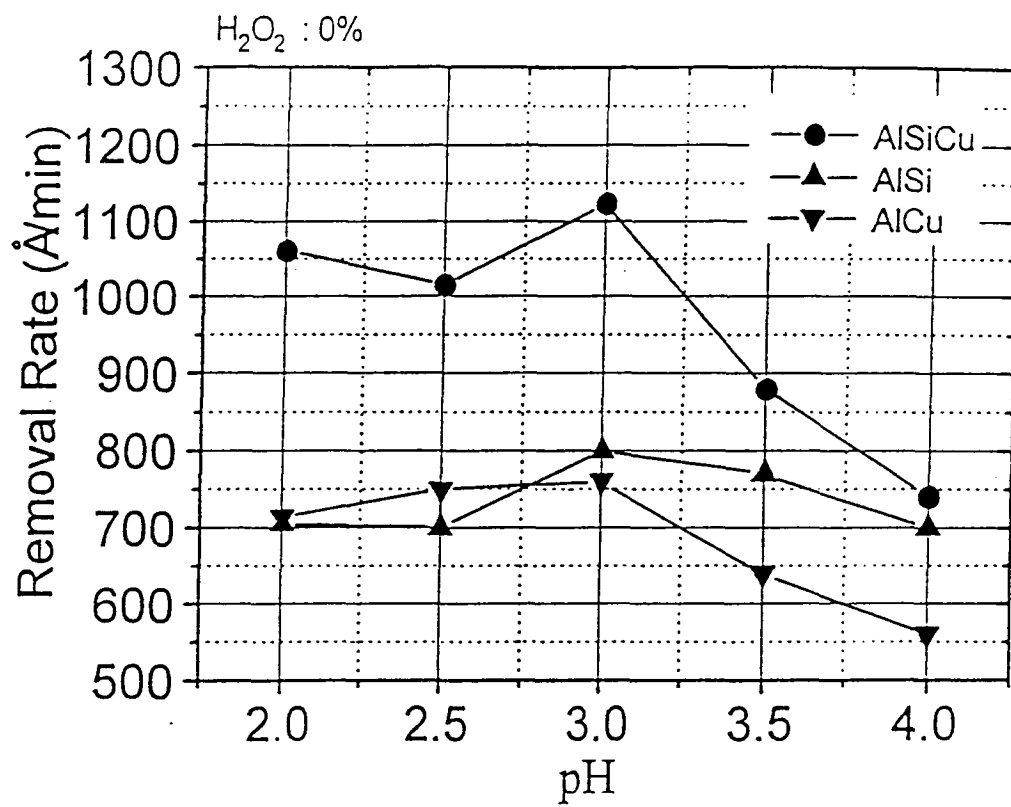


圖 六十：5wt.% Al_2O_3 不加雙氧水之拋光液酸鹼度對鋁合金
CMP 磨除率的影響。

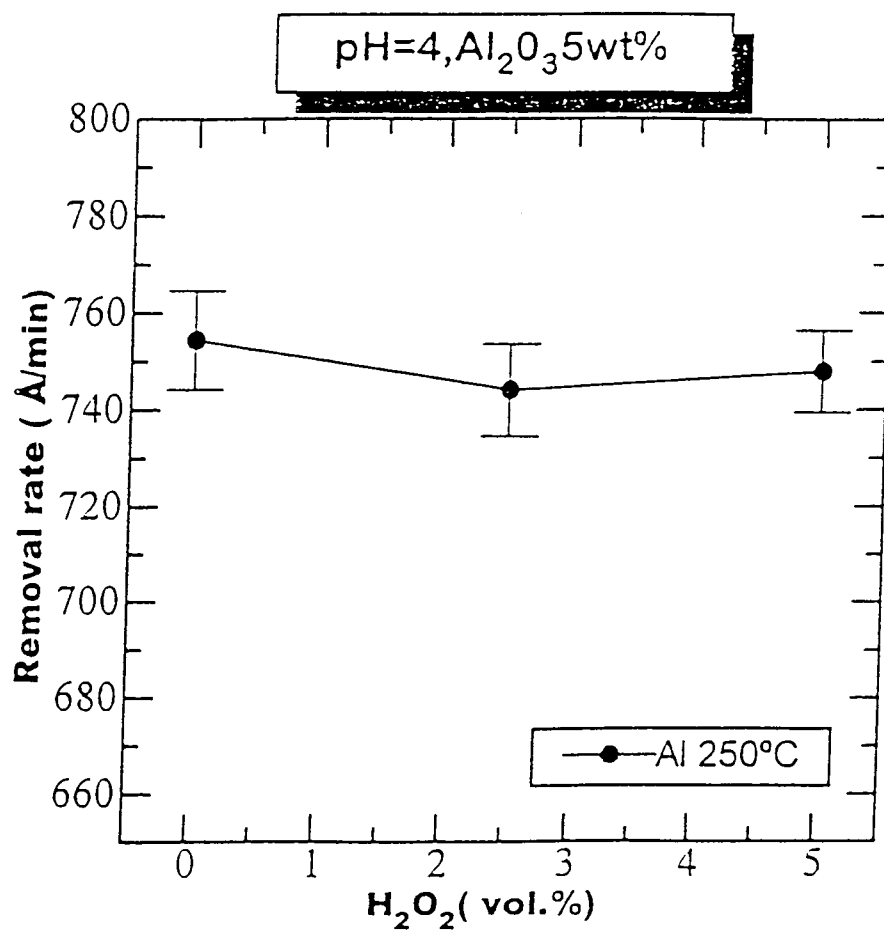


圖 六十一：以 5wt.% Al_2O_3 pH=4 之拋光液，純鋁 CMP 的磨除率對 H_2O_2 濃度的關係圖。

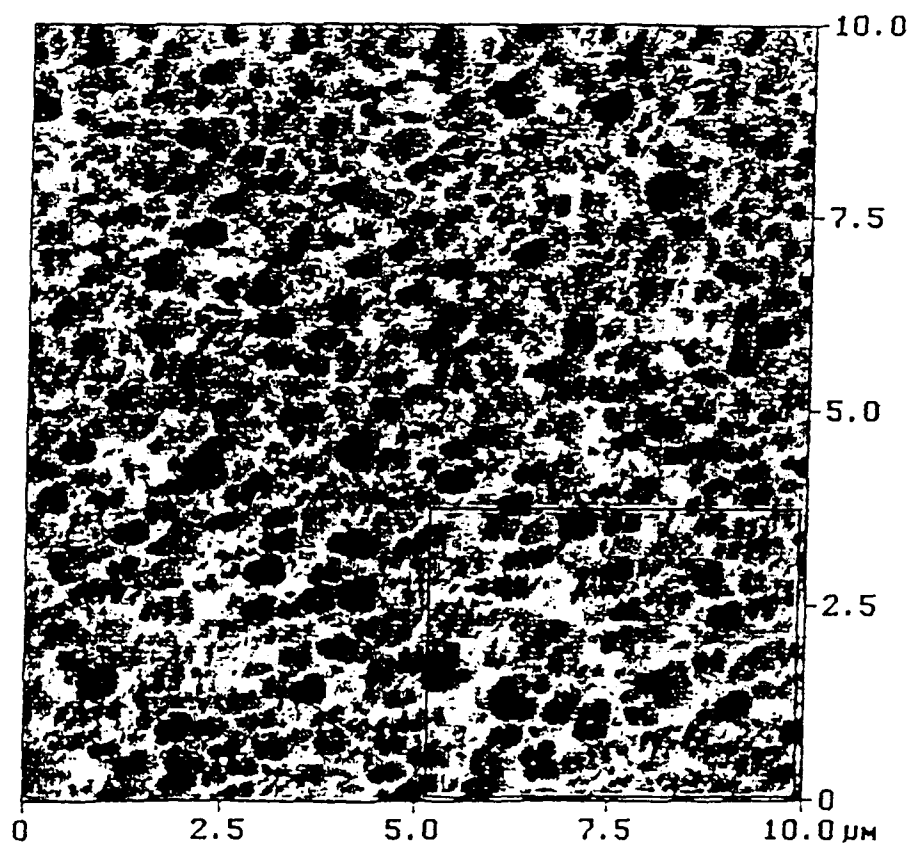


圖 六十二：鋁合金薄膜(Al-1%Si-0.5%Cu)於 250° C 濺鍍沉
積之 AFM 圖

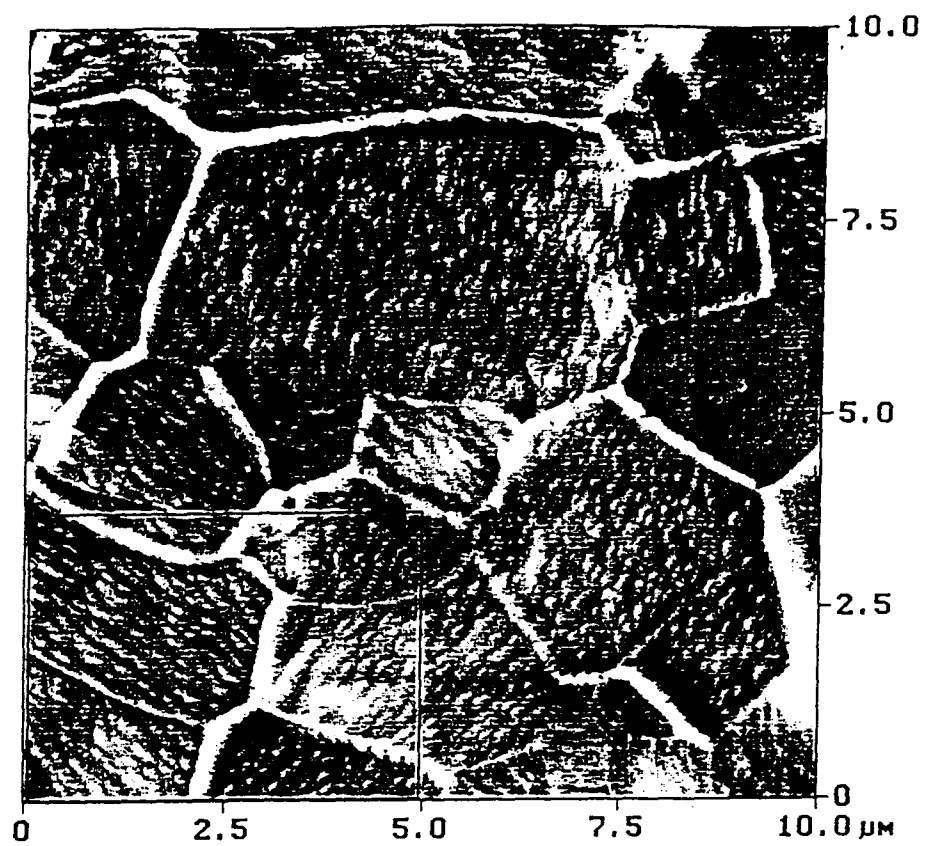


圖 六十三：鋁合金薄膜(Al)於 250°C 濺鍍沉積之 AFM 圖

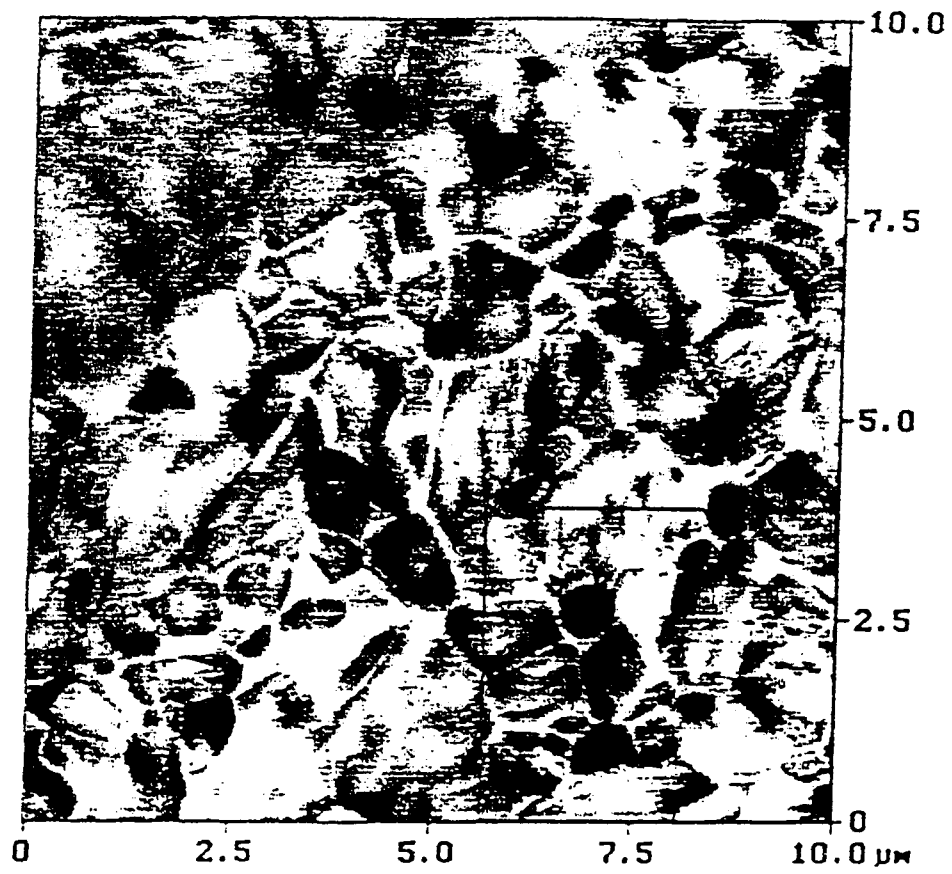


圖 六十四：鋁合金薄膜(Al-1%Si)於 250°C 濺鍍沉積之 AFM

圖

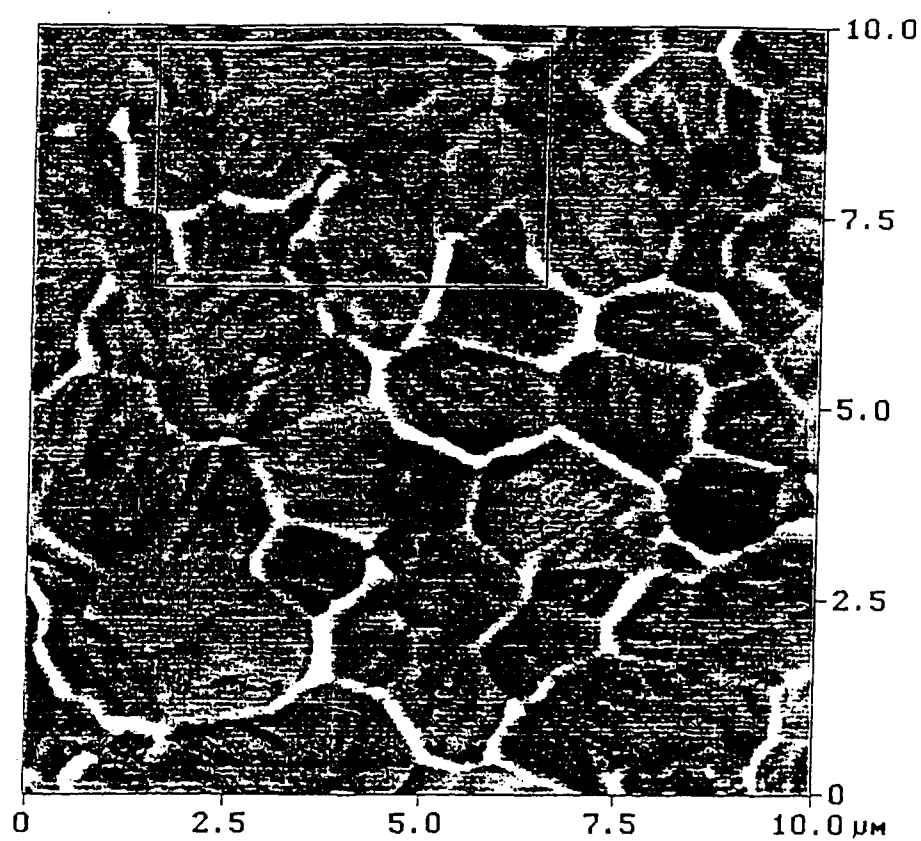


圖 六十五：鋁合金薄膜(Al-0.5%Cu)於 250° C 濺鍍沉積之
AFM 圖

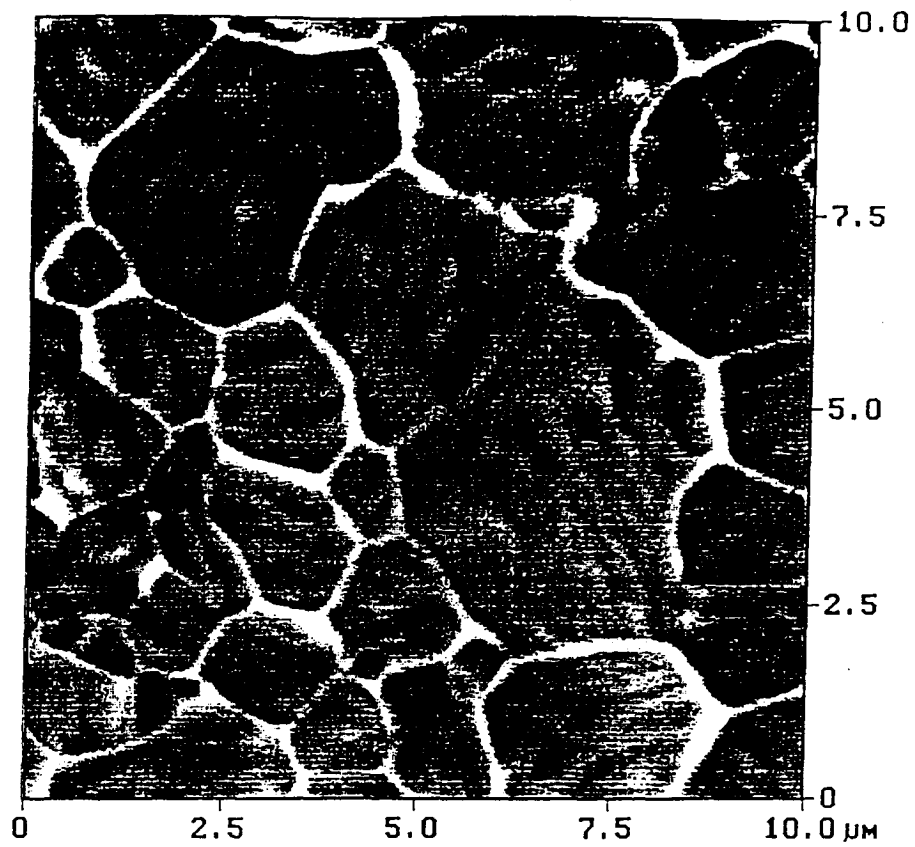


圖 六十六：鋁合金薄膜(Al-1%Cu)於 250°C 濺鍍沉積之 AFM

圖

附表：

表一：各批次實驗所使用之研磨液成份

no	wafer no	liner	slurry:H ₂ O ₂ :(H ₂ O)		BTA	pH
1	55	Ta	QCTT only	0 %	-	3.87
2	5	Ta	2:1	33 %	-	3.35
3	1	TiN/Ti	3:1	25 %	0.01 M	3.59
4	3	TiN/Ti	3:1	25 %		3.60
5	12	Ta	3:1	25 %		3.70
6	5	Ta	4:1	20 %		3.67
7	25	Ta	3:2:0	40 %		3.42
8	25/51	Ta	3:1:1	20 %		3.63
(9)	51	Ta	(3:0.5:1.5)	10 %		3.71
10	54	Ta	3:0.5:1.5	10 %		3.78
(11)	52	Ta	(3:0.25:1.75)	5 %		3.76
12	54	Ta	3:0.25:1.75	5 %		3.83
(13)	52/55	Ta	(3:0:2)	0 %		3.86
14	53	Ta	3:0:2	0 %		3.86

slurry = QCTT1010

表二：各批次實驗之耗材及研磨參數

no	wafer no	pad	carrier film	final pad	FR	time
#1	55	IC1400	R200	politex reg. E	150	30 s
#2	5	IC1400	R200	politex reg.	150	30 s
#3	1	IC1400/Suba IV	R200	SMH	150	60 s
#4	3	IC1400/Suba IV	R200	SMH	150	60 s
#5	12	IC1400	R200	politex reg. E	150	30 s
#6	5	IC1400	R200	politex reg	150	30 s
#7	25	IC1400	R200-T3	politex reg. E	150	60 s
#8	25/51	IC1400	R200-T3	politex reg. E	150	60 s
(#9)	51	IC1400	R200-T3	politex reg. E	150	60 s
#10	54	IC1400	R200	politex reg. E	150	60 s
(#11)	52	IC1400	R200	politex reg. E	150	60 s
#12	54	IC1400	R200	politex reg. E	150	60 s
(#13)	52/55	IC1400	R200	politex reg. E	150	60 s
#14	53	IC1400	R200	politex reg. E	150	60 s

表三：各批次實驗之銅膜移除率及不均勻度

no	wafer no.		Removal	R.R. (A/min)	N.U.	PS
#1	55-2	0 %	301	602	25.0	30 s
	55-3		2281	-	151.7	scratch
#2	5-1	33 %	1500	2966	39.3	30 s
	5-2		1466	-	29.3	30 s
#3	1-2	25 %	2926	2846	42.3	
	1-3		2767	-	47.2	
#4	3-1	25 %	170	111	147.0	
	3-2		99	-	141.4	
	3-3		65	-	215.4	
#5	12-3	25 %	3643	7213	40.9	30 s
	12-4		3570	-	39.1	30 s
#6	5-3	20 %	2320	4108	34.5	30 s
	5-4		1788	-	25.7	30 s
#7	25-1	40 %	3811	3823	17.4	
	25-2		3836	-	26.7	
#8	25-3	20 %	5413	4873	46.4	
	51-1		4333	-	41.5	
#9	51-3	10 %	6963	(7178)	(16.7)	scratch
	51-4		7593	-	(16.5)	
#10	54-2	10 %	5464	5464	4.9	
#11	52-1	5 %	5096	(6018)	(21.3)	
	52-2		6940	-	29.1	
#12	54-1	5 %	4662	4662	12.3	
#13	52-3	0 %	8512	(9235)	(27.6)	
	55-1		9958	-	4.41	
#14	53-1	0 %	344	344	18.9	

表四：各批次實驗銅膜對 Ta 及 Ox 移除率之選擇性

no.	Ta			Ox		
	R.R. (Å/min)	N.U. (%)	selectivity (Cu:Ta)	R.R. (Å/min)	N.U. (%)	selectivity (Cu:Ox)
#1	4	450.0	150:1	48	239.6	6:1
#5	91	11.0	40:1	13	238.2	236:1
#7	170	58.8	22:1	19	367.7	200:1
#8	126	15.9	40:1	30	118.4	160:1
(#9)	(90)	(16.7)	(80:1)	(38)	(72.8)	(190:1)
#10	108	9.3	50:1	62	142.5	90:1
(#11)	(58)	(17.3)	(105:1)	(37)	(144.7)	(160:1)
#12	78	12.8	60:1	48	126.0	100:1
(#13)	(2)	(450.0)	(4620:1)	(58)	(91.4)	(160:1)
#14	6	90.0	57:1	42	196.3	8:1

表六：Ta 及 Ox 薄膜之特性

實驗編號	Ta 晶圓編號	厚度 (Å)	N.U. (%)	Ox 晶圓編號	厚度 (Å)	N.U. (%)
#1	Ta11-2	2690	3.5	xxx-3	2150	27.2
#5	Ta11-3	2742	2.9	xxx-4	2575	12.8
#7	Ta11-1	2827	3.5	xxx-3	3832	7.0
#8	Ta11-2	2826	3.2	xxx-4	4541	2.8
#9	Ta11-3	2840	2.8	xxx-5	4566	2.8
#10	Ta11-2	2687	3.5	xxx-3	2102	2.8
#11	Ta12-1	2572	2.9	xxx-6	4585	3.4
#12	Ta11-1	2626	3.6	xxx-2	2366	14.5
#13	Ta12-2	2572	2.9	xxx-7	4632	2.9
#14	Ta11-1	2629	3.6	xxx-2	2407	11.8

表五：各實驗使用銅膜之阻值及厚度

實驗編號	晶圓編號	resistivity (r)	thickness (Å)	N.U.(%)
#1	55-2	4.07	10167	3.0
	55-3	4.07	10261	3.1
#2	5-1	10.9	10563	11.9
	5-2	10.9	10216	10.6
#3	1-2	11.0	10018	11.2
	1-3	11.0	10145	12.6
#4	3-1	9.1	10464	7.9
	3-2	9.1	9415	6.5
	3-3	9.1	9140	8.7
#5	12-3	15.3	10758	15.9
	12-4	15.3	11274	16.1
#6	5-3	10.9	10549	12.1
	5-4	10.9	10254	9.7
#7	25-1	4.1	9796	9.8
	25-2	4.1	9807	10.1
#8	25-3	4.1	9789	10.0
	51-1	3.9	7479	2.5
#9	51-3	3.9	7551	1.6
	51-4	3.9	8762	3.2
#10	54-2	3.3	10362	1.4
#11	52-1	4.1	10043	1.9
	52-2	4.1	10037	1.9
#12	54-1	3.3	10250	1.7
#13	52-3	4.1	9984	2.4
	55-1	4.1	10199	3.2
#14	53-1	3.8	9998	1.2

表七：Cu-CMP 研磨 recipe

	Primary		Final	
	Phase1	Phase 2	Phase1	Phase2
Platen/carrier speed	20/42 rpm	35/40	20/42	35/40
Down Force	3.0 psi	1.5 psi	3.0 psi	1.5 psi
Back Pressure	1.5 psi	0	1.5 psi	0
Slurry Flow Rate	150 ml/min	rinse	150 ml/min	rinse
Temp./Time	RT/60s	RT/30s	RT/60s	RT/30s

表八：銅膜厚度, R.R 及 N.U. 值

No	wafer no.	before	after	Remove	R.R.(A/min)	N.U.	PS
#1	55-2	10167	9866	301		25.0	30s
	55-3	10261	9595	365	666		(scratch)30s
#2	5-1	10563	9063	1500		39.3	30s
	5-2	10216	8750	1466	2966	29.3	30s
#3	1-2	10018	7092	2926		42.3	
	1-3	10145	7378	2767	2846	47.2	
#4	3-1	10464	10294	170		147.0	
	3-2	9415	9316	99		141.4	
	3-3	9140	9075	65	111	215.4	
#5	12-3	10758	7114	3643		40.9	30s
	12-4	11274	7704	3570	7213	39.1	30s
#6	5-3	10549	8229	2320		34.5	30s
	5-4	10254	8467	1788	4108	25.7	30s
#7	25-1	9796	6250	3546		3.24	peeling
	25-2	9807	6285	3522	3534	4.68	peeling
#8	25-3	9789	4376	4292		7.9	scratch
	51-1	7479	3146	3948	4120	12.3	scratch
(#9)	51-3	7551	588	6963		(16.7)	SCRAT
	51-4	8762	1169	7593	(7178)	(16.5)	SCRAT
#10	54-2	10362	4898	5464	5464	4.9	
(#11)	52-1	10403	4948	5096		(21.3)	
	52-2	10037	3097	6940	(6018)	(29.1)	
#12	54-1	10250	5588	4662	4662	12.3	
(#13)	52-3	9894	1382	8512		(27.6)	SCRAT
	55-1	10199	241	9958	(9235)	(4.4)	SCRAT
#14	53-1	9998	9653	344	344	18.9	

表九：研磨前後及清洗前後之 Cu film 的 AFM data

exp no.	wafer no.	roughness		scratch	
		Img Rq (nm)	Box Rq (nm)	depth (max)	width (max)
#1		3794			
#7	25-1	0.701	0.475		
	25-2	0.559	0.175		
#8	25-3	0.774	0.667		
	51-1 (be)	1.482	1.455		
	51-1 (af)	3.999	3.869		
	51-1	0.798	0.548		
#9	51-3	0.858	0.820		
	51-3 (be)	2.534	1.911		
	51-3 (af)	3.318	3.214		
	51-4 (be)	0.899	0.873		
	51-4 (af)	1.525	1.358		
#2	5-1	0.819	0.424		
	51-4	2.226	1.503		
#11-1	52-1	2.766	1.839		
	52-2	3.949	1.874		
#13	52-3 (be)	2.384	-		
	51-5 (cl)	0.423		4.724	
	52-4 (cl)	0.720	0.391		
	52-5	0.451		7.202	
	53-4	2.103	1.728		
	53-5	1.650		12.065	
	54-4	2.085	1.680		
	54-5	1.146		16.873	
	64-1	0.329	0.198		
		0.347		1.812	

表十：Cu/Ta 選擇率

no.	before	after	R.R.	N.U.	selectivity (Cu:Ta)	x:1	PS
#1	2690	2688	4	450.0	301:2	150:1	30s
#5	2742	2651	91	11.0	3606:91	40:1	
#7	2827	2657	170	58.8	3824:170	22:1	peeling
#8	2826	2700	126	15.9	4873:126	39:1	
(#9)	2840	2750	90	16.7	7278:90	(80:1)	
#10	2687	2579	108	9.3	5464:108	50:1	
(#11)	2572	2514	58	17.3	6018:58	(105:1)	
#12	2626	2548	78	12.8	4662:78	60:1	
(#13)	2572	2570	2	450.0	9235:2	(4620:1)	scrat
#14	2629	2623	6	90.0	344:6	57:1	

表十一：Cu/Ox 選擇率

no.	before	after	R.R.	N.U.	selectivity (Cu:Ox)	x:1	PS
#1	2150	2102	96	239.6	301:48	6:1	30 s
#5	2575	2561	13	238.2	3069:13	236:1	30 s
#7	3832	3813	19	367.7	3824:19	200:1	
#8	4541	4511	30	118.4	4873:30	160:1	
(#9)	4565	4527	38	72.8	(7278:38)	(190:1)	
#10	2102	2040	62	142.5	5464:62	90:1	
(#11)	4585	4548	37	144.7	(6018:37)	(160:1)	
#12	2366	2318	48	126.0	4662:48	100:1	
(#13)	4632	4574	58	91.4	(9235:58)	(160:1)	
#14	2407	2366	42	196.3	344:42	8:1	

表十二：不同 QCTT1010 配方下研磨後之粗糙度

#	wafer	H ₂ O ₂		R.R.(A/mi)	roughness		scratch (A)
					Image Rq (A)	Box Rq (A)	
#2	5-1	QCTT2:1	33 %	2966	30.6	6.9	
					11.3		47.2
					9.8		74.8
					11.8		4.6
	5-2				28.5	6.3	
					12.8		72.0
					17.1		31.8
#6	5-3	QCTT4:1	20 %	4108	28.2	23.9	
					30.2		120.6
					32.1		15.1
					28.0	23.2	
					48.4		168.7
					37.6		20.2

表十四：銅膜在浸泡清洗液配方後之結果

wafer #	clean sequence:	roughness		PS
		Image Rq (A)	Box Rq (A)	
51-1	before	19.2	18.6	
	after	51.5	49.3	32.3
51-3	before	11.6	11.1	
	after	43.3	40.8	31.7
51-4	before	12.0	11.6	
	after	24.7	19.6	12.7

表十三：不同 H₂O₂ 配方下研磨後之粗糙度

#	wafer	H ₂ O ₂	R.R.(A/mi)	roughness		scratch (A)
				Image Rq (A)	Box Rq (A)	
#7	25-1	40 %	3823	17.9	7.0	
				8.9		80.1
				12.4		0.8
				17.0	6.6	
	25-2			22.9	2.9	
				5.2		25.4
				8.9		2.7
#8	25-3	20 %	4873	8.9		35.9
				3.5		3.1
				8.0		31.1
				13.6	9.0	
	51-1	20 %		14.0	7.9	
				9.8		84.2
				31.7		2.6
#9	51-3	10 %	(7178)	35.6	26.8	
				35.6		125.9
				27.8		13.0
	51-4	10 %		34.4		148.8
					40.4	63.0
				31.3	20.1	
#11	52-1	5 %	(6018)	33.4		209.1
				54.1		73.5
				43.9	24.1	
	52-2			80.9	24.8	
				28.6		129.2
				20.6		22.6

行政院國家科學委員會

八十八年度石油暨石化產業科技學術合作研究計畫

積體電路化學品與材料之開發(II)
子計劃二:化學機械研磨材料於積體電
路製程之應用研究(II)

中華民國八十八年七月

石油暨石化產業科技學術合作 八十八年度期末報告

子計畫三：

光酸化學催化型阻劑之物理及化學特性研究（I）

計畫編號：NSC 88-CPC-E-317-001

執行期間：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：廖明吉博士

共同主持人：郭政達博士

執行單位：國科會國家毫微米元件實驗室

中華民國 88 年 5 月 18 日

壹、計劃目標

半導體積體電路近年來發展相當迅速，使得這些積體電路系統的規模已從 LSI 擴展成 VLSI，再到具有超過一百萬單元系統的 ULSI。一般預測 ULSI 系統在 21 世紀初前將成為電子機械裝置及工具系統。而這些發展對世界社會整體而言具有深遠的影響，並且說它創造了今日進步的資訊社會並無誇張之處。現今影像和文件資料的快快傳遞已縮小了洲際間的距離，增加了以世界性規模處理先進資訊的需求。從硬體的觀點來看，無疑地就是 IC 促成了這些所有的發展。一項經濟指標清楚指出我們所生活的時代中，電子工業特別半導體工業是支持全球 GNP 的主要支柱之一。

在今日主宰整個 IC 製程整合技術是微影技術，它真是半導體製造中真正的核心技術。由晶片生產力來看，每個晶圓廠除了利用有效生產管理外來降底生產成本以外，微影技術便是一項可降底生產成本的重要方法，以增加晶圓廠的競爭力。隨著 DRAM 時代的演進，每個新世代 DRAM 大概只能持續三年左右，每個晶粒(die)的單位成本每年平均縮減百分之二十五到三十。這項大量生產技術及電子工業持續的發展，為我們時代著實提供了若干令人大開眼界的改良及創新。在半導體工業中，隨著每個新世代的設計規則被縮小了 0.6-0.7 倍，晶片數目則增加了 1.3 倍，因此提升了半導體的大量生產性。從

256K DRAM進步到1M DRAM需要設計規則縮小0.6倍，而線寬從2.0微米變成1.2微米，而從1M進步到4M需要設計規則縮小0.67倍，而線寬從1.2微米變成0.8微米，每個世代大約縮小設計規則0.7倍，但是每個世代的晶片大小卻增加1.5倍。所以生產力成本是與所能做縮小的能力平方成比例，所以從256K DRAM到1M之成本縮減效果是0.36倍，從1M到4M是0.45倍。而這項縮小趨勢可繼續使用在0.5微米製程生產16M DRAM的產品，但是到了64M DRAM時代，整個步調開始慢下來。從64M DRAM(0.35微米)進步到256M DRAM(0.25微米)在成本降低效應只有0.51倍，意謂著縮小步調與先前趨勢比較已慢了百分之二十左右。

當成本減縮速率是所做縮小線寬速度的函數，所以當一者慢下來另一者也一定會如。此然而，當半導體元件小型化的物理極限趨近時，要發展這項技術是愈發困難。如今半導體業者於是被迫去做投資新的資金於新的設備及能突破新的技術瓶頸的新技術開題。然而，要做這種投資需要加速微影技術發展步調，以補償所增加的成本。假如這項沒做，半導體工業的成長將處於停滯的危機。另一方面，藉由微影技術小型化及結合增加晶圓尺寸大小(如 12 吋或 16 吋)的方法則是很有潛力去達到成本的縮減。

目前，在美國半導體協會發佈的最新的元件里程圖(SIA Road

map)可知，今年 1999 年即將進入 0.18 微米的世代，而 0.13 微米世代也在 2001 年就要進行量產，0.1 微米世代更是提前到 2002 年，所以此份時程表都比估計快 2-3 年左右，如此快的時程莫不讓每個半導體公司傷透腦筋，絞盡腦汁去達到目標。而其中關鍵的技術就是微影技術，在不同的微影技術當中，光學微影術由於它的成本效益，目前它還是半導體業界的主流技術，在 0.13 微米世代之前都是深紫外光微影術不管 KrF248nm 或 ArF193nm 的天下，到了 0.1 微米世代以下非光學微影術才開始展露頭角，但是在眾多的微影技術中誰可以脫穎而出，成為工業界的最愛，勢必將有一番角逐，我想將取決於誰能像光學微影速度快，能降低成本而且相關的條件能配合，我想近期內將會有一個較為明朗的答案

而們光學微影為何如此廣泛被使用，以及是什們使它成為如此有前瞻性的製程？主要是它能用於大量生產、速度快、解析度好、成本低、易於操作使用，這是其它微影製程所不能比，雖然各有其優點但總體而言，光學微影術還是很有前景。但隨著深次微米製程的要求，光學微影術受限於波長的夢魘至今仍無法去除，KrF248nm 步進機受限於248nm波長無法製作0.18微米以下線路，ArF193nm步進機要去製作0.1微米以下線路更是困難。雖然可使用光學近接效應校正罩(Optical Proximity Correction Mask)或相位轉移光罩(Phase-

Shift Mask)可解決部份問題，但光罩製作和檢測及線路設計的複雜度尚無法，故難以應用於大量生產。另外從光罩價格預測趨勢看來，光學光罩價格愈來愈高，尤其像OPC或PSM之類光罩價格更是愈來愈高，所當尋找另一個微影術時，或許這也是必須考慮的重要因素。

所以目前在下世代(NGL)微影術中，包含電子束(E-beam)微影術、X-光微影術、極短紫外光(EUV)微影術、離子投影術(IPL)，而其中電子束微影術又分為電子束直寫微術和電子束投影微影術又稱為限角度散射投影式電子束微影術(SCALPEL)。而利用電子束的光圈光罩來進行投影曝光最成熟，唯一問題是它的通貨量(throughput)相當慢。

電子束曝光技術可得小於0.1微米的解析度，但早期受限於通貨量低及設備昂貴，電子束微影術無法像光學步進機大量生產晶片，只能用於光罩製作，隨著光學曝光波長的限制及曝光設備的複雜化，電子束微影術通常可用來研發下世代產品的問題，加速新產品的開發工作。另一個電子束曝光技術的好處是不須要光罩可結省光罩的成本，未來0.18微米或0.13微米以下的深紫外光微影術所用相位轉移光罩(PSM)和光學近接效應修正型光罩(OPC)製作愈來愈困難及成本也相當昂貴，電子束微影術或許是一可慮適用的微影術。

電子束曝光系統最大的優點為圖形產生，也就是利用線圈中的

電場或磁場偏折掃描電子束在光罩或晶圓上曝光產生圖形，積體電路設計者利用電腦輔助系統設計出來的線路資料，需要利用電子束曝光系統產生真正的積體電路線路。光學微影技術因曝光源無法偏折(可利用機械式稜鏡為之，但準確度及速度不如電磁場偏折掃描)，所以需要電子束曝光系統來製造，而光學微影其實只是高品質複製機而已。

電子束曝光系統依掃描方式可分為陣列掃描(Raster Scan)及向量式掃描(Vector Scan)；依電子束形狀可分為：高斯圓點電子束(Gaussian Round Beam)、變形電子束(Variable Shaped Beam)、單元投影(Cell Projection)；而晶圓平台的移動方式可分為步進重複(step and Repeat)和連動方式(Continuous Moving)。

高斯圓點電子束利用陣列掃描方式在光罩或晶圓表面上如同電視螢幕方式，掃描曝光區域電子束亮，反之則減。曝光時間和所取的電子束直徑平方成反比。此型電子束曝光系統最常用於光罩製作。而向量掃描電子束曝光系統可分為：點狀電子束及可調式電子束，點狀電子束主要用於小量毫微米元件生產，及大學或研究機構小量光罩製作；可調式電子束因電子束尺寸可隨設計圖形而變，例如設計圖形中有0.1微米及4微米，使用點狀電子束必須利用小於0.1微米的點狀電子束曝光0.1微米及4微米圖形，曝光4

微米線路因要分割成很多小於0.1微米區域再逐一曝光，相當耗時。使用可調式電子束則可以快速的進行前述曝光，可調式電子束曝光系統可依轉換出0.1微米及4微米圖形資料自動調整電子束尺寸，也就是說使用0.1微米電子束曝光0.1微米區域；使用4微米電子束曝光4微米區域，如此可以減少曝光次數達到快速的曝光產量。如此系統適用於深次微米光罩及晶圓直寫的大量生產。針對記憶元件等複雜重複線路，可調式變形電子束就無法滿足量產的需求，於是單元投影式電子束晶圓步進系統遂設計而出。

單元投影式電子束晶圓步進系統在電子槍中加裝一片光圈光罩(Cell Mask)，此光圈光罩圖形主要，包含各記憶體細胞(Memory cell)，電子束曝光時針對重複性記憶體細胞使用光圈光罩重複進行曝光，再利用可調式電子束連接週邊非重複性線路。如此可減少曝光次數，快速完成各層次曝光。目前它最廣泛使用在前瞻性研發元件上，像閘極(Gate)及接觸孔洞(contact hole)的曝光。

本計劃主要宗旨是以本實驗室最新安裝的電子束微影曝光系統，進行光酸化學催化型阻劑的物理及化學特性研究，並培育產業所需的尖端微影人才，並引導學術界從事關鍵性深次微米超大型積體電路之研究發展。

目前我國半導體公司以 KrF-248nm 掃瞄步進機進行 0.18 微米

的量產，而今年 7 月將會有 ArF-193nm 掃瞄步進機在 TSMC 裝機，不過由於此類步進機價格昂貴，而且本實驗也無此類步進機，所以使用電子束微影曝光系統為製程驗證工具。電子束由於波長很短，因此是現有微影解析度最佳一種，但是由於速度慢影響到量產的實用性，電子束曝光無法像光學複製機器大量生產，只能用於光罩製作，但最近由於其投影式（Cell projection）電子束曝光技術的發展，新一代的電子束直寫系統已可達到良好的產能（throughput），而且具有量產的潛力。

未來不管是 ArF 193nm 或電子束微影術，所用阻劑都是光酸化學催化型阻劑，此類阻劑的優點是劑量不須使用過高，即可增加生產速度，而且能得到良好的解析度。而良好的阻劑，除了好的感度（sensitivity）及對比（contrast）等參數考量外，阻劑製程參數對它的物理及化學特性影響很大，進而影響阻劑圖型之形貌、解析度及微影製程之良率。因此探討阻劑製程之基本參數與它的物理及化學性質探討，及這些特性對解析度之影響，將有助於微影蝕刻製程良率的提升。

貳、研究方法及步驟

本計劃將利用不同性質的光學化學催化型阻劑，例如正型電子束阻劑及負型電子束阻劑，探討阻劑的物理及化學特性，並以本實驗室的微影設備進行製程驗證。

本實驗室微影設備如下：

1. Resist Coater

- a. CONVAC 801 resist coater and hot plate
- b. Oven Technology HMDS Chamber

2. Resist Processor

CONVAC CPP-70

3. Exposure system

Leica WePrint 200 variable shape beam system

4. Thickness Monitor for resist

NANOSPEC and N&K

5. C.D. Measurement

- a. In-line SEM HITACHI 6280H
- b. Off-line SEM HITACHI 4000

茲將實驗方法及步驟說明如下：

一. 進行各種商用光酸化學催化型阻劑評估

以正型電子束阻劑及負型電子束阻劑，了解各阻劑化學反應的機構，及相關標準製程參數（如阻劑塗佈轉速、軟硬烤溫度及曝光後烘烤溫度、顯影時間及條件、曝光劑量測試等）。

二. 進行各類阻劑在不同基材的附著性關係

以各種不同阻劑厚度進行不同烘烤溫度及時間，以了解其阻劑在不同基材附著力的影響。

三. 各種不同阻劑溶解速率對敏感度的關係

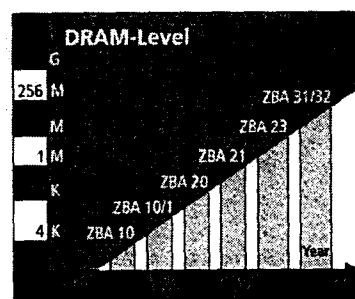
使用不同的劑量去對阻劑曝光，了解可把阻劑全部溶解可須之劑量，並使用不同的硬軟烤溫度及曝光後烘烤溫度。

四. 了解不同曝光後烘烤溫度和解析度的關係

由於光酸化學催化型阻劑的反應機構是曝光過程產生光酸 (H^+ ion)，再利用曝光後的烘烤去催化一連串斷鍵或聚合的化學反應，而其中烘烤溫度就會影響其光酸的反應狀況，而影響解析度。

曝光機台簡介

本實驗所用到的電子束微影步進機，其製造商是位於德國耶拿的 LEICA 分部，原為 JENOPTIK 的一個部門，從事電子束微影成像技術已有數十年的



歷史，而 JENOPTIK 則是由德國有名的蔡斯光學公司所分出來得，所以算的得上是歷史悠久的公司，而英國 LEICA 公司為了提昇公司的技術，於 1995 年購併了 JENOPTIK 的電子束微影成像技術部門，

本實驗室所採購的機型為 WePrint 200，其利用 30：1 的光罩加上 shaped beam 的技術，達到高量產、高解析的電子束步進曝光機。

德國 LEICA 之主要機型規格如下：

WePrint 200

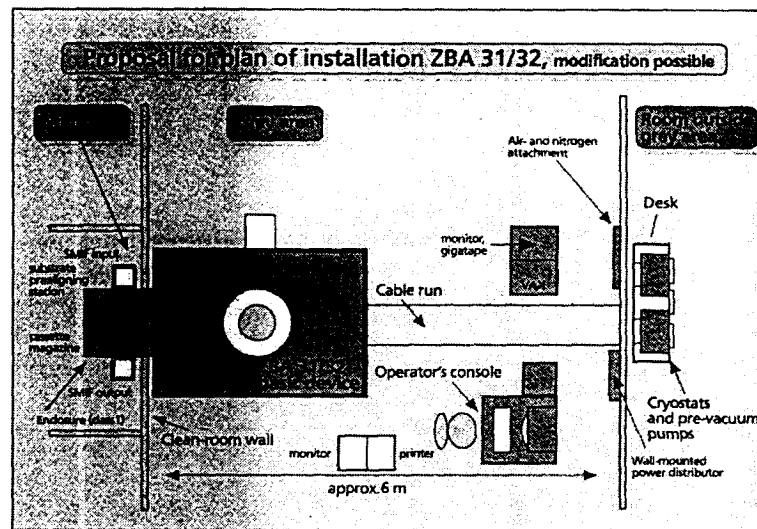
- Substrate:

Masks: 4"×4", 5"×5", 6"×6", 7.25"×7.25", 6"×9"

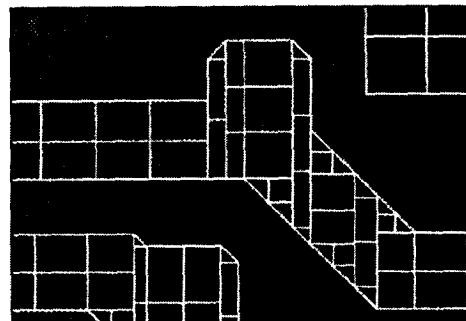
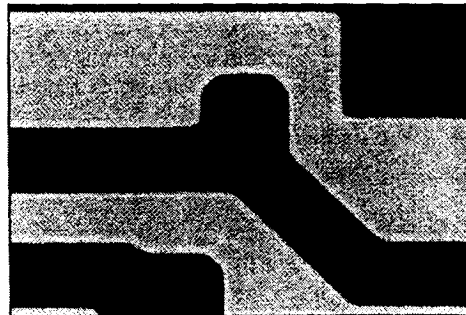
Wafers: 76 mm, 100 mm, 150 mm, 200 mm, wafer scraps

- Throughput: 2...5×6" wafers/h or 2×5" reticles/h
- Acceleration voltage: 40 keV
- Cathode: LaB₆, directly heated
- Beam format: Shaped-beam with variable edge length, adjustable from 0.1 μm to 5 μm
- Elementary figures: Rectangles (axially parallel and rotated 45°), triangles
- Stage motion range: 203mm×203mm
- Linear laser measuring system: 5 nm increment
- Resist sensitivity: 0.1...1000μC/cm²
- CD accuracy: 0.05 μm
- CD uniformity: 0.03 μm
- Stitching accuracy: 0.07 μm
- Overlay accuracy: 0.08 μm
- Resolution: 0.10 μm
- Computer: VAX 4000 series (rtVAX 300 for component

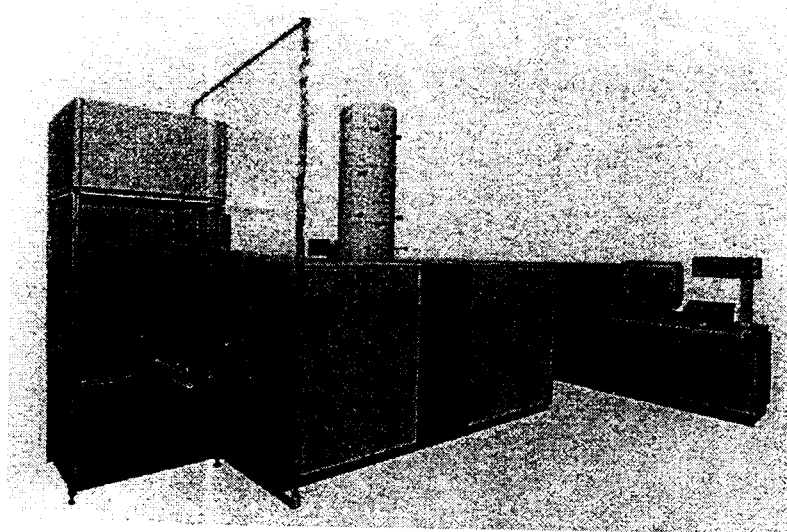
control)



電子束的直徑隨著電子束能量得變化可由最小 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 調到 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，也由於電子束直徑較大，所以利用電子束調形(shaped beam)的方式，可有效降低曝光時間提高產能，所謂電子束調形便是利用兩組擋板來調整電子束的形狀，使其配合欲曝光圖形的要求，做方形、三角形、菱形的變化，加大單次曝光的面積以縮小曝光次數減少曝光時間，如此一來可有效提高產能，而更進一步的電子束系統則加上步進(stepper)的技術，以單元曝光(cell projection)的設計，來縮短曝光時間，其說明如下。



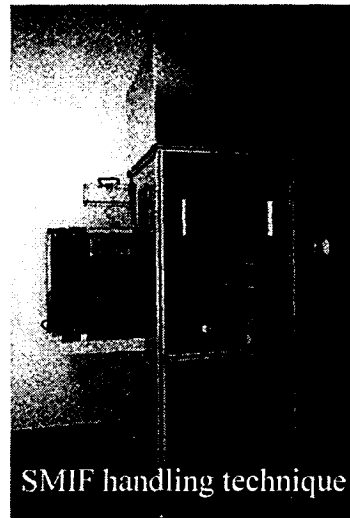
在一般的超大型積體電路中，要求嚴格的線寬控制多在閘極、層與層間的洞及部份導線，如果全部的圖形皆用電子束微影成像系



統來曝的話，所耗費的時間驚人，所以在一些須要微小線寬的地方，以單元曝光的方式，事先將要曝的圖形以 30:1 的比例，製作在擋板上，然後以很大的 shaped beam 來曝，一次便將 $0.1\ \mu\text{m}$ 的閘極曝好，而不必像高斯電子束一樣，將電子束調到 20~50 nm，再寫出 $0.1\ \mu\text{m}$ 的閘極，其穩定性及所節省的時間，極為可觀。

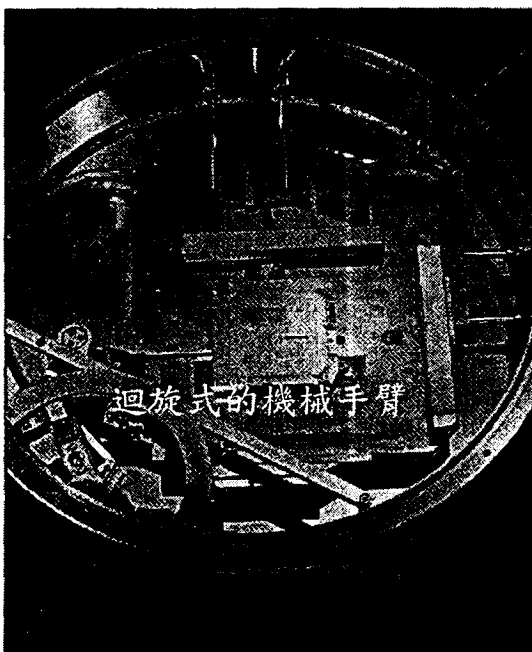
● *SUBSTRATE HANDLING*

先就晶片傳送及移動的方式看起，在晶片傳送方面，利用 SMIF handling technique，加裝晶片轉換室，晶片及放置晶片的座(chuck)，是分開放置的，以機械手臂來將晶片放到 chuck 上，再透過迴旋式的機械手臂將晶片連同座，放到腔體



(chamber)內，從事電子束的曝光過程，如此繁複的過程，用機械手臂來做，一來可節省時間並提高晶片及座放置時的精確度，二來由於機械手臂的應用，免去人工放置時的誤差及可能產生的粉塵(particle)，迴旋式的機械手臂可減短腔體打開的時間，所以潔淨度及

真空度皆可維持的相當好。



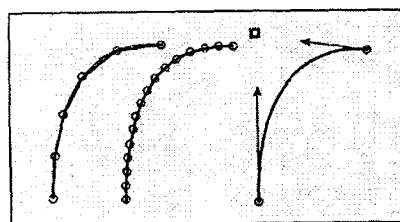
另外必須特別提到的是在曝光時的移動，EBML-300 系統是向量掃描(vector scan)的曝光方式，所以圖形會被切割成較小的區域(field)，其最大的field為 $3.2768\text{ mm} \times 3.768\text{ mm}$ ，再以此一 field 去填滿整個圖

形，在 field 內曝光時，是利用電場的方式來移動電子束，而 field

和 field 之間的移動，則需靠底座(stage)的移動，而德國 LEICA 採用了一新技術，即連續性的 stage 移動，此一技術名為 write-on-the-fly，即在曝光時，電子束僅作一維方向的運動，而其垂直方向的運動則靠 stage 的連續移動來達到，如此一來，其 field 大小則增加到 200mm × 2mm 甚至更大，所以大大提昇了曝光的速度，提高產能。

● DATA HANDLING

超大型積體電路的發展，使線寬越來越小而圖形密度及面積卻越來越大，所以圖形處理轉換在現今的系統，變成了不得不注意的課題，在這方面，德國 LEICA 提供了相當多且好的工功能，首先電子束曝光控制系統可以直接和一般電腦連線，立即經由 AUTOCAD 等繪圖程式，修改原始圖形，而不須像現有的 EBML-300 系統，必須另外有工作站來聯繫圖形轉換及圖形曝光的工作，並且提供特殊的程式，可經由所輸入的圖形及曝光條件，事先計算所需的時間，所以可以利用此一軟體，安排曝光的時程，以求得最佳效益。



Approximation by polygons and splines.

另一方面，在資料的轉換方式上，也利用 BEZIER 方法，簡化圖形的容量，如左圖所示，A 的轉

換方式是將不規則圖形簡化為較小

單元的直線，雖然轉檔後的檔案體積變小，但也失真甚多，B 的方

式則是反過來，雖然和原始圖形較接近，但是檔案的體積卻變大許多，在圖形密度及容量較小時，是很不錯的趨近方式，但隨著圖形的日漸複雜，此種方式已不敷所需，所以德國 LEICA 以 BEZIER 方法(即 C 的方式)只須記錄起點、終點、參考點及曲度，即可將圖形忠實的描繪出來，此法稱作 Hierarchical Data Structure，此一作法，對電子束微影成像在積體光學的應用，有很大的幫助，因為積體光學有很多須用到大大小小的同心圓，利用此一轉檔方式，可大大的減少檔案的體積。

下表顯示當使用 hierarchical data structure 處理圖形資料時，資料體積縮減的情形，及對佈局時間的減少的影響。

Source layout	Post-processing operations	CPU type	Hierarchical WePrint 200 data [Mbytes]	Processing elapsed/CPU time [h]	Flat WePrint 200 data [Mbytes]	Processing elapsed/CPU time [h]
microfilter honeycomb array(approximation 0.1 μm) A=4mm ²	SCALE1	VAX4000/100A	0.53	0:02:02 0:00:48	14.5	1:02 / 0:20
1 MDRAM poly Si layer A=55mm ²	SCALE1	VAX4000/100A	0.4	0:07:39 0:02:26	16.8	7:25 / 4:08
16 MSRAM cond. Layer A=132mm ²	SCALE1 +SIZING	SUN SPARC 20	1.55	0:03:56 0:02:53	824	some hours
	SCALE4 +SIZING	SUN SPARC 20	9.03	0:05:27 0:04:37	833	some hours
	SCALE4 +SIZING+ NEGATE	SUN SPARC 20	18.1	0:08:38 0:06:24	900	no data

參、研究成果

一、光酸化學催化型阻劑資料收集

和國外阻劑大廠合作，目前已經有日本 HITACHI Chemical、SUMITOMO、JSR 及美國 SHIPLEY 公司的阻劑，其中 JSR 由於和 NEC 共同開發阻劑，所以並無任何資料。HITACHI Chemical 和 SUMITOMO 公司所提供資料最齊，HITACHI Chemical 是正光阻，SUMITOMO 是負光阻。

二、光酸化學催化型阻劑塗佈研究

使用 CONVAC 801 光阻塗佈及軟硬烤系統，已完成 HITACHI Chemical、SUMITOMO 及 JSR 公司阻劑塗佈研究，並利用 Nano Spec 薄膜厚度分析儀加以檢測並比較分析。

三、電子束曝光系統曝光研究

利用本實驗室新裝 Leica Wepint 200 可變形電子束曝光系統，進行各種不同公司阻劑曝光研究，製作的晶片全部在本實驗進行顯影及分析。(如附件一)

四、光酸化學催化型阻劑解像力研究

利用日本 HITACHI 公司的 S6280H 線上型電子顯微鏡，可量得經由電子束曝光系統所得的線寬。

肆、結果與討論

目前市面上的電子束曝光用的光酸催化型光阻並不多，在經過多方收集後，目前有兩家正光阻、兩家負光阻，分別為 SHIPELY SAL601-ER4、SUMITOMO NEB-22、HITACHI RE-5240P、JSR MES EP-1EG，SAL 601-ER4 在本實驗是已使用多年，故可當作基本的比較實驗組，部份光阻之基本特性量測如下：

一、製程條件

SAL 601-ER4	製程條件
預烤	90 °C, 120 sec
光阻塗佈	6000rpm，厚度 4000 埃
烤乾	120 °C, 120 sec
電子束曝光	40 keV, 300 pA
曝光後硬烤	120 °C, 120 sec
顯影	TMD-1, 60 sec

以此標準條件製作，目前 SAL 601-ER4 的最佳線寬可達 0.1 微米，在特殊控制的情況下，可達 0.06 微米的單一線條，其他各家光阻的製程條件如下：

NEB-22	製程條件
預烤	90 °C, 120 sec
光阻塗佈	6000rpm，厚度 6400 埃
烤乾	120 °C, 120 sec
電子束曝光	40 keV, 300 pA
曝光後硬烤	110 °C, 120 sec
顯影	TMD-1, 60 sec

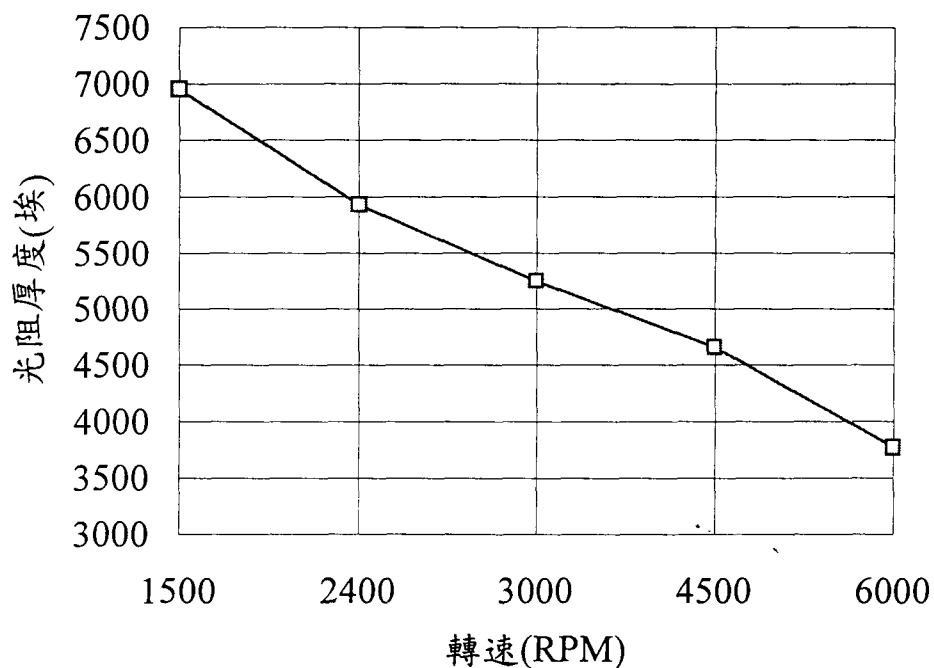
RE-5240P	製程條件
預烤	90 °C, 120 sec
光阻塗佈	6000rpm，厚度 3500 埃
烤乾	120 °C, 120 sec
電子束曝光	40 keV, 300 pA
曝光後硬烤	100 °C, 120 sec
顯影	TMD-1, 60 sec

MES EP-1EG	製程條件
預烤	90 °C, 120 sec
光阻塗佈	6000rpm，厚度 4000 埃
烤乾	120 °C, 120 sec
電子束曝光	40 keV, 300 pA
曝光後硬烤	100 °C, 120 sec
顯影	TMD-1, 60 sec

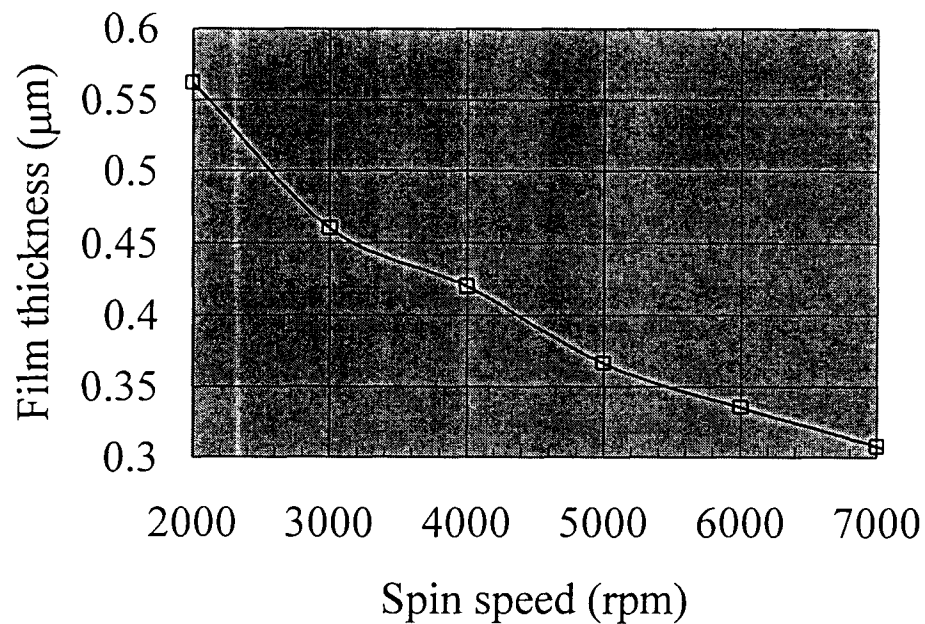
其基本製程條件都是相似的，JSR MESEP-1EG 光阻，其相關資料較少，在多次的實驗之後，才將標準製程訂下，除此之外，各家光阻在曝光劑量上也有些差異，下表所列是經實驗的結果，和原廠所提供的資料有些出入，距判斷是圖形設計及加速電壓不同所致，故將進一步測試顯影劑量對光阻溶解度的變化，方能明確定義光阻之顯影劑量（sensitivity）。

光阻	40 keV 下之曝光劑量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
SAL-601	18
NEB-22	12
RE-5240P	6
MES EP-1EG	18

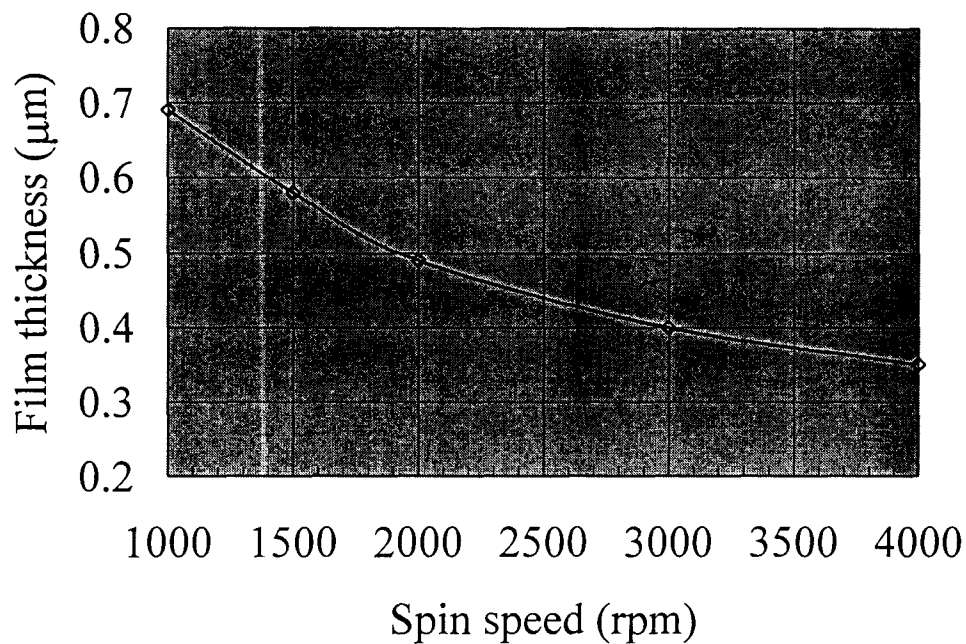
二．光阻厚度



SAL 610-ER4光阻厚度對塗佈轉速圖



SUMITOMO NEB-22 負光阻的膜厚對轉數之關係圖



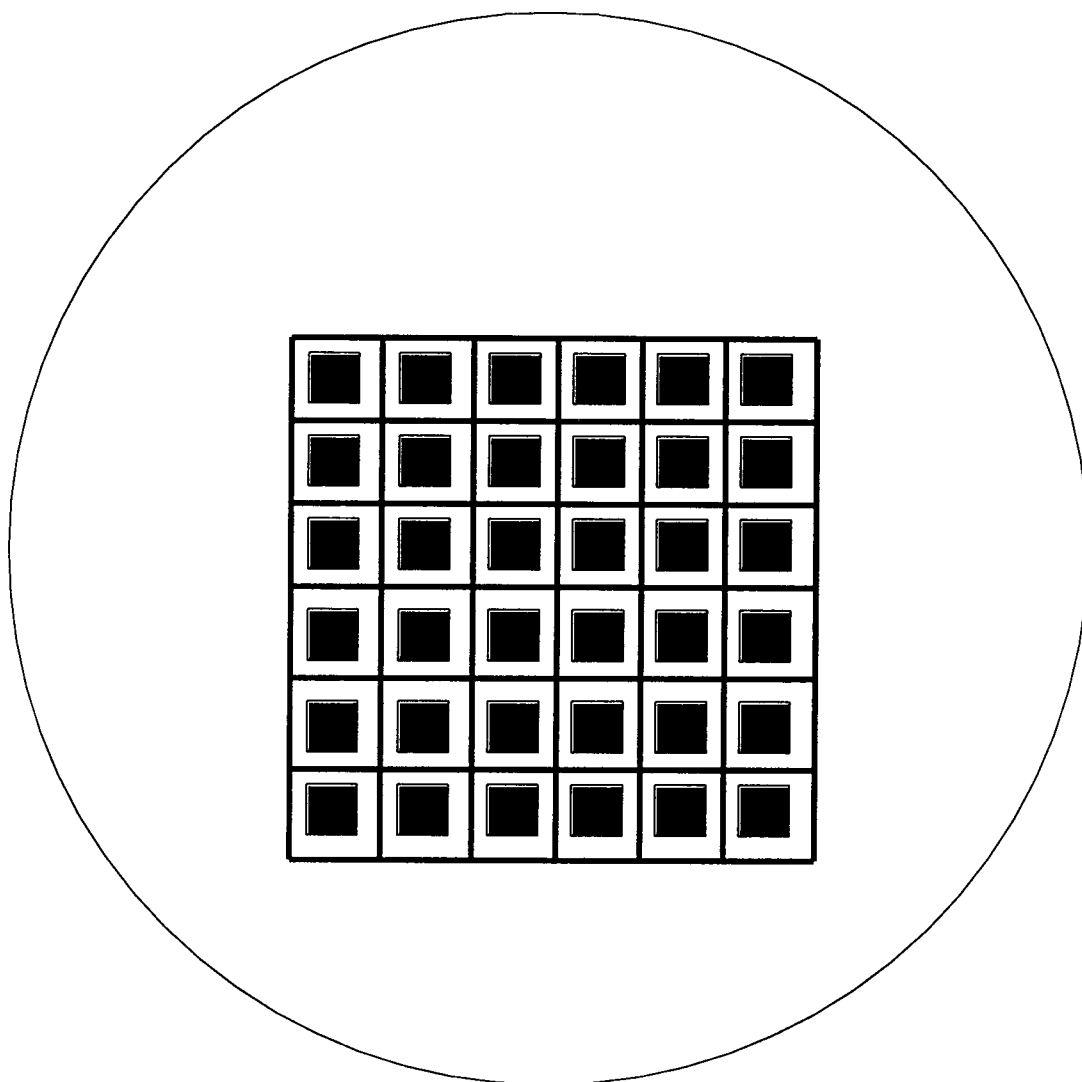
HITACHI RE-5240P 正光阻的膜厚對轉數之關係圖

JSR 的 MES EP-1EG 正光阻，因為測試樣品，數量有限，故無法作完整測試，將待光阻採購，進行一系列測試，在期末報告

會有完整的結果。

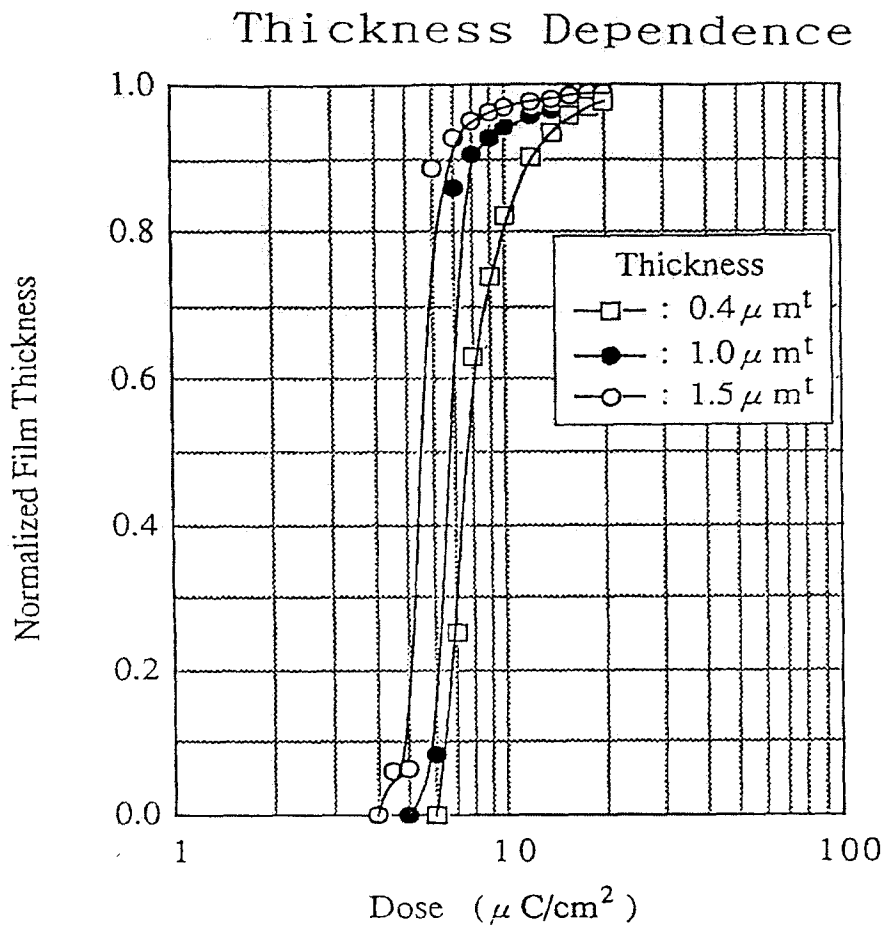
三．光阻特性

為精確定義光阻的曝光劑量(即所謂的敏感度 Sensitivity)，我們設計了一組特殊圖案，有很多的方格，每一方格有不同的劑量，用電子束曝光後，再以薄膜量測儀量測其曝光顯影後之厚度，由此判斷其電子束劑量敏感曲線，其測試圖形如下：

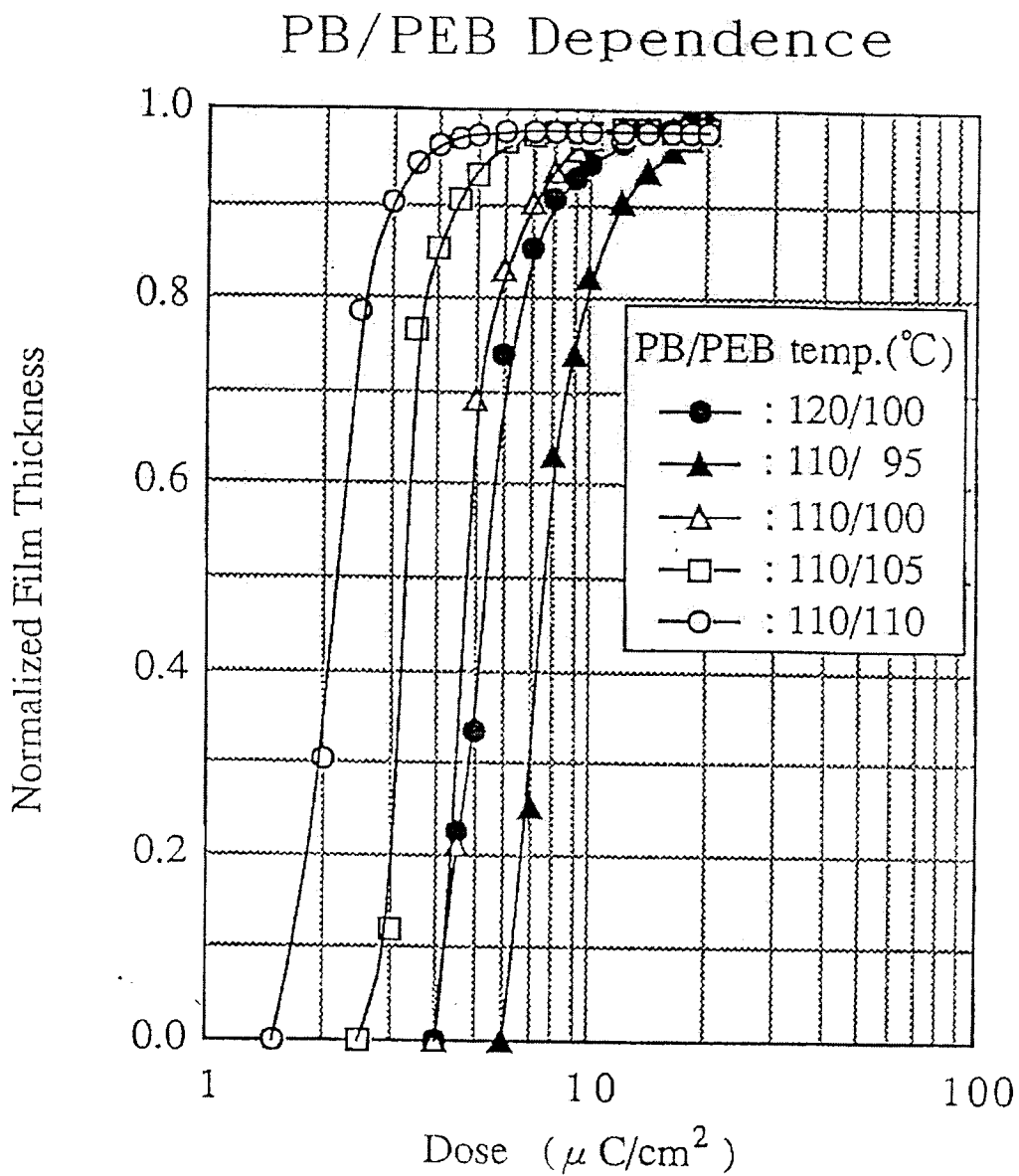


六吋矽晶圓，塗佈光阻，電子束曝光劑量由左而右，由上而下遞增，對負光阻而言，將因感光造成聯結，所以劑量增加，光阻的厚度也會增加，直到整層光阻都聯結，正光阻則剛好相反，將因曝光而造成對顯影液的溶解，所以劑量越大，溶解也越多，光阻厚度也越薄，直到整層曝光的光阻皆溶解，即厚度為零。

每一方格大小為 1 公分見方，間隔 0.5 公分，共有 36 個方格，即可同時測試 36 格不同的劑量，曝光顯影後，利用薄膜量測儀量測之光阻厚度作出膜厚對曝光劑量之曲線，即可求的光阻之敏感度，已得之部份結果如下：



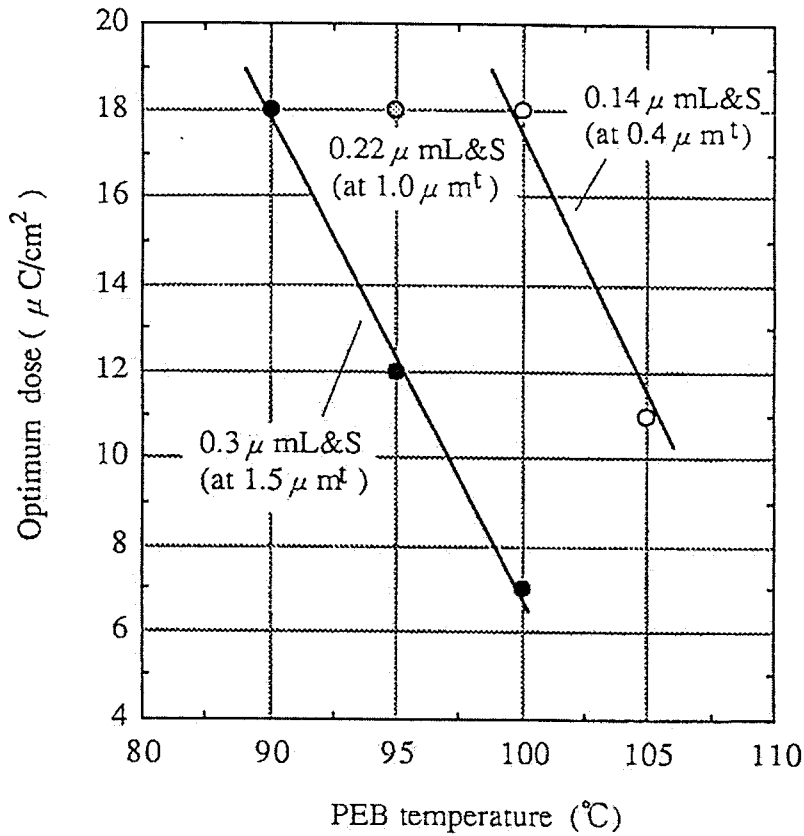
上圖為 SUMITOMO NEB-22 負光阻的曝光敏感度曲線，其製程條件為預烤 110°C 120 秒，曝光後烤乾 95°C 120 秒，有三種不同的厚度：0.4 微米、1.0 微米及 1.5 微米，由圖上可以看出，雖然在不同的光阻厚度下，曲線曲率有所不同，但到達百分之百厚度所需的劑量皆落在 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，由此可以看出，光阻在適當的厚度範圍內，光阻厚度對光阻的曝光劑量沒有太大的影響。



在整個製程當中，除了光阻厚度之外，另一個影響最大的參數即是烤的溫度(預烤及曝光後烤乾)，因為預烤的溫度影響溶劑的殘留量，也就影響到光酸的感光及擴散，曝光後烤乾則直接影響到光酸的擴散，將不只影響到光阻的敏感度，更將影響到最後的光阻形狀及線寬，上圖即為 SUMITOMO NEB-22 負光阻的在不同烤的溫度的曝光敏感度曲線。

其光阻厚度選定在 0.4 微米，烤的時間皆定在 120 秒，由上圖可以看出，在相同的預烤溫度下，曝光後烤乾的溫度越高，其曝光所需的劑量也越低，其驗證前面所言，曝光後烤乾影響光酸的擴散，溫度越高，擴散越快，所需曝光劑量也就越低，反觀在相同的曝光後烤乾溫度，不同的預烤溫度其影響就不太明顯，由此可知，曝光後烤乾是光酸催化型光阻顯影過程中最為重要的步驟，必須小心控制，因為溫度上的不均勻，將影響到曝光所需的劑量，相對的也將影響到線寬的精確控制。

在整理了所有的數據之後，我們發現，最佳曝光劑量和線寬有相對應的關係，所已經由曝光後烤乾的溫度變化，可以將劑量調在接近的範圍內：



在此同時我們也發現，光阻厚度對解析度也有很大的關係，在國外期刊上有人提出對單層光阻作理論計算，以 Modulation Transfer Function (MTF)的式子來模擬計算，其公式如下：

$$M = \frac{1}{1 + \eta} \cdot \left(e^{-\frac{\pi^2 \sigma f^2}{p^2}} \right) + \eta \cdot \left(e^{-\frac{\pi^2 \sigma b^2}{p^2}} \right)$$

該公式主要針對 L/S 的圖形，M 是所謂的沉積能量對比(deposited energy contrast)， σf 是正向電子散射的範圍(the range of forward-

scattering electrons), σ_b 是反向電子散射的範圍(the range of back-scattering electrons), η 是電子背向散射的比例, 根據計算的結果如下:

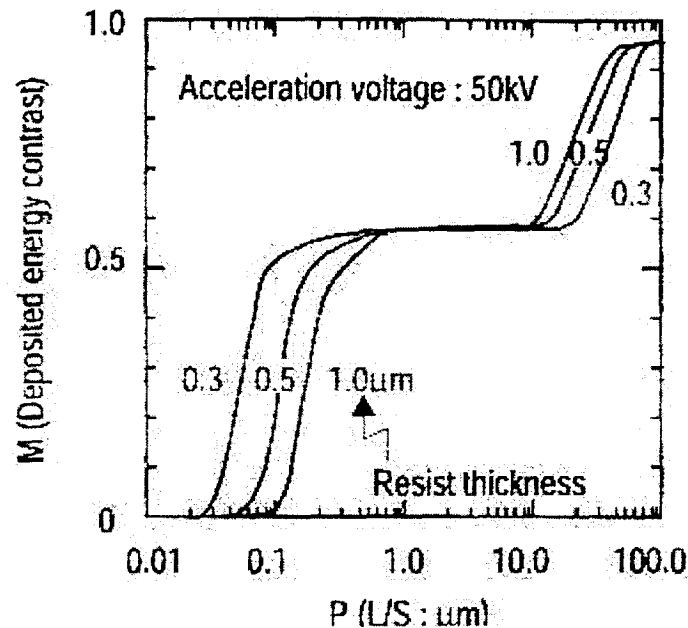


Fig.1. Resist thickness dependence of deposited energy contrast (of L/S patterns).

由圖上可以看出, 想要達到 L/S ($M \geq 0.5$) 小於 0.13 微米, 光阻的厚度不得大於 0.4 微米, 否則光阻將因為電子的背向散射造成線與線之間無法解析。

HITACHI RE-5240P 正光阻, 原廠提供相當完整的資料, 以下為光阻之基本資料:

Items	Unit	Data	Condition
Viscosity	mPa·sec	2.67	Uberode type viscosimeter
Non-volatile	wt %	15.5	Oven ($170 \pm 3^{\circ}\text{C}$)
Specific gravity		0.872	Aermter ($25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$)
Water content	wt %	0.19	Karl-Fischer method
Number of particle	ml^{-1}	48	Liquid particle counter
Na, K, Cu, Fe content	ppb	60	Atomic absorbance spectroscopy
Reflective index		1.62	Interference profilometer

光酸催化型阻劑在國內尚無生產，多為日本製作，在空運的過程當中，溫度的變化可能造成阻劑的特性變化，如 particle 的數目增加、感光度降低等等的不良影響，日本 HITACHI 公司針對各種不同的運輸及儲藏條件，作一系列的分析得到如下的結果：

Particle (unit: ml^{-1})

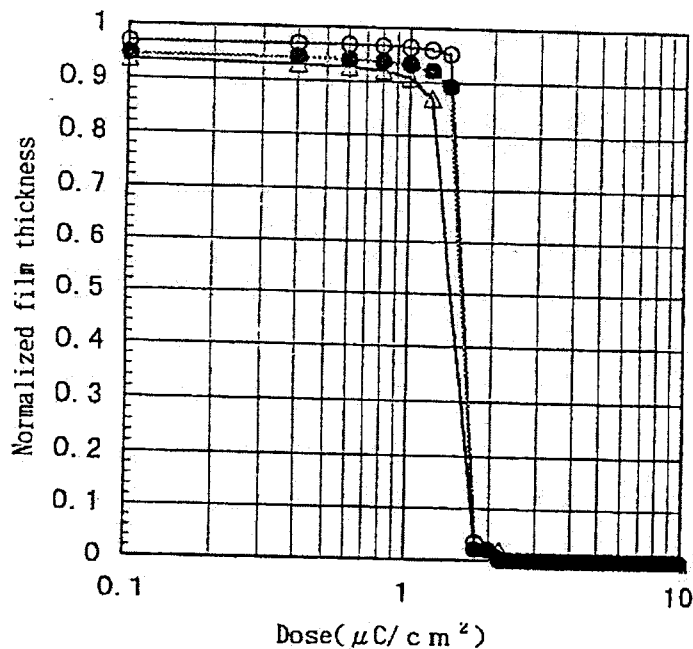
Condition	Initial	After 5 days	After 11 days
-40 °C	40	40	40
-20 °C		40	40
40 °C		40	40

Sensitivity (unit: $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

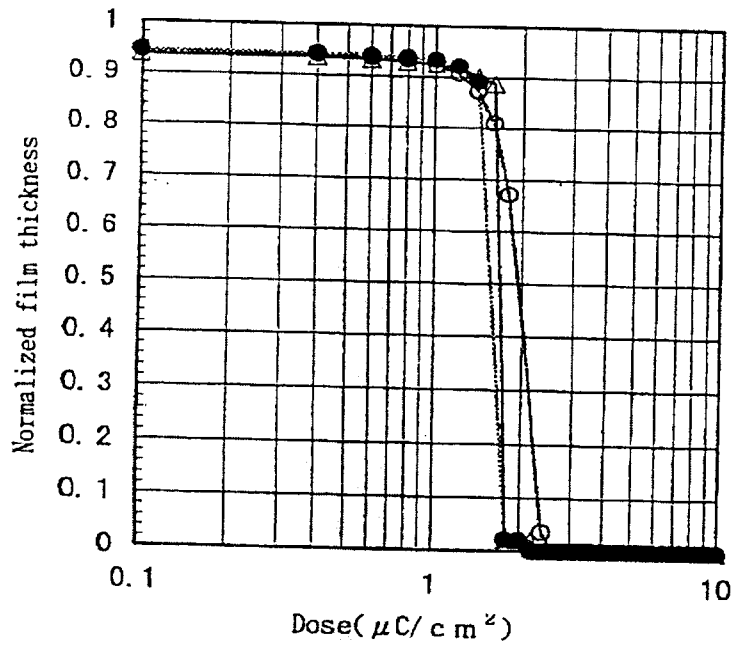
Condition	Initial	After 5 days	After 11 days
-40 °C	1.9	1.9	1.9
-20 °C		1.9	1.9
40 °C		1.9	1.9

其它諸如 viscosity 等，也都幾乎沒有變化，在室溫下或冷藏櫃中儲存，在兩個月內，其對特性也沒有太大的影響。

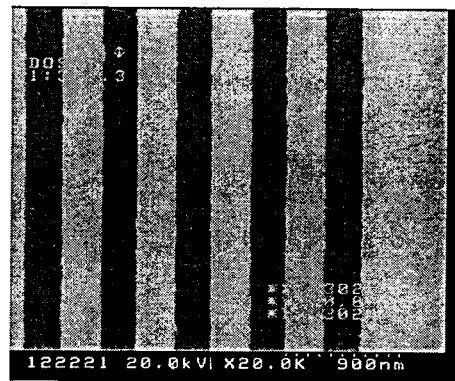
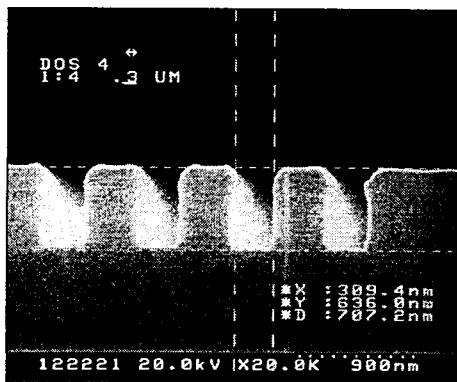
如前所述，針對 RE 5240P 正光阻，也作了一系列有關電子束曝光劑量敏感度的研究，在矽晶圓上，先鍍 HMDS 再塗佈光阻，光阻厚度 0.5 微米，預烤時間固定 120 秒，溫度 105°C、120°C、135°C，曝光後烤乾 100°C，120 秒，得到結果如下：(○：105°C、●：120°C、△：135°C)



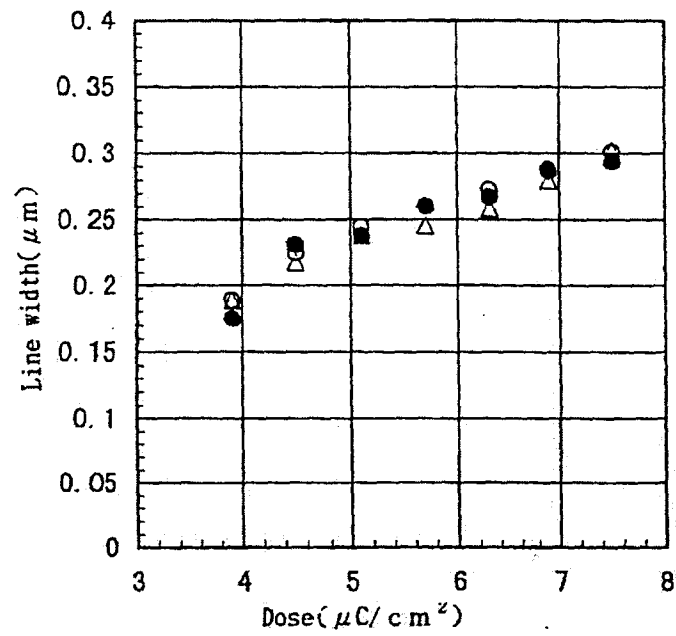
由圖上可以看出，預烤的溫度對光阻的敏感度影響不大，且對完全顯影所需的劑量，幾乎完全沒有影響，和 NEB-22 所得的結果類似，當固定預烤的溫度在 120 °C，120 秒，曝光後烤乾固定 120 秒，溫度 85 °C、100 °C、115 °C，得到結果如下：(○：85 °C、●：100 °C、△：115 °C)



由上圖可以看出，當曝光後烤乾的溫度在 85 °C 時，完全曝光所需的劑量明顯增加，而當溫度升高到 115 °C 時，可的最陡峭之敏感度曲線，即曝光及非曝光的界線明顯。



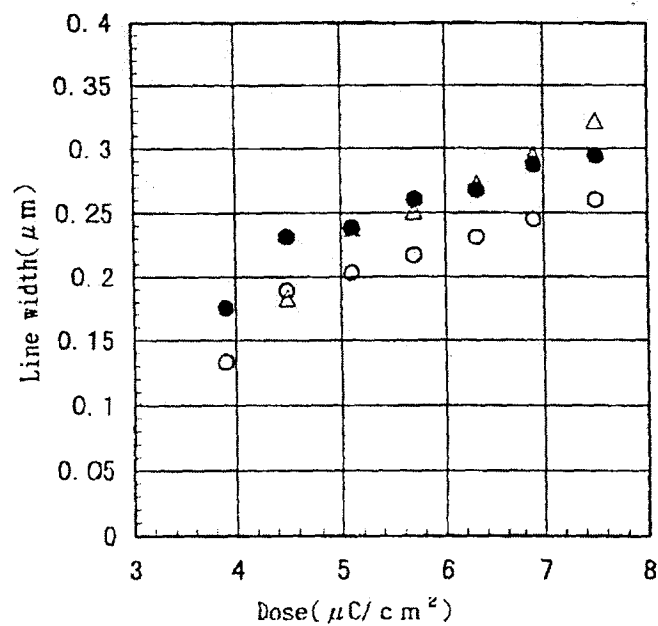
以上兩張圖是用 HITACHI RE-5240P 所曝的結果，加速電壓 40 keV，電流 300 pA，圖形為 pitch 0.6 微米之 L&S 圖形，光阻厚度約 6400 埃，同時，烤的溫度對解析度的影響也一並考慮，以和前述相同的條件，變化預烤溫度，得到結果如下：(o：105°C，●：120°C，Δ：135°C)



正如預期，預烤溫度對線寬沒有太大的影響力，所以在不同預烤下的線寬僅與曝光劑量有關。

但是以前述條件，變化曝光後烤乾的溫度，卻有很大的不同：

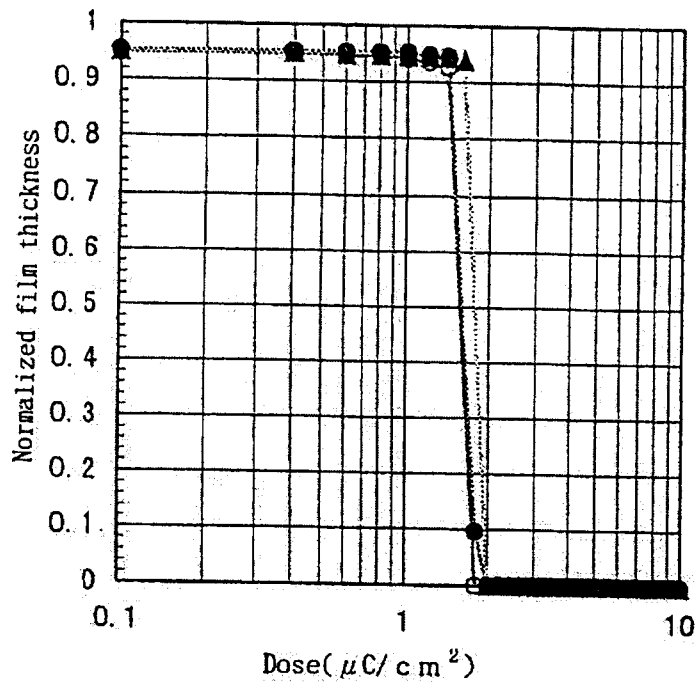
(○ : 85 °C、● : 100 °C、△ : 115 °C)



由圖上可以明顯看出，在 85 °C 曝光後硬烤，可得最佳之線寬，其原因應歸咎於光酸的擴散，正光阻在曝光後形成光酸斷鍵，再擴散形成更多的光酸斷鍵連鎖反應，曝光後烤的溫度越高，光酸擴散的距離越大，連鎖反應越激烈，線寬就會越寬，所以要得到最佳的線寬，必須精確控制曝光後烤乾的溫度及曝光劑量。

光酸催化型阻劑的好處在於較高的解析度及較低的曝光劑量，但最為人詬病的在於其光酸的擴散，一般的光學用光阻，其曝光後烤乾的動作是在於消除駐波效應(standing wave：即因光在光阻內來回反射形成駐波)，但在光酸催化型阻劑的目的則是控制光酸的擴散，因為曝光後，光酸會自行擴散，曝光後顯影前的時間，會影響曝光的結果，初期的光酸催化型阻劑所能忍受的時間延遲約一小時，即曝光後，在一小時內要顯影完畢，否則光酸的擴散及和空氣中的氬根離子結合，將使光酸的量無法達到曝光的臨界點，曝光圖形將無法顯現。

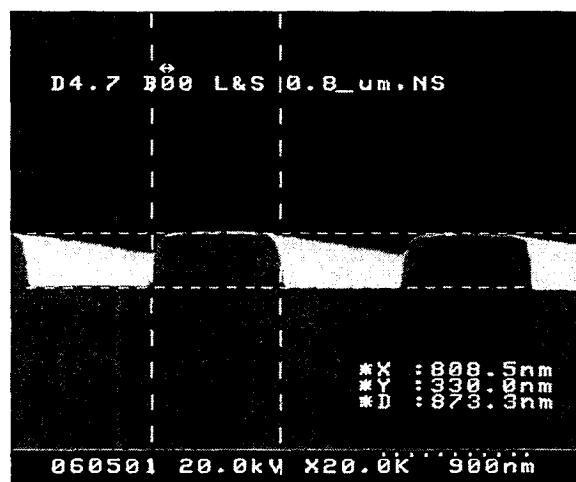
下圖為 RE-5240P 的曝光後延遲(PED：post exposure delay)的穩定性測試結果，基板為標準六吋矽晶圓，光阻厚度為 0.5 微米，預烤溫度為 120 °C，120 秒，曝光後延遲烤乾時間，—○—是曝光後馬上顯影，延遲時間 0 小時，—●—為曝光後延遲 1.5 小時，—△—為曝光後延遲 3 小時，—▲—為曝光後延遲 6 小時，烤乾條件為 100 °C，120 秒。

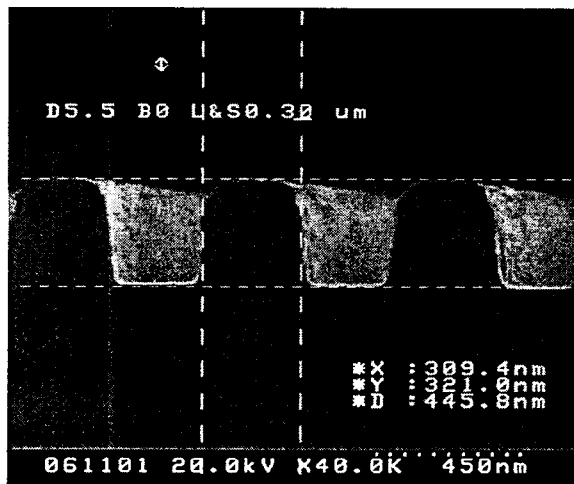
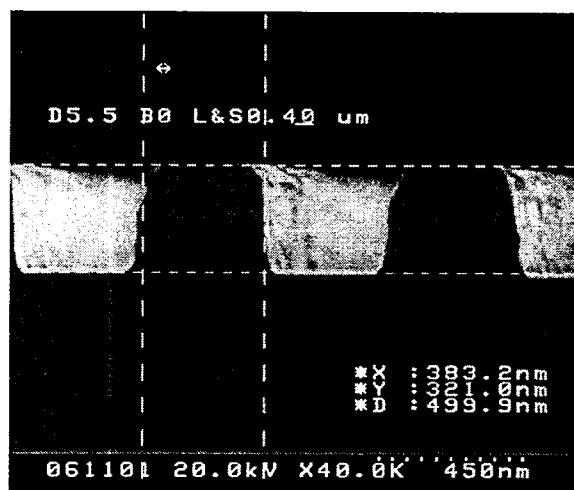
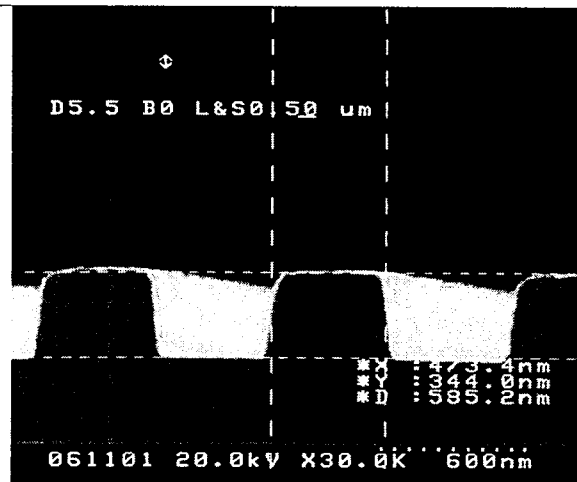


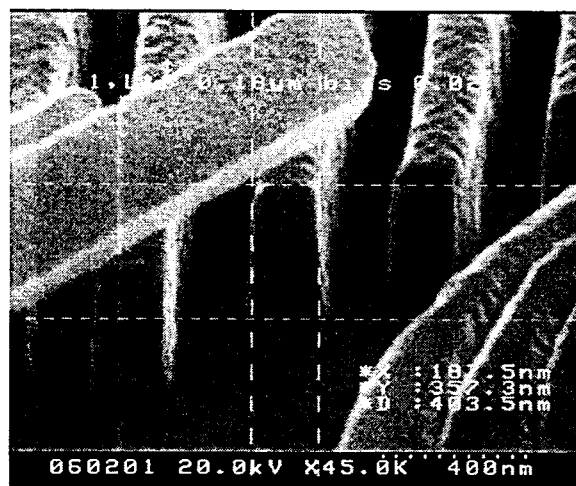
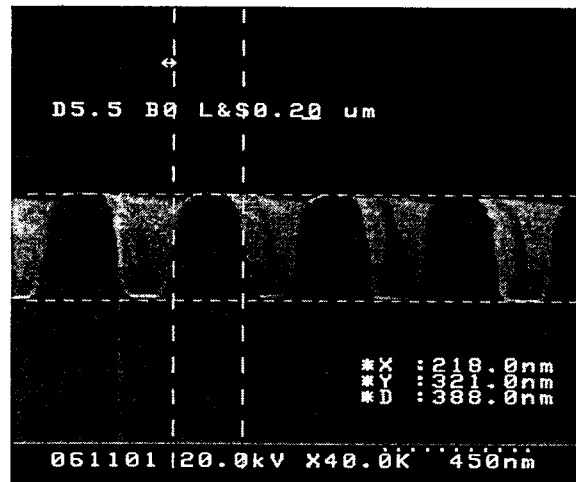
由圖上可以明顯看出，當曝光後延遲時間加長到六小時之後，敏感度曲線有些微的變化，但影響不是很大，表示此一光阻相當的穩定，既使曝光和顯影的時間有所延遲，其製程條件並沒有太大的變化。

四、曝光結果

以上所提四種光酸催化型阻劑，茲針對負型阻劑 NEB-22 作一系列不同線寬的單一直線及較密的線，觀察其表現，下圖為不同線寬下的光阻剖面照片

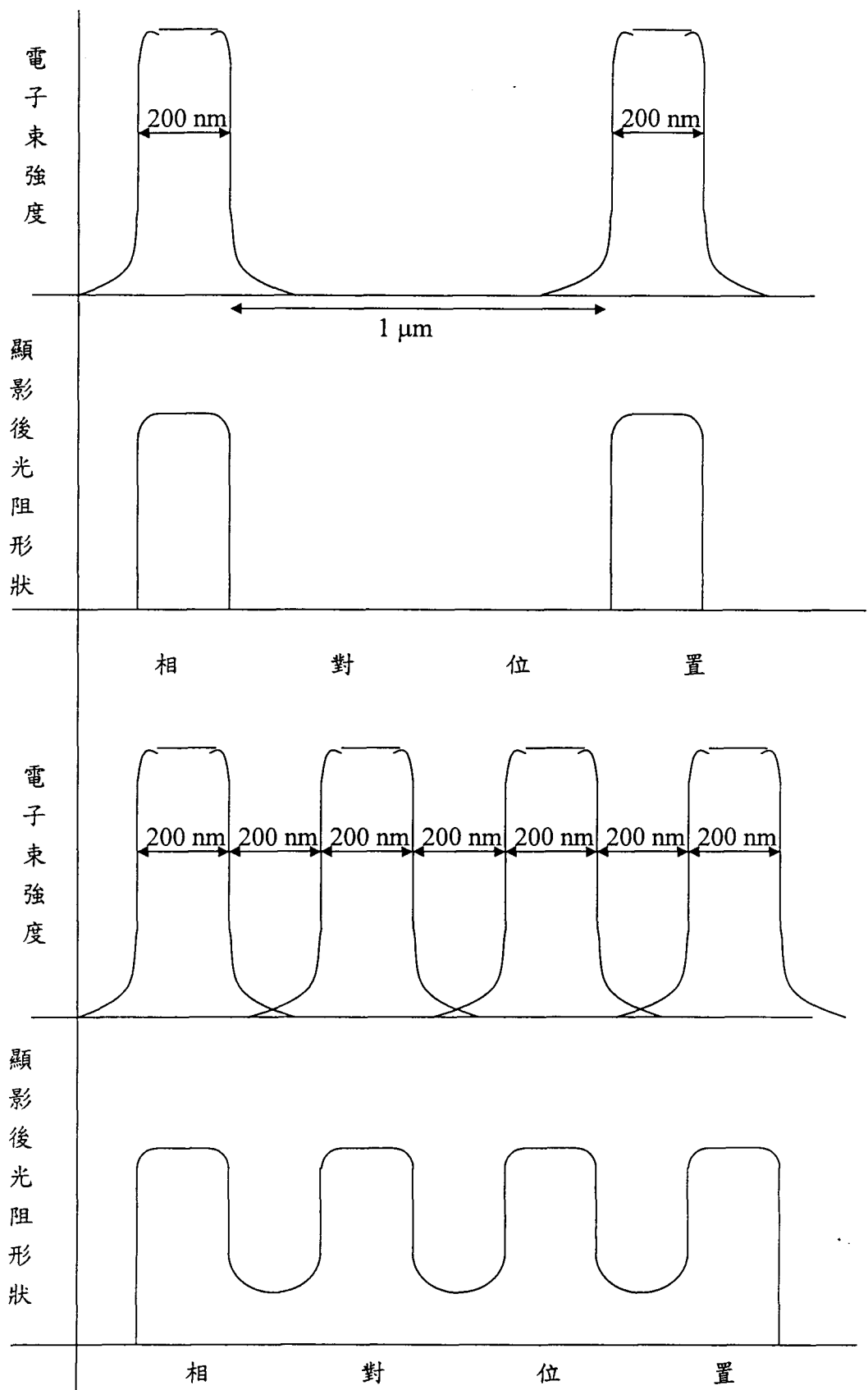




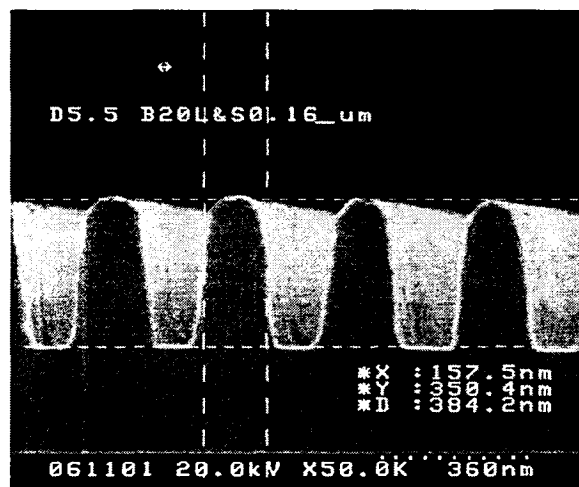
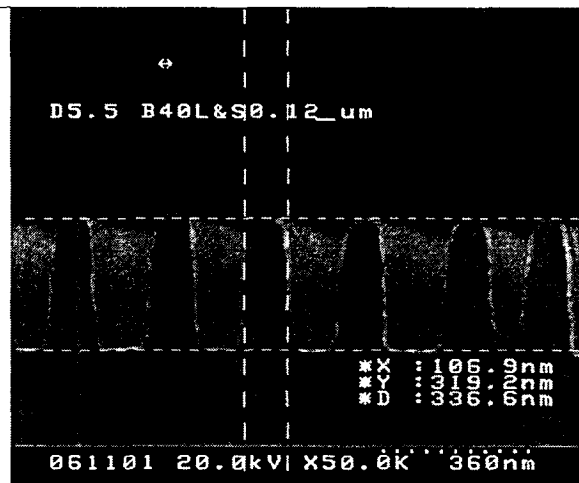


由於沒有作近接效應修正(proximity effect correction) , 所以在線距一比一的情況下，當線寬小於 200 奈米時，近接效應將使的線寬無法解析出來，因為背向散射電子，會影響到曝光劑量的控制，其簡單說明如

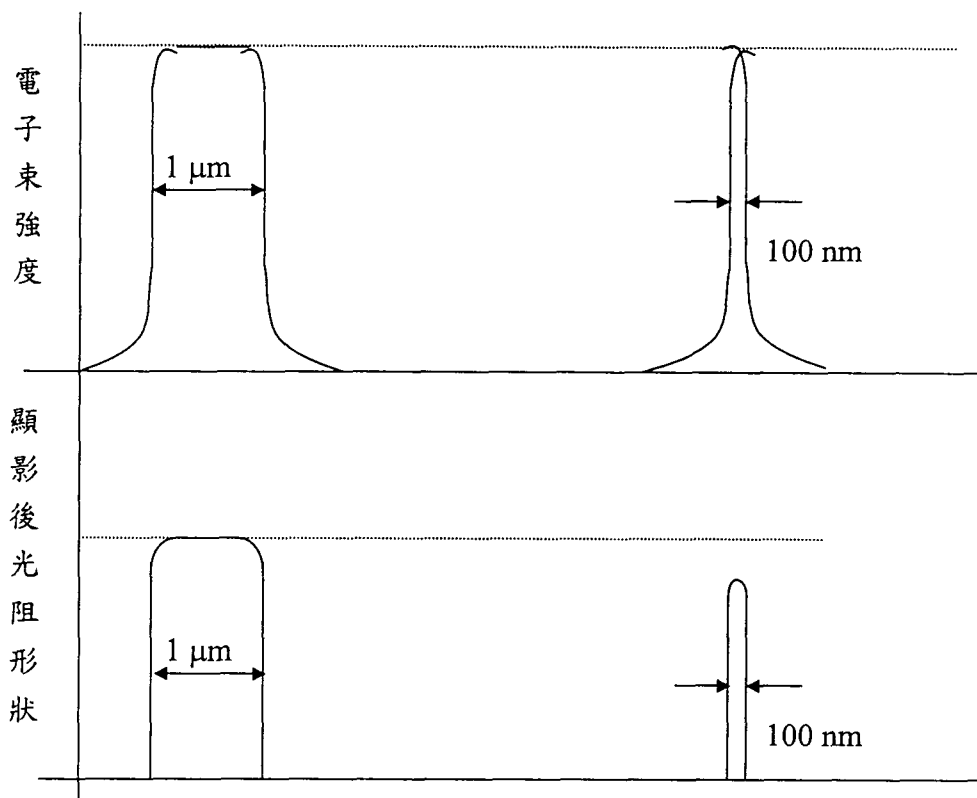
下：



由上圖可知，當線寬與線距達到一比一時，電子束的能量分佈會互相干擾，在加上背向散射效應的加成效果，即所謂的近接效應，要修正此一誤差，有兩種方式，一是修正圖形之設計線寬，假設希望曝出來的圖形要 100 奈米線寬，線寬與線距為一比一，但因近接效應，可能無法解析或線寬加大 30 奈米，可以在設計曝光圖形時，將線寬與線距改成 70 奈米比 130 奈米，曝光後，在近接效應的影響下，將可得到 100 奈米線寬，線寬與線距為一比一的圖形，此種修正方式似乎較為簡單，但當圖形的複雜度增加時，圖形的設計將變得十分複雜而不切實際，所以一般採用的是電子束曝光劑量修正的方式，即假設當線距遠大於線寬時，曝光所需的劑量為 100，當線距縮小時，曝光所需的劑量即開始下降，隨著線距的縮小所需的曝光劑量修正需事先以標準測試圖形加以計算，建立標準對照檔案，再以特殊的近接效應修正軟體，切割及分辨圖形，並賦予不同線寬、不同線距的圖形，不同的電子束曝光劑量，以達到所需的設計線寬，其麻煩之處在於需對不同的光阻、不同的底材，作不同的對照檔案，但因有電腦軟體輔助，對再複雜的設計圖形也不在乎。



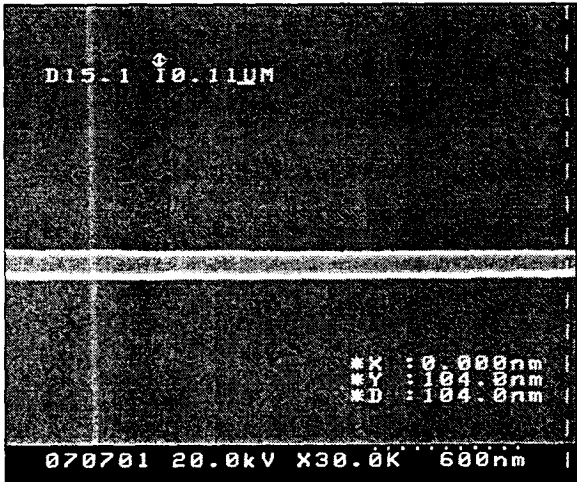
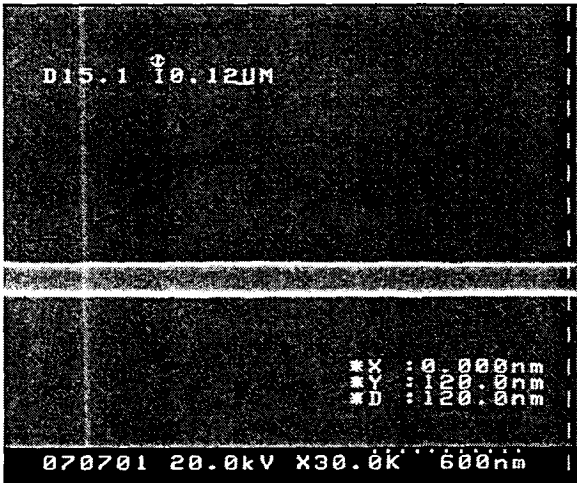
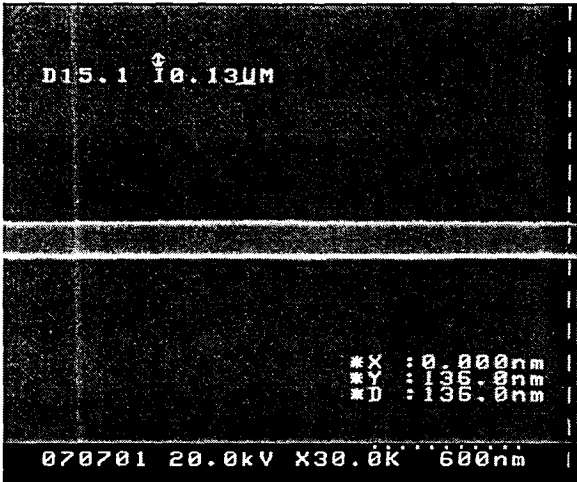
當線距與線寬的比例拉大，線寬越來越小時，要曝出小線寬所需的劑量要加大，因為線寬小的時候，大部分的電子束能量皆被遮著，所以透過光圈曝到晶片表面的能量分部將受到影響。

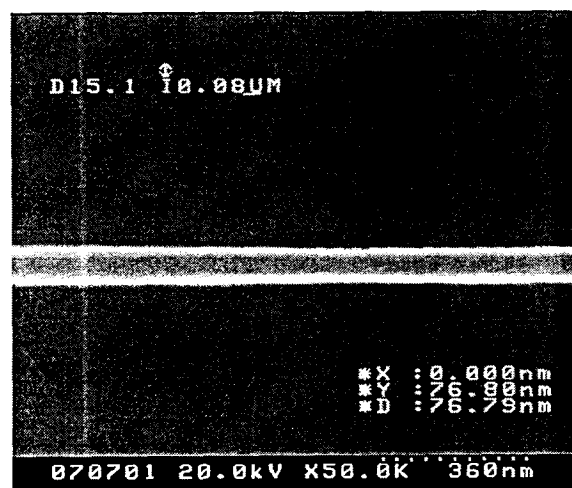
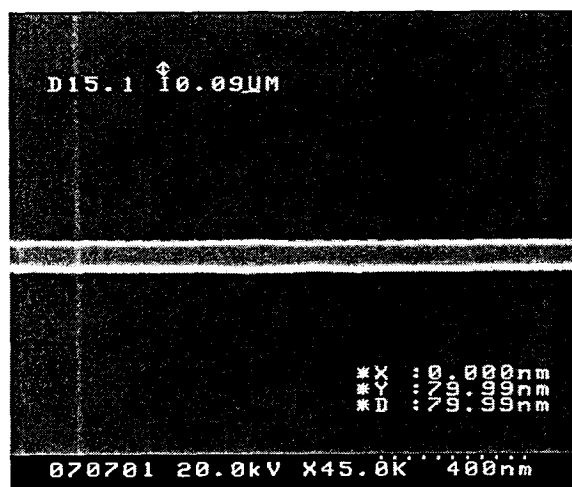


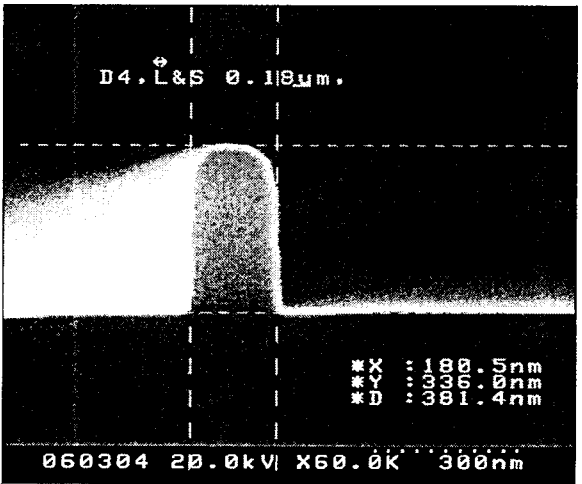
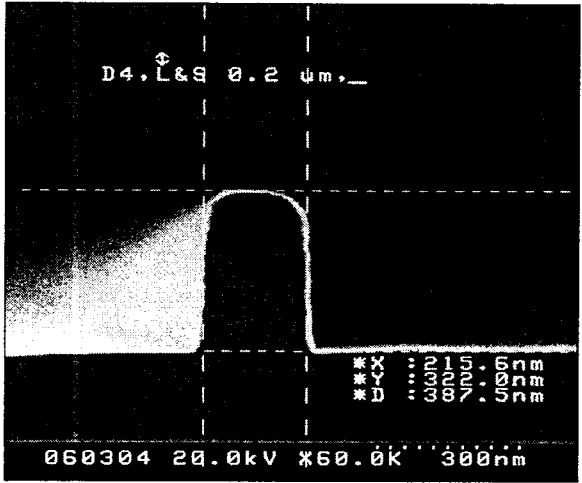
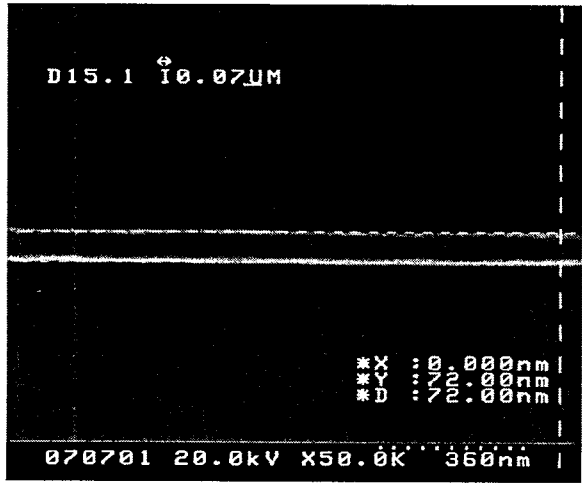
由上圖可以看出，當成型電子束的寬度為 1 微米時，能量分布十分的均勻，但當成型電子束的寬度減小到 100 奈米時，其最高能量的部分，已經遠小於 100 奈米，所以光阻的感光能量將小於預期值，所以在顯影後，光阻的形狀（高度）將會改變（如上圖所示），所以要得到較佳的光阻圖形，必須加大曝光能量，大線寬的圖形對劑量的改變較不敏感，所以對微小線寬的劑量校正，對精確控制圖形的準確度十分的重要。

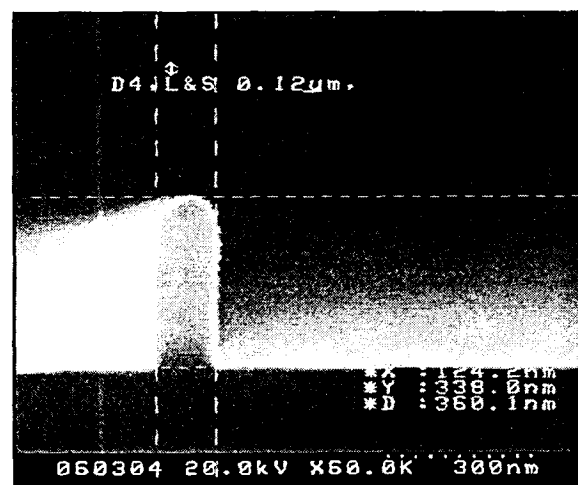
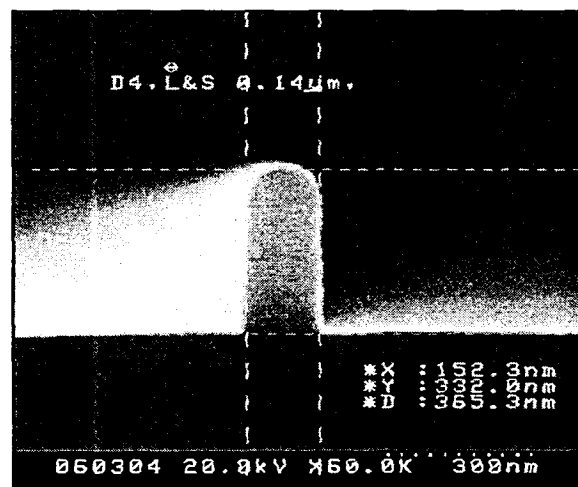
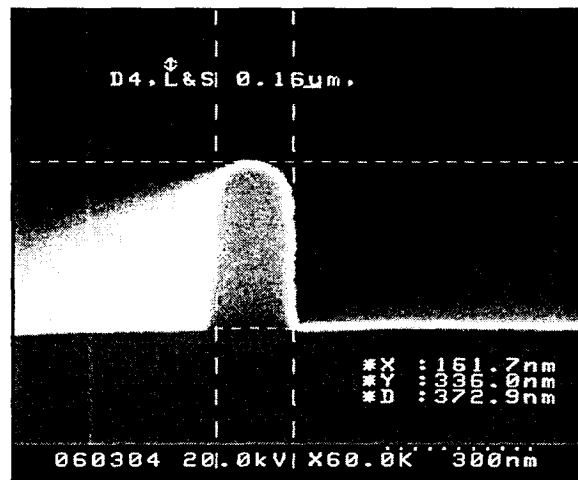
在經過多次的修正後，終於得到對 NEB-22 在微小線寬的光阻修正量，一般線寬所需的能量約 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，如要製作 100 奈米的線寬，則需將劑量提昇 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，下面一系列的圖便是在同樣 15

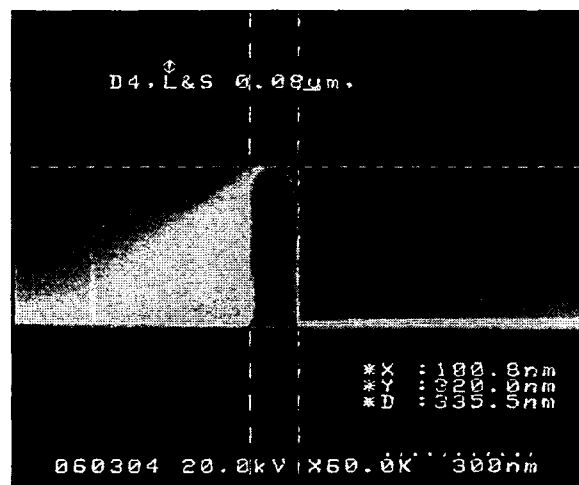
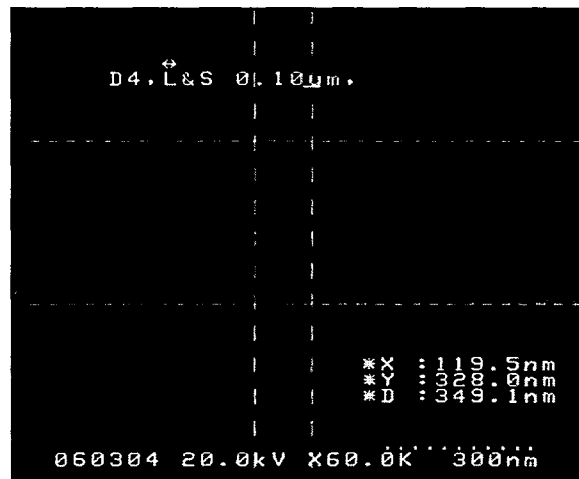
$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的情況下曝光，不同線寬的結果：











由上圖可以發現，當線寬小於 120 奈米時，劑量的修正便發揮了效果，所以每一種光阻皆有其不同的特性，其曝光劑量修正不論是單一線條或密線，其曝光劑量所需的增加或減少皆不同，故需針對各個光阻製作不同的劑量修正表，方能對曝光圖形作精確的控制。

伍、結語

目前市面上的電子束曝光用的光酸催化型光阻有兩家正光阻、兩家負光阻，分別為 SHIPELY SAL601-ER4、SUMITOMO NEB-22、HITACHI RE-5240P、JSR MES EP-1EG，部份光阻之基本特性已有了系統性的研究，其餘的研究工作也正在進行當中，下半年度的工作重點偏重於電子束曝光之解析度研究，在結果中，我們展示了 SUMITOMO NEB-22 負型阻劑在微小線寬的表現，不論是線寬與線距的比是 1 或大於 5，皆可得到 100 奈米線寬之解析度，所以不論是實驗所實用的機台或是所用的光阻皆有相當好的表現。

陸、建議

光酸化學催化型阻劑 (Chemical amplified resist) 是未來阻劑的主流趨勢，解析度可達 0.1 微米，不管是 ArF 193nm 或 F2157nm 光學微影術，或下世代非光學微影術 SCALPEL 或 EUV，都要使用此類的阻劑。但光酸化學催化型阻劑對於環境較不安定，會和空氣中的鹼性物質作用造成解析度變差，而且此類阻劑通常有較短的使用期限，所以製作技術相當困難。目前國內半導體業者所使用的光酸化學催化型大都來自日本及美國，要研發這類光阻其實不難，除了要有相當的潔淨室外，能有驗證的設備才是最重要的，否則無法進行產品的檢驗，建議如要從事此類研究，最好先建立相關的製程能力及設備，另外和半導體公司直接合作開發或許是最快的方法。

本實驗結果證明我們已具備了高解析度光酸催化阻劑的驗證能力，下年度的計劃內容將著重在光酸催化阻劑在超大型積體電路製程整合中所可能遇到的問題加以研究，尤其是對曝光後的蝕刻阻擋能力，如光阻對多晶矽、光阻對矽基板及光阻對氧化矽等等的蝕刻選擇比，皆是影響到製程整合的重要參數，必須加以詳細研究及討論，以符合實際製程之需求。