

# 研磨液組成及機械變數對鋁化學-機械拋光製程中 電化學性質影響之研究

林義雄、陳瑞琴、蔡文達

## Effects of Slurry Composition and Mechanical Parameter on the Electrochemical Behaviors of Aluminum During CMP Process

Yi-Hsiung Lin, Jui-Chin Chen, and Wen-Ta Tsai

### 摘要

本研究主要分析鋁在化學機械拋光 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 過程中的電化學性質，探討在靜態及研磨過程中，改變溶液的 pH 值及添加  $H_2O_2$  與否對電化學行為及化學溶解速率的影響；同時瞭解研磨壓力及研磨盤轉速對研磨速率及電化學反應的作用。實驗結果顯示，在靜態環境下鋁展現穩定的鈍化行為。降低 pH 值或添加  $H_2O_2$  皆可有效提高腐蝕電位及鈍態電流密度。不過鈍化現象在研磨狀態下則無法維持，轉而呈現活化溶解的情況。在研磨狀態下，研磨速率會隨著 pH 值的上升而略為下降，但電化學實驗所量測到之腐蝕電流密度 ( $i_{corr}$ ) 卻反而提高。 $H_2O_2$  的添加會影響腐蝕電位，使其提高了約 500mV，對於腐蝕電流密度則影響不大。無論是改變研磨盤轉速或研磨壓力，所得到的極化曲線圖並不會有明顯的差異，顯示在本研究的實驗條件範圍內，機械變因對電化學反應的影響很小，且由研磨速率所得的結果顯示，其並未遵守 Preston's equation，但隨著研磨壓力及研磨盤轉速的增加，研磨速率仍有上升的趨勢。由XPS之結果顯示，隨著 pH 值的增加，有利於反應生成  $Al_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$  及  $AlPO_4$ 。

關鍵字: 鋁、化學機械拋光法 (CMP)、電化學。

### ABSTRACT

The electrochemical behaviors of Al during chemical mechanical polishing (CMP) process were investigated. The effects of pH and  $H_2O_2$  on the chemical dissolution rate at static state or under polishing condition were explored. The influences of polishing pressure and platen speed on the changes of electrochemical behavior and removal rate were also studied. The experimental results showed that Al exhibited stable passivation in the slurry investigated at stress free condition.

---

\* 國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering National Cheng Kung University Tainan, Taiwan, R.O.C.

Both the corrosion potential and the current density were increased by reducing the pH and/or by adding  $H_2O_2$  in the slurry. Under polishing condition, however, passivation could no longer exist. The removal rate was decreased slightly while the dissolution current density was increased by increasing the pH of the slurry. The adding of  $H_2O_2$  caused an increase of corrosion potential by 500mV but without affecting the current density. The experimental results also showed that either platen speed or polishing pressure exerted no effect on the potentiodynamic polarization behavior under polishing condition, demonstrating the negligible effect of mechanical factor on the electrochemical reaction. Furthermore, the results clearly showed that though Preston's equation was not obeyed the removal rate was still increased with increasing polishing pressure and platen speed. The XPS analyses reveal that the formations of  $Al_2O_3$  and  $AlPO_4$  were prevailed when the slurry pH was increased.

Keywords: Aluminum, Chemical Mechanical Polishing (CMP), Electrochemistry.

## 一、前言

近年來在半導體工業中，由於積體電路的設計愈趨複雜且線路的密度也越來越高，為了消除階梯覆蓋 (Step Coverage) 所造成的差異，且增進光蝕刻 (Photolithography) 的解析度及精確度，使得蝕刻後所鍍上去的金屬線較直且平，因此平坦化的技術逐漸受到重視。常用的平坦化製程，如回蝕法 (Etch back)、流動化法 (Spin on glass, SOG) 等皆屬於局部的平坦方法，平坦化的區域在  $100\ \mu\text{m}$  以下。目前惟有化學機械拋光法 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 的技術才能達到全面平坦化的程度<sup>(1-5)</sup>。

化學機械拋光法是一種結合化學反應與機械研磨的平坦化過程，除了如平常拋光所需的水及研磨粒子 (particle) 外，於研磨液中還添加了許多的化學藥品，以調整研磨液 (slurry) 之 pH 值、研磨時的電位值及改善研磨粒子的懸浮性等，其目的是藉由化學反應的作用，以降低單純的機械研磨所容易造成的不均勻性 (non-uniformity)；此外亦可藉由化學反應所具有選擇性的特點，能有效的避免過拋光 (over polishing) 等問題。

然而 CMP 是結合化學與機械變因的平坦化製程，在複雜的條件下，要將影響過程的因子 (例如：機械變數、研磨液組成及研磨襯墊的特性等) 區分出來是一件困難的工作<sup>(6)</sup>。在銅的 CMP 研究方面：根據 R. Carpio<sup>(7)</sup> 等學者指出，增加研磨正向壓力或研

磨盤轉速皆會提高研磨的速率 (Removal rate)。而 D. Zeidler<sup>(8)</sup> 等學者於研究添加氧化劑對銅的 CMP 影響方面，顯示提高氧化劑如  $H_2O_2$  的含量，則會提高腐蝕電位值 ( $E_{\text{corr}}$ )，但研磨速率卻隨之下降。至於在鋁的 CMP 研究方面，根據 W.-T. Tseng<sup>(9)</sup> 等學者指出：於  $H_3PO_4$  水溶液之環境下，隨著 pH 值的提高，研磨速率有略為下降的趨勢。

目前被選擇做為多層金屬內連接線 (interconnect) 的材料包含了鋁、銅及鎢，其中由於鋁及其合金的硬度低且電化學的性質複雜，使得目前在鋁的 CMP 研究方面相當地缺乏。然而鋁及其合金具有電阻係數低的優點，可以滿足積體電路中具低電阻的需求，且鋁對二氧化矽的附著性亦佳，使得製程簡單，故期望將廣泛地用於積體電路上。

如前所述，化學機械拋光法是一種結合化學反應、機械研磨及其交互作用的平坦化過程，本研究主要以電化學的方法來探討影響鋁-化學機械拋光法的變因：第一是以化學反應為基礎的研究，探討鋁在靜態及研磨過程中，改變溶液的 pH 值及添加  $H_2O_2$  與否對電化學行為及化學溶解速率的影響；第二是以機械研磨為基礎的研究，探討研磨壓力及研磨盤轉速對研磨速率及電化學反應的影響。

## 二、實驗方法

本研究所使用的材料為純度 99.68% 之 Al，其

化學成分如表一所示。將鋁板切割成面積為 1cm × 1cm 後接以銅導線，再以冷鑲埋樹脂鑲埋之，固化後將試片以碳化矽砂紙研磨至 #800，然後以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 (1 μm) 施以粗拋光。

研磨溶液為 5vol.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid 水溶液，添加 2.5vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 以調整溶液之氧化性；另外以 KOH 調整其 pH 值為 2、3、4、5；於研磨試驗中，另外添加 5wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 (0.05 μm)。

電化學性質量測使用 EG&G Model 362 恆電位儀控制電位及記錄電流，以飽和甘汞電極為參考電極，白金薄片為輔助電極。動電位極化曲線量測時，以 1mV/sec 的掃描速率由負電位往正電位方向掃描。實驗裝置如圖 1 所示。在模擬化學機械拋光的狀態下，進行電化學試驗時，研磨壓力的範圍為 3 ~ 9 psi，而研磨盤轉速的範圍為 60 ~ 100 rpm。

在量測研磨速率方面，將試片以洛氏硬度試驗機 (100 kg, 1/16 in. 鋼球) 打一個凹痕，使用 α-step 分別量測研磨前及研磨後之凹痕底部距表面深度值的最低點並記錄之，將前後所量測數據之差值除以時間即為研磨速率。

經研磨過後之試片，以去離子水略加清洗試片表面，隨即以 X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 進行表面生成物之分析。

### 三、 結果與討論

圖 2 為鋁分別在添加及未添加 2.5vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之 5vol.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid 水溶液中，pH 值的改變及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的添加對極化曲線的影響圖。在 pH 的影響方面，由圖中可以看出無論是否添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，鈍態電流密度隨著 pH 值的上升而下降，而腐蝕電位值 (E<sub>corr</sub>) 亦隨著 pH 值的上升而有略為提高的趨勢，而從 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 的電位 - pH 關係圖<sup>(10)</sup> (Pourbaix diagram) 中得知，在 pH 值小於 4 的水中，鋁會溶解而以 Al<sup>3+</sup> 的狀態存在。但從本實驗所得之極化曲線圖可見，在含 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 及 citric acid 的水溶液中，

pH 值小於 4 時，仍發生陽極鈍化現象。顯示在此水溶液中鋁表面會生成一層鈍化膜，而此鈍化膜會減緩鋁基材繼續與溶液發生氧化。至於添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的影響方面，亦可從圖 2 中看出：(1) 在相同的 pH 值環境下，鋁在添加了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的水溶液中，其 E<sub>corr</sub> 值提高了約 500mV；(2) 在相同的 pH 值環境下，添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對鈍化區的電流密度影響不大；(3) 無論 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的存在與否，pH 值的上升會造成鈍態電流密度的下降。上述現象的肇因在於 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 為氧化劑，當其添加於水溶液時，會促進陰極還原反應而造成電位的提高，根據混合電位理論 (mixed potential theory)，如圖 3 所示，E<sub>corr</sub> 值會因 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的存在而上升。而在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液中，即使不含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，亦可生成具有減緩氧化速率的鈍化膜，因此陽極反應不會因為添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 而有明顯的差異，以致於在相同的 pH 值環境下，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的添加並不會影響到鈍態電流密度。

此外，為了瞭解溶液組成對表面生成物的影響，將試片浸泡在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + citric acid 水溶液中 30 分鐘後，以去離子水略加清洗試片表面，隨即以 XPS 分析 Al、P、O、之光譜圖可能出現的化合物或吸附物，其結果如表二所示。在磷的光譜圖上所分析得到的應為 AlPO<sub>4</sub>，而從鋁的光譜圖上則可能分析到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 及 AlPO<sub>4</sub>，氧的光譜圖上則可分析到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，所以鋁在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液經反應後，表面所生成之生成物為 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub> 及 AlPO<sub>4</sub>，其可能的反應為：

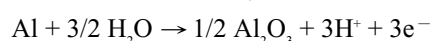
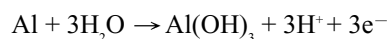


圖 4 是鋁在 pH=3 和 pH=4 之 5vol.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid 的水溶液中，經浸泡過後 Al 2p<sub>1/2</sub> 及 P 2p<sub>1/2</sub> 之光譜圖。由圖中顯示，隨著 pH 值的上升 Al<sup>3+</sup> 及 P 2p<sub>1/2</sub> 之峰值亦隨之提高，也就是在較高的 pH 值下，鋁在含 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的水溶液中，隨著 pH 值的

提高，鋁表面之生成物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ ) 的含量或厚度會增加。在添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的效應方面，如圖 5 所示，由  $\text{Al } 2p_{1/2}$  的光譜圖得知，在  $\text{pH}=3$  下無論添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  與否，其  $\text{Al}^{3+}$  的峰值並沒有明顯的改變。在  $\text{P } 2p_{1/2}$  的光譜圖上，水溶液中添加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{AlPO}_4$  峰值之強度會有略為上升的現象。因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加，並不會大幅地增加其氧化及磷酸鹽化的反應速率，即表面生成物之組成及厚度，不會因為  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加而有太大的變化。

從研磨狀態中之極化曲線圖 (圖6) 中可看出，無論有沒有添加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，鋁在  $5\text{vol.}\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 0.5\text{M citric acid} + 5\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3 (0.05 \mu\text{m})$  的研磨漿液中，其  $E_{\text{corr}}$  值隨著  $\text{pH}$  值的升高而下降；但陽極電流密度卻隨  $\text{pH}$  值之上升而上升，此與在靜態下所表現之動電位極化曲線結果恰好相反。而在相同的  $\text{pH}$  值環境下，鋁在添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的水溶液中，其  $E_{\text{corr}}$  值提高了約  $500\text{mV}$ ，而腐蝕電流密度則沒有明顯的改變，且並沒有鈍化的現象發生。由圖3之混合電位示意圖來解釋於研磨狀態下電化學行為的表現，於研磨狀態下，腐蝕產物將不會附著於表面，如此便不會有鈍化的現象發生，而以活化控制 (activation control) 的陽極反應產生極化，如圖3所示，陽極反應速率由實線轉變為虛線，造成在研磨狀態下，添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  會使腐蝕電流 ( $i_{\text{corr}}$ ) 提高的現象。

圖7是在不同  $\text{pH}$  值之  $2.5\text{vol.}\% \text{H}_2\text{O}_2 + 5\text{vol.}\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 0.5\text{M citric acid} + 5\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3 (0.05 \mu\text{m})$  研磨漿液中，經 CMP 後  $\text{Al } 2p_{1/2}$  及  $\text{P } 2p_{1/2}$  之光譜圖，隨著  $\text{pH}$  值上升  $\text{Al}^{3+}$  及  $\text{P } 2p_{1/2}$  之峰值亦隨之提高，也就是在較高的  $\text{pH}$  值下，將生成較厚的氧化鋁 (或氫氧化鋁) 及磷酸鋁。圖8是添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  的效應方面，在  $\text{pH}=3$  下， $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Al}$  及  $\text{AlPO}_4$  的峰值並沒有因為添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  而有明顯的不同，這表示添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  雖然可使電位上升約  $500\text{mV}$ ，但其氧化及磷酸鹽化生成物之含量並沒有因  $\text{H}_2\text{O}_2$  的存在而相對的增加。

比較圖4~5與圖7~8的光譜強度，可以發現後者較前者為低，即在研磨狀態下的腐蝕產物大部

分已被移除。

圖9為  $\text{pH}$  值與  $\text{H}_2\text{O}_2$  對鋁 CMP 研磨速率的影響之關係圖。從圖中可以看出，提高溶液的  $\text{pH}$  值或添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  會使研磨速率降低，其中又以  $\text{H}_2\text{O}_2$  的添加影響最大。根據 Kaufman 的理論<sup>(11)</sup>，鎢金屬的 CMP 機構主要是金屬氧化物的生成及隨後被研磨去除，此過程反覆進行，而完成平坦化的作用。上述機構亦被用來解釋鋁金屬 CMP 的反應<sup>(12-14)</sup>。不過因為鋁鈍化的速率極快<sup>(15)</sup>，在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的條件下，鈍化速率更快，且鈍化層厚度更厚，機械研磨無法完全去除鈍化層，以致於在含有  $\text{H}_2\text{O}_2$  的研磨漿液中，研磨速率較在不含  $\text{H}_2\text{O}_2$  的研磨漿液中為低。

圖10顯示研磨條件對鋁在  $\text{pH}=4$ ， $5\text{vol.}\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 0.5\text{M citric acid} + 2.5\text{vol.}\% \text{H}_2\text{O}_2$  且含有  $5\text{wt.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  之極化曲線的影響。從圖中得知，於研磨狀態下， $E_{\text{corr}}$  值會隨之下降而陽極電流密度會隨之提高，此與 Carpio<sup>(7)</sup> 所發表之  $\text{Cu}$  於  $0.05\text{N}$  之  $\text{KMnO}_4$  水溶液中研磨，以及 Kneer<sup>(16)</sup> 所發表之  $\text{W}$  於  $0.1\text{M}$  之  $\text{KIO}_3$  水溶液中研磨之極化曲線結果相同。兩位學者皆指出，在研磨狀態下，當研磨時所施之正向壓力及研磨盤轉速大於一定值後，金屬表面便會來不及生成具有保護性的鈍化膜，造成金屬基材直接與溶液反應，因此得到  $i_{\text{corr}}$  上升而  $E_{\text{corr}}$  下降的結果。這種現象亦可由圖3混合電位示意圖中來解釋，即在研磨狀態下，由於表面部分或全部失去  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{AlPO}_4$  等鈍化膜的保護，因此陽極反應曲線將由鈍化狀態轉變為活化狀態 (如圖陽極反應由實線轉變成虛線)，造成  $E_{\text{corr}}$  下降而  $i_{\text{corr}}$  上升的現象。

圖11為鋁在不同的研磨壓力下，經 CMP 過程後所量測之研磨速率及其在相同環境條件下，經由  $i_{\text{corr}}$  所計算出之溶解速率比較圖。從圖中得知 CMP 的研磨速率遠大於溶解速率，且亦大於單純機械研磨之研磨速率，雖然化學溶解速率皆偏低，僅約  $10\text{\AA}/\text{min}$  左右，但機械研磨加入化學因子之後，其所表現出來之研磨速率卻遠大於單純的機械研磨速率與化學溶解速率之總和，因此可以得知，在化學

機械拋光過程中，機械與化學的交互作用是相當的大，造成研磨速率因此而大幅地增加。且從圖中得知，無論是 CMP 之研磨速率或機械研磨速率，在改變研磨壓力的環境中並沒有遵守 Preston's equation (17)，不遵守 Preston's equation 可能的原因有二：

(1) 鋁是一種硬度較低的金屬，而Preston's equation 為應用於玻璃或矽晶片等硬脆材質之研磨經驗式，兩者之間有明顯的差異。(2) 壓力的增加，因為環境的變化或較複雜的化學反應，可能使  $K_p$  (Preston's constant) 值改變。

圖 12 為鋁在不同研磨盤轉速下經 CMP 過程後所量測之研磨速率，及其在相同環境下，經由  $i_{corr}$  所計算出之溶解速率比較圖，從圖中得知 CMP 的研磨速率遠大於化學溶解速率，雖然沒有遵照Preston's equation，即研磨速率與研磨盤轉速成正比，但隨著研磨盤轉速的增加，研磨速率亦有上升的趨勢。

## 四、結論

1. 靜態下，鋁板在 5vol.%  $H_3PO_4$  + 0.5M citric acid 水溶液中，添加  $H_2O_2$  會提高  $E_{corr}$  值約 500mV，而鈍態電流密度則不會因為添加  $H_2O_2$  而有太大的差異。無論  $H_2O_2$  的存在與否，pH 值的上升會造成陽極電流密度的下降。
2. 研磨狀態下，無論有沒有添加  $H_2O_2$ ，鋁在 5vol.%  $H_3PO_4$  + 0.5M citric acid + 5wt.%  $Al_2O_3$  (0.05  $\mu$ m) 漿液中，隨著 pH 值的升高， $E_{corr}$  值隨之下降，但陽極電流密度則反而提高。在相同的 pH 值下，鋁在上述添加  $H_2O_2$  的漿液中，其  $E_{corr}$  值比未添加  $H_2O_2$  時提高了約 500mV，而陽極電流密度則沒有明顯的改變。相同溶液中，研磨狀態下之  $E_{corr}$  值會比靜態下之  $E_{corr}$  值低而陽極電流密度會隨之提高。
3. 鋁在 5vol.%  $H_3PO_4$  + 0.5M citric acid + 5wt.%  $Al_2O_3$  (0.05  $\mu$ m) 漿液中，在 pH=2 ~ 4 的範圍內，研磨速率隨著 pH 值有略為降低的現象。不過在

添加  $H_2O_2$  的漿液中，研磨速率明顯地較在未添加  $H_2O_2$  的漿液中為低。

4. 鋁在 pH =4 之 5vol.%  $H_3PO_4$  + 0.5M citric acid + 2.5vol.%  $H_2O_2$  + 5wt.%  $Al_2O_3$  (0.05  $\mu$ m) 漿液中，CMP 的研磨速率遠大於溶解速率，亦大於單純機械研磨之研磨速率，而研磨速率雖然沒有遵守 Preston's equation；但隨著研磨壓力或研磨盤轉速的增加，研磨速率仍有上升的趨勢。
5. 由 XPS 分析得知，於  $H_3PO_4$  水溶液中，鋁表面的生成物主要為  $Al_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$  及  $AlPO_4$ ，且隨著 pH 值的提高表面生成物的厚度亦隨之增加。

## 五、誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會（計畫編號 NSC 86-2216-E-006-045）提供經費上的援助。

## 六、參考文獻

1. R. Iscoff, Semiconductor International, May 1993, p. 72
2. M. A. Fury, Semiconductor International, Nov. 1995, p. 123
3. M. A. Fury, Solid State Technology, Apr. 1995, p. 47
4. M. A. Fury, Solid State Technology, Jul, 1995, p. 81
5. W. J. Patrick, W. L. Guthrie, C. L. Standley, and P. M. Schiabile, J. Electrochem. Soc., Vol.138, no.6, 1991, p. 1778
6. L. M. Cook J. F. Wang, D. B. James, and A. R. Sethuraman, Semiconductor International, Nov. 1995, p. 141
7. R. Carpio, J. Farkas, and R. Jairath, Thin Solid Films, Vol.266, 1995, p. 238
8. D. Zeidler, Z. Stavreva, M. Plotner, and K. Drescher, Microelectronic Engineering, Vol.33,

1997, p. 259

9. W.-T. Tseng, J. Wu, and Y.-S. Chang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol.477, 1997, p. 125
10. Marcel Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", National Association of Corrosion Engineer, 1974, p. 171
11. F. B. Kaufman, D. B. Thomson, R. E. Broadie, M. A. Jasa, W. L. Guthrie, D. J. Pearson, and M. B. Small, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, no. 11, 1991, p. 3460
12. Hong-Shi Kuo and Wen-Ta Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, no. 1, 2000, p. 149
13. Hong-Shi Kuo and Wen-Ta Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, no. 6, 2000, p. 2136
14. Hong-Shi Kuo and Wen-Ta Tsai, *Material Chemistry and Physics*, Vol. 69, 2001, p. 53
15. Wen-Ta Tsai and Tsung-Min Huang, *Thin Solid Films*, Vol. 379, 2000, p. 107
16. E. A. Kneer, C. Raghunath, V. Mathew, and S. Raghavan, *J. Electrochem. Soc.*, vol.144, no.9, 1997, p. 3041
17. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan Press, 1991

表1. 鋁金屬之化學成份

Table 1. Chemical composition of aluminum.

化學成分	Al	Si	Fe	Ti
含量(wt%)	99.68	0.1	0.2	0.01

表2. 鋁在  $H_3PO_4$  + citric acid 水溶液中浸泡30分鐘後，以 XPS 分析 Al、P、及 O 可能出現之化合物或吸附物

Table 2. XPS for Al, P and O after immersing Al in  $H_3PO_4$  + citric acid solution for 30 minutes.

元素光譜	Al 2p <sub>1/2</sub>	P 2p <sub>1/2</sub>	O 1s
可能產物及鍵結能 (Binding Energy, eV)	Al(OH) <sub>3</sub> 74.3	AlPO <sub>4</sub> 132.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 531.0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 73.85	P <sup>0</sup> 130.2	Al(OH) <sub>3</sub> 533.4
	AlPO <sub>4</sub> 132.9		H <sub>2</sub> O 532.2
	Al <sup>0</sup> 72.85		

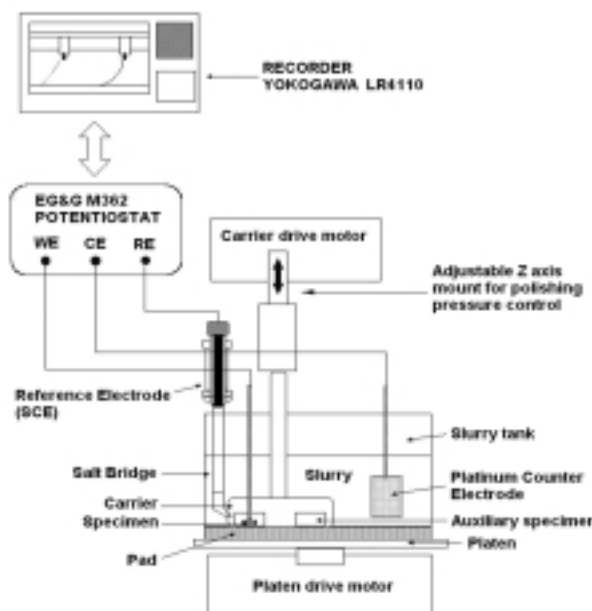


圖1. 研磨狀態下之電化學實驗設備配置示意圖  
Fig.1 Schematic diagram showing the polisher connecting with the electrochemical instruments.

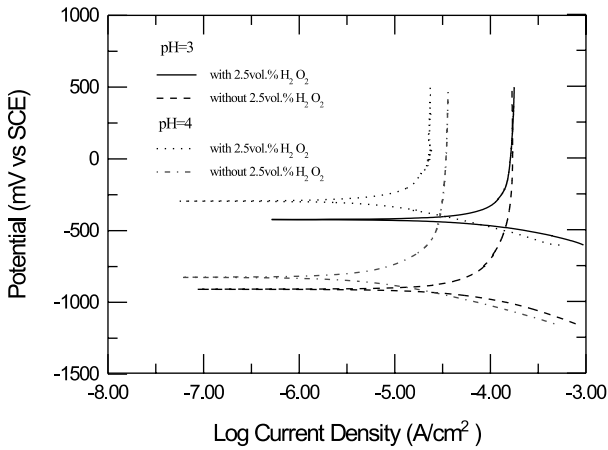


圖2. 靜態下，pH 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 對鋁在 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid 水溶液中之極化曲線的影響

Fig.2 Effects of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the potentiodynamic polarization curves of aluminum in 5vol.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid solutions.

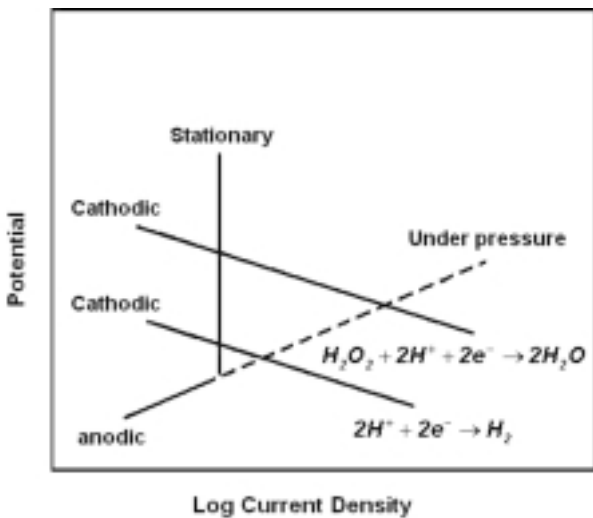


圖3. 在 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液中研磨壓力對鋁之陽極極化性質影響示意圖

Fig.3 Schematic diagram showing the effect of contact pressure on the anodic polarization behavior of aluminum in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution.

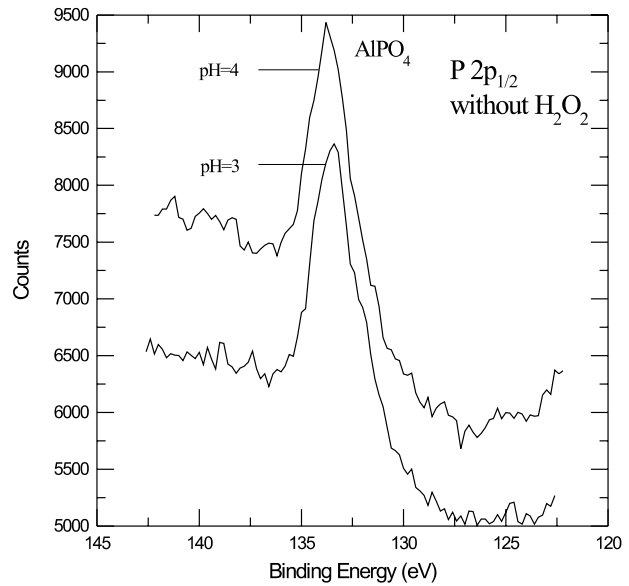
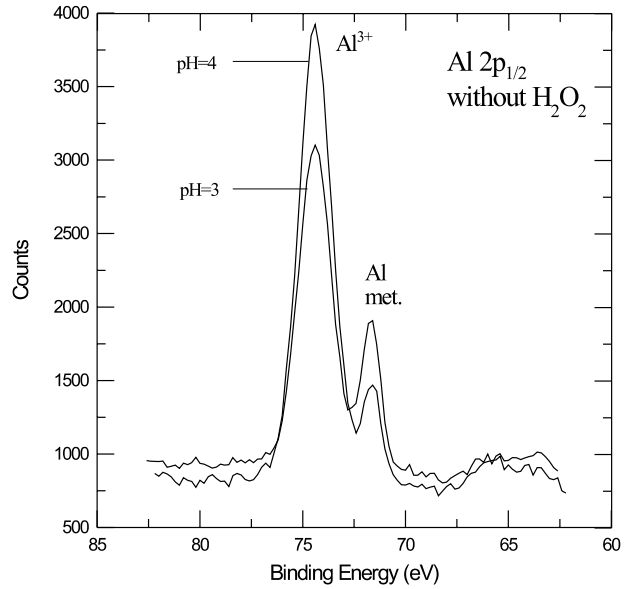


圖4. 鋁在 pH=3 和 pH=4 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid 的水溶液中浸泡 30 分鐘後，以 XPS 分析 Al 2p<sub>1/2</sub> 及 P 2p<sub>1/2</sub> 之光譜圖

Fig.4 XPS for Al 2p<sub>1/2</sub> and P 2p<sub>1/2</sub> after immersing Al in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid solutions with pH=3 and pH=4 for 30 minutes.

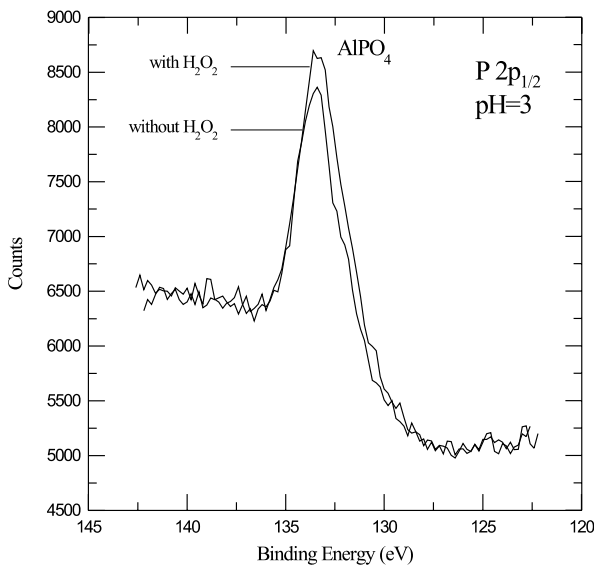
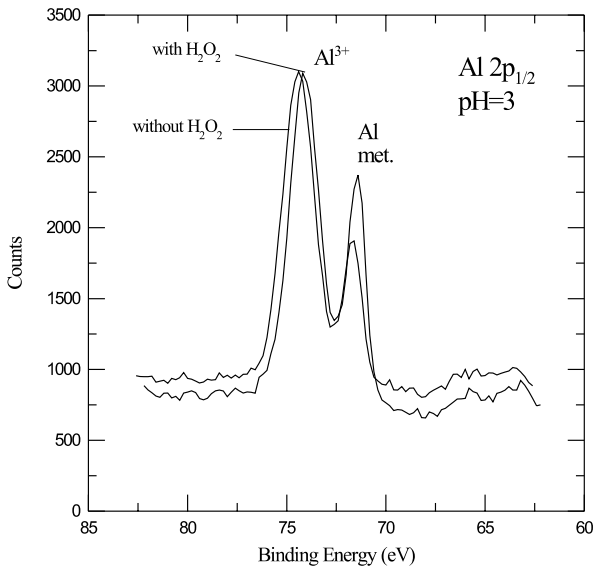


圖5. 鋁在 pH=3 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的水溶液中浸泡 30 分鐘後，以 XPS 分析 Al 2p<sub>1/2</sub> 及 P 2p<sub>1/2</sub> 之光譜圖

Fig.5 XPS for Al 2p<sub>1/2</sub> and P 2p<sub>1/2</sub> after immersing Al in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions with pH=3 for 30 minutes.

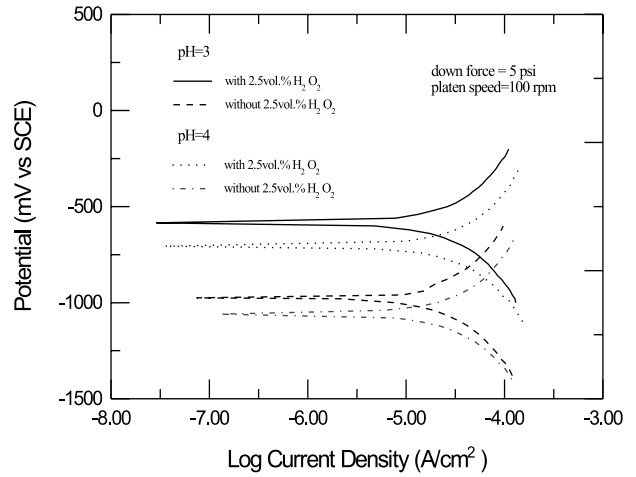


圖6. 研磨狀態下，鋁在添加及未添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 5wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.05 μm) 研磨漿液中之極化曲線圖

Fig.6 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the potentiodynamic polarization curves of aluminum in 5vol.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) slurry.



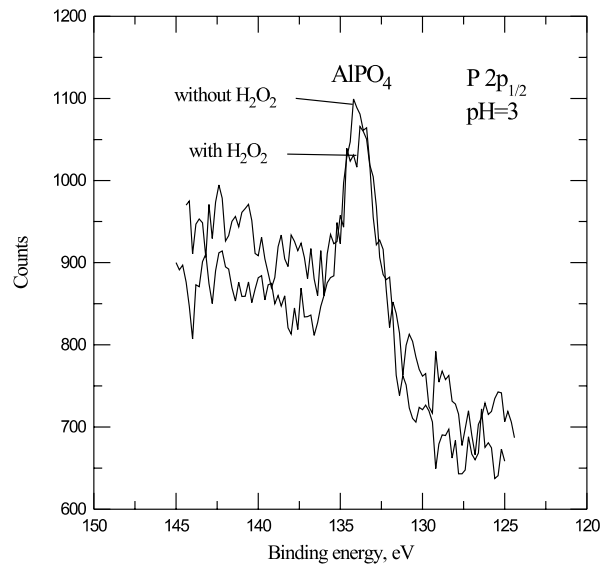
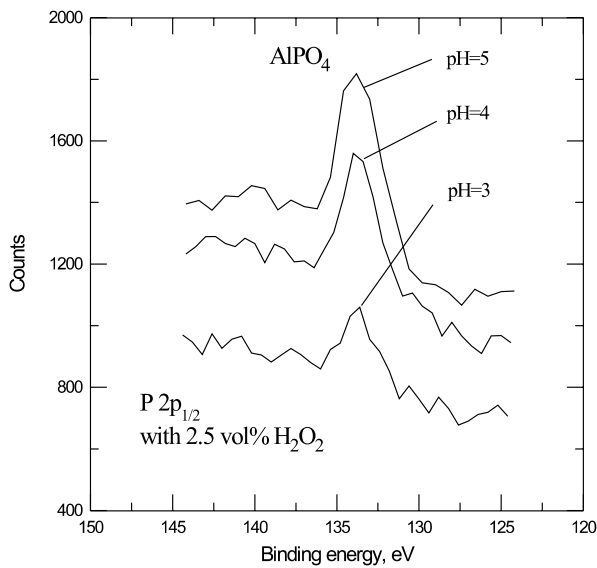
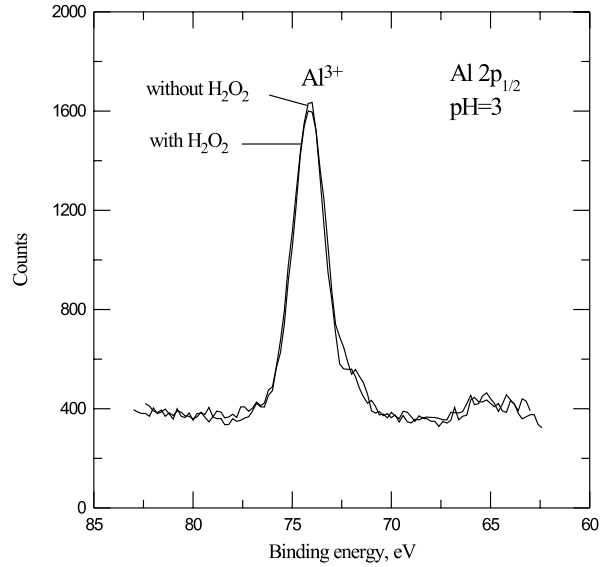
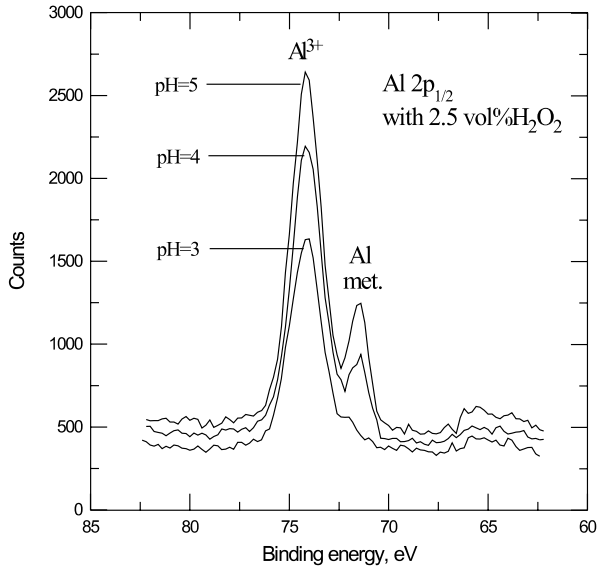


圖7. 鋁在不同 pH 值的 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm)之研磨漿液中，經過 CMP 後，以 XPS 分析 Al 2p<sub>1/2</sub> 及 P 2p<sub>1/2</sub> 之光譜圖

Fig.7 XPS for Al 2p<sub>1/2</sub> and P 2p<sub>1/2</sub> after Al CMP in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) slurry with different pH.

圖8. 鋁在 pH=3 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.05 μm) 研磨漿液中，添加及未添加 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，經過CMP 後，以 XPS 分析 Al 2p<sub>1/2</sub> 及 P 2p<sub>1/2</sub> 之光譜圖

Fig.8 XPS for Al 2p<sub>1/2</sub> and P 2p<sub>1/2</sub> after Al CMP in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) slurry with and without 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH=3).

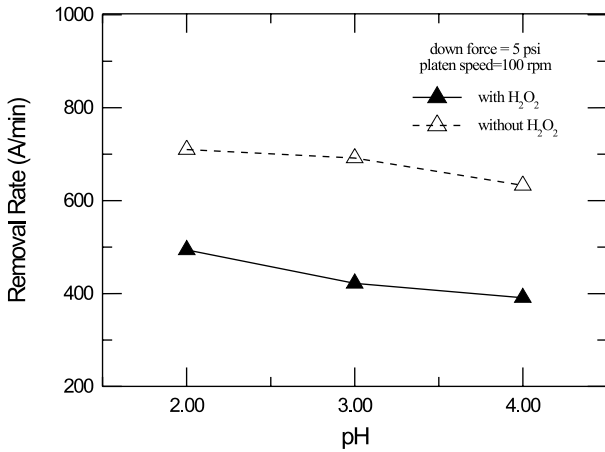


圖9. 研磨狀態下，鋁在添加及未添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 5wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) 研磨漿液中，pH vs. Removal Rate 之關係圖

Fig.9 Effect of pH on the removal rate of aluminum CMP in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 5wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) slurry with and without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

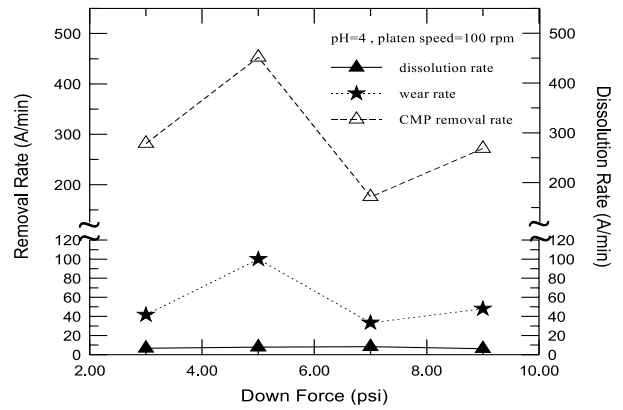


圖11. 鋁在 pH=4 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) 研磨漿液中，固定研磨盤轉速為 100 rpm，改變研磨壓力對研磨速率及溶解速率之影響

Fig.11 Effect of down force on the removal rate and the dissolution rate of aluminum at a platen speed of 100 rpm in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) slurry with pH=4.

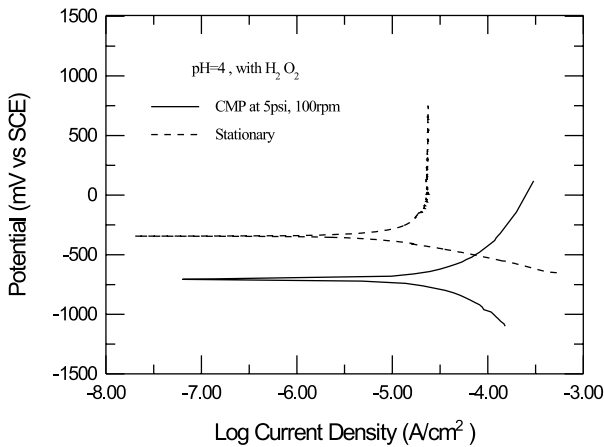


圖10. 鋁在 pH=4 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) 水溶液中，分別於研磨狀態及未研磨狀態下之極化曲線的影響

Fig.10 Effect of polishing on the potentiodynamic polarization curves of aluminum in 5vol.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) solutions with pH=4.

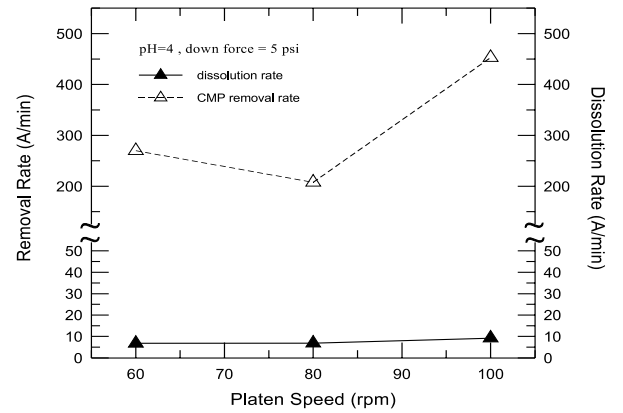


圖12. 鋁在 pH=4 之 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) 研磨漿液中，固定研磨壓力為 5 psi，改變研磨盤轉速對研磨速率及溶解速率之影響

Fig.12 Effect of platen speed on the removal rate and the dissolution rate of aluminum at 5 psi down force in 5vol.%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5M citric acid + 2.5vol.%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 5wt.%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.05 μm) slurry with pH=4.