

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis



利用電滲流蝕刻微/奈米管道之輸送現象之理論研究

Theoretical study of the transport phenomena of  
etching process using electroosmosis in micro/nano  
channels

林柏宇

Po-Yu Lin

指導教授：李雨 博士

Advisor: U Lei, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024

## 誌謝

在研究所的求學過程中，要感謝的人有很多，因為你們的慷慨付出、鼓勵與支持，才讓我得以完成學業，也才有這篇論文的誕生。



首先要感謝的是爸爸與媽媽，感謝你們辛苦的養育我到 24 歲，讓我一路上可以不用煩惱家裡狀況、安穩求學，也願意把工作辛苦賺的錢寄給我當我的生活費，每次拿到錢總想著快點獨立，減輕你們的負擔，同時也感謝你們當我苦惱、壓力大的時候願意聽我訴說苦衷，以及給予避風港，我愛你們。

也要感謝爺爺、奶奶、姑姑與弟弟，因為你們的存在，讓家庭多了許多歡笑聲與和樂融融，讓我回到家總有家庭溫暖來迎接我，並且總是給予我精神上的支持與鼓勵，謝謝你們，我愛你們。

最重要的要感謝我的研究指導老師，李雨教授。老師溫柔敦厚的個性以及厚實的理論基礎，讓我在研究生中，可以安穩的航行，不會受到太大的風雨，每當我有疑問時，老師總是會給與精準的建議，讓我可以少走很多歪路，使研究可以如期完成。也很感謝老師很大方地給予學生津貼與更新實驗室設備，使我的研究生活得以更順利進行。能成為老師的第 96 位學生，是我莫大的榮幸。

也要謝謝我的實驗室好夥伴禹嘵，讓我遇到問題可以有人一起討論，也謝謝英傑學長，在我遇到學業與溝通問題時，可以提出建設性建議及時解決，以謝謝棋文、志麟學弟，有你們在讓實驗室增添很多歡笑。也謝謝聖偉、奕頎與瑨霖，每當我苦惱時總是找我去吃好吃的東西轉換心情，或是聽我發牢騷並幫助我解決困難。也謝謝重要的人生導師雷顯宇，雷公的話總是很智慧，因為你的話讓我了解很多生大道理，並且可以樂觀看待各種磨練，保持好心情。謝謝你們。

也要謝謝我的女朋友欣庭，願意在我研究碰壁時聽我發牢騷，並且給予鼓勵與安慰，同時也願意在我煩悶時陪我出去玩，讓我心情得以轉換，如期完成論文。

最後要謝謝沒有在上面一一列出的人們，因為有你們的幫助，使我可以完成這篇論文，這篇論文不僅僅是我個人的成就，更是大家共同的努力結晶，感謝大家。



## 摘要

濕蝕刻，是通過液體環境中的化學反應以及流體流動的攪動來去除固體材料的過程，在半導體製造中是一個重要的製程。隨著半導體器件的關鍵尺寸縮小到奈米級，在製造過程中基板上會出現微米和奈米通道。通常在進行進一步製程之前，會需要清潔通道底部，而濕蝕刻是其中一個有發展性的清潔方法。本研究提出使用電滲流來增強蝕刻性能，因為其與晶圓和拋光板相對運動所產生的庫埃特流動 (Couette flow) 相比，電滲流可能可以提供更大及均勻的壁面剪切應力、而剪切應力的大小與濕蝕刻的效果呈正相關的變化。本研究回顧傳統濕蝕刻所使用之剪切機制驅動與具平移效應驅動之剪切機制對其進行理論分析，並將其與電滲機制驅動之理論進行比較，研究電滲機制驅動之濕蝕刻是否具有優勢。

在假設二維電滲流和均勻電滲流速度的情況下，通過解連續方程式、含靜電力項的 Navier-Stokes 方程式和質量傳遞方程式，本文解得速度場、蝕刻劑濃度場和材料去除率 (Material Remove Rate，簡稱為 MRR) 之分析解。另通過使用 COMSOL 軟件本文也進行了詳細的數值計算 (本文所有蝕刻的質傳模擬均為三維，並採用電滲流速度的解析解)，進一步計算 MRR 與不均勻度 (Degree of Non-Uniformity of Material Removal Rate，簡稱為 MRRNU)，並和分析解結果相互驗證。對於純庫埃特驅動情況，本研究亦進行分析與計算，其所獲的 MRR 與文獻中銅蝕刻的實驗結果相符 (解析和計算的誤差分別為 10.1% 和 10.3%)。比較庫埃特流和電滲流驅動機制的結果，以對銅進行蝕刻為例，當輸入電場為 1000 V/m 時，前者的 MRR 及 MRRNU 分別比後者高 10.8% 及低 6.2%；當輸入電場提升為 10000 V/m 時，則分別高出 8.3% 及高 15.8%。電滲流驅動所得之 MRR 在輸入電場為 10000 V/m 時雖稍差於傳統的庫埃特流所驅動者，但其蝕刻的均勻度 (MRRNU 愈低) 却可獲相當幅度的提升。若要同時提升電滲機制蝕刻之 MRR 與 MRRNU，可將流場效電晶體 (FlowFET) 結合電滲機制，以提升電滲機制濕蝕刻之應用潛力。

關鍵詞：濕蝕刻、製程、庫埃特流、電滲流、材料去除率(MRR)、材料去除率不均勻度(MRRNU)

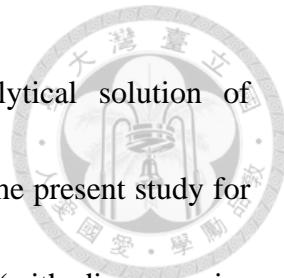




## Abstract

Wet etching, removing solid material via chemical reaction in liquid environment together with the agitation from fluid flow, is an important process in semiconductor manufacturing. As the critical dimensions of semiconductor devices are down to nano sizes, micro and nano channels occur on the substrate during the manufacturing processes. It is usually required to clean the bottom of the channels prior to further processes, and wet etching is one of the promising tools for cleaning. It is proposed in this study to enhance the etching performance using electroosmosis as it might provide larger and more uniform shear stress at wall in comparing with that through the relative motion of the wafer and the polishing pad (Couette-type). This study reviews and theoretically analyzes the Couette-type and sweeping Couette-type driving mechanisms used in traditional wet etching, comparing them with the theory of electroosmotic mechanisms to investigate whether electroosmotic-driven wet etching has advantages.

The velocity field, the concentration field of the etchant and the material removal rate (MRR), were obtained analytically by solving the continuity, the Navier-Stokes equation with electrical force term, and the mass transfer equation, under the assumptions of 2D electroosmosis flow and uniform electroosmosis velocity. The degree of nonuniformity in polishing rate (MRRNU) and the analytical results were further calculated/validated through detailed numerical calculation via the aid of COMSOL



software (etching simulation are all 3D with substituting analytical solution of electroosmosis velocity). For the purely Couette-type driving case, the present study for MRR agrees with the experiment in literatures of copper etching (with discrepancies 10.1% and 10.3% for analysis and calculation). For the comparison of the Couette-type and electroosmotic driving mechanisms, the former is 10.8% better for MRR and 6.2% better for MRRNU than the latter when the applied electric field for electroosmosis is 1000 V/m. For the comparison of the 10000 V/m and 1000 V/m electric field condition, the former is 8.3% better for MRR and 15.8% better for MRRNU. The MRR driven by electroosmosis at an electric field of 10,000 V/m is slightly less than that driven by traditional Couette flow, but the etching uniformity (with a lower MRRNU) is significantly improved. To simultaneously enhance the MRR and MRRNU of the electroosmotic driving mechanism, a flow field-effect transistor (FlowFET) can be combined with the electroosmotic driving mechanism to increase the application potential of electroosmotic wet etching.

**Keywords:** Wet etching, Process, Couette flow, electroosmosis, Material Removal Rate (MRR), Degree of Non-Uniformity of Material Removal (MRRNU)



## 目次

誌謝 .....	ii
摘要 .....	ii
Abstract.....	iv
目次 .....	vi
圖次 .....	viii
表次 .....	xi
符號說明 .....	xii
<b>第一章 緒論 .....</b>	<b>1</b>
1.1 銅濕蝕刻介紹 .....	2
1.2 文獻回顧 .....	3
1.3 研究動機 .....	7
<b>第二章 理論分析 .....</b>	<b>9</b>
2.1 物理模型 .....	9
2.2 剪切機制驅動下流場之理論分析 .....	11
2.3 具平移效應剪切驅動機制之理論分析 .....	15
2.4 電滲驅動機制之流場與濃度之理論分析 .....	19
<b>第三章 計算方法 .....</b>	<b>26</b>
3.1 Comsol 簡介 .....	26
3.2 物理模式的建構 .....	26
3.3 流體性質與參數設定 .....	28
3.4 統御方程式 .....	34
3.4.1 潛變流法(Creeping flow).....	34
3.4.2 稀薄質傳法(Transport of Diluted Species) .....	35
3.4.3 電流法(Electric Currents) .....	36



3.4.4	變形幾何法(Deformed geometry) .....	37
3.5	邊界條件(Boundary Condition).....	37
3.5.1	潛變流法 .....	38
3.5.2	稀薄質傳法 .....	39
3.5.3	電流法 .....	41
3.5.4	變形幾何法 .....	43
3.6	初始條件 .....	44
3.6.1	潛變流法 .....	44
3.6.2	稀薄質傳法 .....	45
3.6.3	電流法 .....	45
3.7	COMSOL 求解流程 .....	45
第四章	結果與討論 .....	46
4.1	網格設定 .....	46
4.1.1	剪切驅動機制 .....	46
4.1.2	電滲驅動機制 .....	48
4.2	理論驗證 .....	48
4.2.1	剪切驅動下分析解之理論驗證 .....	49
4.2.2	具平移效應剪切驅動機制理論分解析解之理論驗證 .....	51
4.2.3	電滲驅動分析解之理論驗證 .....	54
4.3	參數敏感度分析 .....	60
4.4	蝕刻方法比較 .....	66
第五章	結論與未來展望 .....	69
5.1	結論 .....	69
5.2	未來展望 .....	70
	參考文獻 .....	71



## 圖次

圖 1-1 化學機械研磨(CMP)過程示意圖，節錄自 Sze and Lee[1]。在以剪切驅動之濕蝕刻製程中，其驅動方式與 CMP 者類同，透過夾具固定晶圓(wafer)並使其旋轉，並透過與研磨板(platen)間之相對速度產生剪切，驅策蝕刻液流動以進行蝕刻。 .....	2
圖 1-2 銅基材氧化之示意圖，節錄自 Paul et. al.[4]。由圖中可得知，銅之移除以正一價之氧化亞銅為主，因此本研究著重於討論銅正一價之蝕刻。 .....	3
圖 1-3 銅 CMP 製程之化學反應式，節錄自 Liu[8] .....	5
圖 1-4 電滲流速度分布示意圖，圖中之擴散層(Diffuse layer)即為德拜長度(Debye length)，本圖節錄自 Probstein (Chapter 6) [14] .....	8
圖 2-1 本研究之微奈米流道幾何模型示意圖， $x$ 軸方向長度為 $L$ ； $y$ 軸方向寬度為 $W$ ； $z$ 軸方向高度為 $H$ 。本研究中( $x, y, z$ )座標為固定於流道上之非慣性座標。 .....	10
圖 2-2 道 $yz$ 剖面在蝕刻過程中其計算域分布隨時間( $t$ )的演變。本圖設定流道兩垂直側壁不被蝕刻、只流道底壁受蝕刻。圖中藍線標示蝕刻前的底壁形狀及位置，紅曲線表示瞬時底壁形狀及位置。在蝕刻過程中，流道在 $xz$ 剖面也可視察到類似的底壁形狀及位置變化 .....	11
圖 2-3 CMP 實際運作之四種驅動狀況示意圖，節錄自 Zhao, D. 與 Lu, X.[24] ..	15
圖 2-4 電雙層示意圖，節錄自 Probstein[14] .....	21
圖 3-1 本文計算的流道示意圖，( $X, Y, Z$ )為第三及第四章計算用的座標系統，( $x, y, z$ )為第二章作理論分析時所採用的座標系統。 .....	27
圖 3-2 蝕刻 50 秒後在 $Z < 0$ 區域流體內之氧濃度分佈圖。在蝕刻開始時(0 秒)此區域均為待蝕刻的固體。由圖可知計算域與會隨時間變化。 .....	28



圖 3-3 不同溫度氧於純水中之擴散係數對，節錄自 Xing et. al.[18] .....	31
圖 3-4 利用(3-4)式求取邊界上氧化劑質量通量的疊代結果，由圖可知疊代四次 即可達至收斂。 .....	32
圖 3-5 潛變流邊界條件示意圖。紅色之面為入口邊界條件、綠色之面為移動平 面、黃色之面為出口邊界條件，其餘平面則為無滑動壁面。 .....	39
圖 3-6 稀薄質傳邊界條件示意圖，紅色邊界為入口邊界條件、黃色邊界為出口邊 界條件、綠色邊界為通量邊界條件，為待蝕刻面 .....	41
圖 3-7 電流法之邊界條件示意圖，紅色邊界電位給定為常數、綠色邊界電位給 定為零(接地)、其餘為電絕緣邊界條件。 .....	42
圖 3-8 變形幾何法之邊界條件示意圖，圖中紅色之邊界條件為預訂法向網格速 度，其餘為零法線網格位移條件。 .....	44
圖 4-1 剪切驅動條件所建立之網格。(a) 使用極端細化之網格，網格最大尺寸 為 $4.24 \times 10 - 9m$ ，最小尺寸為 $4.58 \times 10 - 10m$ ，總元素量為 11,744,838 個 元素。(b) 使用正常之網格，網格最大尺寸為 $1.49 \times 10 - 8m$ ，最小尺寸為 $4.58 \times 10 - 9m$ ，總元素量為 149,481 個元素。 .....	47
圖 4-2 Electroosmosis flow 駕動條件下之極端細化網格，該網格最大尺寸為 $1.49 \times 10 - 8m$ ，最小尺寸為 $4.58 \times 10 - 9m$ ，總元素量為 149481 個元素。 .....	48
圖 4-3 具平移效應剪切驅動機制的實驗參數，由左至右分別為平移速度、旋轉 角速度與震盪頻率。本圖內容錄自 Peckler et. al.[32]。 .....	53
圖 4-4 實驗與模擬結果比對圖。(a) 為實驗之 MRR 結果，節錄自 Peckler et al.[32]。(b) 為本研究之理論解結果，二者平均誤差率為-9.3%。 .....	54



圖 4-5 電滲驅動之蝕刻製程其濃度流線圖。(a) 於第 0 秒時，其濃度流線圖。  
(b) 於第 60 秒時，其濃度流線圖，經比較可發現，管道底部受到蝕刻，深度與形狀發生改變。 ..... 56

圖 4-6 於穩態條件時，在  $y = W/2$  的流道中央垂直剖面上、不同  $x$  位置之氧化劑濃度隨高度( $z$ )之變化。藍線為分析解之值、黃虛線為蝕刻面通量邊界條件與解析解相同之 COMSOL 計算數值、紅線為蝕刻面通量邊界條件為空間函數之 COMSOL 計算數值。由圖可知在解相同邊界條件時，分析解與數值解之誤差率在 2% 以內。以下之誤差率為分析解與變動邊界通量數值解之比對。

(a) 在  $x = 0.25\mu\text{m}$  時，COMSOL 數值解與解析解之誤差率為 5.8%。(b) 在  $x = 0.5\mu\text{m}$  時，誤差率為 13.1%。(c) 在  $x = 0.75\mu\text{m}$  時，誤差率為 18.9%。 .... 58

圖 4-7 以 COMSOL 進行銅蝕刻模擬，在流道中央垂直剖面( $y = W/2$ )上， $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度在不同時間之變化，圖中各曲線由左至右分別為 0 秒至 60 秒時的結果。(a)  $x = 0.25\mu\text{m}$ 。(b)  $x = 0.50\mu\text{m}$ 。(c)  $x = 0.75\mu\text{m}$ 。 ..... 60

圖 4-8 改變各操作參數對 MRR 之影響，藍線為分析解、紅線為 COMSOL 數值解。(a) 改變電場對 MRR 之影響，隨著電場增加，MRR 亦會微幅增加。(b) 改變蝕刻液濃度對 MRR 之影響，隨著蝕刻液濃度增加，MRR 會劇烈增加。(c) 改變向前常數對 MRR 之影響，隨著向前常數增加，MRR 會等比增加。(d) 改變介達電位對 MRR 之影響，隨著介達電位增加，MRR 以類似等比之形式增加。 ..... 63

圖 4-9 同時改變電場與介達電位，會發現隨著電場上升，MRR 隨介達電位之增加會漸漸偏離線性。(a) 電場為  $10000 \text{ V/m}$  時，MRR 隨介達電位之變化。(b) 電場由  $1000 \text{ V/m}$  增加到  $10000 \text{ V/m}$  時，電場隨介達電位之變化。 ..... 65

## 表次



表 2-1 進行尺度分析(scaling analysis)所採用對應之參數值。 .....	12
表 3-1 本研究計算所採用之參數。 .....	33
表 3-2 不同驅動條件下所使用之模擬方法 .....	34
表 4-1 理論、實驗、模擬三者使用相同參數求得之 MRR。 .....	51
表 4-2 電滲驅動在 $E=1000$ V/m 時，理論分析與數值計算之 MRR 值。 .....	58
表 4-3 參數敏感度統整表，由此表可看出各參數對 MRR 之重要性 .....	65
表 4-4 Comsol 計算傳統剪切驅動與電滲驅動之 MRR 比較表 .....	66
表 4-5 Comsol 計算傳統剪切驅動與電滲驅動之 MRRNU 比較表 .....	67
表 4-6 Comsol 計算傳統剪切驅動與電滲驅動之 MRR 比較表 .....	67
表 4-7 Comsol 計算不同介達電位下之 MRR 與 MRRNU 比較 .....	68



## 符號說明

$W$

長度

$H$

高度

$T$

蝕刻總時間

$\mathbf{u}$

速度場

$\rho$

密度

$\mathbf{T}$

剪應力張量

$p$

壓力場

$\mu$

黏度

$U$

拋光板 x 方向速度

$V$

拋光板 y 方向速度



$U_c$

$\omega$

$E_x$

X 方向外加電場

**J**

物種流出通量

$c$

濃度場

$c_b$

蝕刻液濃度

D

擴散度

$r$

氧化速率與物質移除速率之比質

$k_f$

前進常數

$M$

莫爾質量

MRR

物質移除率



## 第一章 緒論

蝕刻(Etching)為使用化學及物理方法將材料移除之技術，其移除深度可由奈米至微米等級。此一技術主要分為乾蝕刻與濕蝕刻兩類，乾蝕刻為透過高電壓將蝕刻劑之氣體前驅物電離成電漿態，並將其打入待蝕刻之基材表面，使基材表面之原子因能量交換而脫離基材，進而將物質由基材表面移除。其優點為精準、非等向性且蝕刻剖面可為垂直井狀，故十分適合用於需高深寬比之積體電路(Integrated Circuit，簡稱 IC)蝕刻製程。濕蝕刻為將溶於液態溶液之蝕刻劑，透過流體運動的方式，將蝕刻劑輸送至待蝕刻基材之表面，再透過化學反應將基材表面之物質蝕刻、並輸送離基材，使基材表面物質被去除，因此其中包含流體力學、質量傳輸、化學反應、移動邊界等因素，為綜合性之跨領域問題。濕蝕刻優點為低成本、低耗能、快速且適合大量製造，故仍然被廣泛用於積體電路或微機電系統之製造，尤其適合用來執行任何製程前之預清洗程序。

隨著積體電路與微機電系統之特徵尺度下降至奈米等級，微/奈米管道會於製程中常出現於基材上，並且時常需要在執行次一製程前使用濕蝕刻進行預清洗。本研究針對微/奈米管道濕蝕刻進行理論研究，先探討使用如圖 1-1 之剪切機制驅動原，該機制如同庫埃特流(Couette flow)者，因邊界面移動而對與其接觸的流體施予剪切力、進而驅策流體流動。圖 1-1 本用於說明化學機械研磨(Chemical-Mechanical Polishing，簡稱 CMP)之工法，其將晶圓(wafer)固定於晶圓夾具(Wafer carrier)上旋轉，並將晶圓壓在另一也作旋轉的拋光墊(Polishing pad)上，晶圓與拋光墊間注入一層很薄的研磨液(Slurry)，晶圓與拋光墊間的相對速度差會對研磨液層產生剪切力，如同庫埃特流般驅策研磨液流動。在濕蝕刻中，一般也是應用此剪切機制驅動含有蝕刻劑的液體流過待蝕刻的表面。研究發現，在蝕刻製程中，流體於蝕刻壁面之剪應力為關鍵因素；而由於電滲流之電雙層厚度非常薄，因此可能提供非常大之剪應力，因此本研究考慮使用電滲流進行蝕刻，並研究其可行性，預期透過其陡峭

之速度分布以增加流體剪應力，進而增加蝕刻效率(Material Remove Rate, 簡稱 MRR)與物質移除非均勻度(Material Remove Rate Non-Uniformity, 簡稱 MRRNU)。

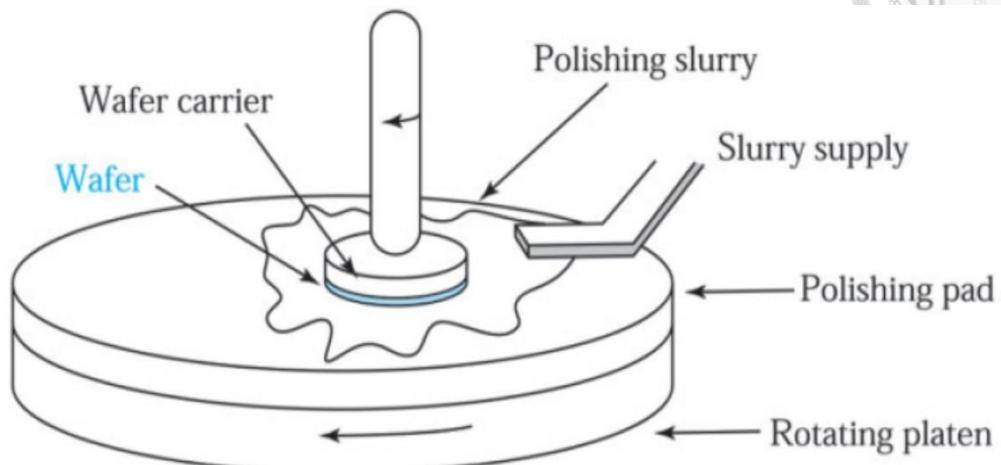


圖 1-1 化學機械研磨(CMP)過程示意圖，節錄自 Sze and Lee[1]。在以剪切驅動之濕蝕刻製程中，其驅動方式與 CMP 者類同，透過夾具固定晶圓(wafer)並使其旋轉，並透過與研磨板(platen)間之相對速度產生剪切，驅策蝕刻液流動以進行蝕刻。

## 1.1 銅濕蝕刻介紹

銅(Copper)為重要之金屬材料，因其良好導電性與成本因素而廣泛被用於電子零件、電子電路與微機電系統，隨著雙鑲嵌製程(Dual Damascene Process)的發展與銅之低阻值與高電遷移抗性，銅漸漸取代鋁(Aluminum)成為積體電路之內部連接金屬[3]。而隨著積體電路與微機電系統之特徵尺度下降，以銅為基材之微/奈米管道在製程中將會出現，而隨著製程需要，可能會對該管道進行濕蝕刻或是預清洗，因此研究銅微管道之濕蝕刻有其必要性。銅蝕刻劑種類繁多，有氯化銅( $CuCl_2$ )、三氯化鐵( $FeCl_3$ )與過氧化氫( $H_2O_2$ )……等，由於以過氧化氫( $H_2O_2$ )為蝕刻劑蝕刻銅之實驗論文較為充分且數據清楚，故本研究使用過氧化氫作為蝕刻劑以進行銅濕蝕刻的研究。



如圖 1-1 所示，一個完整的蝕刻製程為將晶圓吸附於可旋轉之載具上，使其與研磨板以極小之空隙貼合，並將蝕刻劑與研磨粒和其他附帶溶液進行混和並送入晶圓與研磨板之間，透過晶圓與研磨板之旋轉相對運動，帶動蝕刻液產生庫埃特流(Couette flow)之流場，進而將蝕刻劑透過質量傳輸運送至晶圓表面，並使晶圓表面之銅基材產生如圖 1-2 所示之氧化反應，而氧化後的銅會軟化或離子化，因此可藉流場剪應力或是流體中之研磨粒之摩擦將其刮除，並由流場將刮除物輸送離晶圓表面，達成銅基材之移除，完成蝕刻。

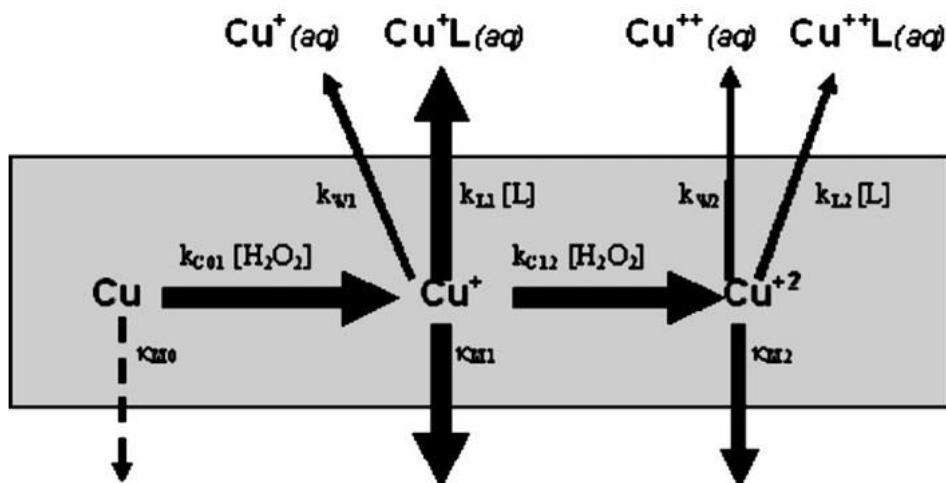


圖 1-2 銅基材氧化之示意圖，節錄自 Paul et. al.[4]。由圖中可得知，銅之移除以正一價之氧化亞銅為主，因此本研究著重於討論銅正一價之蝕刻。

## 1.2 文獻回顧

蝕刻已成為半導體製造中最重要轉印圖案之技術中的一環，透過與微影製程之配合，即可將設計之電路圖案轉印至基材上，因此有眾多研究針對蝕刻進行探討，其中濕蝕刻之運作機制尤其複雜，其研究文獻橫跨機械、化工與材料等領域。

針對濕蝕刻傳輸現象之研究，可參考 Shin & Economou [5]所提出的二維暫態模式來進行了解，他們透過解連續方程式、納維-斯托克斯(Navier-Stokes)方程式與對流擴散方程式配合無滑動與局部質傳通量邊界條件(以引入化學反應導致之蝕



刻)，建構起針對光罩下微孔洞之濕蝕刻之輸送現象模型。在文中透過自撰之二維有限元素法(FEM)程式求解流體力學、質量傳輸與移動邊界之耦合，並以剪切機制為驅動原，成功求得隨時間變化之銅蝕刻圖形，進而可以估算蝕刻效率(Material Removal Rate，簡稱 MRR)與蝕刻因子(etch anisotropy)，其定義為蝕刻孔洞中心之深度與光照下方之蝕刻寬度之比值，該數值越大代表蝕刻之非等向性越佳。Shin & Economou [5] 發現相較於無限薄之光罩，有限厚度之光罩在蝕刻因子表現比較好；也發現相對於純擴散而言，對流效應有助增加其 MRR 與蝕刻因子，而蝕刻深寬比會隨時間增加。COMSOL 公司開發的 COMSOL Multiphysics 軟體能重現 Shin 與 Economou 文章之結果[6]，由於同樣為銅蝕刻，因此可為本研究之參考。蝕刻文獻中也有就物質移除之非均勻度(Degree of Non-Uniformity of Material Removal Rate，簡稱 MRRNU)定義出一些量化參數[5]，本文也將此進行計算與討論。一般在工程上而言，我們希望蝕刻愈快(較大 MMR 值)且要愈均勻(尤在進行晶圓表面的清洗時)。

Sundararajan et. al. [7]根據流體力學中之潤滑理論，以雷諾方程式(Reynolds equation)建構出在 CMP 情況下之速度場與壓力場之解析解，並透過對流擴散方程式，解出濃度場解析解，進而可以濃度場預測 MRR。此論文以巨觀之 CMP 製程為研究對象，將整個晶圓與研磨板視為系統，因此得以潤滑理論之雷諾方程式求解。雖然本研究並非探討巨觀之 CMP 製程之輸送現象，但仍然可透過該篇研究獲得 CMP 相關知識與求解方法。

Paul et. al. [4]針對銅 CMP 之化學反應機制探討，研究出一套反應機制模型。當研磨液裡的氧化劑與銅基材結合時銅會被氧化，氧化後的銅相較於無氧化前較軟，因此容易由流體剪應力或是流體帶動之研磨粒刮除，以達成銅基材之物質移除。然而如圖 1-2 所示銅之氧化價數有正一價與正二價，而帶正二價之氧化銅之硬度仍然難以被研磨粒所刮除，導致其被刮除之速度遠小於帶正二價之過氧化銅，因此在實際 CMP 過程中只需考慮帶正一價之過氧化銅被刮除即可，亦即研究中之質量



傳輸只需考慮金屬銅被氧化為過氧化銅之化學反應，此結果可簡化本研究需考慮之質量傳輸。

Liu et. al. [8]探討在銅的 CMP 過程中，其詳細的化學反應步驟(如圖 1-3 所示)。而圖中所示本化學反應式可結合 Paul et al. 之實驗結果[4]，將其中之銅正二價之反應式予以忽略，只考慮銅被氧化為正一價之化學反應，並對其透過對流擴散方程式進行計算濃度，以估算 MRR。

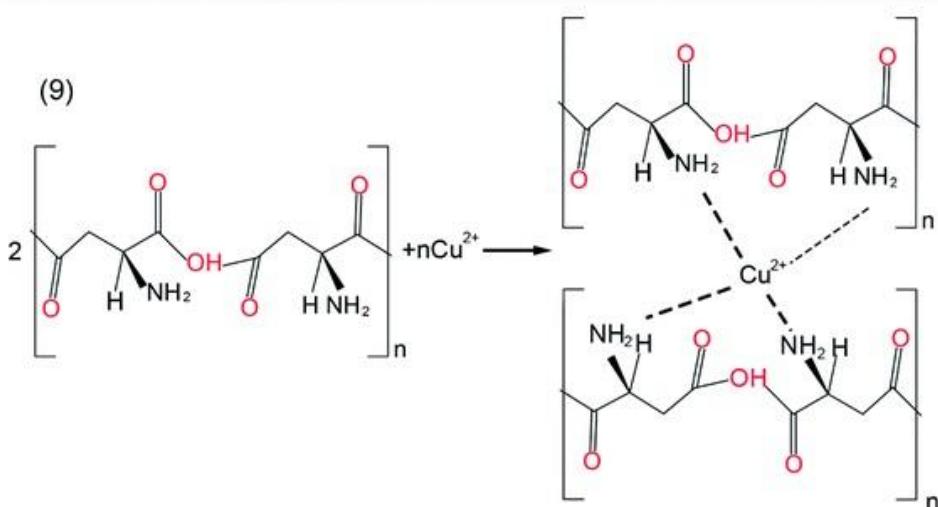
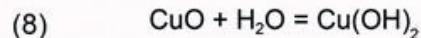
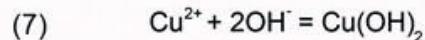
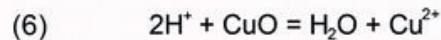
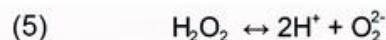
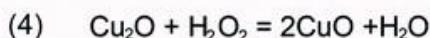
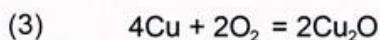
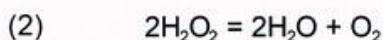
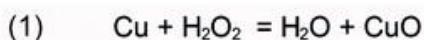


圖 1-3 銅 CMP 製程之化學反應式，節錄自 Liu[8]

在 CMP 之早期研究裡，Preston [9]提出操作參數中之壓力與速度之乘積會與 MRR 成正比，文獻中常稱之為 Preston equation。為了更準確預測 MRR，Preston equation 經過前人各種修正以使不同條件下之預測更精準[10][11]。在近期研究中，Nolan & Cadien [12]提出流體於“壁面之剪應力”與 MRR 之正比關係相較於“速度與壓力之乘積”精準，亦即使用流體於壁面剪應力預測 MRR 更適當。本研究將



使用與 Nolan & Cadien [12]其實驗相同之操作參數與氧化劑，並套用文中所述條件下之迴歸方程式，以推得之流體壁面剪應力分析解去估計 MRR。

Lee et. al. [3]針對銅 CMP 研磨液之成分進行研究，透過改變研磨液其中各溶液比例以分析各溶液濃度對 MRR 與 MRRNU 之影響，其中包含絡合劑檸檬酸(Citric Acid;  $C_6H_8O_7$ )、氧化劑過氧化氫( $H_2O_2$ )、研磨粒膠態二氧化矽與防蝕劑BTA( $C_6H_4N_3H$ )。研究發現，絡合劑主要控制晶圓中心之 MRR，因此可控制蝕刻圖形；而氧化劑主要控制整體 MRR；研磨粒主要控制晶圓邊緣之 MRR，因此也控制蝕刻圖形；防蝕劑主要控制晶圓之均勻度。在此篇研究中，因其實驗條件與 Nolan 與 Cadien [12]之條件均相同，且有精準之 MRR 數據，因此可透過與該文實驗之 MRR 比對，以驗證本研究結合 Nolan 與 Cadien [12]之線性迴歸推得之 MRR 解析解之準確性與適用性。

Pennathur and Santiago[13]透過輸送現象之理論，以及參考 Probstein [14]統整之電滲流理論，推導出在奈米管道情況之下(電雙層厚度與管道特徵尺度在相同級數)，其電滲速度、電泳速度以及電解質濃度之數學表示式，同時也透過模擬以及實驗以驗證其理論之準確性以及適用性[15]。該文獻也提出利用測量微米管道與奈米管道之方法，透過交叉計算以求出電解質之離子遷移度與價數，並將該方法命名為離子價數電動分離法(Electrokinetic Separation by Ion Valence, 簡稱 EKSIV)。該文獻之貢獻為由於電滲流速度分布只會在電雙層內變化，故管道特徵尺度與電雙層厚度相近時(亦即當管道尺寸為奈米等級時)，其電滲速度無法近似為常數，需要透過 Debye–Hückel approximation 求得速度於管道內之分布，故若本研究將管道尺度縮小，則需使用該文章所提出之電滲速度。本研究對微米管道進行理論分析，其尺度遠大於電雙層厚度，故可忽略電雙層內之速度變化，電滲流速度可近似為均勻流速。就奈米管道，須考慮速度隨位置的變化，而須使用數值計算方式求解。

Mai et. al. [16]透過實驗之方式，研究在晶圓下方加入電場，使其產生電滲流且利用電滲流對晶圓進行蝕刻，並稱其為 EKF-CMP 系統。實驗結果得出利用 EKF-



CMP 進行拋光，MRR 提升 25.03%、非均勻度下降 1.39%。由此研究可知，使用電滲流蝕刻之結果相較於傳統蝕刻較好。

Stynes 與 Stynes [17] 整理出對流擴散方程式之解析方法與數值解。由該著作可得之，當對流擴散方程式在特定邊界條件情形下則無分析解；且若速度場為非定值，則無法透過特徵函數展開求解，針對以上情形本文都以有限元素法求得數值解。因此若欲解出對流質傳方程式之分析解，必須將問題合理且適當假設，藉以將導至求解失敗之因素去除，進而求得濃度之分析解。

Xing et. al. [18] 透過實驗圖形標示出氧分子在純水中之擴散係數與溫度之作圖 (Chapter 1)，並透過 Liu et. al. [19] 之實驗結果得知 CMP 之運作溫度，即可求得氧分子之擴散係數，代入對流擴散方程式，即可藉計算求得其濃度場。

### 1.3 研究動機

在濕蝕刻領域中，由於前一小節所述眾多前人的努力，使濕蝕刻得以在半導體工業與微機電系統中被廣泛應用。然而，濕蝕刻之運作機制十分複雜，包括流體力學、質量傳輸、化學反應以及移動邊界，每項運作機制都與蝕刻品質有關。衡量蝕刻品質主要有兩項，其一為物質移除率 (MRR)，為一定時間內移除之物質厚度，其單位常使用“nm/minute”；其二為物質移除非均勻度 (MRRNU)，為一無因次參數，用以衡量蝕刻結果之均勻度，MRRNU 越低代表均勻度越好。因此濕蝕刻實務之首要目標為透過調整操作參數，將 MRR 提升與 MRRNU 降低，使蝕刻品質得以上升。

在半導體與微機電產業中，對晶圓進行濕蝕刻是極為成熟的製程，且對蝕刻品質要求極高。而為了在大量製造之下精準控制時刻品質，或是研發人員研究時能更適當地對 MRR 與 MRRNU 進行調整與適配，對濕蝕刻進行輸送現象之理論研究為必經之路，以精準控制所需 MRR 與相對應之 MRRNU。且關於濕蝕刻應用之相關文獻，誠如前一節所列，大部分關注於蝕刻劑之配置與化學反應之探討，鮮少以



流體力學與輸送現象之觀點切入研究，且多以實驗與模擬為主，故缺少分析解以分析所有參數對蝕刻結果與品質造成影響。因此本研究預期透過理論分析，推導出 MRR 之數學表示式，並透過模擬軟體 Comsol 之輔助，驗證 MRR 並求出相對應之 MRRNU，以輔助工業上之應用。

而在研究中發現由於剪切機制造成的流體剪應力受限於線性分布之速度，因此蝕刻效率可能不佳，因此本研究提出利用電滲流對管壁進行蝕刻。電滲流為透過在管道兩端施加電壓，於流體中產生電場，進而使流體中之帶電離子帶動流體移動，產生速度場。電滲流有一特徵尺度為德拜長度(Debye length)，其速度分布只有在德拜長度內有變化，在德拜長度以外則為定值(如圖 1-4 所示之擴散層(Diffuse layer)其厚度即約為德拜長度)。由於該尺度通常在奈米等級，按 Hunter[20]一書其值約在 5-200 nm 之間，故速度只有在極靠近管壁之厚度內才有變化，因此在牆處之剪應力會相當大，預期可能促進蝕刻之 MRR 提升。

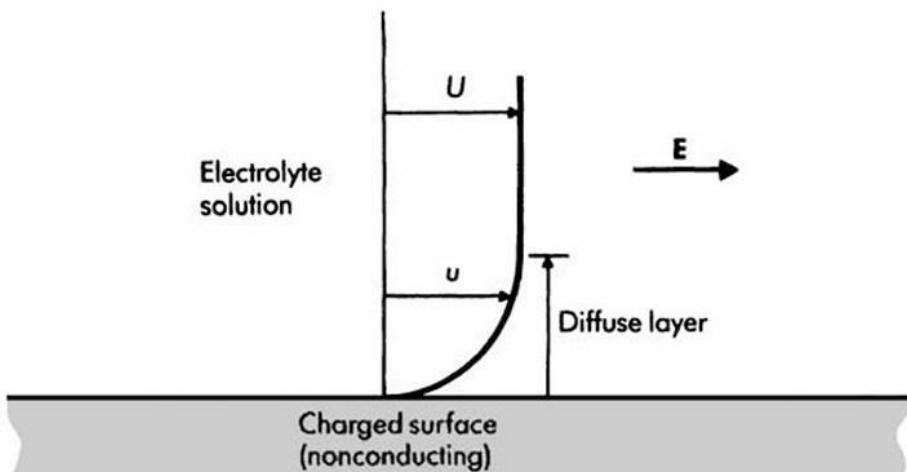


圖 1-4 電滲流速度分布示意圖，圖中之擴散層(Diffuse layer)即為德拜長度(Debye length)，本圖節錄自 Probstein (Chapter 6) [14]

如前述，由於鮮少有文章著墨於濕蝕刻之輸送現象研究，因此本研究將回顧傳統之剪切機制驅動與具平移效應之剪切機制驅動並對其進行理論分析，並與電滲機制之理論分析進行比較，以研究使用電滲機制蝕刻是否有其優勢。



## 第二章 理論分析

本研究從理論解析開始研究，結合流體力學之質量守恆和納維-斯托克斯方程式(Navier-Stokes equation)與質量傳輸之對流擴散方程式，應用適當之物理概念與數學運算，推導出速度場、濃度場與 MRR 之分析解，並對該解進行討論。

由於濕蝕刻之物理運作機制十分複雜，除了上述之流體力學與質量傳輸之外，化學反應與數值模擬中之變形幾何也需要考慮，因此需藉由數值方法之輔助進行研究，本研究使用 COMSOL Multiphysics 軟體建構模型與進行計算。

### 2.1 物理模型

本研究以剪切驅動機制(Couette-type driving mechanism)和二維電滲驅動機制(electroosmotic driving mechanism)之模型進行理論研究，而設計之幾何結構如圖 2-1 所示，為一微/奈米等級之管道。該管道乃位於圖 1-1 所示晶圓的表面上，令( $x, y, z$ )為固定於管道的非慣性卡氏座標、及( $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ )為相對應之單位向量，管道的長、寬及高分別為  $L$ 、 $W$  及  $H$ 。晶圓會以等角速度  $\omega = -\alpha \mathbf{k}$  繞圖 1-1 所示晶圓夾具(Wafer carrier)的中心軸旋轉、且一般晶圓中心會以速度  $\mathbf{u}_c(t)$  在其所處平面(即圖 1-1 所示亦作旋轉中的拋光墊表面)移動，晶圓表面與拋光墊表面間之相對速度決定剪切驅動機制施予流體的速度( $U\mathbf{i} + V\mathbf{j}$ )。

當流體透過剪切機制在管道內流動時，管道下方邊界( $z=H$ )為固體邊界對流體所施予剪切之處，上邊界( $z=0$ )為待蝕刻之基材， $x=0$  及  $x=L$  為流體入口與出口， $y=0$  及  $y=W$  為管壁；當流體透過電滲流在管道內流動時， $z=H$  為開放邊界， $z=0$  為待蝕刻基材表面， $x=0$  與  $x=L$  為入口與出口(施加電壓)， $y=0$  及  $y=W$  為管壁。

隨著蝕刻的進行， $z=0$  的蝕刻面會往 $-z$  方向退卻、而瞬間如圖 2-2 所示。使用 COMSOL 在進行數值計算時，會考慮到此變化，而使用時變計算域。

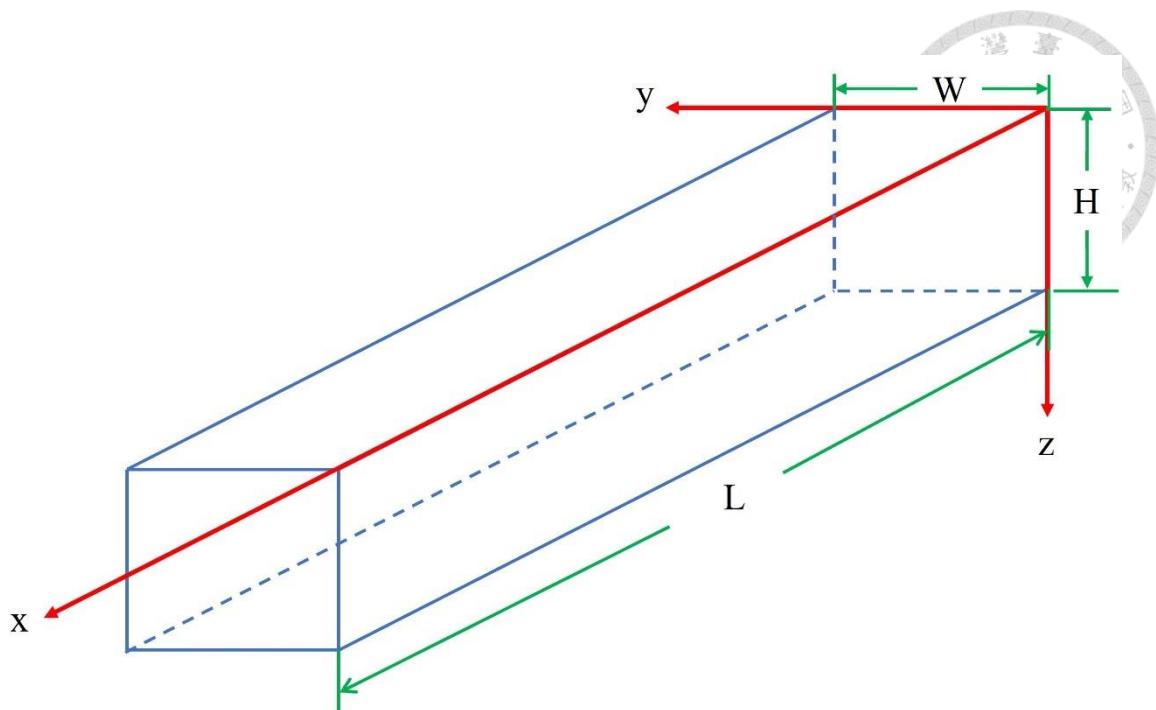
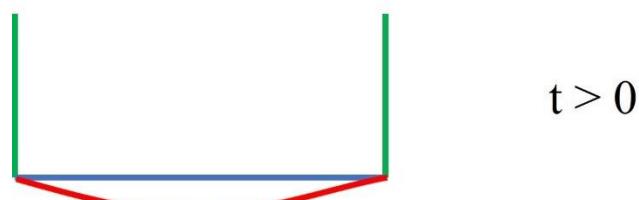


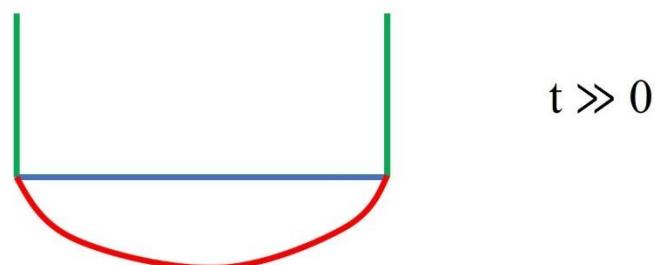
圖 2-1 本研究之微奈米流道幾何模型示意圖， $x$  軸方向長度為  $L$ ； $y$  軸方向寬度為  $W$ ； $z$  軸方向高度為  $H$ 。本研究中( $x, y, z$ )座標為固定於流道上之非慣性座標。



$t = 0$



$t > 0$



$t \gg 0$



圖 2-2 道  $yz$  剖面在蝕刻過程中其計算域分布隨時間( $t$ )的演變。本圖設定流道兩垂直側壁不被蝕刻、只流道底壁受蝕刻。圖中藍線標示蝕刻前的底壁形狀及位置，紅曲線表示瞬時底壁形狀及位置。在蝕刻過程中，流道在  $xz$  剖面也可視察到類似的底壁形狀及位置變化

## 2.2 剪切機制驅動下流場之理論分析

本研究將流體視為不可壓縮牛頓流體，則流體運動之統御方程式在圖 2-1 中所示、固定於流道壁之非慣性座標( $x, y, z$ )上需滿足：

質量守恆（連續方程式）(continuity equation)

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2-1)$$

和(納維-斯托克斯方程式)(Navier-Stokes equation)

$$\rho \left[ \frac{d\mathbf{u}_c}{dt} + \frac{d\boldsymbol{\omega}}{dt} \times \mathbf{r} + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} + 2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{u} + \frac{d\mathbf{u}}{dt} \right] = \rho \mathbf{f} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (2-2)$$

(2-2)式等號左邊是非慣性坐標上的加速度，其中管道以  $\mathbf{u}_c$  之速度平移，且以  $\boldsymbol{\omega} = -\omega \mathbf{k}$  之角速度旋轉。而等號右邊分別為體積力項(body force)、壓力項和黏滯力項。

考慮  $\mathbf{u}_c = 0$  及  $\omega = \text{常數}$ 、並假設管道中為完全發展流，透過尺度分析(scaling analysis)，可將(2-2)式進行簡化、而獲取分析解。根據袁啟文之研究[21]，CMP 之角速率尺度  $\omega_s$  約為 30 rpm(即  $\sim \pi$  rad/s)，根據陳靖函[22]調查，先進製程之晶圓以 12 吋為主(半徑尺度  $r_s \sim 0.15$  m)，故驅動流體的邊界速度尺度約( $u_s \sim v_s \sim 0.15\pi$ )，而若長度、寬度與高度之尺度級數 ( $L \sim 10^{-6}$  m = 1  $\mu$ m,  $W \sim H \sim 10^{-7}$  m = 100 nm)，黏度與密度之級數若以純水為基準( $\mu = 10^{-3}$  Pa·s,  $\rho \sim 1000$  kg/m<sup>3</sup>)。將上述各參數統整，並將上述參數代入(2-2)式即可簡化問題得到(2-3)式：

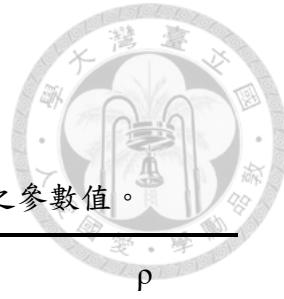


表 2-1 進行尺度分析(scaling analysis)所採用對應之參數值。

$\Omega_s$	$r_s$	$u_s \sim v_s$	$L$	$W \sim H$	$\mu$	$\rho$
$\pi \text{ rad/s}$	0.15 m	$0.15\pi \text{ m/s}$	$10^{-6} \text{ m}$	$10^{-7} \text{ m}$	$10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$	$1000 \text{ kg/m}^3$

$$0 = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (2-3)$$

在此假設蝕刻/拋光所造成之管道高度改變相對於管道原高度可忽略，且本研究並無施加壓力梯度驅動流體，因此壓力梯度在此假設下可忽略。故流體統御方程式被簡化為下三條純量方程式

$$\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (2-4)$$

$$\begin{cases} 0 = \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \\ 0 = \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \end{cases}, \quad (2-5)$$

其中  $(u, v, w)$  為速度  $\mathbf{u}$  在  $(x, y, z)$  方向上的分量，且在全展條件下， $u = u(y, z)$ 、 $v = v(y, z)$ 、及  $w = w(y, z)$ ，解(2-5)式之邊界條件為：



$$\begin{cases} u(y, 0) = 0, \quad u(y, H) = U \\ u(0, z) = 0, \quad u(W, z) = 0 \end{cases}, \quad (2-6)$$

$$\begin{cases} v(y, 0) = 0, \quad v(y, H) = V \\ v(0, z) = 0, \quad v(W, z) = 0 \end{cases}, \quad (2-7)$$

透過分離變數法(Separation of variables)，即可解得速度場  $u$  與  $v$  如下

$$u(y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2U(1 - (-1)^n)}{n\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \sinh(\frac{n\pi}{W}z) \sin(\frac{n\pi}{W}y), \quad (2-8)$$

$$v(y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V(1 - (-1)^n)}{n\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \sinh(\frac{n\pi}{W}z) \sin(\frac{n\pi}{W}y), \quad (2-9)$$

將(2-9)式代入(2-4)式可解得速度分量  $w$  為

$$w(y, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V(1 - (-1)^n)}{n\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} [1 - \cosh(\frac{n\pi}{W}z)] \cos(\frac{n\pi}{W}y), \quad (2-10)$$

透過牛頓流體之剪應力公式可求出該蝕刻液在待蝕刻表面之剪應力[23]

$$\tau_{zx}(y) = \mu \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = \mu \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2U(1 - (-1)^n)}{W \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \sin(\frac{n\pi}{W}y), \quad (2-11)$$

$$\tau_{zy}(y) = \mu \frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=0} = \mu \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V(1 - (-1)^n)}{W \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \sin(\frac{n\pi}{W}y), \quad (2-12)$$



沿  $y$  方向之剪應力  $\tau_{zy}(y)$  與沿  $x$  方向之剪應力  $\tau_{zx}(y)$  其間之比值為  $V/U$ 。由於為估算整個待蝕刻面之 MRR，因此分別將(2-11)與(2-12)對  $y$  方向取平均，求出

$$\tau_{zx,avg} = \frac{1}{W} \int_0^W \tau_{zx}(y) dy = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2U\mu(1-(-1)^n)^2}{Wn\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)}, \quad (2-13)$$

$$\tau_{zy,avg} = \frac{1}{W} \int_0^W \tau_{zy}(y) dy = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V\mu(1-(-1)^n)^2}{Wn\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)}, \quad (2-14)$$

將(2-13)與(2-14)依向量相加，即可求得在待蝕刻面之平均剪應力

$$\tau_{z,avg} = \sqrt{\left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2U\mu(1-(-1)^n)^2}{Wn\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \right]^2 + \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V\mu(1-(-1)^n)^2}{Wn\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \right]^2} \quad (2-15)$$

由 Nolan 與 Cadien[12]之研究可得知，銅基材之 MRR 與壁面蝕刻液之剪應力成正比，而正比係數  $k$  與流入流體之體積流率有關，其數值可由該文獻查詢獲得。

$$MRR = k \sqrt{\left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2U\mu(1-(-1)^n)^2}{Wn\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \right]^2 + \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V\mu(1-(-1)^n)^2}{Wn\pi \sinh(\frac{n\pi}{W}H)} \right]^2} \quad (2-16)$$

(2-16)即為銅基材使用過氧化氫( $H_2O_2$ )在剪切驅動條件下之平均 MRR，其結果之準確性與適用性將於第四章討論。



## 2.3 具平移效應剪切驅動機制之理論分析

在實際操作過程中，為了增加物質移除率，晶圓夾具(Wafer Carrier)和研磨板(Platen)不但會作旋轉運動外，兩者也會如圖 2-3 所示隨時間作相對移動，如(2-3a)中晶圓夾具沿  $x$  軸以速率  $v_R$  作往復振動、如(2-3b)中晶圓夾具以角速率  $\omega_0$  作往復擺動、如(2-3c)中研磨板中心繞一圓形軌跡移動、及如(2-3d)中研磨板(以研磨帶取代)作等速平移，上述各狀況均令(2-2)式中的  $\mathbf{u}_c$  不為零，故如考慮此一效應，(2-5)式須修改為：

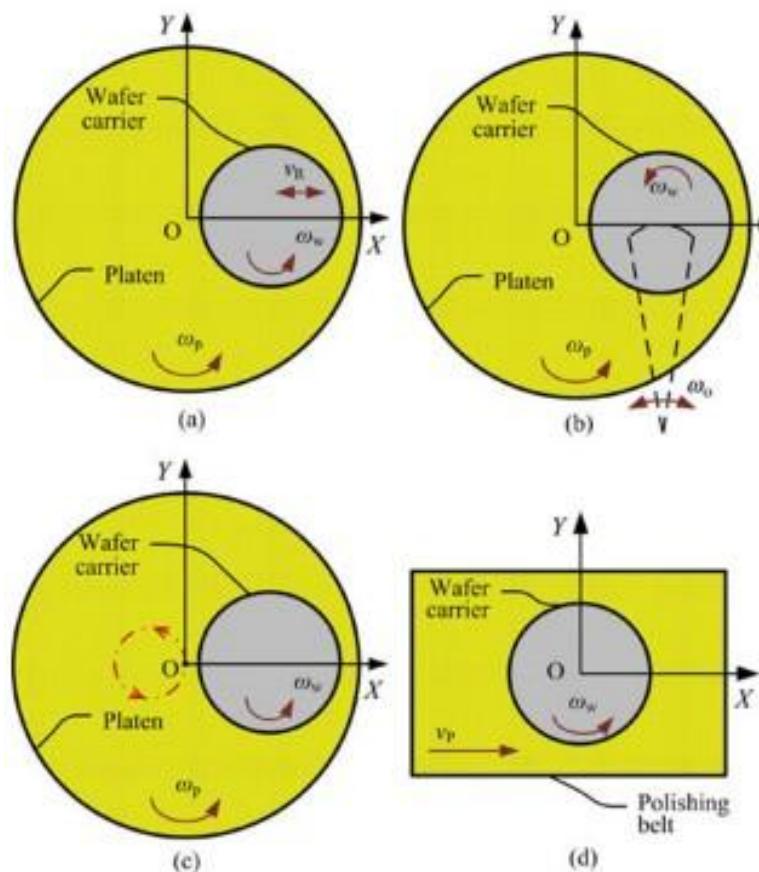


圖 2-3 CMP 實際運作之四種驅動狀況示意圖，節錄自 Zhao, D.與 Lu, X.[24]

$$\rho \left[ \frac{d\mathbf{u}_c}{dt} + \frac{d\mathbf{u}}{dt} \right] = \mu \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (2-17)$$



為研究此一效應，茲考慮一案例  $\mathbf{u}_c(t) = U_c \cos(\Omega t)\mathbf{i}$ ，在全展狀況

$\mathbf{u}(y, z, t) = u(y, z, t)\mathbf{i} + v(y, z, t)\mathbf{j}$  下，將(2-17)式以分量型式表示為

$$\begin{cases} -U_c \omega \sin(\omega t) + \frac{\partial u}{\partial t} = \nu \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] \\ \frac{\partial v}{\partial t} = \nu \left[ \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \end{cases}, \quad (2-18)$$

與其邊界條件須滿足

$$\begin{cases} u(0, z, t) = u(W, z, t) = 0 \\ u(y, 0, t) = 0, u(y, H, t) = U \\ u(y, z, 0) = 0 \end{cases}, \quad (2-19)$$

$$\begin{cases} v(0, z, t) = v(W, z, t) = 0 \\ v(y, 0, t) = 0, v(y, H, t) = V \\ v(y, z, 0) = 0 \end{cases}. \quad (2-20)$$

利用特徵函數展開解(2-18)式之第一式、配合(2-19)式的邊界條件，最終可得到  $x$  方向之速度分量  $u$



$$\left\{ \begin{array}{l} u(y, z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm}(t) \phi_{nm}(y, z) \\ A_{nm}(t) = -(A_1 + A_2) e^{-\lambda_{nm} V t} + A_1 + A_2 \cos(\omega t) + A_3 \sin(\omega t) \\ A_1 = \frac{4U_m}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m [(-1)^n - 1] \\ A_2 = \frac{4U_c [1 - (-1)^n]}{\lambda_{nm}} \left\{ \frac{(-1)^m}{nH^2} - \frac{\omega^2}{[\omega^2 + (\lambda_{nm} V)^2] n} \left[ \frac{\lambda_{nm} [1 - (-1)^m]}{m\pi^2} + \frac{m}{H^2} (-1)^m \right] \right\} . \quad (2-21) \\ A_3 = \frac{4V U_c \omega}{[\omega^2 + (\lambda_{nm} V)^2] n} \left[ \frac{\lambda_{nm} (1 - (-1)^m)}{m\pi^2} + \frac{m}{H^2} (-1)^m \right] (1 - (-1)^n) \\ \lambda_{nm} = \left( \frac{n\pi}{W} \right)^2 + \left( \frac{m\pi}{H} \right)^2 \end{array} \right.$$

利用特徵函數展開法解(2-18)式之第二式、配合(2-20)式的邊界條件，最終可得到  
 $y$  方向之速度分量  $v$

$$v(y, z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) (e^{\lambda_{nm} V t} - 1) \right\} \times \sin\left(\frac{n\pi}{W} y\right) \sin\left(\frac{m\pi}{H} z\right) . \quad (2-22)$$

將上式代入得  $z$  方向速度場  $w$

$$w(y, z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) (e^{\lambda_{nm} V t} - 1) \right\} \frac{nH}{mW} \cos\left(\frac{n\pi}{W} y\right) [\cos\left(\frac{n\pi}{W} z\right) - 1] . \quad (2-23)$$

由(2-21)式可求得蝕刻壁面剪應力分量

$$\tau_{zx} = \mu \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=0} = \mu \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_{nm}(t) \frac{m\pi}{H} \sin\left(\frac{n\pi}{W} y\right) . \quad (2-24)$$



將(2-24)式對寬度  $y$  與時間  $t$  取積分、以求得平均

$$\begin{aligned}\tau_{zx,avg} &= \frac{1}{TW} \int_0^T \int_0^W \tau_{zx} dy dt \\ &= \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_1 + A_2}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V t} - 1) + A_1 T + \frac{A_2}{\omega} \sin(\omega T) + \frac{A_3}{\omega} (1 - \cos(\omega T)) \right\} \\ &\quad \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n)\end{aligned}\quad (2-25)$$

同理可由(2-22)式的速度  $v$  求得蝕刻壁面剪應力分量

$$\tau_{zy} = \mu \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) (e^{\lambda_{nm} V t} - 1) \right\} \frac{m\pi}{H} \sin\left(\frac{n\pi}{W} y\right) \quad (2-26)$$

將(2-26)對寬度  $y$  與時間  $t$  取積分、以求得平均值

$$\begin{aligned}\tau_{zy,avg} &= \frac{1}{TW} \int_0^T \int_0^W \tau_{zy} dy dt \\ &= \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) \left( T + \frac{1}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V T} - 1) \right) \right\} \\ &\quad \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n)\end{aligned}\quad (2-27)$$

綜合(2-27)與(2-25)式，即可求得蝕刻壁面上之平均剪應力

$$\begin{aligned}\tau_{z,avg} &= \left\{ \left\{ \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_1 + A_2}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V t} - 1) + A_1 T + \frac{A_2}{\omega} \sin(\omega T) + \frac{A_3}{\omega} (1 - \cos(\omega T)) \right\} \right. \right. \\ &\quad \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n) \}^2 \\ &\quad + \left\{ \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) \left( T + \frac{1}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V T} - 1) \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. \left. \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n) \right\}^2 \right\}^{1/2}\end{aligned}\quad (2-28)$$



由 Nolan 與 Cadien[12]可得在特定製程參數下 MRR 與蝕刻壁面剪應力正比係數  $k$ ，而可求得

$$\begin{aligned}
 MRR_t = & k \left\{ \left\{ \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_1 + A_2}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V t} - 1) + A_1 T + \frac{A_2}{\omega} \sin(\omega T) + \frac{A_3}{\omega} (1 - \cos(\omega T)) \right\} \right. \right. \\
 & \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n)^2 \\
 & \left. \left. + \left\{ \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) (T + \frac{1}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V t} - 1)) \right\} \right. \right. \\
 & \times \left. \left. \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2-29)
 \end{aligned}$$

(2-29)式即為銅基材使用過氧化氫( $H_2O_2$ )加入簡諧震盪之 CMP 之 MRR 數學表示式，關於其適用性以及準確性，將於第四章進行探討。

## 2.4 電滲驅動機制之流場與濃度之理論分析

電滲流(electroosmosis)為一透過施加電場使帶有電荷粒子的流體(稱電解質，electrolyte)流動之現象，由於流體內帶電粒子被外加電場吸引而移動，進而使整個流體被拖動，其速度則稱為電滲速度(electroosmotic velocity)。對於一介電材料(如流道管壁)，其表面常會聚集電荷，而流體中之帶電粒子除了被外加電場吸引(排斥)外，亦會被介電材料(管壁)因電荷聚集產生之電場吸引(排斥)。

考慮如圖 2-4 所示例子、在具有相同正負數量電荷的電解質中置入一帶正電荷(負電荷的狀況類同、但本段下文中的“正”和“負”互換)的固體界面(即圖中“Particle surface”)，在靠近界面處，因庫倫定律電解質中的負電荷會被吸引往邊界、其中在邊界傍的一或數層(視案例中庫倫力的大小而定)負電荷會黏附在邊界上不會移動，此邊界傍電荷不會移動的區域被稱作史坦層(Stern layer)，即圖中固體界面與圖中“Stern plane”間的區域，其寬度以  $\delta$  表示。在史坦層外，隨著與固體界面距離的增加，界面上正電荷與電解質中負電荷間的庫倫力漸次減弱、而負電荷的布朗



運動(Brownian Motion)效應漸次增強，負電荷不再被固定、而作約束性(受固體界面電荷庫倫力影響)散漫運動，至足夠遠離固體界面處由布朗運動完全主導、而正負電荷恢復均勻分佈。此庫倫力與布朗運動效應同時存在的區域被稱為擴散層(diffuse layer)。史坦層和擴散層合稱為電雙層(Electric Double Layer, 簡稱 EDL)。因固體界面帶電，其在電解質中會建立起一電位(potential,  $\phi$ )分佈。在史坦層中，因電荷粒子固定不動，電位分佈如圖 2-4 中之下圖所示呈線性分佈；在線性理論下(見下文)，在擴散層中電位呈指數分佈。如圖 2-4 所示，若設定電解質中遠離固體界面處的電位為零，固體界面處的電位為 $\phi_w$ ，史坦層外沿的處的電位為 $\phi_\delta$ ，則跨越史坦層的電位差為 $\phi_w - \phi_\delta$ ，而跨越擴散層的電位差為 $\phi_\delta$ ；而後者常被稱為界達電位(zeta potential，以符號  $\zeta$  表示)，為電雙層及電滲理論中最重要的參數。因擴散層中按線性理論電位呈指數分佈，故擴散層的厚度定義為電位由  $\zeta$  降至  $\zeta e^{-1}$  的距離，即圖 2-4 中的  $\lambda_D$ ，文獻中稱之為德拜長度(Debye length)，在德拜長度以內，電雙層內電位會隨遠固體界面下降。文獻中常以德拜長度來表示擴散層的厚度。

電滲流動是在沿圖 2-4 中平行於固體界面表面方向(即與圖 2-4 中“Distance”箭頭相互垂直方向)施加一外加電位差(或稱電場)，如電場方向向下，則電解質中負電荷會向上移動、並拖動週遭流體也向上移動。在史坦層外沿(距固體界面  $\delta$  處)因庫倫力的吸引而使電解質流速為零，文獻中也常稱此處為剪切面(圖 2-4 中的“Surface of shear”)。隨著與固體界面距離的增加，庫倫力下降、而使流速增加，至擴散層外沿到達一定值，此速度稱為電滲速度(其值以符號  $v_{eo}$  表示)。而德拜長度通常小於微米等級，按 Hunter [20] 一書其值約在 5 - 200 nm 之間，亦即流速只有在極薄之德拜長度以內劇烈變化，因此在微米尺度的流道或部份 100 nm 等級的奈米尺度的流道下，若採用電滲流進行研究，流道內流速可初步假設為常數。

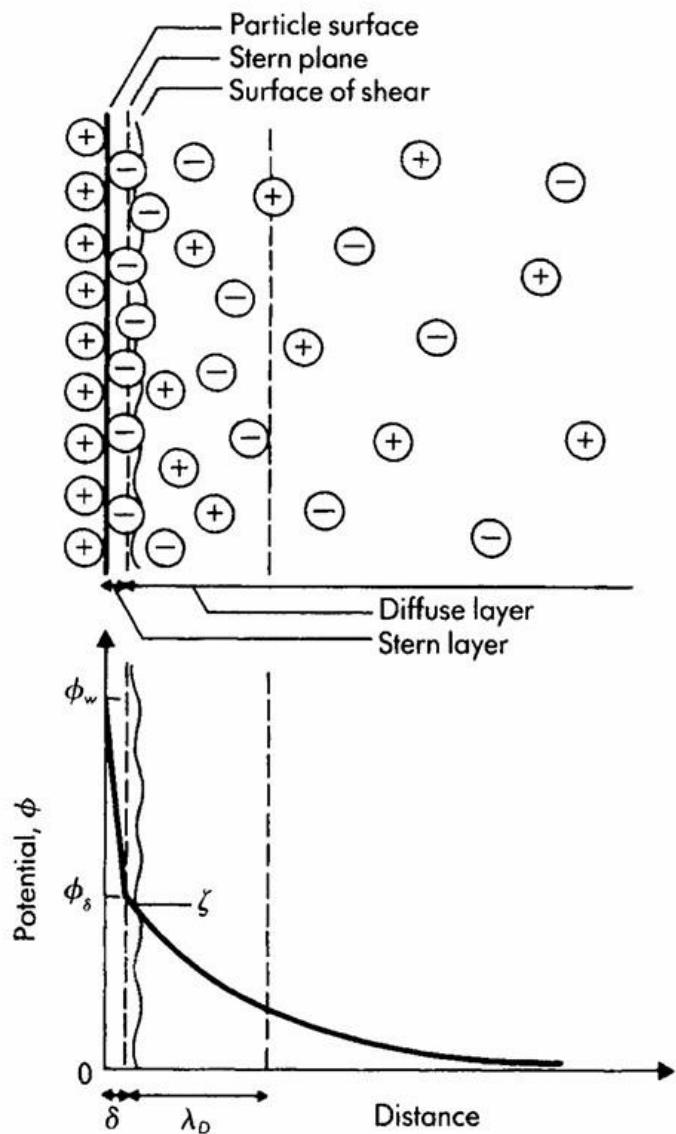


圖 2-4 電雙層示意圖，節錄自 Probstein[14]

Probstein[14]，就二維電滲流在低雷諾數及均勻電場驅動下流經一平坦固體界面滿足，

$$0 = \rho_e E_x + \mu \frac{d^2 u}{dz^2}, \quad (2-30)$$

其中  $(x, z)$  為描述該二維流動的卡氏座標， $x$  沿平行於固體界面的方向、而  $z$  則為垂直於固體邊界面、且指向流體的方向， $z=0$  定在圖 2-4 的剪切面上。電滲流沿  $u$  沿



$x$  方向流動、且只為  $z$  的函數， $\mu$  為電解質的和黏度， $E_x$  為沿著  $x$  方向所施加的驅動電場(為定值)， $\rho_e$  為電解質的體積電荷密度。根據高斯電荷定律，

$$\rho_e = -\epsilon \frac{d^2 \Phi}{dz^2}, \quad (2-31)$$

其中  $\Phi(x, z)$  為總電位，其可分解為外加電位  $\varphi(x)$  與電雙層電位  $\phi(z)$

$$\Phi(x, z) = \varphi(x) + \phi(z), \quad (2-32)$$

結合(2-31)與(2-32)可得到二階常微分方程式

$$\mu \frac{d^2 u}{dz^2} = \epsilon \frac{d^2 \phi}{dz^2} E_x \quad (2-33)$$

上式須滿足邊界條件：

$$\begin{cases} z=0: \phi = \zeta, u = 0, \\ z=\infty: \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0, \frac{\partial u}{\partial z} = 0. \end{cases} \quad (2-34)$$

對(2-33)積分，並代入(2-34)式的邊界條件，可得：

$$u = \frac{\epsilon E_x (\phi - \zeta)}{\mu}. \quad (2-35)$$

當  $z \rightarrow \infty$ ， $\phi = 0$  (參考圖 2-4)，即可解得擴散層外沿之電滲速度 ( $v_{eo}$ ，為一常數)：

$$v_{eo} = -\frac{\epsilon \zeta E_x}{\mu}. \quad (2-36)$$



如前述，擴散層厚度可以德拜長度表示其尺度，按 Hunter [20]一書其值約在 5 - 200 nm 之間，如所研究的流道剖面尺度遠大(如十倍)於德拜長度，則流道內外之速度可近似於  $v_{eo}\mathbf{i}$ ，其值為一常數，速度只在靠近管壁極薄之德拜長度內有變化，在德拜長度外之速度皆為常數。按對流擴散方程式[25]，流體內待擴散物質之濃度( $c$ )滿足：

$$\mathbf{u} \cdot \nabla c = D\nabla^2 c \quad (2-37)$$

考慮二維流道內擴散問題，且  $\mathbf{u} = v_{eo}\mathbf{i}$  (2-37) 可化簡為

$$v_\infty \frac{\partial c}{\partial x} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (2-38)$$

就蝕刻問題，其邊界條件為

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial z}(x, 0) = J, & \frac{\partial c}{\partial z}(x, H) = 0, \\ c(0, z) = c_b, & \frac{\partial c}{\partial x}(L, z) = 0, \end{cases} \quad (2-39)$$

其中  $J$  是蝕刻面上因蝕刻伴隨而來的物質的質量通量(mass flux)，本文所考慮者為反應物(蝕刻劑)， $c_b$  是流道入口處的物質濃度。

因邊界條件為非齊次(non-homogeneous)，若要使用特徵函數展開法進行求解，需使用變數轉換(transformation method)將問題的邊界條件先轉換為齊次(homogeneous)，本文是對因變數  $c(x, z)$  進行轉換，令

$$\psi(x, z) = c(x, z) - Jz + \frac{J}{2H}z^2 \quad (2-40)$$

則(2-37)及(2-38)式變為：



$$\frac{U}{D} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{J}{H} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2},$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi}{\partial z}(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial z}(x, H) = 0, \\ \psi(0, z) = c_b - Jz + \frac{J}{2H}z^2, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x}(L, z) = 0. \end{cases} \quad (2-42)$$

即可使用特徵函數展開解得濃度場  $c(x, z)$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} c(x, z) = \psi(x, z) + Jz - \frac{J}{2H}z^2 \\ \psi(x, z) = A_0 e^{\frac{U}{D}x} + B_0 - \frac{JD}{UH}x \\ \quad + \sum_{m=1}^{\infty} e^{\frac{U}{2D}x} [A_m \cosh(\gamma_m x) + B_m \sinh(\gamma_m x)] \cos\left(\frac{m\pi}{H}z\right) \\ A_0 = \frac{JD^2}{U^2 H} e^{-\frac{U}{D}L}, \quad B_0 = c_b - \frac{JH}{3} - A_0 \\ A_m = \frac{2}{H} [J\left(\frac{H}{m\pi}\right)^2 (-1)^m - J\left(\frac{H}{m\pi}\right)^2 ((-1)^m - 1)] \\ B_m = \frac{-\left(\frac{U}{2D} \cosh(\gamma_m L) + \gamma_m \sinh(\gamma_m L)\right)}{\left(\frac{U}{2D} \sinh(\gamma_m L) + \gamma_m \cosh(\gamma_m L)\right)} A_m \\ \gamma_m = \frac{\sqrt{\left(\frac{U}{D}\right)^2 + 4\lambda_m}}{2}, \quad \lambda_m = \left(\frac{m\pi}{H}\right)^2 \end{array} \right. \quad (2-43)$$

(2-43)即為二維管道電滲流之蝕刻劑濃度場。可對蝕刻壁面之濃度進行對 x 軸之積分並作平均，即可得蝕刻壁面之表面平均濃度



$$\begin{aligned}
 c_{avg} |_{z=0} &= \frac{1}{L} \int_0^L c |_{z=0} dx \\
 &= A_0 \frac{D}{UL} (e^{\frac{U}{D}L} - 1) + B_0 - \frac{JD}{2UH} L \\
 &\quad + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \frac{e^{\frac{U}{2D}L} \sinh(\gamma_m L) - \frac{U}{2D\gamma_m} (e^{\frac{U}{2D}L} \cosh(\gamma L) - 1)}{L\gamma [1 - (\frac{U}{2D\gamma})^2]} \\
 &\quad + B_m \frac{e^{\frac{U}{2D}L} (\cosh(\gamma L) - \frac{U}{2D\gamma} \sinh(\gamma L)) - 1}{L\gamma [1 - (\frac{U}{2D\gamma})^2]}
 \end{aligned} \tag{2-44}$$

(2-44)即為二維管道蝕刻壁面之蝕刻劑平均濃度場。而可根據 Shin 與 Economou 之研究[5]，可求得

$$MRR = c_{avg} k_f \frac{M}{r_c \rho_s} \tag{2-45}$$

其中  $M$  為待蝕刻基材之摩耳質量(molar mass)、 $\rho_s$  為待蝕刻物之密度、 $r_c$  為透過 Comsol 範例[6]與 Lee et. al. 之實驗[3]比較而求得之係數，該係數為氧化速度與研磨速度之比值。 $k_f$  為前進常數(forward constant)[5]，為速率常數[18]與濃度和特徵長度之乘積。由(2-45)即可求得電滲流驅動條件下之 MRR。針對其適用性以及準確性之探討將於第四章討論。

### 第三章 計算方法



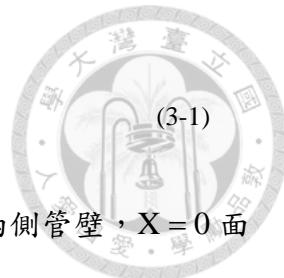
由於濕蝕刻之運作機制十分複雜，需考慮流體力學、質量傳輸、化學反應與變形幾何，且由於蝕刻圖形與深度會隨時間變化，因此需透過數值計算方法進行分析。而本研究利用 COMSOL Multiphysics software 有限元素軟體進行物理模型建構與數值求解。

#### 3.1 Comsol 簡介

COMSOL Multiphysics 為一有限元素法套裝軟體(Finite Element Method)，為瑞典公司 COMSOL Inc.所研發。COMSOL 最初是以 Matlab toolbox 為起源，之後改名為 Femlab 並於 1998 年發布首個版本，且於 3.2a 版本改名為 COMSOL Multiphysics。COMSOL 使用有限元素法，求解物理場與化學反應之統御方程式(以偏微分方程式為主)，並對求解之結果進行資訊提取與分析。由於 COMSOL 為一套裝軟體，從最初之物理建模到最後之後處理皆可於該軟體內完成，其圖形使用者介面(Graphical User Interface, 簡稱 GUI)主要由 JAVA 編譯而成。而 COMSOL 經過數二十多年之發展，其求解範圍已涵蓋流體力學、固體力學、熱傳學、質傳學、電磁學、化學反應工程與量子力學等。

#### 3.2 物理模式的建構

如圖 2-1 所示，本文研究的對像為一矩形截面微奈米流道。本文計算選取流道模型其長( $L$ )為  $1\text{ }\mu\text{m}$ 、寬( $W$ )為  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、高為( $H$ )  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ，並對其中一個的壁面進行蝕刻的模擬。本文第三章所述計算與第二章所述理論分析所採用的座標略有不同，如圖 3-1 所示，我們將圖 2-1 的流道重繪於圖 3-1、但加註計算用座標系統( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ )，其原點所在位置及  $Z$  軸方向與圖 2-1 者(使用座標系統( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ))不同，二座標間的關係為：



$$X = x - L, \quad Y = y, \quad Z = -z.$$

(3-1)

如圖 3-1 所示， $Z = -H$  為蝕刻壁面， $Y = 0$  及  $Y = W$  面為兩側管壁， $X = 0$  面為研磨液或蝕刻液入口， $X = L$  面為研磨液出口， $Z = H$  面為移動的固體邊界(如使用剪切驅動機制，Couette-type driving mechanism)或不移動的固體邊界(如使用純電滲驅動機制，electroosmotic driving mechanism)，或移動的固體邊界(如同時使用兩種驅動機制)。使用電滲驅動機制時，是在  $X = 0$  與  $X = L$  間施加一電位差，以產生電滲流。兩種驅動機制均促進流動，在銅蝕刻中，帶動氧化劑將帶至待蝕刻面，使基材成功氧化，其後再進行蝕刻。

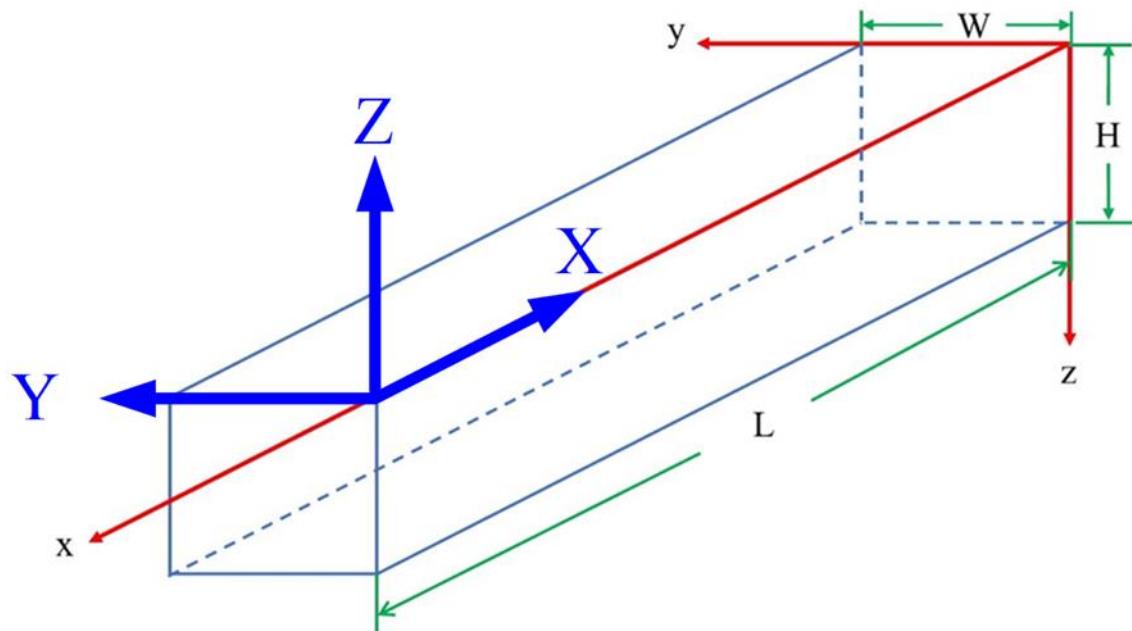


圖 3-1 本文計算的流道示意圖， $(X, Y, Z)$ 為第三及第四章計算用的座標系統， $(x, y, z)$ 為第二章作理論分析時所採用的座標系統。

由圖 3-1 可得知，計算域為一個矩型管道，為流體流動區域，而計算域以外之下表面( $Z = -H$ )為蝕刻壁面，如圖 3-2 所示隨著時間推演，計算域會隨時間改變，因此蝕刻壁面會隨時間產生變化，蝕刻深度會隨時間及位置變深，蝕刻均勻度也會隨時間改變。

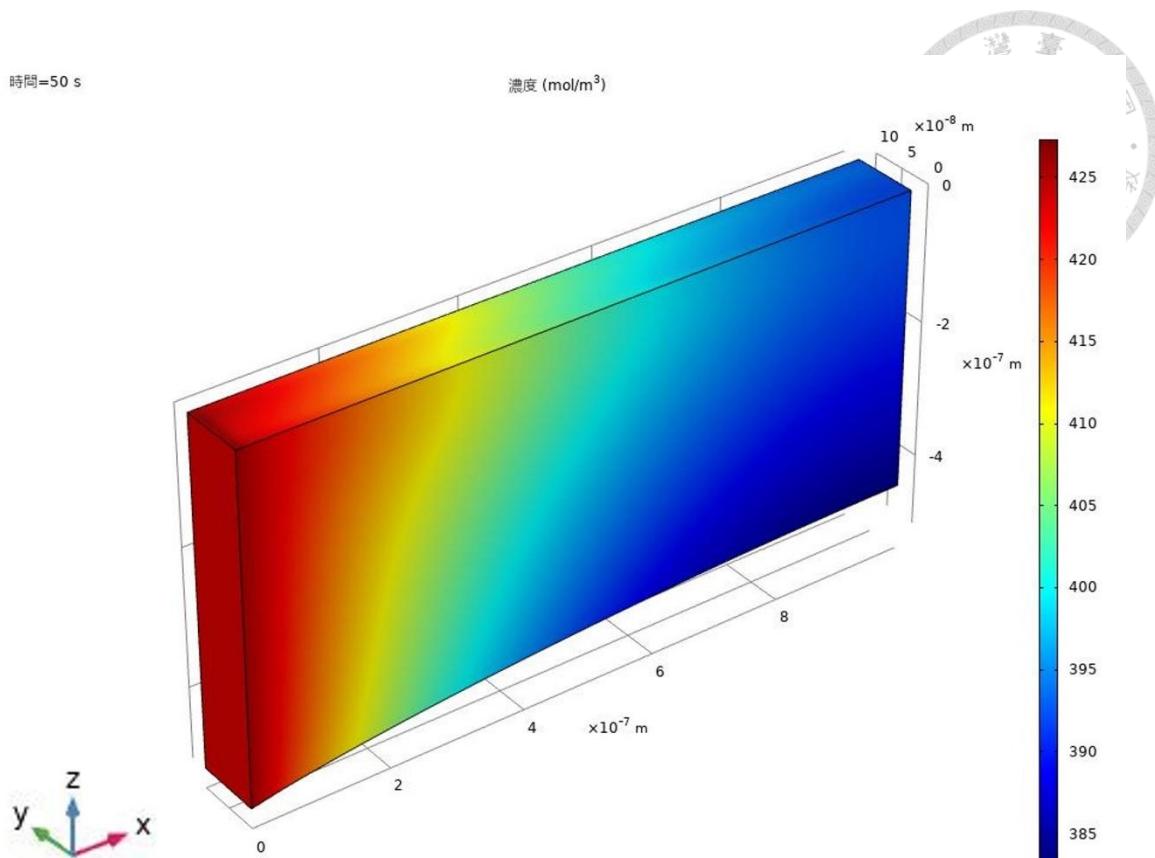
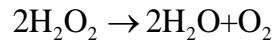


圖 3-2 蝕刻 50 秒後在  $Z < 0$  區域流體內之氧濃度分佈圖。在蝕刻開始時(0 秒)此區域均為待蝕刻的固體。由圖可知計算域與會隨時間變化。

### 3.3 流體性質與參數設定

本研究為了可以與實驗進行比對因此使用與 Lee et al.[3]相同之氧化劑與操作參數(也與 Nolan 與 Cadien[12]之文獻參數相同)。其中待蝕刻基材為銅(Cu)，使用之氧化劑為過氧化氫( $H_2O_2$ )，拋光板轉速  $\omega$  為 80 rpm、研磨液濃度  $c_b=426 \text{ mol}/\text{m}^3$ 、晶圓尺寸為 4 吋、研磨液流率為 150 ml/min。透過將晶圓角速度對晶圓半徑取積分平均則可獲得剪切驅動(Couette-type flow)機制之平板移動速率  $U=V=0.15\text{m}/\text{s}$ 。

根據 Paul et al.[4]，在銅拋光製程中，只有被氧化成正一價之銅氧化物比較容易被拋光移除，被氧化成正二價之銅氧化物較不易被拋光移除，因此可根據 Liu et al.[8]、及圖 1-3 之化學反應式，可得知最重要之化學反應為其中第二式與第三式



因此擴散效應以氧之作用為主，按由 Xing et. al.[18]，氧在純水中之擴散係數與溫度之關係如圖 3-3 所示，另由 Liu et. al.[19]，在 CMP 製程中其流體溫度會上升至 340K，因此可由圖 3-3 得氧之擴散係數  $D = 4.65 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、而為本文計算所採用者。

蝕刻壁面之氧化劑通量( $j$ )則可由以下(3-4)式則經由疊代法(iteration)方式求得[26]

$$\begin{cases} ck_f = j = -D \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=-H} \\ c = \frac{jD^2}{U^3 L^2} (1 - e^{-\frac{U}{D}L}) + c_b - \frac{jD}{U^2 L} e^{-\frac{U}{D}L} - \frac{j}{2U} \end{cases} \quad (3-4)$$

(3-4)式之第一式來自於 Shin & Economou[5]，第二式則來自於管道待蝕刻面沿  $x$  方向之一維對流擴散問題之解(即以下(3-5)式與(3-6)式之解)。

$$U \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{j}{L}, \quad (3-5)$$

$$\begin{cases} c(0) = c_b, \\ \frac{\partial c}{\partial x}(L) = 0. \end{cases} \quad (3-6)$$



透過將初始濃度設為  $c_b$ 、代入(3-4)進行數值疊代(如圖 3-4)，最後可求得銅蝕刻面之氧化劑通量邊界條件為  $j = 0.1769 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，亦即(2-39)式之邊界條件為  $\frac{\partial c}{\partial z}(x, 0) = 3.8 \times 10^7 \text{ mol}/\text{m}^3$ 。而(3-4)式中之  $k_f$  稱為前進常數，

$$k_f = kc_b L, \quad (3-7)$$

其中按 Tian et al. [27]  $k = 10000 \text{ (1/s \cdot M)}$ ，代入數值  $c_b = 426 \text{ mol}/\text{m}^3$  與  $L = 10^{-6} \text{ (m)}$ ，

可得  $k_f = 4.26 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ 。

另根據 Behera & Giri 之文獻[28]，可獲得銅被氧化後之界達電位(zeta potential)為  $\zeta = 0.015 \text{ V}$ 。上述本研究之參數設定規歸納於表 3-1 呈現。

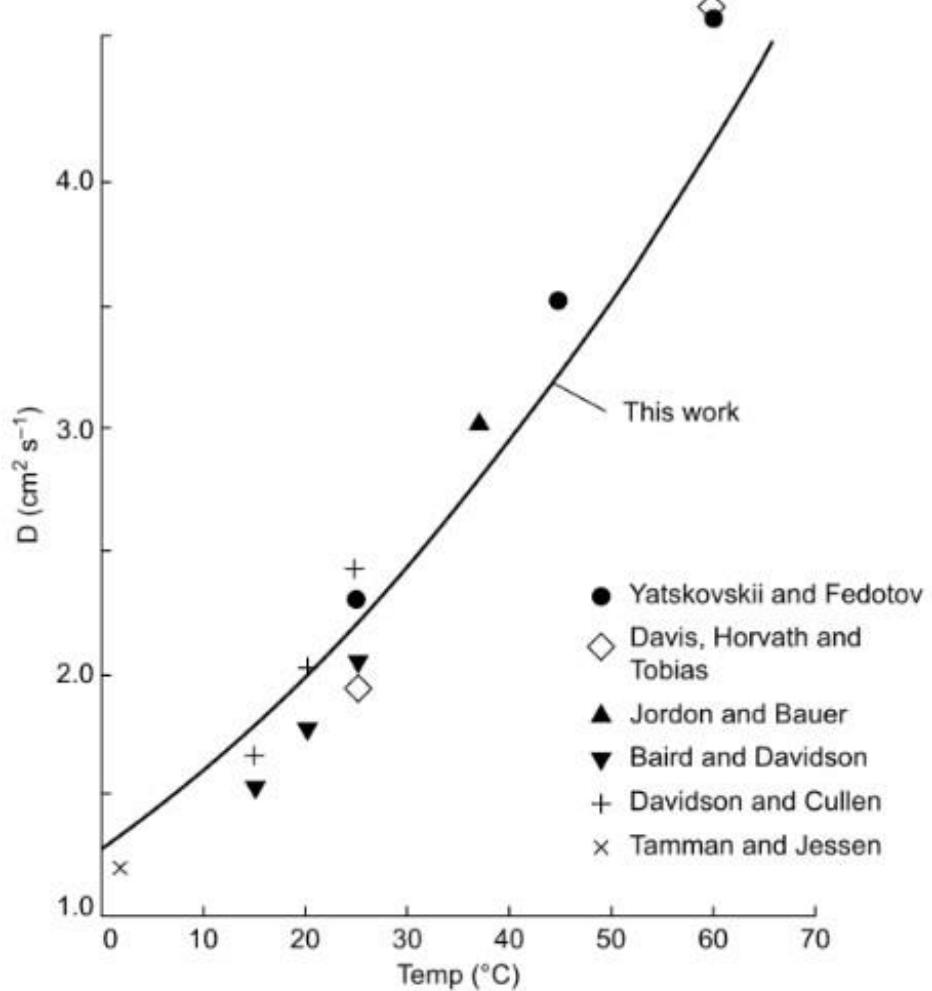


圖 3-3 不同溫度氧於純水中之擴散係數對，節錄自 Xing et. al.[18]



### Massflux iteration

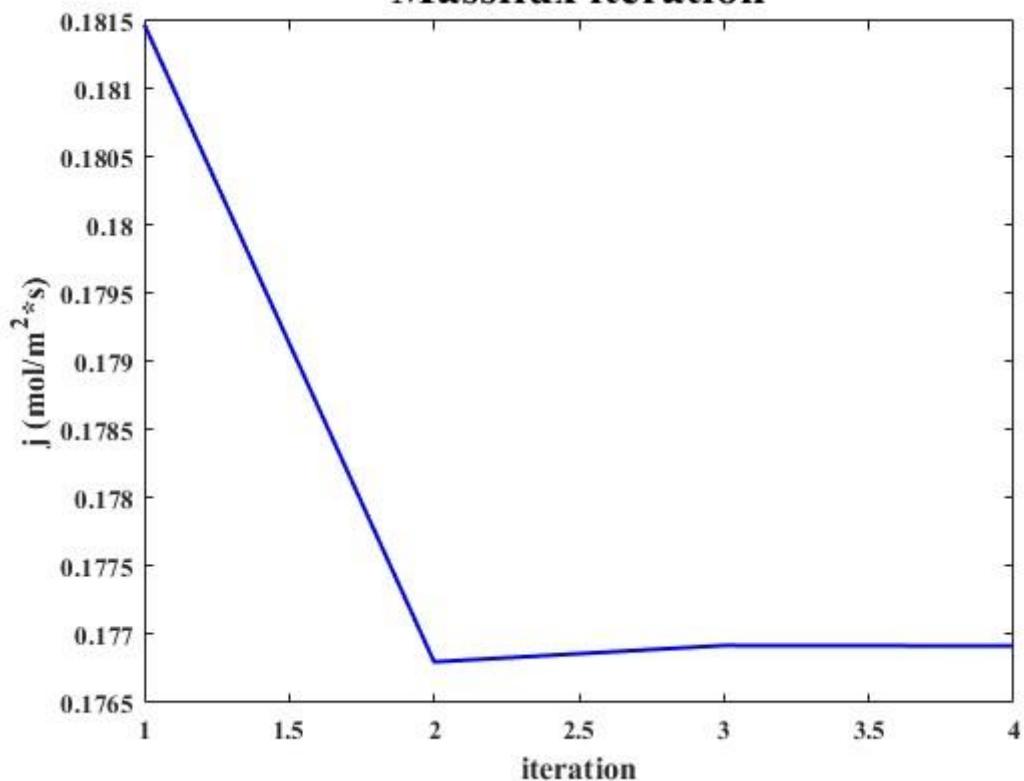


圖 3-4 利用(3-4)式求取邊界上氧化劑質量通量的疊代結果，由圖可知疊代四次即可達至收斂。

表 3-1 本研究計算所採用之參數。

參數	數值
$\omega$ (angular velocity)	80 rpm
T (temperature)	340 K
Oxidizer	$H_2O_2$
Polishing material	4" copper substrate
Slurry flow rate	150 ml/min
Oxidizer bulk concentration	$426 \text{ mol/m}^3$
Mass flux of polishing surface	$0.1769 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$
$L$ (length)	$10^{-6} \text{ m}$
$W$ (width)	$10^{-7} \text{ m}$
$H$ (Height)	$10^{-7} \text{ m}$
Permittivity of $H_2O_2$	$8.85 \times 10^{-12} \times 85 \text{ F/m}$
Diffusivity of $O_2$	$4.65 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Viscosity of slurry	$1.01 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
Molar mass of copper	65 g/mol
Density of copper	$9000 \text{ kg/m}^3$
$k_f$ (forward constant)	$4.26 \times 10^{-4} \text{ m/s}$
r (ratio of oxidization and polishing)	164
Zeta potential of $Cu_2O$	0.015 V



### 3.4 統御方程式

本節將說明本研究模擬方法所使用之統御方程式，其中包含了潛變流法(即低雷諾數流)、稀薄質傳法、電流法與變形幾何法。如前述，本研究同時考慮兩種驅動條件，而不同驅動條件之研究所應用之方法會有所不同。剪切驅動之狀況需用到潛變流法計算速度場、稀薄質傳法計算濃度場與變形幾何法計算拋光後之表面形狀；電滲驅動之情況則因將電滲流近似為均勻速度，直接將電滲速度( $v_{eo}$ )輸入軟體進行計算、而不須用到潛變流法，但因有電滲效應影響質傳，因此需使用稀薄質傳法、電流法與變形幾何法。如下表 3-2 所示。

表 3-2 不同驅動條件下所使用之模擬方法

	潛變流法	稀薄質傳法	電流法	變形幾何法
剪切驅動	✓	✓		✓
電滲驅動		✓	✓	✓

#### 3.4.1 潛變流法(Creeping flow)

如前 2.2 及 2.3 節所述，本研究在推導解析解時使用級數分析得出該問題之慣性力遠小於黏滯力，並將慣性項忽略，亦即該問題之流體雷諾數遠小於 1( $Re \ll 1$ )，則可稱其為潛變流、或稱為史托克流(Stokes flow)。而該流體之計算方法為將流體視為不可壓縮流，即可對連續方程式進行簡化，將納維—史托克斯方程式中之慣性項省略，即可求得潛變流法之統御方程式

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3-8)$$



$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F} \quad (3-9)$$

其中  $\mathbf{u}$  為流體速度場、 $t$  為時間、 $\rho$  為流體密度、 $p$  為流體壓力場、 $\mathbf{I}$  為單位張量、 $\mathbf{K}$  為剪應力張量、 $\mathbf{F}$  為體積力，其中(3-9)式左方尚包含了時變速度，以便對非穩態潛變流作模擬。上兩式統御了潛變流之流體行為，透過求解該兩式即可求得該流體之速度場與壓力場，進而使用稀薄質傳法，求得流體中不同質量(如氧化劑)之濃度場。

### 3.4.2 稀薄質傳法(Transport of Diluted Species)

在本研究中，需計算氧化物濃度場，再進而求取 MRR，因此需透過稀薄質傳法對蝕刻問題進行濃度場求解，而稀薄質傳法之統御方程式在剪切驅動與電滲驅動條件下有所差異，將分別討論。

#### A. 剪切驅動原之統御方程式

統御方程式待傳輸物種的質量守恆與通量方程式(即菲克定律，Fick's law)：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i, \quad (3-10)$$

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i \quad (3-11)$$

其中  $c_i$  為第  $i$  個物種的濃度場、 $t$  為時間、 $\mathbf{J}_i$  為第  $i$  個的質量通量、 $\mathbf{u}$  為載運物種的速度場、 $R_i$  為第  $i$  個物種的源頭(含生成與消失)、 $D_i$  為第  $i$  個物種之擴散係數。透過求解上述兩式，即可求得特定物種之濃度場，並進而求取 MRR。但因在蝕刻



過程中，計算域隨時間演變並擴大，須要使用變形幾何法來追蹤並跟隨變化中的蝕刻面，以在計算過程中不斷更新計算域的範圍。

## B. 電滲驅動之統御方程式

統御方程式同樣為待傳輸物種的質量守恆方程式，然而通量方程式須包含電場造成離子移動效應

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i, \quad (3-12)$$

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla V. \quad (3-13)$$

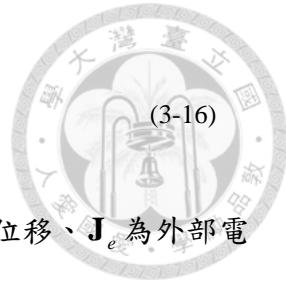
其中  $z_i$  為第  $i$  個物種之離子電荷、 $u_{m,i}$  為第  $i$  個物種之離子速度、 $F$  為法拉第常數、 $V$  為外加電場之電位。比較(3-11)與(3-13)式，可發現由於電場作用的效應，(3-13)多了電場造成之離子移動通量，因此在 COMSOL 設定上需要注意其統御方程式之不同。

### 3.4.3 電流法(Electric Currents)

當驅動原為電滲流時，需使用電流法來計算外加電場，其統御方程式包含電流連續方程式、電流密度方程式、及高斯定律。

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = Q_{j,v} \quad (3-14)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_e \quad (3-15)$$



$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (3-16)$$

其中  $\mathbf{J}$  為電流密度、 $Q_{j,v}$  為電流源、 $\sigma$  為介電系數、 $\mathbf{D}$  為電位移、 $\mathbf{J}_e$  為外部電流密度[29]。使用此方法可計算出電位及電場，即可將電場耦合稀薄質傳法(見(3-13)式)，計算出隨電場位移之物種濃度場，進而使用變形幾何法求取 MRR。

### 3.4.4 變形幾何法(Deformed geometry)

本研究由於管道壁面會被拋光，因此管道形狀會隨時間改變，而需用到變形幾何法以求得計算域邊界之移動。而變形幾何法有四種方程式可供使用，分別為 Laplace, Winslow, Hyperelastic and Yeoh 平滑型式，本文採用 Laplace 型式，其所使用的方程式為：

$$\frac{\partial^2 x}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial Z^2} = 0 \quad (3-17)$$

其中( $x$ 、 $y$ 、 $z$ )為變形後之網格位置，( $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ )為原來之網格位置。若邊界位移之邊界條件已經被設定，則該問題為適定性問題(well-posed)，因此可透過求解(3-17)式來求得變形後之網格位置[30]。

## 3.5 邊界條件(Boundary Condition)

潛變流法、稀薄質傳法、電流法以及變形幾何法之計算設定皆為暫態，本節將介紹各方法之邊界條件設定。



### 3.5.1 潛變流法

如圖 3-5 所示，潛變流之邊界條件設定分別為圖中紅色之入口邊界條件、黃色之出口邊界條件、綠色之移動平面與藍色之無滑動邊界條件，邊界條件之表示式分列如下：

$$\mathbf{u} = -U_0 \mathbf{n}, \quad (3-18)$$

$$[-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] \mathbf{n} = -p_0 \mathbf{n}, \quad (3-19)$$

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \mathbf{u}_{tr} + \mathbf{u}_{w,proj}, \\ \mathbf{u}_{w,proj} = \frac{\mathbf{u}_w - (\mathbf{u}_w \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}}{\|\mathbf{u}_w - (\mathbf{u}_w \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}\|} \|\mathbf{u}_w\|. \end{cases} \quad (3-20)$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_{tr}. \quad (3-21)$$

(3-18)式為入口邊界條件， $U_0$ 為法向流入速率，在此設為 0； $\mathbf{n}$ 為該處邊界的法向單位向量，指向流體外。(3-19)式為出口邊界條件， $p_0$ 為靜壓，在此設為 0。(3-20)式為滑動壁邊界條件， $\mathbf{u}_w$ 為壁滑動速度，其沿壁面的分量在此設為表 3-1 之  $U$  與  $V$ 。(3-21)式為無滑動壁邊界條件， $\mathbf{u}_{tr}$ 為整個結構之平移速度。

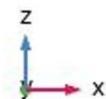
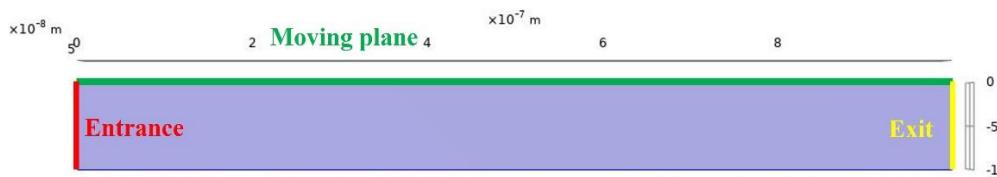


圖 3-5 潛變流邊界條件示意圖。紅色之面為入口邊界條件、綠色之面為移動平面、黃色之面為出口邊界條件，其餘平面則為無滑動壁面。

### 3.5.2 稀薄質傳法

在剪切與電滲驅動之條件下，其邊界條件均相同，因此在此同時陳述。如圖 3-6 所示，紅色邊界為入口邊界條件、黃色邊界為出口邊界條件、綠色邊界為通量邊界條件，為待蝕刻面、其餘邊界之邊界條件為無通量邊界條件。各邊界條件之數學表示式分別表示於如下各式。

$$c_j = c_{0,j}, \quad (3-22)$$

$$\mathbf{n} \cdot D_i \nabla c_i = 0, \quad (3-23)$$



$$-\mathbf{n} \cdot (\mathbf{J}_i + \mathbf{u}c_i) = \mathbf{J}_{0,j}, \quad (3-24)$$

$$-\mathbf{n} \cdot (\mathbf{J}_i + \mathbf{u}c_i) = 0. \quad (3-25)$$

(3-22)式為入口邊界條件， $c_{0,j}$ 為一濃度定值，其值本文選取表 3-1 之  $c_b$ ，意義為在該邊界上氧化劑之濃度為定值。(3-23)式為出口邊界條件，意義為在出口邊界上之擴散通量為 0。(3-24)為待蝕刻面之通量邊界條件， $J_{0,j}$ 為通量，如圖 3-6 所示。由於在 COMSOL 設定中，該數為一隨空間改變之變數，因此必須使用局部區域之通量作計算[6]

$$J_{0,j} = k_f \times c_j. \quad (3-26)$$

此條件之意義為在該邊界上之擴散通量與對流產生之質量通量之總和為隨空間位置之變數，亦即物質在此邊界上之特定點會消失(或生成)固定之通量。(3-25)式為無通量邊界條件，與(3-24)式之差異在於該邊界無物質之通量，亦即物質在邊界上沒有消失(或生成)。

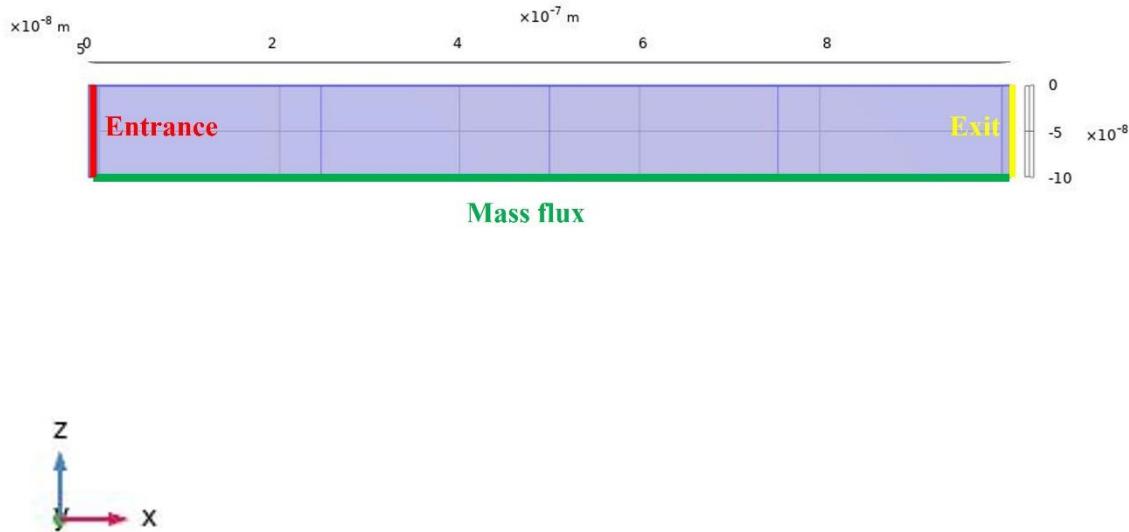


圖 3-6 稀薄質傳邊界條件示意圖，紅色邊界為入口邊界條件、黃色邊界為出口邊界條件、綠色邊界為通量邊界條件，為待蝕刻面

### 3.5.3 電流法

在電滲驅動之情況下，需要使用電流法以求得。在電流法之邊界條件中，透過輸入電位差以設置電場，而電場( $E$ )與電位差之換算可根據(3-27)[31]

$$V_0 = EL, \quad (3-27)$$

而電流法之邊界條件如圖 3-7 所示，分別為紅色邊界之電位給予定值  $V_0$ ，如(3-28)式；綠色邊界之電位為零(接地)，如(3-29)式；其餘邊界絕緣，如(3-30)式。



$$V = V_0,$$

(3-28)

$$V = 0,$$

(3-29)

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0,$$

(3-30)

其中  $\mathbf{n}$  為當地邊界之法向單位向量。

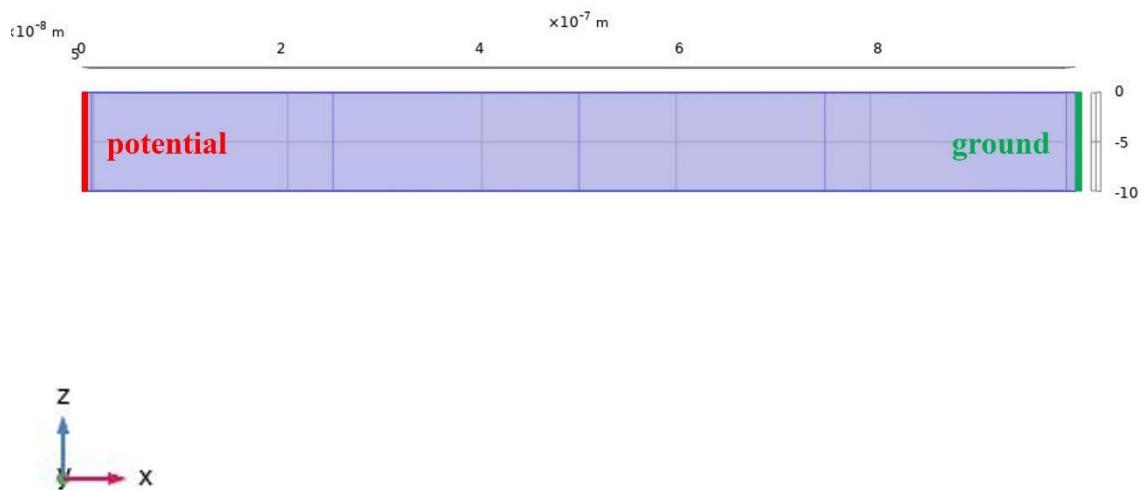


圖 3-7 電流法之邊界條件示意圖，紅色邊界電位給定為常數、綠色邊界電位給定為零(接地)、其餘為電絕緣邊界條件。



### 3.5.4 變形幾何法

在變形幾何法中，其邊界條件決定計算域隨時間變形之結果。如圖 3-8 所示，紅色邊界為預訂法向網格速度邊界條件，其餘邊界為零法線網格位移條件，分別表示為

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} \cdot \hat{n} = v_n = \text{specified}, \quad (3-31)$$

$$(\mathbf{x} - \mathbf{X}) \cdot \mathbf{N} = 0 \quad (3-32)$$

(3-31)式為預訂法的向網格速度邊界條件，其中  $v_n$  為設定之法向速度，按文獻[6]為

$$v_n = k_f c \frac{M_{Cu}}{\rho_{Cu} r} \quad (3-33)$$

其中  $k_f$  為向前常數、 $M_{Cu}$  為銅之莫耳質量、 $\rho_{Cu}$  為銅之密度，計算  $v_n$  時各參數之值可由表 3-1 選取。(3-32)式為零法線網格位移邊界條件，其意義為在該邊界上，計算域不會發生任何形狀改變。

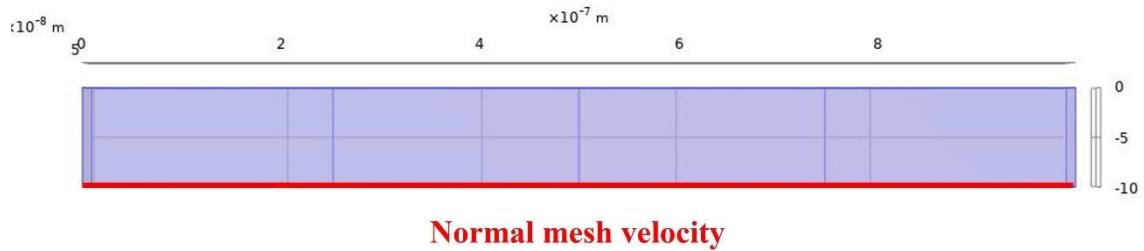


圖 3-8 變形幾何法之邊界條件示意圖，圖中紅色之邊界條件為預訂法向網格速度，其餘為零法線網格位移條件。

## 3.6 初始條件

本節將介紹模擬須設定之初始條件，其中包含潛變流法、稀薄質傳法與電流法。

### 3.6.1 潛變流法

在潛變流法之初始條件中令速度與壓力皆為零，即

$$\begin{cases} u = 0, \\ v = 0, \\ w = 0, \\ p = 0. \end{cases} \quad (3-34)$$



代表流場從靜止開始被驅動。

### 3.6.2 稀薄質傳法

在稀薄質傳法中，令初始物種濃度為零，即

$$c = 0, \quad (3-35)$$

亦即在物種由邊界於第零秒開始輸送至無物種濃度之管道內。

### 3.6.3 電流法

在電流法中，令初始電位為零，即

$$V = 0 \quad (3-36)$$

亦即在第零秒開始才對管道施加電場。

## 3.7 COMSOL 求解流程

使用 COMSOL 數值模擬求解問題之流程如下：

- (1). 選擇欲求解問題之計算維度。
- (2). 考慮並選擇欲求解問題所使用之物理場。
- (3). 輸入欲求解問題之參數。
- (4). 建立幾何模型。可使用外部電腦輔助設計(CAD)軟體，如 Solidworks；而本研究使用 COMSOL 內部之內裝軟體工具建立模型。
- (5). 設定各物理場之邊界條件與初始條件。
- (6). 建立網格。網格之粗細可由 COMSOL 內進行設定。
- (7). 求解問題。
- (8). 對計算結果進行後處理。



## 第四章 結果與討論

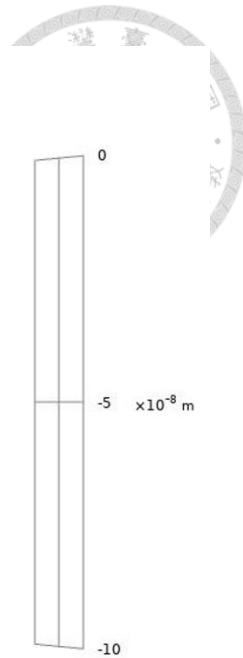
本章將針對使用 COMSOL Multiphysics 進行計算時，所需之網格設定進行介紹，並對研究之結果作討論，其中包含結果的驗證(本文理論分析、本文計算、即文獻中實驗結果間相互比較)、操作參數之敏感度分析、與剪切及電滲驅動機制下其蝕刻結果之比較。

### 4.1 網格設定

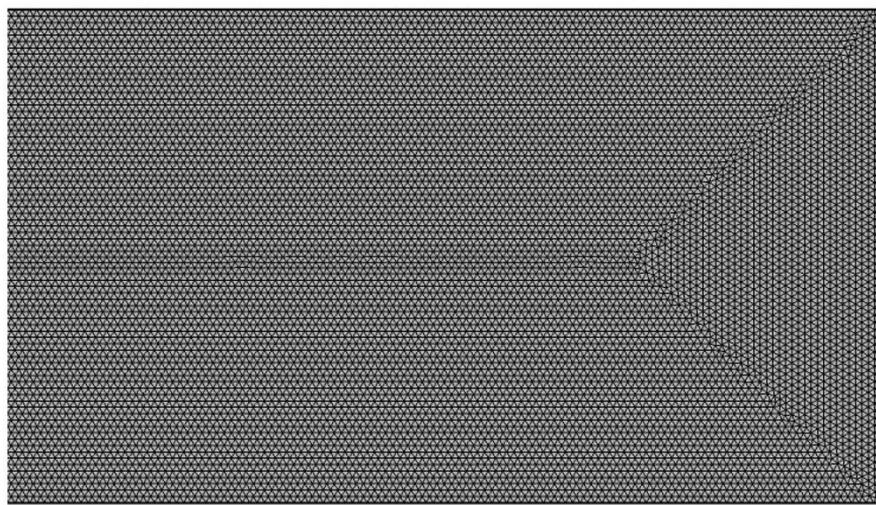
本研究對三維流道中的蝕刻製程進行模擬，管道結構可參考圖 3-1 及參考表 3-1。進行網格設定時，COMSOL 會根據使用之物理場，來決定網格之大小，因此以下將針對兩種不同驅動原(剪切及電滲驅動機制)所設定之網格進行介紹。

#### 4.1.1 剪切驅動機制

在 COMSOL 之網格設定中，針對網格粗細有九種選項，以「正常」為基準，網格粗化與網格細化各有四個，分別為粗化、較粗化、特別粗化、及極端粗化；與細化、較細化、特別細化、及極端細化。而在剪切驅動原當中，本研究最初使用極端細化之網格進行計算(如圖 4-1(a))，經計算發現，細化之網格在暫態變形幾何法中會於模擬時間尚未結束時產生破圖發散情況，因此會導致計算失敗。因此在權衡準確性與計算是否完成之議題後，本研究決定以正常之網格進行研究(如圖 4-1(b))，以同時兼顧準確性以及計算完成。該網格最大尺寸為 $1.49 \times 10^{-8}$ m，最小尺寸為 $4.58 \times 10^{-9}$ m，總元素量為 149481 個元素。



(a)



(b)

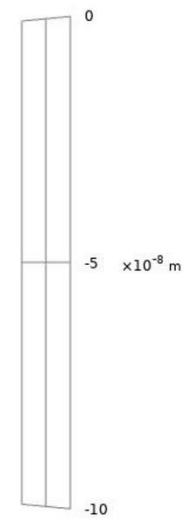
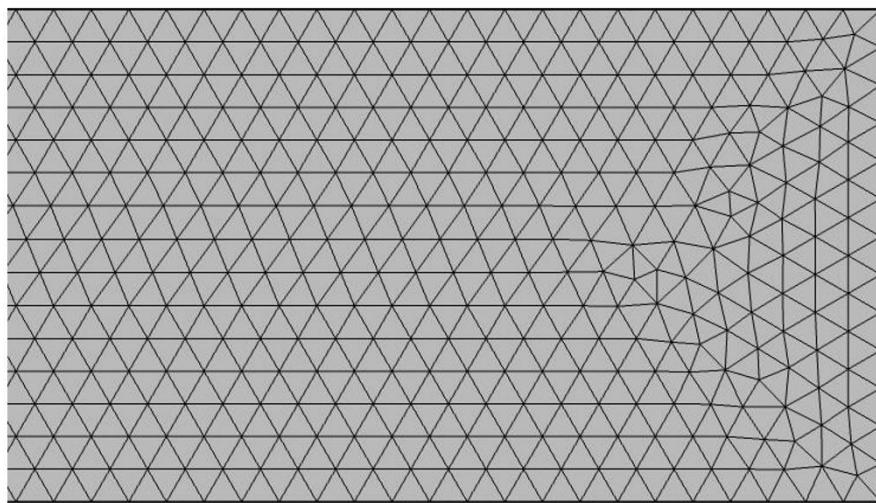


圖 4-1 剪切驅動條件所建立之網格。(a) 使用極端細化之網格，網格最大尺寸為 $4.24 \times 10^{-9} m$ ，最小尺寸為 $4.58 \times 10^{-10} m$ ，總元素量為 11,744,838 個元素。(b) 使用正常之網格，網格最大尺寸為 $1.49 \times 10^{-8} m$ ，最小尺寸為 $4.58 \times 10^{-9} m$ ，總元素量為 149,481 個元素。



#### 4.1.2 電滲驅動機制

在 COMSOL 之網格設定中，其網格粗細可使用其內建之物理控制網格，該設定會使 COMSOL 根據該模擬所使用之物理場對網格大小作適當之調整。在 electroosmosis flow 之驅動條件下，由於該狀況並無使用到潛變流法，因此該物理控制之網格會較使用潛變流之物理控制網格稀疏，故計算時間大幅漸少。在此使用極端細化網格進行研究，該網格最大尺寸為  $1.49 \times 10^{-8}$ m，最小尺寸為  $4.58 \times 10^{-9}$ m，總元素量為 149481 個元素。

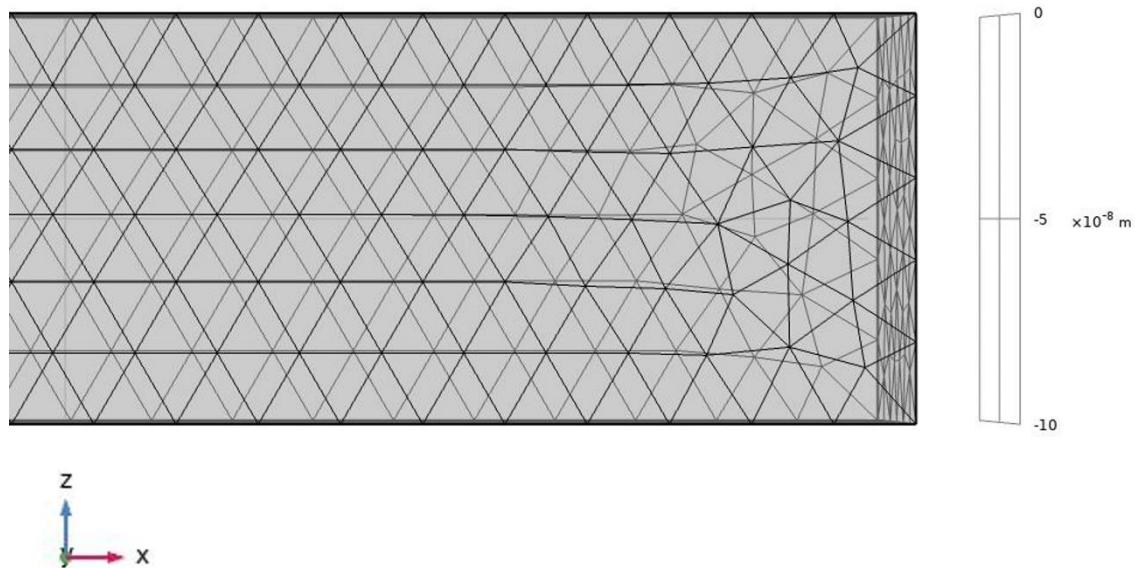


圖 4-2 Electroosmosis flow 驅動條件下之極端細化網格，該網格最大尺寸為  $1.49 \times 10^{-8}$ m，最小尺寸為  $4.58 \times 10^{-9}$ m，總元素量為 149481 個元素。

#### 4.2 理論驗證

在本節中，將會進行本研究於第二章推導之分析解之準確性與適用性之探討，透過解析解與實驗和模擬之比對，將準確性以誤差率呈現，並分析造成誤差之原因，使該分析解能被使用該製程之人員使用，以簡化參數之修改。



#### 4.2.1 剪切驅動下分析解之理論驗證

本研究於 2.2 節中推導出剪切驅動之 MRR 分析解，即(2-7)式，為

$$MRR = k \sqrt{\left\{ \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2U \mu (1 - (-1)^n)^2}{W n \pi \sinh(\frac{n\pi}{W} H)} \right]^2 + \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2V \mu (1 - (-1)^n)^2}{W n \pi \sinh(\frac{n\pi}{W} H)} \right]^2 \right\}} \quad (4-1)$$

將表 3-1 之數值代入(2-7)，且根據 Nolan & Cadien[12]得知  $k$  在此處為 0.84，經過計算即可求出在剪切驅動下之 MRR 數值。由於表 3-1 之操作參數與 Lee et. al. [3]之實驗相同，因此可透過比較(4-1)式之解與實驗值，得出誤差率，以探討分析解的準確性與適用性。此外亦可將表 3-1 之數值代入本研究於第三章建立之 COMSOL 模擬框架(如圖 4-3 (a))，模擬蝕刻之 MRR，進而與實驗與理論比對，模擬結果如圖 4-3 (b) 所示。理論、實驗、模擬三方 MRR 比較結果統整於表 4-1，其中誤差率皆以理論值為基準進行比較。

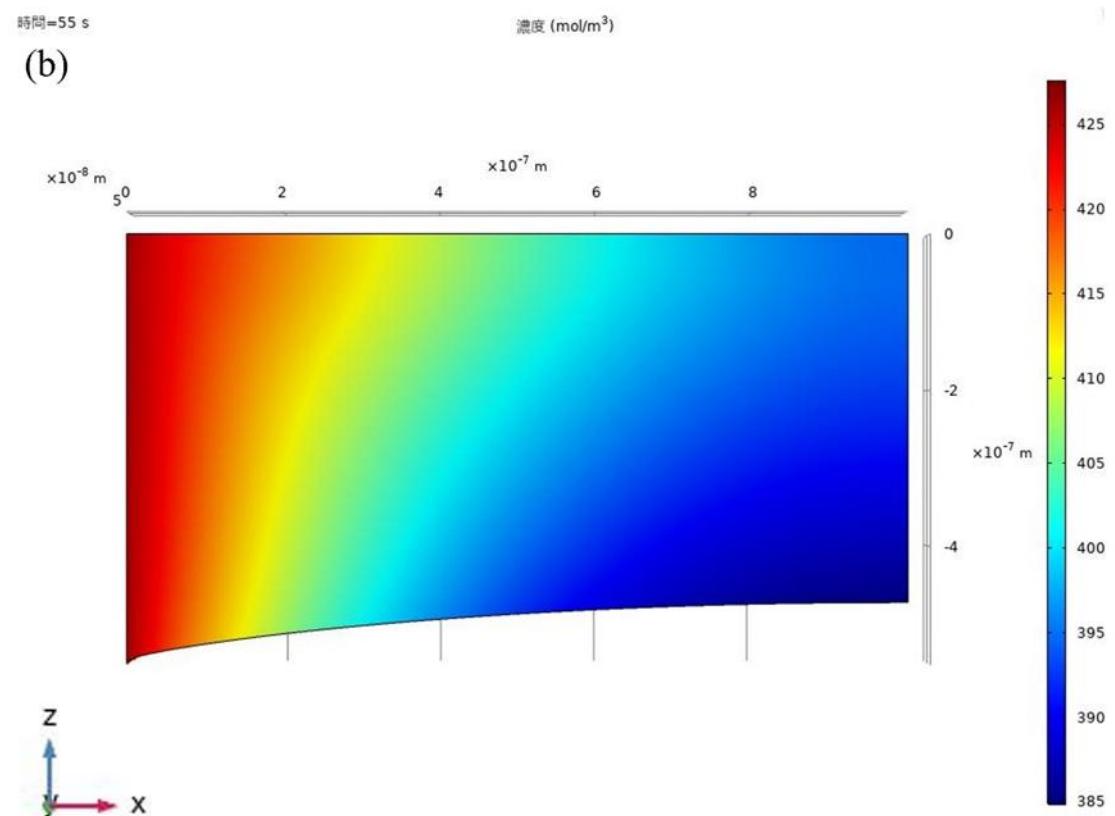
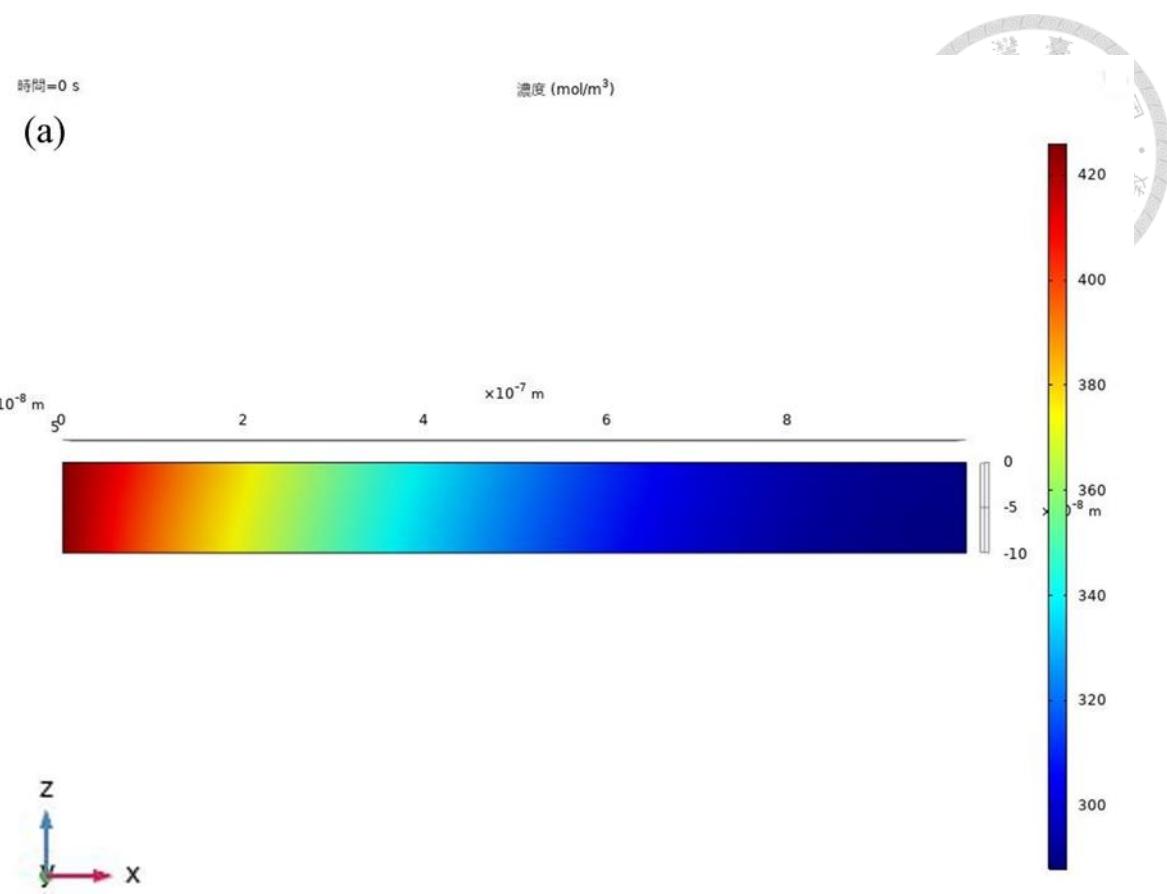




圖 4-3 COMSOL 模擬蝕刻之濃度分布圖。(a) 當蝕刻時間為 0 秒時之濃度分布與管道結構。(b) 當蝕刻時間為 60 秒之濃度分布與管道結構，可發現灌到結構之底部遭受蝕刻，深度與形狀改變。

表 4-1 理論、實驗、模擬三者使用相同參數求得之 MRR。

	MRR (nm/min)	MRR 誤差率(%)
理論	433.9	
實驗	478	10.2%
模擬	478.8	10.3%

由表 4-1 之比較可以發現，實驗與模擬之值極為接近，此因模擬所考慮之條件與實驗實際操作之條件應近乎相同。而實驗與理論之差距為實驗比理論多 10.2% 之誤差，誤差原因可能為在進行解析解推導時，本研究假設壓力梯度效應可以忽略。壓力梯度來自於晶圓旋轉之向心力，而由於向心力之級數遠小於黏滯力，因此將壓力梯度予以忽略因此產生此誤差。另一個可能引起誤差的原因為 MRR 與流體剪應力之迴歸係數，由於該係數為實驗之統計值，因此針對個案會有所偏差，故使實驗值與理論值產生誤差。

總結來說，由上述比較可發現此解析解與實驗 10.2% 之誤差，證明其預測效果良好，且可根據公式了解操作參數對 MRR 之影響，證明該解析解具有實務應用之價值。

#### 4.2.2 具平移效應剪切驅動機制理論分解析解之理論驗證

本研究於 2.3 節推導出具平移效應剪切驅動機制之 MRR 分析解如下



$$\begin{aligned}
 MRR_t = & k \left\{ \left\{ \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{A_1 + A_2}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V t} - 1) + A_1 T + \frac{A_2}{\omega} \sin(\omega T) + \frac{A_3}{\omega} (1 - \cos(\omega T)) \right\} \right\} \right. \\
 & \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n)^2 \\
 & + \left\{ \frac{\mu}{T} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\lambda_{nm} V t} \left\{ \frac{4mV}{nH^2 \lambda_{nm}} (-1)^m ((-1)^n - 1) (T + \frac{1}{\lambda_{nm} V} (e^{-\lambda_{nm} V t} - 1)) \right\} \right. \\
 & \left. \left. \times \frac{m}{nH} (1 - (-1)^n)^2 \right\} \right\}^{1/2} \quad (4-2)
 \end{aligned}$$

將表 3-1 之數值代入(4-2)式並設定時間  $T$  為 60，根據 Peckler et. al.[32]之實驗參數(如圖 4-3)，設定  $k$  值為 0.78，最終與實驗結果進行比對，比對結果如圖 4-4 所示。

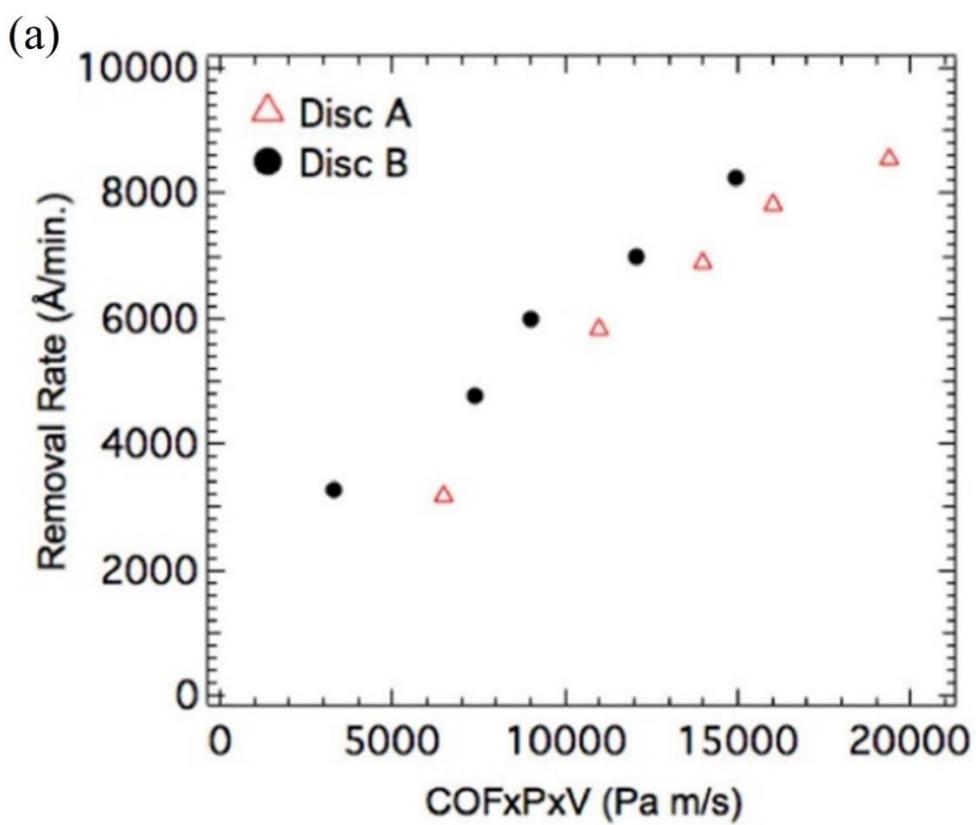
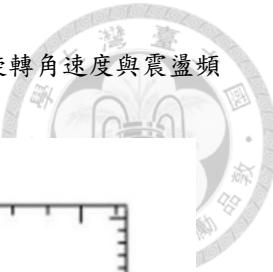
由比較結果可發現實驗與該解析解之五點平均誤差率為-9.3%，此結果顯示該解析解之準確性。而同時也發現隨著平移速率上升，實驗與理論解之 MRR 上升趨勢一致，因此也應驗證了該解析解之適用性。從該實驗也發現，平移速度、旋轉速度與震盪頻率為影響 MRR 最劇烈之參數，並且發現當平移速率  $U_c$  為 1.4m/s、旋轉速度為 59 RPM、震盪平率  $\omega$  為 1 Hz 時，其 MRR 已超越純剪切驅動之 MRR，並且隨著操作參數增加而持續上升，故以具平移效應剪切驅動機制為驅動之蝕刻製程相較於純剪切驅動者更有優勢，因此此一現象也驗證在實務製程上，通常均使用具平移效應剪切驅動。

---

**Table III. Frequencies of the polisher's rotating shaft.**

Sliding Velocity (m/s)	Platen Rotational Speed (RPM)	Corresponding Frequency (Hz)
1.0	42	0.7
1.4	59	1.0
1.6	67	1.1
1.8	76	1.3
2.0	84	1.4

圖 4-3 具平移效應剪切驅動機制的實驗參數，由左至右分別為平移速度、旋轉角速度與震盪頻率。本圖內容錄自 Peckler et. al.[32]。



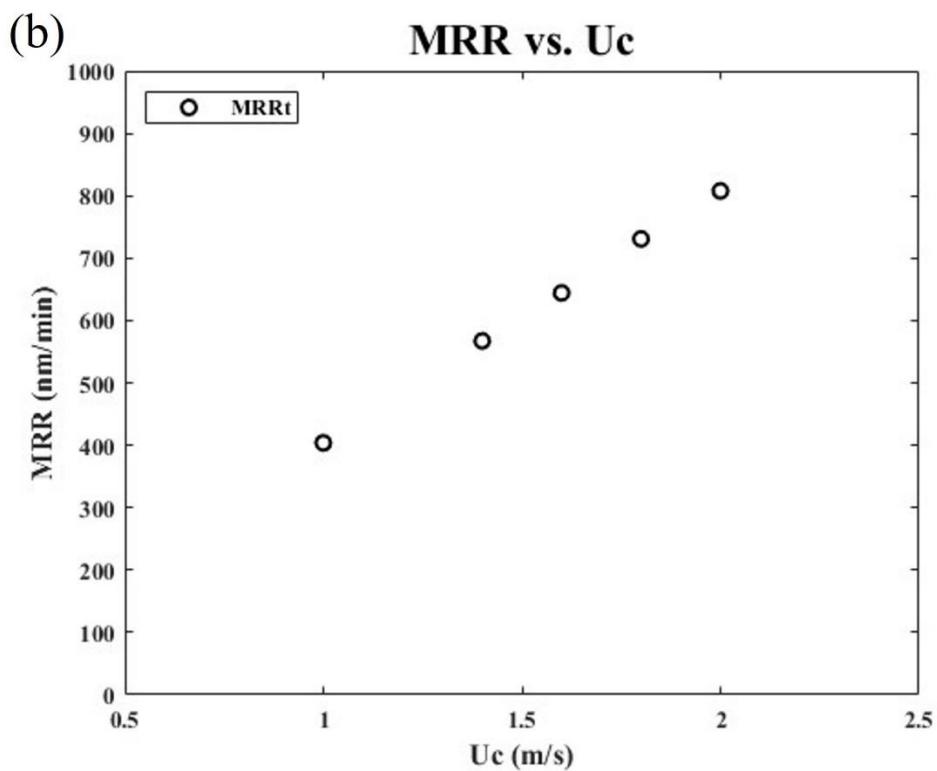


圖 4-4 實驗與模擬結果比對圖。(a) 為實驗之 MRR 結果，節錄自 Peckler et al.[32]。(b) 為本研究之理論解結果，二者平均誤差率為-9.3%。

#### 4.2.3 電滲驅動分析解之理論驗證

本研究於 2.4 節推導出以電滲驅動作蝕刻之 MRR 分析解，由於該 MRR 分析解並非由實驗之迴歸正比關係求得，因此可與 COMSOL 計算結果比對濃度場之分布，本項研究設定的所有操作參數與剪切驅動者一致，唯一不同之處為將晶圓旋轉速度換成電滲速度，並將外加電場  $E$  設為 1000 V/m，將上述數值代入(2-43)即可求得因電滲流速度所產生之物種濃度分布。圖 4-5 為 COMSOL 模擬之濃度流線圖，圖 4-5(a) 為第 0 秒時，其濃度流線圖，圖 4-5(b) 為第 60 秒時，其濃度流線圖，經比較可發現，管道底部受到蝕刻，深度與形狀發生改變，經模擬 MRR 為 427 nm/min。圖 4-6 為於穩態條件時，在不同流道上下游(不同  $x$ )位置處，其分析解濃度分布與藉 COMSOL 計算求得之濃度分布的比較，其中黃色虛線為使用與分析解相同之蝕刻面通量邊界條件，如 3.3 節所述其通量邊界條件為定值；而紅色實線為



將該通量邊界條件由定值該為變數，亦即該邊界條件隨空間變化，為較實際之狀況，如 3.5.4 節所述。

圖 4-6 為在不考慮蝕刻面隨時間之變化條件下(穩態條件)之模擬結果。由圖 4-6(a) 可發現當在  $x=0.25\mu\text{m}$  處，COMSOL 數值解與分析解之誤差率為 5.8%。如圖 4-6(b) ，在  $x=0.5\mu\text{m}$  處，數值解與分析解之誤差率為 13.1%。如圖 4-6(c) ，在  $x=0.75\mu\text{m}$  處，數值解與解析解之誤差率為 18.9%。由觀察得知，隨著  $x$  增加，藍色實線與黃色虛線之誤差皆為 2% 以內，亦即在解相同邊界條件之下，分析解與數值解之結果十分接近，驗證了分析解之準確性。而隨著  $x$  增加，分析解與數值解之變化趨勢皆為一致，越靠近底部濃度越低，越靠近下游濃度越低。此一現象符合物理原則，由於底部需氧化劑參予反應，因此濃度較頂部低，且氧化劑之入口為上游，故上游之濃度較下游高。

由濃度可根據(2-44)與(2-45)式求得 MRR，其比較結果整理於表 4-2，可發現 COMSOL 數值解與理論分析解之誤差為 26.7%。會產生該誤差之可能原因有兩個，其一為模擬使用之蝕刻面通量邊界條件(3-26)式為隨空間變化的邊界條件，而求解分析解時所使用之通量邊界條件為一定值(如 3.3 節所述)，因此在濃度場產生誤差，MRR 也會產生誤差；其二為本研究求解之對流擴散方程式為穩態問題，而 COMSOL 求解之問題為一隨時間變化之暫態問題，因此理論解析解與數值解之間會產生誤差。如圖 4-7 所示，隨著時間推演，其濃度會有往右增大趨近於定值之趨勢，因此會造成 MRR 之差異。

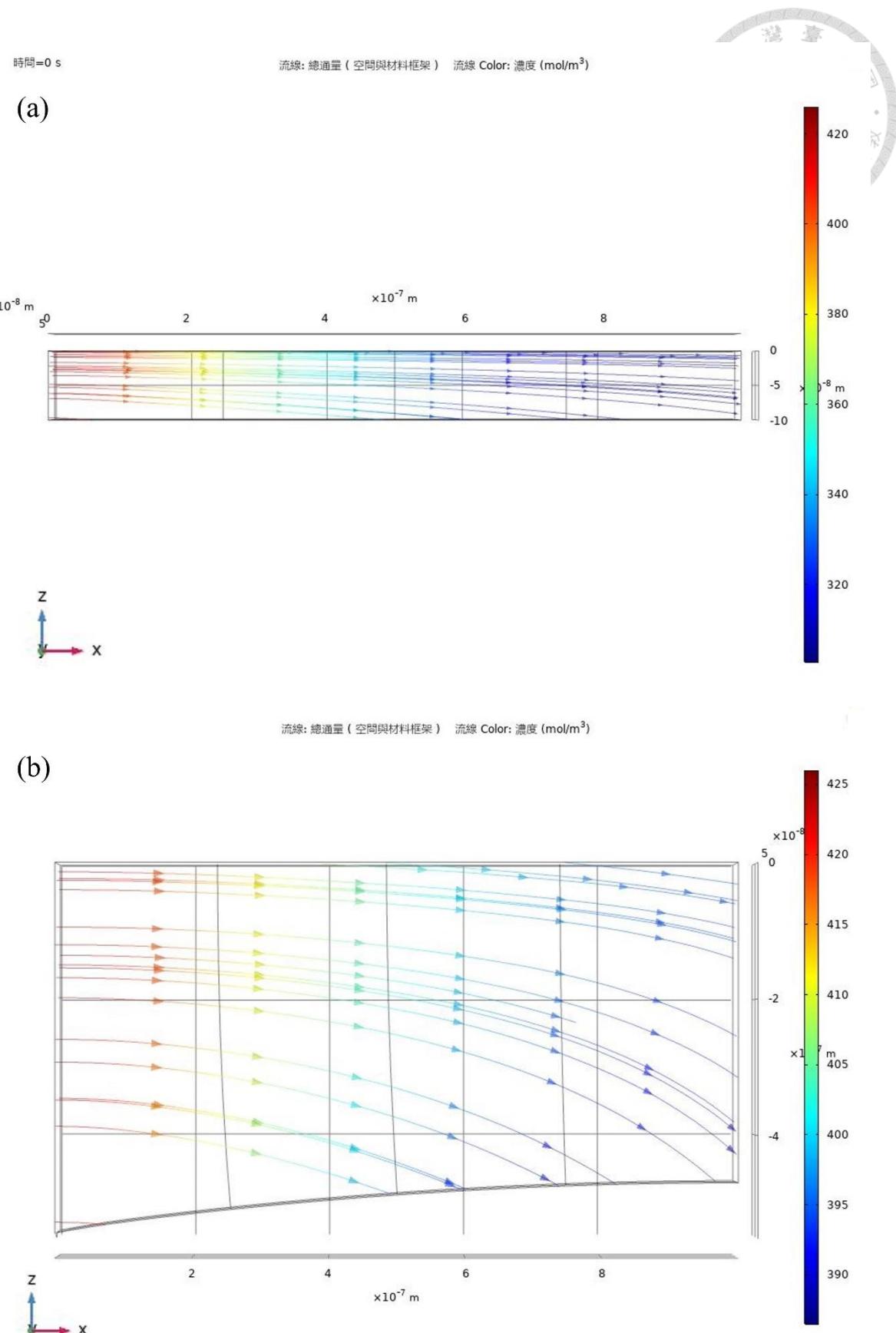
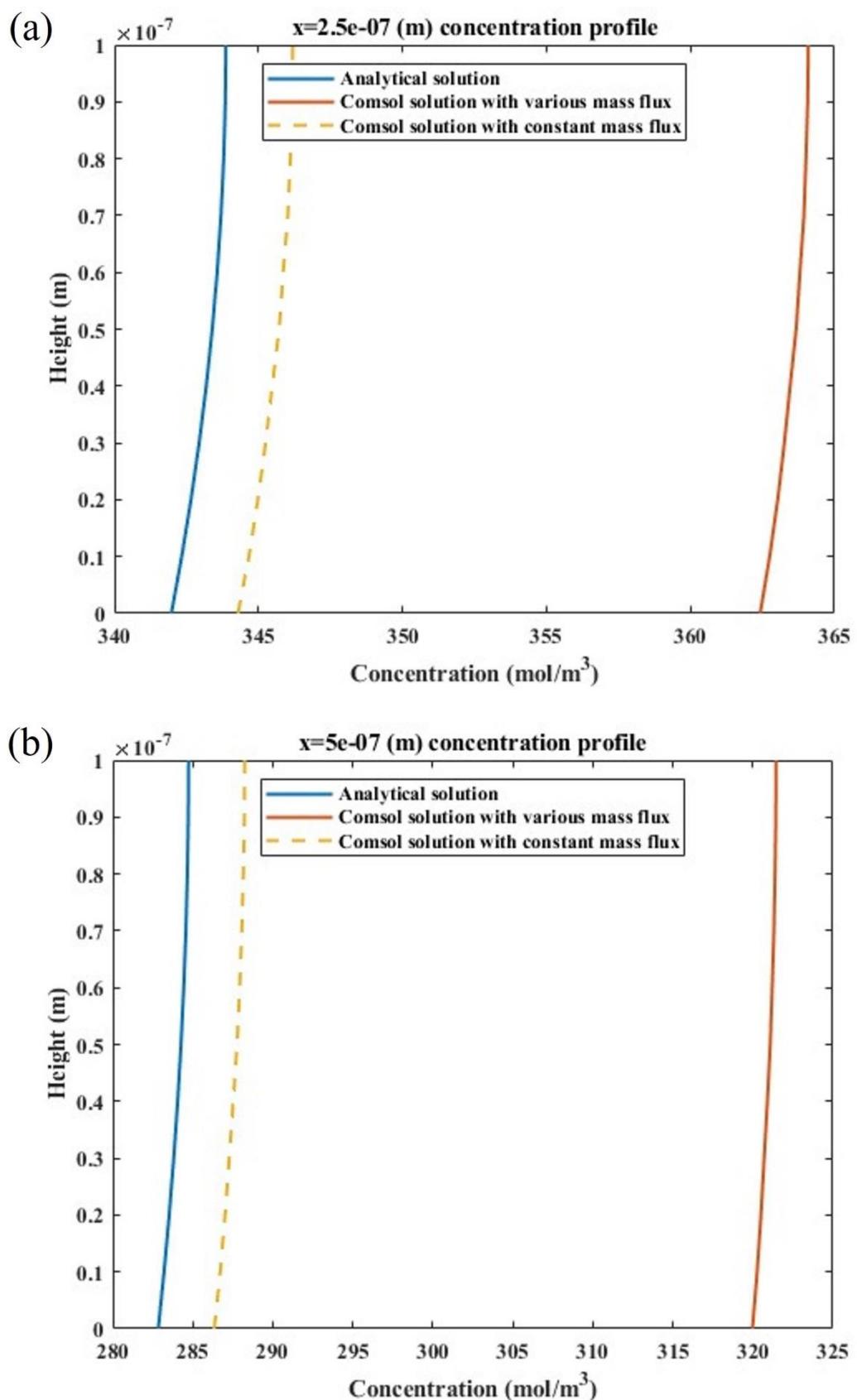
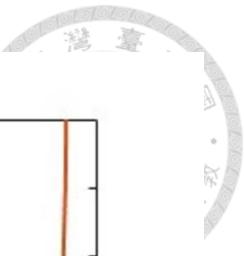


圖 4-5 電滲驅動之蝕刻製程其濃度流線圖。(a) 於第 0 秒時，其濃度流線圖。(b) 於第 60 秒時，其濃度流線圖，經比較可發現，管道底部受到蝕刻，深度與形狀發生改變。



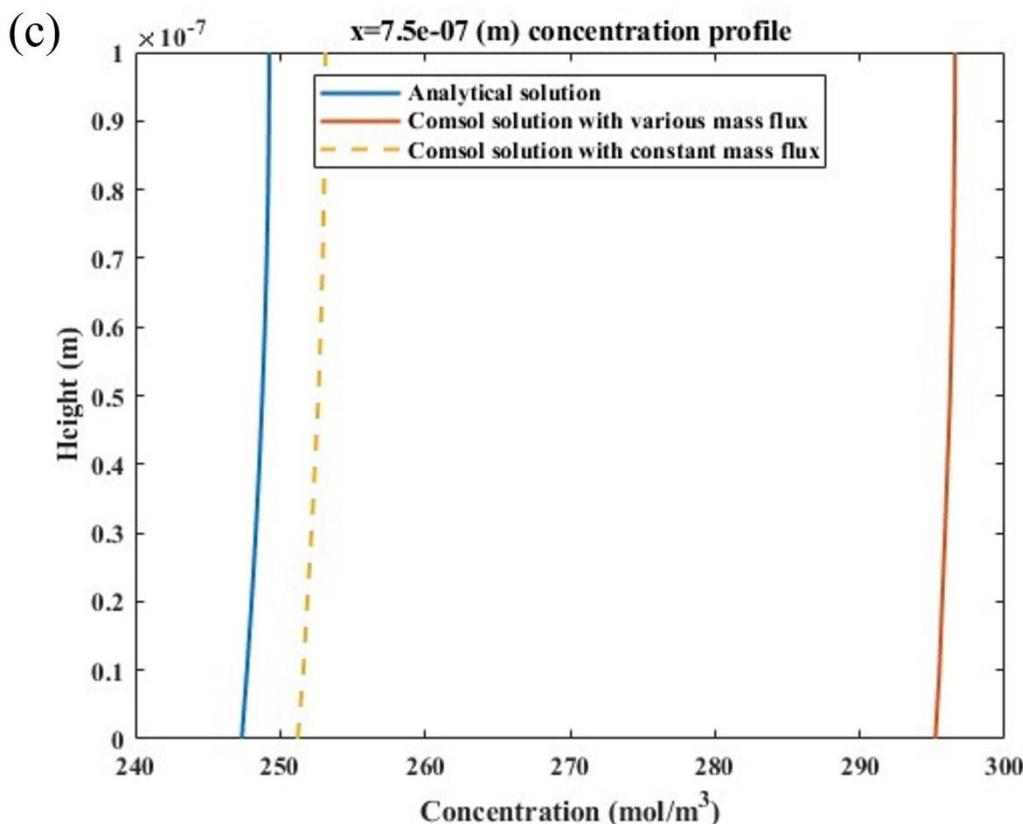
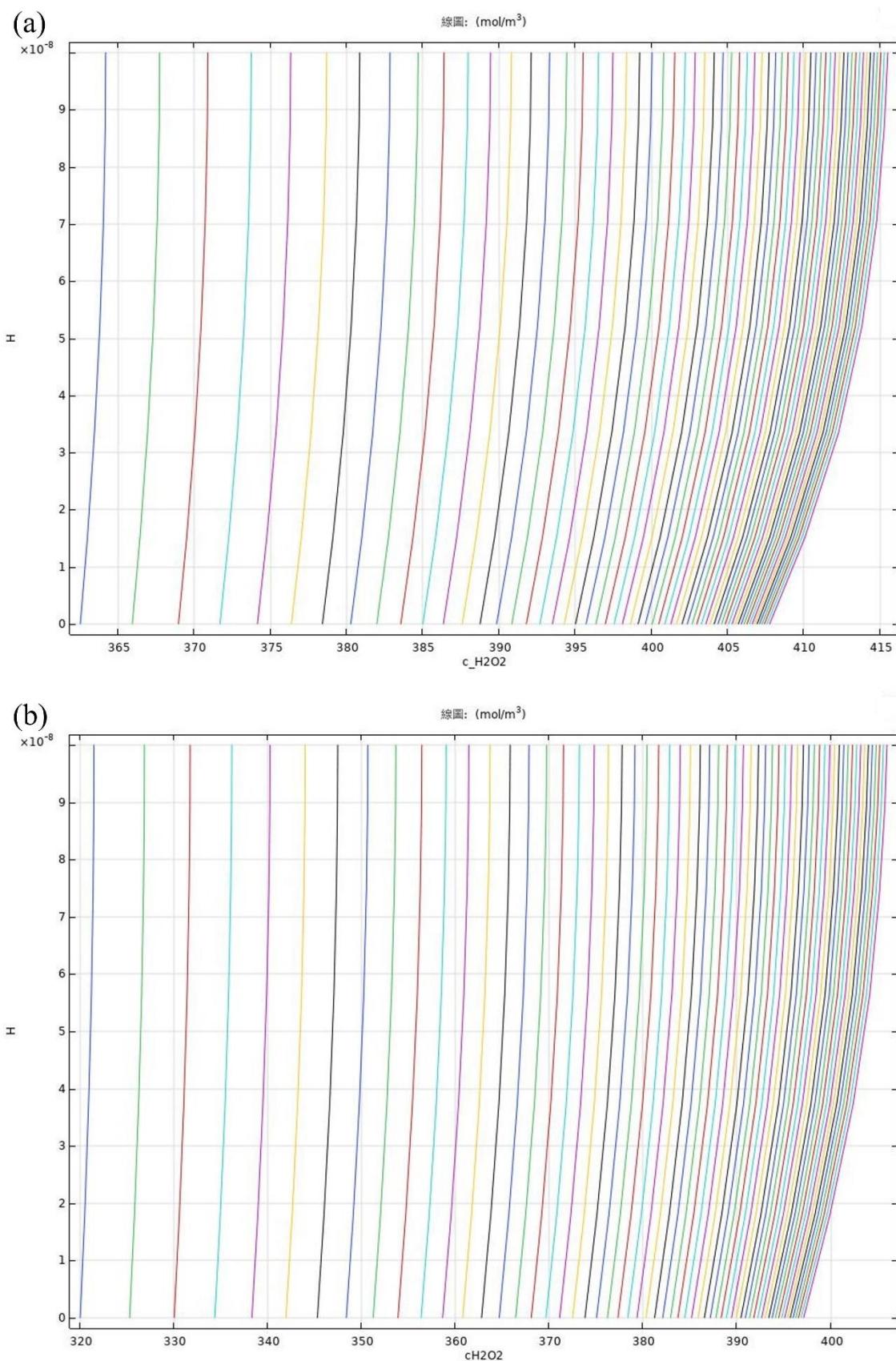
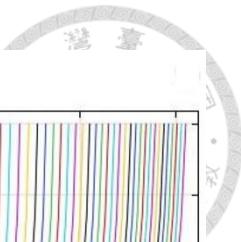


圖 4-6 於穩態條件時，在  $y = W/2$  的流道中央垂直剖面上、不同  $x$  位置之氧化劑濃度隨高度( $z$ )之變化。藍線為分析解之值、黃虛線為蝕刻面通量邊界條件與解析解相同之 COMSOL 計算數值、紅線為蝕刻面通量邊界條件為空間函數之 COMSOL 計算數值。由圖可知在解相同邊界條件時，分析解與數值解之誤差率在 2% 以內。以下之誤差率為分析解與變動邊界通量數值解之比對。(a) 在  $x = 0.25\mu\text{m}$  時，COMSOL 數值解與解析解之誤差率為 5.8%。(b) 在  $x = 0.5\mu\text{m}$  時，誤差率為 13.1%。(c) 在  $x = 0.75\mu\text{m}$  時，誤差率為 18.9%。

表 4-2 電滲驅動在  $E=1000 \text{ V/m}$  時，理論分析與數值計算之 MRR 值。

	MRR (nm/min)
分析解	337
COMSOL 數值解	427



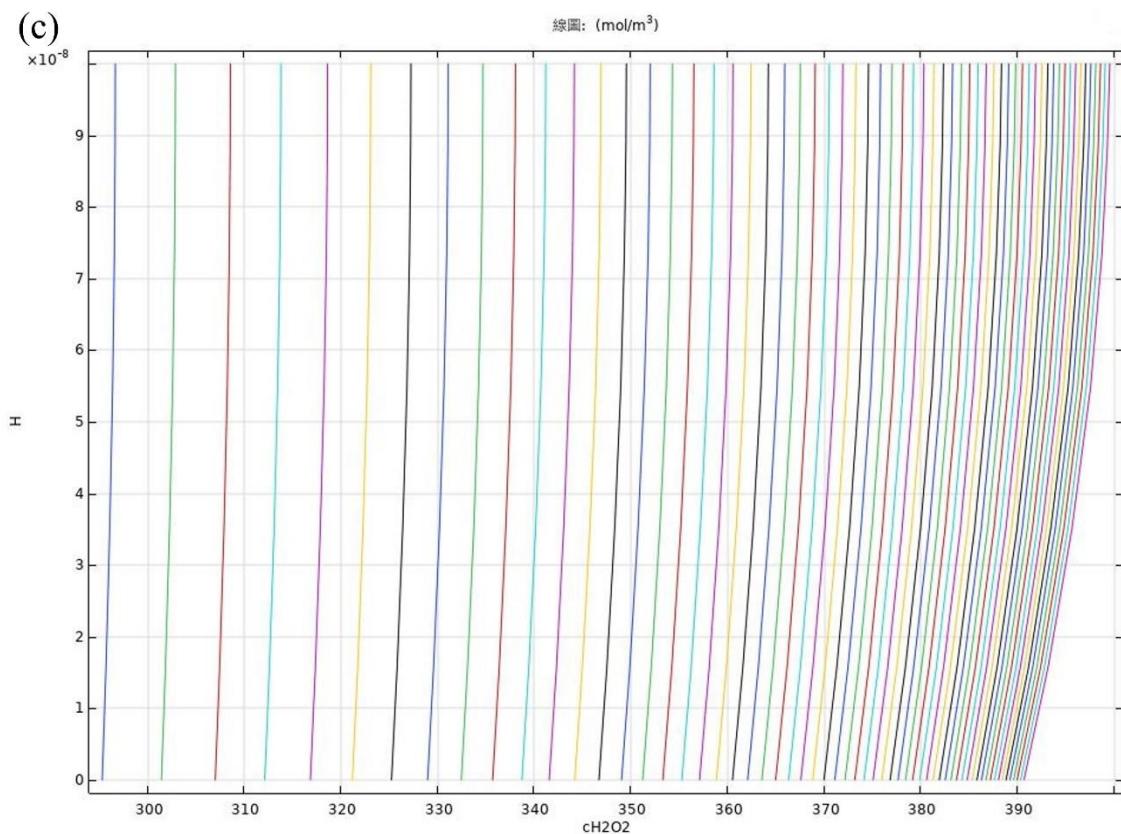
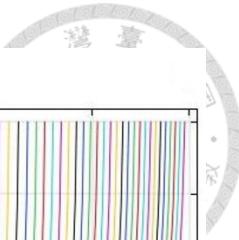


圖 4-7 以 COMSOL 進行銅蝕刻模擬，在流道中央垂直剖面( $y = W/2$ )上， $H_2O_2$ 濃度在不同時間之變化，圖中各曲線由左至右分別為 0 秒至 60 秒時的結果。(a)  $x = 0.25\mu m$ 。(b)  $x = 0.50\mu m$ 。(c)  $x = 0.75\mu m$ 。

### 4.3 參數敏感度分析

由上一節之結果我們成功地驗證了本研究理論之正確性，證明本研究推導之公式適合應用於實務，因次本節將對各參數之敏感度作探討，以幫助操作人員實務上之應用。

在電滲驅動之流場中，其操作參數分別有電場  $E$ 、蝕刻液濃度  $c_b$ ，若改變蝕刻劑，則操作參數額外增加向前常數  $k_f$ ；若改變蝕刻基材，則操作參數額外增加介達電位  $\zeta$ 。以下將在電場  $E = 1000\text{ V/m}$ 、蝕刻劑濃度  $c_b = 426\text{ mol/m}^3$ 、向前常數  $k_f = 4.26 \times 10^{-4}\text{ m/s}$ 、介達電位  $\zeta = 0.015\text{ V}$  之固定條件下，針對上述幾種操作參數之個別改變進行探討。



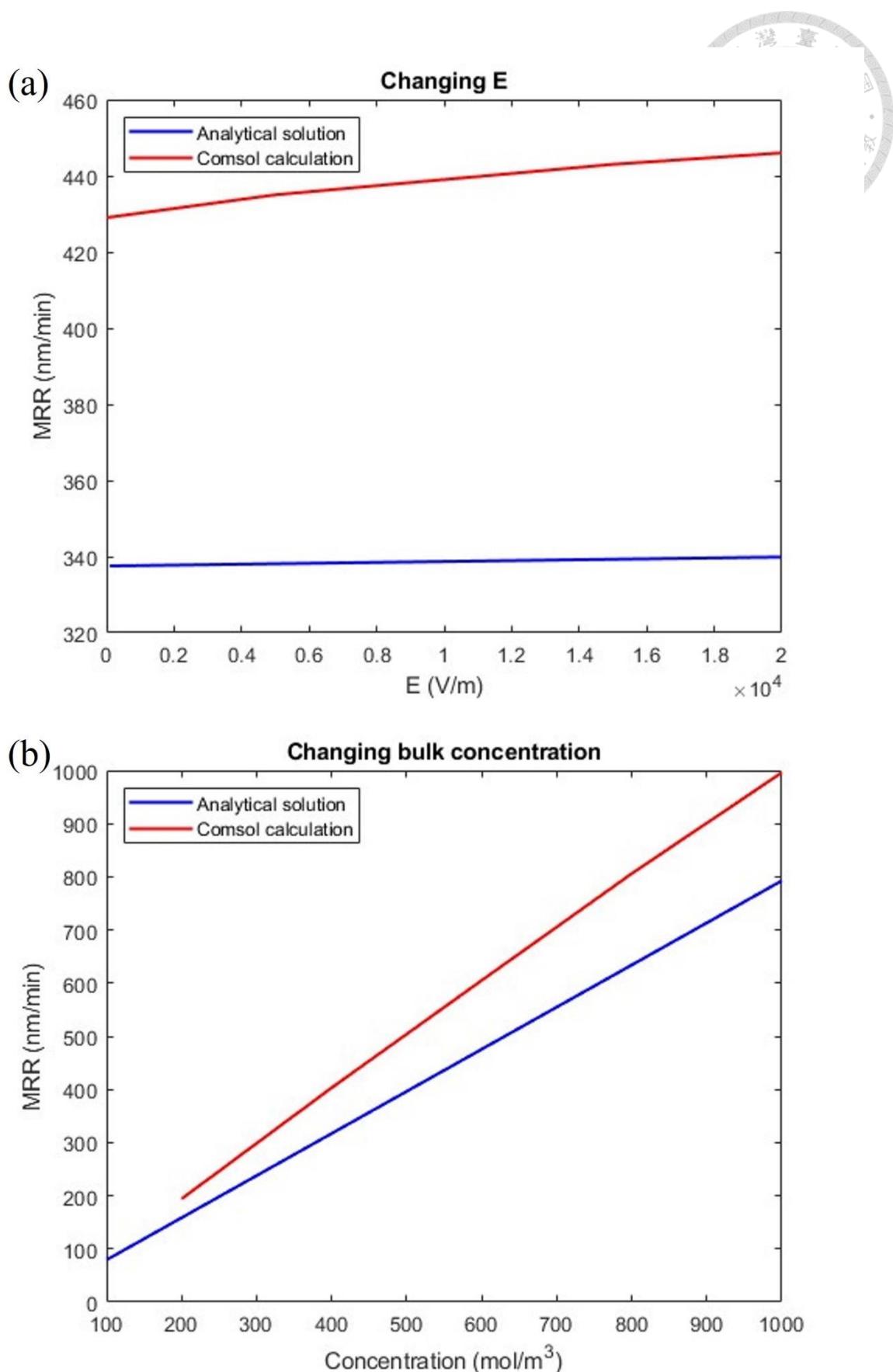
如圖 4-8，該圖分別改不同參數並標示其對 MRR 之影響。如圖 4-8(a)，當外加電場上升，分析解與 COMSOL 數值解均顯示出其 MRR 隨著外加電場提升，然而若注意其縱軸座標，會發現其提升之幅度相對於電場極度微幅，造成如此之原因將於下一段探討。如圖 4-8(b)，當蝕刻液濃度增加時，解析解與 COMSOL 數值解均會隨蝕刻液濃度劇烈提升。

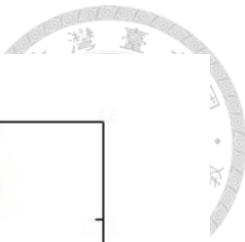
由上述討論可發現，相較於電場，蝕刻液濃度對 MRR 之影響較為劇烈，因蝕刻液濃度對流場之影響相對小，故在此堆斷該蝕刻製程反應為反應控制。而根據 Shin 與 Economou[5]，其中有一模數為蒂樂模數(Thiele modulus)  $\Phi$ ，其意義為擴散與反應之相對重要性，定義為：

$$\Phi = \frac{kL}{D} \quad (4-3)$$

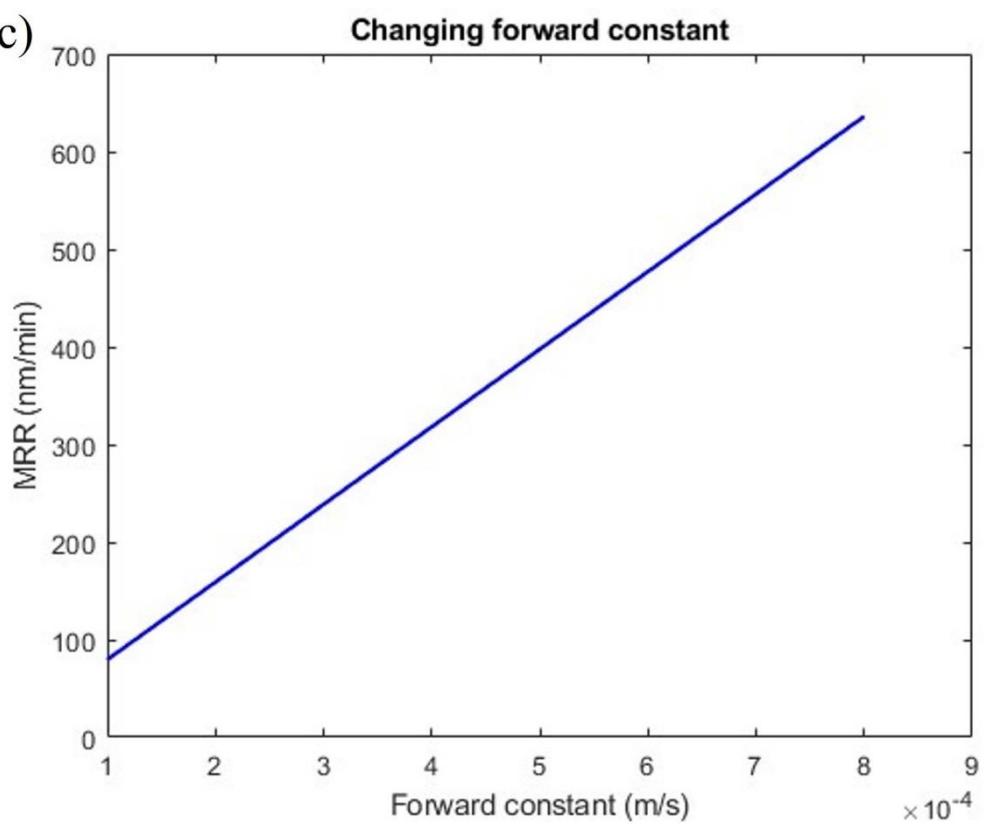
當  $\Phi$  遠大於 1 時，代表反應素率遠大於擴散速率，因此該反應為質傳控制(mass-transfer controlled)；反之當  $\Phi$  遠小於 1 時，代表擴散速率遠大於反應速率，因此該反應為反應控制(reaction controlled)。而本研究之  $\Phi$  為 0.09，因此為反應控制，故反應受濃度之影響遠大於受對流與擴散之影響，因此解釋為何提高施加電場，其 MRR 僅微幅增加。

如圖 4-8(c)，改變前進常數其 MRR 會等比增加，由此可再次驗證此製程為反應控制，化學反應速率確實是控制該製程之關鍵。如圖 4-8(d)，改變介達電位，其 MRR 會隨著介達電位改變而提升。





(c)



(d)

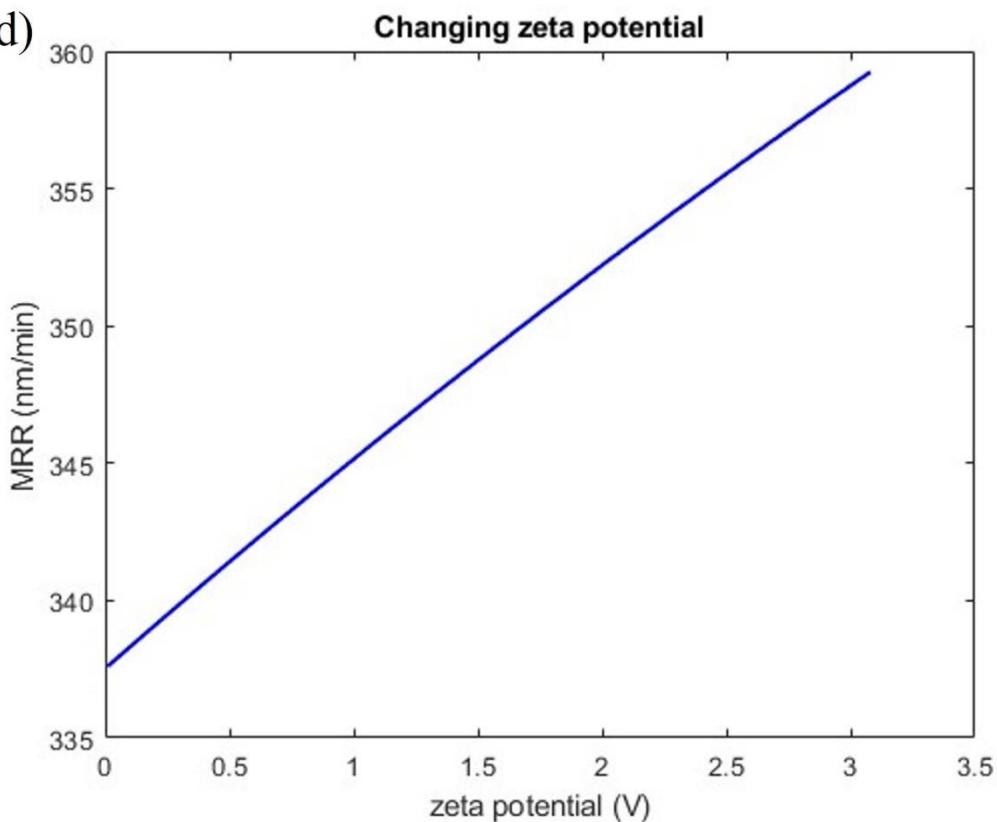
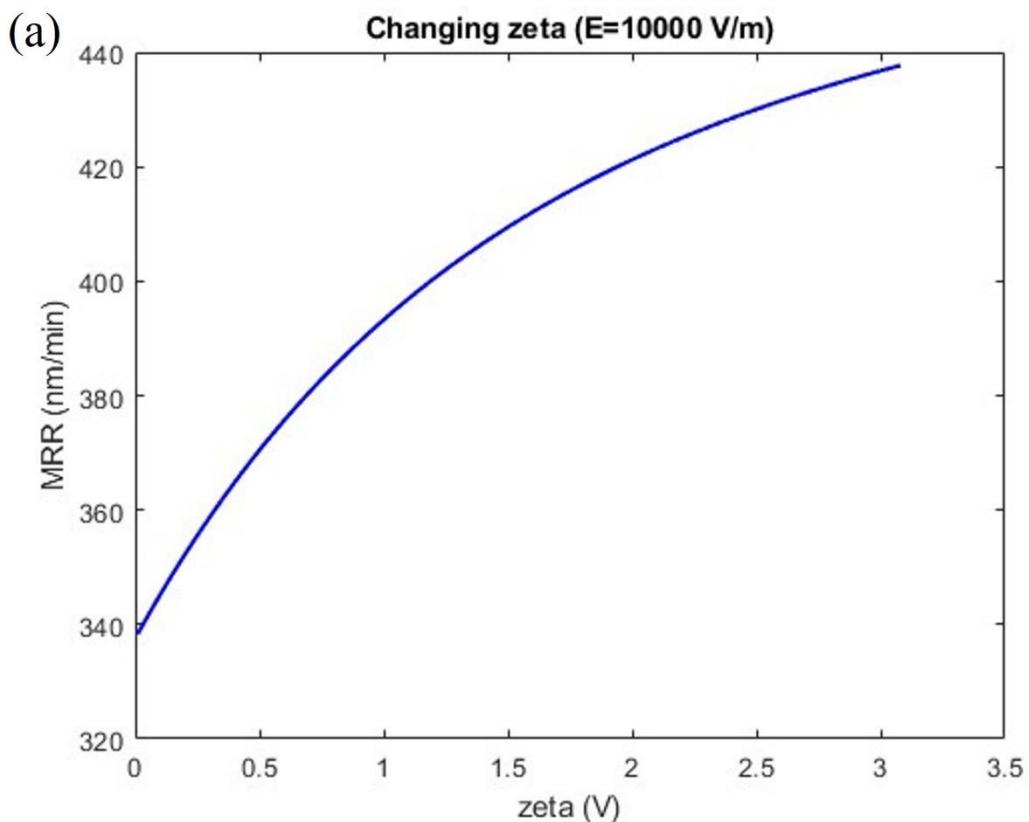


圖 4-8 改變各操作參數對 MRR 之影響，藍線為分析解、紅線為 COMSOL 數值解。(a) 改變電場對 MRR 之影響，隨著電場增加，MRR 亦會微幅增加。(b) 改變蝕刻液濃度對 MRR 之影



響，隨著蝕刻液濃度增加，MRR 會劇烈增加。(c) 改變向前常數對 MRR 之影響，隨著向前常數增加，MRR 會等比增加。(d) 改變介達電位對 MRR 之影響，隨著介達電位增加，MRR 以類似等比之形式增加。

本研究亦針對同時改變電場與介達電位進行探討，如圖 4-9 (a)，本研究發現若將電場改變為 10000 V/m，則 MRR 隨介達電位之變化會偏離線性，於是本研究針對該議題進行探討。如圖 4-9(b)，隨著電場上升，MRR 隨介達電位之增加會漸漸偏離線性。其原因可能為(2-44)式之指數效應出現，因此造成此現象。而此現象也說隨著電場與介達電位之上升，其 MRR 增加幅度會越來越小，因此再次說明此反應為反應控制。



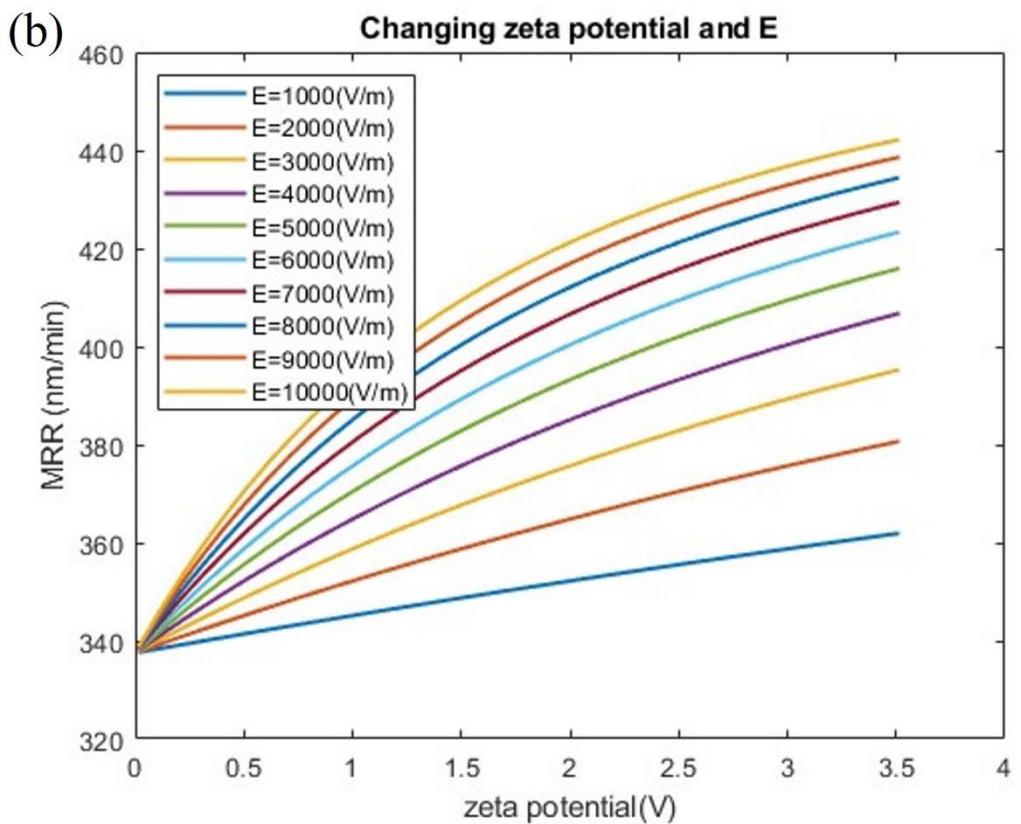


圖 4-9 同時改變電場與介達電位，會發現隨著電場上升，MRR 隨介達電位之增加會漸漸偏離線性。(a) 電場為 10000 V/m 時，MRR 隨介達電位之變化。(b) 電場由 1000 V/m 增加到 10000 V/m 時，電場隨介達電位之變化。

而本研究之各參數之重要性統整於表 4-3，由此表可看出蝕刻液濃度與向前常數為影響 MRR 最重要之參數，由於該反應為反應控制，因此化學反應與濃度之影響較為劇烈，而將帶來之效益列為優良(Excellent)，而擴散與對流所帶來之效益則相對較普通(Good)。

表 4-3 參數敏感度統整表，由此表可看出各參數對 MRR 之重要性

	外加電場	蝕刻液濃度	向前常數	介達電位
MRR 效益	微幅提升 Good	劇烈提升 Excellent	劇烈提升 Excellent	些微提升 Good



## 4.4 蝕刻方法比較

本研究提出使用電滲流進行蝕刻，並期望其 MRR 與 MRRNU 會相較傳統的剪切驅動者有所增益。本節將針對這兩種方法結果進行比較。其中 MRRNU 之定義如下：

$$MRRNU = \frac{MRR_{\max} - MRR_{\min}}{MRR_{\text{avg}}} \quad (4-4)$$

(4-4)式為 Nolan & Cadien 所定義之 MRRNU 計算方法，其中  $MRR_{\text{avg}}$  為本研究之 MRR， $MRR_{\max}$  為該次蝕刻中最大之 MRR，同理  $MRR_{\min}$  為該次蝕刻中最小之 MRR。

以下將在電場  $E = 1000 \text{ V/m}$ 、蝕刻劑濃度  $c_b = 426 \text{ mol/m}^3$ 、向前常數  $k_f = 4.26 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ 、介達電位  $\zeta = 0.015 \text{ V}$  之固定條件下進行比較。使用剪切驅動與電滲驅動方法進行蝕刻之 MRR 結果統整於表 4-4，由該表可發現，相較於電滲流驅動之蝕刻 MRR，使用剪切驅動之蝕刻 MRR 其效果較佳，此表亦顯示出，在電滲流驅動之情況下，提高電場對 MRR 之提升有限，即使電場亦增加至  $10000 \text{ V/m}$ ，但其 MRR 仍然無法超過傳統 Couette flow 驅動之 MRR，因此使用電滲流方法蝕刻無法在 MRR 達成本研究預期之效果。

表 4-4 Comsol 計算傳統剪切驅動與電滲驅動之 MRR 比較表

	MRR (nm/min)
剪切驅動 ( $U=0.15 \text{ m/s}$ )-Comsol	478.8
剪切驅動 ( $U=0.15 \text{ m/s}$ )-Analytical	433.9
電滲驅動 ( $E=1000 \text{ V/m}$ )-Comsol	427
電滲驅動( $E=1000 \text{ V/m}$ )-Analytical	337
電滲驅動( $E=10000 \text{ V/m}$ )-Comsol	439
電滲驅動( $E=10000 \text{ V/m}$ )-Analytical	338



使用剪切驅動與電滲驅動方法進行蝕刻之 MRRNU 結果統整於表 4-5。若比較 MRRNU，則發現剪切機制驅動為 19.5%、電滲驅動(電場為 1000 V/m)為 20.7%。隨著電場增加為 10000 V/m，MRRNU 下降至 16.4%，代表蝕刻表面更加平整。此結果顯示，使用電滲機制進行蝕刻，若電場設定適當其均勻度相較於剪切機制更有優勢，亦及蝕刻表面更平整。

表 4-5 Comsol 計算傳統剪切驅動與電滲驅動之 MRRNU 比較表

MRRNU	
剪切驅動( $U=0.15\text{m/s}$ )	19.5%
電滲驅動( $E=1000 \text{V/m}$ )	20.7%
電滲驅動( $E=10000 \text{V/m}$ )	16.4%

綜合上述可發現，使用電滲驅動機制蝕刻雖然會使 MRR 下降，但 MRRNU 會有所提升，亦即蝕刻深度下降但均勻度上升。因此可嘗試將剪切機制與電滲驅動結合，研究是否會產生同時兼顧蝕刻深度與均勻度之優勢。

本研究將各驅動機制之 MRR 與 MRRNU 統整於表 4-6，可發現結合驅動產生之 MRR 與 MRRNU 與剪切驅動十分接近，其原因為電滲流速遠小於剪切驅動之流速，相當於剪切驅動主導，故結合驅動可能無法達成原先預想之目標。

表 4-6 Comsol 計算傳統剪切驅動與電滲驅動之 MRR 比較表

	MRR(nm/min)	MRRNU
剪切驅動 ( $U=0.15\text{m/s}$ )	478.8	19.5%
電滲驅動( $E=10000 \text{V/m}$ )	439.7	16.4%
結合驅動( $E=10000 \text{V/m}$ $(U=0.15\text{m/s})$ )	478.4	19.4%



從上述比較可看出若要改善電滲驅動機制之 MRR 與 MRRNU，必須透過增加電滲速度以達成此目的，然而若電場增加超過 10000 V/m 可能會使溶液不穩定(如電解)，因此可尋求在相同基材與蝕刻劑之條件下增加介達電位之以達成該目的(如表 4-7)。Schasfoort et al.[33]使用透過在流動軸向之側向施加一外加電位(稱其為流場效電晶體，FlowFET)，以達到改變介達電位之目的。其增加之介達電位與側向外加電位有以下關係：

$$\Delta\zeta = \frac{C_{wall}}{C_d} V_g \quad (4-5)$$

(4-5)式中為增加之介達電位、 $C_{wall}$ 為管壁之電容、 $C_d$ 為電雙層之電容、 $V_g$ 為側向外加電位。因此可透過實驗求得  $C_{wall}$  與  $C_d$ ，進而利用該現象(FlowFET)改變介達電位以達到增加電滲驅動之 MRR 與 MRRNU 之目的。

表 4-7 Comsol 計算不同介達電位下之 MRR 與 MRRNU 比較

介達電位(V)	MRR(nm/min)	MRRNU
0.015	427	20.7%
0.150	431	17.8%
1.500	436	15.8%



## 第五章 結論與未來展望

### 5.1 結論

本研究透過理論分析與數值計算(利用 COMSOL 軟體)連續方程式、納維—史托克斯方程式與對流擴散方程式，研究由剪切、具平移效應剪切與電滲驅動狀況下之蝕刻現象得出 MRR 和 MRRNU 結果，並與文獻中實驗結果相互比較，驗證了本理論模型以及公式之準確性與適用性，另一方面也進行了參數分析，以釐清各參數對蝕刻 MRR 和 MRRNU 之影響，並且比對出使用電滲流進行蝕刻與傳統剪切驅動進行蝕刻之差異。上述研究就經過歸納可得到以下結論：

- (1). 本研究推導出之理論分析解，經過與數值模擬、及文獻實驗結果之三方交互驗證，剪切驅動之 MRR 其誤差率為 10.2%、具平移效應剪切驅動之 MRR 其平均誤差率亦為-9.3%、電滲驅動之 MRR 其平均誤差率為 26.3%。由此可見，該解析解皆有良好之預測能力。
- (2). 研究剪切驅動與具平移效應剪切驅動之 MRR 時發現，隨著平移速度與震盪頻率上升，具平移效應剪切驅動之 MRR 會大於純剪切驅動之 MRR，這也說明為何實務上均以具平移效應剪切驅動之蝕刻為主要應用。
- (3). 研究電滲流驅動之 MRR 時經過參數分析發現，該蝕刻製程為反應控制，因此 MRR 主要由化學反應速率、蝕刻劑與基材性質所控制，而對流與擴散對 MRR 之影響則相對小。
- (4). 經參數敏感度分析後發現，影響最重要之參數為蝕刻液濃度與向前常數，該兩參數皆與化學反應性質有關，因此再次證明該製程為反應控制。
- (5). 皆過不同方法比對 MRR 結果發現，相較於剪切驅動造成之 MRR，電滲驅動之 MRR 其效果較差，且透過增加電場至 10000 V/m 時，其 MRR 仍然沒超越



由剪切驅動之 MRR，因此針對 MRR 而言，使用電滲蝕刻之效果沒有比剪切驅動好；但針對 MRRNU 而言，使用電滲流蝕刻仍存在其潛力。

## 5.2 未來展望

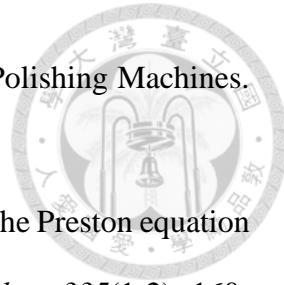
本研究針對傳統剪切驅動、具平移效應剪切驅動與電滲驅動之蝕刻 MRR 進行理論分析與數值求解，未來可繼續對以下幾點深入研究，使本研究更完整：

- (1). 將蝕刻液改為磁性奈米流體狀況，使可透過施加外磁場吸引磁性膠體溶液以產生流動，並透過磁性粒子對管壁施加之剪應力將物質刮除，藉以達到蝕刻之目的，預期會有比傳統剪切更好之 MRR 結果。
- (2). 將銅基材更換為矽基材，針對最大宗之半導體基材進行蝕刻研究。
- (3). 利用流場效電晶體，可改變介達電位之特性，進而增加電滲速度，使電滲驅動之 MRR 與 MRRNU 提升。

## 參考文獻



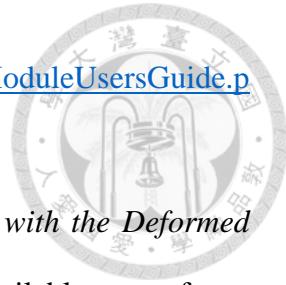
- [1] Sze, S. M. (2008). *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons.
- [2] Lee, D., Lee, H., & Jeong, H. (x2016). Slurry components in metal chemical mechanical planarization (CMP) process: A review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 17, 1751-1762.
- [3] Lee, H., Park, B., & Jeong, H. (2008). Influence of slurry components on uniformity in copper chemical mechanical planarization. *Microelectronic Engineering*, 85(4), 689-696.
- [4] Paul, E., Kaufman, F., Brusic, V., Zhang, J., Sun, F., and Vacassy, R. (2005). A model of copper CMP. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(4), G322-G328.
- [5] Shin, C. B., and Economou, D. J. (1989). Effect of transport and reaction on the shape evolution of cavities during wet chemical etching. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(7), 1997-2004.
- [6] COMSOL Multiphysics (2024). C. *COMSOL Example of Chemical Etching User's Guide*. Available from: [https://www.comsol.com/model/download/1166161/models.mph.chemical\\_etching.pdf](https://www.comsol.com/model/download/1166161/models.mph.chemical_etching.pdf)
- [7] Sundararajan, S., Thakurta, D. G., Schwendeman, D. W., Murarka, S. P., & Gill, W. N. (1999). Two-dimensional wafer-scale chemical mechanical planarization models based on lubrication theory and mass transport. *Journal of the electrochemical society*, 146(2), 761-766.
- [8] Liu, D., Zhang, Z., Feng, J., Yu, Z., Meng, F., Xu, G., Wang, J., Wen, W. and Liu, W. (2022). Atomic-level flatness on oxygen-free copper surface in lapping and chemical mechanical polishing. *Nanoscale Advances*, 4(20), 4263-4271.



- [9] Preston, F. W. (1927). The Theory and Design of Plate Glass Polishing Machines. *J. Soc. Glass Technol.*, 11, 214-257
- [10] Luo, Q., Ramarajan, S. and Babu, S. V. (1998). Modification of the Preston equation for the chemical-mechanical polishing of copper. *Thin solid films*, 335(1-2), 160-167.
- [11] Téllez-Arriaga, L., Cordero-Dávila, A., Robledo-Sánchez, C. I., and Cuautle-Cortés, J. (2007). Correction of the Preston equation for low speeds. *Applied optics*, 46(9), 1408-1410.
- [12] Nolan, L. and Cadien, K. (2012). Copper CMP: The relationship between polish rate uniformity and lubrication. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 1(4), P157.
- [13] Pennathur, S. and Santiago, J. G. (2005). Electrokinetic transport in nanochannels. 1. Theory. *Analytical chemistry*, 77(21), 6772-6781.
- [14] Probstein, R. F. (2005). *Physicochemical hydrodynamics: an introduction*. John Wiley & Sons.
- [15] Pennathur, S. and Santiago, J. G. (2005). Electrokinetic transport in nanochannels. 2. Experiments. *Analytical chemistry*, 77(21), 6782-6789.
- [16] Mai, P. T., Lu, L. S., Chen, C. C. A. and Lin, Y. M. (2021). Effective Particle Analysis on Wafer in the EKF-CMP System. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(2), 024004.
- [17] Stynes, M. and Stynes, D. (2018). *Convection-diffusion problems* (Vol. 196). American Mathematical Society.
- [18] Xing, W., Yin, G. and Zhang, J. (2014). *Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts*. Elsevier.



- [19] Liu, P., Bae, S., Hong, S., Bae, C., Seo, H., Lee, J., Tang, C. and Kim, T. (2022). Investigation of thermal effects in copper chemical mechanical polishing. *Precision Engineering*, 73, 195-202.
- [20] Robert J. Hunter (1981), “Zeta potential in colloid science - Principles and Applications,” Academic Press, 1981.
- [21] 袁啟文, 陳宗麟, & 林家瑞. (2007). 化學機械研磨製程之控片與樣片之移除率及不平坦度預測與分析 (Doctoral dissertation).
- [22] 陳靖函(工研院) (2022, August 7). 半導體用矽晶圓材料發展概況. 產業技術評析 . Available from: [https://www.moea.gov.tw/MNS/doit/industrytech/IndustryTech.aspx?menu\\_id=13545&id=436](https://www.moea.gov.tw/MNS/doit/industrytech/IndustryTech.aspx?menu_id=13545&id=436)
- [23] Gerhart, A. L., Hochstein, J. I. and Gerhart, P. M. (2020). *Munson, Young and Okiishi's fundamentals of fluid mechanics*. John Wiley & Sons.
- [24] Zhao, D. and Lu, X. (2013). Chemical mechanical polishing: theory and experiment. *Friction*, 1, 306-326.
- [25] Bergman, T. L. (2011). *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons.
- [26] Chapra, S. C. (2012). *Applied numerical methods*. Columbus: McGraw-Hill.
- [27] Tian P., Sheng Y., Sun Y., Ding D., Xu J. and Han Y., (2018). Formation efficiency of hydroxyl radical from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *CIESC Journal*, 69(11), 4713-4721.
- [28] Behera, M. and Giri, G. (2014). Green synthesis and characterization of cuprous oxide nanoparticles in presence of a bio-surfactant. *Materials Science-Poland*, 32(4), 702-708.
- [29] COMSOL Multiphysics (2024). C. *COMSOL AC/DC Module User's Guide*. Available from:



<https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.acdc/ACDCModuleUsersGuide.pdf>

- [30] Walter Frei(2015, September 4). *Model Translational Motion with the Deformed Mesh Interfaces.* COMSOL Blog. Available from: <https://www.comsol.com/blogs/model-translational-motion-with-the-deformed-mesh-interfaces>
- [31] Cheng, D. K. (1989). *Field and wave electromagnetics*. Pearson Education India.
- [32] Peckler, L., Han, R., Sampurno, Y., & Philipossian, A. (2018). Real-Time Shear and Normal Force Trends in Copper Chemical Mechanical Planarization with Different Conditioning Discs. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7(3), P125.
- [33] Schasfoort, R. B., Schlautmann, S., Hendrikse, J. and Van Den Berg, A. (1999). Field-effect flow control for microfabricated fluidic networks. *Science*, 286(5441), 942-945.