

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P511713X

※申請日期：95年05月15日

※IPC分類：C09G 1/02

H01L 21/304, 21/306

一、發明名稱：

(中) 拋光漿及再生晶圓之方法

(英) Polishing slurry and method of reclaiming wafers

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 神戶製鋼所股份有限公司

(英) KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO

代表人：(中) 1. 犬伏泰夫

(英) 1. INUBUSHI, YASUO

地址：(中) 日本國兵庫縣神戶市中央區脇濱町二丁目一〇番二六號

(英) 10-26, Wakinohamacho 2-chome, Chuo-ku. Kobe-shi, Hyogo 651-8585 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓名：(中) 神戶精密股份有限公司

(英) KOBE PRECISION INC.

代表人：(中) 1. 緒方和郎

(英) 1. OGATA, KAZUO

地址：(中) 美國加州海渥德微風街一五一〇號

(英) 1510 Zephyr Ave Hayward CA. 94544 U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 鈴木哲雄

(英) SUZUKI, TETSUO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 高田悟

(英) TAKADA, SATORU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2005/05/16 ; 11/129,444 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種拋光漿以及一種再生晶圓之方法，尤其是一種適於對矽晶圓拋光、對晶圓上所形成的膜拋光與去除之化學機械拋光漿，以及使用該拋光漿再生晶圓的方法。

【先前技術】

化學機械拋光是一種拋光技術，其除了利用拋光粉末的機械作用之外，也利用拋光粉末與晶圓之間的化學反應或拋光漿裡的化學成分與晶圓之間的化學反應。化學機械拋光的特點在於能夠對硬而脆的物質拋光，能夠拋光而實質上不形成加工變質層，能夠提供平滑的鏡面，以及具有較高的加工效率。對於具有此等特點的化學機械拋光而言，拋光漿是很重要的要素。

化學機械拋光應用上的一個典型例子是對裸矽晶圓拋光。膠態矽石分散在鹼水溶液中所形成之漿液已被用於矽晶圓的拋光，使用鹼性膠態矽石的一個理由在於其將晶圓表面拋光成無干擾鏡面的能力（參考例如美國專利第 3,170,273 及 3,328,141 號）。鹼性膠態矽石不僅已被應用在矽晶圓的拋光，也被用於晶圓上所形成非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、以及氮化矽膜）的拋光與去除。

在矽晶圓拋光時，防止金屬污染是很重要的。舉例而言，有結果顯示，當矽晶圓以遭 Cu 污染的拋光漿拋光時

(2)

，Cu 不僅會吸附在晶圓表面上，也會穿透到晶圓內部（參考 Helene Prigge、Peter O. Hahn、Anton Schnegg、以及 Herbert Jacob 之 *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 5, pp. 1385-1389 (1991)）。因此，針對作為拋光漿以有效預防矽晶圓被金屬所污染（尤其是被過渡金屬如 Cu、Fe、Ni、Cr、及類似金屬所污染），有人提出一種含有氧化矽（如膠態矽石或煙矽石），選自由鹼金屬無機鹽、銨鹽、環狀胺、及乙二胺所組成群組之物質，以及分子內具有 4 至 8 個羧基之羧酸的拋光組合物（參考日本未審查專利公開第 2002-226836 號及美國專利公開第 2002/0151252 A1 號）。

眾所理解的是，矽晶圓的拋光以及晶圓上所形成非金屬膜的拋光與去除係以在鹼性條件下進行為較佳。基於該理由，拋光漿通常藉由添加 pH 調節劑使其呈鹼性。有人以鹼金屬氫氧化物（如 NaOH 或 KOH）或鹼金屬碳酸鹽（如 Na₂CO₃ 或 K₂CO₃）作為 pH 調節劑；不過，這些含有金屬離子的 pH 調節劑已被認為並不適合在需要防止金屬污染的半導體裝置製程中用於拋光。因此，近來已有人使用有機胺化合物（如烷醇胺、乙二胺及類似物）與氨作為不含金屬之 pH 調節劑。有機胺化合物與氨並不含金屬離子，被認為可避免晶圓被金屬污染的風險。

然而，即使以這些化合物調整拋光漿的 pH 值，如果該拋光漿被 Cu 所污染，則很明顯的是拋光也會造成 Cu 穿透到晶圓內。針對此一現象，有人提出一種機制，係 Cu

(3)

先與有機胺化合物或氨形成平面四配位錯合物，產生的錯合物吸附在晶圓表面上，因而 Cu 併入晶圓中（參考 Helene Prigge、Peter O. Hahn、Anton Schnegg、及 Herbert Jacob 之 *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 5, pp. 1385-1389 (1991)）。因此，即使以有機胺化合物或氨作為 pH 調節劑，也很難避免晶圓遭金屬污染。

化學機械拋光應用上的另一個例子是半導體裝置製程中的多層配線平面化。CMP（化學機械拋光）對特定膜的拋光相較於對其他膜的拋光能夠更有效率是很重要的，而且過去已有多種拋光漿針對除膜選擇性的改良而被開發出來。例如，在 Al 配線平面化時，使用一種含有氧化鋁拋光粉末及氧化劑（如過氧化氫或硝酸鐵）的酸性拋光漿，以留下實質上所有的氧化矽膜以便成為絕緣層；或者，使用一種含有煙矽石與鹼金屬氫氧化物或氨的鹼性拋光漿以對絕緣膜（例如氧化矽膜）進行拋光。

此外，單獨利用化學機械拋光或併用其他化學蝕刻技術，藉由去除用過的測試晶圓上所形成之膜，以再生晶圓。「用過的測試晶圓」意指被用於測試以確認半導體裝置製程是否妥當的晶圓，其典型的例子包括表面上形成數層膜以供測量膜厚的晶圓、從半導體製程中以不良品退回的晶圓、及類似晶圓。

利用機械除膜法（如包覆（wrapping）或研磨）進行晶圓再生會在除膜後的晶圓表面上產生高度不規則性的加工變質層，因此，該加工變質層還須以化學蝕刻法去除，

(4)

而增加了下一個鏡面拋光步驟的負擔。

相對之下，化學機械拋光法應用在用過的測試晶圓再生時膜的拋光與去除則較為有利，原因在於，不同於機械除膜法（如包覆（wrapping）、研磨、或類似方式），化學機械拋光法實質上不會在晶圓上產生加工變質層，因而使除膜後鏡面拋光步驟的負擔減少；化學機械拋光法也減少再生期間晶圓厚度的降低量，因而增加晶圓的回收使用率。

在晶圓再生處理時，於去除晶圓上所形成膜之期間，把多種膜均勻且同時拋光是很重要的，這與多層配線平面化的情形並不相同。因此，對於既能對矽晶圓拋光、也能將晶圓上所形成的非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、及氮化矽膜）同時且有效率地拋光與去除，以供晶圓再生的拋光漿，在美國專利第 6,451,696 B1 號提出例如一種 pH 為 9 至 12 而含有 2 至 20 重量%之一級粒徑為 30 至 1,000 nm 且微晶大小為 10 至 1,000 nm 之單斜氧化鋯的拋光漿；以及一種 pH 為 9 至 12 而含有 1 至 20 重量%之一級粒徑為 10 至 2,000 nm 且平均粒徑為 30 至 5,000 nm 之氧化鈾的拋光漿。

近來，Cu 更常在半導體裝置製程中被用作配線材料，因此帶有所形成 Cu 膜之用過的測試晶圓數量漸增，以致於把帶有 Cu 膜之晶圓混入晶圓再生程序中的可能性提高。

習用之晶圓再生用拋光漿主要是著眼於除膜效率的改

(5)

善而被開發出來，這類拋光漿並不能有效避免 Cu 污染。舉例言之，美國專利第 6,451,696 B1 號所揭示的拋光漿含有鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸鹽、氨、有機胺化合物、或類似物作為 pH 調節劑。因此，在以此種拋光漿對帶有 Cu 膜之用過的測試晶圓以化學機械拋光方式進行膜之拋光與去除時，Cu 可能會在除膜後穿透到晶圓內部。此外，所有再生的晶圓可能會在除膜步驟中被 Cu 所污染，此非吾人所願者。

因此，過去並沒有一種拋光漿能夠對矽晶圓拋光、且能同時而有效率地對晶圓上所形成的各種非金屬膜加以拋光與去除，並有效預防晶圓在拋光期間遭到金屬污染（尤其是 Cu 污染）。

【發明內容】

為了解決以上所述之現存問題，發明人進行了廣泛研究，並因而發現，為了製造出上述拋光漿，必須適當選擇拋光粉末、pH 調節劑、以及螯合劑（金屬雜質之清除劑）。

本發明的目的（為了解決上述現存問題）在於提供一種拋光漿，其能夠對矽晶圓拋光、且能同時而有效率地對晶圓上所形成的非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、及氮化矽膜）加以拋光與去除，並且，例如在用於再生用過的測試晶圓時，能有效預防晶圓遭到金屬污染（尤其是 Cu 污染），即使當該拋光漿被 Cu 所污染或帶有 Cu 膜的晶圓

(6)

被混入拋光程序中；本發明目的也提供一種得以有效率地將用過的測試晶圓再生的方法，因為舉例而言，並不需要把帶有 Cu 膜的晶圓與用過的測試晶圓加以分開，而且即使有帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序中，實質上亦無使所有待再生之晶圓受到 Cu 污染的風險。

本發明提供一種 pH 值為 9 至 12 之拋光漿，含有 1 至 20 重量%之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子，分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸，以及四級烷基銨氫氧化物。

本發明也提供一種再生晶圓之方法，包括利用一種 pH 值為 9 至 12 且含有 1 至 20 重量%之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子，分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸，以及四級烷基銨氫氧化物的拋光漿，把用過的測試晶圓加以拋光，因而將晶圓上形成的膜以及晶圓表面上形成的變質層加以去除的步驟；對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟；以及洗淨晶圓的步驟。

本發明再生晶圓的方法還可視需要包括以下步驟：在對用過的測試晶圓進行拋光之前，以化學蝕刻方式去除膜的至少一部分之步驟；及／或在對該用過的測試晶圓進行拋光步驟之後、且對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟之前，將晶圓加以洗淨的步驟。

四級烷基銨氫氧化物係以至少一種選自由氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、及膽鹼所組成群組之化合物為較

(7)

佳。

分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸係以至少一種選自由檸檬酸及其鹽類、乙二胺四乙酸及其鹽類、二乙三胺五乙酸及其鹽類、以及聚(甲基)丙烯酸及其鹽類所組成群組之化合物為較佳。

【實施方式】

<拋光漿>

本發明之拋光漿含有 1 至 20 重量%作為拋光粉末之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子，還有作為螯合劑之分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸，以及作為 pH 調節劑的四級烷基銨氫氧化物。因此，該拋光漿能夠對矽晶圓拋光、能同時有效率地對晶圓上所形成的非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、及氮化矽膜）加以拋光與去除，再者，例如在用於再生用過的測試晶圓時，能有效預防晶圓遭到 Cu 污染，即使當該拋光漿被 Cu 所污染或當帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序中。

以下就本發明拋光漿中所含有的三種重要成分（即拋光粉末、pH 調節劑、及螯合劑）加以詳細說明。本發明之拋光漿可含有通常會被加進拋光漿的習知添加劑，如分散劑、緩衝劑、以及黏度調節劑，只要無損於本發明之功效即可。

(8)

<拋光粉末>

單斜氧化鋯是作為本發明拋光漿裡的拋光粉末。氧化鋯已知會在低溫的單斜晶系以及約 1,000°C 高溫的四方 (tetragonal) 晶系之間呈現可逆的相轉移，此相轉移常受到微量雜質的影響，因而相轉移溫度會變化。含有數個 % 氧化鈣、氧化鎂、或稀土金屬氧化物的氧化鋯已知並無相轉移的現象，而且具有結構安定化的四方晶系。藉添加微量雜質而安定化的四方晶系氧化鋯稱為安定化鋯氧 (zirconia)。

氧化鋯是用作玻璃或其他材質的研磨劑。針對氧化鋯的晶系與微晶大小對於拋光特性影響的研究顯示，微晶大小在 10 至 1,000 nm 且平均粒徑在 30 至 2,000 nm (以 30 至 1,000 nm 為較佳) 的單斜氧化鋯對於去除晶圓上所形成的各種非金屬膜特別有助益。其平均粒徑應為至少約 30 nm，以獲得微晶大小為 10 nm 或以上的單斜氧化鋯。平均粒徑大於 2,000 nm 的氧化鋯常會在拋光表面上造成刮痕，因而並不適合作為化學機械拋光用的拋光粉末。

該微晶是可被視為單晶的一團氧化鋯分子，而且一個粒子含有複數個微晶。當微晶大小降低時，則粒子內的微晶數目增加。平均粒徑意指含微晶之粒子的平均直徑 (一級粒徑)，微晶大小是依 Sherrer 氏法的粉末 X 射線繞射法測定，而平均粒徑是依雷射繞射 / 散射法測定。

單斜氧化鋯可藉由將天然 baddelyte 加以粉碎並經分類而製得；或者可藉由調整鋯鹽 (如氯化氧鋯 (zirconium

(9)

oxychloride) 或硝酸氧鋯 (zirconium oxynitrate)) 水溶液的 pH 值，然後將該溶液噴灑到高溫環境裡而合成出來。或者，單斜氧化鋯也可透過以下方式製得：藉調整 pH 值而從鋯鹽水溶液中產生氫氧化鋯沈澱物，令該沈澱物於空氣氣氛中煨燒，以及將所得氧化鋯加以粉碎並分類。當該氧化鋯是以煨燒氫氧化鋯而製得時，單斜氧化鋯的微晶大小會隨煨燒溫度的升高而提高。煨燒溫度為 800°C 或以上，而以 1000°C 或以上為較佳。由於轉移到三方 (trigonal) 晶系的過程是在 1,900°C 發生，因此可容許的最高煨燒溫度原則上即為該溫度，不過基於經濟上與操作上的理由，氧化鋯是在較低的溫度下烘烤。

所謂的鋯氧水溶膠是依金屬氧化物水溶膠 (如膠態矽石或類似物) 的已知製法 (係令金屬鹽水溶液在適當的 pH 值與溫度下進行脫水聚合反應) 製成，其具有較低結晶度，因而並不適合用作本發明的拋光漿。

拋光粉末是以 1 至 20 重量 % 的量加入拋光漿，其添加量以 2 至 10 重量 % 為較佳。含有拋光粉末摻入量低於 1 重量 % 的拋光漿可能會導致拋光速度明顯下降，而含有拋光粉末摻入量大於 20 重量 % 的拋光漿可能較常發生拋光粉末聚集以及在拋光表面上產生刮痕等情形。

<pH 調節劑 >

本發明之拋光漿是以 pH 調節劑將 pH 值整到 9 至 12，pH 值在該範圍內時，可有效率地拋光，也可將拋光漿

裡的拋光粉末單斜氧化鋯以安定的方式分散而無再聚集的情形。使用界面活性劑、表面改質劑或類似物能夠有效製造出較為安定的分散體。

此外，以不含金屬離子且不與 Cu 形成平面四配位錯合物的四級烷基銨氫氧化物作為拋光漿的 pH 調節劑時，可以預防晶圓在拋光期間遭金屬污染，尤其是 Cu 污染。

當併用單斜氧化鋯作為拋光粉末以及四級烷基銨氫氧化物作為 pH 調節劑時，如以下之實驗 2 所示，可對矽晶圓拋光、可同時有效率地對非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、及氮化矽膜）加以拋光與去除，並可預防晶圓的 Cu 污染，即使當例如拋光漿被 Cu 所污染或當帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序中。

用作 pH 調節劑之四級烷基銨氫氧化物的典型例子包括氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苳基三甲基銨、氫氧化苳基三乙基銨、及類似物。這些四級烷基銨氫氧化物可單獨使用、或以二或多種合併使用；在這些四級烷基銨氫氧化物之中，以氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、及膽鹼較有助益。

pH 調節劑的添加量並無特殊限制，只要適於將拋光漿的 pH 值調整到 9 至 12 的範圍內即可。

半導體裝置製法所用的 CMP 法中，是以膠態矽石、煙矽石、氧化鈾、及類似物對非金屬膜進行拋光；不過，併用這些拋光粉末與四級烷基銨氫氧化物，則難以同時有

效率地對矽晶圓及非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、及氮化矽膜）進行拋光。舉例而言，併用膠態矽石與氫氧化四甲基銨能夠有效率地對矽晶圓與多晶矽膜拋光，但對於氧化矽膜與氮化矽膜卻僅能以明顯較低的速度拋光。或者，併用氧化鈾與氫氧化四甲基銨能夠有效率地對氧化矽膜與氮化矽膜拋光，但對於矽晶圓與多晶矽膜卻僅能以明顯較低的速度拋光。

<螯合劑>

含有四級烷基銨氫氧化物作為 pH 調節劑、以及微晶大小在 10 至 1,000 nm 且平均粒徑在 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子作為拋光粉末的拋光漿中既不含金屬離子，也沒有會加速 Cu 污染的有機胺化合物與氨，因而在拋光之後鮮少造成矽晶圓金屬污染的情形。

不過，即使拋光漿具有這樣的組成，也難以預防晶圓的 Cu 污染，例如當拋光漿被 ppm 程度的 Cu 污染或是帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序中時。即使在該等情況下，為了有效預防 Cu 污染，該拋光漿還應包含可與侵入拋光漿中之 Cu 離子反應、並將該離子轉變為非活性型態的螯合劑，使該離子實質上無法穿透到晶圓內。

發明人發現，在可與 pH 為 9 至 12 中的 Cu 離子形成安定錯合物的螯合劑之中，分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸可有效作為螯合劑，預防拋光期間 Cu 穿透到晶圓內。因此，把分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸加入本

(12)

發明拋光漿中作為螯合劑。

作為螯合劑之分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸其典型例子包括檸檬酸、異檸檬酸 (isocitric acid)、烏頭酸 (aconitic acid)、乙二胺三乙酸 (EGTA)、N-羥基乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、氮川三乙酸 (nitrilotriacetic acid, NTA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、1,3-丙二胺四乙酸 (PDTA)、1,3-二胺基-2-羥基丙烷四乙酸 (DPTA-OH)、二乙三胺五乙酸 (DTPA)、三乙四胺六乙酸 (TTHA)、聚(甲基)丙烯酸 (其重量平均分子量並無特殊限制，但以 1,000 至 500,000 為較佳，2,000 至 400,000 更佳，3,000 至 300,000 又更佳)、這些羧酸的鹽類、及其類似物。這些羧酸可單獨使用或以二或多種合併使用。在這些羧酸之中，以檸檬酸及其鹽類、乙二胺四乙酸及其鹽類、二乙三胺五乙酸及其鹽類、以及聚(甲基)丙烯酸及其鹽類較有助益。

螯合劑的添加量並無特殊限制，依 Cu 污染的估計濃度而異，但螯合劑用量過低時，其預防 Cu 污染的功效降低，因此螯合劑的添加量以 0.001%或以上為較佳，以 0.005%或以上更佳。螯合劑添加量的上限並無特殊限制，但螯合劑用量過高時，可能需要提高 pH 調節劑的用量，而增加拋光漿的製造成本。

螯合劑能夠有效預防拋光期間 Cu 穿透到晶圓內的原因尚未得知，但吾人認為其理由係例如以下所述者：受污染拋光漿裡的 Cu 是二價陽離子，而羧基在 pH 值為 9 至

12 的條件下會解離而且是呈負離子，由於一個 Cu 離子與兩個羧基會彼此結合形成安定的錯合物，該具有三個或以上之羧基的螯合劑仍有多餘的羧基呈負離子狀態，因而即使在形成錯合物之後，整個錯合物亦帶負電荷。另一方面，矽晶圓已知在 pH 值為 9 至 12 的條件下具有負表面電位，所以會以靜電方式排斥該錯合物，因而預防 Cu 污染。

相對之下，有機胺化合物會與二價 Cu 離子形成安定的錯合物，這是一個 Cu 離子鍵結到四個胺基氮原子的平面四配位錯合物，在整體為二價陽離子的錯合物與具有負表面電位的矽晶圓之間會產生靜電吸引力，結果，有機胺化合物或氨與 Cu 的同時存在加速了晶圓的 Cu 污染。

如果晶圓的金屬污染機制係如以上所述者，則分子內具有大量羧基的羧酸大體上會與大量金屬離子（單價金屬離子除外）形成安定的錯合物。因此，以分子內具有三個或以上之羧基的羧酸作為螯合劑除了可以預防 Cu 污染之外，可能還可以預防 Mg、Ca、Ni、Zn 及類似離子等二價陽離子的污染；而以分子內具有四個或以上之羧基的羧酸作為螯合劑除了可以預防二價金屬陽離子污染之外，還可以預防 Al、Cr、Fe、及類似離子等三價陽離子的污染。

<拋光漿的製造>

本發明之拋光漿可利用習知製造水性拋光漿的方法來製造，舉例而言，把適當量的拋光粉末加入水中（以去離子之純水為佳），並視需要藉添加適當量的分散劑對該混

(14)

合物進行分散處理。可用公知的一般分散機進行分散，該分散機並無特殊限制，其典型的例子包括超音波勻化機、高壓勻化機、旋轉刀分散機、捏合機、珠磨機、球磨機、及類似機具。接著在所得水性分散液中添加適量螯合劑，以 pH 調節劑把該混合物的 pH 值調整到 9 至 12 的範圍並充分混合，而得到拋光漿。螯合劑與 pH 調節劑可在任何時間加入，例如在拋光粉末的分散期間。螯合劑與 pH 調節劑的添加順序亦無特殊限制，但以先添加螯合劑、然後添加 pH 調節劑，使拋光漿的 pH 值調整在預定範圍內為較佳。

<拋光漿的應用>

本發明之拋光漿可用於例如將裸矽晶圓拋光、於半導體裝置製程中將矽晶圓拋光、將矽晶圓上所形成的非金屬膜（如多晶矽膜、氧化矽膜、以及氮化矽膜）拋光、層間絕緣膜的平面化、以及類似用途。其可有利地用於再生用過的測試晶圓，原因在於其有效預防晶圓的 Cu 污染，例如即使帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序裡時。

<再生晶圓的方法>

本發明再生晶圓的方法是一種利用上述拋光漿把用過的測試晶圓加以拋光、並因而將晶圓上形成的膜以及晶圓表面上形成的變質層加以去除而再生晶圓的方法。該「膜」意指晶圓上所形成的金屬膜及／或非金屬膜；或者，該

(15)

「變質層」意指晶圓表面上有雜質注入及／或雜質擴散的区域。

本發明再生晶圓的方法包括：利用一種 pH 值為 9 至 12 且含有 1 至 20 重量%之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子，分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸，以及四級烷基銨氫氧化物的拋光漿把用過的測試晶圓加以拋光，而將晶圓上形成的膜以及晶圓表面上形成的變質層加以去除的步驟（以下稱為「化學機械拋光步驟」）；對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟（以下稱為「鏡面拋光步驟」），以及洗淨晶圓的步驟（以下稱為「最後洗淨步驟」）。舉例而言，由於並不需要把帶有 Cu 膜的晶圓從用過的測試晶圓中分離出來，而且所有要再生的晶圓實質上未受 Cu 污染（即使當帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序中），因此可以有效率地再生用過的測試晶圓。

本發明再生晶圓的方法還可視需要包括以下步驟：在對用過的測試晶圓進行拋光之前，以化學蝕刻方式去除膜的至少一部分之步驟（以下稱為「化學蝕刻步驟」）；及／或在對用過的測試晶圓進行拋光步驟之後、且對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟之前，將晶圓加以洗淨的步驟（以下稱為「初步洗淨步驟」）。

以下就本發明再生晶圓方法中的三個重要步驟－即化學機械拋光步驟、鏡面拋光步驟、以及最後洗淨步驟－以及視需要而加入的化學蝕刻步驟及初步洗淨步驟提供詳細

的說明。本發明再生晶圓的方法並不限於這些步驟，可視需要而在適當的階段包含任何一種其他的公知步驟（例如洗淨、乾燥、拋光、加熱、及檢查）。

<化學機械拋光步驟>

晶圓上形成的膜以及晶圓表面上所形成的變質層係利用本發明之拋光漿對用過的測試晶圓進行化學機械拋光，而先予去除。或者，如果在化學機械拋光之前，視需要而把晶圓上所形成膜的至少一部分以化學蝕刻（如以下所述）去除，則殘餘膜係利用本發明拋光漿以晶圓的化學機械拋光方式加以去除。該「殘餘膜」意指化學蝕刻之後仍殘留在晶圓上的膜。

可以任何單面或雙面拋光機用於化學機械拋光。使用單面拋光機時，晶圓兩表面的拋光是一個接一個進行，例如將晶圓附著在陶瓷盤上，將晶圓以真空吸盤固定放在該陶瓷盤上或將晶圓置於模板上，以及旋轉、同時供應拋光漿。而使用雙面拋光機時，晶圓的兩個表面是同時拋光，例如將晶圓置於載具（carrier）上並將它固持在一對相面對的旋轉墊之間，同時供應拋光漿。拋光壓力以 100 g/m^2 或以上為較佳，而以 150 g/m^2 或以上更佳。拋光時間並無特殊限制，可依所要去除的膜及變質層的厚度來決定，但一般為約 3 至 30 分鐘。

<化學蝕刻步驟>

用過的測試晶圓常帶有金屬膜，是形成作為配線材料，因此有至少一部分在晶圓上所形成的膜（例如暴露在表面上的金屬膜）可視需要，在化學機械拋光之前以化學蝕刻去除。

化學蝕刻的方法並無特殊限制，但以使用蝕刻劑的濕式蝕刻法為較佳。可用任何一種公知的一般化學蝕刻機進行化學蝕刻。

用於化學蝕刻的蝕刻劑並無特殊限制，其典型的例子包括衍生自磷酸、硫酸、氫氟酸、氫氟酸-硝酸、氫氯酸-硝酸、及類似物的蝕刻劑。這些蝕刻劑可單獨使用、或以二或多種合併使用。此外，當併用二或多種蝕刻劑時，其可混合使用或依次使用。

衍生自磷酸、硫酸、氫氟酸、及氫氯酸-硝酸的蝕刻劑並不會溶解矽，即使在較高濃度下。雖然以氫氟酸-硝酸為底之蝕刻劑會溶解矽，但這類蝕刻劑在以水稀釋時，能夠在實質上不溶解矽（厚度降低量： $1\ \mu\text{m}$ 或以下）的條件下有效率地去除金屬膜。

舉例而言，雖然以氫氟酸-硝酸為底之蝕刻劑會溶解矽晶圓，但組成與濃度調整過的蝕刻劑（例如 49% 氫氟酸：69% 硝酸：水的體積比為 1：1：5）只要在把用過的測試晶圓浸放在室溫之該蝕刻劑裡 10 分鐘，則不僅會去除 Al、Cu、及類似物等金屬膜，也會去除部分非金屬膜（例如氧化矽膜及氮化矽膜）。當此蝕刻劑的蝕刻效率相較於水含量較低之較濃蝕刻劑為低時，會留下非金屬膜（如氧

(18)

化矽硬膜及氮化矽膜) 未被蝕刻。氧化矽硬膜與氮化矽膜的例子包括在高溫下以化學真空沈積 (CVD) 的氧化矽膜與氮化矽膜及類似物。除膜後，部分暴露的矽晶圓表面也同時被去除，但當晶圓以此蝕刻劑在常溫下處理 10 分鐘時，晶圓的厚度降低量為 $1 \mu\text{m}$ 或以下，以致實際上並沒有平整度 (board flatness) 變差的問題。

此外，Al、Cu、及類似物等金屬膜以及氧化矽膜可藉例如以下所述之方式而幾乎完全去除：將用過的測試晶圓浸放在一以 100°C 之溫度加熱而由 25% 過氧二硫酸鈉水溶液與 96% 濃硫酸以 1:1 之體積比調製而得之蝕刻劑裡、用水洗淨晶圓、然後將晶圓浸放在以 49% 氫氟酸與水以 1:1 之體積比調製而得的蝕刻劑裡 10 分鐘。當晶圓在這些蝕刻劑中處理時，蝕刻期間的厚度降低量為大約 $0.05 \mu\text{m}$ 。

再者，Al、Cu、及類似物等金屬膜可藉例如以下所述之方式而去除：將用過的測試晶圓浸放在以 37% 氫氟酸、69% 硝酸、及水以 1:1:2 之體積比調製而得的蝕刻劑裡 10 分鐘。以此蝕刻劑處理時，晶圓在蝕刻期間的厚度降低量為大約 $0.05 \mu\text{m}$ 。

蝕刻劑的組成與濃度並不限於以上所述的典型例子；可以使用具有任何其他組成或濃度的蝕刻劑，只要該蝕刻劑能夠將用過的測試晶圓上所形成膜的至少一部分加以去除、且厚度降低量為 $1 \mu\text{m}$ 或以下即可。

(19)

<初步洗淨步驟>

把完成化學機械拋光之後的晶圓進行鏡面拋光，以去除該程序中形成的表面粗糙性（微粗糙性），但由於晶圓常因化學機械拋光而遭拋光粉末和金屬的污染，因此可視需要在鏡面拋光步驟之前進行初步洗淨。

用於初步洗淨的清洗用水並無特殊限制，其典型的例子包括常用的清洗用水，如氨-過氧化氫系統（常稱為「APM」）、氫氟酸-過氧化氫系統（常稱為「FPM」）、氫氯酸-過氧化氫系統（常稱為「HPM」）、稀釋氫氟酸系統（常稱為「DHF」）、及類似物。在這些清洗用水之中，以氨-過氧化氫系統之清洗用水（例如由 27% 氨水、30% 過氧化氫溶液、及水以 1：1：5 體積比調製而成的清洗用水）、以及氫氟酸-過氧化氫系統之清洗用水（例如 49% 氫氟酸、30% 過氧化氫溶液、及水以 1：1：100 體積比調製而成的清洗用水）為較佳。這些清洗用水可單獨使用、或以二或多種合併使用。此外，當併用該二或多種清洗用水時，其可混合使用或依次使用。

洗淨的方法並無特殊限制，可藉例如多槽批次洗淨、單槽批次洗淨、喂片式洗淨（sheet-fed cleaning）、或類似方式清洗晶圓。可利用例如超音波或噴射流，以改善洗淨效率。洗淨溫度並無特殊限制，可依清洗用水的種類而加以調整。舉例言之，使用氫氟酸-過氧化氫系統的清洗用水時，以室溫為較佳；而使用氨-過氧化氫系統或氫氯酸-過氧化氫系統的清洗用水時，則以 40°C 至 80°C 的溫

度為較佳。

洗淨時間過短可能導致污染的去除不足，而洗淨時間過長則會造成晶圓表面平滑性變差。因此，洗淨時間通常在大約 3 至 20 分鐘。

<鏡面拋光步驟>

晶圓在化學機械拋光期間形成的表面粗糙性（微粗糙性）或是晶圓在視需要而有後續初步洗淨步驟的化學機械拋光期間形成的表面粗糙性（微粗糙性）是以鏡面拋光方式來去除。鏡面拋光是對晶圓的至少一面進行，以對半導體裝置製程中會被再使用的那一面為較佳。

鏡面拋光所用的拋光漿並無特殊限制，其典型的例子包括一般的矽晶圓拋光漿（如含有鹼性膠態矽石者）及類似物。鏡面拋光可只進行一次、或進行兩次或更多次，例如分成一級拋光與最後拋光。

可使用單面或雙面拋光機進行鏡面拋光，拋光方法類似於化學機械拋光者。拋光壓力以 100 g/m^2 或以上為較佳，而以 150 g/m^2 或以上更佳；拋光時間以大約 3 至 30 分鐘為較佳，而以大約 5 至 15 分鐘更佳。

<最後洗淨步驟>

令鏡面拋光後的晶圓（其於鏡面拋光期間受到拋光粉末與金屬的污染）進行最後的洗淨。最後洗淨的方法包括例如一般 RCA 洗淨法、臭氧洗淨法、電解式離子化水洗

(21)

淨法、及類似方法。這些洗淨方法可單獨使用或以二或多種合併使用。在這些洗淨方法中，以一般 RCA 洗淨法較有助益。

「一般 RCA 洗淨法」是 RCA 所開發出來的矽晶圓洗淨方法（參考例如 W. Kern 及 D.A. Puotinen 之 RCA Review, vol. 31, p. 187 (1970)）。其步驟為：以由 27% 氨水、30% 過氧化氫溶液、及水以 1:1:5 之體積比調製而成的清洗用水（常被稱為「SC1」）洗淨晶圓，以純化水清洗晶圓，將晶圓浸放在 1% 氫氟酸稀溶液中，以純化水沖洗晶圓，在由 37% 氫氟酸、30% 過氧化氫溶液、及水以 1:1:6 之體積比調製而成的清洗用水（常稱為「SC2」）中洗淨晶圓，以純化水清洗晶圓，然後乾燥晶圓。使用任何清洗用水之洗淨步驟是在 75 至 85°C 之溫度下進行大約 10 至 20 分鐘。

洗淨方法並無特殊限制，可藉例如多槽批次洗淨、單槽批次洗淨、喂片式洗淨（sheet-fed cleaning）、或類似方式清洗晶圓。可利用例如超音波或噴射流，以改善洗淨效率。

實施例

<實驗>

以下將參酌實驗以更詳細地說明本發明，但本發明並不限於以下之實驗。本發明可在不脫離上文及下文中所述發明精神與範疇的情形下作出多種變化與修飾，而這些變

化與修飾也包含在本發明之範圍內。

<實驗 1>

在此實驗中，利用拋光粉末與 pH 調節劑的各種組合來探究矽晶圓拋光期間的 Cu 污染情形。

首先，配製表 1 所示之各種拋光漿。拋光粉末濃度為 5 重量%，pH 調節劑的用量係調整到使拋光漿的 pH 值為 10.5，硝酸銅型式的 Cu 以 2 ppm 的量刻意加入各拋光漿裡。拋光漿的其餘部分為水。

以各個拋光漿對直徑 200 mm 的 p-型矽晶圓進行拋光；拋光過程是利用單面拋光機（4 頭，3 晶圓/頭，表面盤直徑：128 cm），以 230 g/m^2 之拋光壓力以及 35 rpm 之表面盤旋轉速率進行 20 分鐘。晶圓在拋光前與拋光後的厚度是以一種電容非接觸式盤厚測定器（electrical capacitance non-contact plate thickness meter）來測定，而拋光量即由這些厚度來計算。結果摘錄於表 1。

接著令拋光過的晶圓進行一般 RCA 洗淨法（SC1 及 SC2），以去除黏附在表面上的拋光粉末和金屬；然後，將晶圓完全溶在由高純度 49% 氫氟酸與 69% 硝酸以 3：2 之體積比調製而成的混合溶液裡。溶液裡的 Cu 濃度以感應耦合電漿質譜法（inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS）測定，晶圓裡的 Cu 濃度即由該溶液中的 Cu 濃度來估計。

表 1 實驗結果

使用刻意添加 Cu 之拋光漿

No.	拋光漿成分		拋光量 (μm)	Cu 濃度 (原子/cm ³)
	拋光粉末	pH 調節劑		
1	膠態矽石	乙醇胺	10.7	2.5×10^{14}
2	膠態矽石	乙二胺	11.6	3.2×10^{14}
3	膠態矽石	TMAH	9.5	2.8×10^{13}
4	氧化鈽	TMAH	5.4	3.5×10^{13}
5	氧化鈽	乙二胺	8.9	2.9×10^{14}
6	氧化鋯	TMAH	9.8	1.4×10^{13}
7	氧化鋯	膽鹼	9.8	2.0×10^{13}
8	氧化鋯	乙二胺	11.2	2.9×10^{14}
9	膠態鋯氧	TMAH	8.8	2.5×10^{13}

此表中，各拋光粉末的平均粒徑如下：膠態矽石，70 nm；氧化鈽，1.2 μm ；氧化鋯，0.83 μm （微晶大小：26 nm）；膠態鋯氧：70 nm。TMAH 為氫氧化四甲基銨，而氧化鋯呈單斜。

從表 1 中可以看出，使矽晶圓拋光情形良好且 Cu 污染少的拋光粉末與 pH 調節劑組合為：膠態矽石與氫氧化四甲基銨之組合（No. 3）；單斜氧化鋯與氫氧化四甲基銨之組合（No. 6）；單斜氧化鋯與膽鹼之組合（No. 7）；以及膠態鋯氧與氫氧化四甲基銨之組合（No. 9）。

(24)

<實驗 2>

在此實驗中，探究表 1 內 No. 3、No. 6、No. 7、No. 9 等拋光漿去除非金屬膜的效率。

在此實驗中，使用直徑為 200 mm 的 p-型矽晶圓。首先，製備具有藉熱氧化方法在矽晶圓上形成氧化矽膜的 A 晶圓；以及在矽晶圓上形成有氮化矽膜為下層、多晶矽膜為上層（稱為多晶矽背封層（poly-Si back seal））的 B 晶圓。氧化矽膜的厚度為 2 μm ，氮化矽膜的厚度為 0.5 μm ，而多晶矽膜的厚度為 1 μm 。

用表 1 所示 No. 3、No. 6、No. 7、No. 9 等各個拋光漿對 A 晶圓與 B 晶圓進行拋光，其拋光方式類似於實驗 1，但並未在拋光漿裡刻意添加 Cu，而拋光時間為 5 分鐘。

接著，藉由目視觀察拋光過之晶圓的表面，判斷各拋光漿的除膜能力，並以四探針法（four-probe method）測量其表面電阻。結果摘錄於表 2。

表 2 拋光漿之除膜能力

No.	拋光漿成分		非金屬膜		
	拋光粉末	pH 調節劑	SiO ₂ 膜	Si ₃ N ₄ 膜	poly-Si 膜
3	膠態矽石	TMAH	x	x	○
6	氧化鋯	TMAH	○	○	○
7	氧化鋯	膽鹼	○	○	○
9	膠態鋯氧	TMAH	x	x	○

此表中，SiO₂ 膜代表氧化矽膜，Si₃N₄ 膜代表氮化矽膜，poly-Si 膜代表多晶矽膜；○代表膜完全去除，而 x 代表膜仍殘留。

從表 2 可以看出，在使矽晶圓拋光情形良好且 Cu 污染少的拋光粉末與 pH 調節劑多種組合之中，能夠將多晶矽膜、氧化矽膜、及氮化矽膜全部去除者為單斜氧化鋯與氫氧化四甲基銨之組合（No. 6）以及單斜氧化鋯與膽鹼之組合（No. 7）。

<實驗 3>

在此實驗中，確認是否可以在含有單斜氧化鋯與氫氧化四甲基銨的拋光漿裡藉由添加螯合劑而進一步減少矽晶圓的 Cu 污染。

以兩種實驗方法進行檢視：A 方法－以刻意添加 Cu 的拋光漿對矽晶圓進行拋光；B 方法－以未添加 Cu 的拋光漿對帶有 Cu 膜的晶圓連同裸晶圓進行拋光。

(26)

以直徑為 200 mm 的 p-型矽晶圓用於 A 實驗方法；而在 B 實驗方法中，則以類似於 A 實驗方法所用的矽晶圓作為該裸晶圓，並且再使用具有以濺鍍方式於類似矽晶圓上所形成 1 μm 厚之 Cu 膜的晶圓。

首先，配製表 1 中所示 No. 6 之拋光漿。拋光粉末濃度為 5 重量%，pH 調節劑的用量係調整到使拋光漿的 pH 值為 10.5，硝酸銅型式的 Cu 以 2 ppm 的量刻意加入用於 A 實驗方法的拋光漿裡。不添加螯合劑；或者，添加 0.015 重量%丁二酸或是添加 0.005 重量%或 0.015 重量%的檸檬酸、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、聚丙烯酸（重量平均分子量：2,000）或聚丙烯酸（重量平均分子量：300,000）作為螯合劑。B 實驗方法中所用的拋光漿裡不添加 Cu；不添加螯合劑，或者，添加 0.015 重量%丁二酸或是添加 0.005 重量%或 0.015 重量%的檸檬酸、乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、聚丙烯酸（重量平均分子量：2,000）或聚丙烯酸（重量平均分子量：300,000）作為螯合劑。

於 A 實驗方法中以各個拋光漿對矽晶圓進行拋光，而在 B 實驗方法中則對帶有 Cu 膜的多重晶圓連同多重裸晶圓進行拋光（每一批中有兩片帶有 Cu 膜的晶圓以及十片裸晶圓）。拋光過程是利用單面拋光機（4 頭，3 晶圓/頭，表面盤直徑：128 cm），以 230 g/m^2 之拋光壓力以及 35 rpm 之表面盤旋轉速率進行 20 分鐘。晶圓在拋光前與拋光後的厚度是以一種電容非接觸式盤厚測定器來測定，

(27)

而拋光量即由這些厚度來計算。結果摘錄於表 3。

接著令拋光過的晶圓進行一般 RCA 洗淨法 (SC1 及 SC2)，以去除黏附在表面上的拋光粉末和金屬；將晶圓完全溶在由高純度 49% 氫氟酸與 69% 硝酸以 3:2 之體積比調製而成的混合溶液裡。溶液裡的 Cu 濃度以感應耦合電漿質譜法 (ICP-MS) 測定，晶圓裡的 Cu 濃度即由該溶液中的 Cu 濃度來估計。結果摘錄於表 3。

表 3 添加螯合劑的效果

No.	螯合劑	濃度 (重量%)	實驗方法	拋光量 (μm)	Cu 濃度 (原子/cm ³)
10	無	-	A	9.8	1.4×10^{13}
11			B	9.3	2.8×10^{13}
12	丁二酸	0.015	A	9.6	1.3×10^{13}
13			B	9.4	2.4×10^{13}
14	檸檬酸	0.005	A	9.7	2.1×10^{12}
15			B	9.8	2.8×10^{12}
16		0.015	A	9.5	8.2×10^{11}
17			B	9.5	1.1×10^{12}
18	EDTA	0.005	A	9.6	1.5×10^{12}
19			B	9.8	2.2×10^{12}
20		0.015	A	10.0	$< 5 \times 10^{11}$
21			B	9.6	$< 5 \times 10^{11}$
22	DTPA	0.005	A	9.7	$< 5 \times 10^{11}$
23			B	10.2	1.2×10^{12}
24		0.015	A	9.4	$< 5 \times 10^{11}$
25			B	9.4	$< 5 \times 10^{11}$
26	聚丙烯酸(1)	0.005	A	9.8	$< 5 \times 10^{11}$
27			B	9.4	6.5×10^{11}
28		0.015	A	9.6	$< 5 \times 10^{11}$
29			B	9.7	$< 5 \times 10^{11}$
30	聚丙烯酸(2)	0.005	A	9.5	$< 5 \times 10^{11}$
31			B	9.3	7.2×10^{11}
32		0.015	A	9.6	$< 5 \times 10^{11}$
33			B	9.7	$< 5 \times 10^{11}$

此表中，EDTA 代表乙二胺四乙酸，而 DTPA 代表二乙三胺五乙酸。聚丙烯酸(1)的重量平均分子量為 2,000；而聚丙烯酸(2)的重量平均分子量為 300,000。

(29)

從表 3 可以看出，在各種羧酸當中，添加分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸（即檸檬酸、EDTA、DTPA、或聚丙烯酸）作為螯合劑時，相較於未添加此類螯合劑者，能夠有效降低拋光期間晶圓的 Cu 污染達 5 至 50 倍或以上。相對之下，添加分子內具有 2 個羧基之羧酸（即丁二酸）作為螯合劑時，並未發現有預防拋光期間 Cu 污染的功効。

<實驗 4>

實驗 1 至 3 顯示，本發明拋光漿在去除各種非金屬膜的能力較高，而且能夠預防晶圓在拋光期間遭 Cu 污染，即使當帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序裡。為了檢視本發明再生晶圓方法（包括利用該拋光漿藉化學機械拋光方式除膜之步驟）的效率，進行以下實驗。

依下述方法，對直徑 200 mm、帶有 Cu 膜之用過的測試晶圓進行再生。

(1) 以化學蝕刻法去除 Cu 膜

把帶有 Cu 膜之用過的測試晶圓浸放在室溫下由 37% 氫氟酸、69% 硝酸、及水以 1 : 1 : 2 之體積比調製而成的混合蝕刻劑裡 10 分鐘，以去除暴露在表面上的 Cu 膜。

(2) 以化學機械拋光法去除殘餘膜

以化學機械拋光法去除殘餘膜的過程是利用與表 3 所列 No. 21 之拋光漿（亦即含有 5 重量% 氧化鋯及 0.015 重量% EDTA，並藉添加氫氧化四甲基銨調整 pH 值為 10.5

(30)

的拋光漿)具有相同組成的拋光漿來進行。拋光過程是利用單面拋光機(4頭,3晶圓/頭,表面盤直徑:128 cm),以 230 g/m^2 之拋光壓力以及35 rpm之表面盤旋轉速率進行5分鐘。

(3) 初步洗淨與鏡面拋光

在完成殘餘膜之去除後,以由27%氨水、30%過氧化氫溶液、及水以1:1:5之體積比調製而成的混合清洗用水洗淨晶圓,然後再用由49%氫氟酸、30%過氧化氫溶液、及水以1:1:100之比例調製而成的混合清洗用水加以洗淨。在該氨-過氧化氫清洗用水中的初步洗淨步驟是在 60°C 下進行10分鐘,而在該氫氟酸-過氧化氫清洗用水中的初步洗淨步驟是在室溫下進行10分鐘。隨後,以含有鹼性膠態矽石的一般矽晶圓拋光漿對該晶圓進行鏡面拋光;鏡面拋光分成一級拋光與最後拋光來進行,兩者都是利用單面拋光機(4頭,3晶圓/頭,表面盤直徑:128 cm),以 230 g/m^2 之拋光壓力以及35 rpm之表面盤旋轉速率進行。

(4) 最後洗淨與表面金屬分析

晶圓在最後拋光之後,進行一般RCA洗淨法(SC1與SC2);在以上(2)所述化學機械拋光的各批當中取出晶圓作為試樣;以氣相分解-感應耦合電漿質譜法(VPD-ICP-MS)分析表面金屬。被分析的五片晶圓各具有表面濃度為 5×10^9 原子/cm²或以下之Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Na、Ni、與Zn,以及30個或以下之大小為0.16

(31)

μm 或以上的光點缺陷，顯示晶圓具有足以用作再生晶圓的品質。

縱然是從用過的測試晶圓再生，再生的晶圓其 Cu 表面濃度與其他金屬的表面濃度一般低，這表示有效預防了晶圓的金屬污染（尤其是 Cu 污染）。這些結果也表示，在晶圓再生期間，並不需要把帶有 Cu 膜的晶圓從用過的測試晶圓中分離出來，而所有再生的晶圓實質上並無 Cu 污染，即使帶有 Cu 膜的晶圓被混入拋光程序裡。

五、中文發明摘要

發明之名稱：拋光漿及再生晶圓之方法

本發明拋光漿含有 1 至 20 重量%之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子，分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸，以及四級烷基銨氫氧化物，而且此拋光漿具有 9 至 12 之 pH 值。本發明再生晶圓之方法包括利用上述拋光漿把用過的測試晶圓加以拋光、並將晶圓上形成的膜以及晶圓表面上形成的變質層加以去除的步驟，對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟，以及洗淨晶圓的步驟。

六、英文發明摘要

發明之名稱： POLISHING SLURRY AND METHOD OF RECLAIMING WAFERS

The polishing slurry contains monoclinic zirconium oxide particles having a crystallite size of 10 to 1,000 nm and an average particle diameter of 30 to 2,000 nm in an amount of 1 to 20 weight %, a carboxylic acid having three or more carboxyl groups in the molecule, and a quaternary alkylammonium hydroxide, and has a pH of 9 to 12. The method of reclaiming wafers comprises a step of polishing used test wafers by using the polishing slurry above and removing the films formed on the wafers and the degenerated layers formed on the wafer surfaces, a step of mirror-polishing at least one side of the wafers, and a step of cleaning the wafers.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種 pH 值為 9 至 12 之拋光漿，包含：
1 至 20 重量 % 之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子；
分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸；及
四級烷基銨氫氧化物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之拋光漿，其中該四級烷基銨氫氧化物係至少一種選自由氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、及膽鹼所組成群組之化合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之拋光漿，其中該分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸係至少一種選自由檸檬酸及其鹽類、乙二胺四乙酸及其鹽類、二乙三胺五乙酸及其鹽類、以及聚(甲基)丙烯酸及其鹽類所組成群組之化合物。
4. 一種再生晶圓的方法，包含：
利用一種 pH 值為 9 至 12 且含有 1 至 20 重量 % 之微晶大小為 10 至 1,000 nm、平均粒徑為 30 至 2,000 nm 的單斜氧化鋯粒子，分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸，以及四級烷基銨氫氧化物的拋光漿，把用過的測試晶圓加以拋光，因而將晶圓上形成的膜以及晶圓表面上形成的變質層加以去除的步驟；
對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟；及
洗淨晶圓的步驟。
5. 如申請專利範圍第 4 項之再生晶圓的方法，進一步包括在對用過的測試晶圓進行拋光之前，以化學蝕刻方

(2)

式去除膜的至少一部分之步驟。

6. 如申請專利範圍第 4 項之再生晶圓的方法，進一步包括在對用過的測試晶圓進行拋光步驟之後、且在對晶圓的至少一面進行鏡面拋光的步驟之前，將晶圓加以洗淨的步驟。

7. 如申請專利範圍第 4 項之再生晶圓的方法，其中該四級烷基銨氫氧化物係至少一種選自由氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、及膽鹼所組成群組之化合物。

8. 如申請專利範圍第 4 項之再生晶圓的方法，其中該分子內具有 3 個或以上之羧基的羧酸係至少一種選自由檸檬酸及其鹽類、乙二胺四乙酸及其鹽類、二乙三胺五乙酸及其鹽類、以及聚(甲基)丙烯酸及其鹽類所組成群組之化合物。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無