

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

1. 1999年8月18日 231668/1999
2. 1999年8月18日 231669/1999

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1.)

### [發明背景]

### [發明範圍]

本發明係關於一種用於化學機械研磨之水溶性分散液組成(自此處後稱為“水溶性分散液 aqueous dispersion”),其可有效地用於半導體裝置之製造。更加特殊地,本發明係關於一種將具有官能基之聚合物粒子分散於水中配製而成的水溶性分散液,其中該官能基可與被研磨表面之金屬反應(特別指可與之形成陽離子之官能基),其可適用於半導體裝置中工作薄膜及其類似者之研磨。

### [先前技藝的描述]

半導體裝置整合之進步及多層導線數目之增加已經促使特定型式之化學機械研磨(自此處後謂之“CMP”)技術被用於工作薄膜及其類似者之研磨。CMP 為一製造程序,其中一導線材料如鎢、鋁、銅或類似者先被嵌入於處理中晶圓之絕緣薄膜中所成形之孔洞或溝槽裏,之後以研磨方式移除多餘之導線材料而形成導線。在此研磨技術領域,傳統上採用含有二氧化矽或金屬氧化物為研磨粒子之水溶性分散液作為研磨材料之用。然而,研磨粒子因其具高硬度會有刮傷產生之問題以及造成晶圓研磨表面之淺碟化,因而降低了LSI的可靠度。一特別強調之研究領域正致力於一些發展低硬度多孔性絕緣薄膜之刮傷及其類似者的控制。

為抑制刮傷及其類似者之生成,吾人曾提出採用聚合物粒子為研磨粒子。1998年日本揭露專利發表(Japanese Laid-open Patent Publication)案號270400敘述一製造半導體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2.)

裝置的研磨材質，其為包含一經乳化聚合而得之乙烯基化合物聚合粒子的水溶性乳化液。在此處，2,2-偶氮雙-(2-氨基丙烷)氯化氫(2,2-azobis-(2-aminopropane)hydrochloride)為用於乳化聚合反應之一聚合起始劑，然而，此一化合物只被作為聚合起始劑的一範例，並未提及是否具有其他任何功效。另外1998年日本揭露專利發表(Japanese Laid-open Patent Publication)案號168431也揭露一研磨漿液，其含有於表面塗佈多電解質的研磨粒子，但是該研磨粒子為無機粒子。此外當研磨粒子被多電解質完全覆蓋時也意謂著研磨速率之降低。

### [發明之概述]

### [發明解決之問題]

本發明之一目的係提供一適用於CMP之水溶性分散液，其含有特殊官能基之聚合物粒子。特別地，本發明之目的係提供一種無論是在低硬度之金屬表面譬如銅或者是低硬度的多孔性絕緣薄膜，都不會造成研磨表面刮傷或其類似者的水溶性分散液，同時又能夠提供適度的蝕刻速率以及足夠的研磨速率，且可有效地用於半導體裝置中工作薄膜及其類似者的研磨。

### [發明之要點]

為達成上述之目的，根據本發明之第一項觀點，一使用於CMP之水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子與水，其中該聚合物粒子係由具有可與被研磨表面金屬反應之官能基之聚合物分子所組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3. )

此處，“反應”代表意義為形成化學鍵，如共價鍵、離子鍵、或配位鍵。“被研磨表面金屬”的型態則依水溶性分散液應用之目的而有所不同，其可為一純金屬，一合金材料或金屬氧化物，金屬氮化物或其他金屬化合物。“官能基”的型態並無特殊限制，只要可與被研磨表面金屬反應，例如，較佳為可與之形成陽離子的官能基。

根據本發明之第二項觀點，一使用於 CMP 之水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子與水，其中該聚合物粒子係由可形成陽離子之官能基的聚合物分子所組成。

此處，“可形成陽離子”代表意義為當被用於本發明之水溶性分散液時，至少一部分之官能基會離子化而形成陽離子。

聚合物可為具有一交連結構。

本發明之水溶性分散液也可含有一複合劑，含有一可於研磨表面上形成鈍化薄膜的化合物，或含有一氧化劑。官能基亦可特定為至少是氨基、吡啶基及丙烯基醯胺群中之一種。

使用之聚合物為以可導入官能基於分子中的聚合起始劑及/或單體獲致較佳。

#### [發明之效應]

本發明之使用於 CMP 之水溶性分散液允許研磨時有足夠之速率，特別是研磨半導體裝置中工作薄膜及其類似者（例如銅薄膜及低介電常數絕緣薄膜），並且不在研磨表面上產生刮傷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4.)

### [附圖之概述]

圖一顯示以合成實例 1 之聚合物粒子所配置之水溶性分散液研磨銅薄膜時，聚合物粒子的含量與研磨速率/蝕刻速率之關係圖。

### [發明之詳細說明]

現在將更詳細地解釋本發明。

本發明之水溶性分散液中聚合物粒子之平均粒徑較佳為 0.01-10  $\mu\text{m}$ ，更佳為 0.01-5  $\mu\text{m}$ ，特佳為 0.01-3  $\mu\text{m}$ 。如果聚合物粒子之平均粒徑小於 0.01  $\mu\text{m}$ ，則研磨速率會下降。另一方面，如果平均粒徑超過 10  $\mu\text{m}$ ，則聚合物粒子將比較容易沉澱，此會阻礙水溶性分散液的穩定性。其平均粒徑可利用穿透式電子顯微鏡及其類似者觀察量測。

當聚合物粒子係根據申請專利範圍第 2 項或第 10 項所述之“具有一交連結構”之聚合物所製備時，該聚合物可經由一可交連單體及另一單體行共聚合反應而合成。

“可交連單體”可使用分子中具有二個或二個以上可行共聚合反應之雙鍵的化合物，例如，二乙烯化合物代表者為二乙烯苯，或多價電子丙烯酸酯化合物代表者為乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甲氧基丙烷三丙烯酸酯以及三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯。這些可交連單體可單獨使用或者結合二種或二種以上。

“多價電子丙烯酸酯化合物”除了上述化合物外，亦可使用下列之化合物，

[1] 二丙烯酸酯化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5. )

聚乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、2,2-二甲基丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、2,2'-雙(4-丙烯氧基丙氧基苯基)丙烷、2,2'-雙(4-丙烯氧基二乙氧基苯基)丙烷。

### [2] 三丙烯酸酯化合物

三甲氧基乙烷三丙烯酸酯，四甲氧基甲烷三丙烯酸酯。

### [3] 四丙烯酸酯化合物

四甲氧基甲烷四丙烯酸酯。

### [4] 二甲基丙烯酸酯化合物

二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、2,2-二甲基丙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯、2,2'-雙(4-甲基丙烯氧基二乙氧基苯基)丙烷。

### [5] 三甲基丙烯酸酯化合物

三甲氧基乙烷三甲基丙烯酸酯。

夠與可交連單體共聚合之“其他單體”可以為乙烯芳香族化合物如苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯；不飽和羧基化合物如丙烯酸及甲基丙烯酸；及不飽和二羧酸酐如順丁烯二酐。此外也可為丙烯酸酯類如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及2-乙基丙烯酸己酯，還有甲基丙烯酸酯類如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、2-乙基甲基丙烯酸己酯。這些其他單體可單獨一種形式使用或結合二種或二種以上使用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6.)

可交連單體與其他單體之共聚合反應可經由不同方法來完成，包括溶液聚合法、乳膠聚合法以及懸浮聚合法。聚合溫度，聚合時間及其他聚合條件可依共聚合反應所用之單體種類及其他變因如所需之分子量做適當的選擇。可交連單體可於聚合反應初期時一次完成添加於反應系統中，或者也可在聚合反應進行期間逐步加入於聚合反應系統中。共聚合反應之可交連單體的總用量較佳為 5-80 重量百分比（此後縮寫為百分比），更佳為 5-60 百分比，更甚佳為 7-60 百分比。

具有交連結構之聚合物可能是一雜亂（random）共聚物，接枝（graft）共聚物或嵌段（block）共聚物。藉由一可交連單體的接枝聚合反應，或可交連單體與另一不具交連結構聚合物粒子之單體的接枝聚合反應，可能可製造出表面具有交連結構的聚合物粒子。

根據申請專利範圍第 3 項或第 11 項，其“複合劑”可為異環化合物，諸如苯基疊氮（benzotriazole）、甲苯基疊氮（tolyltriazole）、硫脲（thiourea）、苯并咪唑（benzimidazole）、benzofloxane、2,1,3-苯并塞吡唑（2,1,3-benzothiadiazole）、2-硫醇苯并塞唑（2-mercaptobenzothiazole）、2-硫醇苯并塞吡唑（2-mercaptobenzothiadiazole）、2-硫醇苯并噁唑（2-mercaptobenzooxazole）或三聚氰胺（melamine）。此外，柳醛圪（salicylaldoxime），鄰苯二胺（o-phenylenediamine），間苯二胺（m-phenylenediamine），鄰苯二酚（catechol），以及鄰胺基酚（o-aminophenol）亦可被使用。複合劑的使用量相對於 100 份重量的水溶性分散液可為 0.001-2 份重量（此

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(7.)

處後縮寫為“份”)，較佳為 0.01-1 份，且更佳為 0.02-0.5 份。

根據申請專利範圍第 4 項或第 12 項，其“可於研磨表面上形成鈍化薄膜之化合物”可一樣從申請專利範圍第 3 項或第 11 項中所述之複合劑選取。

根據申請專利範圍第 5 項或第 13 項，其“氧化劑”可為高硫酸鉀、高硫酸銨、雙氧水、硝酸、硫酸或其類似者，特佳為高硫酸鉀。氧化劑使用量相對於 100 份的水溶性分散液可為 0.01-5 份，較佳為 0.1-4 份，且更佳為 0.3-3 份。

組成本發明之聚合物粒子(此處後謂之“本發明之聚合物”)之聚合物官能基，如申請專利範圍第 6 項或第 14 項所特定，較佳為氨基、吡啶基及丙烯基醯胺群中之一種，當中又以氨基為特佳。官能基亦可為陽離子群基，此並未於申請專利範圍第 6 項或第 14 項中提及。

如申請專利範圍第 7 項或第 15 項所述之，本發明之聚合物的合成較佳者為使用一特殊聚合起始劑，其能導入官能基於分子中。該類聚合起始劑可為 2,2'-偶氮雙-(2-咪基丙烷)二氯化氫(例如，產品名稱“V-50”)、2,2'-偶氮雙-(2-氨基丙烷)二氯化氫、偶氮雙異丁基青(azobisisobutyronitrile)(例如，產品名稱“V-60”)、1,1'-偶氮雙-(環己烷-1-碳青)(例如，產品名稱“V-40”)、2,2'-偶氮雙-(2,4-二甲基戊青)、2,2'-偶氮雙-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊青)(例如，產品名稱“V-70”)及其類似者。以上所有具產品名稱之聚合反應起始劑為 Wako Junyaku Kogyo Co., Ltd.所製造。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(8.)

使用前述之聚合起始劑合成聚合物的單體可為乙烯芳香族化合物如苯乙烯及 $\alpha$ -甲基苯乙烯；不飽和羧基化合物如丙烯酸及甲基丙烯酸；及不飽和二元羧酸酐如順丁烯二酐。此外也可為丙烯酸酯類如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及2-乙基丙烯酸己酯，還有甲基丙烯酸酯類如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，2-乙基甲基丙烯酸己酯。這些單體可單獨使用或結合二種或二種以上使用。

使用上述指定之聚合起始劑合成聚合物時，可使用其他聚合物粒子作為核心粒子。核心粒子可使用上述單體所聚合成的同聚合物(homopolymer)或共聚合物(copolymer)形成之粒子，特定之範例包括由聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其類似者所形成之聚合物粒子。

特定聚合起始劑之使用量相對於100份之用來合成聚合物的單體以及適用為核心粒子之聚合物粒子，可為0.1-7份，較佳為0.5-4份，且更佳為0.5-3份。倘若特定聚合起始劑之使用量少於0.1份，研磨速率將無法足夠地提高。另一方面，用量7份之聚合起始劑即可達到足夠之效果，因此不必要使用更多的用量。

如申請專利範圍第8項或第16項所述之，聚合物之合成也可使用具有官能基之特殊單體作為聚合反應之成份或共聚合反應之成份。此可使得特殊官能基導入聚合物分子。

下列化合物可作為“特殊單體”。

- (1) 羧烷基取代甲基丙烯酸酯如3-氨基-2-羧丙烷基甲基丙烯酸酯；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9.)

- (2) 含氮烷基群甲基丙烯酸酯如 2-二甲基氮乙烷基甲基丙烯酸酯、2-二乙基氮乙烷基甲基丙烯酸酯、2-二甲基氮丙烷基甲基丙烯酸酯以及 3-二甲基氮丙烷基甲基丙烯酸酯；
- (3) 含氮烷氧基烷基群甲基丙烯酸酯如 2-(二甲基氮乙烷氧基)甲基丙烯酸乙酯，2-(二乙基氮乙烷氧基)甲基丙烯酸乙酯以及 3-(二甲基氮乙烷氧基)甲基丙烯酸丙酯；
- (4) 含紫外光吸收官能基之甲基丙烯酸酯如 2-(2'-羥基-5-甲基丙烯氧基苯乙基)-2H-苯基疊氮與 2-(2'-羥基-5-甲基丙烯氧基乙基-3'-t-苯丁基)-2H-苯基疊氮；
- (5) 含光安定基群之甲基丙烯酸酯如 1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基丁酸基甲基丙烯酸酯以及 2,2,6,6-四甲基-4-氨基丁酸基甲基丙烯酸酯；
- (6) 含氮-烷基群之甲基丙烯基醯胺如氮-甲基甲基丙烯基醯胺、氮-乙基甲基丙烯基醯胺，氮-甲基-氮-乙基甲基丙烯基醯胺、氮,氮-二甲基甲基丙烯基醯胺以及氮,氮-二乙基甲基丙烯基醯胺；
- (7) 含氮-氮烷基群之甲基丙烯基醯胺如氮-(2-二甲基氮乙基)甲基丙烯基醯胺、氮-(2-二乙基氮乙基)甲基丙烯基醯胺、氮-(2-二甲基氮丙基)甲基丙烯基醯胺以及氮-(3-二甲基氮丙基)甲基丙烯基醯胺；
- (8) 乙烯吡啶如 2-乙烯吡啶及 4-乙烯吡啶；
- (9) 不飽和羧基酸之醯胺或醯亞胺如甲基丙烯基醯胺、氮-甲氧基甲基甲基丙烯基醯胺、氮-丁氧基甲基甲基丙烯基醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (10.)

胺、氮,氮-二甲氧基甲基甲基丙烯基醯胺、氮,氮-次甲基雙甲基丙烯基醯胺、氮,氮-次乙基雙甲基丙烯基醯胺、順丁烯二醯胺以及順丁烯二醯亞胺；

(10) 不飽和羧基酸青如甲基丙烯青，丁烯青及苯丙烯青；

(11) 氮-甲氧基-反轉不飽和羧基醯胺如氮-甲氧基甲基丙烯基醯胺以及氮,氮-二甲氧基甲基丙烯基醯胺。

單體可單獨使用或結合二種或二種以上形態使用。這些特殊單體亦可與申請專利範圍第 7 項或第 15 項中用於合成聚合物之單體共同使用。

如申請專利範圍第 8 項或第 16 項，使用之聚合起始劑可為高硫酸鉀、高硫酸銨、偶氮雙異丁基青、雙氧水或其類似者。聚合起始劑亦可為申請專利範圍第 7 項或第 15 項中用於合成聚合物的任一特殊聚合起始劑。聚合起始劑之使用量相對於 100 份之用來合成聚合物的單體，可為 0.1-5 份，較佳為 0.5-4 份，且更佳為 1-3 份。

使用前述特殊單體合成聚合物時，可使用其他聚合物粒子作為核心粒子。核心粒子可使用申請專利範圍第 7 項或第 15 項中等各式單體所聚合成的同聚合物 (homopolymer) 或共聚合物 (copolymer) 形成之粒子，例如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其類似者。

特殊單體的使用量相對於 100 份之用來合成聚合物的單體以及適用為核心粒子的聚合物粒子，可為 0.1-5 份，較佳為 0.5-4 份，且更佳為 1-3 份。倘若特殊單體的使用量少於 0.1 份，研磨速率將無法足夠提高。另一方面，用量 5 份的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (11.)

特殊單體即可達到足夠的效果，因此不必要使用更多的用量。

根據申請專利範圍第 7 項、第 8 項、第 15 項或第 16 項，聚合物可經由常見各式方法來生成，如溶液聚合法、乳化聚合法以及懸浮聚合法。聚合溫度、聚合時間及其他聚合條件可依單體之種類及其他變因如所需之分子量做適當的選擇。

製備本發明之聚合物粒子的方法並無特殊限制，然而可於一水性介質或有機溶劑中合成聚合物，生成之聚合物再加以磨細至所需顆粒大小的粒子。另一方法亦可在製造聚合物之時將單體均勻分散於一水性介質或其類似者裡，直接生成所需大小聚合物粒子。

本發明用於製備 CMP 水溶性分散液之最簡單方法係以水性介質作為生成所需大小之聚合物粒子，再以此直接作為水溶性分散液。另外也可先將生成之聚合物粒子自水性介質分離，再重新分散至介質中，此法可用來調節 CMP 水溶性分散液中聚合物粒子的濃度。即使當聚合物的生成需使用有機溶劑，只要所生成之聚合物為顆粒狀，仍可經由蒸餾或其類似者移除有機溶劑，並以水或一水性介質取代製備水溶性分散液。“水性介質”可為水或水與甲醇之混合介質或其類似者，然而較佳為單獨使用水。

CMP 水溶性分散液中聚合物粒子的使用量相對於 100 份之水溶性分散液，較佳為 0.1-20 份，更佳為 0.2-15 份，且甚佳為 0.3-10 份。具有研磨粒子功能之聚合物粒子的形狀較佳為圓形，此處謂圓形狀代表為粗略之圓形而不具銳角部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (12.)

份，也毋須為近乎完美之圓形。使用圓形聚合物粒子的優點為獲致足夠之研磨速率，同時降低研磨表面的刮傷。

雖然本發明中並無必要加入無機粒子於水溶性分散液中，由金屬氧化物組成的無機粒子如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鈹、氧化鐵或氧化錳可添加於其中，只要仍然能足以抑制刮傷及其類似者。當具有氧化能力的金屬氧化物如氧化鐵或氧化錳被使用為無機粒子時，金屬氧化物則扮演氧化劑的功能。如此申請專利範圍第 5 項或第 13 項之氧化劑的用量可減少，或視為不需要。

根據本發明，使用 CMP 水溶性分散液研磨之工作薄膜可為在製造半導體裝置如超大型積體電路上之各式工作薄膜，或由金屬製成之阻障金屬層如鈮、鈦或其類似者與其氧化物或氮化物。成形於半導體晶圓上之工作薄膜可為二氧化矽薄膜、非晶型矽薄膜、多晶系矽薄膜、單晶矽薄膜、氮化矽薄膜、純鎢薄膜、純鋁薄膜或純銅薄膜，以及鎢、鋁或銅與另一金屬的合金薄膜。在各式的工作薄膜之中，本發明之水溶性分散液對純銅薄膜及其他低硬度薄膜之研磨特別有效。

近年來，為了提高 VLSI 效益之目的，較多的注意力持續集中在獲得較低介電常數的層間絕緣膜。已經發展出的層間絕緣膜包括 silsesquioxane (介電常數：大約 2.6 - 3.0)，含氟二氧化矽 (介電常數：大約 3.3 - 3.5)、聚醯亞胺基樹脂 (介電常數：大約 2.4 - 3.6，商品名稱“PIQ”，Hitachi Chemical Industries Co., Ltd.之產品；商品名稱“FLARE”，Allied

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13. )

Signal Corp.之產品及其類似者)，苯基環丁烯（介電常數：大約 2.7，商品名稱“BCB”，Dow Chemical Corp.之產品，及其類似者），含氫 SOG（介電常數：大約 2.5 - 3.5）以及有機 SOG（介電常數：大約 2.9，商品名稱“HSGR7”，Hitachi Chemical Industries Co., Ltd.之產品）及其類似者。但是，因這些絕緣膜之機械強度低，同時軟且易碎，因此使用於傳統之 CMP 水溶性分散液時，容易造成刮傷。本發明之水溶性分散液之優點在於只產生極少數之刮傷，即使工作薄膜為此類之絕緣薄膜。

對於半導體裝置製造程序中工作薄膜之研磨可以配合商業化的 CMP 設備（如 Lapmaster SFT Corporation 之型號“LGP510”或“LGP552”）來完成，此技術已被用於傳統上以無機粒子為研磨粒子之方法中。

在研磨之後較佳為從研磨表面移除殘餘之聚合物粒子，粒子之去除可以常見之清洗方法完成，在使用聚合物粒子之情況下，可在氧氣環境下高溫加熱研磨表面將粒子燃燒後去除。燃燒之特殊方法可為氧電漿暴露法或以電漿作灰燼處理，並在電漿下流方向供給氧之自由基，如此可輕易將殘餘聚合物粒子從研磨表面去除。

除了聚合物粒子外，本發明之水溶性分散液亦可視需要添加各式添加物，如此可以提高分散穩定性，增加研磨速率，以及在針對二種或二種以上不同硬度的工作薄膜的研磨時，允許作不同研磨速率的調整。特別地，鹼金屬氧化物、氨水、無機酸或有機酸等調節 pH 值的添加物可提高水溶性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (14.)

分散液的分散性與穩定性。

### [發明之具體例]

本發明現將以下列實例更詳細地解釋。

#### (1) 聚合物粒子之合成

##### 合成實例 1

將 100 份甲基丙烯酸甲酯、0.1 份十二烷基三甲基氯化銨、2 份聚合起始劑（產品名稱：“V-50”，Wako Junyaku Kogyo Co., Ltd.製造）以及 400 份離子交換水裝於一體積 2 公升的錐形瓶之後，將內含物攪拌並通以氮氣，加熱至溫度 70°C 進行聚合反應 6 小時，如此可產得一含有氨基附著於分子鏈末端之聚甲基丙烯酸甲酯的聚合物粒子。聚合物粒子之平均粒徑為 0.24 $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 97%。

##### 合成實例 2

將 50 份平均粒徑為 200 nm 之聚苯乙烯粒子（核心粒子）、50 份甲基丙烯酸甲酯、0.1 份十二烷基三甲基氯化銨、2 份的“V-50”以及 400 份的離子交換水裝於一體積 2 公升的錐形瓶之後，將內含物攪拌並通以氮氣，加熱至溫度 70°C 進行聚合反應 6 小時，如此可產得一聚合物粒子，該聚合物粒子含有聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯之化合聚合物，其中聚甲基丙烯酸甲酯分子鏈末端之氨基與聚苯乙烯粒子的表面相連。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.27 $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 97%。

##### 合成實例 3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 (15.)

將 90 份平均粒徑為 200 nm 之聚苯乙烯粒子 (核心粒子), 8 份甲基丙烯酸甲酯, 2 份 3-氨基-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯, 0.2 份十二烷基三甲基氯化銨, 0.2 份異丙苯過氧化氫, 0.1 份苦味酸鉀以及 400 份的離子交換水裝於一體積 2 公升的錐形瓶之後, 將內含物攪拌並通以氮氣, 加熱至溫度 70°C 進行聚合反應 6 小時, 如此可產得一聚合物粒子, 該聚合物粒子為含有聚苯乙烯/甲基丙烯酸酯為底共聚合物的化合聚合物, 其中甲基丙烯酸酯為底共聚合物分子鏈中之氨基與聚苯乙烯粒子的表面相連。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.25 $\mu$ m。甲基丙烯酸酯為底共聚合物的聚合反應產率為 98%。

### 合成實例 4

將 97 份甲基丙烯酸甲酯、3 份 3-氨基-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯、0.15 份十二烷基三甲基氯化銨、0.2 份異丙苯過氧化氫、0.1 份苦味酸鉀以及 400 份的離子交換水裝於一體積 2 公升的錐形瓶之後, 將內含物攪拌並通以氮氣, 加熱至溫度 70°C 進行聚合反應 6 小時, 如此可產得一含有氨基附著於分子鏈中之甲基丙烯酸為底共聚合物的聚合物粒子。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.23 $\mu$ m。甲基丙烯酸酯為底共聚合物的聚合反應產率為 97%。

### 合成實例 5

將 95 份甲基丙烯酸甲酯、5 份二苯乙烯、0.1 份十二烷基三甲基氯化銨、2 份“V-50”以及 400 份的離子交換水裝於一體積 2 公升的錐形瓶之後, 將內含物攪拌並通以氮氣,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線



## 五、發明說明 ( 16. )

加熱至溫度 70°C 進行聚合反應 6 小時，如此可產得一含有氨基附著於分子鏈末端中之交連結構的聚合物粒子。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.22 $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 96%。

### 合成實例 6

將 50 份平均粒徑為 200 nm 之苯乙烯粒子與 400 份的離子交換水裝於一體積 2 公升的錐形瓶之後，將內含物攪拌並通以氮氣，加熱至溫度 70°C。然後以一固定的添加速率於 4 小時期間加入含有 40 份甲基丙烯酸甲酯、10 份三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯、0.1 份十二烷基三甲基氯化銨以及 1.5 份“V-50”的混合物。之後進行聚合反應 2 小時，如此可產得一具有交連結構的化合聚合物粒子，其中聚甲基丙烯酸甲酯分子鏈末端之氨基與聚苯乙烯粒子的表面相連。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.20  $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 95%。

### 比較合成實例 1

採用相同於合成實例 1 之方法獲致聚合物粒子，除了以高硫酸銨作為聚合起始劑以取代“V-50”，及以十二烷基硫酸銨取代十二烷基三甲基氯化銨。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.25  $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 98%。

### 比較合成實例 2

採用相同於合成實例 2 之方法獲致聚合物粒子，除了以高硫酸銨作為聚合起始劑以取代“V-50”，及以十二烷基硫酸銨取代十二烷基三甲基氯化銨。該聚合物粒子之平均粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（17.）

徑為 0.24  $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 97%。

### 比較合成實例 3

採用相同於合成實例 3 之方法獲致聚合物粒子，除了以丙烯酸取代 3-氨基-2-羥基丙基甲基丙烯酸酯，及以十二烷基硫酸銨取代十二烷基三甲基氯化銨。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.23  $\mu\text{m}$ 。甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚合物之聚合反應產率為 97%。

### 比較合成實例 4

採用相同於合成實例 5 之方法獲致具交連結構之聚合物粒子，除了以高硫酸銨作為聚合起始劑以取代“V-50”，及以十二烷基硫酸銨取代十二烷基三甲基氯化銨。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.25  $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 98%。

### 比較合成實例 5

採用相同於合成實例 6 之方法獲致具交連結構的聚合物粒子，除了以高硫酸銨作為聚合起始劑以取代“V-50”，及以十二烷基硫酸銨取代十二烷基三甲基氯化銨。該聚合物粒子之平均粒徑為 0.24  $\mu\text{m}$ 。聚甲基丙烯酸甲酯的聚合反應產率為 97%。

### 低介電常數多孔性絕緣薄膜的生成

作為研磨測試的絕緣薄膜係根據下列方法成形在一 ITO 晶圓上。

將含有 101.5 克甲基三甲氧基矽甲烷、276.8 克甲氧基丙烯酸甲酯及 9.7 克四異丙氧基鈦 / 乙醯乙酸乙酯

## 五、發明說明（18.）

（tetraisopropoxytitanium/ethyl acetoacetate）複合物之混合溶液加熱至 60°C，之後於 1 小時的時間內逐滴加入 112.3 克  $\gamma$  丁內酯與水之混合液（重量比：4.58），完成逐滴加入後，使反應繼續於溫度 60°C 下進行 1 小時，而得到一聚矽氧烷膠體。

將該聚矽氧烷膠體 15 克與 1 克聚苯乙烯粒子混合，以旋轉塗佈法將此混合物塗佈於 ITO 晶圓表面，塗佈厚度為 1.39 $\mu$ m。之後於 80°C 加熱 5 分鐘，再於 200°C 加熱 5 分鐘，接著分別在真空下於 340°C、360°C 及 380°C 加熱 30 分鐘，最後於 450°C 加熱 1 小時，形成無色透明之塗佈薄膜。

微細孔洞成形的確認可利用掃瞄式電子顯微鏡觀察塗佈薄膜之橫截面。塗佈薄膜之介電常數為 1.98，彈性係數為 3 GPa，孔洞之體積為 15%。此塗佈薄膜於此處後謂之“LKD 薄膜”。

### (2) CMP 水溶性分散液之製備與評估

#### 實例 1（含合成實例 1 之聚合物粒子之水溶性分散液）

將合成實例 1 所得之聚合物粒子與離子交換水混合，濃度為 2.0 重量百分比(wt%)（此後縮寫為“%”），再加入 0.5 % 高硫酸銨，最後以氫氧化鉀調整 pH 值至 8.2，而製得一水溶性分散液。

#### 實例 2-[1]及[2]（含合成實例 1 之聚合物粒子之水溶性分散液）

製備與實例 1 不同濃度之聚合物粒子之水溶性分散液。  
特別地，同實例 1 之方法製備一水溶性分散液，除了加

## 五、發明說明 (19.)

入合成實例 1 所得之聚合物粒子各 1.0%(實例 2-[1])與 3.0% (實例 2-[2])。

分別以實例 1、實例 2-[1]與實例 2-[2]所製備之水溶性分散液對塗佈銅薄膜之晶圓(薄膜厚度:15,000 埃(Å))研磨,以下述方法評估刮傷之存在與否、研磨速率以及蝕刻速率,所得結果列於表 1 及圖一。

### [1] 刮傷存在

研磨表面經過清洗及乾燥,以微分干涉顯微鏡(differential interference microscope)確認有無任何刮傷之存在。

### [2] 研磨速率

以一小尺寸之 CMP 設備(Lapmaster SFT Corporation 之型號“LM-15”)進行研磨,研磨條件如下(研磨條件(A))、且研磨速率則依下列公式計算而得。

(研磨條件(A))

轉盤及研磨頭轉速:45 rpm

研磨負載:233 g/cm<sup>2</sup>

來回振盪頻率:5 次/分鐘

研磨材料供給速率:50 cc/分鐘

研磨時間:3 分鐘

研磨墊:多孔性聚氨基甲酸酯樹脂(商品名稱“IC1000”/“SUBA400”雙層結構,Rodel-Nitta Corporation)

研磨速率(埃/分鐘)=[(研磨前銅薄膜厚度)-(研磨後銅薄膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (20.)

厚度)]/(研磨時間)

### [3] 蝕刻速率

將塗佈銅薄膜之晶圓切成 2 x 2 公分的尺寸，浸漬於水溶性分散液 30 分鐘，依據下列公式，浸漬前與浸漬後的銅薄膜厚度可作為蝕刻速率的計算，

$$\text{蝕刻速率 (埃/分鐘)} = \frac{[(\text{浸漬前銅薄膜厚度}) - (\text{浸漬後銅薄膜厚度})]}{(\text{浸漬時間})}$$

上述方法製成之 LKD 薄膜則以 CMP 設備 (Lapmaster SFT Corporation 之型號“LPG-510”) 進行研磨，研磨墊為多孔性聚氨基甲酸酯樹脂 (商品名稱“IC1000”，Rodel-Nitta Corporation)，研磨負載 0.03MPa，研磨時間為 1 分鐘。研磨表面經過清洗及乾燥，刮傷存在的確認與銅薄膜相同。

以上的評估結果發現，以實例 1、實例 2-[1]與實例 2-[2] 的之水溶性分散液研磨銅薄膜或 LKD 薄膜，並無刮傷的產生，且不論聚合物粒子之濃度為何。如圖一結果所示，濃度 1% 聚合物粒子之加入使研磨速率顯著地增加，添加更多量將使研磨速率增加更多。加入濃度 1% 聚合物粒子所造成的蝕刻速率也比未添加聚合物粒子為低，亦即達到一適當蝕刻速率 75 埃/分鐘，當聚合物粒子繼續增加時，蝕刻速率幾乎為定值。

### 實例 3-5 (含合成實例 2-4 之聚合物粒子之水溶性分散液)

將合成實例 2-4 所得之聚合物粒子 2% 與高硫酸鉀 0.5 % 加入離子交換水混合，再以氫氧化鉀調整 pH 值至表 1 所示，而製得水溶性分散液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (21.)

### 實例 6 (含合成實例 1 之聚合物粒子之水溶性分散液)

將合成實例 1 所得之聚合物粒子與離子交換水混合，濃度為 1.5%。再加入雙氧水於水溶性分散液中以取代高硫酸鉀，濃度為 5%，最後以氫氧化鉀調整 pH 值，而製得一水溶性分散液。

### 比較實例 1-3 (含比較合成實例 1-3 之聚合物粒子之水溶性分散液)

採用相同於比較合成實例 1-3 之聚合物粒子，分別將聚合物粒子 2%與高硫酸鉀 0.5 %加入離子交換水混合，再以氫氧化鉀調整 pH 值，而製得水溶性分散液。

### 比較實例 4 (不含聚合物粒子之水溶性分散液)

將濃度 0.5 %高硫酸鉀加入離子交換水混合，再以氫氧化鉀調整 pH 值至 8.3，而製得一水溶性分散液。此水溶性分散液不含聚合物粒子。

### 比較實例 5 (含二氧化矽粒子之水溶性分散液)

將 50 克煙霧狀二氧化矽粒子(商品名稱“Aerosil #50”，Nihon Aerosil Co., Ltd.的產品)置於體積 2 公升之聚乙烯瓶中，加入 500 克離子交換水，之後以一超音波分散器分散粒子，製備成一含煙霧狀二氧化矽粒子之水溶性分散液。然後添加 3%高硫酸鉀水溶液 167 克，將混合液徹底攪拌。以氫氧化鉀調整 pH 值至 8.0，再添加離子交換水至總重量為 1 公斤。徹底攪拌該混合液並以 5- $\mu\text{m}$  孔徑之濾心加以過濾，而製得一水溶性分散液。

相同于實例一與實例二之方法，使用實例 3-6 以及比較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (22.)

實例 1-5 之水溶性分散液評估有無刮傷之存在及其蝕刻速率。以一 CMP 設備 (Lapmaster SFT Corporation 之型號“LPG-510”) 進行塗佈銅薄膜晶圓之研磨，研磨條件如下 (研磨條件(B))，研磨速率則依上列公式計算而得。

(研磨條件(B))

轉盤及研磨頭轉速：50 rpm

研磨負載：300 g/cm<sup>2</sup>

研磨材料供給速率：100 cc/分鐘

研磨時間：1 分鐘

研磨墊：多孔性聚氨基甲酸酯樹脂 (商品名稱“IC1000”/“SUBA400”雙層結構，Rodel-Nitta Corporation)

使用相同於實例 1 的方法研磨一 LKD 薄膜，並確認刮傷的存在，評估結果列於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(23.)

實例	水溶性分散液			銅薄膜			
	聚合物粒子(濃度)	氧化劑(濃度)	pH	研磨速率 (埃/分鐘)	蝕刻速率 (埃/分鐘)	刮傷	低介電常數 介電薄膜
1	合成實例 1(2%)	KPS(0.5%)	8.2	5300	75	無	無
2-(1)	合成實例 1(1%)	KPS(0.5%)	8.2	4200	75	無	無
2-(2)	合成實例 1(3%)	KPS(0.5%)	8.2	5700	75	無	無
3	合成實例 2(2%)	KPS(0.5%)	7.5	4400	55	無	無
4	合成實例 3(2%)	KPS(0.5%)	7.7	4600	50	無	無
5	合成實例 4(2%)	KPS(0.5%)	8.0	5150	55	無	無
6	合成實例 1(1.5%)	雙氧水(5.0%)	8.3	3490	40	無	無
比較實例 1	比較合成實例 1(2%)	KPS(0.5%)	8.1	150	45	無	無
2	比較合成實例 2(2%)	KPS(0.5%)	7.5	170	42	無	無
3	比較合成實例 3(2%)	KPS(0.5%)	8.0	210	50	無	無
4		KPS(0.5%)	8.3	30	230	多數刮傷	無
5	煙霧狀二氧化矽(2%)	KPS(0.5%)	8.1	750	135	刮傷	無



## 五、發明說明 (24.)

根據表 1 之結果顯示，以實例 3-6 任一之水溶性分散液研磨銅薄膜或 LKD 薄膜，並無刮傷的產生，同時研磨速率與蝕刻速率之間的平衡極優。另一方面，雖然比較實例 1-3 之任一水溶性分散液並未造成任何刮傷，其研磨速率卻非常低。使用比較實例 4 之水溶性分散液，則發現許多刮傷，且研磨速率非常低同時蝕刻速率非常高。使用比較實例 5 之水溶性分散液，則可發現刮傷，且研磨速率低同時蝕刻速率頗高。

### 實例 7 (含合成實例 5 之聚合物粒子之水溶性分散液)

將合成實例 5 所得之聚合物粒子與離子交換水混合，濃度為 2.0%。再分別加入高硫酸鉀 0.5% 與鄰羥基甲醛干 0.1% (salicylaldehyde)，最後以氫氧化鉀調整 pH 值至 8.3，而製得一水溶性分散液。

### 實例 8 (含合成實例 6 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 7 之方法製備水溶性分散液，除了採用合成實例 6 之聚合物粒子以取代合成實例 5 之聚合物粒子，另外再添加 0.02% 之苯基疊氮以取代鄰羥基甲醛干。

### 實例 9 (含合成實例 5 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 7 之方法製備水溶性分散液，除了增加合成實例 5 之聚合物粒子濃度為 3.5%，另外再添加 0.5% 的 2-甲基桂林酸 (quinaldinic acid) 以取代鄰羥基甲醛干，pH 值則調整至 9.1。

### 實例 10 (含合成實例 5 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 9 之方法製備水溶性分散液，除了合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (25.)

實例 5 之聚合物粒子，高硫酸鉀及 2-甲基桂林酸的濃度分別為 0.5%、0.8% 及 0.4%，pH 值則調整至 9.0。

### 實例 11 (含合成實例 6 之聚合物粒子之水溶性分散液)

將合成實例 6 所得之聚合物粒子與離子交換水混合，濃度為 2.0%。另分別加入高硫酸鉀 0.5 % 與 7-羥基-5-甲基-1,3,4- triazaindolizine 0.4% (7-hydroxy-5-methyl-1,3,4-triazaindolizine)，再以氫氧化鉀調整 pH 值至 8.6，而製得一水溶性分散液。

### 實例 12 (含合成實例 5 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 11 之方法製備水溶性分散液，除了採用合成實例 5 之聚合物粒子以取代合成實例 6 之聚合物粒子，再加入雙氧水於水溶性分散液中以取代高硫酸鉀，濃度為 5%，最後調整 pH 值至 8.9。

### 實例 13 (含合成實例 1 之聚合物粒子之水溶性分散液)

將合成實例 1 所得之聚合物粒子與離子交換水混合，濃度為 2.0%。再分別加入高硫酸鉀 1.0 % 與 2-甲基桂林酸 0.3%，最後以氫氧化鉀調整 pH 值至 9.0，而製得一水溶性分散液。

### 實例 14 (含合成實例 2 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 13 之方法製備水溶性分散液，除了採用合成實例 2 之聚合物粒子濃度 3.0% 以取代合成實例 1 之聚合物粒子，再加入 7-羥基-5-甲基-1,3,4- triazaindolizine 0.5% 以取代 2-甲基桂林酸，最後調整 pH 值至 8.5。

### 實例 15 (含合成實例 3 之聚合物粒子之水溶性分散液)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (26.)

使用相同於實例 13 之方法製備水溶性分散液，除了採用合成實例 3 之聚合物粒子以取代合成實例 1 之聚合物粒子，再加入鄰羥基甲醛干 0.2%以取代 2-甲基桂林酸，最後調整 pH 值至 8.5。

### 實例 16 (含合成實例 4 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 13 之方法製備水溶性分散液，除了採用合成實例 4 之聚合物粒子濃度 3.0%以取代合成實例 1 之聚合物粒子，再加入 2-甲基桂林酸 0.2%，最後調整 pH 值至 9.1。

### 比較實例 6 (含比較合成實例 4 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 7 之方法製備水溶性分散液，除了採用比較合成實例 4 之聚合物粒子，而且不添加鄰羥基甲醛干。

### 比較實例 7 (含比較合成實例 5 之聚合物粒子之水溶性分散液)

使用相同於實例 8 之方法製備水溶性分散液，除了採用比較合成實例 5 之聚合物粒子，而且不添加苯基疊氮。

分別將實例 7-16 與比較實例 6 及 7 所製備之水溶性分散液，採用相同於實例 1 及實例 2 之方法對塗佈銅薄膜的晶圓 (薄膜厚度：15,000 埃) 研磨，在研磨條件(A)狀況下，評估研磨速率、蝕刻速率、以及刮傷存在與否。LKD 薄膜也以相同於實例 1 之方法研磨，並確認刮傷之存在。評估結果列於表 2。

在上述之實例與比較實例中，銅薄膜厚度可經由直流電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 (27.)

4-探針方法量測片電阻而決定，此係使用一電阻測量儀（型號“Σ-5”，NPS Corp.製造），再根據以下公式由片電阻與銅電阻值計算其厚度。

$$\text{銅薄膜厚度 (埃)} = [\text{片電阻值 } (\Omega/\text{cm}^2) \times \text{銅電阻值 } (\Omega/\text{cm})] \times 10^8$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(28.)

實例	水溶性分散液				銅薄膜			低介電常數介電薄膜	
	聚合物粒子(濃度)	氧化劑(濃度)	複合劑(濃度)	pH	研磨速率 (埃/分鐘)	蝕刻速率 (埃/分鐘)	刮傷	刮傷	
7	合成實例 5(2%)	KPS(0.5%)	鄰羥基甲醛干(0.5%)	8.3	2300	15	無	無	
8	合成實例 6(2%)	KPS(0.5%)	苯基疊氮(0.02%)	8.3	2550	10	無	無	
9	合成實例 5(3.5%)	KPS(0.5%)	2-甲基桂林酸(0.5%)	9.1	2850	15	無	無	
10	合成實例 5(0.5%)	KPS(0.8%)	2-甲基桂林酸(0.4%)	9.0	2430	13	無	無	
11	合成實例 6(2%)	KPS(0.5%)	HMT (0.4%)	8.6	3050	17	無	無	
12	合成實例 5(2%)	雙氧水(5.0%)	HMT (0.4%)	8.9	2660	16	無	無	
13	合成實例 1(2%)	KPS(1.0%)	2-甲基桂林酸(0.3%)	9.0	2150	10	無	無	
14	合成實例 2(3%)	KPS(1.0%)	HMT (0.5%)	8.5	1950	5	無	無	
15	合成實例 3(2%)	KPS(1.0%)	鄰羥基甲醛干(0.2%)	8.5	2010	15	無	無	
16	合成實例 4(3%)	KPS(1.0%)	2-甲基桂林酸(0.2%)	9.1	1850	5	無	無	
比較實例 6	比較合成實例 4(2%)	KPS(0.5%)	-	8.3	150	15	無	無	
比較實例 7	比較合成實例 5(2%)	KPS(0.5%)	-	8.3	170	15	無	無	

BTA: 苯基疊氮

HMT: 7-羥基-5-甲基-1,3,4-三嗪啉

## 五、發明說明 (29.)

根據表 2 結果顯示，使用實例 7-16 之水溶性分散液，可達到足夠之研磨速率，同時蝕刻速率也落在較佳範圍內，並且研磨銅薄膜或 LKD 薄膜時，未有刮傷的產生。然而，雖然比較實例 6 及 7 之水溶性分散液並無刮傷或蝕刻速率等問題，其研磨速率卻非常低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於化學機械研磨之水溶性分散液 )

本發明係關於一種用於化學機械研磨之水溶性分散液，其目的之一係提供一種不會造成研磨表面刮傷之 CMP 水溶性分散液，同時使用在銅及其類似者之研磨上，又具有足夠之研磨速率。本發明之水溶性分散液含有水以及具一特殊官能基之聚合物所組成之聚合物粒子，且其亦可含有一複合劑、一可於研磨表面上形成鈍化薄膜之化合物及/或含有一氧化劑。特殊官能基為一可與被研磨表面金屬反應之官能基或可形成陽離子之官能基，較佳者由氨基、吡啶基及丙烯基醯胺群中擇選。聚合物可使用一具有特殊官能基之起始劑及/或單體獲致。聚合物也可具有一交連結構。

英文發明摘要 (發明之名稱： Aqueous dispersion for chemical mechanical polishing )

It is an object of the invention to provide an aqueous dispersion for CMP that produces no scratches on polishing surfaces and that polishes with an adequate rate, when used for polishing of copper and the like. The aqueous dispersion of the invention contains water and polymer particles composed of a polymer with a specific functional group, and it may also contain a complexing agent, a compound that forms a passivation film on polishing surfaces and/or an oxidizing agent. The specific functional group is a functional group that can react with the metals of polishing surfaces or that can form a cation, and it is preferably selected from among amino, pyridyl and acrylamide groups. The polymer can be obtained using a initiator and/or monomer possessing the specific functional group. The polymer may also have a crosslinked structure.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

第 89116140 號專利案修正本

89.12.30

修正  
補充

申請日期	89.8.10
案號	89116140
類別	C09G1/02, C09K 3/14, H01L 21/321

公告本

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 新型名稱	中 文	用於化學機械研磨之水溶性分散液
	英 文	Aqueous dispersion for chemical mechanical polishing
二、發明 創作人	姓 名	一、元成 正之 MOTONARI MASAYUKI 日本 JAPAN
	國 籍	日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 JSR 股份有限公司內 c/o JSR Corporation, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN
住、居所	姓 名	二、服部 雅幸 HATTORI MASAYUKI 日本 JAPAN
	國 籍	日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 JSR 股份有限公司內 c/o JSR Corporation, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN
三、申請人	姓 名 (名稱)	日商 JSR 股份有限公司 JSR Corporation ジェイエスアール株式會社
	國 籍	日本 JAPAN
住、居所 (事務所)	姓 名	日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN
	代 表 人 姓 名	松本 榮一 MATSUMOTO EIICHI



申請日期	
案 號	
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用於化學機械研磨之水溶性分散液
	英 文	Aqueous dispersion for chemical mechanical polishing
二、發明 創作人	姓 名	三、川橋 信夫 KAWAHASHI NOBUO
	國 籍	日 本 JAPAN
	住、居所	日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 JSR 股份有限公司內 c/o JSR Corporation, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

## 六、申請專利範圍

## 第 89116140 號專利案申請專利範圍修正本

1. 一種用於化學機械研磨之水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子、複合劑與水，該聚合物粒子係由分子中具有可與被研磨表面金屬反應之至少有一來自氨基以及吡啶基之官能基之聚合物所組成，該聚合物具有一交連結構，該具有交連結構之聚合物粒子係由做為可交連結合單體之多價丙烯酸鹽化合物進行異分子聚合反應而合成，該多價丙烯酸鹽化合物係一選自於該組，其由聚乙二醇二丙烯酸鹽(polyethyleneglycol diacrylate)、聚乙二醇二甲基丙烯酸鹽(polyethyleneglycol dimethacrylate)、1,3-丁二醇二丙烯酸鹽(1,3-butyleneglycol diacrylate)、1,6-己二醇二丙烯酸鹽(1,6-hexaneglycol diacrylate)、新戊二醇二丙烯酸鹽(neopentylglycol diacrylate)、聚丙二醇二丙烯酸鹽(polypropyleneglycol diacrylate)、2,2'-二(4-丙烯氧基丙氧基苯基)丙烷(2,2'-bis(4-acryloxypropyloxyphenyl)propane)、2,2'-二(4-丙烯氧基二乙氧基苯基)丙烷(2,2'-bis(4-acryloxydiethoxyphenyl)propane)、三甲基醇乙烷三丙烯酸鹽(trimethylolethane triacrylate)、三甲基醇丙烷三丙烯酸鹽(trimethylolpropane triacrylate)、三甲基醇丙烷三甲基丙烯酸鹽(trimethylolpropane trimethacrylate)、四甲基醇甲烷三丙烯酸鹽(tetramethylolmethane triacrylate)、四甲基醇甲烷四丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

酸鹽(tetramethylolmethane tetraacrylate)、二乙二醇二甲基丙烯酸鹽(diethyleneglycol dimethacrylate)、三乙二醇二甲基丙烯酸鹽(triethyleneglycol dimethacrylate)、聚乙二醇二甲基丙烯酸鹽(polyethyleneglycol dimethacrylate)、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸鹽(1,3-butylene glycol dimethacrylate)、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸鹽(1,4-butylene glycol dimethacrylate)、1,6-己二醇二甲基丙烯酸鹽(1,6-hexaneglycol dimethacrylate)、新戊二醇二甲基丙烯酸鹽(neopentylglycol dimethacrylate)、二丙二醇二甲基丙烯酸鹽(dipropylene glycol dimethacrylate)、聚丙二醇二甲基丙烯酸鹽(polypropylene glycol dimethacrylate)、2,2'-二(4-甲基丙烯酸氧基二乙氧基苯基)丙烷(2,2'-bis(4-methacryloxydiethoxyphenyl)propane)、三甲基醇乙烷三甲基丙烯酸鹽(trimethylolthane trimethacrylate)所組成，該聚合物粒子係由一於一分子中至少含有一選自於氨基以及吡啶基之聚合物所組成，而且該聚合物於核心聚合物存在下生成於核心聚合物之表面上，該複合劑係為苯並三唑(benzotriazole)、甲苯三唑(tolyltriazole)、硫脲(thiourea)、苯並咪唑(benzimidazole)、benzofloxane、2,1,3-苯並噻二唑(2,1,3-benzothiadiazole)、2-氫硫基苯並噻唑(2-mercapto benzothiazole)、2-氫硫基苯並噻二唑(2-mercapto benzothiadiazole)、2-氫硫基苯並噁唑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- (2-mercaptobenzooxazole)、蜜胺(melamine)、水楊基乙醛肟 (salicylaldoxime)、o-苯二胺(o-phenylenediamine)、m-苯二胺(m-phenylenediamine)、兒茶酚(catechol)、o-氨基酚(o-aminophenol)、喹哪啶酸(quinaldic acid)以及 7-氫氧基 -5- 甲基 -1, 3, 4- 三氮雜中氮茛 (7-hydroxy-5-methyl-1,3,4-triazaindolizine)。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，複合劑於水溶性分散液中之含量為 0.001 至 0.5 重量百分比，以該水溶性分散液為 100 重量百分比。
  3. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其進一步含有一氧化劑。
  4. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，所述之核心粒子係為一選自於聚苯乙烯(polystyrene)以及聚甲基甲基丙烯酸鹽(polymethyl methacrylate)之粒子。
  5. 一種用於化學機械研磨之水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子與水，該聚合物粒子係由分子中具有可與被研磨表面金屬反應之至少有一來自氨基以及吡啶基之官能基之聚合物所組成，該聚合物具有一交連結構，該聚合物係使用一種單體而獲得，其為一選自於該組，由以做為可將一氨基引入於該分子之單體之 3-氨基-2-氫氧丙基(甲基)丙烯酸鹽(3-amino-2-hydroxypropyl(meth)acrylate)、2-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

(2-dimethylaminoethyl (meth)acrylate)、2-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸鹽(2-diethylaminoethyl (meth)acrylate)、2-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸鹽(2-dimethylaminopropyl (meth)acrylate)、3-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸鹽(3-dimethylaminopropyl (meth)acrylate)、2-(二甲基氨基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸鹽(2-(dimethylaminoethoxy)ethyl (meth)acrylate)、2-(二乙基氨基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸鹽(2-(diethylaminoethoxy)ethyl (meth)acrylate)以及3-(二甲基氨基乙氧基)丙基(甲基)丙烯酸鹽(3-(dimethylaminoethoxy)propyl (meth)acrylate)，以及以做為可將一吡啶基引入於該分子之單體之2-乙烯吡啶(2-vinylpyridine)以及4-乙烯吡啶(4-vinylpyridine)所組成。

6. 根據申請專利範圍第5項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其進一步含有一複合劑。
7. 根據申請專利範圍第6項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，所述之複合劑係一選自於該組，其由苯並三唑、甲苯三唑、硫脲、苯並咪唑、2,1,3-苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噁唑、蜜胺、水楊基乙醛肟、o-苯二胺、m-苯二胺、兒茶酚、o-氨基酚、喹哪啶酸以及7-氫氧基-5-甲基-1,3,4-三氮雜中氮茛所組成。
8. 根據申請專利範圍第7項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，複合劑於水溶性分散液中之含量為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

0.001 至 0.5 重量百分比，以該水溶性分散液為 100 重量百分比。

9. 根據申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其進一步含有一氧化劑。
10. 一種用於化學機械研磨之水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子、複合劑與水，該聚合物粒子係由分子中含可形成陽離子之至少有一來自氨基以及吡啶基之官能基之聚合物所組成，該聚合物具有一交連結構，所述具有交連結構之聚合物係由做為可交連結合單體之多價丙烯酸鹽化合物進行異分子聚合反應而合成，所述之多價丙烯酸鹽化合物係一選自於該組，其由聚乙二醇二丙烯酸鹽、乙二醇二甲基丙烯酸鹽、1, 3-丁二醇二丙烯酸鹽、1, 6-己二醇二丙烯酸鹽、新戊二醇二丙烯酸鹽、聚丙二醇二丙烯酸鹽、2, 2'-二(4-丙烯氧基丙氧基苯基)丙烷、2, 2'-二(4-丙烯氧基二乙氧基苯基)丙烷、三甲基醇乙烷三丙烯酸鹽、四甲基醇甲烷三丙烯酸鹽、四甲基醇甲烷四丙烯酸鹽、二乙二醇二甲基丙烯酸鹽、三乙二醇二甲基丙烯酸鹽、聚乙二醇二甲基丙烯酸鹽、1, 3-丁二醇二甲基丙烯酸鹽、1, 4-丁二醇二甲基丙烯酸鹽、1, 6-己二醇二甲基丙烯酸鹽、新戊二醇二甲基丙烯酸鹽、二丙二醇二甲基丙烯酸鹽、聚丙二醇二甲基丙烯酸鹽、2, 2'-二(4-甲基丙烯氧基二乙氧基苯基)丙烷、三甲基醇乙烷三甲基丙烯酸鹽所組成，及所述之聚合物粒子係由一於一分子中至少含有一選自於氨基以及吡啶基之聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

物所組成，而且該聚合物於核心聚合物存在下生成於核心聚合物之表面上，所述之複合劑係為苯並三唑、甲苯三唑、硫脲、苯並咪唑、benzofloxane、2, 1, 3-苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噻唑、2-氫硫基苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噁唑、蜜胺、水楊基乙醛肟、o-苯二胺、m-苯二胺、兒茶酚、o-氨基酚、喹哪啶酸以及 7-氫氧基-5-甲基-1, 3, 4-三氮雜中氮茛。

11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，複合劑於水溶性分散液中之含量為 0.001 至 0.5 重量百分比，以該水溶性分散液為 100 重量百分比。
12. 根據申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其進一步含有一氧化劑。
13. 根據申請專利範圍第 10 項或第 11 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，所述之核心粒子係由一選自於聚苯乙烯以及聚甲基甲基丙烯酸鹽之粒子。
14. 一種用於化學機械研磨之水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子與水，該聚合物粒子係由分子中含可形成陽離子之至少有一來自氨基以及吡啶基之官能基之聚合物所組成，該聚合物具有一交連結構，所述之聚合物係使用一種單體而獲得，其為一種選自於該組，其由以做為可將一氨基引入於該分子之單體之 3-氨基-2-氫氧丙基(甲基)丙烯酸鹽、2-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸鹽、2-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸鹽、2-二甲基氨基丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

- 基(甲基)丙烯酸鹽、3-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸鹽、2-(二甲基氨基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸鹽、2-(二乙基氨基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸鹽以及 3-(二甲基氨基乙氧基)丙基(甲基)丙烯酸鹽，以及以做為可將一吡啶基引入於該分子之單體之 2-乙烯吡啶以及 4-乙烯吡啶所組成。
15. 根據申請專利範圍第 14 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其進一步含有一複合劑。
16. 根據申請專利範圍第 15 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，所述之複合劑係一選自於該組，其由苯並三唑、甲苯三唑、硫脲、苯並咪唑、benzofloxane、2, 1, 3-苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噻唑、2-氫硫基苯並噻二唑、2-氫硫基苯並噁唑、蜜胺、水楊基乙醛肟、o-苯二胺、m-苯二胺、兒茶酚、o-氨基酚、喹哪啶酸以及 7-氫氧基-5-甲基-1,3,4-三氮雜中氮茛所組成。
17. 根據申請專利範圍第 16 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其中，所述之複合劑於水溶性分散液中之含量為 0.001 至 0.5 重量百分比，以該水溶性分散液為 100 重量百分比。
18. 根據申請專利範圍第 14 項或第 15 項所述之用於化學機械研磨之水溶性分散液，其進一步含有一氧化劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



修正  
補充

圖一

