



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I876165 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：111118313

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*C08F12/26 (2006.01)**C08F20/34 (2006.01)**C08F26/06 (2006.01)**C08G73/06 (2006.01)**C09G1/02 (2006.01)**C09K3/14 (2006.01)**B24B37/04 (2012.01)**H01L21/306 (2006.01)**H01L21/321 (2006.01)**H01L21/768 (2006.01)*

(30)優先權：2021/05/20 美國

63/191,047

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司(美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國(72)發明人：拉比格 格雷戈爾 LARBIG, GREGOR (DE)；克爾許 皮爾 KIRSCH, PEER
(DE)；史坦德 馬帝亞斯 STENDER, MATTHIAS (DE)；史 曉波 SHI, XIAOBO
(US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

TW 201504410A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 102 頁

(54)名稱

基於咪唑鎗的聚（離子性液體）及其用途

(57)摘要

本發明揭示基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的合成。化學機械平坦化(CMP)漿料包含研磨料；活化劑；氧化劑；包含基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的添加物；及水。在該 CMP 漿料中使用合成的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)可降低於高選擇性鎢漿料中的淺盤化現象及侵蝕作用。

Synthesis of imidazolium-based poly(ionic liquid)s is disclosed. Chemical Mechanical Planarization (CMP) slurries comprise abrasives; activator; oxidizing agent; additive comprising imidazolium-based poly(ionic liquid); and water. The use of the synthesized imidazolium-based poly(ionic liquid)s in the CMP slurries reduces dishing and erosion in highly selective tungsten slurries.



公告本

I876165

【發明摘要】

【中文發明名稱】 基於咪唑鎗的聚(離子性液體)及其用途

【英文發明名稱】 IMIDAZOLIUM-BASED POLY(IONIC LIQUID)S AND

USE THEREFORE

【中文】

本發明揭示基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的合成。化學機械平坦化(CMP)漿料包含研磨料；活化劑；氧化劑；包含基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的添加物；及水。在該CMP漿料中使用合成的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)可降低於高選擇性鎢漿料中的淺盤化現象及侵蝕作用。

【英文】

Synthesis of imidazolium-based poly(ionic liquid)s is disclosed. Chemical Mechanical Planarization (CMP) slurries comprise abrasives; activator; oxidizing agent; additive comprising imidazolium-based poly(ionic liquid); and water. The use of the synthesized imidazolium-based poly(ionic liquid)s in the CMP slurries reduces dishing and erosion in highly selective tungsten slurries.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 基於咪唑鎗的聚(離子性液體)及其用途

【英文發明名稱】 IMIDAZOLIUM-BASED POLY(IONIC LIQUID)S AND

USE THEREFORE

【技術領域】

相關申請案之相互參照

【0001】 本案請求2021年5月20日申請的美國臨時申請案序號第63/191,047號的優先權，在此以引用的方式將全文併入本文。

【0002】 本發明關於基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的合成方法及其用途。

【先前技術】

【0003】 本發明也關於基於咪唑鎗的聚(離子性液體)在半導體裝置的生產中用於進行化學機械平坦化之化學機械平坦化或拋光(“CMP”)漿料(或組合物或配方)、拋光方法及拋光系統中當作添加物的用途。特別是，本發明關於適用於拋光包括含鎢金屬材料的圖案化半導體晶圓的拋光漿料。

【0004】 積體電路通過使用眾所周知的多層互連件來互連。互連件結構一般具有第一金屬化層、互連件層、第二金屬化層，並且通常具有第三金屬化層及後繼金屬化層。層間介電材料例如二氧化矽及有時候低k材料係用以電隔離矽基材或阱中的不同金屬化層。該不同互連件層之間的電連接係通過使用金屬化通孔，特別是鎢通孔完成。美國專利第4,789,648號描述一種於絕緣膜中製備多重金屬化層及金屬化通孔的方法。以類似的方式，金屬接觸點係用於互連

件層與阱中形成的裝置之間形成電連接。該金屬通孔及接觸點一般用鎢填充並且一般採用黏附層例如氮化鈦(TiN)及/或鈦將金屬層例如鎢金屬層黏附於該介電材料。

【0005】 在一半導體製程中，金屬化通孔或接觸點係藉由毯覆式鎢沉積緊接著CMP步驟形成。在典型的製程中，將通孔蝕刻通過該層間介電質(ILD)到互連線或半導體基材。接下來，一般皆在該ILD上形成薄黏附層例如氮化鈦及/或鈦並且將其引導至該蝕刻通孔中。然後，在該黏附層上面毯覆沉積一鎢膜並且進入該通孔中。該沉積持續進行到用鎢填充該通孔為止。最後，藉由CMP移除過量鎢以形成金屬通孔。

【0006】 在另一半導體製程中，鎢用作電晶體中的閘極材料，因為其電氣特性優於傳統上用作閘極材料的多晶矽，如A. Yagishita等人在IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON, VOL. 47, NO. 5, MAY 2000中所教導的。

【0007】 在典型CMP製程中，該基材與旋轉拋光墊直接接觸。載具對該基材的背面施加壓力。在該拋光製程中，該墊和工作檯旋轉，同時保持一向下的力抵住該基材背面。研磨料及化學反應性溶液，通常稱為拋光“漿料”、拋光“組合物”或拋光“配方”，在拋光期間沉積於該墊上，其中該墊相對於晶圓的旋轉及/或移動將前述漿料帶入該拋光墊與該基材表面之間的空間。該漿料藉由與被拋光的膜發生化學反應引發該拋光製程。當漿料提供到該晶圓/墊界面時，藉由該墊相對於該基材的旋轉運動來促進該拋光製程。以此方式繼續進行拋光直到移除該絕緣體上期望的膜為止。咸認為該CMP中鎢的移除係由於機械磨損與鎢氧化之間的協同作用接著才溶解造成。

【0008】 儘管其表面看起來相對簡單，但是化學機械平坦化(CMP)係一高度複雜的製程。其重要性在於使技術能夠滿足過去和未來對裝置擴展的要求及半導體業的新趨勢，這是無可爭議的。晶圓、漿料和墊子之間的多重相互作用以及一般製程參數決定了該CMP的結果。最後，CMP中的材料移除係化學力與機械力之間複雜相互作用的結果。半導體裝置製造中使用了大量材料，所有材料皆需要優化的CMP製程。對完全不同材料例如介電材料、阻障層及金屬層的組合進行同時拋光是CMP的真正挑戰。

【0009】 未來的工業需求對於高選擇性的漿料，其金屬移除率與介電質移除率有很大差異，非常感興趣。然而，這些高選擇性漿料的使用存有缺陷。金屬層很容易被過度拋光，產生“淺盤化”效應。另一不可接受的缺陷稱為“侵蝕”，其描述具有介電質的區域與密集的金屬通孔或溝槽陣列之間的形貌差異。

【0010】 CMP 的常見問題之一，特別是在金屬應用例如鎢中，是如何控制形貌缺陷例如侵蝕及淺盤化。

【0011】 水基漿料被認為是改善未來裝置的CMP性能的主要驅動力。該漿料發展不僅影響不同層之間的移除率及選擇性，而且也控制該拋光製程期間的缺陷。一般而言，該漿料組合物係具有不同功能的研磨料及化學成分的複雜組合。

【0012】 US 5,876,490描述該拋光漿料的用途，該拋光漿料包含研磨粒，並且顯現出正應力效應(normal stress effect)，並且另外包含具有與前述研磨粒相關的電荷的離子部分不同的聚電解質(polyelectrolyte)，其中前述聚電解質的

濃度為前述研磨粒的約5至約50重量百分比且其中前述聚電解質具有約500至約10,000的分子量。

【0013】 美國專利第6,776,810號描述使用具有15,000或更高分子量的帶正電的聚電解質在具有二氧化矽或氧化鋁顆粒的CMP漿料中用於金屬基材上的用途。本專利中提到多種不同陽離子均聚物及共聚物。

【0014】 US 7,247,567描述一種通過使用包含鎢蝕刻劑、鎢蝕刻抑制劑及水的組合物對包含鎢的基材進行化學機械拋光的方法，其中該鎢拋光抑制劑為包含至少一重複基團的聚合物、共聚物或聚合物共混物，該重複基團包含至少一含氮雜環或三級或四級氮原子。本發明另外提供一種特別適用於拋光含鎢基材的化學機械拋光組合物。

【0015】 US 7,994,057揭示一種包含用本發明的拋光組合物對基材進行化學機械拋光的方法，該拋光組合物包含液體載體、陽離子聚合物及已經用胺基矽烷化合物處理過的研磨粒。

【0016】 美國專利第8,858,819號描述具有大正電荷密度的聚合物(聚伸烷基亞胺)作為鎢漿料中的抑制劑的用途。

【0017】 US 8,492,276描述陽離子水溶性聚合物在酸性(pH 1至3)鎢漿料中的用途。其列出多種不同類型的陽離子聚合物，並且於圖案化晶圓上評估多配方。其報告良好的形貌表現，但是沒有提供具體的淺盤化值(dishing value)。

【0018】 US 8,480,920描述一種用以拋光包括含鎢的佈線層的拋光靶之化學機械拋光水性分散液，該化學機械拋光水性分散液包括：(A)陽離子水溶性聚合物；(B)鐵(III)化合物；(C)由BET法所求出的比表面積算出的平均粒徑為10至60 nm之膠態二氧化矽，該陽離子水溶性聚合物(A)的含量(M_A)(質量%)及該膠

態二氧化矽(C)的含量(M_c) (質量%)滿足此關係“ $MA/MC=0.0001$ 至 0.003 ”，並且該化學機械拋光水性分散液的pH為1至3。

【0019】 US 8,808,573及US 9,633,863描述一種適用於在化學機械拋光(CMP)製程中拋光含氮化矽的基材之酸性水性拋光組合物。使用時該組合物包含約0.01至約2重量百分比的顆粒煅燒二氧化鈾研磨料、約10至約1000 ppm的至少一陽離子聚合物、視需要地約10至約2000 ppm的聚氧化烯聚合物；及其水性載體。該至少一陽離子聚合物係選自聚(乙烯基吡啶)聚合物及聚(乙烯基吡啶)聚合物和季銨取代聚合物的組合。其也提供使用該組合物拋光基材及從基材選擇性移除氮化矽優先於移除多晶矽的方法。

【0020】 US 9,358,659描述一種化學機械拋光組合物，其包含(a)研磨粒、(b)聚合物及(c)水，其中(i)該聚合物具有一總電荷，(ii)該研磨粒具有在不存在該聚合物的情況下測量的 ζ 電位 Z_a 並且該研磨粒具有在存在該聚合物的情況下測量的 ζ 電位 Z_b ，其中該 ζ 電位 Z_a 係與該聚合物的總電荷具有相同符號的數值，並且(iii) $I\zeta$ 電位 $Z_bI > I\zeta$ 電位 Z_aI 。本發明也提供一種用該拋光組合物拋光基材的方法。

【0021】 US 9,631,122描述化學機械拋光組合物及使用該組合物將含鎢基材的表面平坦化的方法，該組合物含有二氧化矽研磨粒及陽離子表面活性劑。

【0022】 US 6,083,838描述對CMP漿料添加表面活性劑以將金屬，特別是鎢表面平坦化。在一具體實例中，該方法包含選擇含有研磨料及氧化劑的習用組分的漿料。已知該氧化劑具有已知的氧化速率並且能夠將該金屬氧化。此具體實例另外包含藉由改變該漿料的性質使該金屬暴露於該氧化劑的速率降低，

於降低的速率下將該金屬氧化以形成該金屬的氧化物，並且用該研磨料移除該氧化物以產生該半導體晶圓的平坦化表面。

【0023】 在CMP中，特別是在金屬應用例如鎢中常遇到的問題之一係鎢線的淺盤化及金屬線陣列的侵蝕。淺盤化及侵蝕係定義該拋光晶圓平面度的關鍵CMP參數。線的淺盤化通常會隨著更寬的線而增加。陣列的侵蝕通常會隨著圖案密度提高而增加。

【0024】 鎢CMP漿料必須調配成使該淺盤化現象及侵蝕作用能被減至最低程度以滿足特定功能裝置的設計目標。

【0025】 找到控制形貌缺陷例如侵蝕及淺盤化的解決方案係未來CMP要求的關鍵。仍然需要可在拋光時降低盤化及侵蝕同時保持合宜的移除速率之新穎的鎢CMP漿料。

【發明內容】

【0026】 本發明藉由提供智能設計的鎢CMP漿料、系統及方法來滿足該需要，其使用該CMP漿料使淺盤化及侵蝕的表面缺陷減至最低程度同時保持金屬層，明確地說鎢膜，的合宜拋光。

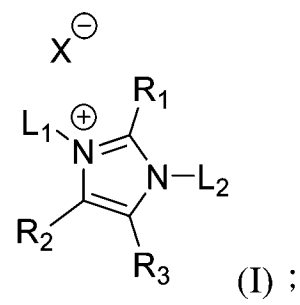
【0027】 本發明關於基於咪唑鎘的聚(離子性液體)及其於鎢CMP中的用途。

【0028】 更明確的說，本發明揭示某些基於咪唑鎘的聚(離子性液體)的合成；並且在 CMP 漿料中使用該合成的基於咪唑鎘的聚(離子性液體)以減少於高選擇性鎢漿料中所述的淺盤化及侵蝕問題。

【0029】 該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係於單體的主鏈、側鏈或主鏈和側鏈二者中具有咪唑鎗基的陽離子聚合物。

【0030】 除此之外，下文將概述本發明的幾個特定態樣。

態樣 1：一種基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其包含至少一具有至少一結構(I)的咪唑鎗基之單體：



其中

(a) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的一或更多側鏈中；

其中

L₁ 及 L₂ 中的其一係將咪唑鎗環連至該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈之共價鍵或間隔基，並且包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中該主鏈係由選自由乙烯基、烯丙基、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、矽氧烷、馬來醯亞胺、降冰片烯及其組合所組成的群組之可聚合基團聚合之後形成；

L₁ 及 L₂ 中的另一者係選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH₂ 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

R_1 、 R_2 、 R_3 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代； R_2 及 R_3 也可連接成一環狀單元；較佳地， $R_1 = R_2 = H$ ；

並且

陰離子 X^- 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[C_2F_5BF_3]^-$ 、羧酸根 $RCOO^-$ (其中 $R = H$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、 $MeOSO_3^-$ 、 $MeSO_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

(b) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈中；

其中

L_1 及 L_2 各自獨立地包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

L_1 、 L_2 或 L_1 及 L_2 二者可經由合適的官能基將該至少一咪唑鎗基連至該主鏈以形成該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)；其中該合適的官能基係選自由酯、醯胺、胺基甲酸酯、醚、硫醚、醯亞胺及其組合所組成的群組；

R_1 、 R_2 、 R_3 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代； R_2 及 R_3 也可連接成一環狀單元；較佳地， $R_1 = R_2 = H$ ；

並且

陰離子 X^- 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[C_2F_5BF_3]^-$ 、羧酸根 $RCOO^-$ (其中 $R = H$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸

根、 MeOSO_3^- 、 MeSO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 **Me** 係甲基；

及

(c) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於如以上(a)中定義的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)之一或更多側鏈中及位於以上(b)中定義的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)之主鏈中。

態樣 2：如態樣 1 之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其中該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)具有含用於(a)的 L_1 及 L_2 的可聚合基團之可交聯單體。

態樣 3：如態樣 1 之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其中該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係包含選自(a)、(b)及(e)非離子單體中的至少二不同單體之共聚物，該非離子單體係選自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、馬來醯亞胺、乙烯基苯、其他乙烯基型單體、乙二醇、矽氧烷、降冰片烯、其組合或其他可與(a)和(b)形成共聚物的單體所組成的群組。

態樣 4：如態樣 1 之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其中該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的聚合係選自由自由基聚合(free radical polymerization)、可逆加成斷裂鏈轉移聚合(RAFT)、氮氧化物媒介聚合(NMP)、原子轉移反應聚合(ATRP)、開環聚合(ROMP)及聚縮合反應所組成的群組之方法。

態樣 5：如態樣 1 之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其中該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係嵌段共聚物。

態樣 6：如態樣 1 之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其中該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)具有至少一官能性陰離子作為還原劑或錯合劑。

態樣 7：如態樣 1 之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其中該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-

咪唑-3-鎢-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎢-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎢-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎢-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚 3-丁基-1H-咪唑-3-鎢醋酸鹽、聚 3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎢醋酸鹽、聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎢)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎢-共-乙烯基 3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎢)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎢)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎢丙烯酸)溴化物。

態樣 8：一種化學機械平坦化組合物，其包含含如態樣 1 至 7 中任一項之基於咪唑鎢的聚(離子性液體)的添加物。

態樣 9：一種化學機械平坦化組合物，其包含：

研磨料，其係選自由無機氧化物顆粒、金屬氧化物塗覆的無機氧化物顆粒、有機聚合物顆粒、金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒及其組合所組成的群組；

添加物，其包含如態樣 1 至 7 中任一項之基於咪唑鎢的聚(離子性液體)；

水；及視需要地

活化劑；

氧化劑；

腐蝕抑制劑；

淺盤化降低劑；

安定劑；

pH 調節劑。

態樣 10：一種用於化學機械平坦化之系統，其包含：

半導體基材，其包含至少一含鎢表面；

拋光墊；及

如態樣 8 至 9 中任一項之化學機械平坦化組合物；

其中該至少一含鎢表面與該拋光墊及該化學機械平坦化組合物接觸。

態樣 10：一種用於包含至少一含鎢表面的半導體基材的化學機械平坦化之拋光方法，其包括以下步驟：

- a) 使該至少一含鎢表面與拋光墊接觸；
- b) 遞送如態樣 8 至 9 中任一項之化學機械平坦化組合物；
- c) 用該化學機械平坦化組合物拋光該至少一含鎢表面。

【0031】該研磨料包括，但不限於無機氧化物顆粒、金屬氧化物塗覆的無機氧化物顆粒、有機聚合物顆粒、金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒及其組合。

【0032】該無機氧化物顆粒包括但不限於二氧化鈾、膠態二氧化矽、高純度膠態二氧化矽、發煙二氧化矽、膠態二氧化鈾、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋇顆粒。

【0033】該金屬氧化物塗覆的無機金屬氧化物顆粒包括但不限於二氧化鈾塗覆的無機氧化物顆粒，例如二氧化鈾塗覆的膠態二氧化矽、二氧化鈾塗覆的高純度膠態二氧化矽、二氧化鈾塗覆的氧化鋁、二氧化鈾塗覆的二氧化鈦、二氧化鈾塗覆的氧化鋇或任何其他二氧化鈾塗覆的無機金屬氧化物顆粒。

【0034】該有機聚合物顆粒包括，但不限於，聚苯乙烯顆粒、聚胺基甲酸酯顆粒、聚丙烯酸酯顆粒或任何其他有機聚合物顆粒。

【0035】該金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒係選自由二氧化鈾塗覆的有機聚合物顆粒、氧化鋇塗覆的有機聚合物所組成之群組。

【0036】 該研磨料的濃度可介於約0.01重量%至約30重量%，較佳為約0.05重量%至約10重量%，更佳為約0.1重量%至約2重量%。該重量百分比係相對於該組合物。

【0037】 該氧化劑包括，但不限於選自由過氧化氫、過氧化脲、過氧甲酸、過乙酸、丙烷過氧酸、經取代或未經取代的丁烷過氧酸、氫過氧乙醛、高碘酸鉀、過氧單硫酸銨所組成的群組之過氧化合物；及選自由亞硝酸鐵、 KClO_4 、 KBrO_4 、 KMnO_4 所組成的群組之非過氧化合物。

【0038】 該氧化劑濃度可介於約0.01重量%至約30重量%，而更佳為約0.5重量%至約10重量%。該重量百分比係相對於該組合物。

【0039】 包含該基於咪唑鎗的陽離子聚合物之添加物包括但不限於基於咪唑鎗的聚(離子性液體)。

【0040】 該添加物的一般用量介於 0.1至10,000 ppm、1 ppm至5,000 ppm、5至1,000 ppm 或 10至600 ppm。

【0041】 適用於降低該拋光組合物的pH之pH調節劑包括，但不限於，硝酸、硫酸、酒石酸、琥珀酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸、各種脂肪酸、各種聚羧酸及其混合物。適用於提高該拋光組合物pH之pH調節劑包括，但不限於，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙基銨、仲乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其混合物。

【0042】 該漿料的pH介於1與14之間，較佳為介於1與7之間，更佳為介於1與6之間，最佳為介於1與4之間。

【0043】 該CMP漿料可另外包含表面活性劑；分散劑；螯合劑；成膜防腐蝕劑(film-forming anticorrosion agent)；及殺菌劑。

【0044】 頃發現上述大分子與該鎢表面相互作用並且抑制該金屬的移除，使其有希望成為用於總體形貌控制，明確地說用於降低淺盤化及侵蝕的候選物。

【0045】 本發明的其他態樣、特徵及具體實例從隨後的揭示內容及後附申請專利範圍來看將更加明顯。

【0046】 本發明的具體實例可單獨使用或相互組合使用。

【實施方式】

【0047】 本發明關於可用於含鎢半導體裝置、基材或膜的化學機械平坦化(CMP)之漿料、系統及方法。本發明的CMP漿料使淺盤化現象及侵蝕作用降低，同時保持合宜的拋光移除速率。本發明關於基於咪唑鎘的聚(離子性液體)及其於鎢CMP中的用途。

【0048】 更明確的說，本發明揭示基於咪唑鎘的聚(離子性液體)的合成；並且證實該合成之基於咪唑鎘的聚(液體性液體)用於該CMP漿料中能減少前述於高選擇性鎢漿料中的淺盤化及侵蝕問題。

【0049】 本文引用的所有參考文獻，包括公開案、專利申請案及專利皆以引用的方式併入本文，其程度如同各自參考文獻被單獨地並具體地指示為藉由引用併入本文並在此完整闡述。

【0050】 在描述本發明的上下文中(尤其是在後附申請專利範圍的上下文中)，除非在本文中另行指明或與上下文明顯矛盾，否則措辭“一”及“該”及類似對象的使用應被解釋為涵蓋單數及複數。除非另行指明，否則措辭“包含”、“具有”、“包括”及“含有”應解釋為開放式措辭(即，意指“包括，但不限於，”)。除

非在此另行指明，否則本文中數值範圍的列舉僅意欲用作個別表示落於該範圍內的各自單獨值之簡寫方法，並且各自單獨值都被併入本說明書，就如同其於本文中被單獨引用一樣。除非本文另行指明或與上下文明顯矛盾，否則本文描述的所有方法皆可以任何合適的順序執行。除非另行請求，否則本文提供的任何及所有實施例或示例性語言(例如，“諸如”)之使用僅意欲更好地舉例說明本發明，並且不對本發明的範疇構成限制。說明書中的任何語言都不應解釋為表示任何未請求保護的元件對於實施本發明不可或缺。在說明書及申請專利範圍書中的措辭“包含”之使用包括更狹義的語言“基本上由...所組成”及“由...所組成”。

【0051】 本文描述的具體實例包括發明人已知之用於實施本發明的最佳方式。當閱讀前述說明時，那些具體實例的變型對於普通熟悉此技藝者而言將變得顯而易見。發明人期望熟練的技術人員適當地採用此變型，並且發明人希望以不同於本文具體描述的方式來實踐本發明。因此，本發明包括適用法律所允許的後附申請專利範圍所述標的之所有修飾及等同物。此外，除非本文另行指明或與上下文明顯矛盾，否則本發明涵蓋上述元件在其所有可能的變型的任何組合。

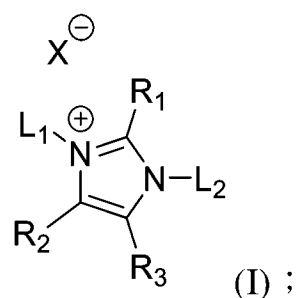
【0052】 為了便於參考，“微電子裝置”相當於為用於微電子、積體電路或計算機晶片應用而製造的半導體基材、平板顯示器、相變記憶體裝置、太陽能電池板及其他產品(包括包含太陽能基板、光伏電池及微機電系統(MEMS))。太陽能基板包括，但不限於，矽、非晶矽、多晶矽、單晶矽、CdTe、硒化銅銦、硫化銅銦及鎵上砷化鎵。該太陽能基板可經摻雜或未經摻雜。應當理解該措辭

“微電子裝置”並不意指以任何方式進行限制，而是包括最終將成為微電子裝置或微電子組件的任何基板。

【0053】 “實質上不含”在本文中定義為小於0.001重量%。“實質上不含”也包括0.000重量%。該措辭“不含”意指0.000重量%。

【0054】 如本文所用的，“約”意欲對應於所述值的 $\pm 5\%$ ，較佳地 $\pm 2\%$ 。

【0055】 在一態樣中，本發明係一種基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其包含至少一具有至少一結構(I)的咪唑鎗基之單體：



其中

(a) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的一或更多側鏈中；

其中

L_1 及 L_2 中的其一係將咪唑鎗環連至該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈之共價鍵或間隔基，並且包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中該主鏈係由選自由乙烯基、烯丙基、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、矽氧烷、馬來醯亞胺、降冰片烯及其組合所組成的群組之可聚合基團聚合之後形成；

L₁ 及 L₂ 中的另一者係選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH₂ 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

R₁、R₂、R₃ 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH₂ 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代；R₂ 及 R₃ 也可連接成一環狀單元；較佳地，R₁= R₂= H；

並且

陰離子 X 係選自由鹵離子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)、BF₄⁻、PF₆⁻、[C₂F₅BF₃]⁻、羧酸根 RCOO⁻ (其中 R = H、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、MeOSO₃⁻、MeSO₃⁻、CF₃COO⁻、CF₃SO₃⁻、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

(b) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈中；其中

L₁ 及 L₂ 各自獨立地包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中其 CH₂ 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

L₁, L₂ 或 L₁ 及 L₂ 二者可經由合適的官能基將該至少一咪唑鎗基連至該主鏈以形成該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)；其中該合適的官能基係選自由酯、醯胺、胺基甲酸酯、醚、硫醚、醯亞胺及其組合所組成的群組；

R₁、R₂、R₃ 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中 CH₂ 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代；R₂ 及 R₃ 也可連接成一環狀單元；較佳地，R₁= R₂= H；

並且

陰離子 X^- 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[C_2F_5BF_3]^-$ 、羧酸根 $RCOO^-$ (其中 $R = H$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、 $MeOSO_3^-$ 、 $MeSO_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

及

(c) 該至少一結構(I)的咪唑鎓基位於如以上(a)中定義的基於咪唑鎓的聚(離子性液體)之一或更多側鏈中及位於以上(b)中定義的基於咪唑鎓的聚(離子性液體)之主鏈中。

【0056】 該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)可藉由對應單體的適當聚縮合反應形成。除此之外，咪唑鎓基可於該聚合期間藉由合適的反應例如基於二胺、二羰基及醛的Debus-Radziszewski咪唑反應形成。

【0057】 該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)具有含用於(a)的 L_1 及 L_2 的可聚合基團之可交聯單體。

【0058】 該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)可為一種包含選自(a)、(b)及(e)非離子單體中的至少二不同單體之共聚物，該非離子單體係選自由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、馬來醯亞胺、乙烯基苯、其他乙烯基型單體、乙二醇、矽氧烷、降冰片烯、其組合或其他可與(a)和(b)形成共聚物的單體所組成的群組。

【0059】 該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)係嵌段共聚物。

【0060】 該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)可具有至少一官能性陰離子作為還原劑或錯合劑。

【0061】 該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的聚合可為選自由自由基聚合、可逆加成斷裂鏈轉移聚合(RAFT)、氮氧化物媒介聚合(NMP)、原子轉移反應聚合(ATRP)、開環聚合(ROMP)及聚縮合反應所組成的群組之方法。

【0062】 在另一態樣中，本發明係一種包含該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)作為添加物之化學機械平坦化(CMP)拋光組合物。

【0063】 該CMP漿料可包含研磨料、視需要地氧化劑(即，非自由基產生劑的氧化劑)、活化劑或觸媒、腐蝕抑制劑、淺盤化降低劑、安定劑及pH調節劑。

【0064】 該CMP漿料可另外包含表面活性劑；分散劑；螯合劑；成膜防腐蝕劑；殺菌劑；及拋光增強劑(polish enhancement agent)。

【0065】 該漿料的pH介於1與14之間，較佳為介於1與7之間，更佳為介於1與6之間，最佳為介於1與4之間。

【0066】 在所有此組合物中，其中參考包括零下限的重量百分比範圍討論該組合物的特定組分，應當理解該組合物的各個特定具體實例中可存有或沒有此組分，並且在存有此組分的情況下，其可以採用此組分的組合物之總重量為基準計低至0.00001重量百分比的濃度存在。

【0067】 在另一態樣中，本發明係一種使用包含該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的化學機械平坦化(CMP)拋光組合物之方法。

【0068】 在又另一態樣中，本發明係一種使用包含該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的化學機械平坦化(CMP)拋光組合物之系統。

研磨料

【0069】 任何合適的研磨料皆可使用。

【0070】 該CMP漿料中使用的研磨料包括，但不限於無機氧化物顆粒、金屬氧化物塗覆的無機氧化物顆粒、有機聚合物顆粒、金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒、表面改質的研磨料顆粒及其組合。

【0071】 該CMP漿料中使用的研磨料可為含有活化劑的顆粒(即，具有活化劑塗層的研磨料)；或不含活化劑的顆粒。

【0072】 該無機氧化物顆粒包括但不限於二氧化鈾、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鋯、尖晶石、鎢的氧化物或氮化物、氧化鋯顆粒或摻雜一或更多其他礦物質或元素的上述任一者及其任何組合。該氧化物研磨料可藉由多種技術中任何者來製造，包括溶凝膠、水熱、水解、電漿、熱解、氣凝膠、發煙及沉澱技術及其任何組合。

【0073】 沉澱的無機氧化物顆粒可藉由已知方法藉由金屬鹽和酸或其他沉澱劑的反應獲得。熱解金屬氧化物及/或類金屬氧化物顆粒係藉由於氧/氫焰中水解合適的可汽化起始材料獲得。一實例為來自四氯化矽的熱解二氧化矽。氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、二氧化矽、氧化鈾、氧化鋯及氧化釩的熱解氧化物及其化學和物理混合物是合適的。

【0074】 該金屬氧化物塗覆的無機金屬氧化物顆粒包括但不限於該二氧化鈾塗覆或氧化鋁塗覆的無機氧化物顆粒，例如，二氧化鈾塗覆的膠態二氧化矽、氧化鋁塗覆的膠態二氧化矽、二氧化鈾塗覆的高純度膠態二氧化矽、氧化鋁塗覆的高純度膠態二氧化矽、二氧化鈾塗覆的氧化鋁、二氧化鈾塗覆的氧化鈦、氧化鋁塗覆的氧化鈦、二氧化鈾塗覆的氧化鋯、氧化鋁塗覆的氧化鋯或任何其他二氧化鈾塗覆的或氧化鋁塗覆的無機金屬氧化物顆粒。

【0075】 該金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒係選自由二氧化鈾塗覆的有機聚合物顆粒、氧化鋯塗覆的有機聚合物顆粒所組成的群組。

【0076】 該有機聚合物顆粒包括，但不限於，聚苯乙烯顆粒、聚胺基甲酸酯顆粒、聚丙烯酸酯顆粒或任何其他有機聚合物顆粒。

【0077】 膠態二氧化矽顆粒及高純度膠態二氧化矽顆粒係較佳的研磨料顆粒。該二氧化矽可為沉澱二氧化矽、發煙二氧化矽、熱解二氧化矽、摻雜一或更多助劑的二氧化矽或任何其他基於二氧化矽的化合物中任何者。

【0078】 作為研磨料的膠態二氧化矽顆粒和高純度膠態二氧化矽顆粒也包括通過化學偶聯反應進行表面化學改質的二氧化矽顆粒，使此二氧化矽顆粒表面帶有不同的化學官能基，並且在CMP漿料中應用不同pH條件的情況下具有正電荷或負電荷。此表面化學改質的二氧化矽顆粒之實例包括但不限於， $\text{SiO}_2\text{-R-NH}_2$ 、 $\text{-SiO-R-SO}_3\text{M}$ ；其中舉例來說R可為 $(\text{CH}_2)_n$ 基團，並且n為1至12，並且舉例來說M可為鈉、鉀或銨。

【0079】 在一替代具體實例中，該二氧化矽可，舉例來說，藉由選自由溶凝膠法、水熱法、電漿法、發煙法、沉澱法及其任何組合所組成的群組之方法製造。

【0080】 該研磨料一般為研磨料顆粒的形式，並且通常為許多研磨料顆粒，由一種材料或不同材料的組合製成。一般，合適的研磨料顆粒或多或少為球形並且具有約10至700 nm、約20至500 nm或約30至300奈米(nm)的有效直徑(effective diameter)，但是個別顆粒尺寸可變化。聚集或黏聚顆粒形式的研磨料較佳為進一步加工以形成單獨的研磨料顆粒。

【0081】 研磨料顆粒可使用合適的方法例如離子交換來純化以移除可能有助於改善膠體穩定性的金屬雜質。或者，使用高純度研磨料顆粒。

【0082】 一般，上述研磨料可單獨使用或可組合使用。可能是有利的是將二或更多不同尺寸的研磨料顆粒或不同類型的研磨料組合起來以獲得優異的性能。

【0083】 該研磨料的濃度可介於0.01重量%到30重量%，較佳的範圍為約0.05重量%至約20重量%，更佳的範圍為約0.01到約10重量%，最佳的範圍為0.1重量%至2重量%。該重量百分比係相對於該組合物。

添加物

【0084】 本發明的CMP漿料包含屬於基於咪唑鎗的聚(離子性液體)之添加物。

【0085】 咸認為聚合物離子性液體為材料科學各個領域的關鍵元素。聚(離子性液體)結合了離子性液體的獨特特性與聚合物結構的可撓性和性質相，提供其於各種應用中具有巨大潛力的新穎性質和功能。

【0086】 咪唑鎗鹽係咪唑環經由該雜環中二氮原子的烷基化反應得到的衍生物。儘管咪唑具有很強的與作為配位子的金屬結合的能力，也具有與其他合適的結合伴體(binding partner)形成氫鍵的能力，但是該咪唑鎗鹽已經失去其金屬結合行為並且顯示出遠更弱的氫鍵能力，如Riduan, S. N.; Zhang, Y.於Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications. Chemical Society Reviews 2013, 42 (23), 9055中所述的。

【0087】咪唑鎓鹽係一種離子性液體並且具有高的化學和熱穩定性。除此之外，咪唑鎓基可被併入許多其他聚合物主鏈中，而不僅僅是乙烯基類型中。那些性質將該聚咪唑鎓化合物與之前在CMP應用中描述的聚乙烯基咪唑區分開來。

【0088】影響侵蝕及淺盤化的關鍵因素係聚合物添加物與不同帶電表面的靜電相互作用。基於 1-乙烯基咪唑或咪唑鎓化合物的聚合物可明顯區分其對該對應陽離子的pH依賴性。pKa值可用以揭露該咪唑鎓或咪唑陽離子的酸性特性。儘管乙烯基咪唑單體的pKa值為6.79，但是該聚乙烯基咪唑的pKa值係於3.6至4.9的範圍內。Journal of Materials Research 2009, 24 (5), 1700。

【0089】另一方面，單純1,3-二烷基咪唑鎓陽離子於DMSO或水中的pKa值經測定介於21至24。Molecules 2009, 14 (9), 3780。儘管這些數字僅部分可相比並且取決於幾個因素上，聚咪唑與基於聚咪唑鎓的聚合物之間的一般區別應該很清楚：該咪唑鎓基的特性允許CMP於遠更寬的pH範圍內使用這些添加物。換句話說，基於聚咪唑鎓的化合物於比其母體聚咪唑材料更寬的pH範圍內進行靜電相互作用。即使在通常進行鎢CMP的酸性條件下，聚乙烯基咪唑的離子化程度通常也不完全，這取決於該聚合物網狀結構中咪唑基的可及性。The Journal of Physical Chemistry B 2008, 112 (33), 10123。聚咪唑鎓聚合物已經攜帶陽離子並且不受CMP應用中不完全電離行為所影響。

【0090】原則上，該咪唑鎓基連至哪個聚合物骨幹上的作用模式或使用哪種類型的聚合反應並不重要。除此之外，若其於主鏈、側鏈或於主鏈和側鏈二者中皆具有咪唑鎓基，則無規或類嵌段連接的共聚物皆成為當前解決方案的一部分。

【0091】 咸認為該CMP漿料中的基於咪唑鎘的聚(離子性液體)可黏附於鎢表面並且形成一保護膜。鎢的氧化受到抑制，藉以降低鎢移除速率，並且從而防止過度拋光，或換句話說，降低淺盤化或侵蝕。

【0092】 再者，本發明包含幾種控制的自由基聚合技術，例如可逆加成斷裂鏈轉移聚合(RAFT)，相關專利文獻未涵蓋這些技術。藉由使用此控制的製程，使具有優化的分子量及聚分散性的材料的特殊設計成為可行，這是與CMP應用中描述的其他聚合物的明顯區別特徵。

【0093】 該基於咪唑鎘的聚(離子性液體)係上述於主鏈(主鏈咪唑鎘聚合物)或於側鏈(側鏈咪唑鎘聚合物)或於主鏈和側鏈二者中皆具有咪唑鎘基的陽離子聚合物。

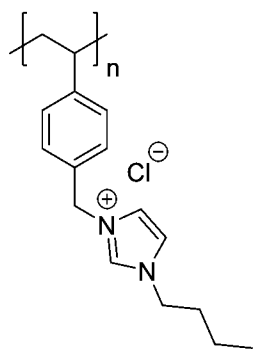
【0094】 頃發現上述大分子與該鎢表面相互作用並且抑制該金屬的移除，使其成為有希望成為用於總體形貌控制，明確地說用於降低淺盤化及侵蝕的候選物。

【0095】 該基於咪唑鎘的聚(離子性液體)的實例包括，但不限於聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎘醋酸鹽及聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎘醋酸鹽。

【0096】 合成的基於咪唑鎘的陽離子聚合物的實例為：

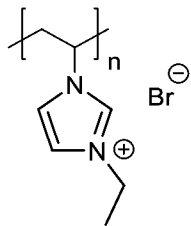
(1) 聚(乙烯基苯 1-丁基-1H-咪唑-3-鎘)氯化物：

第23頁，共 82 頁(發明說明書)



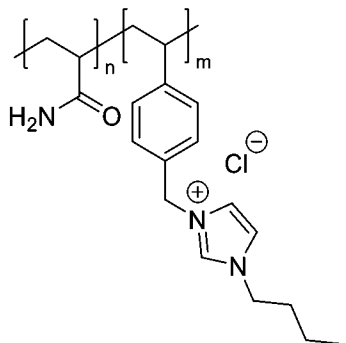
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(2) 聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物：



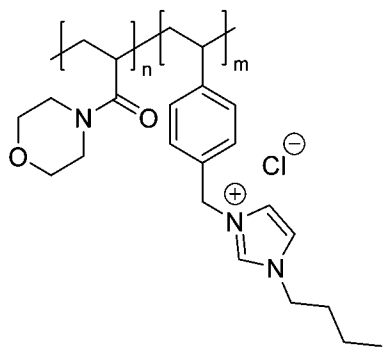
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(3) 聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯胺)氯化物：



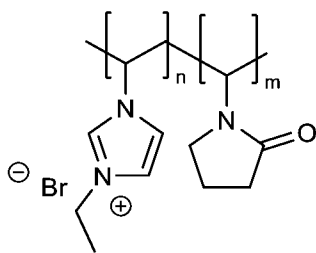
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500；

(4) 聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯嗎啉)氯化物：



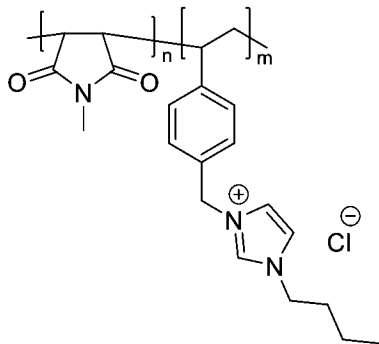
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500；

(5) 聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物：



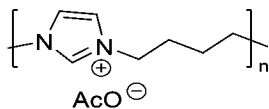
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500；

(6) 聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物：



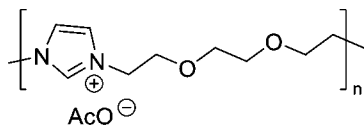
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至750或20至500；

(7) 聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽：



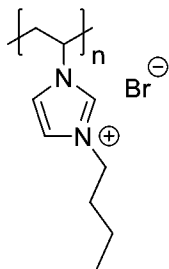
其中n為5至1000、10至500或20至250；

(8) 聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽：



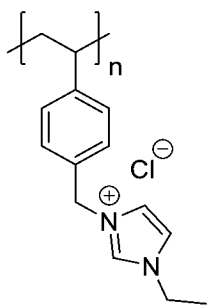
其中n為5至1000、10至500或20至250；

(9) 聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物：



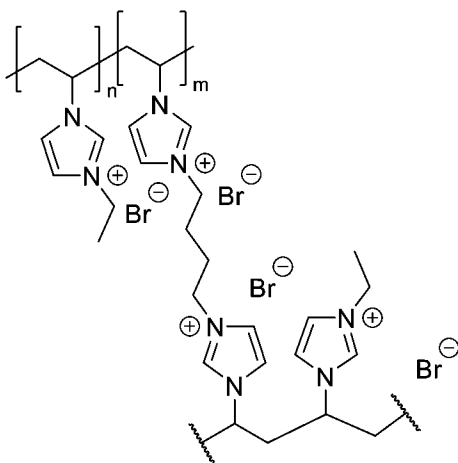
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(10) 聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物：



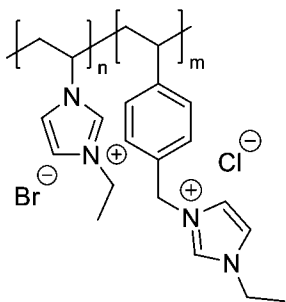
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(11) 聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎗)溴化物：



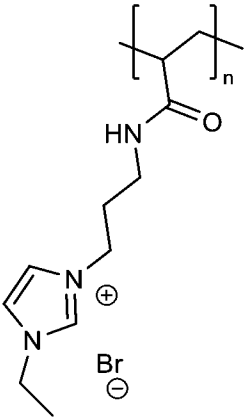
其中n為5至2000、10至1000或20至500並且m為1至100或1至25；

(12) 聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎗) 溴化物氯化物：



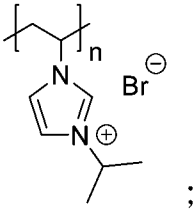
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500；

(13) 聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎗丙烯酸)溴化物：



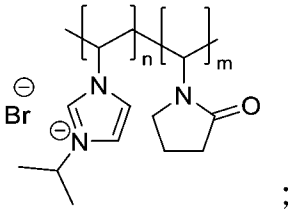
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(14) 聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物：



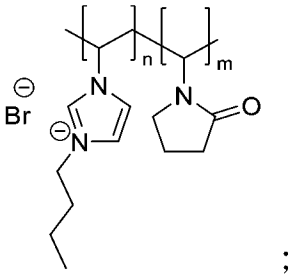
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(15) 聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物：



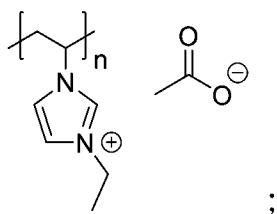
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500；

(16) 聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物：



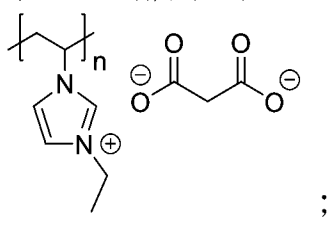
其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500；

(17) 聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)醋酸鹽：



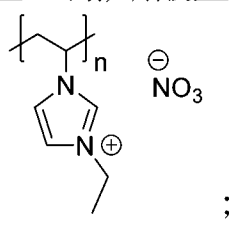
其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(18) 聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)丙二酸鹽：



其中n為5至2000、10至1000或20至500；

(19) 聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)硝酸鹽：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0097】 該添加物具有介於約0.00001重量%至1.0重量%，較佳地約0.0001重量%至0.5重量%，更佳地0.0005重量%至0.1重量%的濃度。

氧化劑

【0098】 本發明的CMP漿料包含用於材料的化學蝕刻的氧化劑。任何合適的氧化劑皆可使用。

【0099】 該CMP漿料的氧化劑處於與該基材接觸並且有助於該基材表面上目標材料的化學移除之流體組合物中。因此咸信該氧化劑組分增進或提高該組合物的材料移除速率。較佳地，該組合物中氧化劑的量足以協助該化學移除製程，同時儘可能低以使處理、環境或類似或相關問題，例如成本最小化。

【0100】 有利地，在本發明的一具體實例中，該氧化劑係在暴露於至少一活化劑時會產生自由基，從而於至少選定的結構上提供提高的蝕刻速率之組分。下文描述的自由基將氧化大多數金屬並且使該表面更容易受到其他氧化劑的氧化。然而，氧化劑與將在下文討論的“產生自由基的化合物”分開列出，因為一些氧化劑在暴露於該活化劑時不容易形成自由基，並且在一些具體實例中，具有一或更多氧化劑是有利的，其可於基材上發現的各種金屬組合上提供匹配的蝕刻或優先蝕刻速率。

【0101】 如本領域已知的，一些氧化劑比其他組分更適合某些組分。在本發明的一些具體實例中，如本領域已知的，使該CMP系統對一金屬相對於另一金屬的選擇性最大化。然而，在本發明的某些具體實例中，選擇該氧化劑的組合以提供用於導體及阻障層組合的實質上相似的CMP速率(與簡單的蝕刻速率相反)。

【0102】 在一具體實例中，該氧化劑係無機或有機過化合物。

【0103】 過化合物(per-compound)一般定義為含有處於最高氧化態的元素的化合物，例如高氯酸；或含有至少一過氧基(-O-O-)的化合物，例如過乙酸及高鉻酸。

【0104】 合適的含有至少一過氧基的過化合物包括，但不限於，過乙酸或其鹽、過碳酸鹽及有機過氧化物，例如過氧化苯甲醯、過氧化脲及/或過氧化二第三丁基。

【0105】 合適的含有至少一過氧基的過化合物包括過氧化物。如本文所用的，該措辭“過氧化物”包含R-O-OR'，其中R及R'各自獨立地為H、C₁至C₆直鏈或支鏈烷基、烷醇、羧酸、酮(舉例來說)或胺，並且上述各者皆可獨立地被

一或更多苯甲基取代(舉例來說過氧化苯甲醯)，該苯甲基本身可被OH或C₁至C₅烷基及其鹽和加成物取代。因此，該措辭包括常見的實例例如過氧化氫、過氧甲酸、過乙酸、丙烷過氧酸、經取代或未經取代的丁烷過氧酸、氫過氧-乙醛，也包含於該措辭中的是常見的過氧化物錯合物，舉例來說過氧化脲。

【0106】 合適的含有至少一過氧基的過化合物包括過硫酸鹽。如本文所用的，該措辭“過硫酸鹽”包括單過硫酸鹽、二過硫酸鹽及其酸和鹽和加成物。其包括舉例來說過氧二硫酸鹽、過氧單硫酸及/或過氧單硫酸鹽、包括舉例來說鹽如過氧單硫酸鉀在內的卡羅酸(Caro's acid)，但是較佳地非金屬鹽例如過氧單硫酸銨。

【0107】 合適的含有至少一過氧基的過化合物包括如上所定義的過磷酸鹽並且包括過二磷酸鹽。

【0108】 而且，臭氧係合適的氧化劑，無論是單獨或與一或更多其他合適的氧化劑組合。

【0109】 不含過氧基的合適的過化合物包括，但不限於，高碘酸及/或任何高碘酸鹽(以下簡稱“高碘酸鹽”)、高氯酸及/或任何高氯酸鹽(以下簡稱“高氯酸鹽”)、過溴酸及/或任何高溴酸鹽(以下簡稱“高溴酸鹽”)及過硼酸及/或任何過硼酸鹽(以下簡稱“過硼酸鹽”)。

【0110】 其他氧化劑亦為本發明組合物的合適組分。碘酸鹽係有用的氧化劑。

【0111】 也可組合二或更多氧化劑以獲得協同性能益處。

【0112】 在大部分本發明的具體實例中，該氧化劑係選自由過氧化合物及非過氧化物所組成的群組，該過氧化物係選自由過氧化氫、過氧化脲、過氧

甲酸、過乙酸、丙烷過氧酸、經取代或未經取代的丁烷過氧酸、氫過氧乙醛、高碘酸鉀、過氧單硫酸銨所組成的群組；該非過氧化合物係選自由亞硝酸鐵、 KClO_4 、 KBrO_4 、 KMnO_4 所組成的群組。

【0113】 在一些具體實例中，較佳的氧化劑係過氧化氫。

【0114】 該氧化劑濃度可介於約0.01重量%至30重量%，而較佳的氧化劑濃度為約0.1重量%至20重量%，並且更佳的氧化劑濃度為約0.5重量%至約10重量%。該重量百分比係相對於該組合物。

活化劑

【0115】 活化劑或觸媒係與氧化劑相互作用並且促進存在於該流體中的至少一產生自由基的化合物形成自由基的材料。

【0116】 該活化劑可為含金屬的化合物，特別是在選自由已知於氧化劑例如過氧化氫存在的情形下活化芬頓反應製程(Fenton's Reaction process)的金屬所組成的群組之金屬。

【0117】 該活化劑可為不含金屬的化合物。碘可與舉例來說過氧化氫一起形成自由基。

【0118】 若該活化劑係金屬離子或含金屬的化合物，其便位於與接觸該流體的固體表面相關的薄層中。若該活化劑係不含金屬的物質，其便可溶於該流體中。較佳為該活化劑係以足以促成期望反應的量存在。

【0119】 該活化劑包括，但不限於，(1)表面塗覆有過渡金屬的無機氧化物顆粒，其中該過渡金屬係選自由鐵、銅、錳、鈷、鈾及其組合所組成的群組；(2)可溶性觸媒包括，但不限於草酸銨鐵(III)三水合物、檸檬酸鐵(III)單水

合物、乙醯丙酮酸鐵(III)及仲乙二胺四乙酸、鐵(III)鈉鹽水合物、具有選自由 Ag、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti、V；及其組合所組成的群組之多重氧化態的金屬化合物。

【0120】 漿料中活化劑的量介於約0.00001重量%至5重量%，較佳地約0.0001重量%至2.0重量%，更佳地約0.0005重量%至1.0重量%；最佳地介於0.001重量%至0.5重量%之間。

水

【0121】 該拋光組合物係水性的，因此包含水。在該組合物中，水以多種方式起作用例如，舉例來說，溶解該組合物的一或更多固體組分，作為該組分的載劑，作為移除該拋光殘留物的助劑及作為稀釋劑。較佳地，該清潔組合物中使用的水係去離子(DI)水。

【0122】 咸信，對於大多數應用，該組合物將包含，舉例來說，約10至約90重量%或90重量%的水。其他較佳的具體實例可能包含約30至約95重量%的水。又其他較佳的具體實例可能包含約50至約90重量%的水。還有其他較佳的具體實例可能包括能達成期望的重量百分比的其他成分的水量。

腐蝕抑制劑(視需要的)

【0123】 本文揭示的CMP組合物中使用的腐蝕抑制劑包括，但不限於，含氮環狀化合物例如1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、5-甲基苯并三唑、苯并三唑、1-羥基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-4H-1,2,4-三唑、5-胺基三唑、苯并咪唑例如2,1,3-苯并噻二唑、三嗪硫醇、三嗪

二硫醇和三噻三硫醇、吡唑、咪唑、三聚異氰酸酯例如1,3,5-叁(2-羥乙基)三聚異氰酸酯及其混合物。較佳的抑制劑係1,2,4-三唑、5-胺基三唑及1,3,5-叁(2-羥乙基)三聚異氰酸酯。

【0124】 本文揭示的CMP組合物較佳地含有少於1.0重量%，較佳地少於0.5重量%，或更佳地少於0.25重量%的腐蝕抑制劑。

淺盤化降低劑(視需要的)

【0125】 該CMP組合物可另外包含選自由以下所組成的群組之淺盤化降低劑：肌胺酸及相關羧酸化合物；羥取代的肌胺酸；胺基酸；具有含有環氧乙烷重複單元的分子之有機聚合物和共聚物，例如聚環氧乙烷(PEO)；乙氧基化表面活性劑；於一化合物中不含氮-氫鍵、硫化物、噁唑烷或官能基混合物的含氮雜環；形成烷基銨離子之具有三或更多碳原子的含氮化合物；具有三或更多碳原子的胺基烷基化合物(amino alkyls)；包含至少一含氮雜環或三級或四級氮原子的重複基團的聚合物腐蝕抑制劑；聚陽離子胺化合物；環糊精化合物；聚乙烯亞胺化合物；乙醇酸；殼聚糖；糖醇；多糖；海藻酸鹽化合物；磷化合物；磺酸聚合物。甘胺酸為較佳的淺盤化降低劑。

【0126】 在存有淺盤化降低劑的情況下，該淺盤化降低劑的量以重量/整個CMP組合物的重量為基準計介於約0.001重量%至2.0重量%，較佳地0.005重量%至1.5重量%，更佳地0.01重量%至1.5重量%。

安定劑(視需要的)

【0127】該組合物也可包括各種視需要的添加物中的一或多者。合適的視需要的添加物包括安定劑。這些視需要的添加物一般用以促成或促進該組合物的安定化以防止沉降、絮凝(包括顆粒的沉澱、聚集或黏聚等)及分解。安定劑可用以藉由單離該活化劑材料，藉由猝滅自由基或藉由以其他方式將形成自由基的化合物安定化來延長該氧化劑(包括產生自由基的化合物)的使用期限。

【0128】一些材料可用以將過氧化氫安定化。該金屬污染的一例外係存在選定的安定化金屬例如錫。在本發明的一些具體實例中，錫可以小量存在，通常小於約25 ppm，舉例來說介於約3與約20 ppm之間。同樣地，鋅也經常用作安定劑。在本發明的一些具體實例中，鋅可以小量存在，通常小於約20 ppm，舉例來說介於約1與約20 ppm之間。在另一較佳的具體實例中，接觸該基材的流體組合物具有小於500 ppm，舉例來說小於100 ppm的具有多重氧化態的溶解金屬，除了錫和鋅之外。在本發明的最佳商業具體實例中，與該基材接觸的流體組合物具有小於9 ppm的具有多重氧化態的溶解金屬，舉例來說小於2 ppm的具有多重氧化態的溶解金屬，除了錫和鋅之外。在本發明的一些較佳具體實例中，與該基材接觸的流體組合物具有小於50 ppm，較佳地小於20 ppm，更佳地小於10 ppm的溶解的全部金屬，除了錫和鋅之外。

【0129】由於一般不鼓勵溶液中的金屬，較佳為那些通常以鹽形式存在的不含金屬的氧化劑，舉例來說過硫酸鹽，係呈酸的形式及/或銨鹽的形式例如過硫酸銨。

【0130】其他安定劑包括自由基猝滅劑(free radical quencher)。如所討論的，這些將損害產生的自由基的效用。因此，若存在的話，較佳其以少量存在。大多數抗氧化劑，即維生素B、維生素C及檸檬酸等，皆為自由基猝滅劑。

大多數有機酸皆為自由基猝滅劑，但是三種有效並具有其他有益安定化性質的有機酸係磷酸、黏合劑草酸及非自由基清除螯合劑(non-radical-scavenging sequestering agent)沒食子酸。

【0131】 除此之外，咸信碳酸鹽及磷酸鹽會結合到該活化劑上並且阻礙該流體的進入。碳酸鹽特別有用，因為其可用以使將料安定，但是少量酸可快速地移除安定化離子。可用於吸收活化劑的安定劑可為於二氧化矽顆粒上形成膜的成膜劑。

【0132】 合適的安定劑包括有機酸，例如己二酸、苯二甲酸、檸檬酸、丙二酸、鄰苯二甲酸；及磷酸；經取代或未經取代的膦酸，即膦酸鹽化合物；腈類；及其他配位子，例如結合該活化劑材料並因此減少降解該氧化劑的反應者，及前述試劑的任何組合。如本文所用的，酸安定劑表示該酸安定劑及其共軛鹼二者。也就是說，各種酸安定劑也可以其共軛形式使用。舉例來說，在本文中，己二酸安定劑包含己二酸及/或其共軛鹼，羧酸安定劑包含用於上述酸安定劑的羧酸及/或其共軛鹼、羧酸鹽等等。單獨使用或與一或更多其他安定劑組合使用的合適的安定劑將降低氧化劑例如過氧化氫在混合於該CMP漿料中時分解的速率。

【0133】 另一方面，該組合物中存有安定劑可能損害該活化劑的功效。應調整用量以匹配所需的穩定性，同時對該 CMP 系統的有效性產生最小的不利影響。一般，任何這些視需要的添加物的存在量應足以實質上將該組合物安定化。需求量取決於所選的特定添加物及該 CMP 組合物的特定組成，例如該研磨料組分表面的特性。若使用的添加物太少，則該添加物對該組合物的穩定

性影響很小或沒有影響。另一方面，若使用過多的添加物，則該添加物可能有助於在該組合物中形成不希望的泡沫及/或絮凝物。

【0134】一般，這些安定劑的合適用量相對於該組合物介於約 0.0001 至 5 重量%，較佳地約 0.0005 至 2 重量%，更佳地約 0.001 至約 1 重量%。該安定劑可直接加於該組合物或施敷於該組合物的研磨料組分的表面上。

pH 調節劑(視需要的)

【0135】本文揭示的組合物包含 pH 調節劑。pH 調節劑通常用於本文揭示的組合物中以提高或降低該拋光組合物的 pH。根據需要，該 pH 調節劑可用以改善該拋光組合物的安定性，調節該拋光組合物的離子強度，並且改善處理及使用時的安全性。

【0136】用以降低該拋光組合物的 pH 值的合適的 pH 調節劑包括，但不限於，硝酸、硫酸、酒石酸、琥珀酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸、各種脂肪酸、各種聚羧酸及其混合物。用以提高該拋光組合物 pH 的合適 pH 調節劑包括，但不限於，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙基銨、伸乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其混合物。

【0137】當使用時，該 pH 調節劑的量較佳地相對於該拋光組合物的總重量介於約 0.01 重量%至約 5.0 重量%。較佳的範圍為約 0.01 重量%至約 1 重量%或約 0.05 重量%至約 0.15 重量%。

【0138】該漿料的 pH 介於 1 與 14 之間，較佳地介於 1 與 7 之間，更佳地介於 1 與 6 之間，最佳地介於 1 與 4 之間。

表面活性劑(視需要的)

【0139】 本文揭示的組合物視需要地包含表面活性劑，其部分地有助於在拋光期間及之後保護該晶圓表面以減少該晶圓表面的缺陷。表面活性劑也可用以控制一些用於拋光的膜(例如低 k 介電質)的移除速率。合適的表面活性劑包括非離子表面活性劑、陰離子表面活性劑、陽離子表面活性劑、兩性表面活性劑及其混合物。

【0140】 非離子表面活性劑可選自一系列化學類型，其包括但不限於長鏈醇、乙氧基化醇、乙氧基化炔二醇表面活性劑、聚乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、葡萄糖糖苷烷基醚、聚乙二醇辛基苯基醚、聚乙二醇烷基苯基醚、甘油烷基酯、聚氧乙烯二醇山梨糖醇烷基酯、山梨糖醇烷基酯、椰油醯胺單乙醇胺、椰油醯胺二乙醇胺十二烷基二甲基氧化物、聚乙二醇和聚丙二醇的嵌段共聚物、聚乙氧基化牛油胺、含氟表面活性劑。

【0141】 表面活性劑的分子量可介於幾百到超過一百萬。這些材料的黏度也具有非常廣泛的分佈。

【0142】 陰離子表面活性劑包括，但不限於具有合適疏水性尾部的鹽，例如烷基羧酸鹽、烷基聚丙烯酸鹽、烷基硫酸鹽、烷基磷酸鹽、烷基二羧酸鹽、烷基二硫酸鹽、烷基二磷酸鹽，例如烷氧基羧酸鹽、烷氧基硫酸鹽、烷氧基磷酸鹽、烷氧基二羧酸鹽、烷氧基二硫酸鹽、烷氧基二磷酸鹽，例如經取代的芳基羧酸鹽、經取代的芳基硫酸鹽、經取代的芳基磷酸鹽、經取代的芳基二羧酸鹽、經取代的芳基二硫酸鹽及經取代的芳基二磷酸鹽等等。這類表面活性劑的相對離子包括，但不限於鉀及銨等正離子。這些陰離子表面潤濕劑的分子量介於幾百到幾十萬。

【0143】 陽離子表面活性劑於分子骨架的主要部分上具有正淨電荷。陽離子表面活性劑通常為包含疏水性鏈及陽離子電荷中心例如胺、季銨、苯甲基烷鎢及烷基吡啶鎢離子的分子的鹵化物。

【0144】 在另一態樣中，該表面活性劑可為兩性表面活性劑，其於該主分子鏈上同時具有正(陽離子)和負(陰離子)電荷及其相關的相對離子。該陽離子部分係基於一級、二級或三級胺或季銨陽離子。該陰離子部分可能更易變化並且包括磺酸根，如同於磺基甜菜鹼 CHAPS (3-[(3-氯磺胺丙基)二甲基銨]-1-丙磺酸鹽)及椰油磺胺丙基羥基磺基甜菜鹼中。甜菜鹼例如椰油磺胺丙基甜菜鹼具有與該銨的羧酸鹽。一些兩性表面活性劑可具有帶有胺或銨的磷酸根陰離子，例如磷脂類、磷脂磺絲胺酸、磷脂磺乙醇胺、磷脂磺膽鹼及鞘磷脂類(sphingomyelins)。

【0145】 表面活性劑的實例也包括，但不限於，十二烷基硫酸鈉鹽、月桂烷基硫酸鈉、十二烷基硫酸銨鹽、二級烷磺酸鹽、醇乙氧基化物、炔屬表面活性劑及其任何組合。合適的市售可得的表面活性劑之實例包括由 Dow Chemicals 製造的 TRITON™、Tergitol™、DOWFAX™系列表面活性劑及由 Air Products and Chemicals 製造的 SURFYNOL™、DYNOL™、Zetasperse™、Nonidet™及 Tomadol™表面活性劑系列中的各種表面活性劑。表面活性劑的合適的表面活性劑也可包括包含環氧乙烷(EO)和環氧丙烷(PO)基團的聚合物。EO-PO 聚合物的一實例為來自 BASF Chemicals 的 Tetronic™ 90R4。

【0146】 當使用時，該表面活性劑的量相對於該阻障層 CMP 組合物的總重量通常介於 0.0001 重量%至約 1.0 重量%。當使用時，較佳的範圍為約 0.010 重量%至約 0.1 重量%。

螯合劑(視需要的)

【0147】 螯合劑可視需要地用於本文揭示的組合物中以增強螯合配位子對金屬陽離子的親和力。螯合劑也可用以防止金屬離子積聚於墊子上，這會導致墊子污染及移除速率不穩定。合適的螯合劑包括，但不限於，舉例來說，胺

化合物例如伸乙二胺、胺基聚羧酸例如伸乙二胺四乙酸(EDTA)、氨基三乙酸(NTA)；芳族酸如苯磺酸、4-甲苯磺酸、2,4-二胺基苯磺酸等等；非芳族有機酸，例如衣康酸(itaconic acid)、蘋果酸、丙二酸、酒石酸、檸檬酸、草酸、葡萄糖酸、乳酸、扁桃酸或其鹽；各種胺基酸及其衍生物例如甘胺酸、絲胺酸、脯胺酸、組胺酸、異亮胺酸、亮胺酸、離胺酸、甲硫胺酸、苯丙胺酸、蘇胺酸、色胺酸、纈胺酸、精胺酸、天冬醯胺、天冬胺酸、半胱胺酸、谷胺酸、谷胺醯胺、鳥胺酸、硒代半胱胺酸、酪胺酸、肌胺酸、二羥乙甘胺酸(Bicine)、三羥乙甘胺酸(Tricine)、乙醯谷醯胺、N-乙醯天冬胺酸、乙醯肉鹼(Acetylcarnitine)、乙醯半胱胺酸、N-乙醯谷胺酸、乙醯亮胺酸、阿西維辛(Acivicin)、S-腺苷-L-高半胱胺酸、瓊脂鹼、丙胺酸、胺基馬尿酸(Aminohippuric acid)、L-精胺酸乙酯、阿斯巴甜、天冬胺醯胺基葡萄糖、苯甲基硫醇酸、生物胞素(Biocytin)、丙胺酸布立伐尼(Brivanib alaninate)、卡波西汀(Carbocysteine)、N(6)-羧甲基離胺酸、卡魯米酸(Carglumic acid)、西司他丁(Cilastatin)、紫荊龍(Cititolone)、卡普里尼(Coprine)、二溴酪胺酸、二羥基苯基甘胺酸、依氟鳥胺酸(Eflornithine)、苯氯寧(Fenclonine)、4-氟-L-蘇胺酸、N-甲醯甲硫胺酸、 γ -L-谷胺醯-L-半胱胺酸、4-(γ -谷胺醯胺基)丁酸、穀胱甘肽、甘草胺、N-羥-N-甲醯甘胺酸(Hadacidin)、肝加壓素(Hepapressin)、賴諾普利(Lisinopril)、萊美環素(Lymecycline)、N-甲基-D-天冬胺酸、N-甲基-L-谷胺酸、米拉西胺(Milacemide)、亞硝基脯胺酸(Nitrosoprolin)、諾卡黴素 A (Nocardicin A)、胭脂鹼(Nopaline)、章魚鹼(Octopine)、奧布拉布林(Ombrabulin)、歐派恩(Opine)、鄰胺苯磺酸(Orthanilic acid)、奧昔丙醇(Oxaceprol)、聚離胺酸、瑞馬醯胺(Remacemide)、水楊酸、絲胺基酸、脘苒(Stampidine)、毒蕈毒素(Tabtoxin)、四唑基甘胺酸(Tetrazolylglycine)、硫磺凡(Thiorphan)、胸腺素(Thymectacin)、硫普羅寧(Tiopronin)、色胺酸、色胺酸醯、伐昔洛韋

(Valaciclovir)、纈更昔洛韋(Valganciclovir)及膦酸和其衍生物例如，舉例來說，辛基膦酸、胺基苯甲基膦酸及其組合和其鹽。

【0148】 在需要化學鍵合，舉例來說，銅陽離子和鉭陽離子的情況下可使用螯合劑以加速氧化銅和氧化鉭的溶解以產生銅線、通孔或溝槽和阻障層或阻障膜的合宜移除速率。

【0149】 當使用時，該螯合劑的量相對於該組合物的總重量較佳地介於約 0.01 重量%至約 3.0 重量%，並且更佳地介於約 0.4 重量%至約 1.5 重量%。

殺菌劑(視需要的)

【0150】 本文揭示的 CMP 配方也可包含控制生物生長的添加物例如殺菌劑。一些用以控制生物生長的添加物係揭示於美國專利第 5,230,833 號及美國專利申請公開案第 2002/0025762 號，其係以引用的方式併入本文。生物生長抑制劑包括但不限於氯化四甲基銨、氯化四乙基銨、氯化四丙基銨、氯化烷基苯甲基二甲基銨及氫氧化烷基苯甲基二甲基銨，其中該烷基鏈介於 1 至約 20 個碳原子、亞氯酸鈉、次氯酸鈉、異噻唑啉酮化合物例如甲基異噻唑啉酮、甲基氯異噻唑啉酮及苯并異噻唑啉酮。一些市售可得的防腐劑包括來自 Dow Chemicals 的 KATHON™和 NEOLENE™產品系列及來自 Lanxess 的 Preventol™系列。

【0151】 較佳的殺菌劑係異噻唑啉酮化合物例如甲基異噻唑啉酮、甲基氯異噻唑啉酮及苯并異噻唑啉酮。

【0152】 該 CMP 拋光組合物視需要地含有介於 0.0001 重量%至 0.10 重量%，較佳地 0.0001 重量%至 0.005 重量%，並且更佳地 0.0002 重量%至 0.0025 重量%的殺菌劑以防止儲存期間的細菌和真菌生長。

【0153】 本文揭示的組合物可以濃縮形式製造並且後繼地在使用時用去離子水稀釋。其他組分例如，舉例來說，該氧化劑，可保留於濃縮物形式並且在使用時添加以使該濃縮物形式的組分之間的不相容性最小化。本文所揭示的組合物可以二或更多組分製造，該組分可於使用前混合。

工作實施例

一般實驗程序

【0154】 除非另行指明，否則所有百分比皆為重量百分比。

部分 I 合成基於咪唑鎗的聚(離子性液體)

【0155】 本發明包含幾種控制的自由基聚合技術，例如可逆加成斷裂鏈轉移聚合(RAFT)。藉由使用此控制的製程，使具有優化的分子量及聚分散性的材料的特殊設計成為可行，這是與 CMP 應用中描述的其他聚合物的明顯區別特徵。

【0156】 所有試劑及溶劑皆購自 Sigma-Aldrich (Merck)的最高工業級，並且除非另行指明，否則按原樣使用。

【0157】 表徵方法

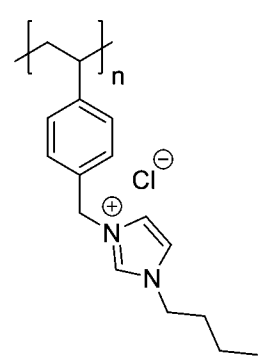
【0158】 NMR 光譜使用來自 Sigma-Aldrich (Merck)的氘化溶劑(deuterated solvent)在 500 MHz Bruker Avance II+ 光譜儀上做記錄。化學位移係描述為 d 值(ppm)並且根據內標準物 Si(OMe)₄ (0.00 ppm)進行校準。

【0159】 聚合物在含有 10 mM 乙酸鈉的 H₂O/MeOH/EtOAc (54/23/23，體積比)中於 40 °C (流速：0.5 mL/min)下藉由尺寸排阻層析法(size exclusion chromatography) (SEC)分析。在配備有由 PSS Novema 預柱(pre-column)及 PSS Novema MAX 超高柱(ultraheigh column)組成的柱組之 Agilent 1260 HPLC 上進

行測量。樣品於 50 °C 下溶解於以 0.1% 乙二醇為內標準物的沖提液中。該聚合物的平均莫耳質量係由根據聚(2-乙基基吡啶)校準曲線的折射率信號導出。

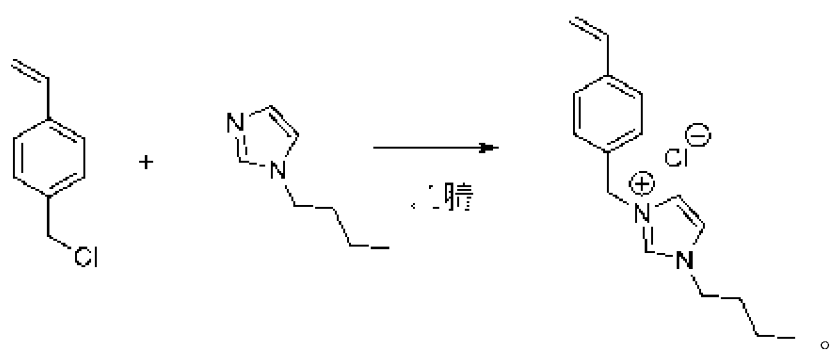
實施例 1

【0160】 聚(乙基基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0161】 單體合成如下所示：

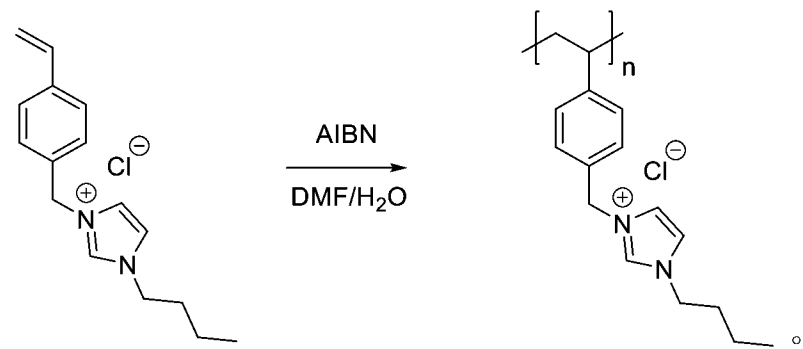


【0162】 將 1-丁基咪唑(CAS：4316-42-1，6.2 g，49 mmol)、4-乙基基苯甲基氯(CAS：1592-20-7，8.4 g，55 mmol)及 2,6-二第三丁基-4-甲基酚(CAS：128-37-0，0.8 g，3.6 mmol)溶解於乙腈(50 mL)中。將所得溶液於 60°C 下加熱 48 小時，然後真空濃縮。將該黏稠溶液加於甲基第三丁基醚(MTBE，200 mL)中。分離白色固體，用 MTBE 沖洗並且真空乾燥，得到白色固體(10.5 g，69% 產率)。

【0163】 ^1H NMR (500 MHz, 甲醇- d_4) : δ = 9.18 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.68 (dt, J = 18.5, 2.0 Hz, 2H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.45 – 7.40 (m, 2H), 6.77 (dd, J = 17.6, 11.0 Hz, 1H), 5.85 (dd, J = 17.6, 0.9 Hz, 1H), 5.44 (s, 2H), 5.31 (dd, J = 11.0, 0.9 Hz, 1H), 4.26 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.94 – 1.85 (m, 2H), 1.44 – 1.33 (m, 2H), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 3H) ppm。

【0164】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 1-1 :

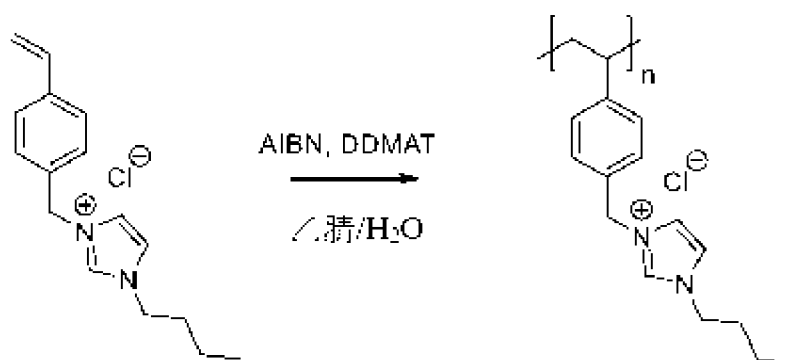


【0165】 將 1-丁基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎗氯化物(10.5 g, 38 mmol)及 AIBN (CAS : 78-67-1, 32 mg, 0.19 mmol)溶解於 54 mL DMF/ H_2O (1 : 1, 體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘, 於 65°C 下加熱 24 小時, 然後真空濃縮。將粗製產物溶解於二氯甲烷(10 mL)中並且藉由添加 THF (100 mL) 產生沉澱, 真空乾燥後得到白色固體(9.5g, 90.5%產率)。

【0166】 ^1H NMR (500 MHz, 甲醇- d_4) δ : 9.58 – 9.48 (m, 1H), 7.75 – 7.60 (m, 2H), 7.36 – 7.13 (m, 2H), 6.50 – 6.33 (m, 2H), 5.55 – 5.42 (m, 2H), 4.29 – 4.26 (m, 2H), 1.93 - 1.86 (m, 2H), 1.65 – 1.24 (m, 5H), 1.02 – 0.93 (m, 3H) ppm。

【0167】 SEC : M_n : 35.3 kDa ; M_w : 106 kDa ; PDI : 3.0。

實施例 1-2 :



【0168】對施冷克(Schlenk)燒瓶填充 1-丁基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎢氯化物(10.5 g, 38 mmol)、AIBN (CAS : 78-67-1, 32 mg, 0.19 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT, CAS : 461642-78-4, 0.26 g, 0.7 mmol)。將該混合物溶於乙腈/水(1 : 1, 體積比)中, 用 Ar 吹掃 30 分鐘, 然後於 65°C 下加熱 16 小時。將該溶液冷凍乾燥, 所得固體用乙腈清洗數次並再次冷凍乾燥(7.4 g, 70.5%產率)。

【0169】 SEC : Mn : 4.1 kDa ; Mw : 5.6 kDa ; PDI : 1.3 。

實施例 1-3 :

【0170】 按照與實施例 1-1 或實施例 1-2 相同的程序, 使用 0.077 g (0.21 mmol) DDMAT。得到 6.7 g (64%)白色聚合物。

【0171】 SEC : Mn : 10.3 kDa ; Mw : 17.6 kDa ; PDI : 1.7 。

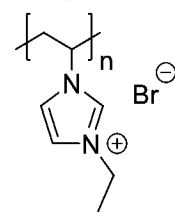
實施例 1-4 :

【0172】 按照與實施例 1-1 或實施例 1-2 相同的程序, 使用 0.026 g (0.07 mmol) DDMAT。得到 8.2 g (78 %)白色聚合物。

【0173】 SEC : Mn : 21.9 kDa ; Mw : 40.3 kDa ; PDI : 1.8 。

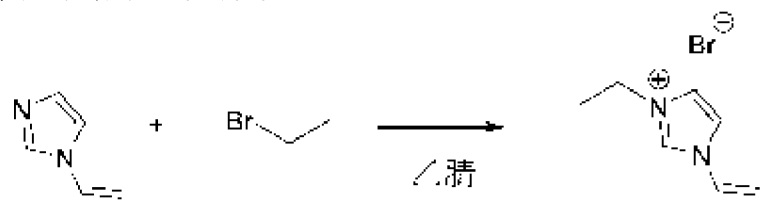
實施例 2

【0174】 聚(乙烷基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0175】 單體合成如下所示：

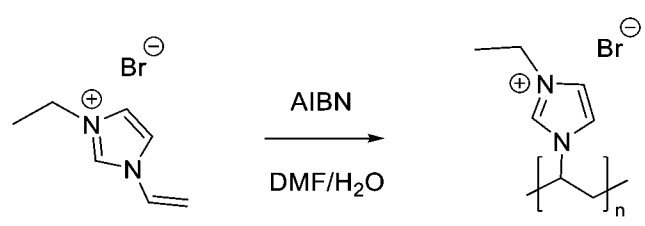


【0176】 將溴乙烷(CAS：74-96-4，45.8 g，420.8 mmol)溶解於乙腈(100 mL)中。於室溫下逐滴添加 1-乙烷基咪唑(CAS：1072-63-5，20 g，210 mmol)。該反應混合物接著於 60°C 下攪拌 12 小時，冷卻至室溫並且加於乙酸乙酯(1.2 L)，從而產生白色固體沉澱。將該固體用乙酸乙酯清洗 3 次並且真空乾燥(38 g，89%產率)。

【0177】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ：9.60 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 8.23 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.98 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.32 (dd, J = 15.7, 8.7 Hz, 1H), 5.99 (dd, J = 15.7, 2.4 Hz, 1H), 5.43 (dd, J = 8.7, 2.3 Hz, 1H), 4.25 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.46 (t, J = 7.3 Hz, 3H) ppm。

【0178】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 2-1：

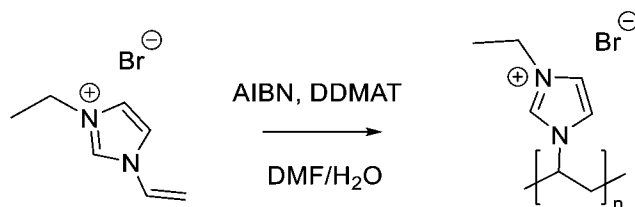


【0179】 將 3-乙基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢溴化物(7 g, 34.5 mmol)及 AIBN (CAS : 78-67-1, 23 mg, 0.14 mmol)溶解於 40 mL DMF/H₂O (1 : 1, 體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘, 於 65°C 下加熱 24 小時, 冷卻至室溫並且藉由添加乙酸乙酯沉澱出來, 真空乾燥後得到白色固體(6.4 g, 91%產率)。

【0180】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.44 (寬帶信號, 1H), 7.61 (寬帶信號, 2H), 4.31 (寬帶信號, 3H), 2.42 (寬帶信號, 2H), 1.40 (寬帶信號, 3H) ppm。

【0181】 SEC : Mn : 19.6 kDa ; Mw : 96.8 kDa, PDI : 5.0。

實施例 2-2 :



【0182】 對施冷克燒瓶填充 3-乙基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢溴化物(5 g, 24.6 mmol)、AIBN (CAS : 78-67-1, 5.4 mg, 0.03 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT, CAS : 461642-78-4, 36.5 mg, 0.1 mmol)。將該混合物溶於乙腈/水(30 mL, 1 : 1, 體積比)中, 用 Ar 吹掃 30 分鐘, 然後於 65°C 下加熱 18 小時。將乙腈移除, 添加二氯甲烷(10 mL)並且藉由添加 THF 使該聚合物沉澱。在真空之下將該沉澱物乾燥, 溶於水中, 並且藉由交叉流動式過濾(crossflow filtration) (PES, 10 kDa MWCO)純化。冷凍乾燥後獲得呈白色固體的產物(4 g, 80%產率)。

【0183】 SEC : Mn : 19.4 kDa ; Mw : 32.1 kDa, PDI : 1.7。

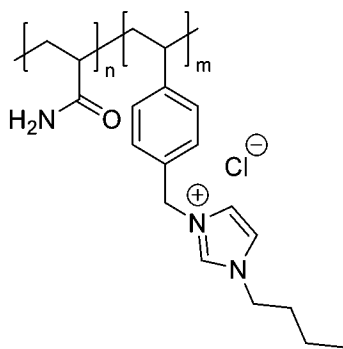
實施例 2-3 :

【0184】 按照與實施例 2-2 相同的程序，使用 0.018 g (0.05 mmol) DDMAT。得到 2.9 g (58%)白色聚合物。

【0185】 SEC：Mn：27.8 kDa；Mw：47.8 kDa；PDI：1.7。

實施例 3

【0186】 聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎊-共-丙烯醯胺)氯化物的合成：

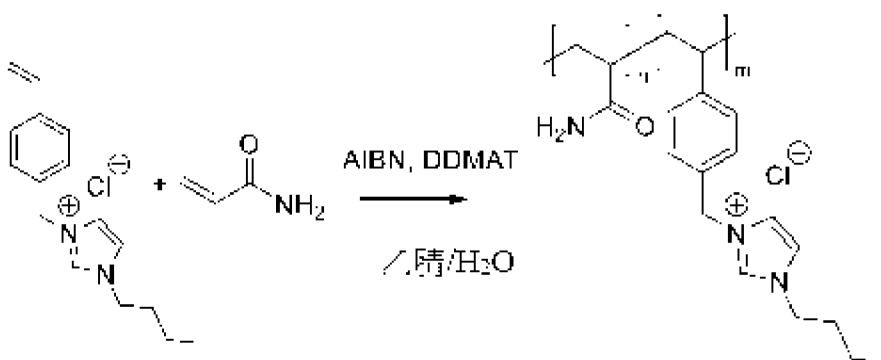


其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

【0187】 使用實施例 1 獲得的單體。

【0188】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 3-1：



【0189】 對施冷克燒瓶填充 1-丁基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎊氯化物(6 g，21.7 mmol)、丙烯醯胺(CAS：79-06-1，1.56 g，21.7 mmol)、AIBN (CAS：78-67-1，36 mg，0.217 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙

酸(DDMAT, CAS: 461642-78-4, 0.18 g, 0.5 mmol)。將該混合物溶於乙腈/水(1:1, 體積比)中, 用 Ar 吹掃 30 分鐘, 然後於 65°C 下加熱 16 小時。將該溶液冷凍乾燥, 所得固體用乙腈清洗數次並再次冷凍乾燥(5.2 g, 69%產率)。

【0190】 SEC: Mn: 4.1 kDa; Mw: 5.9 kDa; PDI: 1.4。

實施例 3-2:

【0191】 按照與實施例 3-1 相同的程序, 使用 0.055 g (0.15 mmol) DDMAT。得到 7.1 g (94.2%)白色聚合物。

【0192】 SEC: Mn: 15.1 kDa; Mw: 27.4 kDa; PDI: 1.8。

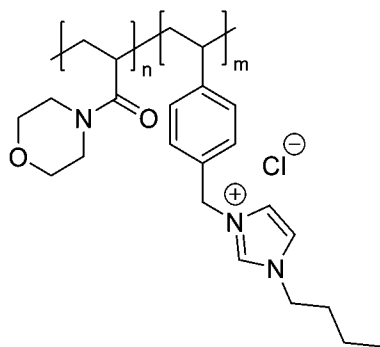
實施例 3-3:

【0193】 按照與實施例 3-1 相同的程序, 使用 0.028 g (0.077 mmol) DDMAT。得到 7.5 g (99.5%)白色聚合物。

【0194】 SEC: Mn: 20.9 kDa; Mw: 43.9 kDa; PDI: 2.1。

實施例 4

【0195】 聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯鹽嗎啉)氯化物的合成:

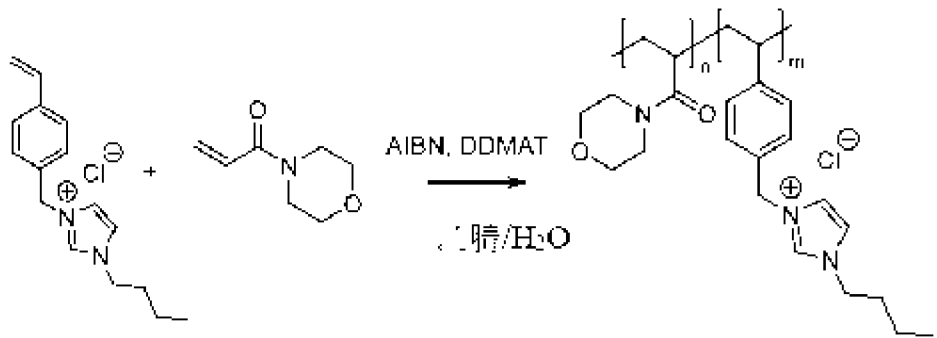


其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

【0196】 使用實施例 1 獲得的單體。

【0197】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 4-1：



【0198】 對施冷克燒瓶填充 1-丁基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎊氯化物(7 g，25.3 mmol)、4-丙烯醯基嗎啉(CAS：5117-12-4，3.68 g，25.3 mmol)、AIBN (CAS：78-67-1，41.3 mg，0.25 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT，CAS：461642-78-4，0.26 g，0.71 mmol)。將該混合物溶於乙腈/水(1：1，體積比)中，用 Ar 吹掃 30 分鐘，然後於 65°C 下加熱 16 小時。將該溶液冷凍乾燥，所得固體用乙腈清洗數次並再次冷凍乾燥(8.4 g，79%產率)。

【0199】 SEC：Mn：6.2 kDa；Mw：14.3 kDa；PDI：2.3。

實施例 4-2：

【0200】 按照與實施例 4-1 相同的程序，使用 0.078 g (0.21 mmol) DDMAT。得到 7.3 g (68.9%)白色聚合物。

【0201】 SEC：Mn：20.5 kDa；Mw：43.6 kDa；PDI：2.1。

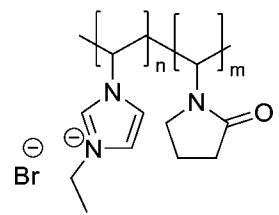
實施例 4-3：

【0202】 按照與實施例 4-1 相同的程序，使用 0.039 g (0.1 mmol) DDMAT。得到 8.7 g (82%)白色聚合物。

【0203】 SEC：Mn：26.7 kDa；Mw：73.4 kDa；PDI：2.8。

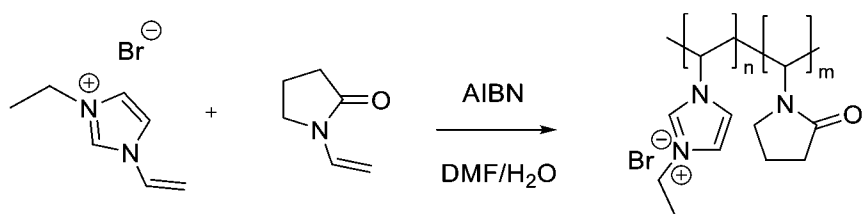
實施例 5

【0204】 聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物的合成：



其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 5-1：



【0205】 將 3-乙基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(5.25 g，25.8 mmol)、1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS：88-12-0，0.96 g，8.6 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，19 mg，0.12 mmol)溶解於 40 mL DMF/H₂O (1：1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時，冷卻至室溫並且藉由添加乙酸乙酯產生沉澱，真空乾燥後產生白色固體(6 g，97%產率)。

【0206】 ¹H NMR (500 MHz, 氧化氫) δ：9.26 – 8.43 (m), 7.76 – 7.04 (m), 4.46 - 3.74 (m), signal, 2H), 2.91 (s), 2.44 (s), 2.18 – 1.78 (m), 1.58 – 1.02 (m) ppm。

【0207】 SEC : Mn : 20 kDa ; Mw : 107 kDa, PDI : 5.3 。

實施例 5-2 :

【0208】 按照與實施例 5-1 相同的程序，使用 4.67 g (23 mmol) 3-乙基-1-乙
烯基-1H-咪唑-3-鎢溴化物及 1.28 g (11.5 mmol) 1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS :
88-12-0) 。得到 5 g (84%)白色聚合物 。

【0209】 SEC : Mn : 16 kDa ; Mw : 110 kDa, PDI : 6.7 。

實施例 5-3 :

【0210】 按照與實施例 5-1 相同的程序，使用 4 g (19.7 mmol) 3-乙基-1-乙
烯基-1H-咪唑-3-鎢溴化物及 2.19 g (19.7 mmol) 1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS : 88-
12-0) 。得到 5.3 g (86%)白色聚合物 。

【0211】 SEC : Mn : 28 kDa ; Mw : 144 kDa, PDI : 5.1 。

實施例 5-4 :

【0212】 按照與實施例 5-1 相同的程序，使用 3 g (14.8 mmol) 3-乙基-1-乙
烯基-1H-咪唑-3-鎢溴化物及 3.3 g (29.5 mmol) 1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS : 88-
12-0) 。得到 4.5 g (71%)白色聚合物 。

【0213】 SEC : Mn : 29 kDa ; Mw : 160 kDa, PDI : 5.6 。

實施例 5-5 :

【0214】 按照與實施例 5-1 相同的程序，使用 2 g (9.5 mmol) 3-乙基-1-乙
烯基-1H-咪唑-3-鎢溴化物及 4.4 g (39.4 mmol) 1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS : 88-
12-0) 。得到 5.2 g (81 %)白色聚合物 。

【0215】 SEC : Mn : 16 kDa ; Mw : 192 kDa, PDI : 11.7 。

實施例 5-6：

【0216】 對 Schlenk 燒瓶填充 3-丁基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢溴化物(5 g , 24.6 mmol)、1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS : 88-12-0 , 2.74 g , 24.6 mmol)、AIBN (CAS : 78-67-1 , 4.2 mg , 0.026 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT , CAS : 461642-78-4 , 28 mg , 0.077 mmol)。將該混合物溶於乙腈/水(60 mL , 1 : 1 , 體積比)中, 用 Ar 吹掃 30 分鐘, 然後於 70°C 下加熱 48 小時。將乙腈移除, 添加二氯甲烷(10 mL)並且藉由添加 THF 使該聚合物沉澱。在真空之下將該沉澱物乾燥, 溶於水中, 並且藉由交叉流動式過濾(PES , 10 kDa MWCO)純化。冷凍乾燥後獲得呈白色固體的產物(6.7 g , 87 %產率)。

【0217】 SEC : Mn : 20.5 kDa ; Mw : 86.4 kDa ; PDI : 4.2 。

實施例 5-7：

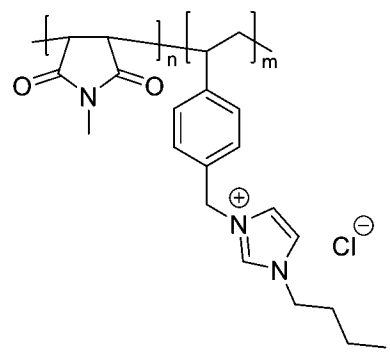
【0218】 對 Schlenk 燒瓶填充 3-丁基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢溴化物(5 g , 24.6 mmol)、AIBN (CAS : 78-67-1 , 4.2 mg , 0.026 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT , CAS : 461642-78-4 , 28 mg , 0.077 mmol)。將該混合物溶於乙腈/水(60 mL , 1 : 1 , 體積比)中, 用 Ar 吹掃 30 分鐘, 然後於 70°C 下加熱 48 小時。將該反應冷卻至室溫, 移除乙腈, 並且用二氯甲烷(10 mL)處理殘餘物並沉澱於 THF(100mL)中。在真空之下將該沉澱物乾燥, 溶於水中, 並且藉由交叉流動式過濾(PES , 10 kDa MWCO)純化。將所得聚合物濃縮至約 30 mL 溶液並且用乙腈(30 mL)處理。添加 1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS : 88-12-0 , 2.74 g , 24.6 mmol)及 AIBN (CAS : 78-67-1 , 4.2 mg , 0.026 mmol), 並且將該混合物用 Ar 吹掃 30 分鐘, 然後於 70°C 下加熱 48 小時。將乙腈移除, 並

且用二氯甲烷(10 mL)處理殘餘物並沉澱於 THF(100mL)中。藉由交叉流動式過濾(PES，10 kDa MWCO)將粗製產物純化並且冷凍乾燥而得到 5.6 g (73 %)。

【0219】 SEC：Mn：17.8 kDa；Mw：39.7 kDa；PDI：2.2。

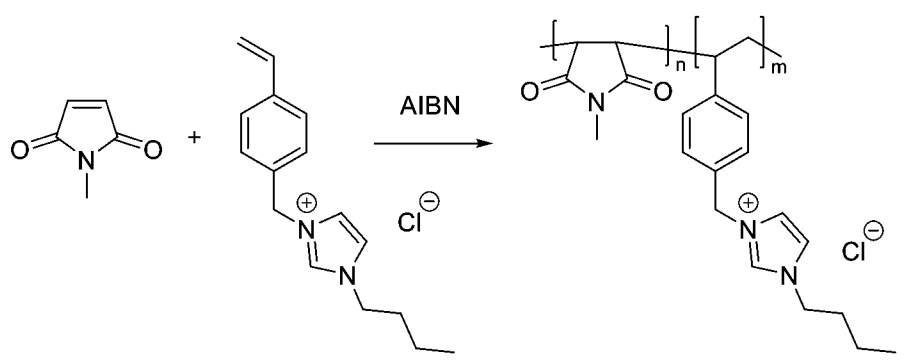
實施例 6

【0220】 聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物的合成：



其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 6-1：



【0221】 將 1-丁基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎗氯化物(3.8 g, 13.7 mmol), N-甲基馬來醯亞胺(CAS：930-88-1, 1.53 g, 13.7 mmol)及 AIBN (17.5 mg, 0.11 mmol)溶於 32 mL 乙腈/H₂O (1：1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時，其後真空濃縮。將粗製產物溶解於二氯甲烷(10

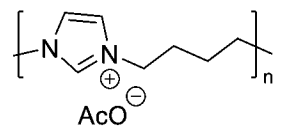
mL)中並且藉由添加 THF (100 mL)產生沉澱，得到 4.8 g (90%)呈白色固體的聚合物。

【0222】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.54 – 7.82 (m), 7.47 – 7.38 (m), 7.08 – 6.24 (m), 5.99 – 5.30 (m), 4.23 (s), 1.22 (s), 0.83 (s) ppm。

【0223】 SEC : Mn : 37.7 kDa ; Mw : 242 kDa, PDI : 6.4。

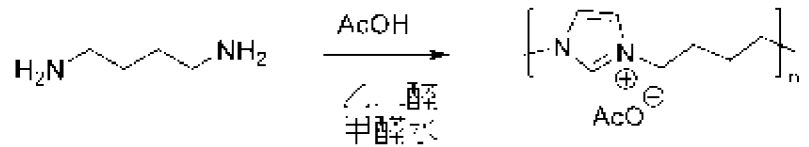
實施例 7

【0224】 聚 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 7-1：



【0225】 製備乙二醛(CAS：107-22-2，於水中 40%，4.9 g，34 mmol)、
甲醛(CAS：50-00-0；於水中 36.5 至 38%，2.76 g，34 mmol)、乙酸(CAS：64-
19-7，4.1 g，68 mmol)及水(35 mL)的溶液並且用 Ar 吹掃 30 分鐘。緩慢添加
1,4-二胺基丁烷(CAS：110-60-1，2.85 g，32.3 mmol)並且其後於 100°C下加熱
該反應混合物 18 小時。冷卻至室溫後，將該混合物冷凍乾燥並且使用交叉流
動式過濾(PES，10kDa MWCO)將粗製聚合物純化，得到深色油狀物(5.2 g，另
外冷凍乾燥後為 98%)。

【0226】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.25 (s), 7.93 (d, J = 17.4 Hz),
4.37 – 4.16 (m), 1.81 (h, J = 7.8, 5.9 Hz), 1.65 (s) ppm。

【0227】 SEC：Mn：2.7 kDa；Mw：8.4 kDa, PDI：3.1。

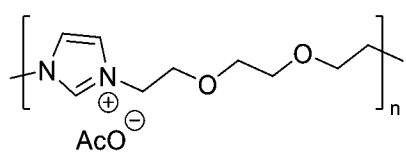
實施例 7-2：

【0228】 按照與實施例 7-1 相同的程序，使用 2.55 g 1,4-二胺基丁烷 (CAS：110-60-1，28.9 mmol)。獲得 4.8 g (79%)的深色油狀物。

【0229】 SEC：Mn：22.1 kDa；Mw：34.9 kDa, PDI：1.6。

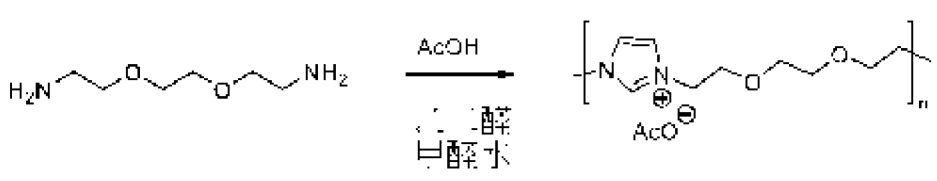
實施例 8

【0230】 聚 3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎢醋酸鹽的合 成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 8-1：



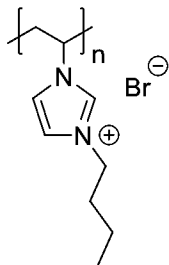
【0231】 按照與實施例 7-1 相同的程序，使用 2,2'-(伸乙二氧基)-雙(乙胺) (CAS：929-59-9，4.3 g，28.9 mmol)。獲得 5.2 g (85%)的深色油狀物。

【0232】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ：10.01 (s), 7.87 (d, J = 1.6 Hz), 4.42 (t, J = 5.0 Hz), 3.76 (t, J = 5.1 Hz), 3.52 (d, J = 4.1 Hz), 1.61 (s) ppm。

【0233】 SEC : Mn : 7.9 kDa ; Mw : 30.0 kDa, PDI : 3.8 。

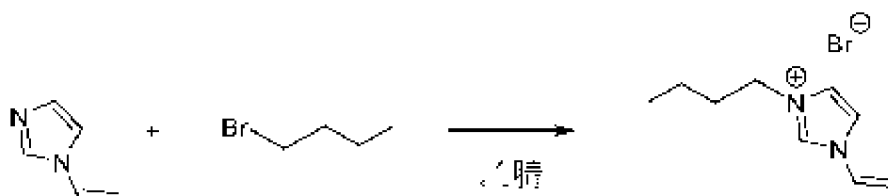
實施例 9

【0234】 聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0235】 單體合成如下所示：

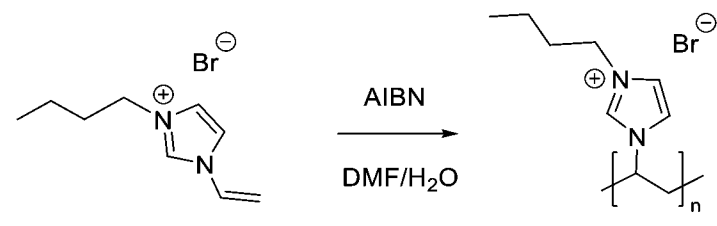


【0236】 將 1-溴丁烷(CAS : 109-65-9 , 59 g , 421 mmol)溶於乙腈(100 mL)中。於室溫下逐滴添加 1-乙烯基咪唑(CAS : 1072-63-5 , 20 g , 210 mmol)。然後將該反應混合物於 60°C下攪拌 12 小時，冷卻至室溫並且加於乙酸乙酯(1 L)，從而形成油狀殘餘物。將該殘餘物用乙酸乙酯清洗 3 次並且真空乾燥(40.8 g , 84%產率)。

【0237】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.81 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 8.31 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 8.03 (t, J = 1.8 Hz, 1H), 7.36 (dd, J = 15.7, 8.7 Hz, 1H), 6.03 (dd, J = 15.6, 2.4 Hz, 1H), 5.41 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 4.25 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.86 – 1.76 (m, 2H), 1.32 – 1.21 (m, 2H), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H) ppm 。

【0238】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 9-1：

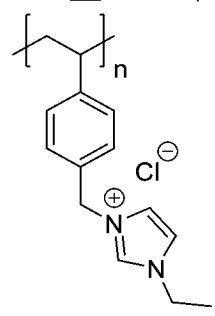


【0239】 將 3-丁基-1-乙烯基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(10 g，44 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，42.6 mg，0.26 mmol)溶於 60 mL DMF/H₂O (1：1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時。將乙腈移除，添加二氯甲烷(10 mL)並且藉由添加 THF 使該聚合物沉澱。在真空之下將該沉澱物乾燥，溶於水中，並且藉由交叉流動式過濾(PES，10 kDa MWCO)純化。冷凍乾燥後獲得呈白色固體的產物(8.1 g，80 %產率)。

【0240】 SEC：Mn：25.0 kDa, Mw：52.5 kDa, PDI：2.1。

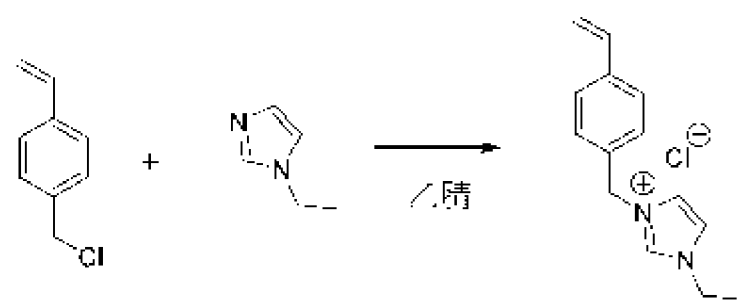
實施例 10

【0241】 聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0242】 單體合成如下所示：

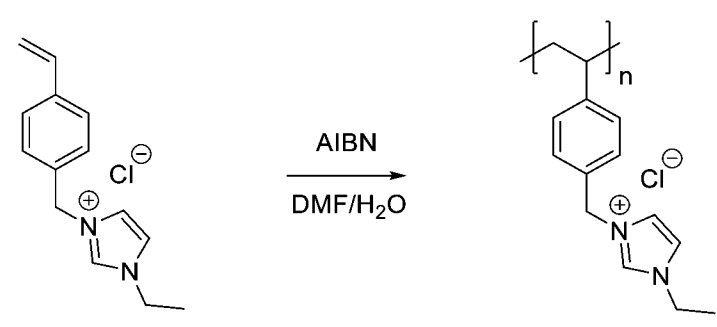


【0243】 將 1-乙基咪唑(縮寫，CAS：7098-07-9, 14.5 g，147 mmol)、4-乙烯基苯甲基氯化物(CAS：1592-20-7，25 g，164 mmol)及 2,6-二第三丁基-4-甲基酚(CAS：128-37-0，2.4 g，10.7 mmol)溶於乙腈(150 mL)中。將所得溶液於 60°C 下加熱 48 小時，然後真空濃縮。將該黏稠溶液加於甲基第三丁基醚 (MTBE，20 mL)中。分離白色固體，用 MTBE 沖洗並且真空乾燥，得到白色固體(34.5 g，85%產率)。

【0244】 ¹H NMR (500 MHz, 甲醇-d₄)：δ = 9.38 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.77 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 7.73 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.51 (s, 4H)、6.75 (dd, J = 17.7, 10.9 Hz, 1H), 5.83 (dd, J = 17.6, 0.9 Hz, 1H), 5.52 (s, 2H), 5.29 (dd, J = 11.0, 0.9 Hz, 1H), 4.33 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 1.55 (t, J = 7.4 Hz, 3H) ppm。

【0245】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 10-1：



【0246】 將 1-乙基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎗氯化物(7 g，28 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，46 mg，0.28 mmol)溶於 40 mL 乙腈/H₂O (1：

1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時，然後真空濃縮。將粗製產物溶於二氯甲烷(10 mL)中並且藉由添加 THF (100 mL)沉澱，真空乾燥後得到白色固體(5.9 g，79.5%產率)。

【0247】 ¹H NMR (500 MHz, 甲醇-d₄) δ = 9.47 (broad s)、7.87 – 7.50 (m), 7.49 – 7.04 (m), 6.43 (broad s)、5.52 (broad s)、4.31 (broad d, J = 13.4 Hz)、1.71 – 1.18 (m) ppm。

【0248】 SEC：Mn：26.4 kDa；Mw：87.5 kDa；PDI：3.3。

實施例 10-2：



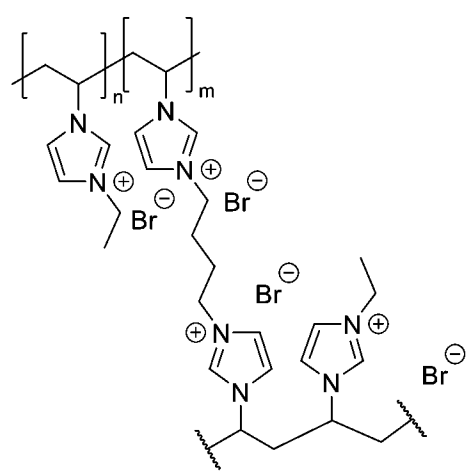
【0249】 對施冷克燒瓶填充 1-乙基-3-(4-乙烯基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎊氯化物(7 g，28 mmol)、AIBN (CAS：78-67-1，46 mg，0.28 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT，CAS：461642-78-4，0.05 g，0.14 mmol)。將該混合物溶於 40 mL 乙腈/水(1：1，體積比)中，用 Ar 吹掃 30 分鐘，然後於 65°C 下加熱 16 小時。將該溶液冷凍乾燥，所得固體用乙腈清洗數次並再次冷凍乾燥(5.9 g，79.5%產率)。

【0250】 ¹H NMR (500 MHz, 甲醇-d₄) δ = 9.47 (broad s)、7.80 – 7.50 (m), 7.46 – 7.02 (m), 6.72 – 6.28 (m), 5.63 – 5.34 (m), 4.31 (broad d, J = 11.1 Hz)、1.80 – 1.08 (m) ppm。

【0251】 SEC：Mn：14.1 kDa；Mw：25.6 kDa；PDI：1.81。

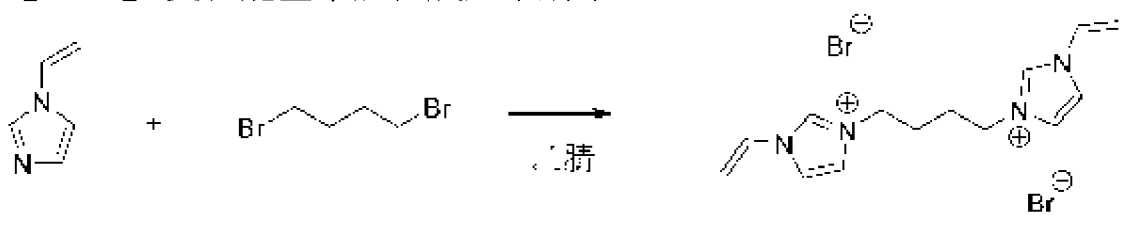
實施例 11

【0252】 聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基 3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎗)溴化物的合成：



其中 n 、 m 各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

【0253】 雙官能基單體合成如下所示：

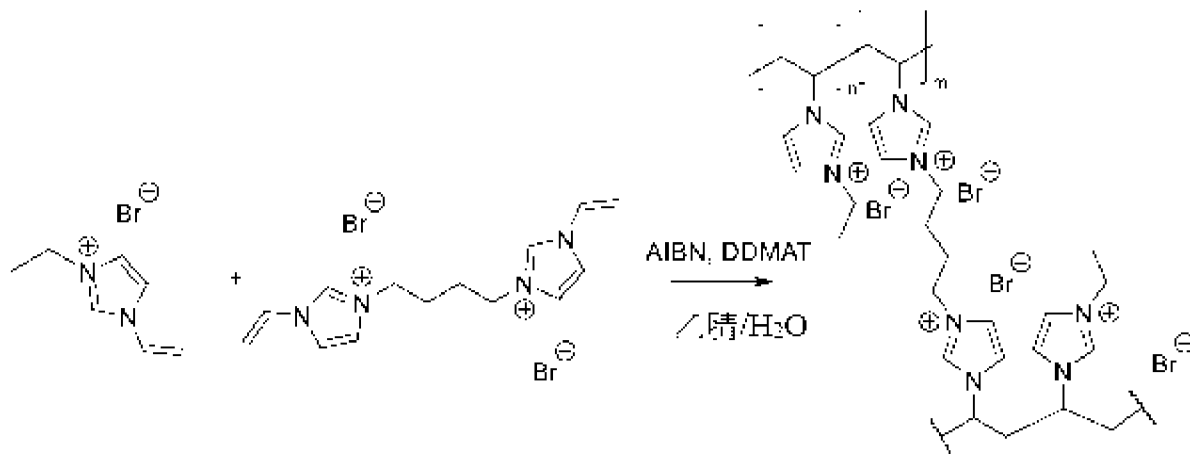


【0254】 將 1,4-二溴丁烷(CAS：110-52-1，11.4 g，52.6 mmol)溶於乙腈(50 mL)中。於室溫下逐滴添加 1-乙基咪唑(CAS：1072-63-5，10 g，105 mmol)。然後將該反應混合物於 60°C下攪拌 12 小時，冷卻至室溫並且加於乙酸乙酯(1.2 L)，從而形成油狀殘餘物。將該殘餘物用乙酸乙酯清洗 3 次並且真空乾燥(40 g，93%產率)。

【0255】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ ：9.69 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 8.26 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 8.00 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 7.34 (dd, $J = 15.6, 8.7$ Hz, 2H), 6.00 (dd, $J = 15.6, 2.4$ Hz, 2H), 5.44 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 2H), 4.33 – 4.25 (m, 4H)、1.91 – 1.84 (m, 4H) ppm。

【0256】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 11-1：

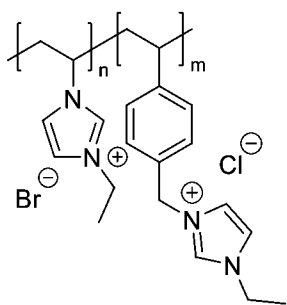


【0257】 對施冷克燒瓶填充 3-乙基-1-乙烯基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(5 g，24.6 mmol)、3,3'-(丁烷-1,4-二基)雙(1-乙烯基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物(0.1 g，0.25 mmol)、AIBN (CAS：78-67-1，5.5 mg，0.033 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT，CAS：461642-78-4，0.036 g，0.41 mmol)。將該混合物溶於 30 mL 乙腈/水(1：1，體積比)中，用 Ar 吹掃 30 分鐘，然後於 65°C 下加熱 16 小時。將該反應混合物冷卻至室溫，移除乙腈，並且藉由添加 100 mL THF 產生沉澱。將粗製聚合物溶於水中並且藉由交叉流動式過濾(PES，10 kDa MWCO)純化並且冷凍乾燥而得到淡黃色固體(4.6 g，90%產率)。

【0258】 SEC：Mn：15.7 kDa；Mw：36.6 kDa；PDI：2.3。

實施例 12

【0259】 聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物氯化物的合成：

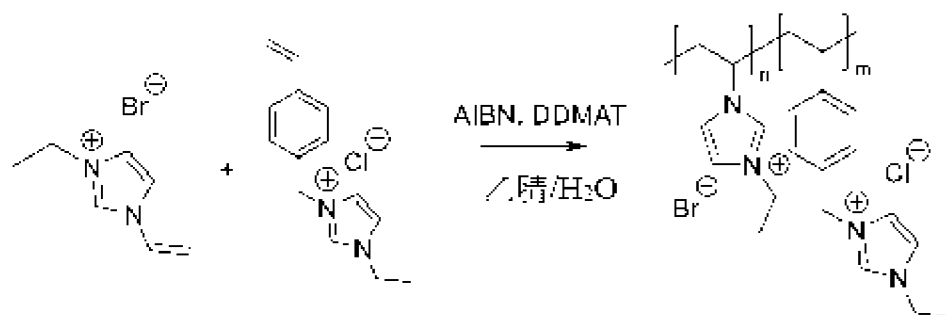


其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

【0260】 使用實施例 2 及實施例 10 獲得的單體。

【0261】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 12-1：

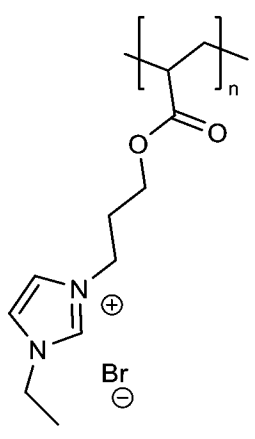


【0262】 對施冷克燒瓶填充 3-乙基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢溴化物(3 g，14.8 mmol)、1-乙基-3-(4-乙基苯甲基)-1H-咪唑-3-鎢氯化物(3.68 g，14.8 mmol)、AIBN (CAS：78-67-1，3.7 mg，0.02 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT，CAS：461642-78-4，24.3 mg，0.07 mmol)。將該混合物溶於 50 mL 乙腈/水(1：1，體積比)中，用 Ar 吹掃 30 分鐘，然後於 70°C 下加熱 48 小時。將該反應混合物冷卻至室溫，移除乙腈，並且用二氯甲烷(10 mL)處理殘留物並藉由添加 100 mL THF 產生沉澱。藉由交叉流動式過濾(PES，10 kDa MWCO)將粗製聚合物純化以於冷凍乾燥後得到 5.2 g (78 %)的淡黃色固體。

【0263】 SEC：Mn：19.3 kDa；Mw：27.2 kDa；PDI：1.4.

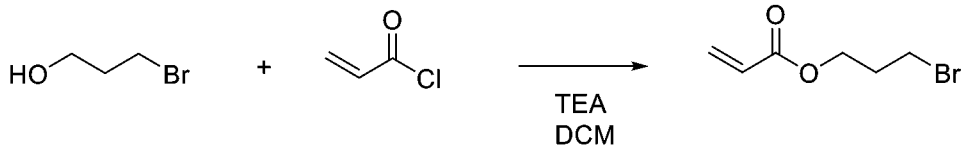
實施例 13

【0264】 聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎗丙烯酸)溴化物的合成：



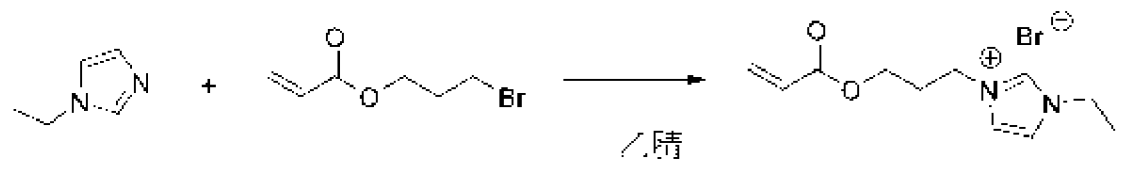
其中n為5至2000、10至1000或10至500。

【0265】 單體合成如下所示：



【0266】 將 3-溴-1-丙醇(CAS：627-18-9，42.2 g，304 mmol)溶於 345 mL 二氯甲烷中，與三乙胺(38 mL，276 mmol)混合並且於下用丙烯醯氯(CAS：814-68-6，25 g 溶於 70 mL DCM 中，276 mmol)逐滴處理。將該反應混合物於室溫下攪拌 4 小時。之後，將有機層用水(3 x 200 mL)及鹽水(1 x 200 mL)清洗，透過 Na₂SO₄乾燥，過濾，最後真空濃縮產生 42 g (79 %)的液體。

¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ：6.35 (dd, J = 17.3, 1.5 Hz, 1H), 6.18 (dd, J = 17.3, 10.4 Hz, 1H), 5.95 (dd, J = 10.4, 1.5 Hz, 1H), 4.22 (q, J = 6.1 Hz, 2H), 3.59 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.17 (p, J = 6.4 Hz, 2H) ppm。

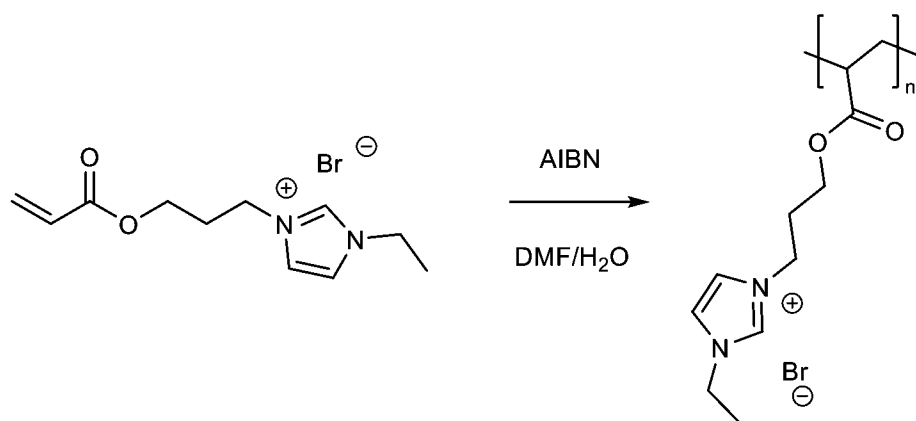


【0267】 將丙烯酸 3-溴丙酯(產物步驟 1，9.9 g，51.5 mmol)溶於乙腈(30 mL)中，與 1-乙基咪唑(CAS：7098-07-9，4.9 g，51.5 mmol)混合並且回流攪拌過夜。將該混合物冷卻至室溫並且用 500 mL 乙酸乙酯處理，藉以使產物析出。將油狀固體用乙酸乙酯清洗兩次(每次 100 mL)，溶於水中並且冷凍乾燥，得到 12.2 g (82%)油狀固體。

【0268】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.25 (s, 1H), 7.82 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 6.31 (dd, J = 17.2, 1.5 Hz, 1H), 6.12 (dd, J = 17.2, 10.5 Hz, 1H), 5.97 (dd, J = 10.4, 1.6 Hz, 1H), 4.29 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 4.22 – 4.13 (m, 4H)、2.20 (p, J = 6.6 Hz, 2H), 1.42 (t, J = 7.3 Hz, 3H) ppm。

【0269】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 13-1：



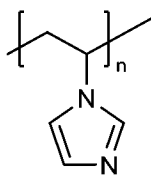
【0270】 將 3-(3-丙烯醯氧基)丙基)-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(3 g，10.3 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，9.9 mg，0.06 mmol)溶於 DMF (40 mL)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時，冷卻至室溫，並且藉由交叉流動式過濾(10 kDa MWCO)純化。將滯留液冷凍乾燥以獲得 3 g (97%)淡黃色油狀物。

【0271】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.67 (寬帶信號), 8.03 (寬帶信號), 7.87 (寬帶信號), 4.39 (寬帶信號), 4.04 (寬帶信號), 2.18 (寬帶信號), 1.64 (寬帶信號) ppm。

【0272】 SEC : M_n : 4.8 kDa ; M_w : 16.3 kDa, PDI : 3.4。

實施例 14 (先前技藝材料)

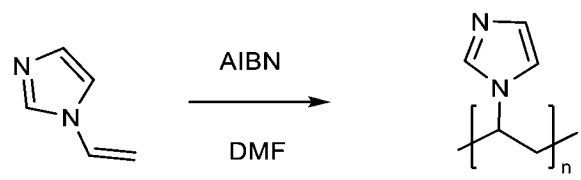
【0273】 聚乙基咪唑的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0274】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

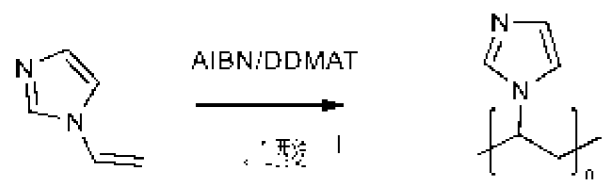
實施例 14-1：



【0275】 將 1-乙基咪唑(CAS : 1072-63-5 , 7 g , 75 mmol)與 AIBN (CAS : 78-67-1 , 63 mg , 0.39 mmol)一起溶於 DMF (30 mL)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 48 小時，冷卻至室溫並且添加 THF (250 mL)以使產物沉澱。將該沉澱的聚合物過濾，用 THF 清洗兩次並且真空乾燥。產率為 96%。

【0276】 SEC : M_n : 13.7 kDa ; M_w : 33.1 kDa ; PDI : 2.4。

實施例 14-2：

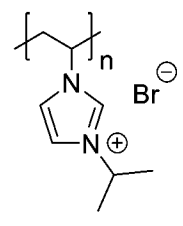


【0277】 對施冷克燒瓶填充 1-乙烷基咪唑 (CAS：1072-63-5，6 g，64 mmol)、AIBN (CAS：78-67-1，26 mg，0.16 mmol)及 2-(十二烷基三硫代碳酸酯基)-2-甲基丙酸(DDMAT，CAS：461642-78-4，0.03 g，0.08 mmol)。將該混合物溶於 26 mL 乙酸中，用 Ar 吹掃 30 分鐘，然後於 70°C 下加熱 48 小時。將該溶液冷卻至室溫並且藉由添加丙酮產生沉澱，用丙酮清洗並且真空乾燥(4.8 g，80 %產率)。

【0278】 SEC：Mn：7.1 kDa；Mw：18.0 kDa；PDI：2.5。

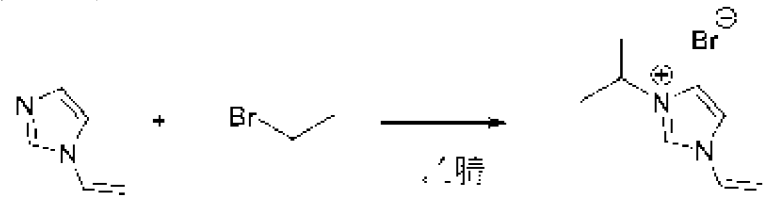
實施例 15

【0279】 聚(乙烷基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0280】 單體合成如下所示：



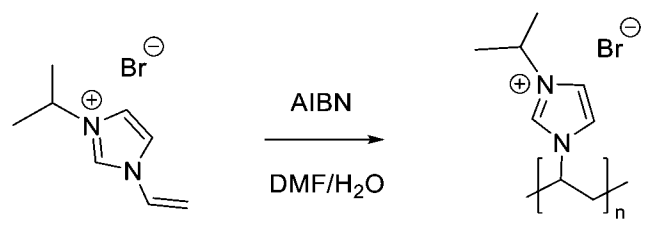
【0281】 將 2-溴丙烷(CAS：75-26-3, 36 g，289 mmol)溶於乙腈(125 mL)中。於室溫下逐滴添加 1-乙烷基咪唑(CAS：1072-63-5，25 g，263 mmol)。該

反應混合物接著於 60°C 下攪拌 12 小時，冷卻至室溫並且加於乙酸乙酯(1 L)，從而形成油狀殘留物。將該殘留物用乙酸乙酯清洗 3 次並且真空乾燥(45.6 g，80%產率)。

【0282】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.67 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 8.26 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 8.09 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.30 (dd, J = 15.7, 8.7 Hz, 1H), 5.43 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 4.68 (hept, J = 6.7 Hz, 1H), 1.51 (d, J = 6.7 Hz, 6H) ppm。

【0283】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 15-1：



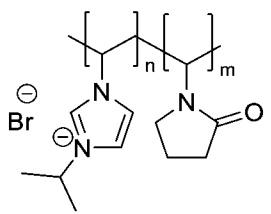
【0284】 將 3-異丙基-1-乙烯基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(5 g，23 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，27 mg，0.12 mmol)溶於 40 mL DMF/H₂O (1：1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時，冷卻至室溫並且藉由添加乙酸乙酯產生沉澱，真空乾燥後得到白色固體(4.5 g，90%產率)。

【0285】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ : 9.65 (寬帶信號, 1H), 7.61 (寬帶信號, 2H), 4.50 (寬帶信號, 2H), 2.74 (寬帶信號, 2H), 1.50 (寬帶信號, 6H) ppm。

【0286】 SEC：Mn：16.3 kDa；Mw：56.6 kDa, PDI：3.5。

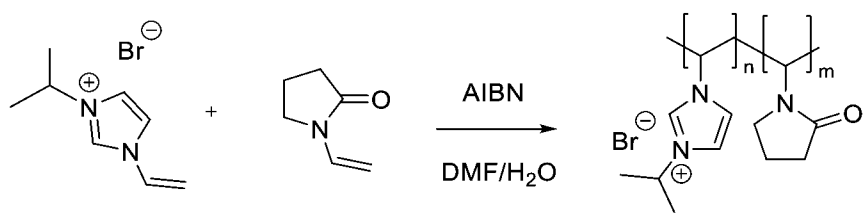
實施例 16

【0287】 聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物的合成。



其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 16-1：



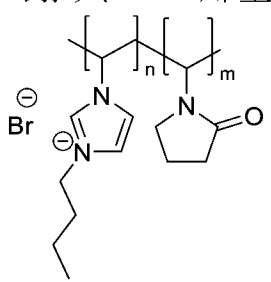
【0288】 將 3-異丙基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(4.9 g，22.5 mmol)、1-乙基-2-吡咯烷酮(CAS：88-12-0，0.9 g，8 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，18.9 mg，0.12 mmol)溶於 40 mL DMF/H₂O (1：1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65℃ 下加熱 24 小時，冷卻至室溫並且藉由添加乙酸乙酯產生沉積，真空乾燥後得到白色固體(5.0 g，86%產率)。

【0289】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ：9.77 – 9.45(m), 7.84 (寬帶信號), 4.52 (寬帶信號), 3.11 (寬帶信號), 2.91 (寬帶信號), 2.44 (寬帶信號), 1.97 (寬帶信號), 1.50 (寬帶信號) ppm。

【0290】 SEC：M_n：24.8 kDa；M_w：138.1 kDa, PDI：5.6。

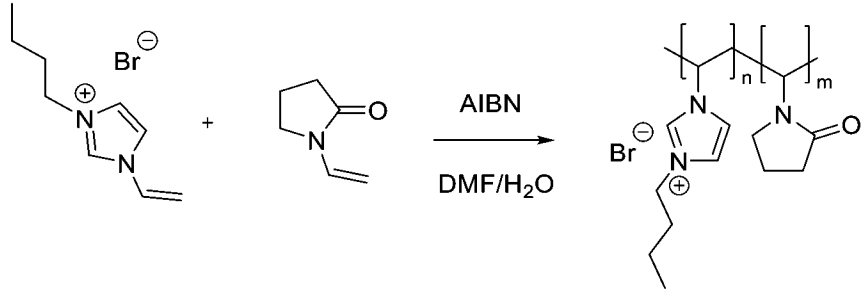
實施例 17

聚(乙基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物的合成。



其中n、m各自獨立地為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 17-1：



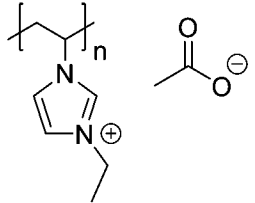
【0291】 將 3-丁基-1-乙烯基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(6.2 g，27 mmol)、1-乙烯基-2-吡咯烷酮(CAS：88-12-0，1 g，9 mmol)及 AIBN (CAS：78-67-1，10 mg，0.06 mmol)溶於 40 mL DMF/H₂O (1：1，體積比)中。將該溶液用 Ar 吹掃 30 分鐘，於 65°C 下加熱 24 小時，冷卻至室溫並且藉由添加乙酸乙酯產生沉積，真空乾燥後得到白色固體(6.6 g，90%產率)。

【0292】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ：9.63 (寬帶信號), 7.79 (寬帶信號), 4.47 – 4.10 (寬帶信號), 3.13 (寬帶信號), 1.82 (寬帶信號), 1.31 (寬帶信號), 0.93 (寬帶信號) ppm。

【0293】 SEC：Mn：44.4 kDa；Mw：152.6 kDa, PDI：3.4。

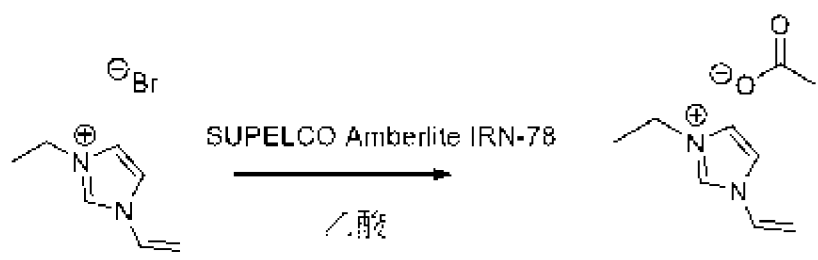
實施例 18

聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)醋酸鹽的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

【0294】 單體合成如下所示：

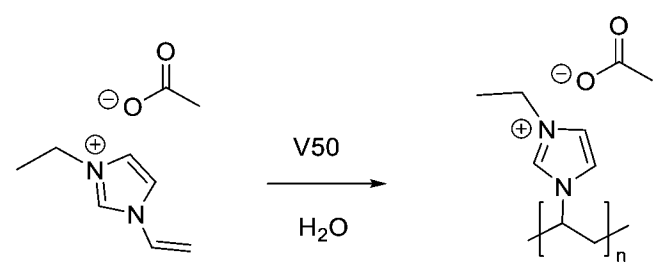


【0295】 將 3-乙基-1-乙烯基-1H-咪唑-3-鎗溴化物(單體實施例 2，30 g 溶於 100 mL 水中)的水溶液通過填充有氫氧化物形式的陰離子交換樹脂(120 g，SUPELCO Amberlite IRN-78)的管柱。後繼地，該製備的鹼性溶液藉由逐滴添加稍微過量的乙酸來中和。將該混合物於周遭溫度下攪拌 12 小時。然後藉由冷凍乾燥移除過量的水。將所得產物用乙酸乙酯清洗以依次移除未反應的酸，再溶於水中，另外藉由交叉流動式過濾(10 MWCO, PES)純化並且冷凍乾燥，得到相應的 3-乙基-1-乙烯基-1H-咪唑醋酸鹽(24.3 g，90%)。

【0296】 ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ：10.07 (t, J = 1.7 Hz, 1H), 8.27 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.99 (t, J = 1.9 Hz)、7.39 (dd, J = 15.7, 8.8 Hz, 1H), 6.01 (dd, J = 15.7, 2.4, 1H), 5.37 (dd, J = 8.7, 2.4 1H)、4.26 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.74 (s, 3H)、1.44 (t, J = 7.3 Hz, 3H) ppm。

【0297】 使用如下所示的製程合成該聚合物。

實施例 18-1：



【0298】 將 3-乙基-1-乙烯基-1H-咪唑醋酸鹽(7 g，38.4 mmol)及 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脛)二鹽酸鹽(V50，CAS：2997-92-4，19 mg，0.07 mmol)溶於 40 mL H₂O 中。將該溶液用 Ar 吹掃 10 分鐘，於 70 °C 下加熱 24 小時，冷卻至室

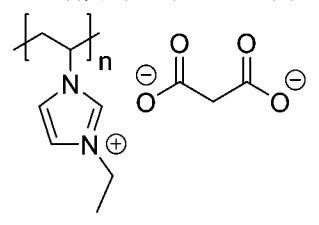
溫並且藉由添加 THF 產生沉澱，溶於水中並且藉由交叉流動式過濾(10 MWCO, PES)純化。將該純化的聚合物冷凍乾燥，得到 5.8 g (83 %)的白色固體。

【0299】 ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.33 (寬帶信號), 7.55 (寬帶信號), 4.57 (寬帶信號), 3.89 (寬帶信號), 2.51 (寬帶信號), 1.66 (寬帶信號), 1.31 (寬帶信號) ppm。

【0300】 SEC: M_n : 36.0 kDa; M_w : 73.5 kDa, PDI: 2.04。

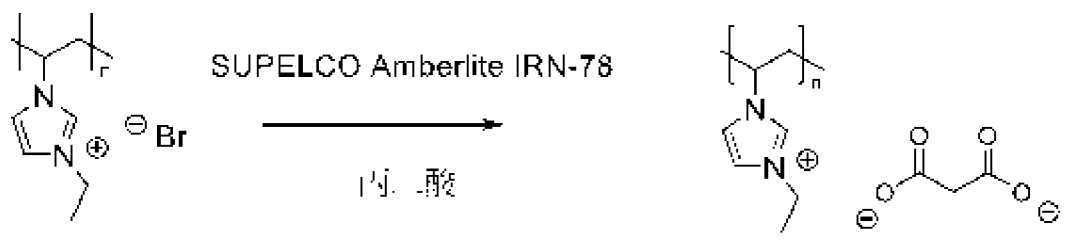
實施例 19

聚(乙基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)丙二酸鹽的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 19-1：

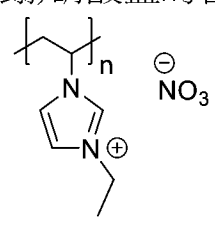


【0301】 將溴化物聚合物(30 g 溶於 100 mL 水中)的水溶液通過填充有氫氧化物形式的陰離子交換樹脂(SUPELCO Amberlite IRN-78)的管柱。後繼地，該製備的鹼性溶液藉由逐滴添加稍微過量的羧酸(10%丙二酸水溶液)來中和。將該混合物於周遭溫度下攪拌 12 小時。然後藉由冷凍乾燥移除過量的水。將所得產物用乙酸乙酯清洗以依次移除未反應的酸，再溶於水中，另外藉由交叉流動式過濾純化並且冷凍乾燥，得到帶丙二酸相對離子的相應聚合物。

【0302】 SEC：Mn：39.8 kDa；Mw：99.7 kDa, PDI：2.5.

實施例 20

聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)硝酸鹽的合成：



其中n為5至2000、10至1000或20至500。

實施例 20-1：



【0303】 將溴化物聚合物(30 g 溶於 100 mL 水中)的水溶液通過填充有氫氧化物形式的陰離子交換樹脂(SUPELCO Amberlite IRN-78)的管柱。後繼地，該製備的鹼性溶液藉由逐滴添加稍微過量的羧酸(10%硝酸水溶液)來中和。將該混合物於周遭溫度下攪拌 12 小時。然後藉由冷凍乾燥移除過量的水。將所得產物再溶於水中並且藉由交叉流動式過濾(10 MWCO, PES)純化，再冷凍乾燥，得到帶硝酸相對離子的相應聚合物。

【0304】 SEC：Mn：35.4 kDa；Mw：91.8 kDa, PDI：2.6。

部分 II CMP 實驗

使用部分 I 中合成的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)

【0305】 本文所述的拋光組合物及相關方法可有效用於多種基材，包括大多數基材，的CMP，特別適用於拋光鎢基材。

【0306】 在下文所示的實施例中，CMP實驗使用下文給予的程序及實驗條件來進行。

參數：

Å：埃-長度單位

BP：背壓，以psi為單位

CMP：化學機械平坦化 = 化學機械拋光

CS：載具速度

DF：下壓力：CMP期間施加的壓力，單位psi

min：分鐘

ml：毫升

mV：毫伏

psi：每平方吋磅數

PS：拋光設備的壓盤旋轉速度，以rpm (每分鐘轉數)為單位

SF：拋光組合物流量，ml/min

TEOS：藉由化學氣相沉積(CVD)使用原矽酸四乙酯得到的氧化矽膜

重量%：(所列組分的)重量百分比

移除速率(RR) = (拋光前的膜厚度 – 拋光後的膜厚度)/拋光時間。

移除速率及選擇性

鎢移除速率：在2.5 psi的CMP設備下壓力下測得的鎢移除速率。

TEOS 移除速率：在指定的下壓力下測得的 TEOS 移除速率。該 CMP 設備的下壓力為 2.5 psi。

SiN 移除速率：在指定的下壓力下測得的 SiN 移除速率。該 CMP 設備的下壓力為 2.5 psi。

【0307】所使用的 CMP 設備係由加州，聖塔克拉拉，95054，Bowers 大道 3050 號的 Applied Materials 公司製造的 AMAT 200mm Mirra®。在進行該拋光研究用的壓盤 1 上使用由 DOW Chemicals 供應的 IC1010 拋光墊。

【0308】從加州，聖塔克拉拉，95054，Scott 大道 2920 號的 SKW Associate 有限公司獲得塗有鎢膜、TEOS 膜、SiN 膜或含有鎢的 SKW 圖案化結構的 200mm 直徑的矽晶圓。空白膜的拋光時間為一分鐘。使用薄層電阻(sheet resistance)測量技術測量鎢移除速率。使用光學技術測量 TEOS 移除速率。基於渦流技術(eddy current technique)在 Ebara 拋光機上對圖案化晶圓進行長時間拋光。圖案化晶圓的拋光時間為渦流終點技術確定的終點後 15 秒。圖案化晶圓用 KLA Tencor P15 Profiler (大特徵尺寸)或 AFM 設備(小特徵尺寸)來分析。

【0309】使用 2.5 psi 下壓力、111 RPM 工作檯速度、113 RPM 載具速度及 200 ml/min 漿料流速進行拋光。

【0310】在該拋光製程中，將基材(例如，具有 W 的晶圓)面朝下放在拋光墊上，該拋光墊固定地附接於 CMP 拋光機的可旋轉壓盤上。依此方式，將待拋光及平坦化的基材放置成與該拋光墊直接接觸。晶圓載具系統或拋光頭用以將該基材固定於適當位置，並且在 CMP 處理期間對該基材的背面施加向下的壓力，同時旋轉該壓盤及該基材。在 CMP 處理期間將該拋光組合物(漿料)施加於該墊上(通常連續地)以有效移除該材料及將該基材平坦化。

【0311】製備包含 0.01 重量%硝酸鐵、0.08 重量%丙二酸(安定劑)、2.0 重量%過氧化氫、0.1 重量%甘胺酸及 0.25 重量%水中 Fuso PL-2C 二氧化矽顆

粒之 CMP 基礎漿料(不含添加物)，並且用硝酸將 pH 調節為 2.3。測試該基礎漿料的性能。

【0312】 W、TEOS 及 SiN 的移除速率($\text{\AA}/\text{min}$)及 W：TEOS 和 W：SiN 的移除速率選擇性如表 A 所示。

表 A

	W RR	TEOS RR	W：TEOS 選擇性	SiN RR	W：SiN 選擇性
基礎漿料	2914	44	66	32	91

【0313】 當藉由使用渦流測量檢測該圖案晶圓拋光終點後將該晶圓另外拋光或過度拋光(OP) 15 秒的時間時，於不同陣列上測試鎢的淺盤化，該陣列包括，50 X 50 微米陣列(鎢線寬度/由介電質線寬度隔開的溝槽/以微米為單位的間隔物) (50/50 μm)、1 X 1 微米(1/1 μm)、0.5 X 0.5 微米(0.5/0.5 μm)、0.25 X 0.25 微米(0.25/0.25 μm)及 0.18 X 0.18 微米陣列(0.18/0.18 μm)。結果如表 B 所示。

表 B 鎢線淺盤化[$\text{\AA}$]

	50/50 μm	1/1 μm	0.5/0.5 μm	0.25/0.25 μm	0.18/0.18 μm
基礎漿料	905	232	151	137	121

【0314】 在 7/3 μm 、1/1 μm 、0.5/0.5 μm 、0.25/0.25 μm 、0.18/0.18 μm 陣列上測試各種配方的 20%過度拋光的侵蝕。結果如表 C 所示。

表 C 侵蝕[$\text{\AA}$]

	7/3 μm	1/1 μm	0.5/0.5 μm	0.25/0.25 μm	0.18/0.18 μm
基礎漿料	314	111	50	109	112

【0315】 在以下工作實施例中，將不同量的不同添加物加於該基礎漿料以完成該工作實施例。

【0316】 將部分 I 中的實施例 1-1、實施例 1-2、實施例 1-3 及實施例 1-4；實施例 2-1；實施例 3-2 及實施例 3-3；及實施例 5-1、實施例 5-2、實施例 5-3 及實施例 5-4、實施例 6-1、實施例 8-1、實施例 9-1 及實施例 12-1 中製造之不同基於咪唑鎘的聚(離子性液體)加於該基礎漿料以獲得該工作漿料。

【0317】 在與測試該基礎漿料相同的條件之下測試基於咪唑鎘的聚(離子性液體)對鎢移除、侵蝕及淺盤化的影響。

【0318】 將該鎢移除結果列於表 1。首先，使用不同量的基於咪唑鎘的聚(離子性液體)來確認一般濃度範圍，然後用其來確認對侵蝕及淺盤化的影響。

表 1 W RR

實施例	濃度	W RR [$\text{\AA}/\text{min}$]
1-1	10 ppm	2525
1-1	50 ppm	1246
1-1	100 ppm	760
1-2	10 ppm	4129
1-2	50 ppm	1736
1-2	100 ppm	151
1-3	10 ppm	4257
1-3	50 ppm	1479
1-3	100 ppm	377
1-4	10 ppm	4141

1-4	50 ppm	1973
1-4	100 ppm	1072
2-1	10 ppm	2434
2-1	50 ppm	924
2-1	100 ppm	177
3-2	10 ppm	4343
3-2	50 ppm	1858
3-2	100 ppm	1005
3-3	10 ppm	4354
3-3	50 ppm	1812
3-3	100 ppm	1036
5-1	10 ppm	3032
5-1	50 ppm	1268
5-1	100 ppm	792
5-2	10 ppm	4384
5-2	50 ppm	2045
5-2	100 ppm	1113
5-3	10 ppm	2951
5-3	50 ppm	1539
5-3	100 ppm	916
5-4	10 ppm	4410
5-4	50 ppm	2068
5-4	100 ppm	1439

8-1	5 ppm	4004
8-1	25 ppm	3809
8-1	50 ppm	3381
9-1	10 ppm	3949
9-1	50 ppm	1416
9-1	100 ppm	947
12-1	10 ppm	4303
12-1	50 ppm	2061
12-1	100 ppm	1097

【0319】 如表 1 所示，含少量合成之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的 CMP 漿料提供高鎢移除速率，並且濃度的提高抑制對鎢移除的影響。

【0320】 表 2 彙總包含不同量之合成的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)之工作 CMP 漿料的鎢、TEOS 及 SiN 移除速率。

【0321】 如表 2 所示，工作 CMP 漿料具有高的 W：TEOS RR 及 W：SiN RR 選擇性。該 TEOS 或 SiN 的移除速率極低，而該鎢的移除速率卻仍然很高。

表 2 RR 及選擇性

實施例	W RR [Å/min]	TEOS RR [Å/min]	W：TEOS RR 選擇性	SiN RR [Å/min]	W：SiN RR 選擇性
1-1 (10 ppm)	2593	35	74	22	118
1-2 (20 ppm)	2546	36	71	25	102
1-3 (20 ppm)	2418	31	78	23	105

2-1 (10 ppm)	2282	36	63	24	95
2-1 (20 ppm)	1748	24	73	25	70
2-1 (30 ppm)	1073	17	63	22	63
5-1 (12.5 ppm)	2263	35	65	26	87
5-2 (25 ppm)	2182	24	91	17	128
5-2 (35 ppm)	1864	22	86	16	118
5-3 (15 ppm)	2668	28	95	16	107
5-3 (30 ppm)	1778	17	105	22	81
5-4 (25 ppm)	2521	22	115	19	133
5-5 (15 ppm)	2854	23	124	23	124
5-5 (30 ppm)	2737	16	152	21	130
6-1 (15 ppm)	3190	30	106	20	160
6-1 (30 ppm)	3131	21	149	18	174
9-1 (10 ppm)	2779	18	154	17	163
9-1 (20 ppm)	2626	17	154	15	175
11-1 (15 ppm)	2537	33	77	27	94
12-1 (10 ppm)	2941	28	68	18	116
12-1 (20 ppm)	2693	23	72	16	121

【0322】 當藉由使用渦流測量檢測該圖案晶圓拋光終點後將該晶圓另外拋光或過度拋光(OP) 15 秒的時間時，在與在該基礎漿料上測試的相同條件之下於不同陣列上測試鎢的淺盤化：該陣列包括，50 X 50 微米陣列(鎢線寬度/由介電質線寬度隔開的溝槽/以微米為單位的間隔物) (50/50 μm)、1 X 1 微米(1/1

μm)、0.5 X 0.5 微米(0.5/0.5 μm)、0.25 X 0.25 微米(0.25/0.25 μm)及 0.18 X 0.18 微米陣列(0.18/0.18 μm)。

【0323】 將該鎢線淺盤化的數據列於表 3。

表 3 鎢線淺盤化[Å]

實施例	50/50μm	1/1μm	0.5/0.5μm	0.25/0.25μm	0.18/0.18μm
1-1 (10 ppm)	1208	226	152	135	114
1-2 (20 ppm)	1299	170	92	81	79
1-3 (20 ppm)	1308	170	75	72	76
2-1 (10 ppm)	994	202	104	94	79
2-1 (20 ppm)	537	151	64	75	72
2-1 (30 ppm)	387	94	66	81	62
5-1 (12.5 ppm)	934	193	98	81	75
5-2 (25 ppm)	575	144	75	68	67
5-2 (35 ppm)	382	-91	-92	-82	-88
5-3 (15 ppm)	666	195	-237	-97	-79
5-4 (25 ppm)	693	159	-76	-77	-66
5-5 (15 ppm)	848	212	116	92	64
5-5 (25 ppm)	998	173	72	64	63
6-1 (15 ppm)	780	219	-126	136	102
6-1 (30 ppm)	708	181	105	113	87
11-1 (15 ppm)	842	189	82	114	63

【0324】 線的淺盤化通常會隨著更寬的線而增加。鎢線淺盤化為負值基本上意指看不到鎢線淺盤化(鎢線突起)。

【0325】 在典型的鎢 CMP 製程中，較寬的線特徵線的鎢淺盤化最好小於 1500 埃[Å]。

【0326】 在與在該基礎漿料上測試的相同條件之下於 7/3 μm、1/1 μm、0.5/0.5 μm、0.25/0.25 μm、0.18/0.18 μm 陣列上測試各種配方的 20%過度拋光的侵蝕。

【0327】 將結果總結於表 4 中。

表4 侵蝕[Å]

實施例	7/3μm	1/1μm	0.5/0.5μm	0.25/0.25μm	0.18/0.18μm
1-1 (10 ppm)	466	340	198	368	308
1-2 (20 ppm)	671	542	448	612	567
1-3 (20 ppm)	767	429	325	505	404
2-1 (10 ppm)	432	274	163	209	221
2-1 (20 ppm)	451	306	56	161	54
2-1 (30 ppm)	474	387	63	57	52
5-1 (12.5 ppm)	460	338	154	322	199
5-2 (25 ppm)	432	324	242	176	32
5-2 (35 ppm)	502	241	23	-10	15
5-3 (15 ppm)	297	108	-210	-85	-57
5-4 (25 ppm)	431	381	256	146	45
5-5 (15 ppm)	347	259	86	189	182
5-5 (25 ppm)	496	365	272	404	357

6-1 (15 ppm)	176	9	-114	30	-9
6-1 (30 ppm)	228	31	-65	-28	-56
11-1 (15 ppm)	501	237	56	192	100

【0328】 陣列的侵蝕通常隨著圖案密度提高而增加。負值的侵蝕描述突起。基本上，沒有看到侵蝕。

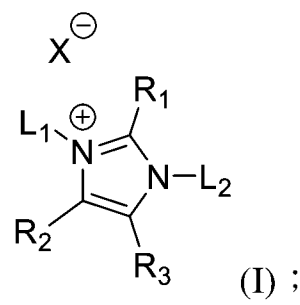
【0329】 在典型的鎢 CMP 製程中，吾人所欲為於高密度特徵(例如 70% 及 90%密度)上的侵蝕<1000 Å。

【0330】 從表 3 和表 4 分別描述的結果可明顯看出基於咪唑鎘的聚(離子性液體)的使用可顯著降低侵蝕作用及淺盤化現象，同時於拋光鎢時提供合宜的移除速率。

【0331】 儘管上文已經結合較佳具體實例描述本發明的原理，但是應當清楚地理解到此描述僅為舉例而為，而不是作為本發明範疇的限制。相反地，較佳例示性具體實例於隨後的詳細描述將為本領域的習知技藝者提供用於實施本發明的較佳例示性具體實例的有利描述。元件的功能和佈置可在不悖離本發明的精神和範疇的情況下進行各種改變，如後附申請專利範圍所述。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種使用基於咪唑鎗的聚(離子性液體)對包含至少一含鎢表面的半導體基材進行化學機械平坦化之用途，該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)包含至少一具有至少一結構(I)的咪唑鎗基之單體：



其中

(a) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的一或更多側鏈中；

其中

L₁ 及 L₂ 中的其一係將咪唑鎗環連至該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈之共價鍵或間隔基，並且包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中該主鏈係由選自由乙烯基、烯丙基、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、矽氧烷、馬來醯亞胺、降冰片烯及其組合所組成的群組之可聚合基團聚合之後形成；

L₁ 及 L₂ 中的另一者係選自由 C2-C6 線性、C3-C6 分支及 C3-C6 環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH₂ 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

R₁、R₂、R₃ 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成

的群組之烷基；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代； R_2 及 R_3 也可連接成一環狀單元；

並且

陰離子 X^- 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、

$[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ 、羧酸根 RCOO^- (其中 $\text{R} = \text{H}$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、 MeOSO_3^- 、 MeSO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

(b) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈中；

其中

L_1 及 L_2 各自獨立地包含經取代或未經取代的 C2-C6 脂族、C3-C6 環狀或 C3-C6 分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

L_1 、 L_2 或 L_1 及 L_2 二者可經由合適的官能基將該至少一咪唑鎗基連至該主鏈以形成該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)；其中該合適的官能基係選自由酯、醯胺、胺基甲酸酯、醚、硫醚、醯亞胺及其組合所組成的群組；

R_1 、 R_2 、 R_3 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代； R_2 及 R_3 也可連接成一環狀單元；

並且

陰離子 X^- 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$ 、羧酸根 RCOO^- (其中 $\text{R} = \text{H}$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、 MeOSO_3^- 、 MeSO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

及

(c) 該至少一結構(I)的咪唑鎓基位於如以上(a)中定義的基於咪唑鎓的聚(離子性液體)之一或更多側鏈中及位於以上(b)中定義的基於咪唑鎓的聚(離子性液體)之主鏈中。

【請求項2】 如請求項1之用途，其中該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)包含具有用於(a)的L₁及L₂的可聚合基團之可交聯單體。

【請求項3】 如請求項1之用途，其中該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)係包含選自(a)、(b)及(c)非離子單體中的至少二不同單體之共聚物，該非離子單體可與(a)中的單體或(b)中的單體形成共聚物並且係選自由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺、馬來醯亞胺、乙烯基苯、乙二醇、矽氧烷、降冰片烯及其組合所組成的群組。

【請求項4】 如請求項1之用途，其中該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)係嵌段共聚物。

【請求項5】 如請求項1之用途，其中該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)包含至少一官能性陰離子作為還原劑或錯合劑。

【請求項6】 如請求項1之用途，其中該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)的聚合係選自由自由基聚合、可逆加成斷裂鏈轉移聚合(RAFT)、氮氧化物媒介聚合(NMP)、原子轉移反應聚合(ATRP)、開環聚合(ROMP)、聚縮合反應及其組合所組成的群組。

【請求項7】 如請求項1之用途，其中該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-丙

烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎢-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎢-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎢-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎢醋酸鹽、聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎢醋酸鹽、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎢)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎢-共-乙烯基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎢)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎢-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎢)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎢丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎢)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎢-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎢-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎢)醋酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎢)丙二酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎢)硝酸鹽及其組合。

【請求項8】 一種化學機械平坦化組合物，其包含：

添加物，其包含被描述於請求項 1 至 7 中任一項之基於咪唑鎢的聚(離子性液體)；

水；

及視需要地

研磨料；

活化劑；

氧化劑；

腐蝕抑制劑；

淺盤化降低劑；

安定劑；

pH 調節劑，

其中該添加物具有介於 0.0005 重量%至 0.01 重量%的一濃度。

【請求項9】 如請求項8之化學機械平坦化組合物，其中

該研磨料係選自由無機氧化物顆粒、金屬氧化物塗覆的無機氧化物顆粒、有機聚合物顆粒、金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒及其組合所組成的群組；

該氧化劑係選自過氧化物及非過氧化合物所組成的群組，該過氧化物係選自由過氧化氫、過氧化脲、過氧甲酸、過乙酸、丙烷過氧酸、經取代或未經取代的丁烷過氧酸、氫過氧乙醛、高碘酸鉀、過氧單硫酸銨所組成的群組；該非過氧化合物係選自由亞硝酸鐵、 KClO_4 、 KBrO_4 、 KMnO_4 所組成的群組；

該活化劑係選自由以下所組成的群組：(1)表面塗覆有過渡金屬的無機氧化物顆粒；並且該過渡金屬係選自由Fe、Cu、Mn、Co、Ce及其組合所組成的群組；(2)選自由草酸銨鐵(III)三水合物、檸檬酸鐵(III)單水合物、乙醯丙酮酸鐵(III)及伸乙二胺四乙酸、鐵(III)鈉鹽水合物所組成的群組之可溶性觸媒；(3)具有選自由Ag、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti、V；及其組合所組成的群組之多重氧化態的金屬化合物；

該腐蝕抑制劑係選自由 1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、5-甲基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-4H-1,2,4-三唑、5-胺基三唑、苯并咪唑、2,1,3-苯并噻二唑、三嗪硫醇、三嗪二硫醇和三嗪三硫醇、吡唑、咪唑、三聚異氰酸酯及其組合所組成的群組；

該淺盤化降低劑係選自由以下所組成的群組：胺基酸；具有含有環氧乙烷重複單元的分子之有機聚合物和共聚物；乙氧基化表面活性劑；於一化合物中不含

氮-氫鍵、硫化物、噁唑烷或官能基混合物的含氮雜環；形成烷基銨離子之具有三或更多碳原子的含氮化合物；具有三或更多碳原子的胺基烷基化合物(amino alkyls)；包含至少一含氮雜環或三級或四級氮原子的重複基團的聚合物腐蝕抑制劑；聚陽離子胺化合物；環糊精化合物；聚乙烯亞胺化合物；乙醇酸；殼聚糖；糖醇；多醣；海藻酸鹽化合物；鎘化合物；磺酸聚合物；及其組合；及該安定劑係選自由己二酸、苯二甲酸、檸檬酸、丙二酸；磷酸；經取代或未經取代的膦酸；腈類；及其組合所組成的群組。

【請求項10】 如請求項8之化學機械平坦化組合物，其中

該研磨料介於 0.05 重量%至 20 重量%；

該氧化劑介於0.1重量%至20重量%；

該活化劑介於0.00001重量%至5.0重量%；

該腐蝕抑制劑介於小於1.0重量%；

該淺盤化降低劑介於0.001重量%至2.0重量%；

並且

該安定劑介於0.0001至5重量%。

【請求項11】 如請求項8之化學機械平坦化組合物，其中該pH調節劑係選

自由以下所組成的群組：(a)用以降低該pH之硝酸、硫酸、酒石酸、琥珀酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸、及其混合物；及(b)用以提高該pH之氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙基銨、仲乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其混合物；並且該組合物的pH介於1與14之間。

【請求項12】 如請求項8之化學機械平坦化組合物，其中該研磨料包含二氧化矽顆粒，及

該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎓醋酸鹽、聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎓醋酸鹽、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎓)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎓)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓-共-乙基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎓)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎓-共-乙基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎓丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎓)溴化物、聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎓-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)醋酸鹽、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)丙二酸鹽、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)硝酸鹽及其組合。

【請求項13】 如請求項8之化學機械平坦化組合物，其中該化學機械平坦化組合物包含二氧化矽顆粒，硝酸鐵，丙二酸，過氧化氫，該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)，該基於咪唑鎓的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎓-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎓-共-N-

甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎘醋酸鹽、聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎘醋酸鹽、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎘)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘-共-乙烯基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎘-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎘丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)醋酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)丙二酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)硝酸鹽及其組合。

【請求項14】 一種對包含至少一含鎢表面的半導體基材進行化學機械平坦化之拋光方法，其包含以下步驟：

a) 提供研磨墊；

b) 提供化學機械拋光組合物，其包含：

添加物，其包含被描述於請求項1至7中任一項之基於咪唑鎘的聚(離子性液體)；

水；及視需要地

研磨料，其係選自由無機氧化物顆粒、金屬氧化物塗覆的無機氧化物顆粒、有機聚合物顆粒、金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒及其組合所組成的群組；

活化劑；

氧化劑；

腐蝕抑制劑；

淺盤化降低劑；

安定劑；

pH調節劑，其中該添加物具有介於0.0005重量%至0.01重量%的一濃度；

及

c) 用該化學機械平坦化組合物拋光該至少一含鎢表面。

【請求項15】 如請求項14之拋光方法，其中於該化學機械平坦化組合物中：

該研磨料介於 0.05 重量%至 20 重量%；

該氧化劑介於0.1重量%至20重量%；

該活化劑介於0.00001重量%至5.0重量%；

該腐蝕抑制劑介於小於1.0重量%；

該淺盤化降低劑介於0.001重量%至2.0重量%；

並且

該安定劑介於0.0001至5重量%。

【請求項16】 如請求項14之拋光方法，其中於該化學機械平坦化組合物中：

該氧化劑係選自過氧化物及非過氧化合物所組成的群組，該過氧化物係選自由過氧化氫、過氧化脲、過氧甲酸、過乙酸、丙烷過氧酸、經取代或未經取代的丁烷過氧酸、氫過氧乙醛、高碘酸鉀、過氧單硫酸銨所組成的群組；該非過氧化合物係選自由亞硝酸鐵、 KClO_4 、 KBrO_4 、 KMnO_4 所組成的群組；

該活化劑係選自由以下所組成的群組：(1)表面塗覆有過渡金屬的無機氧化物顆粒；並且該過渡金屬係選自由Fe、Cu、Mn、Co、Ce及其組合所組成的群組；

(2)選自由草酸銨鐵(III)三水合物、檸檬酸鐵(III)單水合物、乙醯丙酮酸鐵(III)及伸乙二胺四乙酸、鐵(III)鈉鹽水合物所組成的群組之可溶性觸媒；(3)具有選自由Ag、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti、V；及其組合所組成的群組之多重氧化態的金屬化合物；

該腐蝕抑制劑係選自由 1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、5-甲基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-4H-1,2,4-三唑、5-胺基三唑、苯并咪唑、2,1,3-苯并噁二唑、三嗪硫醇、三嗪二硫醇和三嗪三硫醇、吡唑、咪唑、三聚異氰酸酯及其組合所組成的群組；

該淺盤化降低劑係選自由以下所組成的群組：胺基酸；具有含有環氧乙烷重複單元的分子之有機聚合物和共聚物；乙氧基化表面活性劑；於一化合物中不含氮-氫鍵、硫化物、噁唑烷或官能基混合物的含氮雜環；形成烷基銨離子之具有三或更多碳原子的含氮化合物；具有三或更多碳原子的胺基烷基化合物；包含至少一含氮雜環或三級或四級氮原子的重複基團的聚合物腐蝕抑制劑；聚陽離子胺化合物；環糊精化合物；聚乙烯亞胺化合物；乙醇酸；殼聚糖；糖醇；多醣；海藻酸鹽化合物；磷化合物；磺酸聚合物；及其組合；及

該安定劑係選自由己二酸、苯二甲酸、檸檬酸、丙二酸；磷酸；經取代或未經取代的膦酸；腈類；及其組合所組成的群組。

【請求項17】 如請求項14之拋光方法，其中於該化學機械平坦化組合物中：

該 pH 調節劑係選自由以下所組成的群組：(a)用以降低該 pH 之硝酸、硫酸、酒石酸、琥珀酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸及其混合物；及(b)用以提高該 pH 之氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙基銨、伸乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其混合物；並且該組合物的 pH 介於 1 與 14 之間。

【請求項18】 如請求項14之拋光方法，其中該化學機械平坦化組合物包含該研磨料；及

該基於咪唑鎘的聚(離子性液體)，該基於咪唑鎘的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎘醋酸鹽、聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎘醋酸鹽、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎘)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘-共-乙基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎘-共-乙基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎘丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)醋酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)丙二酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)硝酸鹽及其組合。

【請求項19】 如請求項14之拋光方法，其中該化學機械平坦化組合物包含二氧化矽顆粒，硝酸鐵，丙二酸，過氧化氫，該基於咪唑鎘的聚(離子性液體)，該基於咪唑鎘的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎘)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎘-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁

基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎗丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)醋酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)丙二酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)硝酸鹽及其組合。

【請求項20】 如請求項14之拋光方法，其中該至少一含鎢表面包含小於2000埃的淺盤化形貌及小於2000埃的侵蝕形貌。

【請求項21】 一種用於包含至少一含鎢表面的半導體基材的化學機械平坦化之系統，其包含：

- a) 拋光墊；及
- b) 化學機械平坦化組合物，其包含：

添加物，其包含被描述於請求項 1 至 7 中任一項之基於咪唑鎗的聚(離子性液體)；

水；及視需要地

研磨料，其係選自由無機氧化物顆粒、金屬氧化物塗覆的無機氧化物顆

粒、有機聚合物顆粒、金屬氧化物塗覆的有機聚合物顆粒及其組合所組成的群組；

活化劑；

氧化劑；

腐蝕抑制劑；

淺盤化降低劑；

安定劑；

pH 調節劑，其中該添加物具有介於 0.0005 重量%至 0.01 重量%的一濃度；

並且

其中該至少一含鎢表面與該拋光墊及該化學機械平坦化組合物接觸，用該化學機械平坦化組合物拋光該至少一含鎢表面。

【請求項22】 如請求項21之系統，其中於該化學機械平坦化組合物中：

該研磨料介於 0.05 重量%至 20 重量%；

該氧化劑介於0.1重量%至20重量%；

該活化劑介於0.00001重量%至5.0重量%；

該腐蝕抑制劑介於小於1.0重量%；

該淺盤化降低劑介於0.001重量%至2.0重量%；

及

該安定劑介於0.0001至5重量%。

【請求項23】 如請求項21之系統，其中於該化學機械平坦化組合物中：

該氧化劑係選自過氧化物及非過氧化合物所組成的群組，該過氧化物係選自由過氧化氫、過氧化脲、過氧甲酸、過乙酸、丙烷過氧酸、經取代或未經取代的

丁烷過氧酸、氫過氧乙醛、高碘酸鉀、過氧單硫酸銨所組成的群組；該非過氧化合物係選自由亞硝酸鐵、 KClO_4 、 KBrO_4 、 KMnO_4 所組成的群組；

該活化劑係選自由以下所組成的群組：(1)表面塗覆有過渡金屬的無機氧化物顆粒；並且該過渡金屬係選自由 Fe、Cu、Mn、Co、Ce 及其組合所組成的群組；(2)選自由草酸銨鐵(III)三水合物、檸檬酸鐵(III)單水合物、乙醯丙酮酸鐵(III)及伸乙二胺四乙酸、鐵(III)鈉鹽水合物所組成的群組之可溶性觸媒；(3)具有選自由 Ag、Co、Cr、Cu、Fe、Mo、Mn、Nb、Ni、Os、Pd、Ru、Sn、Ti、V；及其組合所組成的群組之多重氧化態的金屬化合物；

該腐蝕抑制劑係選自由 1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-苯并三唑、5-甲基苯并三唑、1-羥基苯并三唑、4-羥基苯并三唑、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-4H-1,2,4-三唑、5-胺基三唑、苯并咪唑、2,1,3-苯并噻二唑、三嗪硫醇、三嗪二硫醇和三嗪三硫醇、吡唑、咪唑、三聚異氰酸酯及其組合所組成的群組；

該淺盤化降低劑係選自由以下所組成的群組：胺基酸；具有含有環氧乙烷重複單元的分子之有機聚合物和共聚物；乙氧基化表面活性劑；於一化合物中不含氮-氮鍵、硫化物、噁唑烷或官能基混合物的含氮雜環；形成烷基銨離子之具有三或更多碳原子的含氮化合物；具有三或更多碳原子的胺基烷基化合物；包含至少一含氮雜環或三級或四級氮原子的重複基團的聚合物腐蝕抑制劑；聚陽離子胺化合物；環糊精化合物；聚乙烯亞胺化合物；乙醇酸；殼聚糖；糖醇；多醣；海藻酸鹽化合物；磷化合物；磺酸聚合物；及其組合；及

該安定劑係選自由己二酸、苯二甲酸、檸檬酸、丙二酸；磷酸；經取代或未經取代的膦酸；腈類；及其組合所組成的群組。

【請求項24】 如請求項21之系統，其中於該化學機械平坦化組合物中：該 pH 調節劑係選自由以下所組成的群組：(a)用以降低該 pH 之硝酸、硫酸、酒石

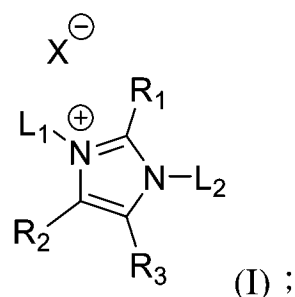
酸、琥珀酸、檸檬酸、蘋果酸、丙二酸及其混合物；及(b)用以提高該pH之氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、氫氧化四乙基銨、伸乙二胺、六氫吡嗪、聚乙烯亞胺、改質聚乙烯亞胺及其混合物；並且該組合物的pH介於1與14之間。

【請求項25】 如請求項21之系統，其中該研磨料包含二氧化矽顆粒；及該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚 3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙基 3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎗丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)醋酸鹽、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)丙二酸鹽、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)硝酸鹽及其組合。

【請求項26】 如請求項21之系統，其中該化學機械平坦化組合物包含二氧化矽顆粒，硝酸鐵，丙二酸，過氧化氫，該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烯基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基

苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基苯甲基1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚3-丁基-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙基3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎗丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)醋酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)丙二酸鹽、聚(乙烯基3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)硝酸鹽及其組合。

【請求項27】 一種基於咪唑鎗的聚(離子性液體)，其包含至少一具有至少一結構(I)的咪唑鎗基之單體：



其中

(a) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的一或更多側鏈中；

其中

L_1 及 L_2 中的其一係將咪唑鎗環連至該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈之共價鍵或間隔基，並且包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中該主鏈係由選自由烯丙基、丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、矽氧烷、馬來醯亞胺、降冰片烯及其組合所組成的群組之可聚合基團聚合之後形成；

L_1 及 L_2 中的另一者係選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

R_1 、 R_2 、 R_3 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代； R_2 及 R_3 也可連接成一環狀單元；

並且

陰離子 X 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、

$[C_2F_5BF_3]^-$ 、羧酸根 $RCOO^-$ (其中 $R = H$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、 $MeOSO_3^-$ 、 $MeSO_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

(b) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)的主鏈中；

其中

L_1 及 L_2 各自獨立地包含經取代或未經取代的脂族、環狀或分支脂族、芳族、雜芳族或矽氧烷部分；其中其 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式

被 O、S 或 N 取代；氫可被 F、Cl 或 CN 取代；

L_1 , L_2 或 L_1 及 L_2 二者可經由合適的官能基將該至少一咪唑鎗基連至該主鏈以形成該基於咪唑鎗的聚(離子性液體)；其中該合適的官能基係選自由酯、醯胺、胺基甲酸酯、醚、硫醚、醯亞胺及其組合所組成的群組；

R_1 、 R_2 、 R_3 可各自獨立地為 H 或選自由線性、分支及環狀烷基所組成的群組之烷基；其中 CH_2 可以雜原子之間不相互連接的方式被 O、S 或 N 取代；並且氫可被 F、Cl 或 CN 取代； R_2 及 R_3 也可連接成一環狀單元；

並且

陰離子 X^- 係選自由鹵離子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $[C_2F_5BF_3]^-$ 、羧酸根 $RCOO^-$ (其中 $R = H$ 、烷基或芳基)、丙二酸根、檸檬酸根、富馬酸根、 $MeOSO_3^-$ 、 $MeSO_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、硝酸根及硫酸根所組成的群組；其中 Me 係甲基；

(c) 該至少一結構(I)的咪唑鎗基位於如以上(a)中定義的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)之一或更多側鏈中及位於以上(b)中定義的基於咪唑鎗的聚(離子性液體)之主鏈中；

及

(d) 基於咪唑鎗的聚(離子性液體)係選自由以下所組成的群組：聚(乙烷基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烷基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烷基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯胺)氯化物、聚(乙烷基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-丙烯醯嗎啉)氯化物、聚(乙烷基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烷基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烷基苯甲基 1-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-甲基馬來醯亞胺)氯化物、聚 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚 3-(2,2'-(乙-1,2-二基雙(氧))雙(乙烷)-1H-咪唑-3-鎗醋酸鹽、聚(乙烷基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烷基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗)氯化物、聚(乙烷基 3-乙

基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基 3,3'-丁烷-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基苯甲基-1-乙基-1H-咪唑-3-鎗-共-乙烯基-3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物氯化物、聚(1-乙基-3-丙基-1H-咪唑-3-鎗丙烯酸)溴化物、聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗)溴化物、聚(乙烯基 3-異丙基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基 3-丁基-1H-咪唑-3-鎗-共-N-乙烯基吡咯烷酮)溴化物、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)醋酸鹽、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)丙二酸鹽、聚(乙烯基 3-乙基-1H-咪唑-3-鎗)硝酸鹽及其組合。