

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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 1 月 18 日 9904/1999

: 2. 1999 年 1 月 18 日 9901/1999

3. 1999 年 1 月 18 日 9905/1999

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

五、發明說明 (1.)

【發明名稱】

水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成、晶圓表面研磨程序以及半導體元件之製造程序。

【發明背景】

【發明範圍】

本發明係關於一種水溶性分散液，其具有最佳之抗濕性、絕緣特性、抗靜電性、抗熱性、不褪色性及其類似性質，此水溶液含有適當硬度及強度之聚合物粒子，並含有一特定限制含量之界面活性劑。另一發明進一步係關於一種用於晶圓研磨之化學機械研磨之水溶性分散液組成（自此處後稱為“分散組成 dispersion composition”或者“化學機械研磨液 CMP slurry”），該 CMP 泥含有特殊聚合物粒子，或關於一種含有特定限制含量界面活性劑之 CMP 泥，或關於一種特別用於晶圓研磨時進行化學機械研磨法之 CMP 泥。

再者，另一發明係關於一種水溶性分散液，其包含具有特定平均粒徑之聚合物粒子。另一發明係關於一種 CMP 泥，其具有上述之水溶性分散液，特別係關於一種用於工作薄膜之化學機械研磨相當有效用之 CMP 泥。另一發明係關於一種研磨程序，其包含一步驟是以上述特殊之 CMP 泥研磨晶圓上之工作薄膜。此外又一發明係關於使用 CMP 泥製造半導體元件之一種程序。

（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.）

【先前技藝】

水溶性分散液含精細之聚合物粒子係用於、或正研究用於如電子材料、研磨材料、塗佈材料、塗料、光學材料、催化劑、光催化劑、電子材料薄膜潤滑液、診斷用藥品、藥材、化妝品、導電材料、墨水、CMP 泥以及其類似者。然而，傳統之水溶性分散液應用在這些用途時呈現出下列問題。

- (a) 因為其含有不純物，如界面活性劑，此會造成品質下降。
- (b) 因為聚合物粒子之抗靜電性質、抗熱性、不褪色性及其類似者並非絕對足夠，應用時將受到使用目的之限制。
- (c) 因為此類聚合物粒子硬度較低，其強度不足，使其在應用上也受到限制。

雖然含有無機粒子之水溶性分散液之使用也曾被研究過，但因為無機粒子其硬度太硬，加上粒子形狀單一性不易獲得而存在一些問題。

近幾年來大型積體電路（LSIs）之高度整合已經導入許多不同類型精緻工作技術的發展。例如，圖樣化之最小工作尺寸一年年地縮小，目前尺寸已達到次微米之水準。許多不同技術如化學機械研磨法（CMP）係已發展因應此種精細工作之嚴格需求。CMP 成為一種對層間絕緣膜、栓塞形成、金屬線模組製作、各模組元素間之隔離及其類似者做表面平坦化之重要技術。

（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.）

水溶性分散液中所含之金屬氧化物研磨粒子在傳統上係做為 CMP 中之研磨材料，然而這些研磨粒子具有高硬度，因此於研磨晶圓表面時會有刮傷生成之問題。這些在 CMP 程序當中所產生刮傷係不被期望，因為這將導致大型積體電路之可靠度降低。

在晶圓整合改善、多層導線增加及其類似者之情況下，CMP 技術已經開始使用為工作薄膜及其類似者之研磨方法。如日本揭露專利發表（Japanese Laid-Open Patent Publication）案號 shou-62-102543，shou-64-55845 及 hei-5-275366，日本專利公眾檢視（Japanese Patent Public Inspection）案號 hei-8-510437，日本揭露專利發表案號 hei-8-17831，hei-8-197414 及 hei-10-44047 以及其餘地方所揭露，一種習知之製程，其中一導線材料如鎢、鋁、銅或其類似者係嵌於晶圓表層絕緣膜中所形成之孔洞或溝槽內，然後再加以研磨以除去多餘之導線材料，最後完成導線之製作。

在此 CMP 製程中，水溶性分散液所含之金屬氧化物研磨粒子在傳統上係做為研磨材料，然而這些研磨粒子具有高硬度，因此於研磨晶圓表面時會有凹痕生成之問題。這些在 CMP 程序當中所產生之凹痕係不被期望，因為這將導致大型積體電路之可靠度降低。為了避免該類凹痕，日本揭露專利發表案號 9-285957 提出一研磨材料其研磨粒子為膠體二氧化矽或其類似者，再加入一可防止刮傷之粒子，該粒子為聚氨基甲酸酯樹脂或其類似者且具有較大於

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝

五、發明說明(4.)

研磨粒子的粒徑。但是，當研磨材料具有如此大粒徑，低硬度及防刮傷之粒子時，其研磨速率與由金屬氧化物研磨粒子組成之研磨材料相較，則有大幅度降低的困擾。

日本揭露專利發表案號 7-86216 中描述一研磨材料(特別是 CMP 泥)，其研磨粒子主要由有機聚合物或其類似者取代由金屬氧化物製成之研磨粒子所構成。該專利以此研磨材料研磨晶圓工作薄膜並可防止在研磨晶圓表面之過程中產生凹痕。然而，以此有機聚合化合物製成之研磨粒子其硬度較低，再者，以此研磨粒子所組成研磨材料其研磨速率與由金屬氧化物研磨粒子組成之研磨材料相較，也大幅度降低。

因此，這些專利發表所述之發明無法獲致用於製造半導體元件(包括不同的元件(晶圓、含晶圓之元件及其類似者))工作薄膜時所需之高可靠度、高速率之研磨，也無法容許有效率之晶圓製造。

【發明解決之問題】

本發明之一目的乃提供一水溶性分散液及一 CMP 泥，其具有優良之抗濕性、絕緣特性、抗靜電性、抗熱性、不褪色性及其類似性質，此水溶液含有適當硬度及強度之聚合物粒子，並含有少量不純物如界面活性劑，並可有效地應用於如電子材料、研磨材料、塗料、藥品、墨水及其類似者，還有用於磁碟片、晶圓及其類似者之研磨。

再者，本發明另一目的係在提供一應用於晶圓研磨之

五、發明說明 (5.)

CMP 泥，其可達到足夠之研磨速率且不會造成晶圓工作薄膜表面刮傷。本發明尚有一目的在提供一晶圓表面研磨程序，該程序包含以一 CMP 泥研磨晶圓工作薄膜之步驟。再者，本發明之另一目的乃提供一以 CMP 泥製造半導體元件之程序。

【發明之概述】

根據本發明，上述發明目的可經由提供下列水溶性分散液、CMP 泥、一晶圓表面研磨程序及一半導體元件製造程序而達成。

[1]一種水溶性分散液，其特徵為，含有交連 (crosslinked) 結構之聚合物粒子，且該粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\mu\text{m}$ 。

[2]根據申請專利範圍第 1 項所述之水溶性分散液，其中，該聚合物為一可交連單體含量 5-80 重量百分比，與另一單體含量 20-95 重量百分比共聚合而成。

[3]根據申請專利範圍第 2 項所述之水溶性分散液，其中，亦含有一界面活性劑，且該界面活性劑之含量不超過 0.15 重量百分比。

[4]根據申請專利範圍第 2 項所述之水溶性分散液，其中，該聚合物粒子具有一親水基。

[5]根據申請專利範圍第 4 項所述之水溶性分散液，其中，該親水基至少有一種來自於羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及銨族及其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (6.)

鹽類。

[6]根據申請專利範圍第 2 項所述之水溶性分散液，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

[7]一種水溶性分散液，其含有聚合物粒子及無機粒子，其中，該聚合物粒子之一平均粒徑並不超過該無機粒子之一平均粒徑。

[8]根據申請專利範圍第 7 項所述之水溶性分散液，其中，該聚合物粒子之平均粒徑至少為 $0.1\ \mu\text{m}$ 且小於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.1\ \mu\text{m}$ 而不大於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，並且聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑比值 (Sp/Si ratio) 介於 0.05-0.85 之間。

[9]一種水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子及無機粒子，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.1\text{-}1.0\ \mu\text{m}$ ，並且小於該聚合物粒子一平均粒徑。

[10]根據申請專利範圍第 9 項所述之水溶性分散液，其中，該聚合物粒子之平均粒徑 (Sp) 和該無機粒子之平均粒徑 (Si) 的比值 (Sp/Si ratio) 介於 1.1-20 之間。

[11]一種 CMP 泥，其特徵為，含有交連結構之聚合物粒子，其中該聚合物粒子之平均粒徑為 $0.13\text{-}0.8\ \mu\text{m}$ 。

[12]根據申請專利範圍第 11 項所述之 CMP 泥，其中，該聚合物為一可交連單體含量 5-80 重量百分比，與另一單體含量 20-95 重量百分比共聚合而成。

[13]根據申請專利範圍第 12 項所述之 CMP 泥，其中，又含有一界面活性劑，且該界面活性劑之含量不超過 0.15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明 (7.)

重量百分比。

[14]根據申請專利範圍第 13 項所述之 CMP 泥，其中，該界面活性劑之含量不超過 0.05 重量百分比。

[15]根據申請專利範圍第 12 項所述之 CMP 泥，其中，該聚合物粒子具有一親水基。

[16]根據申請專利範圍第 15 項所述之 CMP 泥，其中，該親水基至少有一種來自於羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及銨族及其鹽類。

[17]根據申請專利範圍第 12 項所述之 CMP 泥，其中，亦含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

[18]根據申請專利範圍第 14 項所述之 CMP 泥，其中，亦含有一有機酸。

[19]一種 CMP 泥，其特徵為，含有聚合物粒子及無機粒子，其中，該聚合物粒子之一平均粒徑並不超過該無機粒子之一平均粒徑。

[20]根據申請專利範圍第 19 項所述之 CMP 泥，其中，該聚合物粒子之平均粒徑不小於 $0.01\mu\text{m}$ 且小於 $5\mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.01\mu\text{m}$ 而不大於 $5\mu\text{m}$ 。

[21]根據申請專利範圍第 20 項所述之 CMP 泥，其中，該聚合物粒子之平均粒徑 (Sp) 和該無機粒子之平均粒徑 (Si) 的比值 (Sp/Si ratio) 介於 0.01-0.95 之間。

[22]根據申請專利範圍第 21 項所述之 CMP 泥，其中，該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（8.）

聚合物粒子之平均粒徑不小於 $0.1\mu\text{m}$ 且小於 $0.7\mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.1\mu\text{m}$ 而不大於 $0.7\mu\text{m}$ ，並且聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑比值（Sp/Si ratio）介於 0.05-0.85 之間。

[23]根據申請專利範圍第 21 項所述之 CMP 泥，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

[24]根據申請專利範圍第 23 項所述之 CMP 泥，其中，另含有一有機酸。

[25]一種 CMP 泥，其特徵為，含有聚合物粒子及無機粒子，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.1-1.0\mu\text{m}$ ，而且小於該聚合物粒子之平均粒徑。

[26]根據申請專利範圍第 25 項所述之 CMP 泥，其中，該聚合物粒子之平均粒徑（Sp）和該無機粒子之平均粒徑（Si）的比值（Sp/Si ratio）介於 1.1-20 之間。

[27]根據申請專利範圍第 26 項所述之 CMP 泥，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.15-0.4\mu\text{m}$ ，且 Sp/Si ratio 比值為 1.1-5。

[28]根據申請專利範圍第 26 項所述之 CMP 泥，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

[29]根據申請專利範圍第 28 項所述之 CMP 泥，其中，另含有一有機酸。

[30]一種晶圓表面研磨程序，其特徵為，使用含交連結構之聚合物粒子的 CMP 泥，該聚合物粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\mu\text{m}$ ，可用於晶圓表面所形成之工作薄膜之研

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

五、發明說明 (9.)

磨。

[31]根據申請專利範圍第 30 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該聚合物為一可交連單體含量 5-80 重量百分比，與另一單體含量 20-95 重量百分比共聚合而成。

[32]根據申請專利範圍第 31 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該界面活性劑之含量不超過 0.05 重量百分比。

[33]根據申請專利範圍第 31 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該聚合物粒子具有一親水基。

[34]根據申請專利範圍第 33 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該親水基至少有一種來自於羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及銨族及其鹽類。

[35]根據申請專利範圍第 31 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該 CMP 泥另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

[36]根據申請專利範圍第 35 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該 CMP 泥另含有一有機酸。

[37]根據申請專利範圍第 31 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該工作薄膜為生成於晶圓上之二氧化矽薄膜、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、純銅薄膜、鎢、鋁或銅與另一金屬之合金薄膜，或鈮、鈦之氧化物或氮化物薄膜。

[38]一種晶圓表面研磨程序，其特徵為，使用一種含有聚合物粒子及無機粒子之 CMP 泥去研磨晶圓表面上生成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10.)

之工作薄膜，其中，該聚合物粒子之一平均粒徑並不超過該無機粒子之一平均粒徑。

[39]根據申請專利範圍第 38 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該聚合物粒子之平均粒徑不小於 $0.01\mu\text{m}$ 且小於 $5\mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.01\mu\text{m}$ 而不大於 $5\mu\text{m}$ 。

[40]根據申請專利範圍第 39 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該工作薄膜為生成於晶圓上之二氧化矽薄膜、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、純銅薄膜、鎢、鋁或銅與另一金屬之合金薄膜，或鈮、鈦之氧化物或氮化物薄膜。

[41]根據申請專利範圍第 39 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該 CMP 泥另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

[42]根據申請專利範圍第 41 項所述之晶圓表面研磨程序，其中，該 CMP 泥另含有一有機酸。

[43]一種製造半導體元件之程序，其特徵為，使用含交連結構之聚合物粒子之 CMP 泥去製造半導體元件，其中，該聚合物粒子之平均粒徑為 $0.13\text{--}0.8\mu\text{m}$ 。

[44]根據申請專利範圍第 43 項所述之製造半導體元件之程序，其中，又含有一界面活性劑，且該界面活性劑之含量不超過 0.15 重量百分比。

[45]一種製造半導體元件之程序，其特徵為，使用一種含有聚合物粒子及無機粒子之 CMP 泥去製造半導體元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

五、發明說明(11.)

件，其中，該聚合物粒子之一平均粒徑並不超過該無機粒子之一平均粒徑。

[46]一種製造半導體元件之程序，其特徵為，使用一種含有聚合物粒子及無機粒子之 CMP 泥去製造半導體元件，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.1-1.0\mu\text{m}$ ，而且小於該聚合物粒子之平均粒徑。

【發明效應】

根據本發明，可獲致水溶性分散液其具有優良之抗濕性、絕緣特性、抗靜電性、抗熱性及不褪色性，此水溶液含有適當硬度及強度之聚合物粒子，並含有少量不純物，並可有效地應用於電子材料、拋光材料、塗佈材料、塗料、光學材料、催化劑、光催化劑、電子材料薄膜潤滑液、診斷用藥品、藥材、化妝品、導電材料、墨水及其類似者。

根據本另一發明，其含有親水性聚合物粒子之水溶性分散液，對於電子材料、研磨材料及其類似者特別有效。再者，根據本發明之一種水溶性分散液亦可得到不同之研磨材料（特別是 CMP 泥），其可達到足夠之研磨速率而且不會造成晶圓表面刮傷。也就是說，本發明之水溶性分散液特別適合用於當成上述之一種研磨材料。此研磨材料（特別是 CMP 泥）具有優良之抗熱性及採用具適當硬度及強度為研磨砂礫之聚合物粒子，因此在研磨磁碟片及其類似者具有足夠之研磨速率而且不會造成研磨表面刮傷。

研磨材料（特別是 CMP 泥）可能是以水溶性分散液

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

編

五、發明說明 (12.)

為其主成份。此處所指之“主成份”代表水溶性分散液含量為 85 重量百分比或更高，且特別是 90 重量百分比或更高，同時研磨材料也可能含一固定處方量之研磨促進劑或其類似者。

本發明之 CMP 泥可為研磨材料用於研磨晶圓上之工作薄膜，其可提供高研磨速率而且不會在晶圓研磨表面產生凹痕。根據本發明之研磨程序，可在高研磨速率下獲致高品質研磨，且不會在晶圓研磨表面產生凹痕。因此該研磨程序容許有效率地製造高品質晶圓。

本發明也可輕易地去避免淺碟化 (dishing) 及侵蝕 (erosion)。淺碟化為一術語，乃指在一絕緣材平坦表面上具有較大線寬例如 100 微米之導線中心區域因研磨造成凹陷之程度，其中，該導線係以金屬導線連結大馬士革 (damascene) 法與晶圓研磨法所形成，並在研磨當中供給一水溶性分散液組成。侵蝕係指在一平坦表面高導線密度之凹陷，例如，於一線寬 4.5 微米及絕緣材寬度 0.5 微米之導線區域，其密度為 90% 且每一間距 (pitch) 為 5 微米。當淺碟化及侵蝕嚴重時，元件容易發生燒毀，產率也跟著下降。對於大馬士革法，將淺碟化及侵蝕情形最小化在化學機械研磨技術中是很重要的。

【發明之詳細說明】

現在將更詳細地解釋本發明。

(含有交連結構之聚合物粒子以及含有該聚合物粒子之水溶

五、發明說明(13.)

性分散液及其類似者)

本發明中，上述之“聚合物粒子”具有一“交連結構”，因此其有較高硬度，也因此表現出比無交連結構之聚合物粒子更佳之強度。

“聚合物粒子”之平均粒徑為“ $0.13-0.8\mu m$ ”，特別為 $0.15-0.7\mu m$ ，更佳者為 $0.15-0.5\mu m$ 。水溶性分散液含有聚合物粒子其平均粒徑在此範圍者是為穩定，且因其交連結構之聚合物粒子，該水溶性分散液可有效地應用於上述目的。

聚合物粒子也可具有親水基（此後謂之為“親水性聚合物粒子”）。不含親水基之聚合物粒子（此後謂之為“疏水性聚合物粒子”）具有優良之抗濕性、絕緣特性、抗熱性、不褪色性及適當硬度及強度，而親水性聚合物粒子則具有優良之抗靜電性、抗熱性及不褪色性，且有適當硬度及強度。親水性聚合物粒子也和含極性基化合物間有優良的互容性，因此可提供水溶性分散液較佳之穩定性。

親水性聚合物粒子可於聚合物粒子組成中加入親水基來形成，如羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及胺族及其鹽類，加入量相對於100克聚合物為0.1毫莫耳或更多且特別是1-100毫莫耳。該具有交連結構之聚合物粒子可由一可交連單體與另一單體含量共聚合而成。共聚合反應中，可交連單體用量為5-80重量百分比，特別為5-60重量百分比，更佳者為7-60重量百分比。另一單體用量為20-95重量百分比，特別為40-

（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.)

95 重量百分比，更佳者為 40-93 重量百分比。如果可交連單體用量少於 5 重量百分比，則不可能獲致足夠硬度之聚合物粒子，然而用量也不宜超過 80 重量百分比因為所得之聚合物粒子雖然具高硬度但也亦脆。該具有交連結構之聚合物粒子也可經由親水基添加入聚合物中而轉換成親水性聚合物粒子。

(可交連單體與其他單體)

可交連單體可使用含二種或二種以上之可交連雙鍵化合物，包括二乙烯芳香族化合物如二乙烯苯及其類似者，或多價 5 1 丙烯酸酯化合物如乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甲氧基丙烷三丙烯酸酯及其類似者。

下列可為多價之丙烯酸酯聚合物。

- (1) 二丙烯酸酯化合物：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、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)丙烷及其類似者；
- (2) 三丙烯酸酯化合物：三甲氧基丙烷三丙烯酸酯、三甲氧基乙烷三丙烯酸酯、四甲氧基甲烷三丙烯酸酯及其類似者；
- (3) 四丙烯酸酯化合物：四甲氧基甲烷四丙烯酸酯及其類似者；

五、發明說明 (15.)

(4) 二甲基丙烯酸酯化合物：乙二醇二甲基丙烯酸酯、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-甲基丙烯酸氧基二乙氧基苯基)丙烷及其類似者。

(5) 三甲基丙烯酸酯化合物：三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲氧基乙烷三甲基丙烯酸酯及其類似者；

在這些可交連單體中較佳者為二乙烯苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、三甲氧基丙烷三甲基丙烯酸酯，且特佳者為二乙烯苯。這些可交連單體可單獨使用或結合二種或二種以上使用。

下列所述為能與可交連單體共聚合之其他單體。

- (1) 乙烯芳香族化合物：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、氟苯乙烯、p-第三丁基苯乙烯、乙基苯乙烯、奈乙烯(vinylnaphthalene)及其類似者；
- (2) 不飽合羧基化合物：順丁烯二酸、反丁烯二酸、次甲基丁二酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸及其類似者；
- (3) 不飽合二羧酸酐：順丁烯二酸酐、次甲基丁二酸酐及其類似者；
- (4) 乙烯氰化合物：丙烯腈，甲基丙烯腈及其類似者；
- (5) 丙烯酸酯類：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、

五、發明說明 (16.)

丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、2-乙基丙烯酸己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十八酯、苯基丙烯酸酯、苯甲基丙烯酸酯及其類似者；

(6) 甲基丙烯酸酯類：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、2-乙基甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十八酯、苯基丙烯酸甲酯、苯甲基丙烯酸甲酯及其類似者；

(7) 不飽合羧基醯胺：丙烯基醯胺，甲基丙烯基醯胺及其類似者；

(8) 共軛雙烯系化合物：丁二烯、二甲基丁二烯及其類似者。

這些其他單體可單獨使用或結合二種或二種以上使用。此外，二種或二種以上的可交連單體亦可與二種或二種以上之其他單體共聚合。

可交連單體與其他單體共聚合之方法並無特殊限制，例如，經由任何不同方法如溶液聚合法、乳膠聚合法、懸浮聚合法及其類似者可共聚合反應獲致具有交連結構之聚合物粒子。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性質，如所需之分子量及其類似者做適當的訂定。可交連單體可於聚合反應初期時供給以進行聚合，或者也可在另一單體已完成某種程度之聚合

五、發明說明 (17.)

時供給以進行聚合。

共聚合時可交連單體之用量較佳者為單體總量之 5-80 重量百分比，特別是 5-60 重量百分比，更佳者為 7-60 重量百分比。如果可交連單體用量少於 5 重量百分比，則不可能獲致足夠硬度之聚合物粒子，然而用量也不宜超過 80 重量百分比因為所得之聚合物粒子雖然具高硬度但也亦脆，此對研磨粒子而言並非為良好情況。

具有交連結構之共聚合物可能是一雜亂 (random) 共聚合物、接枝 (graft) 共聚合物或嵌段 (block) 共聚合物。針對可交連單體與其他單體形成之共聚合物並無任何限制，此可交連單體可進行接枝聚合於其表面上，或不具交連結構地形成於聚合物粒子的內部，或可交連單體與其他單體可進行接枝共聚合使得聚合物粒子具有交連結構。特別適合為研磨粒子者為可交連單體接枝聚合於聚合物粒子上且形成一無交連之結構，或可交連單體與其他單體行接枝共聚合在其表面形成交連的結構。

較佳者乃以圓形 (spherical) 之聚合物粒子。"spherical" 之意義為粗略之圓形，其無銳角部份且毋須為完美之圓形。

使用圓形研磨粒子可防止或至少減少研磨表面刮傷之生成或研磨中研磨表面的表面粗糙化。聚合物粒子之平均粒徑為 0.01-2.0 μm ，特別是 0.05-1.5 μm ，更佳者為 0.1-1.0 μm 。如果平均粒徑為太小或太大，則水溶性分散液的穩定性及研磨速率將會下降。聚合物粒子之平均粒徑較佳為 0.13-0.8 μm 因為其平均粒徑在此範圍者可提供水溶性分散

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18.)

液長時間之穩定性及足夠之研磨速率。

平均粒徑可利用穿透式電子顯微鏡觀察聚合物粒子來量測，較佳範圍為 $0.15-0.6\ \mu\text{m}$ ，特別是 $0.15-0.5\ \mu\text{m}$ 。在水溶性分散液聚合物粒子中加入此一特定單體共聚合合成之特殊平均粒徑粒子，可製備一用於晶圓研磨之高效率 CMP 泥。

一般於水溶性分散液或 CMP 泥中較佳之聚合物粒子含量為 0.1-30 重量百分比，特別是 0.2-20 重量百分比，且更佳者為 1-15 重量百分比。如果聚合物粒子用量少於 0.1 重量百分比，則無法獲致足夠的研磨效果，但若是超過 30 重量百分比則水溶性分散液的穩定性將會下降。

水溶性分散液也可能只含有一疏水性聚合物粒子或親水性聚合物粒子，或者含適當比例之疏水性與親水性聚合物粒子。

(聚合物粒子之製造程序)

聚合物粒子之製造程序並無特殊限制，其可為一程序其中一水溶性介質或有機溶劑被用於聚合反應，聚合後生成之聚合物再加以磨細並篩選預定之粒徑大小；或為一程序其中單體在聚合反應進行中很均勻地分散於水性介質裏以生成預定粒徑大小之聚合物粒子。如果在聚合反應中加入一界面活性劑，則最好以水或有機溶劑清洗生成的聚合物粒子以便儘可能減少聚合物粒子中界面活性劑之殘留量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19.)

再者，製造含有聚合物粒子之水溶性分散液之最簡化製程為使用水性介質製備具有處方粒徑之聚合物粒子，此可直接作為水溶性分散液之用。然而，使用此製程不可能從聚合物粒子中去除界面活性劑。結果而言，如果採用此製程則需減少用於生產聚合物粒子之界面活性劑之量。然而，在生成之聚合物粒子由水溶性介質分離出之後，其可於另一介質中再次被分散而成一水溶性分散液，因此界面活性劑可從聚合物粒子中去除。

在水溶性介質或有機溶劑用於共聚合之後，再經過脫乾、磨細及類似步驟，生成之粉末可於水性介質中再次被分散而成一水溶性分散液。

即使使用一有機溶劑於聚合反應，只要生成之聚合物為粒子形式，則有機溶劑可採用蒸餾或其類似者加以除去且以水或一水性介質取代，而容易製備一水溶性分散液。該水性介質可為水或水與甲醇之混合物及其類似者，但是較佳者為單獨使用水。

(界面活性劑)

根據本發明，可加入一界面活性劑使粒子在水溶性分散液或 CMP 泥中分散更均勻，特別對於聚合物粒子。

界面活性劑含量可為 0.15 重量百分比或更低，較佳者為 0.1 重量百分比或更低，更佳者為 0.05 重量百分比或更低，特佳者為 0.01 重量百分比或更低。界面活性劑被用在含聚合物粒子之水溶性分散液之製造步驟中且將成為在聚

五、發明說明 (20.)

合物粒子或水或水性介質中的一雜質，因此使用較低之初始含量可給予含聚合物粒子之水溶性分散液擁有較優之抗熱性，抗靜電性、不褪色性及其類似性質。

再者，水溶性分散液或 CMP 泥所含之界面活性劑相對於 100 份聚合物粒子之重量，以不超過 0.05 份重量為宜，且較佳者為不高於 0.03 份重量，更佳者為不高於 0.01 份重量，特佳者為不高於 0.025 份重量。這樣組成將有更好的抗熱性、抗靜電性、不褪色性及其類似性質。

因此藉由限制界面活性劑含量至一微小量，可能在獲致優良分散性粒子同時亦可保持研磨效率，如此一來，較快速之研磨可以達成且不會在研磨表面造成刮傷。

界面活性劑可選用陽離子型界面活性劑、陰離子型界面活性劑或非離子型界面活性劑。陽離子型界面活性劑，可為脂肪胺、脂肪銨鹽及其類似者。陰離子型界面活性劑可為羧酸鹽如脂肪酸肥皂、烷基醚羧酸鹽及其類似者；磺酸鹽如烷基苯磺酸鹽、烷基奈磺酸鹽， α -烯烴磺酸鹽及其類似者；磺酸酯鹽如高醇磺酸酯鹽、烷基醚磺酸酯鹽、聚氧乙烯烷基苯基醚及其類似者；磷酸酯鹽如烷基磷酸酯鹽及其類似者。非離子型界面活性劑可為聚氧乙烯烷基醚；醚酯類如甘油酯的聚氧乙烯醚；以及酯類如聚乙二醇脂肪酸酯類、甘油酯，sorbitan 酯及其類似者。

(聚合物粒子及無機粒子，及含該粒子之水溶性分散液與 CMP 泥)

五、發明說明 (21.)

根據本另一發明，水溶性分散液或 CMP 泥含有聚合物粒子及無機粒子。

上述提及之“聚合物粒子”可為熱塑性樹脂聚合物粒子，如聚氯乙烯、聚苯乙烯及苯乙烯基之共聚合物，聚烯烴如聚縮醛、飽和聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯或其類似者或烯烴共聚合物、苯氧基樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂如聚甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸基共聚合物。

聚合物粒子也可由具一交連結構之聚合物所組成，經由苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯及其類似者與二乙烯苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚合而得。此外，聚合物粒子也可由不具交連結構之聚合物所組成，聚合物粒子可由一熱固性樹脂如酚樹脂、胺基甲酸乙酯樹脂、尿素樹脂、蜜胺樹脂、環氧樹脂、醇酸樹脂或不飽和聚酯樹脂所組成。

具有親水性官能基為結構單位之共聚合物，如苯乙烯-甲基丙烯酸共聚合物或苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚合物，在水中有優良之分散性，因此為製備水溶性分散液組成之較佳者。

聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或其類似者也可藉由氧氣電漿或其類似者作表面處理以產生親水性官能基，此法可增進其在水中的分散性而使水溶性分散液組成的製備更加簡化。

功能上為研磨粒子之聚合物粒子較佳形狀為球形。球形狀代表為粗略之球形，其無銳角部份且毋須為完美之圓形。

五、發明說明（22.）

使用球形研磨粒子可獲致足夠之研磨速率，同時可防止在研磨晶圓表面的過程中產生凹痕。

使用之聚合物粒子可為單一型態或二種或二種型態以上的結合。

上述提及之“無機粒子”可為金屬氧化物生成的無機粒子，如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化銻、氧化鐵、氧化錳。使用之無機粒子可為單一型態或二種或二種型態以上之結合。

根據本發明，其聚合物粒子之一平均粒徑並不超過該無機粒子之一平均粒徑。

根據本發明，其聚合物粒子之平均粒徑較佳者至少為 $0.01\mu\text{m}$ 而且小於 $5\mu\text{m}$ ，而其無機粒子之平均粒徑較佳者為大於 $0.01\mu\text{m}$ 且小於 $5\mu\text{m}$ 。如果這些個別之平均粒徑小於 $0.01\mu\text{m}$ 或未大於 $0.01\mu\text{m}$ ，則該水溶性分散液組成可能無法達到足夠高之研磨速率。另一方面，如果這些個別之平均粒徑未小於 $5\mu\text{m}$ 或大於 $5\mu\text{m}$ ，則粒子將傾向下沉為沉澱物而被析出，此會阻礙水溶性分散液組成之穩定性。聚合物粒子之平均粒徑特佳者至少為 $0.05\mu\text{m}$ 而且小於 $1.0\mu\text{m}$ ，更佳者至少為 $0.1\mu\text{m}$ 而且小於 $0.7\mu\text{m}$ 。而無機粒子之平均粒徑特佳者為大於 $0.05\mu\text{m}$ 且小於 $1.0\mu\text{m}$ ，更佳者為大於 $0.1\mu\text{m}$ 而且不大於 $0.7\mu\text{m}$ 。如果粒子之粒徑在這些範圍內，即可能得到具有高研磨速率且無沉澱或粒子析出之水溶性分散液組成。平均粒徑可利用穿透式電子顯微鏡觀察來量測。

五、發明說明 (23.)

此處，“平均粒徑”乃指在水中之粒子大小。以氣相反應法合成之無機粒子其一次粒徑較小，且其通常會可聚集成二次粒子而分散於水中。在如此情況下，二次粒子之平均大小係為平均粒徑。平均粒徑可利用穿透式電子顯微鏡觀察或以動態光散射法或雷射繞射法來量測。

根據本發明，Sp/Si 比值較佳者為 0.01-0.95，更佳者為 0.05-0.9，再更佳者為 0.05-0.85。當聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑之比值在此範圍內，即可能得到具有高研磨速率且可防止在研磨晶圓表面時產生凹痕之水溶性分散液組成。如果 Sp/Si 比值小於 0.01，可能在研磨晶圓表面之過程中產生凹痕。如果 Sp/Si 比值大於 1，亦即如果聚合物粒子之平均粒徑大於無機粒子之平均粒徑，研磨速率會特別低。當 Sp/Si 比值小於 1 且 Si 小於 $0.1\ \mu\text{m}$ ，這種趨勢會特別顯著。

再者，根據本另一發明水溶性分散液，CMP 泥或特別用於晶圓研磨之 CMP 泥含有聚合物粒子及無機粒子，其中該無機粒子之平均粒徑為 $0.1-1.0\ \mu\text{m}$ ，並且小於該聚合物粒子平均粒徑。

本發明中，無機粒子之平均粒徑較佳者為 $0.12-0.8\ \mu\text{m}$ ，更佳者為 $0.12-0.5\ \mu\text{m}$ ，再更佳者為 $0.15-0.4\ \mu\text{m}$ 。如果其平均粒徑小於 $0.1\ \mu\text{m}$ ，則該水溶性分散液組成可能無法達到足夠高之研磨速率。另一方面，如果平均粒徑大於 $1.0\ \mu\text{m}$ ，則粒子將傾向下沉為沉澱物而被析出，此會阻礙水溶性分散液組成之穩定性。如前所述，平均粒徑可利用穿

五、發明說明（24.）

透式電子顯微鏡觀察來量測。

根據本發明，無機粒子之平均粒徑小於聚合物粒子之平均粒徑且 Sp/Si 比值較佳者為 1.1-20，更佳者為 1.1-15，再更佳者為 1.1-10，特別是 1.1-5。如果聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑之比值在此範圍內，即可能得到具有高研磨速率且可防止在研磨晶圓表面時產生凹痕。 Sp/Si 比值大於 20 係不被期望，因為此會降低研磨速率。

根據上述各發明，聚合物粒子硬度之選擇乃根據工作薄膜之硬度從適當者選擇較佳者。例如，在以低硬度之鋁或其類似者製成之工作薄膜中，較佳者為使用含有較低硬度之聚合物粒子之水溶性分散液組成。另一方面，在高硬度之工作薄膜如鎢之情形下，較佳者為使用含有高度交連之聚合物粒子之水溶性分散液組成。

聚合物粒子及無機粒子之含量可為於 100 份重量水溶性分散液組成中 0.1-30 份，較佳者為 0.5-20 份，特佳者為 0.5-15。聚合物粒子和無機粒子之總量可為 0.2-31 份，特別為 0.5-25，更佳者為 1-20 份。聚合物粒子和無機粒子的各別含量及總量較佳者不宜低於上述之最小值，因為如此水溶性分散液組成將無法提供足夠之研磨速率。另一方面，較佳者其含量不宜高於上述的最大值，因為如此會降低水溶性分散液組成的穩定性。

以含聚合物粒子製造水溶性分散液組成之方法是最便利之方法，其中水性介質係用於處方單體的聚合或與其他單體共聚合，並且此含生成聚合物粒子之水性介質可直接

五、發明說明（25.）

作為水溶性分散液組成。水溶性分散液組成亦可以另一方法製造，其中水溶性介質或有機溶劑係用於共聚合，然後再經過脫乾、磨細及類似步驟，生成之粉末可於水性介質中再次被分散。如果一特殊聚合物必須合成而於聚合反應中使用有機溶劑，經由蒸餾或其類似者可以水性介質取代有機溶劑製備一水溶性分散液。

含無機粒子之水溶性分散液組成也可用如日本專利應用（Japanese Patent Application）案號 hei-9-214035 或案號 hei-9-238969 所述製造。例如一製造方法中，可在持續攪拌以及用混料機混合之過程中將無機粒子加入蒸餾水，在完成無機粒子添加後混料程序及分散程序依然繼續，生成之泥若有需要可用離子交換水或其類似者予以稀釋，如此可除去較粗糙之粒子。

本發明之水溶性分散液製備可先生成含有聚合物粒子之水溶性分散液，然後再加入無機粒子於此水溶性分散液中。亦可先生成含有無機粒子之水溶性分散液，然後再加入聚合物粒子於此水溶性分散液中。此外，製備上亦可將含有含有聚合物粒子之水溶性分散液與含有無機粒子之水溶性分散液混合，此法較為便利。用於水溶性分散液的介質可為水或混合介質，例如水與甲醇而以水為主成份物，但是特佳者為水單獨使用。

（水溶性分散液，CMP 泥之不同添加物以及晶圓表面研磨程序）

五、發明說明 (26.)

根據本發明，如果需要，除了界面活性劑外，水溶性分散液或 CMP 泥亦可加入其他不同之添加物（例如，氧化劑、多價電子金屬離子、有機酸、界面活性劑、pH 調整劑及其類似者）。此種添加可提高研磨速率、穩定氧化劑、且可調節因為研磨不同硬度薄膜時所造成研磨速率之差異，如同對二種或二種以上工作薄膜之研磨。

氫氧化鉀或氫氧化銨之添加可用於絕緣層之研磨，加入鎢、鋁、銅及其類似者可用於金屬薄膜之研磨。其組成（特別是 CMP 泥）亦可依一適當重量比加入另一組成（特別是 CMP 泥）。

（氧化劑）

“氧化劑”之使用並無特殊限制，只要其為水溶性，較佳者乃根據晶圓薄膜金屬層及其類似者之電化學性質如參考 Pourbaix 圖表，選擇適當之氧化劑。

此特定之氧化劑可為有機過氧化物，如雙氧水、過氧醋酸、過氧苯酸、第三級-丁基雙氧水及其類似者；過錳酸化合物如過錳酸鉀及其類似者；重鉻酸化合物如重鉻酸鉀及其類似者；鹵酸化合物如碘酸鉀及其類似者；硝酸化合物如硝酸，硝酸鐵及其類似者；過鹵酸化合物如過氯酸及其類似者；過渡金屬鹽類如鐵氰化鉀及其類似者；高硫酸化合物如高硫酸銨及其類似者；多價電子金屬鹽類如硝酸鐵、硝酸銻銨及其類似者；以及雜聚酸如矽鎢酸、磷鎢酸、矽鉬酸、磷鉬酸及其類似者，也可二種或二種以上結合使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (27.)

用。在這些氧化劑當中特佳者為雙氧水與有機過氧化物，因為其不含金屬元素且其分解後之產物係為無害。經由該氧化劑之加入可能可極大地提高金屬層研磨之研磨速率，特別是半導體元件之薄膜。

氧化劑含量相對於 100 份重量之水溶性分散液可為 0.1-15 份重量，較佳者為 0.3-10 份重量，特佳者為 0.5-8 份重量。當含量小於 0.1 份時，水溶性分散液之研磨速率將無法足夠提升，但是若含量大於 15 份重量時，可能可增加研磨速率，較佳的情況並不必要添加大量之氧化劑，比如大於 15 份重量。

(多價電子金屬離子)

一多價電子金屬離子亦可被加入。多價電子金屬離子可為鋁、鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻、鉛、鉍、錫、銻、鉍、鎢、鉛、銻。可使用單一種類也可二種或二種以上共用。特佳之多價電子金屬離子者為一或多種之鋁、鈦、鉻、錳、鐵、銅、鋅、錫及銻之金屬離子，因為其可提供更高之研磨速率。在這些之中特別佳者為鐵離子或銅離子。再者，含有多價電子金屬離子之金屬鹽可由一或多種鋁之硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽及葡萄糖酸鹽，鐵(III)之硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽及葡萄糖酸鹽，以及銅(II)之硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽及葡萄糖酸鹽中選擇出。其中鐵(III)之硝酸鹽及其類似者也扮演氧化劑之角色。

水溶性分散液中多價電子金屬離子含量較佳者為 3-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(28.)

3000 ppm，含量更佳者為 10-2000 ppm，特別為 30-1000 ppm。多價電子金屬離子有提高氧化劑功能之效應，當多價電子金屬離子含量小於 3 ppm 時，提升效應將會不足且研磨速率無法足夠地提高。多價電子金屬離子之加入量也不宜超過 3000 ppm 因為半導體元件之薄膜會被金屬離子所污染。

多價電子金屬離子可由加入一鹽類或錯合物於水性介質中而產生，如含多價電子金屬元素的硫酸鹽或醋酸鹽，或者多價電子金屬離子可由一多價電子金屬元素之氧化物所形成。甚至可用一化合物，其在加入於水性介質後可產生單一價金屬離子，只要該離子可被氧化劑轉換成多價電子金屬離子。

(有機酸)

“有機酸”可進一步增進研磨速率。有機酸可為對甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、異戊二烷基苯磺酸、葡萄糖酸、乳酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、乙醇酸、丙二酸、甲酸、草酸、琥珀酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸以及苯二甲酸。在這些之中，較佳者為葡萄糖酸、乳酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、乙醇酸、丙二酸、甲酸、草酸、琥珀酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸以及苯二甲酸。在這些之中，特佳者為酒石酸、蘋果酸、琥珀酸及苯二甲酸。這些有機酸可單獨使用也可二種或二種以上共用。無機酸可為硝酸、鹽酸、及硫酸且這些無機酸可單獨使用也可二種或二種以上共

五、發明說明 (29.)

用。有機酸與無機酸亦可混合使用。這些酸之含量相對於 100 份重量之水溶性分散液組成可為 0.1-10 份重量，特別為 1-8 份重量。酸含量的較佳範圍為 0.1-10 份重量，如此可給予水溶性分散液組成優良的分散性與足夠的穩定性，以及最小之腐蝕與升高之研磨速率。

(pH 值調整)

根據本發明，添加一鹼金屬氧化物、氨水、無機鹼金屬鹽類、無機酸或有機酸以調整 pH 值可以提高水溶性分散液組成之分散性及穩定性。特佳者為氨水、無機鹼金屬鹽類及無機酸。

鹼金屬氧化物可為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銻及其類似者，其中特佳者為氫氧化鈉與氫氧化鉀。無機酸可為硝酸、硫酸、磷酸及其類似者。有機酸可為甲酸、醋酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、苯甲酸及其類似者。常用者為硝酸與硫酸。水溶性分散液組成之 pH 值之調整可以提高其分散性且同時提高研磨速率，較佳者適當 pH 值之決定應考量工作表面之電化學性質，如聚合物粒子之分散性與穩定性以及研磨速率。

(化學機械研磨)

根據本發明，需使用化學機械研磨法之工作薄膜可為在製造半導體元件如超大型積體電路及其類似者之過程中生成於晶圓上之二氧化矽薄膜、非晶型矽薄膜、多晶系矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30.)

薄膜、單晶矽薄膜、氮化矽薄膜、純鎢薄膜、純鋁薄膜、純銅薄膜，或鎢、鋁或銅與另一金屬之合金薄膜。工作薄膜也可為金屬鈦、鈦之氧化物或氮化物薄膜。

當晶圓上工作薄膜之研磨表面為金屬時，可在水溶性分散液組成中加入氧化劑來大大地提高研磨速率。氧化劑之使用可依據工作表面之電化學性質如參考 Pourbaix 圖表作適當之選擇。

在晶圓上工作薄膜進行化學機械研磨時所用之水溶性分散液中，聚合物粒子之較佳選擇可依工作薄膜之硬度而定。例如，在以低硬度之鋁或其類似者製成之工作薄膜中，較佳者為使用含有較低硬度之聚合物粒子之水溶性分散液。另一方面，在高硬度之工作薄膜如鎢之情形下，則必需使用較高硬度具有高度交連之聚合物粒子之水溶性分散液。

本發明中以水溶性分散液組成進行晶圓上工作薄膜之化學機械研磨可以配合商業化之化學機械研磨設備（如 Lapmaster SFT CO., LTD 之型號”LGP510”或”LGP552”）來完成，此技術係已用於傳統上以金屬氧化物為研磨粒子之方法中。

在研磨之後，較佳者為去除留在研磨表面之殘餘聚合物粒子。粒子的去除可以常見的清洗方法完成，也可在氧氣環境下高溫加熱將聚合物粒子燃燒後去除。燃燒之特殊方法可為氧電漿暴露法或以電漿作灰燼處理，其中在電漿下流方向予以供給氧之自由基，如此可輕易將殘餘聚合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (31.)

粒子從研磨表面去除。

(製造半導體元件之程序)

本發明之製造程序係一種使用上述處方之 CMP 泥製造半導體元件之程序。此處“半導體元件”為廣義之解釋，其包括研磨後之晶圓，或承載晶圓之各種不同元件，及由該種晶圓製造附有托盤之各式元件（架設托盤用之元件）。

【發明之較佳樣式】

本發明現將以實例進一步詳細解釋。所有實例中的“份”(parts)，除非有特別說明，將代表“份重量”(parts by weight)。聚合物粒子之平均粒徑係以穿透式電子顯微鏡量測 200 個聚合物粒子之粒子大小再加以平均而得。

【I】使用具交連結構之聚合物粒子之情形

表 1 為下述實例及比較實例測試結果之總結。

(1) 水溶性分散液之生成

實例 1A

將 576 份蒸餾水、0.5 份之非離子型界面活性劑（商品名稱“Triton X-100”，Rohm and Hass Corp.之產品）及 1.0 份 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)(2,2-azobis(2-methylpropionitrile)（商品名稱“V-60”，Waco Junyaku Co., LTD.之產品）裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後，攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全，再加入 100 份苯乙烯，然後攪拌 5 分鐘，同時以氮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32.)

氣通入錐形瓶。

反應在 70°C 下進行 12 小時，待降至室溫後，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯之聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 14.2%。然後將 70 份水溶性分散液、929 份蒸餾水及 1.0 份高硫酸銨混合於一錐形瓶中，攪拌該混合物 10 分鐘使高硫酸銨完全溶解，再加入 90 份苯乙烯及 10 份純度 55% 之二乙烯苯（與殘留之乙基乙烯苯），繼續攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。反應在 70°C 下進行 12 小時，待降至室溫後，將混合物過濾以去除聚集物而得到一含有由苯乙烯/二乙烯苯共聚合成之圓形聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 9.6%，聚合物粒子之平均粒徑為 0.35 μ m，水溶性分散液中界面活性劑的含量為 0.005 重量百分比。

實例 2A

將 360 份之蒸餾水，15 份之苯乙烯及 5 份甲基丙烯酸裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶後，該混合物於 70°C 下加熱同時通以氮氣，在此時加入 20 份 5% 之高硫酸銨水溶液，進行第一階段聚合反應 1 小時。之後，進行乳化製備乃混合 50 份之苯乙烯，30 份純度 55% 之二乙烯苯（與殘留之乙基乙烯苯）及 0.5 份界面活性劑（十二烷基苯磺酸鉀），再以連續 2 小時的時間加入 40 份蒸餾水，繼續進行聚合反應 3 小時，可得到一含有由苯乙烯/甲基丙烯酸/二乙烯苯共聚合成的圓

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (33.)

形聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 19.4 重量百分比，聚合物粒子之平均粒徑為 $0.35\ \mu\text{m}$ ，水溶性分散液中界面活性劑的含量為 0.1 重量百分比。

實例 3A

以實例 2A 相同方法進行聚合反應之後，保持恆溫於 70°C ，再加入 3 份甲基丙烯酸甲酯及 2 份甲基丙烯酸，進行聚合反應 2 小時，可得到一含有羧基之圓形聚合物粒子之水溶性分散液。該羧基之功能為粒子表面上聚合物的親水基。水溶性分散液所含之總固含量為 20.2 重量百分比，聚合物粒子之平均粒徑為 $0.36\ \mu\text{m}$ ，水溶性分散液中界面活性劑的含量為 0.1 重量百分比。

比較實例 1A

同實例 2 之方法可製造一含有由苯乙烯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚合成之圓形聚合物粒子之水溶性分散液，除了將實例 2A 中之純度 55%之二乙烯苯以 30 份之甲基丙烯酸甲酯取代。水溶性分散液所含之總固含量為 19.4 重量百分比，聚合物粒子之平均粒徑為 $0.35\ \mu\text{m}$ ，水溶性分散液中界面活性劑的含量低為 0.1 重量百分比。但是，因此聚合物粒子無交連結構，所以有抗熱性較差之問題，而且其抗溶劑性亦不足，因此當使用此水溶性分散液為研磨材料時，由於聚合物粒子硬度低將不可能達到足夠之研磨速率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34.)

表 一

實例/比較 實例號碼	聚合物等	界面活性劑濃 度(重量百分比)	粒徑 (mm)	研磨速率 (埃/min)	刮傷數目
實例1A	ST/DVB	非離子型 (0.005)	0.35	710(鎢)	無
實例2A	ST/MA/D VB	陰離子型(0.1)	0.35	630(鎢)	無
實例3A	ST/MA/D VB-MMA /MA	陰離子型(0.1)	0.35	510(鎢)	無
比較實例 1A	ST/MA/M MA	陰離子型(0.1)	0.35	22(鎢)	無
比較實例 2A	ST/MA/D VB	陰離子型(2.2)	0.05	8(鎢)	無
實例1B	ST/DVB	非離子型(0.005)	0.35	1300(鎳)	無
實例2B (比 較實例)	膠體二氧 化矽	無	0.02	1280(鎳)	存在
實例3B (比 較實例)	膠體二氧 化矽	無	0.19	1450(鎳)	存在
實例2C	ST/DVB	非離子型(0.005)	0.35	900(鎢)	無
比較實例 2C	ST	陰離子型(0.014)	0.39	600(鎢)	無
比較實例 4C	ST/MA	陰離子型 (0.2)	0.283	40(鎢)	無
比較實例 6C	二氧化矽 (燒結法)	無	0.23	1800(鎢)	426
比較實例 8C	氧化鋁 (燒結法)	無	0.16	2300(鎢)	2083
實例4C	MMA/DV B (氣基)	陽離子型(0.001)	0.38	5900(銅)	600Å(淺碟化) 550Å(侵蝕)
比較實例 9C	二氧化矽	無	0.23	2900(銅)	1900Å(淺碟化) 2200Å(侵蝕)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(35.)

比較實例 2A

將 800 份蒸餾水，其中已溶解有 20 份之界面活性劑(十二烷基苯磺酸鈉)、65 份之苯乙烯、30 份純度 55%之二乙烯苯(與殘留之乙基乙烯苯)以及 5 份之甲基丙烯酸裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶中，該混合物於 70°C 下加熱同時通以氮氣，在此時加入 20 份 5%之高硫酸銨水溶液，進行聚合反應 4 小時，可得到一含有由苯乙烯/甲基丙烯酸/二乙烯苯共聚合成之圓形聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 11.0 重量百分比，聚合物粒子之平均粒徑為 0.05 μm ，水溶性分散液中界面活性劑之含量高為 2.2 重量百分比。結果當使用此水溶性分散液為研磨材料時，產生之泡沫使得操作困難，研磨速率也隨之降低。

(2) 鎢工作薄膜之化學機械研磨

鎢載體之製備乃在矽載體上二氧化矽膜表面進行濺鍍，生成一 5000 埃厚之鎢金屬薄膜，將該鎢載體置於一化學機械研磨設備(型號“EPO-113”，Ebara Laboratories, Co., LTD. 之產品)，使用一多孔性聚胺酯(polyurethane)研磨墊以及 150 g/cm²之負載研磨。CMP slurry 供給於聚胺酯研磨墊的表面，該 CMP 泥由硝酸鐵水溶液及水與實例 1A、2A、3A 及比較實例 1A、2A 之各水溶性分散液所組成，其中聚合物粒子的濃度調整為 3 重量百分比，硝酸鐵濃度為 3 重量百分比，泥之流速為 200 cc/min。

經研磨、清洗及脫乾後之鎢薄膜厚度可用電導性膜厚

五、發明說明(36.)

儀量測，並計算出研磨速率。其結果總結列於表 1。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以 KLA（型號“KLA2112”，KLA Tencor Corp. 之產品）量測刮傷數目，在所有例子中皆無偵測出刮傷。

(3) 磁碟片之研磨

實驗實例 1B-3B

將實例 1A 製得之水溶性分散液中之聚合物粒子以水稀釋至 5 重量百分比，再加入 5 重量百分比之硝酸鋁當作研磨促進劑，可獲致一研磨材料。基於比較之需，另配置相同組成之研磨材料但是多添加 5 重量百分比之膠體二氧化矽（商品名稱“Snowtex 20”，Nissan Chemical Industries Co., Ltd. 之產品）或煙霧狀二氧化矽（商品名稱“Aerosil #90”，Nihon Aerosil Co., Ltd. 之產品）。

這些研磨材料係用於研磨鍍-磷無電極電鍍之 3.5-吋鋁磁碟片（已先經過一道研磨步驟），並且評估研磨速率及刮傷情況。

<研磨條件>

研磨設備：Lapmaster SFT CO., LTD 之型號“LM-15C”

研磨墊：商品名稱：“Polytex DG”，Rodel Corp.（美國）

工作負載：70 g/cm²

圓盤轉速：50 rpm

研磨材料供給速率：15 ml/min

五、發明說明(37.)

研磨時間：10 分鐘

<評估方法>

研磨速率：研磨速率由下列公式計算出，其依據磁碟因研磨造成重量之減少。

$$\text{研磨速率 (nm/min)} = [(W/d)/S] \times 10^7$$

W = 每分鐘磁碟重量減少量。

D = 鎳-磷無電極電鍍密度

S = 研磨晶圓表面積

研磨刮傷數目：研磨後之磁碟經清洗、脫乾後置於暗室中之一角，以目視觀察刮傷存在與否。

評估的結果列於表 1。

(4) 晶圓之研磨

表 1 為下述實例及比較實例測試結果之總結。

實例 1C 【含交連結構聚合物粒子之 CMP 泥之生成】

將 576 份蒸餾水、0.5 份之非離子型界面活性劑（商品名稱“Triton X-100”，Rohm and Hass Corp.之產品）及 1 份 2,2-偶氮雙(2-甲基丙腈)（2,2-azobis(2-methylpropionitrile)（商品名稱“V-60”，Waco Pure Chemical Industries, LTD.之產品）裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後，攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全，再加入 100 份苯乙烯，然後攪拌 5 分鐘，

五、發明說明 (38.)

同時以氮氣通入錐形瓶。

反應在 70°C 下進行 12 小時，待降至室溫後，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯之聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 14.2%。然後將 70 份之水溶性分散液，929 份蒸餾水，1 份高硫酸銨混合於一錐形瓶中，攪拌該混合物 10 分鐘使高硫酸銨完全溶解，再加入 90 份苯乙烯及 10 份二乙烯苯，繼續攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。反應在 70°C 下進行 12 小時，待降至室溫後，將混合物過濾以去除聚集物而得到一含有由苯乙烯/二乙烯苯共聚合成之圓形聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 9.6%，聚合物粒子之平均粒徑為 $0.35\ \mu\text{m}$ 。

實例 2C【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

鎢載體之製備乃在矽載體上二氧化矽膜表面進行濺鍍，生成一 5000 埃厚之鎢金屬薄膜，將該鎢載體置於一化學機械研磨設備(型號“EPO-113”，Ebara Corp. 之產品)，使用一多孔性聚胺酯 (polyurethane) 研磨墊以及 $150\ \text{g}/\text{cm}^2$ 之負載研磨。CMP 泥供給於聚胺酯研磨墊之表面，該 CMP 泥由硝酸鐵水溶液及水與實例 1C 之水溶性分散液所組成，其中聚合物粒子的濃度調整為 3 重量百分比，硝酸鐵濃度為 3 重量百分比，泥之流速為 200cc/min。

經研磨、清洗及脫乾後之鎢薄膜厚度可用電導性膜厚儀量測，並計算出研磨速率。其研磨速率測得之結果為 900

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(39.)

埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及乾燥之後，以 KLA (型號 “KLA2112”，KLA Tencor Corp. 之產品) 量測刮傷數目，在所有例子中皆無偵測出刮傷。

比較實例 1C【含非交連結構聚合物粒子之 CMP 泥之生成】

將 600 份蒸餾水、0.1 份十二烷基硫酸銨及 0.6 份高硫酸銨裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後，攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全，接著再加入 100 份苯乙烯，然後攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。

待反應在 80°C 下進行 4 小時後，使其降至室溫，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯之聚合物粒子的水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 14.4%。圓形聚合物粒子之平均粒徑為 0.39 μm 。然後在 100 份水溶性分散液中加入 44 份離子交換水可製成總固含量為 10% 之水溶性分散液。

比較實例 2C【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

一鎢工作薄膜以相同於實例 2C 之方法進行化學機械研磨，除了用於化學機械研磨之水溶性分散液為採用硝酸鐵水溶液及水與比較實例 1C 之水溶性分散液所組成，其中聚合物粒子的濃度調整為 3 重量百分比，硝酸鐵濃度為 3 重量百分比，負載為 300 g/cm²，圓盤轉速則為 100 rpm。相同於實例 2C 之方法其研磨速率測得之結果為 600 埃

五、發明說明（40.）

/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2C 之方法量測刮傷數目，並無偵測出刮傷。

比較實例 3C【含非交連結構聚合物粒子之 CMP 泥之生成】

將 400 份蒸餾水、0.1 份十二烷基硫酸銨及 0.6 份高硫酸銨裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後，攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全，接著再加入 9.5 份苯乙烯和 0.5 份甲基丙烯酸，然後攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。

待反應在 75°C 下進行 2 小時後，以 3 小時的時間一滴滴加入 88 份苯乙烯和 2 份甲基丙烯酸之混合物，待此加入步驟完成後，反應在 75°C 下進行 3 小時，然後使其降至室溫，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯/甲基丙烯酸共聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 19.9%。圓形聚合物粒子之平均粒徑為 0.283 μ m。然後在 100 份之水溶性分散液中加入 99 份離子交換水可製成總固含量為 10% 之水溶性分散液。

比較實例 4C【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

一鎢工作薄膜以相同於實例 4C 之方法進行化學機械研磨，除了用於化學機械研磨之水溶性分散液為採用硝酸鐵水溶液及水與比較實例 3C 之水溶性分散液所組成，其中聚合物粒子的濃度調整為 3 重量百分比，硝酸鐵濃度為 3 重量百分比。相同於實例 2C 之方法其研磨速率測得之結

五、發明說明 (41.)

果為 40 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2C 之方法量測刮傷數目，並無偵測出刮傷。

比較實例 5C【含無機粒子之 CMP 泥之生成】

6 公斤之煙霧狀二氧化矽（商品名稱“Aerosil #50”，Nihon Aerosil Co., Ltd. 之產品）在一具有液體接觸部分攪拌器以及塗佈胺基甲酸乙酯樹脂之容器之行星式形態拌混機（型號“TK Hibis Dispermix HDM-3D-20”，Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的產品）中以 30 分鐘之時距連續地加入於 8 公斤之蒸餾水，在拌混（kneading）之同時以主旋轉軸 10 rpm 與副旋轉軸 30 rpm 轉動旋轉葉片。接著同時進行一小時的拌混程序及分散處理，兩種程序之主旋轉軸軸速皆為 10rpm，其中拌混程序以副旋轉軸 30 rpm 之速度在總固含量 43% 下轉動旋轉葉片，分散處理則以副旋轉軸 2000 rpm 之速度轉動一直徑 80-mm Cores 高速旋轉葉片。

生成之泥以離子交換水稀釋可得一含二氧化矽之水溶性膠體液其總固含量為 30%。該水溶性膠體液再以 $1\mu\text{m}$ 孔洞大小的深度管狀濾心移除粗糙的顆粒。此水溶性分散液中二氧化矽之二次粒子之平均粒徑為 $0.23\mu\text{m}$ 。

比較實例 6C【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

一鎢工作薄膜以相同於實例 2C 之方法進行化學機械研磨，除了用於化學機械研磨之水溶性分散液為採用硝酸

五、發明說明(42.)

鐵水溶液及水與比較實例 5C 之水溶性分散液所組成，其中聚合物粒子之濃度調整為 3 重量百分比，硝酸鐵濃度為 3 重量百分比。相同於實例 2C 之方法其研磨速率測得之結果為 1800 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2C 之方法量測刮傷數目，偵測出 426 個刮傷數目。

比較實例 7C【含無機粒子之 CMP 泥之生成】

一水溶性分散液以相同於比較實例 5C 之方法生成，唯一不同處乃使用煙霧狀氧化鋁（“Aluminium Oxide C”，Degussa AG 之商品名稱）矽取代煙霧狀二氧化矽。此水溶性分散液中氧化鋁之平均粒徑為 $0.16\mu\text{m}$ 。

比較實例 8C【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

一鎢工作薄膜以相同於實例 2C 之方法進行化學機械研磨，除了用於化學機械研磨之水溶性分散液為採用硝酸鐵水溶液及水與比較實例 7C 的水溶性分散液所組成，其中聚合物粒子的濃度調整為 3 重量百分比，硝酸鐵濃度為 3 重量百分比。相同於實例 2C 之方法其研磨速率測得之結果為 2300 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及乾燥之後，以相同於實例 2C 之方法量測刮傷數目，偵測出 2083 個刮傷數目。

實例 3C【含可交連聚合物粒子之 CMP 泥之生成】

五、發明說明 (43.)

將 400 份蒸餾水、0.02 份之陽離子型乳化劑 (商品名稱“Coatamine 24P”，Kao, Co., Ltd.....) 及 20 份甲基丙烯酸甲酯以及 4 份偶氮基聚合反應起始劑 (商品名稱“V50” Wako Pure Chemical Industries, LTD.) 混合於一 4 頸聚合用之錐形瓶中，該混合物在 70°C 氮氣環境下加熱並攪拌，進行聚合反應 2 小時。接著再以 3 小時時間連續加入 72 份甲基丙烯酸甲酯和 8 份二苯乙烯，在 80°C 下繼續進行聚合反應 3 小時。反應完成之後，待降至室溫，將混合物過濾以去除聚集物而得到一含有胺基於粒子表面之甲基丙烯酸甲酯聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 19.9%，圓形聚合物粒子之平均粒徑為 0.38 μm 。

實例 4C 【工作薄膜之化學機械研磨】

各式各樣之添加物可與實例 3C 生成之水溶性分散液混合成具有 5 重量百分比的聚合物粒子濃度，再添加 0.3 重量百分比的雙氧水及 0.1% 之 7-羥基-5-甲基-1,3,4-triazaindazoline 當作磨平藥劑，以氫氧化鉀調整 pH 值為 8.5，可得用於化學機械研磨之水溶性分散液。

圖樣化之銅膜晶圓 SKW6-2 (SKW Associates 之產品) 在下列條件研磨：研磨墊為 IC1000/SUBA400 (Rodel-Nitta, Co., Ltd. 之產品)，化學機械研磨設備為 EPO-113 (Ebara Corp. 之產品)，供給前述用於化學機械研磨之水溶性分散液，流速為 200 ml/min，下壓力為 300 g/cm²。所得之研磨速率為 5900 埃/min。在 100 微米線寬同一點上淺碟化 (dishing)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44.)

為 600 埃；在密度 90%、5 微米間距 (pitch) 範圍內，其侵蝕 (erosion) 為 550 埃，亦達滿意程度。

在過研磨 (overpolishing) 50% 情況下，淺碟化於 100 微米線寬上為 900 埃；在密度 90%、5 微米間距範圍內，其侵蝕為 820 埃，因此過研磨極限也達滿意程度。

比較實例 9C 【二氧化矽粒子之 CMP 泥化學機械研磨銅工作薄膜】

採用相同於實例 10C 之方法進行研磨，除了於實例 3C 製備中加入 5% 煙霧狀二氧化矽以取代用於實例 10C 中 CMP 泥所含之具胺基之聚甲基丙烯酸甲酯粒子。

結果其研磨速率相當低為 2900 埃/min。且淺碟化於 100 微米線寬同一點上為 1900 埃；同時在密度 90%、5 微米間距範圍內，其侵蝕在一較差水準為 2200 埃。

(5) 實例之效應

根據表 1 之結果顯示，實例 1A-3A、實驗實例 1B 及實例 1C-4C 中之每一 CMP 泥以及每一研磨方法皆含有少量的界面活性劑雜質且皆提供優良之研磨速率，和含無機粒子之 CMP 泥 (比較實例 6C、8C) 研磨結果比較，其產生之研磨刮傷較少且研磨品質較高。對所有鎳 (實驗實例 1B)、鎢 (實例 1A、2A、3A 及 2C) 及銅 (實例 4C) 之工作金屬表面也達到絕佳之研磨結果。

當界面活性劑濃度高時，如同於比較實例 2A 與比較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45.)

實例 4C，呈現出大量降低研磨速率之困擾。

使用實例 1A(實驗實例 1B)中之水溶性分散液之 CMP 泥，其研磨速率快而且完全偵測不到任何研磨刮傷。另一方面，使用含無機粒子之 CMP 泥(實驗實例 2B、3B)其研磨速率雖然足夠但是卻偵測到極多大小可觀之研磨刮傷，因此在實用上將呈現困難。

【II】含有聚合物粒子與無機粒子之情形

表 2 為實例 2D、4D、6D、8D、10D、12D 及 14D 與比較實例 2D、4D、6D、8D、10D 及 12D(使用粒子之大小，Sp/Si 比值及研磨效率之評估)測試結果之總結。

(1) 水溶性分散液(CMP slurry)之生成與研磨效率

生成實例 1D【合物粒子之水溶性分散液之生成】

將 576 份之蒸餾水、2.0 份之非離子型界面活性劑(商品名稱 "Triton X-100", Rohm and Haas Corp.之產品)及 1.0 份 2,2-偶氮雙(2-甲基丙腈)(2,2-azobis(2-methylpropionitrile)(商品名稱 "V-60", Waco Pure Chemical Industries, Ltd.之產品)裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後，攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全，再加入 100 份苯乙烯，然後攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。

反應在 70°C 下進行 12 小時，待降至室溫後，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯之聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 14.2%。然後將 70 份之水溶性分散液、929 份蒸餾水、1.0 份高硫酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (46.)

銨混合於一錐形瓶中，攪拌該混合物 10 分鐘使高硫酸銨完全溶解，然後再加入 90 份苯乙烯及 10 份二乙烯苯，繼續攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。反應在 70°C 下進行 12 小時，待降至室溫後，將混合物過濾以去除聚集物而得到一含有由苯乙烯/二乙烯苯共聚合成的球形聚合物粒子的水溶性分散液。聚合物粒子之平均粒徑為 0.15 μm 。

生成實例 2D【機粒子之水溶性分散液組成之生成】

20 公斤之煙霧狀二氧化矽（商品名稱 "Aerosil #50"，Nihon Aerosil Co., Ltd. 之產品）在一具有液體接觸部分攪拌器以及塗佈胺基甲酸乙酯樹脂之容器的行星式形態拌混機（型號 "Hibis Dispermix HDM-3D-20"，Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 之產品）中連續地被加入於 27 公斤之蒸餾水，在拌混（kneading）同時以主旋轉軸 18 rpm 與副旋轉軸 36 rpm 轉動旋轉葉片。接著同時進行一小時的拌混程序及分散處理，兩種程序之主旋轉軸軸速皆為 10rpm，其中拌混程序以副旋轉軸 54 rpm 的速度在總固含量 43% 下轉動旋轉葉片，分散處理則以副旋轉軸 2700 rpm 的速度轉動一直徑 80-mm Cores 高速旋轉葉片。

生成之 slurry 以離子交換水稀釋可得一含二氧化矽的水溶性膠體液其總固含量為 30%。該水溶性膠體液再以 1 μm 孔洞大小的深度管狀濾心移除粗糙的顆粒。此水溶性分散液中二氧化矽之二次粒子的平均粒徑為 0.24 μm 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(47.)

表 二

實例/比較 實例號碼	聚合物等	聚合物 粒徑 (mm)	無機聚合 物(mm)	Sp/Si比 值	研磨速率	刮傷數目
實例2D	ST/DVD	0.15	0.24	0.63	1600(鎢)	42
實例4D	ST/DVD	0.15	0.18	0.83	3100(鎢)	77
實例6D	ST/MMA	0.183	0.24	0.76	1700(鎢)	44
實例8D	ST/MMA	0.239	0.18	1.33	4300(鎢)	18
實例10D	ST	0.39	0.24	1.63	2000(鎢)	30
實例12D	ST/MMA	0.183	0.24	0.76	4500(銅)	800 Å (D) 700 Å (E)
實例14D	ST/MMA	0.183	0.24	0.76	3900(鋁)	600 Å (D) 550 Å (E)
實例16D	ST	0.34	0.24	1.42	3200(鎢)	3
比較實例 2D	二氧化矽 溶膠	0.15	0.01-0.02	7.5-15	950(鎢)	8
比較實例 4D	氧化鋁溶 膠	0.239	0.01-0.02	12-24	900(鎢)	12
比較實例 6D	二氧化矽	-	0.24	-	1900(鎢)	646
比較實例 8D	氧化鋁	-	0.18	-	2500(鎢)	2332
比較實例 10D	二氧化矽	-	0.24	-	1200(銅)	2800 Å (D) 1800 Å (E)
比較實例 12D	氧化鋁 (fumed)	-	0.18	-	670(鋁)	1800 Å (D) 1400 Å (E)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(48.)

實例 1D【CMP 泥之製備】

將 100 份於生成實例 1D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液，100 份於生成實例 2D 中得到之二氧化矽水溶性分散液，100 份純度 20%之硝酸鐵水溶液以及 700 份離子交換水之混合物攪拌可得一水溶性分散液，其可用於晶圓製造中之化學機械研磨。

實例 2D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

鎢載體之製備乃在矽載體上二氧化矽膜表面進行化學蒸鍍(CVD)，生成一 5000 埃厚之鎢金屬薄膜，將該鎢載體置於一化學機械研磨設備(型號“EPO-113”，Ebara Corp.之產品)，使用一多孔性聚胺酯(polyurethane)研磨墊以及 250 g/cm²的負載研磨。以 30 rpm 轉速於研磨墊的表面進行研磨 3 分鐘，同時提供實例 1 之水溶性分散液，流速為 200 cc/min。

經研磨、清洗及脫乾後之鎢薄膜之厚度可用電導性膜厚儀量測，經由計算的結果，其研磨速率為 1600 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以 KLA(型號“KLA2112”，KLA Tencor Corp.之產品)量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 42 個。

生成實例 3D【含無機粒子之水溶性分散液組成之生成】

一水溶性分散液其總固含量為 30%，使用相同於生成實例 2D 之方法生成，唯一不同處乃使用 17 公斤之煙霧狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(49.)

氧化鋁(“Aluminium Oxide C”, Degussa AG 之商品名稱)取代煙霧狀二氧化矽。此水溶性分散液組成中氧化鋁之平均粒徑為 $0.18 \mu\text{m}$ 。

實例 3D【用於化學機械研磨之水溶性分散液之製備】

將 100 份於生成實例 1 中得到之聚合物粒子水溶性分散液, 150 份於生成實例 2D 中得到之氧化鋁水溶性分散液, 100 份 20% 之硝酸鐵(III)水溶液以及 650 份離子交換水的混合物攪拌可得一用於晶圓研磨之 CMP 泥。

實例 4D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用實例 3D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 2D 之方法進行化學機械研磨, 除此之外負載改為 300 g/cm^2 , 圓盤轉速為 100 rpm。相同於實例 2D 之方法其研磨速率測得之結果為 3100 埃/min。於相同條件下, 將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後, 以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目, 偵測出刮傷數目共 77 個。

生成實例 4D【含聚合物粒子之水溶性分散液組成之生成】

將 400 份蒸餾水、0.1 份十二烷基硫酸銨及 0.6 份高硫酸銨裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後, 攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全, 接著再加入 8.5 份苯乙烯和 1.5 份甲基丙烯酸, 然後攪拌 5 分鐘, 同時以氮氣通入錐形瓶。

待反應在 75°C 下進行 2 小時後, 以 3 小時時間一滴滴

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(50.)

加入 88 份苯乙烯和 2 份甲基丙烯酸之混合物，待此加入步驟完成後，反應在 75°C 下進行 3 小時，然後使其降至室溫，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯/甲基丙烯酸共聚合物粒子之水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 19.8%。球形聚合物粒子之平均粒徑為 0.183 μm 。

實例 5D【CMP 泥之製備】

混合 100 份於生成實例 2D 中得到之二氧化矽水溶性分散液，167 份雙氧水以及 658 份含有 75 份於生成實例 4D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液之離子交換水。

實例 6D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用實例 5D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 4D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得的結果為 1700 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 44 個。

生成實例 5D【含聚合物粒子之水溶性分散液之生成】

一含有苯乙烯/甲基丙烯酸共聚合物粒子之水溶性分散液乃使用相同於生成實例 4D 之方法生成，唯一不同處乃在第一步驟中苯乙烯和甲基丙烯酸加入量分別為 9.5 份及 0.5 份。水溶性分散液所含之總固含量為 19.5%。球形共聚合物粒子之平均粒徑為 0.239 μm 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51.)

實例 7D (CMP 泥之製備)

將 150 份於生成實例 3D 中得到之氧化鋁水溶性分散液，100 份 20%之硝酸鐵 (III) 水溶液以及 700 份含有 50 份於生成實例 5D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液的離子交換水混合後攪拌可得一水溶性分散液組成，其可用於晶圓研磨中之化學機械研磨。

實例 8D 【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用實例 7D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 4D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得的結果為 4300 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 18 個。

生成實例 6D 【含聚合物粒子之水溶性分散液之生成】

將 600 份蒸餾水、0.1 份十二烷基硫酸銨及 0.6 份高硫酸銨裝於一 4 頸聚合用之錐形瓶之後，攪拌該混合物 10 分鐘使溶解完全，接著再加入 100 份苯乙烯，然後攪拌 5 分鐘，同時以氮氣通入錐形瓶。

待反應在 80°C 下進行 4 小時後，使其降至室溫，將溶液過濾以去除聚集物而得到一含有苯乙烯之聚合物粒子的水溶性分散液。水溶性分散液所含之總固含量為 14.4%。圓形聚合物粒子之平均粒徑為 0.39 μm 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (52.)

實例 9D【CMP 泥之製備】

將 100 份於生成實例 6D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液，100 份於生成實例 2D 中得到之二氧化矽水溶性分散液，100 份 20%之硝酸鐵 (III) 水溶液以及 700 份離子交換水的混合物攪拌可得一 CMP 泥，其可用於晶圓之研磨。

實例 10D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用實例 9D 生成的 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 4D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得的結果為 2000 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 30 個。

比較實例 1D【CMP 泥之製備】

將 150 份商業化之二氧化矽溶膠（商品名稱“Snowtex O”，粒徑：10-20 nm，總固含量：20%，Nissan Chemical Industries, Ltd. 之產品），100 份 20%之硝酸鐵 (III) 水溶液以及 650 份含有 100 份於生成實例 1D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液之離子交換水混合後攪拌可得一水溶性分散液組成，其可用於晶圓研磨中之化學機械研磨。

比較實例 2D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用比較實例 1D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (53.)

同於實例 2D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得之結果為 950 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 8 個。

比較實例 3D【CMP 泥之製備】

將 150 份商業化之氧化鋁溶膠（商品名稱“Aluminasol-520”，粒徑：10-20 nm，總固含量：21%，Nissan Chemical Industries Ltd.的產品），100 份 20%之硝酸鐵（III）水溶液以及 700 份含有 50 份於生成實例 5D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液之離子交換水混合後攪拌可得一水溶性分散液組成，其可用於晶圓研磨中之化學機械研磨。

比較實例 4D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用比較實例 3D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 4D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得的結果為 900 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 12 個。

比較實例 5D【CMP 泥之製備】

將 100 份於生成實例 2D 中得到之二氧化矽水溶性分

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (54.)

散液，100 份 20%之硝酸鐵（III）水溶液以及 800 份離子交換水的混合物攪拌可得一 CMP 泥，其可用於晶圓之研磨。

比較實例 6D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用比較實例 5D 生成之水溶性分散液組成對一鎢工作薄膜以相同於實例 4D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得的結果為 1900 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目共 646 個。

比較實例 7D【CMP 泥之製備】

將 250 份於生成實例 3D 中得到之氧化鋁水溶性分散液，100 份 20%之硝酸鐵（III）水溶液以及 650 份離子交換水的混合物攪拌可得一水溶性分散液組成，其可用於晶圓之研磨。

比較實例 8D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用比較實例 7D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 4D 之方法進行化學機械研磨。其研磨速率以相同於實例 2D 之方法測得之結果為 2500 埃/min。於相同條件下，將矽載體上二氧化矽薄膜研磨、清洗及脫乾之後，以相同於實例 2D 之方法量測刮傷數目，偵測出刮傷數目

五、發明說明 (55.)

共 2332 個。

實例 11D【CMP 泥之製備】

以 75 份於生成實例 4D 中得到之 0.183 微米苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯 (styrene/MMA) 共聚合物粒子水溶性分散液結合 100 份於生成實例 2D 中得到之 0.24 微米二氧化矽分散液，加上 10 份 30%雙氧水，10 份乳酸銨以及 805 份離子交換水可得一用於銅之 CMP 泥。

實例 12D【銅工作薄膜之化學機械研磨】

當使用於實例 11D 中得到 CMP 泥對一圖樣化之銅膜晶圓 SKW6-2 (SKW Co.之產品) 進行研磨時，其研磨速率結果為 4500 埃/min。在 100 微米線寬同一點上淺碟化 (dishing) 達一滿意程度為 800 埃；在密度 90%、5 微米間距 (pitch) 範圍內，其侵蝕 (erosion) 為 700 埃，亦達滿意程度。

實例 13D【CMP 泥之製備】

以 25 份於生成實例 4D 中得到之 0.183 微米，固含量 20%之苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯 (styrene/MMA) 共聚合物粒子水溶性分散液，結合 100 份生成實例 3D 中之 0.18 微米、固含量 30%煙霧狀氧化鋁分散液，以及 875 份離子交換水可得一用於鋁之 CMP 泥。因為混合後為苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯共聚合物粒子與氧化鋁粒子的聚集物，因此平

五、發明說明 (56.)

均粒徑為 $0.51\ \mu\text{m}$ 。

實例 14D【鋁工作薄膜之化學機械研磨】

當使用於實例 13D 中得到用於化學機械研磨之水溶性分散液組成對一線寬及線距皆為 100 微米圖樣化，厚度 15,000 埃之鋁膜晶圓進行研磨時，其研磨速率為 3900 埃/min。在 100 微米線寬同一點上淺碟化 (dishing) 達一滿意程度為 600 埃；在密度 90%、5 微米間距 (pitch) 範圍內，其侵蝕 (erosion) 為 550 埃，亦達滿意程度。

比較實例 9D【CMP 泥之製備】

以 100 份於生成實例 2D 中得到之 0.24 微米二氧化矽分散液結合 10 份 30% 雙氧水、10 份乳酸銨以及 880 份離子交換水可得一用於銅之 CMP 泥。

比較實例 10D【銅工作薄膜之化學機械研磨】

當使用於比較實例 9D 中得到之用於化學機械研磨之水溶性分散液組成對一圖樣化之銅膜晶圓 SKW6-2 (SKW Corp. 之產品) 進行研磨時，其研磨速率偏低為 1200 埃/min。在 100 微米線寬同一點上淺碟化 (dishing) 為 2800 埃，實用上屬於較差之水準；在密度 90%、5 微米間距 (pitch) 範圍內，其侵蝕 (erosion) 為 1800 埃，亦屬於較差水準。

比較實例 11D【CMP 泥之製備】

以 100 份於生成實例 3D 中得到之 0.18 微米，固含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57.)

30%煙霧狀氧化鋁分散液結合 900 份離子交換水可得一用於鋁之 CMP 泥。

比較實例 12D【鋁工作薄膜之化學機械研磨】

當使用於比較實例 11D 中得到之 CMP 泥對一具有線寬及線距皆為 100 微米圖樣化，且在 5 微米間距其圖樣化連線密度為 90%，厚度 15,000 埃之鋁膜晶圓進行研磨時，其研磨速率結果不合實際為 670 埃/min。在 100 微米線寬同一點上淺碟化 (dishing) 為 1800 埃，實用上屬於較差的水準；在密度 90%、5 微米間距 (pitch) 範圍內，其侵蝕 (erosion) 為 1400 埃，也屬於較差水準。

生成實例 7D【聚甲基丙烯酸甲酯粒子之生成】

將 100 份甲基丙烯酸甲酯，4 份聚合反應起始劑偶氮基化合物 (商品名稱 “V-50”，Wako Pure Chemical Industries LTD. 的產品) 以及 400 份蒸餾水混合於一容量 2 公升之錐形瓶中，混合並在氮化氣體環境下加溫至 70° C，混合物進行聚合反應 7 小時。經由以上的方法，可製得聚甲基丙烯酸甲酯粒子，平均粒徑為 0.34 μm ，並且於粒子表面上含有胺基。

實例 15D【CMP 泥之製備】

將 50 份於生成實例 7D 中得到之聚合物粒子水溶性分散液，100 份於生成實例 2D 中得到之二氧化矽水溶性分散

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (58.)

液，10 份 10%之硝酸鐵 (III) 水溶液、20 份 10%之丙二酸以及 920 份離子交換水的混合物攪拌可得一 CMP 泥，其可用於晶圓之研磨。

實例 16D【鎢工作薄膜之化學機械研磨】

使用實例 15D 生成之 CMP 泥對一鎢工作薄膜以相同於實例 2D 之方法進行化學機械研磨，其研磨速率為 3200 埃/min，偵測出刮傷數目 3 個且刮傷數目在非常低之水準。

(2)實例之效應

根據表 2 之結果顯示，實例 1D-6D 中之每一 CMP 泥以及每一研磨方法皆提供優良之研磨速率，與極少之刮傷數目。對所有鎢（實例 2D、4D、6D、8D、10D 及 16D）、銅（實例 12D）及鋁（實例 14D）之工作金屬表面也達到極優之研磨結果。

另一方面，當 Sp/Si 比值大時（比較實例 2D、4D），其研磨速率慢。使用含無機粒子 CMP 泥之情況（比較實例 6D、8D、10D 及 12D），其研磨速率雖然足夠但是卻偵測到極多大小可觀之研磨刮傷，因此在實用上將呈現困難。

公 告 本

91.3.18 修正
年 月 日
充

申請日期	89. 1. 18
案 號	89100679
類 別	C09K 33/14, C08F 213/04, C01B 33/14, H01L 21/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

539740

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成物、晶圓表面研磨方法以及半導體元件之製造方法
	英 文	Aqueous Dispersion, Chemical Mechanical Polishing Aqueous Dispersion Composition, Wafer Surface Polishing Process and Manufacturing Process of Semiconductor Device
二、發明 創作人	姓 名	一、矢野 博之 YANO HIROYUKI 日本 JAPAN 日本國神奈川縣橫濱市磯子區新杉田 8 番地 株式會社東芝 橫濱事業所 c/o KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA, Yokohama Business Center, 8, Shinsugita, Isogo-ku Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN
	國 籍	二、南幅 學 MINAMIHABA GAKU 日本 JAPAN 日本國神奈川縣橫濱市磯子區新杉田 8 番地 株式會社東芝 橫濱事業所 c/o KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA, Yokohama Business Center, 8, Shinsugita, Isogo-ku Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN
三、申請人	住、居所	一、日商東芝股份有限公司 KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA 株式會社 東芝
	代 表 人 姓 名	西室 泰三

裝

訂

線

91. 3. 13

修正

補充

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	水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成物、晶圓表面研磨方法以及半導體元件之製造方法
	英 文	Aqueous Dispersion, Chemical Mechanical Polishing Aqueous Dispersion Composition, Wafer Surface Polishing Process and Manufacturing Process of Semiconductor Device
二、發明 人	姓 名	三、松井 之輝 MATSUI YUKITERU 日本 JAPAN 日本國神奈川縣橫濱市磯子區新杉田 8 番地 株式會社東芝 橫濱事業所 c/o KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA, Yokohama Business Center, 8, Shinsugita, Isogo-ku Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN
	國 籍	四、早坂 伸夫 HAYASAKA NOBUO 日本 JAPAN 日本國神奈川縣橫濱市磯子區新杉田 8 番地 株式會社東芝 橫濱事業所 c/o KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA, Yokohama Business Center, 8, Shinsugita, Isogo-ku Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN
三、申請人	住、居所	
	代 表 人 姓 名	二、日商 JSR 股份有限公司 JSR Corporation ジェイエスアール株式會社 日本 JAPAN 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 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	水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成物、晶圓表面研磨方法以及半導體元件之製造方法
	英 文	Aqueous Dispersion, Chemical Mechanical Polishing Aqueous Dispersion Composition, Wafer Surface Polishing Process and Manufacturing Process of Semiconductor Device
二、發明 創作人	姓 名	五、奧村 勝弥 日 本 OKUMURA KATSUYA JAPAN 日本國神奈川縣橫濱市磯子區新杉田 8 番地 株式會社東芝 橫濱事業所 c/o KABUSHIKI KAISYA TOSHIBA, Yokohama Business Center, 8, Shinsugita, Isogo-ku Yokohama-shi, Kanagawa, JAPAN
	國 籍	六、飯尾 章 日 本 IIO AKIRA JAPAN 日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 c/o JSR Corporation, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo JAPAN
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

91.3.13

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	水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成物、晶圓表面研磨方法以及半導體元件之製造方法
	英 文	Aqueous Dispersion, Chemical Mechanical Polishing Aqueous Dispersion Composition, Wafer Surface Polishing Process and Manufacturing Process of Semiconductor Device
二、發明人 創作	姓 名	七、服部 雅幸 日 本 HATTORI MASAYUKI JAPAN 日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 c/o JSR Corporation, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo JAPAN
	國 籍	八、元成 正之 日 本 MOTONARI MASAYUKI JAPAN 日本國東京都中央區築地二丁目 11 番 24 號 c/o JSR Corporation, 2-11-24, Tsukiji, Chuo-ku, Tokyo JAPAN
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

四、中文發明摘要（發明之名稱：水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成物、晶圓表面研磨方法以及半導體元件之製造方法）

本發明係關於一種水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成、晶圓表面研磨程序及半導體元件製造程序，其目的乃提供一水溶性分散液及 CMP 泥，其可達到足夠之研磨速率且不會造成晶圓工作薄膜表面刮傷，及提供一晶圓表面研磨程序，以及使用上述者去製造半導體元件之程序。本發明之 CMP 泥及其類似者含有交連結構之聚合物粒子，且該粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\ \mu\text{m}$ 。該 CMP 泥可能不含有界面活性劑，也可能含有不超過 0.15 重量百分比之界面活性劑。又本發明之 CMP 泥及其類似者之含

英文發明摘要（發明之名稱：Aqueous Dispersion, Chemical Mechanical Polishing Aqueous Dispersion Composition, Wafer Surface Polishing Process and Manufacturing Process of a Semiconductor Device）

It is an object of the present invention to provide an aqueous dispersion and CMP slurry that can achieve polishing at an adequate rate without producing scratches in the polishing surfaces of wafer working films, and a polishing process for wafer surfaces and a process for manufacture of a semiconductor device using them. A CMP slurry and the like of the present invention contains polymer particles with a crosslinked structure and a mean particle size of $0.13-0.8\ \mu\text{m}$. The CMP slurry may contain be no surfactant, and may contain the surfactant of not greater than 0.15 wt%. A CMP slurry and the like of another present invention contains polymer particles and inorganic particles of silica, aluminum and the like.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：水溶性分散液、化學機械研磨水溶性分散液組成物、晶圓表面研磨方法以及半導體元件之製造方法)

有二氧化矽、鋁及其類似者之聚合物粒子與無機粒子。該聚合物粒子之一平均粒徑可能不超過該無機粒子之一平均粒徑。無機凝結粒子之平均粒徑可為 0.1-1.0 μm ，並且可小於聚合物粒子之平均粒徑。CMP 泥係使用為研磨劑，被研磨之工作薄膜包括在晶圓上形成之二氧化矽薄膜、鋁薄膜、鎢薄膜或銅薄膜。CMP 泥可用於半導體元件製造。

英文發明摘要 (發明之名稱：Aqueous Dispersion, Chemical Mechanical Polishing Aqueous Dispersion Composition, Wafer Surface Polishing Process and Manufacturing Process of a Semiconductor Device)

A mean particle size of the polymer particles may be not greater than a mean particle size of the inorganic particles. And the mean particle size of the inorganic coagulated particles may be 0.1-1.0 μm , and may be smaller than the mean particle size of the polymer particles. The CMP slurry is used as a polishing agent and a working film of a silicon oxide film, an aluminum film, a tungsten film or a copper film formed on a wafer is polished. And a semiconductor device is manufactured by using the CMP slurry.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

第 89100679 號專利案申請專利範圍修正本

1. 一種水溶性分散液，其特徵為，含有交連（crosslinked）結構之聚合物粒子及界面活性劑，且該粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\ \mu\text{m}$ ，該聚合物為一可交連之單體，其含量為 5-80 重量百分比，與另一含量為 20-95 重量百分比之單體共聚合而成（該可交連之單體及另一單體之總量為 100 重量百分比），且該界面活性劑之含量，對於本水溶性分散液，不超過 0.15 重量百分比。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之水溶性分散液，其中，該聚合物粒子具有一親水基。
3. 根據申請專利範圍第 2 項所述之水溶性分散液，其中，該親水基至少有一種來自於羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及胺族及其鹽類。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之水溶性分散液，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。
5. 一種水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子及無機粒子，該聚合物粒子之平均粒徑至少為 $0.1\ \mu\text{m}$ 且小於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.1\ \mu\text{m}$ 且不大於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，並且聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑比值（Sp/Si ratio）介於 0.05-0.85 之間。
6. 一種水溶性分散液，其特徵為，含有聚合物粒子及無機粒子，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.1-1.0\ \mu\text{m}$ ，該聚合物粒子之平均粒徑（Sp）和該無機粒子之平均粒徑（Si）

（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

之比值 (Sp/Si ratio) 介於 1.1-20 之間。

7. 一種化學機械研磨之水溶性分散液組成物，其特徵為，其含有交連結構聚合物粒子及界面活性劑，該聚合物粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\mu\text{m}$ ，該聚合物為一可交連之單體，其含量為 5-80 重量百分比，與另一含量 20-95 重量百分比之單體共聚合而成（該可交連之單體及另一單體之總量為 100 重量百分比），且該界面活性劑之含量，對於本化學機械研磨水溶性分散液組成物，不超過 0.15 重量百分比。
8. 根據申請專利範圍第 7 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，該界面活性劑之含量不超過 0.05 重量百分比。
9. 根據申請專利範圍第 7 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，該聚合物粒子具有一親水基。
10. 根據申請專利範圍第 9 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，該親水基來自於羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及銨族及其鹽類之族群中選擇一種以上。
11. 根據申請專利範圍第 7 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。
12. 根據申請專利範圍第 11 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，另含有一有機酸。
13. 一種化學機械研磨水溶性分散液組成物，其特徵為，含

六、申請專利範圍

有聚合物粒子及無機粒子，該聚合物粒子之平均粒徑不小於 $0.01\ \mu\text{m}$ 且小於 $5\ \mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.01\ \mu\text{m}$ 而不大於 $5\ \mu\text{m}$ ，該聚合物粒子之平均粒徑 (Sp) 和該無機粒子之平均粒徑 (Si) 的比值 (Sp/Si ratio) 介於 0.01-0.95 之間。

14. 根據申請專利範圍第 13 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，該聚合物粒子之平均粒徑不小於 $0.1\ \mu\text{m}$ 且小於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.1\ \mu\text{m}$ 而不大於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，並且聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑比值 (Sp/Si ratio) 介於 0.05-0.85 之間。
15. 根據申請專利範圍第 13 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。
16. 根據申請專利範圍第 15 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，另含有一有機酸。
17. 一種用於晶圓表面研磨之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其特徵為，含有聚合物粒子及無機粒子，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.1\text{-}1.0\ \mu\text{m}$ ，該聚合物粒子之平均粒徑 (Sp) 和該無機粒子之平均粒徑 (Si) 之比值 (Sp/Si ratio) 介於 1.1-20 之間。
18. 根據申請專利範圍第 17 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，該無機粒子之平均粒徑為 $0.15\text{-}0.4\ \mu\text{m}$ ，且 Sp/Si ratio 比值為 1.1-5。

六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第 17 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。
20. 根據申請專利範圍第 19 項所述之化學機械研磨水溶性分散液組成物，其中，另含有一有機酸。
21. 一種晶圓表面研磨方法，其特徵為，使用具交連結構之聚合物粒子及界面活性劑的化學機械研磨水溶性分散液組成物，該聚合物粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\mu\text{m}$ ，可用於晶圓表面所形成之工作薄膜之研磨，該聚合物為一可交連之單體，其含量為 5-80 重量百分比，與另一含量 20-95 重量百分比之單體共聚合而成(該可交連之單體及另一單體之總量為 100 重量百分比)，該界面活性劑之含量，對於上述化學機械研磨水溶性分散液組成物，不超過 0.05 重量百分比。
22. 根據申請專利範圍第 21 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該聚合物粒子具有一親水基。
23. 根據申請專利範圍第 22 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該親水基來自於羥基、羧基族及其鹽類，酸酐類、磺酸族及其鹽類，磷酸族及其鹽類以及胺族及其鹽類之族群中選擇一種以上。
24. 根據申請專利範圍第 21 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該化學機械研磨水溶性分散液組成物另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。
25. 根據申請專利範圍第 24 項所述之晶圓表面研磨方法，其

六、申請專利範圍

中，該化學機械研磨水溶性分散液組成物另含有一有機酸。

26. 根據申請專利範圍第 21 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該工作薄膜為生成於晶圓上之二氧化矽薄膜、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、純銅薄膜、鎢、鋁或銅與另一金屬的合金薄膜，或鈮、鈦之氧化物或氮化物薄膜。
27. 一種晶圓表面研磨方法，其特徵為，使用一含聚合物粒子及無機粒子之用於研磨晶圓表面的化學機械研磨水溶性分散液組成物去研磨晶圓表面上生成之工作薄膜，而該聚合物粒子之一平均粒徑並不超過該無機粒子之一平均粒徑，該聚合物粒子之平均粒徑不小於 $0.01\ \mu\text{m}$ 且小於 $5\ \mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.01\ \mu\text{m}$ 而不大於 $5\ \mu\text{m}$ ，該聚合物粒子之平均粒徑 (Sp) 和該無機粒子之平均粒徑 (Si) 之比值 ($Sp/Si\ \text{ratio}$) 介於 0.01-0.95 之間。
28. 根據申請專利範圍第 27 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該工作薄膜為生成於晶圓上之二氧化矽薄膜、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、純銅薄膜、鎢、鋁或銅與另一金屬的合金薄膜，或鈮、鈦之氧化物或氮化物薄膜。
29. 根據申請專利範圍第 27 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該化學機械研磨水溶性分散液組成物另含有一氧化劑及/或一多價電子金屬離子。

六、申請專利範圍

30. 根據申請專利範圍第 29 項所述之晶圓表面研磨方法，其中，該化學機械研磨水溶性分散液組成物另含有一有機酸。
31. 一種製造半導體元件之方法，其特徵為，使用具交連結構之聚合物粒子及界面活性劑的化學機械研磨水溶性分散液組成物，藉由具有研磨半導體元件之工作薄膜之過程，去製造半導體元件，而該聚合物粒子之平均粒徑為 $0.13-0.8\ \mu\text{m}$ ，且該界面活性劑之含量，對於上述化學機械研磨水溶性分散液組成物，不超過 0.15 重量百分比。
32. 一種半導體元件之製造方法，其特徵為，使用一種含有聚合物粒子及無機粒子之化學機械研磨水溶性分散液組成物去製造半導體元件，該聚合物粒子之平均粒徑至少為 $0.1\ \mu\text{m}$ 且小於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，該無機粒子之平均粒徑則大於 $0.1\ \mu\text{m}$ 且不大於 $0.7\ \mu\text{m}$ ，並且聚合物粒子之平均粒徑和無機粒子之平均粒徑比值 (Sp/Si ratio) 介於 0.05-0.85 之間。
33. 一種半導體元件之製造方法，其特徵為，使用一種含有聚合物粒子及無機粒子之化學機械研磨水溶性分散液組成物，藉由具有研磨半導體元件之工作薄膜之過程，去製造半導體元件，而該無機粒子之平均粒徑為 $0.1-1.0\ \mu\text{m}$ ，該聚合物粒子之平均粒徑 (Sp) 和該無機粒子之平均粒徑 (Si) 之比值 (Sp/Si ratio) 介於 1.1-20 之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線