



(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 I655281 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：103114317

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 17 日

(51) Int. Cl. : **C09K3/14 (2006.01)** **C09G1/00 (2006.01)**
C09G1/02 (2006.01) **C09G1/06 (2006.01)**
B24B37/04 (2012.01) **H01L21/314 (2006.01)**
H01L21/3105(2006.01)

(30) 優先權：2013/04/17 南韓 10-2013-0042551
 2014/04/17 南韓 10-2014-0045953

(71) 申請人：南韓商第一毛織股份有限公司 (南韓) CHEIL INDUSTRIES INC. (KR)
 南韓

(72) 發明人：崔正敏 CHOI, JUNG MIN (KR)；能條治輝 NOJO, HARUKI (JP)；朴容淳 PARK, YONG SOON (KR)；兪龍植 YOO, YONG SIK (KR)；姜東憲 KANG, DONG HUN (KR)；金高恩 KIM, GO UN (KR)；金泰完 KIM, TAE WAN (KR)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56) 參考文獻：

US 6,830,503B1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 46 頁

(54) 名稱

用於有機膜的化學機械研磨漿料及使用其的研磨方法

CMP SLURRY COMPOSITION FOR ORGANIC FILM AND POLISHING METHOD USING THE SAME

(57) 摘要

本文揭露一種用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物。所述化學機械研磨漿料組成物包含由極性溶劑及非極性溶劑中選出之至少一者；以及金屬氧化物研磨劑，其中所述組成物為酸性，且所述有機膜具有約 50 原子%至 95 原子%之碳含量，及使用其之研磨方法。

Disclosed herein is a CMP slurry composition for organic films. The CMP slurry composition includes at least one selected from among polar solvents and non-polar solvents; and a metal oxide abrasive, wherein the composition is acidic, and the organic film has carbon content of about 50 atom % to 95 atom%, and to a polishing method using the same.

指定代表圖：

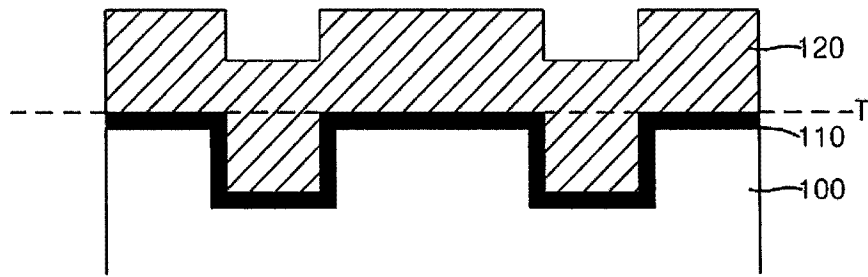


圖 1(a)

符號簡單說明：

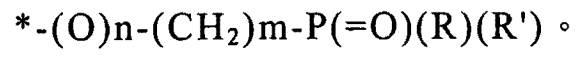
100 . . . 矽晶圓

110 . . . 無機膜

120 . . . 有機碳膜

T . . . 研磨停止線

特徵化學式：

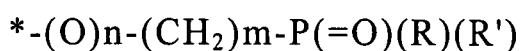


以不同方式體現且不限於以下實施例。在圖式中，為清楚起見將省去與描述無關之部分。在本說明書通篇中相同組件將由相同參考數字指示。

【0008】 如本文所用，術語「經取代或未經取代」意謂官能基中之氫原子未經取代或經以下取代：羥基、鹵素原子、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合。

【0009】 如本文所用，術語「包含 P 之官能基」可由式 A 表示，且術語「包含 B 之官能基」可由式 B 表示：

<式 A>



<式 B>

*-B(R)(R')

(其中在式 A 及式 B 中，n 為 0 或 1，m 為 0 至 10 之整數，

R、R'各自獨立地為氫、羥基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 烯基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 環烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 鹵烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基磺酸酯基 (alkylsulfonate group)、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷磺醯基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 烷醯胺基 (alkylamide)、經取代或未經取代之 C3 至 C20 烷基酯基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 氰基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基烷基或經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基，或

R、R'彼此連接以形成經取代或未經取代之 C3 至 C20 環烷基或經取代或未經取代之 C3 至 C20 雜環烷基)。

【0010】 較佳地，「包含 P 之官能基」為包含 P 及 O 之官能基，例如 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-O-P(=O)(OH)_2$ 、 $-P(=O)(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-P(=O)(C_2H_4C_6H_5)(OCH_2CH_3)$ 及其類似基團，舉例而言，「包含 B 之官能基」為包含 B 及 O 之官能基，例如 $-B(OH)_2$ 、 $-B(H)(CH_3)$ 、 $-B(CH_2CH_3)_2$ 。

【0011】 當無機膜沈積在例如圖案化矽晶圓之圖案化晶圓上時，有機膜填充其中所形成之介層孔。化學機械研磨漿料組成物必須能夠以足夠的研磨速率研磨有機膜以平坦化沈積的膜且能夠增加研磨表面上之平坦化程度，在研磨後，無機膜上之剩餘殘餘物必須易於移除。無機膜可為但不限於由氧化矽及氮化矽中之至

少一者形成之膜。

【0012】 視有機膜之材料而定，有機膜可具有顯著不同的每單位時間研磨量及研磨後之平坦化程度。根據本發明之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物為用於研磨具有高碳含量之有機膜之組成物。當使用本發明之化學機械研磨漿料組成物研磨有機膜時，有可能增強每單位時間有機膜之研磨量及有機膜之平坦化程度，且有助於在研磨後自無機膜移除殘餘物。

【0013】 與典型有機膜相比，作為研磨目標之根據本發明之有機膜在碳含量、膜密度及硬度方面具有相對較高值，且因此無法使用典型的包含聚合物粒子之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物進行研磨。相反，根據本發明之化學機械研磨漿料組成物能夠在沒有由刮痕引起之表面條件劣化之情況下，以每單位時間有機膜之高研磨量研磨有機膜。特定言之，每單位時間有機膜之研磨量為約 500 埃/分鐘或大於 500 埃/分鐘，例如約 1,000 埃/分鐘或大於 1,000 埃/分鐘，例如約 500 埃/分鐘至 5000 埃/分鐘。在此範圍內，可確保所需研磨量。

【0014】 在一個實施例中，有機膜可具有約 50 原子%至 95 原子%之碳含量，例如約 65 原子%至 95 原子%，或例如約 70 原子%至 92 原子%，諸如約 65 原子%、66 原子%、67 原子%、68 原子%、69 原子%、70 原子%、71 原子%、72 原子%、73 原子%、74 原子%、75 原子%、76 原子%、77 原子%、78 原子%、79 原子%、80 原子%、81 原子%、82 原子%、83 原子%、84 原子%、85 原子%、86 原子%、87 原子%、88 原子%、89 原子%、90 原子%、91 原子%、92 原子%、93 原子%、94 原子%或 95 原子%。在此範圍內，

當使用金屬氧化物研磨劑研磨有機膜時，研磨量為高的，不存在刮痕，且研磨表面上之平坦化程度為高的。有機膜可具有約 0.5 公克/立方公分至 2.5 公克/立方公分之膜密度，例如約 1.0 公克/立方公分至 2.0 公克/立方公分，例如約 1.2 公克/立方公分至 1.6 公克/立方公分，例如約 0.5 公克/立方公分、0.6 公克/立方公分、0.7 公克/立方公分、0.8 公克/立方公分、0.9 公克/立方公分、1.0 公克/立方公分、1.1 公克/立方公分、1.2 公克/立方公分、1.3 公克/立方公分、1.4 公克/立方公分、1.5 公克/立方公分、1.6 公克/立方公分、1.7 公克/立方公分、1.8 公克/立方公分、1.9 公克/立方公分、2.0 公克/立方公分、2.1 公克/立方公分、2.2 公克/立方公分、2.3 公克/立方公分、2.4 公克/立方公分或 2.5 公克/立方公分。在此範圍內，當使用金屬氧化物研磨劑研磨有機膜時，研磨量為高的，不存在刮痕，且研磨表面上之平坦化程度為高的。有機膜可具有約 0.4 GPa 或大於 0.4 GPa 之硬度，例如約 1.0 GPa 或大於 1.0 GPa，例如約 1.3 GPa 或大於 1.3 GPa，例如約 1.0 GPa 至 1.5 GPa，例如約 0.4 GPa、0.5 GPa、0.6 GPa、0.7 GPa、0.8 GPa、0.9 GPa、1.0 GPa、1.1 GPa、1.2 GPa、1.3 GPa、1.4 GPa 或 1.5 GPa。在此範圍內，當使用金屬氧化物研磨劑研磨有機膜時，研磨量為高的，不存在刮痕，且研磨表面上之平坦化程度為高的。

【0015】 另外，根據本發明之有機膜可具有實質上約 0 毫克 KOH/公克之酸值。在使用先前技術中包含聚合物研磨劑之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物研磨有機膜之情況下，存在研磨速率降低之問題。相反，根據本發明之化學機械研磨漿料組成物具有可確保適用於化學機械研磨製程之每單位時間有機膜之研磨量的

優點。術語「實質上」包含其中酸值不僅為 0 毫克 KOH/公克且亦為具有可接受之誤差幅度之 0 毫克 KOH/公克的情況。

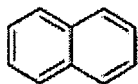
【0016】 特定言之，根據本發明之有機膜可藉由將包含具有經取代或未經取代之芳族基之化合物的組成物施用於無機膜上，接著在高溫下，例如在約 200°C 至 400°C 下烘烤來產生。

【0017】 術語「具有經取代或未經取代之芳族基之化合物」是指在烘烤後未分解，且使由組成物形成之有機膜具有高碳含量的化合物。未經取代之芳族基是指單個或具有 C6 至 C100（例如 C6 至 C50）之稠合多環芳族基。更特定言之，未經取代之芳族基可包含由式 1-1 至 1-26 表示之單元：

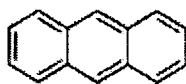
<式 1-1>



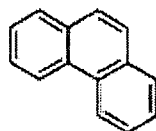
<式 1-2>



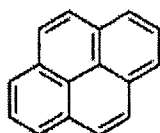
<式 1-3>



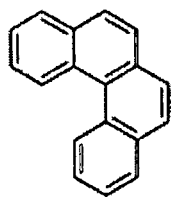
<式 1-4>



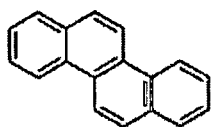
<式 1-5>



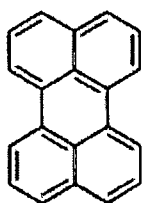
<式 1-6>



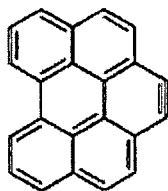
<式 1-7>



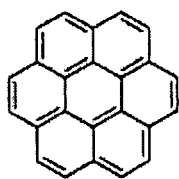
<式 1-8>



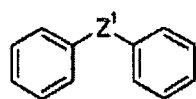
<式 1-9>



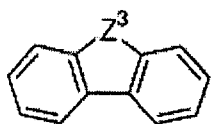
<式 1-10>



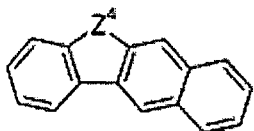
<式 1-11>



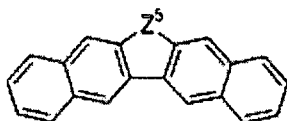
<式 1-12>



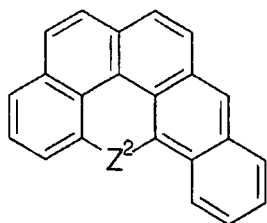
<式 1-13>



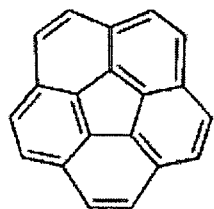
<式 1-14>



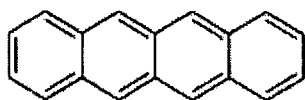
<式 1-15>



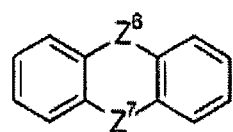
<式 1-16>



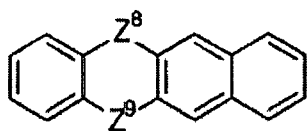
<式 1-17>



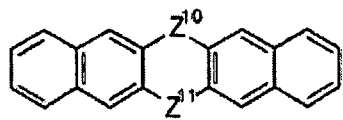
<式 1-18>



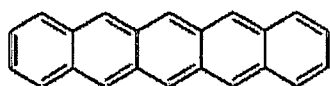
<式 1-19>



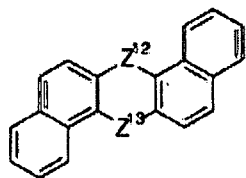
<式 1-20>



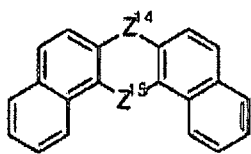
<式 1-21>



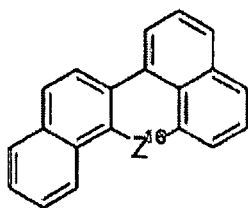
<式 1-22>



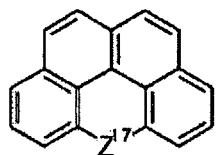
<式 1-23>



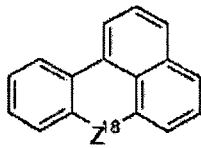
<式 1-24>



<式 1-25>



<式 1-26>

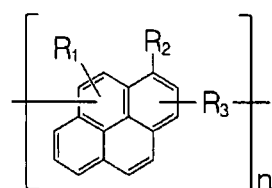


(其中在式 1-1 至式 1-26 中， Z^1 至 Z^{18} 各自獨立地為單鍵、經取代或未經取代之 C1 至 C20 伸烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 伸烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 伸炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 環伸烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 環伸烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C20 伸芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 伸雜芳基、 $-(C=O)-$ 、 $-NR^a-$ 、 $-CR^bR^c-$ 、氧 (O)、硫 (S) 或其組合，且其中 R^a 至 R^c 各自獨立地為氫、經取代或未經取代之 C1 至 C10 烷基、鹵素原子、經取代或未經取代之 C6 至 C20 芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 雜芳基或其組合)。

【0018】 用於形成有機膜之組成物之實施例將在下文中詳細描述，所述組成物包含具有經取代或未經取代之芳族基的化合物。

【0019】 在第一實施例中，用於形成有機膜之組成物可包含作為具有經取代或未經取代之芳族基之化合物的包含式 2 之物質：

<式 2>



(其中在式 2 中， n 為 $1 \leq n < 190$ ，

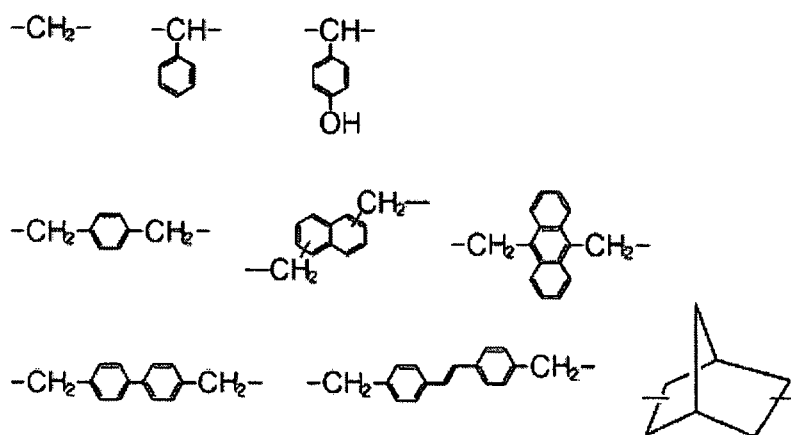
R_1 為氫、羥基、鹵素原子、烯丙基、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代

之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合，

R_2 為氫、胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C20 芳氧基、二烷基胺基 (-NRR')，其中 R、R'各自獨立地為經取代或未經取代之 C1 至 C10 烷基或經取代或未經取代之 C6 至 C10 芳基)、羥基、鹵素原子、烯丙基、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30

芳烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合，

R₃ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



【0020】 舉例而言，R₂ 可為經取代或未經取代之 C1 至 C10 烷氧基。

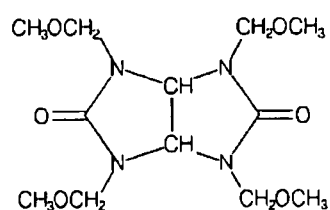
【0021】 包括式 2 之物質可增加在烘烤有機膜組成物後形成之有機膜的碳含量、膜密度及硬度。製備包括式 2 之物質之詳細方法可見於韓國專利第 10-0866015 號中。

【0022】 根據第一實施例之有機膜組成物除包括式 2 之物質外，

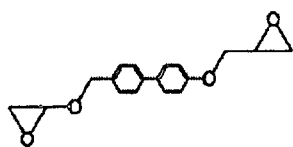
可更包含交聯組分、酸催化劑及有機溶劑中之至少一種。特定言之，有機膜組成物可包含約 1 重量%至 20 重量%的包括式 2 之物質、約 0.1 重量%至 5 重量%交聯組分、約 0.001 重量%至 0.05 重量%酸催化劑以及約 75 重量%至 98.8 重量%有機溶劑。

【0023】 交聯組分可包含三聚氰胺樹脂(特定實例可包含 N-甲氧基甲基-三聚氰胺樹脂，N-丁氧基甲基三聚氰胺樹脂)、甲基化或丁基化尿素樹脂、胺基樹脂、由式 3 表示之甘脲衍生物 (glycoluril derivative)、由式 4 表示之雙環氧化合物以及由式 5 表示之三聚氰胺衍生物中之至少一種：

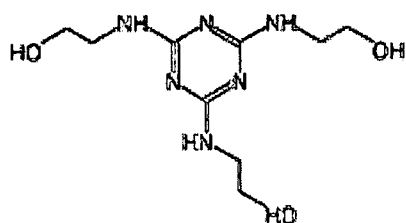
<式 3>



<式 4>



<式 5>



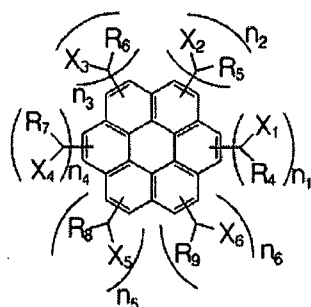
酸催化劑可包含對甲苯磺酸酯單水合物、對甲苯磺酸吡啶鎊 (pyridinium p-toluene sulfonate)、2,4,4,6-四溴環己二烯酮、安息

香甲苯磺酸酯、2-硝基苄基甲苯磺酸酯及有機磺酸之烷基酯中之至少一種。任何能夠充分溶解具有經取代或未經取代之芳族基之化合物的有機溶劑可用作有機溶劑，例如，有機溶劑之實例可包含丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮、乳酸乙酯及其類似物。

【0024】 根據第一實施例之有機膜組成物可塗佈至約 500 埃至 4000 埃厚度，接著在約 200°C 至 400°C 下烘烤約 10 秒至 10 分鐘以形成有機膜，但不限於此。

【0025】 在第二實施例中，用於形成有機膜之組成物可包含由式 6 表示之物質作為具有經取代或未經取代之芳族基之化合物：

<式 6>



(其中在式 6 中， R_4 至 R_9 、 X_1 至 X_6 各自獨立地為氫、羥基、鹵素原子、烯丙基、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取

代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合，

n_1 至 n_6 各自獨立地為 0 至 2， $2 \leq n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6 \leq 6$)

舉例而言， R_4 至 R_9 各自獨立地為經取代或未經取代之 C1 至 C10 烷基、經取代或未經取代之 C6 至 C20 芳基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 環烯基、包含 P 之官能基或包含 B 之官能基。

【0026】 舉例而言， X_1 至 X_6 各自獨立地為氫、羥基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、胺基、包含 P 之官能基或包含 B 之官能基。

【0027】 除根據第二實施例之有機膜組成物包含由式 6 表示之物質替代包括式 2 之物質作為具有經取代或未經取代之芳族基之化合物以外，根據第二實施例之有機膜組成物實質上與根據第一實施例之有機膜組成物相同。以下為由式 6 表示之物質之描述。

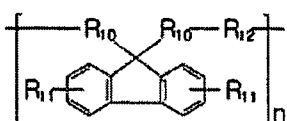
【0028】 由式 6 表示之物質可為兩種或多於兩種化合物之混合物，其中取代基之位置彼此不同。另外，由式 6 表示之物質包含在短波長範圍（例如約 193 奈米、約 248 奈米）內具有強吸收之芳環，且因此在高溫下進行交聯反應而不使用特定催化劑，從而

防止催化劑尤其酸污染。由式 6 表示之具有芳族基之化合物可具有約 500 公克/莫耳至 4000 公克/莫耳之平均分子量。在此範圍內，有機膜組成物可形成具有適當厚度之有機膜或極佳薄膜。

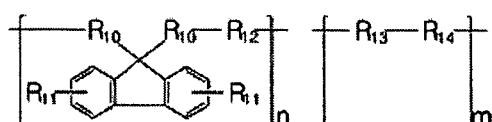
【0029】 由式 6 表示之物質可增加在烘烤有機膜組成物後形成之有機膜的碳含量、膜密度及硬度。由式 6 表示之物質可藉由但不限於典型方法產生，例如藉由使蒽（coronene）與乙醯氯、苯甲醯氯（benzoylchloride）、萘甲醯氯（naphthoylchloride）或環己基甲醯氯（cyclohexanecarbonylchloride）反應，接著還原所得物質。用於產生由式 6 表示之物質之更詳細方法可見於韓國專利第 10-1311942 號中。

【0030】 在第三實施例中，用於形成有機膜之組成物可包含含有芳族基之聚合物作為具有經取代或未經取代之芳族基之化合物，所述含有芳族基之聚合物是由以下各者中選出：(i) 由式 7 表示之化合物，(ii) 由式 7 表示之化合物與由式 8 表示之化合物之混合物及 (iii) 由式 9 表示之化合物：

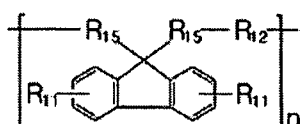
<式 7>



<式 8>

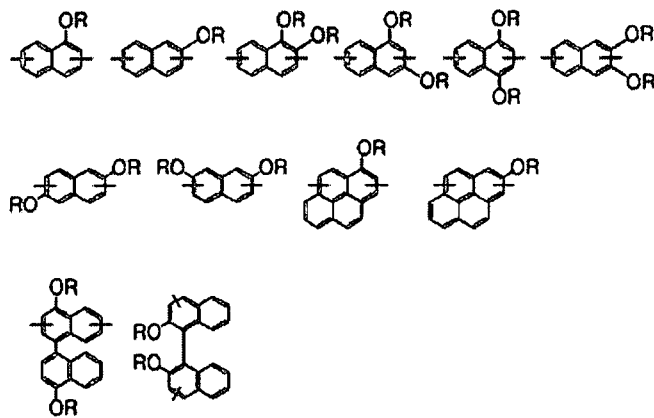


<式 9>



(其中在式 7 至式 9 中， m 及 n 分別為 $1 \leq n < 750$ 、 $1 \leq m < 750$ 、 $2 \leq m + n < 1500$ ，

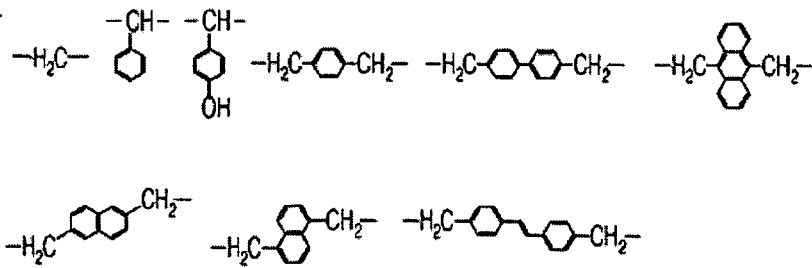
R_{10} 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



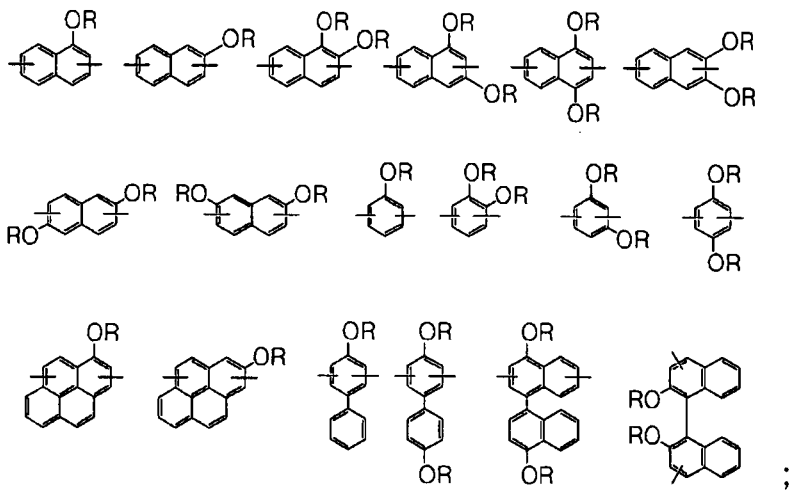
R_{11} 為氫、羥基、鹵素原子、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之

官能基或其組合，

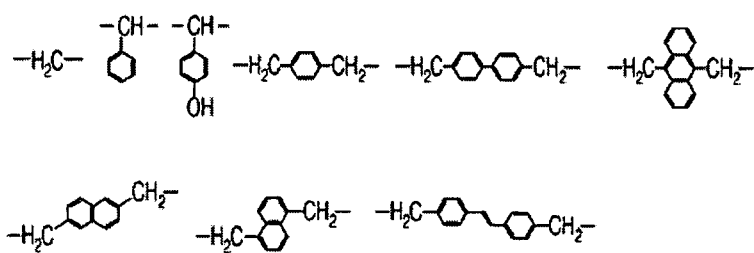
R₁₂ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



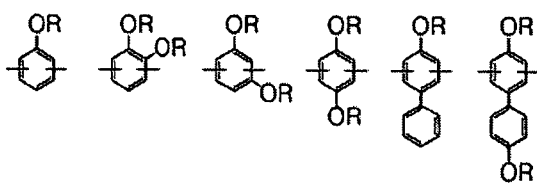
R₁₃ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



R₁₄ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



R₁₅ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



R_{10} 、 R_{13} 以及 R_{15} 中之 R 各自獨立地為氫、羥基、鹵素原子、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合)。

【0031】 除根據第三實施例之有機膜組成物包含含有芳族基之聚合物替代包括式 2 之物質作為具有經取代或未經取代之芳族基之化合物以外，根據第三實施例之有機膜組成物實質上與根據第一實施例之有機膜組成物相同。以下為含有芳族基之聚合物之描述。

【0032】 含有芳族基之聚合物可增加在烘烤有機膜組成物後形成之有機膜的碳含量、膜密度及硬度。含有芳族基之聚合物可藉由典型方法產生。用於產生聚合物之詳細方法可見於韓國專利第

10-0908601 號中。

【0033】 在第四實施例中，用於形成有機膜之組成物可包含有包括式 2 之物質；由式 6 表示之物質；以及由 (i)、(ii) 以及 (iii) 中選出之含有芳族基之聚合物中的至少兩者作為具有經取代或未經取代之芳族基之化合物。除根據第四實施例之有機膜組成物包含至少兩種具有經取代或未經取代之芳族基之化合物以外，根據第四實施例之用於形成有機膜之組成物實質上與根據第一實施例之用於形成有機膜之組成物相同。

【0034】 接下來將描述根據本發明之一個實施例之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物。

【0035】 根據本發明之一個實施例之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物可包含極性溶劑及非極性溶劑中之至少一種；以及金屬氧化物研磨劑，且可為酸性。因此，組成物可在無刮痕情況下以高研磨量研磨本發明之有機膜，且可增加研磨表面上之平坦化程度。

【0036】 當用金屬氧化物研磨劑研磨具有高碳含量之有機膜時，極性及/或非極性溶劑可用於減小摩擦。極性及/或非極性溶劑之實例可包含水，例如超純水、有機胺、有機醇、有機醇胺、有機醚、有機酮及其類似物。舉例而言，超純水可用作極性及/或非極性溶劑。極性及/或非極性溶劑可以餘量存在於化學機械研磨漿料組成物中。

【0037】 金屬氧化物研磨劑可用於以高研磨量研磨具有高碳含量、高膜密度及高硬度之有機膜。特定言之，當用金屬氧化物研磨劑研磨根據本發明之有機膜時，金屬氧化物研磨劑可增強研磨

表面上之平坦化程度而無刮痕。更特定言之，金屬氧化物研磨劑可包含二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈣、二氧化鈦以及氧化鋯中之至少一種。特定言之，二氧化矽可具有較佳分散穩定性。即使在漿料組成物中不存在氧化劑或存在極少量氧化劑之情況下，二氧化鈣仍可提供高研磨速率。

【0038】 金屬氧化物研磨劑由球狀顆粒組成且具有約 10 奈米至約 150 奈米之平均粒徑，例如約 30 奈米至 70 奈米，例如約 30 奈米、35 奈米、40 奈米、45 奈米、50 奈米、55 奈米、60 奈米、65 奈米或 70 奈米。在此範圍內，對於本發明之有機膜而言，金屬氧化物研磨劑可在無刮痕情況下確保足夠的研磨速率，且增強平坦化程度。

【0039】 金屬氧化物研磨劑是以約 0.1 重量%至 20 重量%，例如約 0.1 重量%至 15 重量%，例如約 0.1 重量%至 5 重量%，例如約 0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%、0.5 重量%、0.6 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.9 重量%、1 重量%、1.1 重量%、1.2 重量%、1.3 重量%、1.4 重量%、1.5 重量%、1.6 重量%、1.7 重量%、1.8 重量%、1.9 重量%、2 重量%、2.1 重量%、2.2 重量%、2.3 重量%、2.4 重量%、2.5 重量%、2.6 重量%、2.7 重量%、2.8 重量%、2.9 重量%、3 重量%、3.1 重量%、3.2 重量%、3.3 重量%、3.4 重量%、3.5 重量%、3.6 重量%、3.7 重量%、3.8 重量%、3.9 重量%、4 重量%、4.1 重量%、4.2 重量%、4.3 重量%、4.4 重量%、4.5 重量%、4.6 重量%、4.7 重量%、4.8 重量%、4.9 重量%或 5 重量%之量存在於化學機械研磨漿料組成物中。在金屬氧化物研磨劑之此含量範圍內，對於本發明之有機膜而言，漿料組成物可在無

刮痕之情況下確保足夠的研磨速率且增強分散穩定性。較佳地，漿料組成物藉由增加金屬氧化物研磨劑之平均粒徑同時減少漿料組成物中金屬氧化物研磨劑之含量來確保對於有機膜而言增強之研磨速率及對於無機膜而言較低的研磨速率。

【0040】 化學機械研磨漿料組成物可為酸性，且因此具有有機膜比無機膜之高研磨選擇性比，且可增強有機膜之每單位時間之研磨量及平坦化程度。特定言之，化學機械研磨漿料組成物可具有約 6 或小於 6 之 pH 值，例如約 5 或小於 5，例如 1 至 5，例如約 1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、3.6、3.7、3.8、3.9、4、4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8、4.9 或 5。可使用例如 pH 值調節劑調節根據本發明之一個實施例之化學機械研磨漿料組成物的 pH 值使其屬於此 pH 值範圍內。pH 值調節劑之實例可包含但不限於無機酸，例如硝酸、磷酸、鹽酸以及硫酸中之至少一種，以及有機酸，例如具有 6 或小於 6 之 pKa 值之有機酸，例如乙酸及檸檬酸中之至少一種。

【0041】 化學機械研磨漿料組成物可更包含添加劑。舉例而言，化學機械研磨漿料組成物可更包含作為添加劑之研磨促進劑。研磨促進劑抑制無機膜之研磨速率，藉此增加有機膜比無機膜之研磨選擇性比。研磨促進劑可包含至少一種有機酸，諸如蘋果酸、檸檬酸、甲酸、戊二酸、草酸、酞酸 (phthalic acid)、丁二酸、酒石酸、順丁烯二酸以及丙二酸。研磨促進劑可以約 0.02 重量%至 0.5 重量%之量存在於化學機械研磨漿料組成物中。在此範圍內，組成物對研磨速率、漿料之分散穩定性以及有機碳膜之表面特性

不具有有害影響。

【0042】 化學機械研磨漿料組成物可更包含 pH 值調節劑以使組成物之 pH 值為酸性。pH 值調節劑可以使得漿料組成物之 pH 值可適當調節之量存在，藉此增加有機膜比無機膜之研磨選擇性。

【0043】 下文中將描述根據本發明之另一實施例之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物。

【0044】 根據另一實施例之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物可包含極性及/或非極性溶劑、金屬氧化物研磨劑以及氧化劑，且因此可為酸性。如與根據一個實施例之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物相比，根據另一實施例之化學機械研磨漿料組成物可更包含氧化劑，藉此增加有機膜比無機膜之研磨選擇性比、有機膜之研磨速率以及研磨表面上之平坦化程度。除根據此實施例之化學機械研磨漿料組成物更包含氧化劑以外，根據此實施例之化學機械研磨漿料組成物與根據一個實施例之化學機械研磨漿料組成物實質上相同。以下描述氧化劑。

【0045】 爲了有助於研磨具有高碳含量、高膜密度以及高硬度之有機碳膜，氧化劑使有機膜之表面層氧化以有助於研磨有機膜。當無機膜因爲研磨而暴露時，氧化劑可使有機膜表面光滑，藉此甚至在研磨後改善有機膜之粗糙度。另外，氧化劑有助於移除殘餘在無機膜上之有機膜之殘餘物，藉此確保均勻研磨。

【0046】 特定言之，氧化劑可包含呈多價氧化態之金屬鹽及過渡金屬螯合劑中之至少一種。如本文所用，術語「多價」是指二價或更高，例如三價或更高，例如四價或更高。

【0047】 呈多價氧化態之金屬鹽能夠增加有機膜之研磨速率同

時降低無機膜之研磨速率。金屬鹽可包含金屬，諸如過渡金屬、鏷系元素及其類似物，且可更包含鹵素、銨、硝酸鹽及其類似物。特定言之，金屬鹽可包含銻銨鹽、鹵鐵鹽、硝酸鐵鹽及其類似物。舉例而言，金屬鹽可包含硝酸銻銨、硝酸鐵、氯化鐵及其類似物。

【0048】 過渡金屬螯合劑可增加有機膜之研磨速率同時降低無機膜之研磨速率。

【0049】 在過渡金屬螯合劑中，過渡金屬包含屬於週期表第 III 族至第 XII 族之典型過渡金屬，例如鐵、銅、錳或鉻。螯合劑之實例可包含草酸、經胺基取代之羧酸（例如胺基聚羧酸，諸如亞胺二乙酸、乙二胺二丁二酸（ethylenediaminedisuccinic acid）、亞胺二丁二酸（iminodisuccinic acid）、乙二胺四乙酸、氮基三乙酸； α -胺基酸，諸如甘胺酸， β -胺基酸）、經羥基取代之羧酸（例如含有羥基之聚羧酸，諸如乙醇酸、乳酸、蘋果酸、檸檬酸以及酒石酸）、磷醯基羧酸（phosphonocarboxylic acid）、胺基磷酸及其組合。過渡金屬螯合劑之實例可包含但不限於含鐵化合物，諸如丙二胺四乙酸鐵（propylene diamine tetraacetic acid-Fe）及其類似物，以及含錳化合物，諸如丙二胺四乙酸錳（propylene diamine tetraacetic acid-Mn）及其類似物中之至少一者。

【0050】 氧化劑可以約 0.001 重量%至 15 重量%之量存在於化學機械研磨漿料組成物中，例如約 0.01 重量%至 5 重量%，例如約 0.05 重量%至 3 重量%，例如約 0.05 重量%、0.1 重量%、0.15 重量%、0.2 重量%、0.25 重量%、0.3 重量%、0.35 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%、0.5 重量%、0.55 重量%、0.6 重量%、0.65 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.85 重量%、0.9 重量%、0.95 重量%、

1 重量%、1.5 重量%、2 重量%、2.5 重量%或 3 重量%。在此氧化劑範圍內，對於有機膜而言，化學機械研磨漿料組成物可維持適合蝕刻能力。化學機械研磨漿料組成物可為酸性且改善氧化劑穩定性，藉此增強有機膜之研磨速率、研磨表面上之平坦化程度以及有機膜比無機膜之研磨選擇性比。

【0051】 接下來，將描述根據本發明之研磨有機膜之方法。

【0052】 根據本發明之用於研磨有機膜之方法可包含使用根據本發明之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物研磨具有高碳含量、高膜密度以及高硬度之有機膜。化學機械研磨漿料組成物可包含根據本發明之實施例之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物。參考圖 1，(a) 展示在研磨之前矽晶圓、無機膜以及有機碳膜之堆疊結構。矽晶圓 100 經受圖案化以在其上形成雕刻部分，接著將無機膜 110 沈積在矽晶圓 100 上。隨後將有機碳膜 120 沈積在無機膜上，接著在約 200°C 至約 400°C 下烘烤以形成堆疊結構。在圖 1 (a) 中，T 指示虛擬研磨停止線。將化學機械研磨漿料組成物塗覆至圖 1 (a) 中所示之有機膜上，接著將研磨墊置放在其上且旋轉矽晶圓 100 以研磨堆疊結構。進行研磨直至晶圓到達研磨停止線 T 為止，如圖 1 (b) 中所示。

【0053】 接下來，將參照以下實例更詳細地描述本發明。此等實例是僅出於說明目的提供，且不應理解為以任何方式限制本發明。

製備實例 1

【0054】 將具有溫度計、冷凝器、機械攪拌器以及滴液漏斗之 2000 毫升三頸燒瓶浸在 140°C 油浴中。在熱板上進行加熱且藉由磁體攪拌，且將冷卻水設定為 40°C。將 220 公克 (1 莫耳) 1-甲

【0058】 將 0.8 公克由式 11 表示之化合物溶解於 9 公克丙二醇單甲醚乙酸酯中，接著過濾溶液以產生用於有機膜之組成物。

實例 1 至實例 9

【0059】 在於其面上形成有雕刻圖案之圖案化晶圓上沈積作為研磨停止膜的二氧化矽膜達到 5000 埃之厚度。為了填充二氧化矽膜表面上所形成之雕刻圖案，形成有機膜達到 2650 埃之厚度。藉由將製備實例 1 中所製備之組成物塗覆至二氧化矽膜，接著在 400°C 下烘烤來製備有機膜。

【0060】 塗覆製備實例 1 中所製備之組成物，且在 400°C 下烘烤 120 秒以獲得具有 4700 埃至 4800 埃厚度之樣本。使用奈米壓痕器（海思創 TI750 Ubi (Hysitron TI750 Ubi)）量測樣本硬度。藉由將奈米壓痕器尖端裝載在樣本上 5 秒，固持尖端 2 秒且經 5 秒卸載尖端來量測硬度。硬度為 0.9 GPa。使用元素分析器（EA1112，賽默飛 (Thermo)）量測相同樣本之碳含量。特定言之，藉由在 O₂ 存在下燃燒適量樣品來量測碳含量，且碳含量為 72 原子%。使用 XRR (X 射線反射率) 測試儀 (X'Pert PRO, 帕納科 (PANalytical)) 量測相同樣本之膜密度。特定言之，將藉由 X 射線照射所獲得之折射圖案與已知折射圖案相比較。膜密度為 1.4 公克/立方公分。量測相同樣本之酸值且結果為 0 毫克 KOH/公克。

【0061】 製備包含超純水及表 1 中所列組分之化學機械研磨漿料組成物且用於在以下研磨條件下研磨。

實例 10 至實例 18

【0062】 在表面上具有雕刻圖案之圖案化晶圓上沈積作為研磨停止膜的二氧化矽膜達到 5000 埃之厚度。為了填充二氧化矽膜表

面上所形成之雕刻圖案，形成有機膜達到 2650 埃之厚度。藉由將製備實例 2 中所製備之組成物塗覆至二氧化矽膜上，接著在 400 °C 下烘烤來製造有機膜。

【0063】 塗覆製備實例 2 中所製備之組成物，且在 400 °C 下烘烤 120 秒以獲得具有 4700 埃至 4800 埃之厚度之樣本。以與實例 1 中相同之方式量測樣本之硬度、碳含量、膜密度以及酸值。硬度為 1.5 GPa，碳含量為 80 原子%，膜密度為 1.7 公克/立方公分且酸值為 0 毫克 KOH/公克。

【0064】 製備包含超純水及表 2 中所列組分之化學機械研磨漿料組成物且用於在以下研磨條件下研磨。

比較實例 1 至比較實例 3

【0065】 除使用具有表 1 中所列組分之化學機械研磨漿料組成物外，以與實例 1 中相同之方式製備化學機械研磨漿料組成物且用於在以下研磨條件下研磨。

比較實例 4 至比較實例 6

【0066】 除使用具有表 2 中所列組分之化學機械研磨漿料組成物外，以與實例 2 中相同之方式製備化學機械研磨漿料組成物且用於在以下研磨條件下研磨。

(1) 化學機械研磨漿料組成物之各別組分之細節

(A) 金屬氧化物研磨劑：(a1) 具有 60 奈米之平均粒徑之二氧化鈾（索爾維公司（SOLVAY Inc.）），(a2) 具有 35 奈米之平均粒徑之膠態二氧化矽（贏創公司（Evonic Inc.））

(B) 氧化劑：(b1) 硝酸鈾銨（三勇公司（Samjeon Sunyak Inc.）），(b2) 硝酸鐵（純正化學公司（JUNSEI Inc.）），(b3) 過氧

化氫（東友公司（Dongwoo Finechem Inc.）），（b4）過硫酸銨（大均公司（Daejung Whakum Inc.））

（C）pH 值調節劑：氫氧化鉀（三勇公司），

（D）研磨促進劑：甲酸（大均公司）

（2）研磨條件、研磨量以及平坦化程度

【0067】 作為研磨墊，使用由富士紡公司（FUJIBO Inc.）製造之 H0800 化學機械研磨墊。使用由應用材料、AMAT 公司（Applied Materials, AMAT Inc.）製造之 200 mm MIRRA 裝置，在 1.0 psi、200 毫升/分鐘漿料流動速率、90 rpm 台板及軸速率之條件下進行 1 分鐘研磨。量測研磨量且展示於表 1 及表 2 中。藉由檢查與無機膜相比，化學機械研磨漿料組成物是否均勻研磨有機膜來測定研磨表面上之平坦化程度。在如上所述進行研磨後，使用薄膜厚度量測裝置（ST4000，K-MAC）來量測研磨表面之厚度（單位：埃），且由結果計算標準差。

表 1（單位：重量%）

組分		實例									比較實例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
(A) 研磨劑	(a1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(b1)	-	0.4	0.4	2.5	0.05	2.5	-	-	-	-	-	0.4
(B) 氧化劑	(b2)	-	-	-	-	-	-	0.4	2.5	0.05	-	-	-
	(b3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
	(b4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
(C) pH 值調節劑		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
漿料之 pH 值		4.5	1.8	1.9	1.3	1.9	1.4	2.1	1.4	2.6	8.2	10.3	7
有機膜之研磨量 (埃/分鐘)		1000	1600	2000	1400	1500	1100	1900	1300	1400	42	100	30
研磨表面上之平 坦化程度		23	12	11	10	15	12	16	12	14	90	140	80

表 2（單位：重量%）

組分	實例	比較實例
----	----	------

		10	11	12	13	14	15	16	17	18	4	5	6
(A) 研磨劑	(a2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(B) 氧化劑	(b1)	0.4	0.4	2.5	0.05	2.5	-	-	-	0.4	-	-	0.4
	(b2)	-	-	-	-	-	0.4	2.5	0.05	-	-	-	-
	(b3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
	(b4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
(C) pH 值調節劑	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
(D) 研磨促進劑	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-
漿料之 pH 值	1.7	1.7	1.2	2.0	1.2	2.2	1.3	2.5	1.8	8	10	8	8
有機膜之研磨量 (埃/分鐘)	1500	1900	1300	1200	1000	1800	1100	1200	2500	10	10	5	5
研磨表面上之平坦化程度	10	7	6	2	8	5	3	2	1	70	90	60	60

*研磨表面上之平坦化程度（均勻性）：較低平坦化程度指示較佳平坦化。

【0068】 如表 1 及表 2 中所示，可見本發明用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物在具有高碳含量、膜密度及硬度之有機膜之研磨表面上具有高研磨速率及高平坦化程度。另外，亦可見，如與實例 1 相比，實例 2 至實例 18 藉由更包含特定氧化劑而在具有高碳含量、膜密度及硬度之有機膜之研磨表面上具有增強之研磨速率及增強之平坦化程度。

【0069】 因此，本發明提供一種用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物，所述組成物在研磨具有高碳含量、膜密度及硬度之有機膜時具有極優良效果。另外，本發明提供一種用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物，其在研磨具有高碳含量、膜密度及硬度之有機膜後在研磨表面上展示極優良平坦化程度，且使殘餘在研磨停止膜上之有機膜之殘餘物易於移除，藉此確保更均勻研磨。

【0070】 相反，其中包含金屬氧化物研磨劑且不為酸性之比較實例之組成物對具有高碳含量、膜密度及硬度之有機膜展示明顯低

圖式

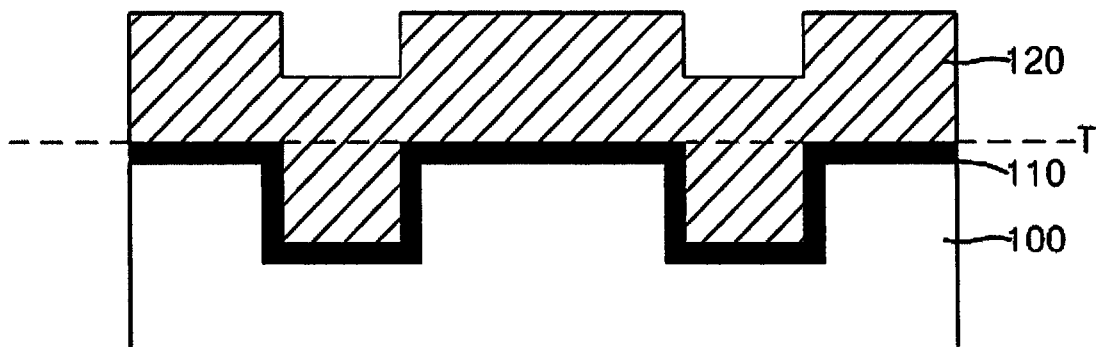


圖 1(a)

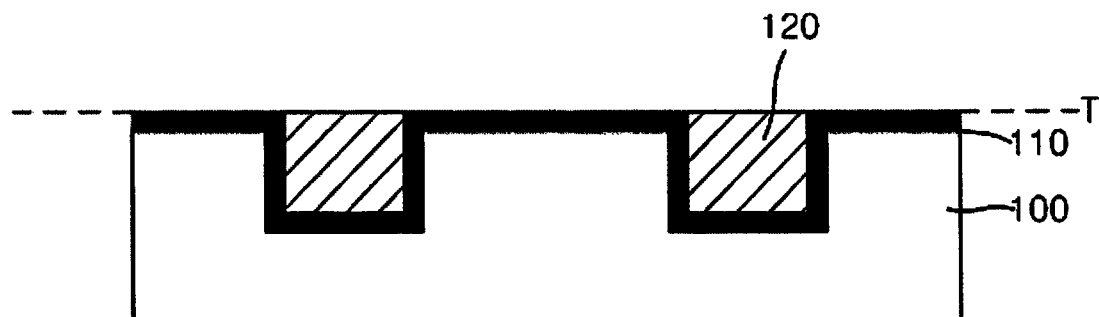


圖 1(b)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 用於有機膜的化學機械研磨漿料及使用其的研磨方法

CMP SLURRY COMPOSITION FOR ORGANIC FILM
AND POLISHING METHOD USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是關於用於有機膜之化學機械研磨 (chemical mechanical polishing ; CMP) 漿料組成物及使用其之研磨方法。

【先前技術】

【0002】 用於製造半導體之方法包含在圖案化矽晶圓上形成無機膜 (例如氧化矽膜或氮化矽膜) 之製程及間隙填充 (gap-filling) 無機膜中所形成之介層孔之製程。進行間隙填充製程以用有機膜材料填充介層孔，在間隙填充製程之後，進行平坦化製程以移除過量有機膜。關於平坦化製程，本領域中關注藉由化學機械研磨 (chemical mechanical polishing ; CMP) 來進行研磨。

【0003】 用於有機膜之典型的化學機械研磨漿料組成物包含聚合物研磨粒子，以允許有機膜在無表面條件劣化 (諸如刮痕) 之情況下，以每單位時間高研磨量進行研磨。但是，就某一種有機膜而言，由於有機膜並非由相同材料製成，因此典型的化學機械研磨漿料組成物未能在增強研磨表面上之平坦化程度的同時達成

所需研磨量。另外，當用於研磨諸如矽及其類似物之金屬膜之金屬氧化物研磨劑用於研磨有機膜時，對於某一種有機膜而言難以達成所需研磨量，且/或研磨表面上之平坦化程度由於刮痕及其類似物而降低。

【發明內容】

【0004】 根據本發明之用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物可包含極性溶劑及非極性溶劑中之至少一種；以及金屬氧化物研磨劑，其中所述組成物為酸性且能夠用於研磨具有約 50 原子%至 95 原子%之碳含量之有機膜。

【0005】 根據本發明之研磨有機膜之方法可包含使用用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物研磨有機膜，所述有機膜具有約 50 原子%至 95 原子%之碳含量、約 0.5 公克/立方公分至約 2.5 公克/立方公分之膜密度以及約 0.4 GPa 或大於 0.4 GPa 之硬度。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖 1 (a) 與圖 1 (b) 展示根據本發明之一個實施例之用於研磨有機膜之方法之示意圖。

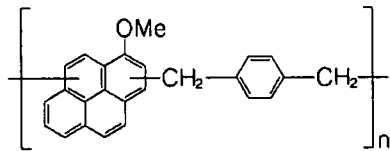
【實施方式】

【0007】 將參照附圖更詳細地描述本發明之例示性實施例以使得熟習此項技術者可易於瞭解及使用本發明。應瞭解，本發明可

氧基芘 (1-methoxy pyrene) 置放在燒瓶中，接著添加 138 公克 (1.0 莫耳) 1,4-雙甲氧基甲苯，其又溶解於 656 公克丙二醇單甲醚乙酸酯 (propyleneglycol monomethyletheracetate) 中。隨後向溶液中添加 4.6 公克 (0.03 莫耳) 硫酸二乙酯 (diethyl sulfate)。燒瓶溫度維持在 130°C。藉由在聚合期間以某些時間間隔量測反應物的分子量來確定反應完成點。藉由將 1 公克反應物冷卻至室溫，從而自其中獲得 0.02 公克混合物，接著用四氫呋喃稀釋反應物以使得固體含量為 4 重量%來製備用於量測分子量之樣品。為了在預定反應完成點完成反應，向燒瓶中添加 4.48 公克 (0.03 mol) 三乙醇胺作為中和劑，接著攪拌。隨後，將反應物緩慢冷卻至室溫。反應物用 500 公克丙二醇單甲醚乙酸酯 (propyleneglycolmonomethyletheracetate) 稀釋。然後，向 2000 毫升分液漏斗中添加溶劑。以 90:10 (公克/公克) 之比率製備甲醇與乙二醇之 4 公斤混合物。所合成之聚合物溶液在劇烈攪拌下滴至醇混合物中。自燒瓶底部收集所得聚合物且將上清液單獨儲存。在移除上清液後，在旋轉式蒸發器中在 60°C 下、在減壓下經 10 分鐘自最終反應物移除甲醇。

【0055】 作為量測所獲得之共聚物之重量平均分子量及分散性之四氫呋喃下的 GPC (Gel Permeation Chromatography, 透膠層析術) 的結果，所獲得之共聚物包含式 10 之單元，且具有 4000 之重量平均分子量及 2.3 之分散性。

<式 10>



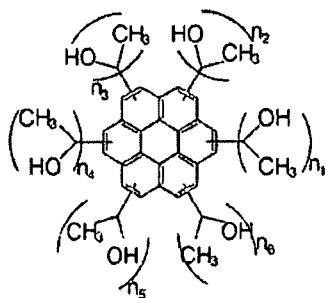
($n = 11$ 且 Me 為甲基)

【0056】 將 0.8 公克所製備的共聚物、0.2 公克由式 3 表示之交聯劑（粉末連接劑 1174（Powderlink 1174），氰特工業公司（Cytec Industries Inc.））以及 2 毫克對甲苯磺酸吡啶鎰溶解於 9 公克丙二醇單甲醚乙酸酯中，接著過濾反應物以製備用於形成有機膜之組成物。

製備實例 2

【0057】 向具有機械攪拌器及冷凝器之 2 公升四頸燒瓶中添加藉由將 30.1 公克（0.1 莫耳）蒽、47.1 公克（0.6 莫耳）乙醯氯、79.8 公克（0.6 莫耳）三氯鋁溶解於 1000 公克甲苯中而製備之溶液，接著用攪拌器攪拌溶液且反應 10 小時。在反應完成後，使用水自反應物移除三氯鋁（trichloroaluminium）。向所獲得之化合物中添加 37.83 公克（1.0 莫耳）硼氫化鈉，且隨後使反應進行 17 小時。在反應完成後，使用水/甲醇混合物移除副產物以獲得由式 11 表示之化合物（平均分子量：530 公克/莫耳， $1 \leq n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6 \leq 6$ ）。

<式 11>



的研磨速率，及與實例之組成物相比低得多的研磨表面上之平坦化程度。

【0071】 應瞭解，熟習此項技術者可在不偏離本發明之精神及範疇之情況下作出各種修改、變化、更改及等效實施例。

【符號說明】

【0072】

100：矽晶圓

110：無機膜

120：有機碳膜

T：研磨停止線

I655281

發明摘要

※ 申請案號：103114317

※ 申請日：103/04/17

※IPC 分類：

C09K 3/14 (2006.01)
C09G 1/00 (2006.01)
C09G 1/02 (2006.01)
C09G 1/06 (2006.01)
B24B 37/04 (2012.01)
H01L 21/314 (2006.01)
H01L 21/3105 (2006.01)

【發明名稱】 用於有機膜的化學機械研磨漿料及使用其的研磨方法

CMP SLURRY COMPOSITION FOR ORGANIC FILM
AND POLISHING METHOD USING THE SAME

【中文】

本文揭露一種用於有機膜之化學機械研磨漿料組成物。所述化學機械研磨漿料組成物包含由極性溶劑及非極性溶劑中選出之至少一者；以及金屬氧化物研磨劑，其中所述組成物為酸性，且所述有機膜具有約 50 原子%至 95 原子%之碳含量，及使用其之研磨方法。

【英文】

Disclosed herein is a CMP slurry composition for organic films. The CMP slurry composition includes at least one selected from among polar solvents and non-polar solvents; and a metal oxide abrasive, wherein the composition is acidic, and the organic film has carbon content of about 50 atom % to 95 atom%, and to a polishing method using the same.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1 (a)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：矽晶圓

110：無機膜

120：有機碳膜

T：研磨停止線

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

*-(O)_n-(CH₂)_m-P(=O)(R)(R')。

申請專利範圍

1. 一種化學機械研磨漿料組成物，用於研磨有機膜，包括：
極性溶劑及非極性溶劑中之至少一種；
金屬氧化物研磨劑；以及
氧化劑，包括呈多價氧化態之金屬鹽及過渡金屬螯合劑中之至少一者，

其中所述化學機械研磨漿料組成物為酸性，且所述有機膜含有 50 原子%至 95 原子%之碳，

所述金屬氧化物研磨劑以 0.1 重量%至 20 重量%之量存在於所述化學機械研磨漿料組成物中，

所述化學機械研磨漿料組成物具有 6 或小於 6 之 pH 值，

所述氧化劑以 0.001 重量%至 15 重量%之量存在於所述化學機械研磨漿料組成物中，且

所述呈多價氧化態之金屬鹽包括鈾鉍鹽。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述有機膜具有 0.5 公克/立方公分至 2.5 公克/立方公分之膜密度及 0.4 GPa 或大於 0.4 GPa 之硬度。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述有機膜具有 1.0 公克/立方公分至 2.0 公克/立方公分之膜密度及 1.0 GPa 或大於 1.0 GPa 之硬度。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述金屬氧化物研磨劑包括二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈾、二氧化鈦以及氧化鋇中之至少一種。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，

其中所述化學機械研磨漿料組成物具有 5 或小於 5 之 pH 值。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述氧化劑以 0.01 重量%至 5 重量%之量存在於所述化學機械研磨漿料組成物中。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述呈多價氧化態之金屬鹽還包括硝酸鐵及氯化鐵中之至少一種。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述過渡金屬螯合劑包括包含丙二胺四乙酸鐵之鐵化合物及包含丙二胺四乙酸錳之錳化合物中之至少一種。

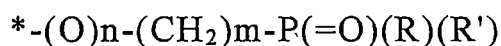
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述化學機械研磨漿料組成物更包含 pH 值調節劑。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述化學機械研磨漿料組成物更包含至少一種由蘋果酸、檸檬酸、甲酸、戊二酸、草酸、酞酸、丁二酸、酒石酸、順丁烯二酸以及丙二酸中選出之研磨促進劑。

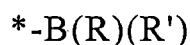
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述有機膜由用於製備有機膜之組成物形成，所述用於製備有機膜之組成物包括具有經取代或未經取代之芳族基之化合物。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述具有所述經取代之芳族基之化合物是以由式 A 表示之官能基及由式 B 表示之官能基中之至少一者取代：

<式 A>



<式 B>



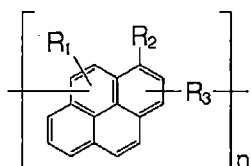
其中在式 A 及式 B 中，n 為 0 或 1，m 為 0 至 10 之整數，

R、R'各自獨立地為氫、羥基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 烯基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 環烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 鹵烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基磺酸酯基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷磺醯基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 烷醯胺基、經取代或未經取代之 C3 至 C20 烷基酯基、經取代或未經取代之 C2 至 C20 氰基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基烷基或經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基，或

R、R'彼此連接以形成經取代或未經取代之 C3 至 C20 環烷基或經取代或未經取代之 C3 至 C20 雜環烷基。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述有機膜由用於製備有機膜之組成物形成，所述用於製備有機膜之組成物包含有包含式 2 之物質：

<式 2>



其中在式 2 中，n 為 $1 \leq n < 190$ ；

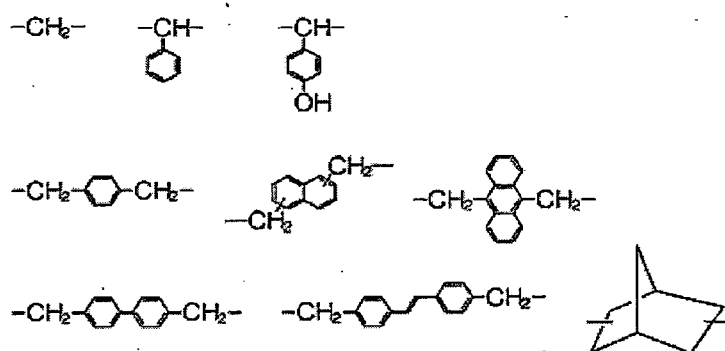
R₁ 為氫、羥基、鹵素原子、烯丙基、亞硫醯基、硫醇基、氰

基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合，

R_2 為氫、胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C20 芳氧基、二烷基胺基-NRR' (其中 R、R'各自獨立地為經取代或未經取代之 C1 至 C10 烷基或經取代或未經取代之 C6 至 C10 芳基)、羥基、鹵素原子、烯丙基、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之

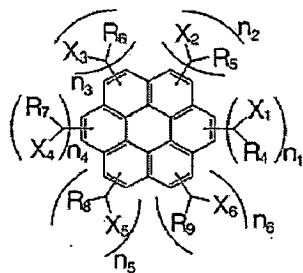
C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合，

R₃ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



14. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述有機膜由用於製備有機膜之組成物形成，所述用於製備有機膜之組成物包含由式 6 表示之物質：

<式 6>



其中在式 6 中， R_4 至 R_9 及 X_1 至 X_6 各自獨立地為氫、經基、鹵素原子、烯丙基、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醯基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醯基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合，

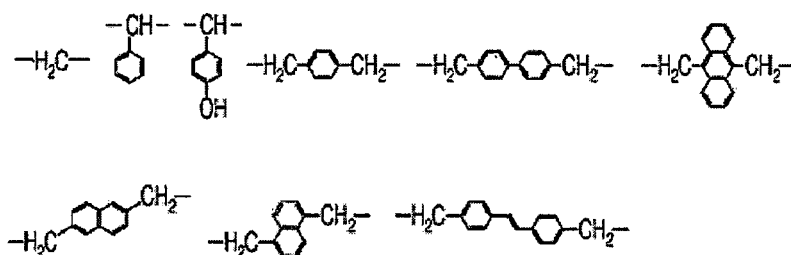
n_1 至 n_6 各自獨立地為 0 至 2，

$2 \leq n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 \leq 6$ 。

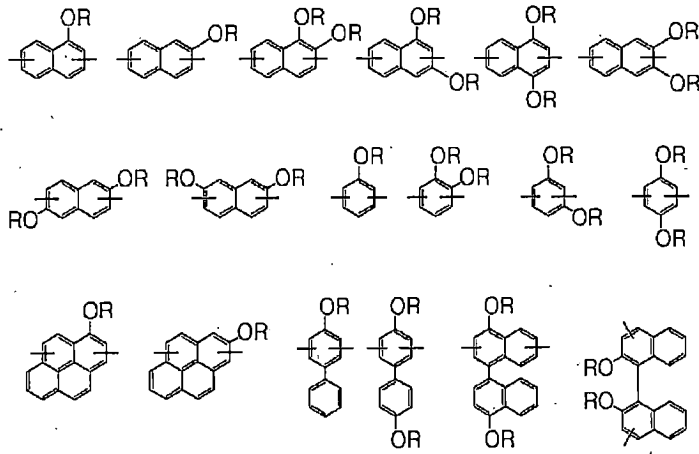
15. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成

代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代之 C7 至 C30 芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合；

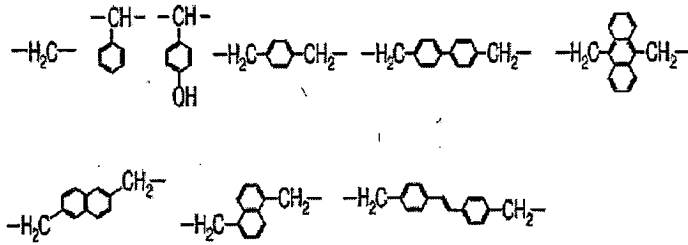
R₁₂ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



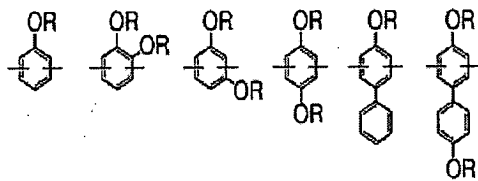
R₁₃ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



R₁₄ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



R₁₅ 為由以下經取代或未經取代之基團中選出之一者



; 及

R₁₀、R₁₃ 以及 R₁₅ 中之 R 各自獨立地為氫、羥基、鹵素原子、亞硫醯基、硫醇基、氰基、經取代或未經取代之胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 炔基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C3 至 C30 環烯基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳基、經取代或未經取代

之 C7 至 C30 芳烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 雜烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烷基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜環烯基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基、經取代或未經取代之 C2 至 C30 雜芳基烷基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 烷基胺基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 烷氧基、經取代或未經取代之 C6 至 C30 芳氧基、經取代或未經取代之 C1 至 C20 醛基、經取代或未經取代之 C1 至 C40 烷基醚基、經取代或未經取代之 C7 至 C20 芳基伸烷基醚基、經取代或未經取代之 C1 至 C30 鹵烷基、包含 P 之官能基、包含 B 之官能基或其組合。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨漿料組成物，其中所述有機膜具有 0 毫克 KOH/公克之酸值。

17. 一種研磨有機膜之方法，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 16 項中任一項所述之化學機械研磨漿料組成物，所述有機膜具有 50 原子%至 95 原子%之碳含量、0.5 公克/立方公分至 2.5 公克/立方公分之膜密度及 0.4 GPa 或大於 0.4 GPa 之硬度。