



(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 I500722 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：099138908

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 12 日

(51)Int. Cl. : C09G1/02 (2006.01)

C09K3/14 (2006.01)

H01L21/304 (2006.01)

(30)優先權：2009/11/13 美國

61/260,873

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：勞特 米夏埃爾 LAUTER, MICHAEL (DE)；拉曼 維傑 伊曼紐 RAMAN, VIJAY
IMMANUEL (IN)；李玉琢 LI, YUZHUO (US)；帆卡塔拉曼 徐安 桑達
VENKATARAMAN, SHYAM SUNDAR (IN)；沈國宏 SHEN, DANIEL KWO HUNG
(TW)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 101415525A

JP 2006-41252A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：4 共 34 頁

(54)名稱

包含無機粒子與聚合物粒子之化學機械拋光 (CMP) 組成物

A CHEMICAL MECHANICAL POLISHING (CMP) COMPOSITION COMPRISING INORGANIC
PARTICLES AND POLYMER PARTICLES

(57)摘要

一種化學機械拋光(CMP)組成物，其包含

(A)至少一種分散於液體介質(C)中之無機粒子，

(B)至少一種分散於液體介質(C)中之聚合物粒子，

(C)液體介質，其中在液體介質(C)中之無機粒子(A)的 ζ 電位與在液體介質(C)中之聚合物粒子的 ζ 電位具有相同符號。

A chemical mechanical polishing (CMP) composition, comprising

(A) at least one type of inorganic particles which are dispersed in the liquid medium (C),

(B) at least one type of polymer particles which are dispersed in the liquid medium (C),

(C) a liquid medium, wherein the zeta-potential of the inorganic particles (A) in the liquid medium (C) and the zeta-potential of the polymer particles in the liquid medium (C) are of same signs.

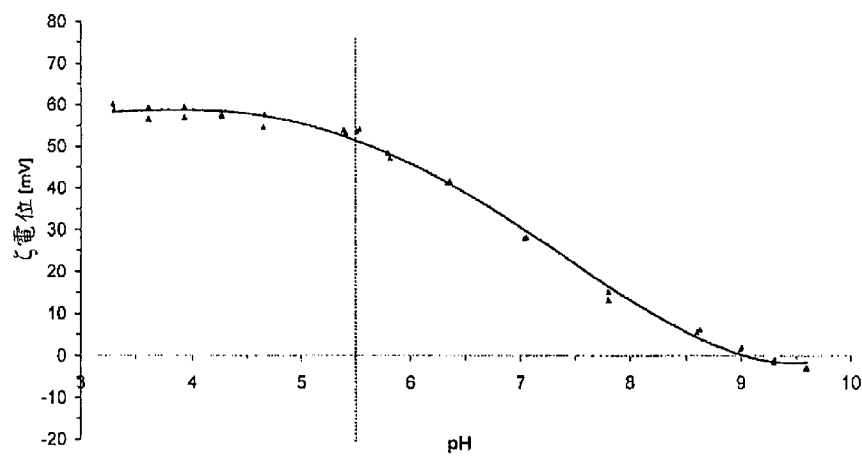


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99138908

C08G 1/52 (2006.01)

※申請日：99.11.12

※IPC 分類：C08K 3/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/304 (2006.01)

包含無機粒子與聚合物粒子之化學機械拋光(CMP)組成物

A chemical mechanical polishing (CMP) composition comprising inorganic particles and polymer particles

二、中文發明摘要：

一種化學機械拋光 (CMP) 組成物，其包含

(A) 至少一種分散於液體介質 (C) 中之無機粒子，

(B) 至少一種分散於液體介質 (C) 中之聚合物粒子，

(C) 液體介質，

其中在液體介質 (C) 中之無機粒子 (A) 的 ζ 電位與在液體介質 (C) 中之聚合物粒子的 ζ 電位具有相同符號。

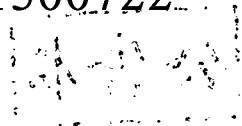
三、英文發明摘要：

A chemical mechanical polishing (CMP) composition, comprising

(A) at least one type of inorganic particles which are dispersed in the liquid medium (C),

(B) at least one type of polymer particles which are dispersed in the liquid medium (C),

(C) a liquid medium,



wherein the zeta-potential of the inorganic particles (A) in the liquid medium (C) and the zeta-potential of the polymer particles in the liquid medium (C) are of same signs.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明基本上係關於化學機械拋光（CMP）組成物及其在拋光半導體工業之基材中之用途。本發明之 CMP 組成物包含無機粒子及聚合物粒子，且顯示改良之拋光效能。

【先前技術】

在半導體工業中，化學機械拋光（簡寫為 CMP）為應用於製造先進光子、微機電及微電子材料及裝置（諸如半導體晶圓）的知名技術。

在製造用於半導體工業中之材料及裝置期間，CMP 用於使金屬及/或氧化物表面平坦化。CMP 利用化學與機械作用之相互作用達成欲拋光表面之平坦化。化學作用由化學組成物（亦稱作 CMP 漿液或 CMP 組成物）提供。機械作用通常由典型地壓在欲拋光表面上且安放在移動壓板上的拋光墊進行。壓板之移動通常為線性、旋轉或軌道式。

在典型 CMP 方法步驟中，旋轉晶圓夾持具使欲拋光晶圓與拋光墊接觸。CMP 漿液或 CMP 組成物通常是塗覆在欲拋光晶圓與拋光墊之間。

有兩種欲拋光表面：未結構化表面，其為在整個表面區域上具有極類似高度之毯覆式表面；及圖案化表面，其為在整個表面區域上通常顯示規則或重複高度差之結構化表面。

尤其在製造積體電路及微機電裝置中，對於在多層結構之各層進行的 CMP 方法步驟，必須滿足極高要求。此等

要求可由一系列參數描述，尤其是：材料移除速率（MRR），其為移除欲拋光材料之速度；梯級高度減小（step height reduction, SHR），其僅適用於圖案化表面且為拋光之前與之後規則凸出特徵之高度之間的差值。

典型地用於此領域中之 CMP 組成物含有用作研磨劑之無機粒子（諸如二氧化矽及氧化鋁）及各種添加劑。若將僅含無機研磨粒子之分散液用於 CMP，則在 CMP 步驟中由於此等粒子之硬度可能在欲拋光表面上產生不當刮痕。諸如聚合物粒子之添加劑有助於克服此問題：由於其相較於無機粒子硬度顯著較低且彈性較高，故可使用包含聚合物粒子之分散液減少欲拋光表面上之刮痕。

在當前技術中，包含無機粒子及聚合物粒子之 CMP 組成物係眾所周知者，其中無機粒子通常與聚合物粒子以兩種方式中之至少一者相互作用：(a) 經由化學鍵結相互作用；(b) 經由靜電結合相互作用。靜電結合被認為是在無機粒子與聚合物粒子具有相反電荷時發生。粒子之電荷可以所謂的 ζ 電位表示，其取決於粒子所分散於其中之介質的 pH 值。

包含無機粒子及與無機粒子靜電結合之聚合物粒子的 CMP 組成物描述於例如以下參考文獻中。

EP 1 036 836 B1 揭示一種包含聚合物粒子、無機粒子及水之 CMP 用水性分散液，其中該聚合物粒子之 ζ 電位與該無機粒子之 ζ 電位為相反符號者。該等粒子係靜電結合形成複合粒子。此專利亦揭示該水性分散液之製備方法，其

包含以下步驟：(1)向水中添加聚合物粒子及無機粒子，(2)調節 pH 值使得聚合物粒子之 ζ 電位與無機粒子之 ζ 電位具有相反符號，(3)使聚合物粒子與無機粒子聚集以形成複合粒子。

EP 1 243 611 A1 中揭示一種製備用於 CMP 之水性分散液的類似方法，其包含製備「前分散液 (pre-dispersion)」。該「前分散液」含有具有相同符號之 ζ 電位的聚合物粒子及無機粒子。該「前分散液」本身並不供 CMP 使用，而是在另一步驟中轉化為即用型 CMP 分散液，該另一步驟為藉由 pH 值調節逆轉 ζ 電位之符號。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種適合於介電基材表面 CMP 的 CMP 組成物。尋求一種可產生高材料移除速率 (MRR) 及/或高梯級高度減小 (SHR)，且為即用型組成物的 CMP 組成物。

此外，將提供各別 CMP 方法。

本發明之上述及其他目的係由如下 CMP 組成物達成，其包含：

- (A) 至少一種分散於液體介質 (C) 中之無機粒子，
- (B) 至少一種分散於液體介質 (C) 中之聚合物粒子，
- (C) 液體介質，

其中在液體介質 (C) 中之無機粒子 (A) 的 ζ 電位與在液體介質 (C) 中之聚合物粒子 (B) 的 ζ 電位具有相同符號。

此外，本發明之上述及其他目的係由製備 CMP 組成物

之如下方法達成，其包含將至少一種無機粒子（A）及至少一種聚合物粒子（B）分散於液體介質（C）中，其中在液體介質（C）中無機粒子（A）的 ζ 電位與在液體介質（C）中聚合物粒子（B）的 ζ 電位具有相同符號。

此外，已發現製造半導體裝置之方法，其包含在本發明之 CMP 組成物存在下對介電基材之表面進行化學機械拋光。

此外，已發現本發明 CMP 組成物之用途，其係用於對半導體工業中所用之基材的表面進行化學機械拋光。

【實施方式】

較佳具體實例係在申請專利範圍及說明書中說明。應瞭解較佳具體實例之組合屬於本發明之範疇。

本發明之 CMP 組成物包含至少一種、較佳為一種之無機粒子（A）作為第一基本組分，及至少一種、較佳為一種之聚合物粒子（B）作為第二基本組分。

本發明之 CMP 組成物中包含的無機粒子（A）及聚合物粒子（B）具有相同符號之 ζ 電位。舉例而言，其可均具有負 ζ 電位或正 ζ 電位。根據一具體實例，本發明之 CMP 組成物較佳含有均具有正 ζ 電位之（A）及（B）。

粒子之 ζ 電位為在假定會發生對本體溶液之剪切力之平面處的電位。此平面稱為剪切面，係位於雙電層之擴散部分，且視為在流體動力學上可移動與不可移動流體之間的銳邊界（參見 A.V. Delgado 等人，Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena, Journal of

Colloid and Interface Science 309 (2007), 第 194 頁 - 第 224 頁)。作為分散液之膠體穩定性的指標， ζ 電位可認為是粒子表面電荷的估計值，且取決於液體之組成與 pH 值、溫度、離子強度及離子種類（參見 S. Armini 等人，Engineering Polymer Core-Silica Shell Size in the Composite Abrasives for CMP Applications, Electrochemical and Solid-State Letters, 11 (10), H280-H284 (2008), 第一段）。

ζ 電位之值 ζ 可與粒子之電泳遷移率 μ 有關，且取決於無因次量 κa ，其中 a 為粒子之半徑且 κ^{-1} 為德拜長度 (Debye length)：

$$\xi = \frac{3}{2} \frac{\eta}{\epsilon} \frac{1}{f(kn)} \mu \quad (\text{方程式 1})$$

其中 $f(\kappa a)$ 之值根據下式計算

$$f(kn) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2(kn)} + \frac{75}{2(kn)^2} - \frac{330}{(kn)^3} \quad (\text{方程式 2})$$

其中分散介質之離子強度大於 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ，且其中 ϵ 為分散介質之電容率且 η 為分散介質之黏度（參見 P. Borget 等人，Characterizations and properties of hairy latex particles, Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005), 第 136 頁 - 第 145 頁）。

使用上述方程式， ζ 電位值係基於電泳遷移率 μ 之值計算，電泳遷移率 μ 可用諸如 Zetasizer Nano（來自 Malvern

Instruments 有限公司) 之儀器直接測定。

因為在本發明之 CMP 組成物中聚合物粒子 (B) 之 ζ 電位與無機粒子 (A) 具有相同符號，故咸信 (A) 與 (B) 之間將不會或基本上不會發生吸引靜電相互作用。因此，認為不太可能形成凝聚物，使得本發明之 CMP 組成物易於處理及儲存。

本發明之 CMP 組成物可含有不同粒度分佈之無機粒子 (A) 以及聚合物粒子 (B)。(A) 與 (B) 之粒度分佈可能彼此無關。(A) 及 / 或 (B) 之粒度分佈可為單模式 (monomodal) 或多模式 (multimodal)。在多模式粒度分佈的情況下，雙模式通常較佳。為在本發明之 CMP 方法期間具有容易再現之性質概況及容易再現之條件，單模式粒度分佈對於 (A) 及 / 或 (B) 較佳。對於 A 及 B 最佳的是具有單模式粒度分佈。

對於本發明之 CMP 組成物，無機粒子 (A) 之平均粒度與聚合物粒子 (B) 之平均粒度可彼此無關且可在寬廣範圍內變化。平均粒度為液體介質 (C) 中 (A) 或 (B) 之粒度分佈的 d_{50} 值，且其可使用動態光散射技術測定。平均粒度分佈之寬度為兩個交點之間的距離 (以 x 軸之單位表示)，在該等交點處粒度分佈曲線與相對粒子計數之 50% 高度交叉，其中最大粒子計數之高度經標準化為 100% 高度。

(A) 及 / 或 (B) 之平均粒度較佳在 10 nm 至 500 nm 範圍內，更佳在 40 nm 至 300 nm 範圍內，最佳在 80 nm 至 150 nm 範圍內，且尤其在 90 nm 至 130 nm 範圍內。

(A) 之平均粒度與 (B) 之平均粒度之比率較佳在 0.1 至 5.0 範圍內，更佳在 0.3 至 3.0 範圍內，最佳在 0.5 至 2 範圍內且尤其在 0.8 至 1.5 範圍內。

本發明之 CMP 組成物可含有不同量之無機粒子 (A) 及聚合物粒子 (B)，其中 (A) 之量可與 (B) 之量無關。此外，本發明之 CMP 組成物可含有不同重量比之 (A) 與 (B)。

以特定之本發明 CMP 組成物之總重量計，(A) 之量較佳不超過 2 重量%，更佳不超過 1 重量%，最佳不超過 0.6 重量%。

以特定之本發明 CMP 組成物之總重量計，(B) 之量較佳不超過 0.4 重量%，更佳不超過 0.2 重量%，最佳不超過 0.1 重量%。

在 CMP 組成物中之 (B) 對 (A) 之重量比較佳在 0.001 至 0.2 範圍內，更佳在 0.001 至 0.15 範圍內，最佳在 0.001 至 0.1 範圍內且尤其在 0.001 至 0.06 範圍內。

因為在本發明之 CMP 組成物中使用少量無機粒子 (A) 及極少量聚合物粒子 (B)，故 CMP 組成物具有可以成本有效方式應用之優點。

無機粒子 (A) 可具有各種形狀。因此，無機粒子 (A) 可具有一種或基本上僅有一種形狀。然而，無機粒子 (A) 亦可能具有不同形狀。特定言之，可能存在兩種不同形狀之無機粒子 (A)。舉例而言，(A) 可具有如下形狀：立方體、削邊立方體、八面體、二十面體、有或無凸出或凹陷

的不規則球粒或球體。其較佳為球形而無凸出或凹陷或僅有極少凸出或凹陷。此形狀通常較佳，因為此形狀通常增加對 CMP 方法期間粒子所暴露之機械力的抗性。

無機粒子 (A) 可具有各種化學性質。(A) 可具有相同化學性質或可為不同化學性質之粒子的混合物。通常，相同化學性質之無機粒子 (A) 較佳。(A) 可為金屬或金屬化合物，包括類金屬或類金屬化合物。在此等化合物中，金屬或類金屬之氧化物及碳化物較佳。一般而言，金屬或類金屬之氧化物較佳。(A) 為例如氧化鋁、氧化鈾、氧化銅、氧化鐵、氧化鎳、氧化錳、二氧化矽、氮化矽、碳化矽、氧化錫、氧化鈦、碳化鈦、氧化鎢、氧化鈮、氧化鋳或其混合物。(A) 較佳為氧化鋁、氧化鈾、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋳或其混合物。(A) 最佳為氧化鋁、氧化鈾、二氧化矽或其混合物。特定言之，無機粒子 (A) 為氧化鈾。

一般而言，聚合物粒子 (B) 之化學性質及形態僅具有次要重要性，只要在本發明之 CMP 組成物中 (B) 具有所需之電位即可。當然，某一化學性質及/或形態之聚合物粒子 (B) 可能對本發明 CMP 組成物之效能具有其他正面影響。

聚合物粒子 (B) 可具有各種化學性質。(B) 可具有相同化學性質或可為不同化學性質之粒子的混合物。通常，相同化學性質之聚合物粒子 (B) 較佳。

聚合物粒子 (B) 可具有各種形態。其形態較佳為核-殼型形態。

因此，(B) 可為均聚物或共聚物。後者可例如為嵌段共聚物或統計共聚物。均聚物或共聚物可具有各種結構，例如線性、分支、梳狀、樹枝狀、纏結或交聯。

一般而言，出於本發明之目的，根據何種反應機制或藉由何種方法製備聚合物粒子 (B) 亦不太重要。因此，舉例而言，(B) 可根據陰離子、陽離子、控制自由基、自由基機制及藉由懸浮或乳液聚合方法獲得。較佳而言，(B) 係根據自由基機制藉由乳液聚合獲得。

對於獲得聚合物粒子 (B) 之較佳聚合方式，需要引發劑。一般而言，可使用能夠促進自由基聚合之任何引發劑。較佳使用有機過氧化物或偶氮化合物中之至少一者作為引發劑。最佳使用至少一種脂族偶氮化合物作為引發劑。特定言之，使用偶氮化合物偶氮雙異丁腈、1,1'-偶氮雙(環己烷甲腈)或 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脞)二鹽酸鹽之一作為引發劑。

典型地，聚合物粒子 (B) 為以下至少一者：聚苯乙烯、聚酯、醇酸樹脂、聚胺基甲酸酯、聚內酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醚、聚(N-烷基丙烯醯胺)、聚(甲基乙烯基醚)；或包含以下至少一者作為單體單元的共聚物：乙烯基芳族化合物、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸酐丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯、甲基丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯、丙烯酸咪唑烷酯、甲基丙烯酸咪唑烷酯或丙烯酸、甲基丙烯酸；或其混合物。(B) 較佳為該等共聚物中之至少一者。(B) 更佳

為該等共聚物之一。(B)最佳為包含以下至少一者作為單體單元的共聚物：乙烯基芳族化合物、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或甲基丙烯酸咪唑烷酯。乙烯基芳族化合物可例如為苯乙烯或二乙烯基苯或其混合物。

為上述共聚物且具有核-殼型形態之聚合物粒子(B)尤其較佳。

聚合物粒子(B)較佳為具有至少一種為陽離子性或在酸性水相中能形成陽離子之官能基的聚合物粒子。聚合物粒子(B)更佳為具有至少一種為二烷基胺基或咪唑基之官能基的聚合物粒子。

根據本發明之一具體實例，聚合物粒子(B)為包含不同量之苯乙烯、二乙烯基苯、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或甲基丙烯酸咪唑烷酯作為單體單元的共聚物。特定言之，(B)為包含以下之共聚物：

(b1) 30 至 99.85 重量%苯乙烯作為單體單元，

(b2) 0.05 至 30 重量%二乙烯基苯作為單體單元，

(b3) 0.05 至 20 重量%甲基丙烯醯胺作為單體單元，

(b4) 0.05 至 20 重量%甲基丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或甲基丙烯酸咪唑烷酯作為單體單元，

其中(b1)至(b4)之重量百分比的總和總計為100%。

根據本發明之另一具體實例，聚合物粒子(B)為具有核-殼型形態且包含不同量之苯乙烯、二乙烯基苯、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或甲基丙烯酸咪

唑烷酯作為單體單元的共聚物。特定言之，(B)為如下共聚物，其具有核-殼型形態且在其形態之核心狀區域中包含以下：

(b5) 30 至 99.9 重量%苯乙烯作為單體單元，

(b6) 0.1 至 30 重量%二乙烯基苯作為單體單元，

(b7) 0 至 20 重量%甲基丙烯醯胺作為單體單元，

(b8) 0 至 20 重量%丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或甲基丙烯酸咪唑烷酯作為單體單元，

且在其形態之外殼狀區域中包含以下：

(b9) 0.5 至 90 重量%甲基丙烯醯胺作為單體單元，

(b10) 0.5 至 90 重量%丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或甲基丙烯酸咪唑烷酯作為單體單元，

(b11) 0 至 80 重量%苯乙烯作為單體單元，

(b12) 0 至 19 重量%二乙烯基苯作為單體單元，

其中(b5)至(b8)之重量百分比的總和總計為 100%且(b9)至(b12)之重量百分比的總和總計為 100%。

視其製備方法而定，如此項技術中廣泛已知，聚合物粒子(B)(一般為較佳共聚物，諸如具有核-殼型形態之尤其較佳共聚物)可包含其他組分，諸如作為聚合物鏈之起始單元的引發劑。此外，其亦可併有或結合有其製備方法期間所用之界面活性劑。因此，例如，此等尤其較佳之核-殼型共聚物亦併有非共價結合之界面活性劑，較佳為四級銨界面活性劑，最佳為界面活性劑溴化十六烷基三甲基銨。

液體介質(C)較佳為有機溶劑、不同有機溶劑之混合

物、水或其混合物。液體介質 (C) 更佳為水與水可混溶性有機溶劑 (例如醇, 較佳 C_1 至 C_3 醇, 或烷二醇衍生物) 的混合物。液體介質 (C) 最佳為水。特定言之, 液體介質 (C) 為去離子水。

必要時, 本發明之 CMP 組成物亦可含有各種其他添加劑, 包括但不限於 pH 值調節劑或界面活性劑。該等其他添加劑為例如 CMP 組成物中常用且因此為熟習此項技術者所已知之添加劑。這種添加可例如使分散液穩定。

根據一具體實例, CMP 組成物包含

(A) 分散於液體介質 (C) 中之氧化鈰粒子,

(B) 分散於液體介質 (C) 中且具有至少一種為陽離子性或在酸性水相中能形成陽離子之官能基的聚合物粒子,

(C) 水或水與 C_1 至 C_3 醇之混合物,

其中 (A) 及 (B) 之 ζ 電位為正。

根據另一具體實例, CMP 組成物包含

(A) 分散於液體介質 (C) 中之氧化鈰粒子,

(B) 分散於液體介質 (C) 中且具有至少一種為二烷基胺基或咪唑基之官能基的聚合物粒子,

(C) 水或去離子水

其中 (A) 及 (B) 之 ζ 電位為正, 且其中

- 聚合物粒子 (B) 對無機粒子 (A) 之重量比在 0.001 至 0.2 範圍內,

- 無機粒子 (A) 之平均粒度對聚合物粒子 (B) 之平均粒度的比率在 0.1 至 3.0 範圍內,

- pH 值在 2.5 至 7.5 範圍內。

根據另一具體實例，CMP 組成物包含

(A) 分散於液體介質 (C) 中之氧化鈰粒子，

(B) 分散於液體介質 (C) 中，具有至少一種為二烷基胺基或咪唑基之官能基且為單體乙烯基芳族化合物、甲基丙烯醯胺、丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯之共聚物的聚合物粒子

(C) 水或去離子水

其中 (A) 及 (B) 之 ζ 電位為正，且其中

- 聚合物粒子 (B) 對無機粒子 (A) 之重量比在 0.001 至 0.1 範圍內，

- 無機粒子 (A) 之平均粒度對聚合物粒子 (B) 之平均粒度的比率在 0.5 至 2 範圍內，

- pH 值在 3 至 6.5 範圍內。

根據另一具體實例，CMP 組成物包含

(A) 分散於液體介質 (C) 中之氧化鈰粒子，

(B) 分散於液體介質 (C) 中且為單體苯乙烯、二乙烯基苯、甲基丙烯醯胺、丙烯酸 N,N-二烷基胺基烷酯或丙烯酸咪唑烷酯之共聚物的聚合物粒子

(C) 水或去離子水

其中 (A) 及 (B) 之 ζ 電位為正，且其中

- 聚合物粒子 (B) 對無機粒子 (A) 之重量比在 0.001 至 0.06 範圍內，

- 無機粒子 (A) 之平均粒度對聚合物粒子 (B) 之平

均粒度的比率在 0.8 至 1.3 範圍內，

- pH 值在 4.0 至 6.0 範圍內。

本發明之 CMP 組成物較佳製備如下：將至少一種無機粒子 (A) 及至少一種聚合物粒子 (B) 分散於液體介質 (C) 中，其中液體介質 (C) 中無機粒子 (A) 的 ζ 電位與液體介質 (C) 中聚合物粒子的 ζ 電位具有相同符號。

一般已知製備 CMP 組成物之方法。此等方法可應用於製備本發明之 CMP 組成物。此可藉由將上述組分 (A) 及 (B) 分散於液體介質 (C)，尤其是水、較佳為去離子水中來進行。出於此目的，可使用習用及標準混合方法及混合設備，諸如攪拌容器、高剪切葉輪、超音波混合器、均質器噴嘴或逆流混合器。

因為 ζ 電位取決於 CMP 組成物之 pH 值，故此 pH 值必須經調節以使得聚合物粒子 (B) 之 ζ 電位與無機粒子 (A) 之 ζ 電位具有相同符號。本發明之 CMP 組成物的 pH 值較佳在 2.5 至 7.5 範圍內，更佳為 3.0 至 6.5 且最佳為 4 至 6。

可進行製造半導體裝置之方法，其包含在本發明之 CMP 組成物存在下對介電基材之表面進行化學機械拋光。此方法較佳包含介電基材之圖案化表面之化學機械拋光。

本發明之 CMP 組成物可用於半導體工業中所用之基材表面之 CMP。本發明之 CMP 組成物較佳用於圖案化或未結構化氧化物表面之 CMP，更佳用於基材之圖案化氧化物表面之 CMP，最佳用於作為淺溝槽隔離 (STI) 裝置之基材的圖案化氧化物表面之 CMP。根據一具體實例，本發明之 CMP

組成物用於為淺溝槽隔離 (STI) 裝置之基材表面之 CMP。

拋光方法為一般已知，且可以在製造具有積體電路之晶圓中之 CMP 通常所用之條件下的方法及設備進行。對可用來進行拋光方法之設備無限制。

如此項技術中所已知，CMP 方法之典型設備由覆蓋有拋光墊之旋轉壓板組成。亦使用軌道式拋光器。將晶圓安放在載體或夾盤上。使晶圓被處理側面對拋光墊 (單側拋光法)。固定環將晶圓緊固於水平位置 (作為 CMP 拋光器之一實例，參見 US 6 050 885)。

在載體下方一般亦水平安置較大直徑壓板，且該壓板提供平行於欲拋光晶圓表面的表面。在平坦化處理期間，壓板上之拋光墊接觸晶圓表面。

將晶圓壓在拋光墊上以產生材料損失。通常使載體與壓板圍繞其自載體及壓板垂直延伸之各別軸旋轉。旋轉載體軸可相對於旋轉壓板保持固定在適當位置或可相對於壓板水平振盪。載體之旋轉方向典型地但不必與壓板相同。載體及壓板之旋轉速度一般但不必設為不同值。在本發明之 CMP 方法期間，本發明之 CMP 組成物通常以連續流形式或以逐滴方式塗覆在拋光墊上。通常，壓板之溫度設為 10 至 70°C 之溫度。

晶圓上之負荷可藉由例如覆蓋有通常稱作背膜之軟墊的鋼製平板 (硬壓板設計，參見例如 US 4 954 142 或 US 6 093 091 中之圖) 施加。若使用更先進設備，則負載有空氣或氮氣壓力的可撓性膜 (膜載體，例如參見 US 6 767 276)

將晶圓壓在墊上。該種膜載體較佳用於使用硬拋光墊時之低向下力方法 (low down force process)，因為晶圓上之下壓力分佈相較於使用硬壓板設計之載體時更均勻。根據本發明亦可使用具有控制晶圓上之壓力分佈之選擇的載體。其通常設計成具有多個不同腔室，該等腔室可彼此獨立地負載 (區域載體 (zone carrier)，參見例如 US 7 207 871)。

對於更多詳情，請參考 WO 2004/063301 A1，尤其第 16 頁第 [0036] 段至第 18 頁第 [0040] 段以及圖 2。

經由本發明之 CMP 方法及本發明之 CMP 組成物，可獲得具有極佳功能性之具有包含圖案化氧化物表面之積體電路的晶圓。

本發明之 CMP 組成物可用於表面之 CMP，而與其是未結構化抑或圖案化無關。其顯示改良之拋光效能，尤其對於材料移除速率 (MRR) 及梯級高度減小 (SHR)。此外，本發明之 CMP 組成物可作為即用型漿液用於 CMP 方法，其顯示極少 (若有) 凝聚及沈降趨勢，從而易於處理及儲存。因為其組分之量減至最小，故本發明之 CMP 組成物可以成本有效方式使用。

實施例及比較實施例

無機粒子 (A1)

使用平均粒度 (d50) 為 122 nm 之氧化鈾粒子 (如使用動態光散射技術所量測)。

聚合物粒子 (B2) 之合成

用氮氣吹洗反應器。將 1400 g 去離子水及 1.05 g 溴化十六烷基三甲基銨在 150 rpm 下攪拌且加熱至 70°C。在此溫度下，添加 0.63 g 引發劑 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)鹽酸鹽。隨後，連續餵送含有 588 g 去離子水、365.4 g 苯乙烯、56 g 甲基丙烯醯胺（15%水溶液形式）、4.2 g 二乙烯基苯及 2.31 g 溴化十六烷基三甲基銨之單體進料持續 1.5 小時。與單體進料一起，開始且連續餵送含有 210 g 去離子水及 1.89 g 引發劑之該引發劑進料持續 2.5 小時。從開始餵送第一單體進料 1.5 小時後，開始且連續餵送含有 238 g 去離子水、13.4 g 二甲基胺基乙基-甲基丙烯酸酯、0.84 g 溴化十六烷基三甲基銨及 29.4 g 苯乙烯之第二單體進料持續 30 分鐘。在 70°C 下使所得反應混合物後聚合 2 小時，並隨後冷卻至室溫。獲得固體含量為 14.4 重量%之固體聚合物粒子（B2）的分散液。固體聚合物粒子之平均粒度 d_{50} 為 110 nm，如使用動態光散射技術用高效粒度分析儀（HPPS）（來自 Malvern Instruments 有限公司）所量測。

聚合物粒子（B3）之合成

用氮氣吹洗反應器。將 1400 g 去離子水及 1.05 g 溴化十六烷基三甲基銨在 150 rpm 下攪拌且加熱至 70°C。在此溫度下，添加 0.63 g 引發劑 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)鹽酸鹽。隨後，開始且連續餵送含有 588 g 去離子水、365.4 g 苯乙烯、56 g 甲基丙烯醯胺（15%水溶液形式）、4.2 g 二乙烯基苯及 2.31 g 溴化十六烷基三甲基銨之單體進料持續 1.5 小時。與單體進料一起，開始且連續餵送含有 210 g 去離子

水及 1.89 g 引發劑之引發劑進料持續 2.5 小時。從開始餵送第一單體進料 1.5 小時後，開始且連續餵送含有 238 g 去離子水、13.4 g 羥基乙基咪唑甲基丙烯酸酯、0.84 g 溴化十六烷基三甲基銨及 29.4 g 苯乙烯之第二單體進料持續 30 分鐘。在 70°C 下使所得反應混合物後聚合 2 小時，並隨後冷卻至室溫。獲得固體含量為 14.4 重量%之固體聚合物粒子 (B3) 的分散液。固體聚合物粒子之平均粒度 d_{50} 為 110 nm，如使用動態光散射技術用高效粒度分析儀 (HPPS) (來自 Malvern Instruments 有限公司) 所量測。

實施例 1-9 (本發明之 CMP 組成物) 及比較實施例 C1 (比較 CMP 組成物)

將無機粒子 (A1) 於去離子水中之分散液與聚合物粒子 (B2)-(B3) 於去離子水中之分散液以特定重量比混合，得到實施例 1-9 之 CMP 組成物。對於此等實施例，表 1 中提供重量百分比 (wt%) (其為相應粒子之重量佔 CMP 組成物總重量之百分比) 及重量比。作為參考物，使用不包含任何聚合物粒子 (B) 的該無機粒子 (A1) 於去離子水中之分散液 (比較實施例 C1)。對於所有此等實施例，用 10% 氫氧化鉀水溶液或用硝酸 (10%) 調節 pH 值至 5.5。

表 1：實施例 1-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物

CMP 組成物	無機粒子 (A1) = 氧化鈣	聚合物粒子		重量比 聚合物:氧化鈣
		(B2)	(B3)	
實施例 1	0.5 wt%	0.0025 wt%		0.005
實施例 2	0.5 wt%	0.005 wt%		0.010
實施例 3	0.5 wt%	0.0075 wt%		0.015
實施例 4	0.5 wt%	0.0125 wt%		0.025

實施例 5	0.5 wt%	0.025 wt%		0.05
實施例 6	0.5 wt%		0.0025 wt%	0.005
實施例 7	0.5 wt%		0.005 wt%	0.010
實施例 8	0.5 wt%		0.025 wt%	0.05
實施例 9	0.5 wt%		0.125 wt%	0.25
比較實施例 C1	0.5 wt%			0

ζ 電位量測結果

在量測前，製備包含無機粒子（A1）及 10 mmol/L 氯化鉀之第一水分散液、包含聚合物粒子（B2）及 10 mmol/L KCl 之第二水分散液及包含聚合物粒子（B3）及 10 mmol/L KCl 之第三水分散液。添加 KCl 以維持恆定離子強度含量，其為良好量測之前提。用 HCl 或 NaOH 調節 pH 值。在保持在 25°C 之溫度下的量測槽中，用 Zetasizer Nano（來自 Malvern Instruments 有限公司）直接測定電泳遷移率 μ 之值，並隨後藉助於上述方程式（方程式 1）及（方程式 2）轉化為 ζ 電位。分散液在進行量測之前直接稀釋。

在指定 pH 值下，僅指定組成物之電泳遷移率及從而所計算之 ζ 電位的絕對值（而非符號）可能視特定量測條件或儀器設置而變化。

圖 1、圖 2 及圖 3 中顯示 ζ 電位量測之資料。此等資料清楚顯示對於所有三種分散液，在大 pH 值範圍內， ζ 電位之符號皆為正。

粒度量測結果

使用動態光散射技術用裝置 Horiba LB550 對 CMP 組成物進行粒度量測。圖 4 及表 2 中提供此等粒度量測之資料。

一般而言，氧化鈾粒子之散射比聚合物粒子強得多。

由於氧化鈽對總散射強度之貢獻佔支配地位，故認為相較於聚合物粒子，所測得之粒度分佈更代表氧化鈽之粒度分佈。

表 2：實施例 6-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物的平均粒度 (d_{50}) 及粒度分佈寬度，均以奈米 [nm] 表示

重量比 聚合物:氧化鈽	CMP 組成物	平均粒度 (d_{50})	粒度分佈寬度
0	比較實施例 C1	122	82
0.005	實施例 6	145	127
0.010	實施例 7	150	110
0.050	實施例 8	131	116
0.250	實施例 9	126	84

CMP 實驗之一般程序

用塗佈有 200 mm SiO_2 (PETEOS) 之毯覆式晶圓及圖案化晶圓進行 CMP 實驗。使用 200 mm Strasbaugh 6EC 拋光器。對於毯覆式晶圓，拋光時間為 60 秒。圖案化晶圓拋光 20 秒。除此以外，使用以下標準參數：

Strasbaugh nSpire (6EC 型)，ViPRR 漂浮固定環載體；

下壓力：3.5 psi (240 毫巴 (mbar))；

背側壓力：0.5 psi (34.5 毫巴)；

固定環壓力：2.5 psi (172 毫巴)；

拋光平台/載體速度：95/85 rpm；

漿液流速：200 ml/min；

墊調節：當場 (6 lbs, 27 N)；

拋光墊：IC1000 A2 堆疊墊，xy k

形凹槽 (R&H) ;

背膜 :

Strasbaugh, DF200 (136
個孔) ;

調節盤 (conditioning disk) : Kinik ;

藉由數次拂掠對拋光墊進行調節，隨後使用新型 CMP 組成物進行 CMP。為測定移除速率，拋光至少三個晶圓且將自此等實驗獲得之資料平均。

在局部供應站中攪拌 CMP 組成物。

藉由在 CMP 之前及之後使用 Filmmetrics F50 反射計在 49 個點量測經塗佈晶圓之膜厚度測定由 CMP 組成物拋光之毯覆式晶圓的材料移除速率 (MRR)。這些點均位於一條通過晶圓中心點之線上。計算 CMP 之前及之後此 49 個點上膜厚度差值之平均值且除以拋光時間，由此得到材料移除速率之值。

藉由在 CMP 之前及之後使用 Sartorius LA310 S 天平量測經塗佈晶圓之重量差值測定由 CMP 組成物拋光之圖案化晶圓的材料移除速率 (MRR)。重量差值可轉化為膜厚度差值，因為已知拋光材料之密度 (對於熱 SiO_2 為 1.9 kg/l) 及表面積。將膜厚度差值除以拋光時間得到材料移除速率之值。

在 CMP 之前及之後用尖針式表面輪廓儀 (stylus profilometer) (KLA Tencor P16+) 量測晶圓上測試結構之梯級高度。差值為藉由 CMP 方法獲得之梯級高度減小 (SHR)。

用 pH 複合電極 (Schott, 藍線 22 pH) 量測 pH 值。

對 (半) 透明經塗佈晶圓進行 CMP 的標準耗材 (consumable) 為: SiO_2 膜: 熱 SiO_2 或 PETEOS; Si_3N_4 膜: PE CVD; Poly Si 膜: CVD。

CMP 實驗結果

表 3-6 中提供使用實施例 1-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物進行的 CMP 方法中材料移除速率 (MRR) 及梯級高度減小 (SHR) 的資料 (Ex. = 實施例; Comp. Ex. = 比較實施例):

表 3: 用實施例 1-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物拋光的塗佈有 SiO_2 之毯覆式晶圓的材料移除速率 (MRR) (以埃/分鐘 ($\text{\AA}/\text{min}$) 表示)

重量比 聚合物:氧化鈾	無聚合物之比較 CMP 組成物	包含以下之本發明 CMP 組成物	
		聚合物 (B2)	聚合物 (B3)
0	2948 (比較實施例 C1)		
0.005		4431 (實施例 1)	5016 (實施例 6)
0.010		3942 (實施例 2)	5062 (實施例 7)
0.015		4268 (實施例 3)	
0.025		3297 (實施例 4)	
0.050		2428 (實施例 5)	2758 (實施例 8)
0.250			1080 (實施例 9)

表 4: 用實施例 1-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物拋光的塗佈有 SiO_2 之圖案化晶圓的材料移除速率 (MRR) (以埃/分鐘 ($\text{\AA}/\text{min}$) 表示)

重量比 聚合物:氧化鈾	無聚合物之比較 CMP 組成物	包含以下之本發明 CMP 組成物	
		聚合物 (B2)	聚合物 (B3)

0	2714 (比較實施例 C1)		
0.005		4824 (實施例 1)	2815 (實施例 6)
0.010		4473 (實施例 2)	3468 (實施例 7)
0.015		4776 (實施例 3)	
0.025		3669 (實施例 4)	
0.050		3216 (實施例 5)	5428 (實施例 8)
0.250			5227 (實施例 9)

表 5：用實施例 1-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物拋光的塗佈有 SiO₂ 之圖案化晶圓（間距：200 μm，50%密度）的梯級高度減小（SHR）（以埃[Å]表示）

重量比 聚合物:氧化鈣	無聚合物之比較 CMP 組成物	包含以下之本發明 CMP 組成物	
		聚合物 (B2)	聚合物 (B3)
0	1005 (比較實施例 C1)		
0.005		2225 (實施例 1)	1838 (實施例 6)
0.010		2877 (實施例 2)	2274 (實施例 7)
0.015		2836 (實施例 3)	
0.025		2319 (實施例 4)	
0.050		1851 (實施例 5)	2299 (實施例 8)
0.250			1630 (實施例 9)

表 6：用實施例 1-9 及比較實施例 C1 之 CMP 組成物拋光的塗佈有 SiO₂ 之圖案化晶圓（間距：100 μm，50%密度）的梯級高度減小（SHR）（以埃[Å]表示）

重量比 聚合物:氧化鈣	無聚合物之比較 CMP 組成物	包含以下之本發明 CMP 組成物	
		聚合物 (B2)	聚合物 (B3)
0	1129 (比較實施例 C1)		
0.005		2192 (實施例 1)	1863 (實施例 6)
0.010		2821 (實施例 2)	2097 (實施例 7)
0.015		2765 (實施例 3)	
0.025		2352 (實施例 4)	
0.050		1769 (實施例 5)	2418 (實施例 8)
0.250			1881 (實施例 9)

這些本發明之 CMP 組成物實施例改良拋光效能，尤其改良材料移除速率（MRR）及梯級高度減小（SHR）。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示不同 pH 值下包含無機粒子（A1）及 10 mmol KCl 之分散液的 ζ 電位（以三角形顯示，用實線顯示外推曲線），其中 pH 值係用 HCl 或 NaOH 調節。

圖 2 顯示不同 pH 值下包含聚合物粒子（B2）及 10 mmol KCl 之分散液的 ζ 電位（以三角形顯示，用實線顯示外推曲線），其中 pH 值係用 HCl 或 NaOH 調節。

圖 3 顯示不同 pH 值下包含聚合物粒子（B3）及 10 mmol KCl 之分散液的 ζ 電位（以三角形顯示，用實線顯示外推曲線），其中 pH 值係用 HCl 或 NaOH 調節。

圖 4 顯示相應實施例之粒度分佈濃度系列（參見圖中右側之方框），其中

C1 = 實施例 C1（重量比聚合物：氧化鈾 = 0）

6 = 實施例 6（重量比聚合物：氧化鈾 = 0.005）

7 = 實施例 7（重量比聚合物：氧化鈾 = 0.010）

8 = 實施例 8（重量比聚合物：氧化鈾 = 0.050）

9 = 實施例 9（重量比聚合物：氧化鈾 = 0.250）。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種化學機械拋光（CMP）組成物，其包含

（A）至少一種分散於液體介質（C）中之無機粒子，

（B）至少一種分散於該液體介質（C）中之聚合物粒子，

（C）液體介質，

其中在該液體介質（C）中之無機粒子（A）的 ζ 電位與在該液體介質（C）中之聚合物粒子（B）的 ζ 電位為正，

且該聚合物粒子（B）具有至少一種為二烷基胺基或咪唑基之官能基，且聚合物粒子（B）對無機粒子（A）的重量比在 0.001 至 0.6 範圍內。

2.如申請專利範圍第 1 項中之 CMP 組成物，其中該聚合物粒子（B）之濃度不超過該 CMP 組成物之 0.4 重量%。

3.如申請專利範圍第 1 項中之 CMP 組成物，其中該聚合物粒子（B）之濃度不超過該 CMP 組成物之 0.2 重量%。

4.如申請專利範圍第 1 項中之 CMP 組成物，其中無機粒子（A）之濃度不超過該 CMP 組成物之 1 重量%。

5.如申請專利範圍第 1 項中之 CMP 組成物，其中無機粒子（A）之濃度不超過該 CMP 組成物之 0.6 重量%。

6.如申請專利範圍第 1 項之 CMP 組成物，其中該無機粒子（A）之平均粒度對該聚合物粒子（B）之平均粒度的比率在 0.1 至 5.0 範圍內。

7.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之 CMP 組成物，其中該無機粒子（A）為氧化鋁、氧化銻、二氧化矽、

氧化鈦或氧化鋯或其混合物。

8.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之 CMP 組成物，其中該無機粒子 (A) 為氧化鈾。

9.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之 CMP 組成物，其中 pH 值在 4 至 6 範圍內。

10.如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項之 CMP 組成物，其包含

(A) 氧化鈾粒子，

(B) 包含至少一種二烷基胺基或咪唑基之聚合物粒子，

(C) 水，

其中 (A) 之平均粒度對 (B) 之平均粒度的比率在 0.1 至 5.0 範圍內，(B) 對 (A) 之重量比在 0.001 至 0.2 範圍內，且該 pH 值在 2.5 至 7.5 範圍內。

11.一種製備 CMP 組成物之方法，其包含將至少一種無機粒子 (A) 及至少一種聚合物粒子 (B) 分散於液體介質 (C) 中，其中在該液體介質 (C) 中之無機粒子 (A) 的 ζ 電位與在該液體介質 (C) 中之聚合物粒子 (B) 的 ζ 電位為正，

且該聚合物粒子 (B) 具有至少一種為二烷基胺基或咪唑基之官能基，且聚合物粒子 (B) 對無機粒子 (A) 的重量比在 0.001 至 0.6 範圍內。

12.一種製造半導體裝置之方法，其包含在如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之 CMP 組成物存在下介電

基材表面之化學機械拋光。

13.一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之 CMP 組成物及如申請專利範圍第 11 項至第 12 項中任一項之方法的用途，其係用於半導體工業中所用基材表面之化學機械拋光。

14.一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之 CMP 組成物及如申請專利範圍第 11 項至第 12 項中任一項之方法的用途，其係用於為淺溝槽隔離（STI）裝置之基材表面之化學機械拋光。

八、圖式：

(如次頁)

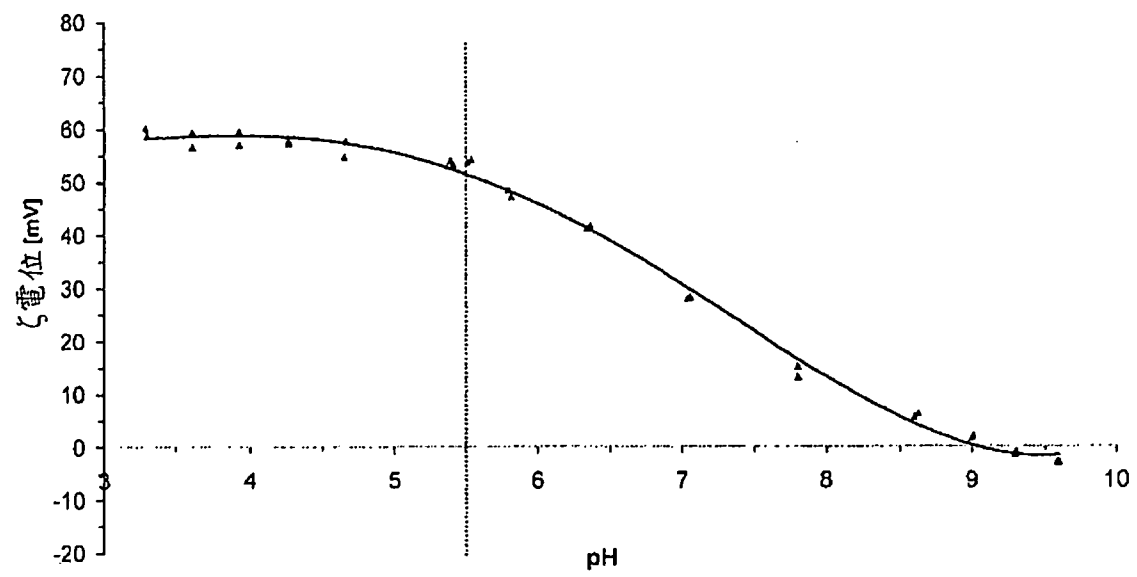


圖 1

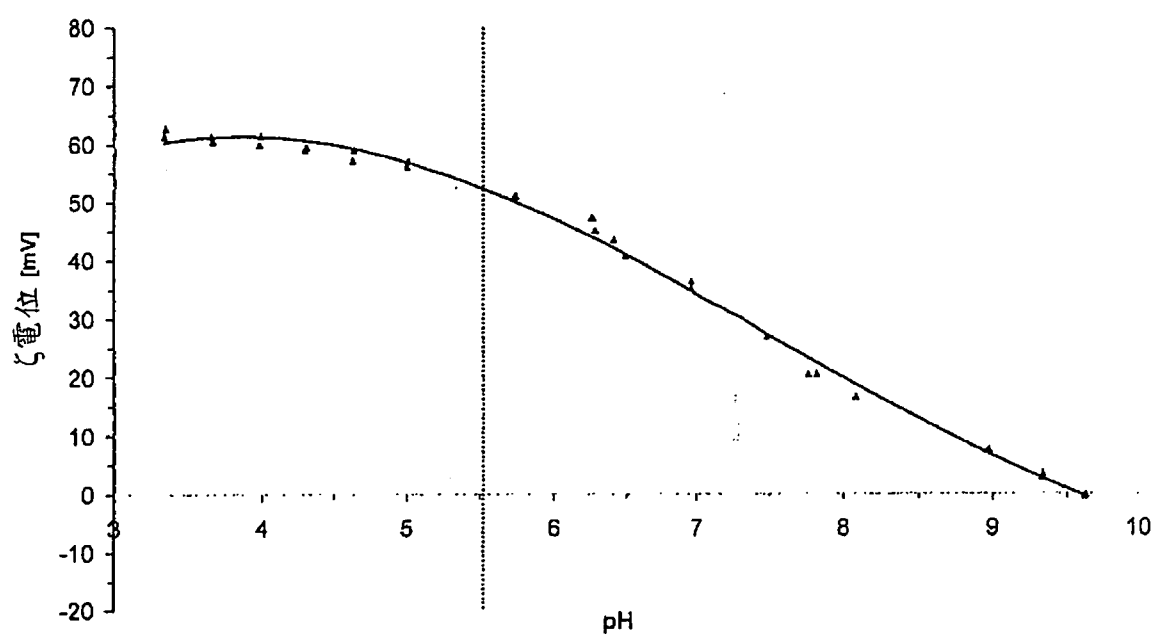


圖2

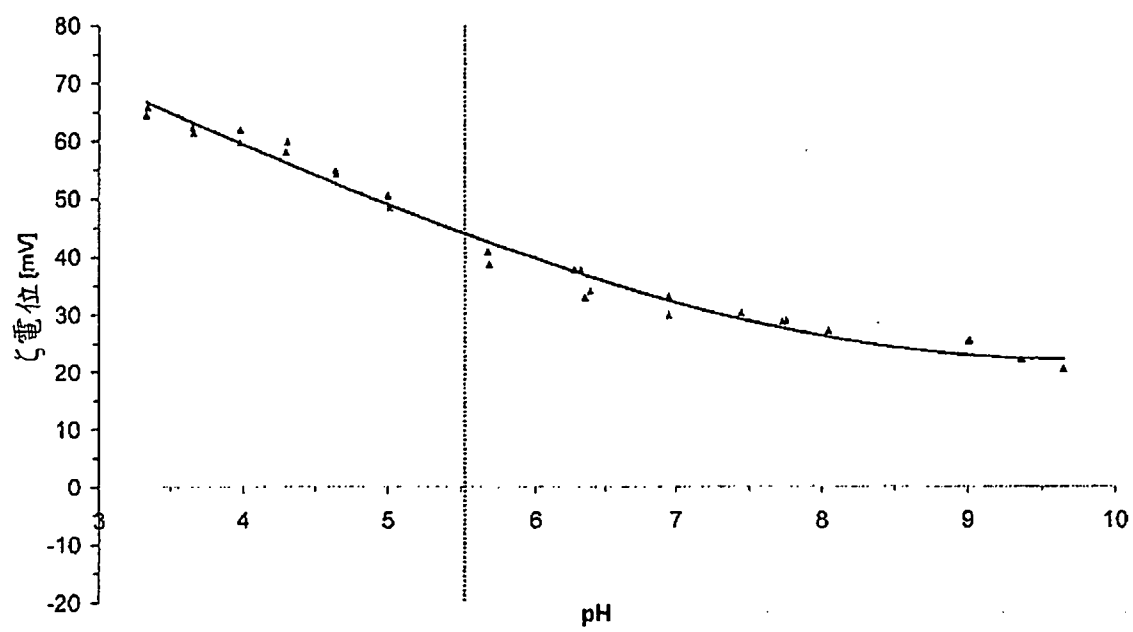


圖3

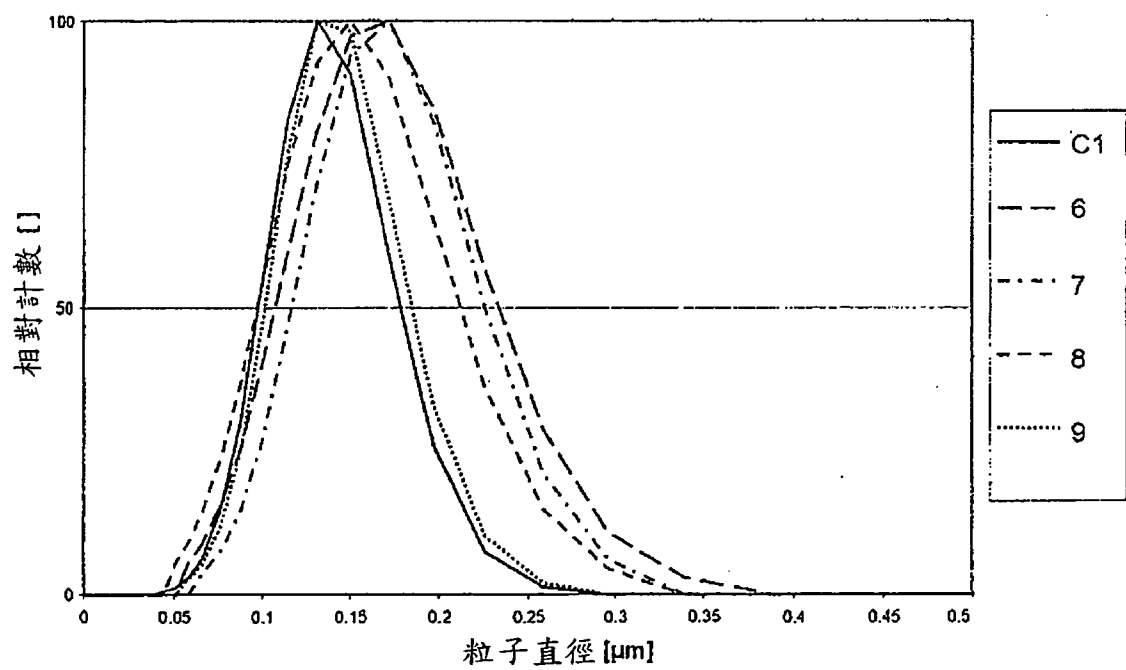


圖4