



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201615342 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：104125197 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 04 日
 (51)Int. Cl. : **B24B37/24 (2012.01)** **H01L21/304 (2006.01)**
 (30)優先權：2014/08/22 美國 14/465,934
 (71)申請人：羅門哈斯電子材料 C M P 控股公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. (US)
 美國
 陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
 美國
 (72)發明人：錢 百年 QIAN, BAINIAN (US) ; 拉夫耶二世 雷蒙 L LAVOIE, JR., RAYMOND L. (US) ; 狄羅特 馬提 DEGROOT, MARTY (CA) ; 李振彬 LEE, BENSON (TW)
 (74)代理人：洪武雄；陳昭誠
 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：8 共 27 頁

(54)名稱

聚胺酯研磨墊

POLYURETHANE POLISHING PAD

(57)摘要

研磨墊係用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者。研磨墊包括經由 H₁₂MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成之鑄塑聚胺酯聚合材料，用以形成異氰酸酯封端反應產物。異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分比之未反應之 NCO，並且具有 102 至 109 百分比之 NH₂ 對 NCO 當量比。異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化。該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350MPa 之切變儲存模數 G'、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30MPa 之切變耗損模數 G"。研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率及 0.60 至 0.95g/cm³ 之密度。

The polishing pad is for planarizing at least one of semiconductor, optical and magnetic substrates. The polishing pad includes a cast polyurethane polymeric material formed from a prepolymer reaction of H₁₂MDI/TDI with polytetramethylene ether glycol to form an isocyanate-terminated reaction product. The isocyanate-terminated reaction product has 8.95 to 9.25 weight percent unreacted NCO and has an NH₂ to NCO stoichiometric ratio of 102 to 109 percent. The isocyanate-terminated reaction product is cured with a 4,4'-methylenebis(2-chlororaniline) curative agent. The cast polyurethane polymeric material, as measured in a non-porous state, having a shear storage modulus, G' of 250 to 350 MPa as measured with a torsion fixture at 30°C and 40 °C and a shear loss modulus, G" of 25 to 30 MPa as measured with a torsion fixture at 40°C. The polishing pad having a porosity of 20 to 50 percent by volume and a density of 0.60 to 0.95 g/cm³.

發明摘要

※申請案號：104125197

※申請日：104.8.4

※IPC 分類：B24B 37/24 (2012.01)

H01L 21/304 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚胺酯研磨墊

POLYURETHANE POLISHING PAD

【中文】

研磨墊係用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者。研磨墊包括經由 H₁₂MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成之鑄塑聚胺酯聚合材料，用以形成異氰酸酯封端反應產物。異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分比之未反應之 NCO，並且具有 102 至 109 百分比之 NH₂ 對 NCO 當量比。異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化。該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350 MPa 之切變儲存模數 G'、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30 MPa 之切變耗損模數 G''。研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率及 0.60 至 0.95 g/cm³ 之密度。

【英文】

The polishing pad is for planarizing at least one of semiconductor, optical and magnetic substrates. The polishing pad includes a cast polyurethane polymeric material formed from a prepolymer reaction of H₁₂MDI/TDI with polytetramethylene ether glycol to form an isocyanate-terminated reaction product. The isocyanate-terminated reaction product has 8.95 to 9.25 weight percent unreacted NCO and has an NH₂ to NCO stoichiometric ratio of 102 to 109 percent. The isocyanate-terminated reaction product is cured with a 4,4'-methylenebis(2-chlororaniline) curative agent. The cast polyurethane polymeric material, as measured in a non-porous state, having a shear storage modulus, G' of 250 to 350 MPa as measured with a torsion fixture at 30°C and 40°C and a shear loss modulus, G'' of 25 to 30 MPa as measured with a torsion fixture at 40°C. The polishing pad having a porosity of 20 to 50 percent by volume and a density of 0.60 to 0.95 g/cm³.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無指定代表圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

由於本案的圖為數據圖，並非本案的代表圖。
故本案無指定代表圖。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

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】(中文/英文)

聚胺酯研磨墊

POLYURETHANE POLISHING PAD

【技術領域】

【0001】 本說明書係關於可用於研磨並平坦化基材之研磨墊，尤其係關於以低缺陷水準和加速之金屬移除率平坦化研磨墊。

【先前技術】

【0002】 聚胺酯研磨墊是用於各種高要求精密研磨應用之主要墊型。這些聚胺酯研磨墊對於研磨矽晶圓、有圖晶圓、平板顯示器及磁性儲存碟有效。特別的是，聚胺酯研磨墊為用於製作積體電路之大部分研磨作業提供機械完整性及化學抗性。舉例而言，聚胺酯研磨墊對於耐撕裂具有高強度；具耐磨性可避免研磨期間之磨耗問題；並且對於耐強酸與強腐蝕性研磨溶液之侵蝕具有穩定性。

【0003】 半導體生產典型為含數道化學機械平坦化(CMP)製程。在各 CMP 製程中，研磨墊結合諸如含研磨劑之研磨料漿或無研磨劑之反應性液體等研磨溶液，以平坦化或維持平坦度供接收後續層用之方式移除過剩材料。這些層之堆疊以形成積體電路之方式組合。由於裝置要求更快操作速度、更低漏電流及減少的功率消耗，這些半導體裝置之製作持續變為更複雜。就裝置架構而言，這使得特

5

徵幾何形狀更精細且金屬化層增加。在某些應用中，這些日益嚴格的裝置設計需求正驅使採用更多錫互連插塞或貫孔、以及具有更低介電常數之新介電材料。常因低 k 及超低 k 材料而降低的物理特性，再加上裝置複雜度提升，已導致諸如研磨墊及研磨溶液等 CMP 耗材的需求增大。

【0004】 特別的是，相較於習用的介電質，低 k 與超低 k 介電質易於使機械強度更低且黏附力更差，致使平坦化更困難。另外，隨著積體電路之特徵尺寸縮減，諸如刮損等 CMP 誘發之缺陷性變為更大的問題。再者，積體電路膜厚縮減需要改善缺陷性，同時還要對晶圓基材提供可接受之形貌--這些形貌要求需要更嚴格的平面性、凹陷及沖蝕規格。

【0005】 將聚胺酯鑄塑成料餅並將該等料餅切割成數個薄研磨墊，已證實為用於製造具有一致可重現研磨特性之研磨墊的有效方法。Kulp 等人在美國專利第 7,169,030 中揭示使用高耐張力研磨墊改善平坦化同時仍維持低缺陷性。不幸的是，由這些配方生成之聚胺酯墊缺乏最高要求低缺陷研磨應用所需的金屬移除率及低缺陷性研磨特性。

【發明內容】

【0006】 本發明之一態樣包括一種適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者的研磨墊，該研磨墊包含經由 H₁₂MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成之鑄塑聚胺酯聚合材料，用以形成異氰酸酯封端反應產物，該異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分

比之未反應 NCO、具有 102 至 109 百分比之 NH_2 對 NCO 當量比，該異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化，該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350 MPa 之切變儲存模數 G' 、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30 MPa 之切變耗損模數 G'' (ASTM D5279)，並且該研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率及 0.60 至 0.95 g/cm^3 之密度。

【0007】 本發明之另一態樣提供一種適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者的研磨墊，該研磨墊包含經由 H_{12} MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成之鑄塑聚胺酯聚合材料，用以形成異氰酸酯封端反應產物，該異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分比之未反應 NCO、具有 103 至 107 百分比之 NH_2 對 NCO 當量比，該異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化，該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350 MPa 之切變儲存模數 G' 、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30 MPa 之切變耗損模數 G'' (ASTM D5279)，其中在 40°C 下之切變儲存模數 G' 對在 40°C 下之切變耗損模數 G'' 的比率為 8 至 15，並且該研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率及 0.60 至 0.95 g/cm^3 之密度。

【圖式簡單說明】

【0008】 第 1 圖為柱狀圖，其繪示利用本發明之研磨 s

墊所達到之改良型 TEOS 介電質移除率。

【0009】 第 2 圖為作圖，其繪示料漿流量範圍內所達到之改良型 TEOS 及熱氧化物介電質移除率。

【0010】 第 3 圖為示意圖，其繪示化學機械平坦化前之有圖晶圓之截面。

【0011】 第 4 圖繪示以 $500\ \mu\text{m}/500\ \mu\text{m}$ 線／間隔(L/S) 縮減階梯高度所需的晶圓材料移除。

【0012】 第 5 圖繪示以 $25\ \mu\text{m}/25\ \mu\text{m}$ 線／間隔(L/S) 之縮減階梯高度所需的晶圓材料移除。

【0013】 第 6 圖測量研磨有圖 TEOS 晶圓時達到平坦化所需的時間。

【0014】 第 7 圖繪出鎢移除率與以 kPa 為單位之載體下壓力的關係。

【0015】 第 8 圖為繪示本發明改良型鎢移除率的柱狀圖。

【實施方式】

【0016】 研磨墊適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者。較佳的是，墊可用於研磨半導體基材。墊具有特定功效之例示性晶圓基材包括鎢研磨及 TEOS 與具有含氧化鈰粒子之料漿的淺溝槽隔離或 STI 研磨。研磨墊包括：包含由 $\text{H}_{12}\text{MDI}/\text{TDI}$ 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成，用以形成異氰酸酯封端反應產物的鑄塑聚胺酯聚合材料。異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分比之未反應 NCO、及 102 至 109 百分比之 NH_2 對 NCO 5

當量比。較佳的是，當量比為 103 至 107 百分比。異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化。

【0017】 在 10 rad/s 頻率及 3°C/min 溫升率下，該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350 MPa 之切變儲存模數 G' 、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30 MPa 之切變耗損模數 G'' (ASTM D5279)。較佳的是，在 40°C 下以扭轉夾具測得，墊具有 8 至 15 之切變儲存模數 G' 對切變耗損模數 G'' 之比率。較佳的是，在 40°C 下測得，墊具有 8 至 12 之切變儲存模數 G' 對切變耗損模數 G'' 之比率。切變儲存模數與切變耗損模數這樣的平衡提供高移除率與低缺陷性之優異組合。

【0018】 聚合物對於形成多孔或填充研磨墊有效。就本說明書的目的而言，用於研磨墊之填充劑包括研磨期間去除或溶解之固體粒子、以及液體填充粒子或球體。就本說明書的目的而言，孔隙率包括由諸如以機械方式使氣體起泡進入黏性系統、使氣體注入聚胺酯熔體、使用以氣態產物使用化學反應將氣體原位 (*in situ*)引進、或降低壓力造成溶解氣體形成氣泡等其它手段形成之氣體填充粒子、氣體填充球體及空隙。多孔研磨墊含有至少 0.1 體積百分比之孔隙率或填充劑濃度。這樣的孔隙率或填充劑促使研磨墊有能力在研磨期間轉移研磨流體。較佳的是，研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率或填充劑濃度。關於密 5

度，0.60 至 0.95 g/cm³ 之位準是有效的。較佳的是，0.7 至 0.9 g/cm³ 之密度位準是有效的。

【0019】 在更低孔隙率下，研磨墊缺乏增大之研磨移除率。在更高孔隙率下，研磨墊缺乏高要求平坦化應用必要的勁度。供選擇地，孔的平均直徑小於 100 μm。較佳的是，孔或填充劑粒子的加權平均直徑為 10 至 60 μm。最佳的是，孔或填充劑粒子的加權平均直徑為 15 至 50 μm。

【0020】 控制未反應 NCO 濃度對於控制以填充劑氣體直接或間接形成之孔的孔均勻性尤其有效。這是因為氣體在遠高於且比固體與液體高一程度之率下易於經受熱膨脹。舉例而言，本方法對於鑄塑空心微球體無論是預膨脹或原位膨脹；使用化學發泡劑；以機械方式起泡於氣體中；以及使用諸如氫、二氧化碳、氮、氬、及空氣等溶氣、或諸如超臨界二氧化碳或原位形成為反應產物之氣體等超臨界流體所形成之孔隙率尤其有效

實施例

【0021】 鑄塑聚胺酯料餅是藉由控制型混合(a)使多官能異氰酸酯(亦即甲苯二異氰酸酯，TDI)與多醚為主之聚醇(例如，表中所列可購自 Chemtura Corporation 之 Adiprene® LF750D 及其它者)反應所獲得之 51°C (或基於各種配方之所欲溫度)下之異氰酸酯封端預聚合物；(b)116°C 下之固化劑以及供選擇地(c)空心填充劑(亦即，可得自 Akzo Nobel 之 Expancel® 551DE40d42、461DE20d60、或 461DE20d70)來製備。異氰酸酯封端預聚合物與固化劑之比 5

率係經設定，使得如固化劑中活性氫基(亦即，-OH 基與-NH₂ 基之總和)對異氰酸酯封端預聚合物中未反應異氰酸酯(NCO)基之比率所定義之化學計量係根據如表中所列之各配方來設定。空心填充劑係於添加 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑前先混合成異氰酸酯封端預聚合物。併有空心填充劑之異氰酸酯封端預聚合物接著係使用高切變混合頭予以混合在一起。離開混合頭之後，組合物係以 3 分鐘之週期施配到 86.4 cm(34 吋)直徑的圓形模具以提供約略 8 cm(3 吋)之總澆鑄厚度。在固化烘箱中置放模具之前，允許施配之組合物先凝膠 15 分鐘。接著使用以下週期在固化烘箱中固化模具：將烘箱設定點溫度(oven set point temperature)從環境溫度升至 104°C 計 30 分鐘，然後烘箱設定點溫度保持 104°C 計 15.5 個小時，並接著將烘箱設定點溫度從 104°C 降至 21°C 計 2 個小時。

【0022】 表 1 包括以各種預聚合物、化學計量、孔大小、孔體積及凹槽圖案按上述方法製造的研磨墊配方。固化之聚胺酯料餅接著移離模具，並且在 30°C 至 80°C 的溫度下削片(使用移動刀刃切割)成平均厚度為 1.27 mm(50 密耳)或 2.0 mm(80 密耳)之拋光層。削片係起始自自各料餅的頂端。

【0023】 表 1 列出本研究中所使用之拋光層之主要特性。拋光層墊實施例 1 及 2 係分別以穿孔(P)及穿孔加 AC24 覆蓋物(P+AC24)來表面加工，以使得料漿輸送更順暢。穿孔具有 1.6 mm 之直徑及呈交錯圖案配置間隔在 MD 5

為 5.4 mm 且在 XD 為 4.9 mm。覆蓋物 AC24 為 X-Y 或方形型式之凹槽圖案，其尺寸為 0.6 mm 深、2.0 mm 寬及 40 mm 間距。一 1.02 mm(40 密耳)厚之 Suba™ 400 子墊係堆疊至拋光層。用於墊實施例 3 及 4 之拋光層係分別以 1010 及 K-7 圓形槽來表面加工。該 1010 凹槽的寬度為 0.51 mm(20 密耳)、深度為 0.76 mm(30 密耳)且間距為 3.05 mm(120 密耳)。該 K-7 凹槽的的寬度為 0.51 mm(20 密耳)、深度為 0.76 mm(30 密耳)且間距為 1.78 mm(70 密耳)。

[表 1]

墊	預聚合物	預聚合物(wt%) NCO	NH ₂ 對 NCO 化學計量 (%)	孔大小 (μ m)	體積 孔隙率 (%)	凹槽
1	Adiprene L325	8.95-9.25	105	20	36.4	P
2	Adiprene L325	8.95-9.25	105	20	36.4	P+AC24
3	Adiprene L325	8.95-9.25	105	20	33.1	1010
4	Adiprene L325	8.95-9.25	105	20	34.8	K-7
A	Adiprene L325	8.95-9.25	87	40	30.5	P
B	Adiprene L325	8.95-9.25	87	40	30.5	P+AC24
C	Adiprene LF750D	8.75-9.05	105	20	19.2	P
D	Adiprene L325	8.95-9.25	87	20	33.6	1010
E	Adiprene L325	8.95-9.25	87	40	31.4	1010
F	Adiprene L325	8.95-9.25	105	20	15.7	1010
G	Adiprene L325	8.95-9.25	87	20	17.9	1010
H	Adiprene L325	8.95-9.25	87	40	30.4	1010
I	Adiprene L325	8.95-9.25	87	20	33.0	K-7
J	Adiprene L325	8.95-9.25	87	40	29.7	K-7
K	Adiprene L325	8.95-9.25	87	40	39.1	K-7
L	Adiprene LF750D	8.75-9.05	105	20	16.1	K-7
M	Adiprene LF750D/ Adiprene LFG740D (以重量計 1: 1)	8.75-9.05/ 8.65-9.05	95	20	13.0	K-7

Adiprene®為 Chemtura Corporation 之胺甲酸乙酯預聚合物產品。

Adiprene L325 為 H₁₂MDI/TDI 與具有 8.95 至 9.25 wt% 之未反應 NCO 之聚四甲烯醚甘醇 (PTMEG) 的胺甲酸乙酯預聚合物。

Adiprene LFG740D 為 TDI 與具有 8.65 至 9.05 wt% 未反應 NCO 之乙烯氧化物覆蓋聚丙稀乙二醇 (PPG) 的胺甲酸乙酯預聚合物。

Adiprene LF750D 為具有 8.75 to 9.05 wt% 未反應 NCO 之胺甲酸乙酯 TDI - PTMEG 預聚合物的胺甲酸乙酯預聚合物。

氧化物包覆晶圓研磨

【0024】 使用的料漿為平均粒子大小為 0.1 μ m 之以氧化鈾為主之料漿，其係在用於研磨之製點以 1:9 比率之 DI 水稀釋。研磨係由 Ebara Technologies, Inc. 在 300 mm CMP 研磨系統 FREX300 上進行。底下表 2 匯總研磨條件。

[表 2]

研磨機	FREX300(Ebara)
頭	G2S
下壓力	CAP/RAP/OAP/EAP/RRP/PCP : 500/500/500/500/650/250[HPa] 外形調整之後 : Profile Adjustment : 500/500/450/400/650/250[HPa]
TT/TP	100/107 [rpm]
料漿流率	188 ml/min.
研磨時間	監測/虛設 : 30 秒
修整器	Asahi
修整	DF=100N、工作台 20 rpm、修整器 16 rpm、適配運轉 : 600 s、 非原位 30 s

【0025】 評估兩種類型之氧化物晶圓。這兩種氧化物晶圓為藉由化學氣相沈積形成之 TEOS 氧化物晶圓 (TEOS 代表四乙氧基矽烷之分解產物)、以及熱生長氧化物晶圓 (th-SiO₂)。這兩種類型之氧化物晶圓的移除率係展示於第 1 圖中並匯總於底下表 3 中。

[表 3]

墊	NH ₂ 對 NCO 化學計量 (%)	孔大小 (μ m)	體積 孔隙率 (%)	凹槽	TEOS RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	熱氧化物 RR ($\text{\AA}/\text{min}$)
1	105	20	36.4	P	8342	7344
2	105	20	36.4	P+AC24	9303	7976
A	87	40	30.5	P	5875	5074
B	87	40	30.5	P+AC24	6759	5760
C	105	20	19.2	P	6728	5771

【0026】 TEOS 氧化物晶圓之移除率亦以不同料漿流率加以評估，結果係展示於第 2 圖中。具有 105 百分比化學計量之研磨墊已在不同料漿流率下展示一致更高的 TEOS 移除率。

TEOS 有圖晶圓研磨

【0027】 表 4 列出有圖晶圓研究中使用的研磨墊。使用的料漿為平均粒子大小為 $0.1 \mu\text{m}$ 之以氧化鈣為主之料漿，其係在用於研磨之製點以 1:9 比率之 DI 水稀釋。所有的墊全都具有 1.27 mm(50 密耳)穿孔之研磨層及堆疊之 Suba 400 子墊。用於有圖晶圓研究的研磨條件係匯總於表 5 中。

[表 4]

墊	NH ₂ 對 NCO 化學計量 (%)	孔大小 (μm)	體積 孔隙率 (%)	凹槽
1	105	20	36.4	P
A	87	40	30.5	P
C	105	20	19.2	P

[表 5]

研磨機	FREX300(Ebara)
頭	G2S
下壓力	CAP/RAP/OAP/EAP/RRP/PCP : 500/500/500/500/650/250 [HPa] 外形調整之後 : Profile Adjustment : 500/500/450/400/650/250 [HPa]
TT/TP	100/107 [rpm]
料漿流率	188 ml/min.
研磨時間	監測/虛設 : 10 秒
修整器	Asahi
修整	DF=100N、工作台 20 rpm、修整器 16 rpm、適配運轉 : 600 s、 非原位 30 s

【0028】 有圖晶圓具有藉由化學氣相沈積 7000 Å TEOS 所形成的 5000 Å 階梯高度(MIT-STI-764 圖案)。第 3 圖繪示 TEOS 沈積後有圖晶圓之截面。平坦化效率係以 500 μ m/500 μ m 及 25 μ m/25 μ m 之線 / 間隔(L/S)來評估。

【0029】 墊 1 之平坦化效率經發現優於控制墊 A，並且比得上更不多孔且更剛性的控制墊 C，如第 4 及 5 圖所示。更快的階梯高度縮減表示較佳的平坦化效率。再者，墊 1 兼具高移除率及良好的平坦化效率。結果是，可顯著減少達到平坦化之研磨時間，如第 6 圖所示。這個比率表示關於控制墊 A 之用於墊的研磨時間。比率愈低，則墊達到平坦化的效果愈高。

鎢包覆晶圓研磨

【0030】 Applied Materials 在 Mirra™ 研磨機中進行 200 mm 晶圓之鎢研磨。研磨條件係匯總於下文，以供初始

評估 Cabot SSW2000 鎢料漿之用。頂墊為 2.03 mm(80 密耳)厚，係以 1010 凹槽及 1.02 mm(40 密耳)厚之 Suba™ IV 子墊來表面加工。

用於鎢 200 mm 晶圓之研磨條件：

料漿：Cabot SSW2000(在 2.0 wt%之 H₂O₂ 下以去離子水 1：2 稀釋)

料漿流率：125 ml/min

料漿滴點：離中心約 66 mm 處

調態器：Saesol AM02BSL8031C1-PM

墊適配運轉：113/93rpm、3.2 Kg-f (71b-f) CDF、總共 10 區、3600 秒

非原位製程：113/93 rpm、3.2 Kg-f (71b-f)、總共 10 區、10 秒

凹槽：1010

研磨條件

下壓力：29 kPa (4.2 psi)

平台速度：113 rpm

載體速度：111 rpm

研磨時間：60 秒

【0031】 表 6 匯總主要墊特性，並且在 DI 水與 2.0 wt% H₂O₂ 以 1：2 稀釋下比較鎢移除率與 Cabot SSW2000 料漿。

[表 6]

墊	NH ₂ 對 NCO 化學計量 (%)	孔大小 (μ m)	體積 孔隙率 (%)	凹槽	W RR (Å/min)
3	105	20	33.1%	1010	4349
D	87	20	33.6%	1010	3916
E	87	40	31.4%	1010	3039
F	105	20	15.7%	1010	3380
G	87	20	17.9%	1010	3237
H	87	40	30.4%	1010	2914

【0032】 具有研磨層之墊 3 之鎢移除率顯著更高，係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化之 H12MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇研磨墊，其具有 105%化學計量及 33 體積百分比之細。第 7 圖展示在不同研磨下壓力下具有更高鎢移除率之墊 3。

【0033】 在第二測試系列中，在不同稀釋比(與 DI 水 1:1.5)下之 Cabot SSW2000 料漿及高級鎢料漿亦加以評估。研磨條件係匯總於下文。

工具：Applied Mirra with Titan SP+ Head

料漿 1：W2000 (1:1.5, 2.4 wt% H₂O₂)、70 ml/min

料漿 2：高級鎢料漿(1:1.8, 2.0 wt% H₂O₂)、100 ml/min

調態圓盤：

用於 W2000 測試之 Kinik PDA32P-2N(IDG-2)

用於高級鎢料漿測試之 3M A3700

具有 W2000 之配方

墊適配運轉：113/93rpm、5.0 Kg-f (11 lb-f) CDF、總共
10 區、30 分鐘

研磨：113/111 rpm、29 kPa (4.2 psi)、60 秒、70 mL/min

調態：非原位：113/93 rpm、5.0 Kg-f (11 lb-f) CDF、
總共 10 區、6 秒

具有高級鎢料漿之配方

墊適配運轉：80/36 rpm、3.2 Kg-f (7 lb-f) CDF、總共
10 區、30 分鐘

研磨：80/81 rpm、21.4 kPa (3.1 psi)、100mL/min、60
秒

調態：非原位：80/36 rpm、3.2 Kg-f (7 lb-f) CDF、總
共 10 區、24 秒

【0034】 所有頂墊全都為 2.03 mm(80 密耳)厚，並且係以圓形 K7 凹槽及 1.02 mm(40 密耳)厚之 Suba IV 子墊來表面加工。表 7 匯總不同研磨墊之主要墊特性、鎢移除率及最大研磨溫度。鎢移除率亦展示於第 8 圖中。再次地，本發明之研磨墊展示顯著更高的移除率。

[表 7]

墊	NH2 對 NCO 化學計量 (%)	孔大小 (μm)	體積 孔隙率 (%)	W2000 RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	W2000 最大溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	W* RR ($\text{\AA}/\text{min}$)	W* 最高溫度 ($^{\circ}\text{C}$)
4	105	20	34.8%	5755	59	1876	39
I	87	20	33.0%	4231	56	1614	36
J	87	40	29.7%	3619	57	1531	33
K	87	40	39.1%	4231	53	1615	33
L	105	20	16.1%	4809	57	NA	NA
M	95	20	13.0%	4585	50	1621	34

* = 高級鎢料漿

NA = 無資料

最高溫度表示研磨期間達到的最高溫度。

物理特性

【0035】 基質物理特性資料表明 H12MDI/TDI 與 105%化學計量下以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化之聚四甲烯醚甘醇的臨界性範圍。無填充試樣係於實驗室以範圍自約 87%至 115%之化學計量製成。硬度測量符合 ASTM-D2240，係使用具有 D 尖(D-tip)之 Shore S1、Model 902 測量工具測量蕭氏 D 硬度 2 秒，然後再 15 秒。其次，儲存切變模數及耗損切變模數係在 10 rad/s 頻率及自 -100°C 至 150°C 之 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 溫升率下以扭轉夾具測得(ASTM D5279)。切變模數試樣的寬度為 6.5 mm、厚度為 1.26 mm 至 2.0 mm 且間隙長度為 20 mm。中值拉伸模數之測試方法(ASTM-D412)係由具有如下幾何形狀之 5 個樣品來測量：總長 4.5 吋(11.4 cm)、總寬 0.75 吋(0.19 cm)、頸長 1.5 吋(3.8 cm)且頸寬 0.25 吋(0.6

cm)之啞鈴形狀。夾持間隔為 2.5 吋(6.35 cm)，輸入軟體的標稱標距為 1.5 吋(頸為 3.81 cm)，十字頭速率為 20 inch/min. (50.8 cm/min.)。

【0036】 物理特性係匯總於表 8 及 9 中。

[表 8]

墊試樣	化學計量	密度, g/cm ³	2 秒時之蕭氏 D	15 秒時之蕭氏 D	G'@30°C, MPa	G'@40°C, MPa	G" 40°C, MPa	G' 90°C, MPa
AA	86.7%	1.16	68	67	239	200	20.4	72.5
BB	91.8%	1.16	71	70	256	216	23.9	81.1
CC	95.3%	1.18	68	67	284	240	22.3	84.2
DD	100.5%	1.17	71	69	281	237	26.2	85.7
EE	103.0%	1.17	71	69	312	263	25.4	90.9
FF	105.2%	1.15	71	69	323	270	26.8	92.4
GG	108.3%	1.15	72	69	321	265	26.2	84.5
HH	110.8%	1.16	71	69	297	246	26.3	76.9
II	117.4%	1.17	67	66	269	215	26	60.7

[表 9]

墊試樣	化學計量	抗拉強度中值, (psi)	抗拉強度中值, (MPa)	彈性模數中值 (psi)	彈性模數中值 (MPa)	25%伸長模數 (psi)	25%伸長模數 (MPa)	100%伸長模數 (psi)	100%伸長模數 (MPa)
AA	86.7%	5372	37	57147	394	3905	27	4764	33
BB	91.8%	5545	38	60635	418	4115	28	4836	33
CC	95.3%	6011	41	62412	430	4282	30	4954	34
DD	100.5%	5363	37	64914	448	4379	30	4907	34
EE	103.0%	4790	33	67554	466	4450	31	4931	34
FF	105.2%	4761	33	67216	464	4460	31	4927	34
GG	108.3%	4622	32	64893	448	4319	30	4635	32
HH	110.8%	4469	31	66564	459	4343	30	4577	32
II	117.4%	4430	31	61026	421	4266	29	4302	30

S

【0037】 總言之，配方、切變儲存模數、切變耗損模數及孔隙率之特定組合提供鎢及 TEOS 研磨特性。再者，本研磨墊已比目前工業標準 IC1000 或 VP5000 研磨墊在 TEOS 片體晶圓研磨時展示顯著更高的移除率。

【符號說明】

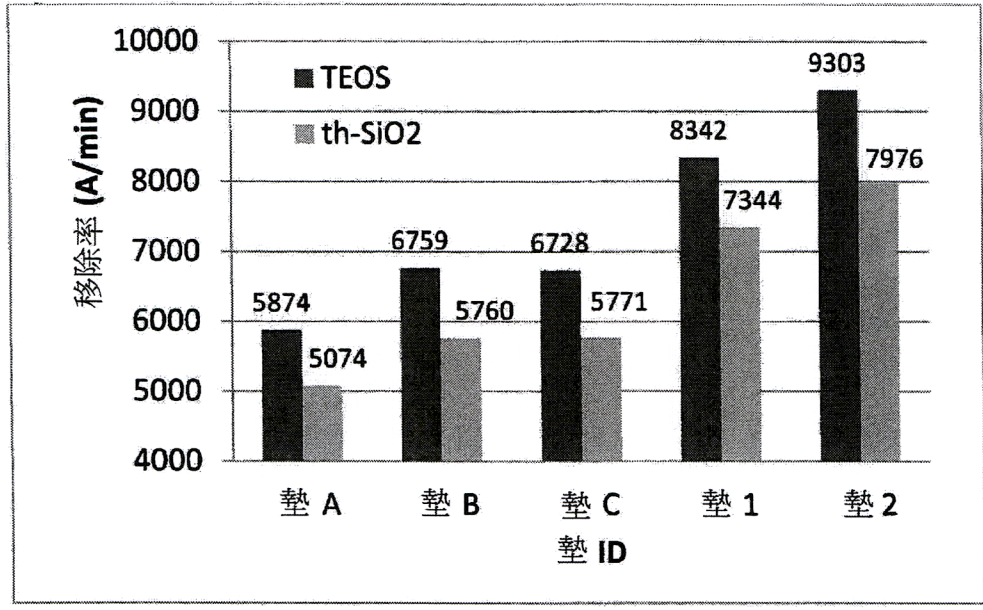
無。

申請專利範圍

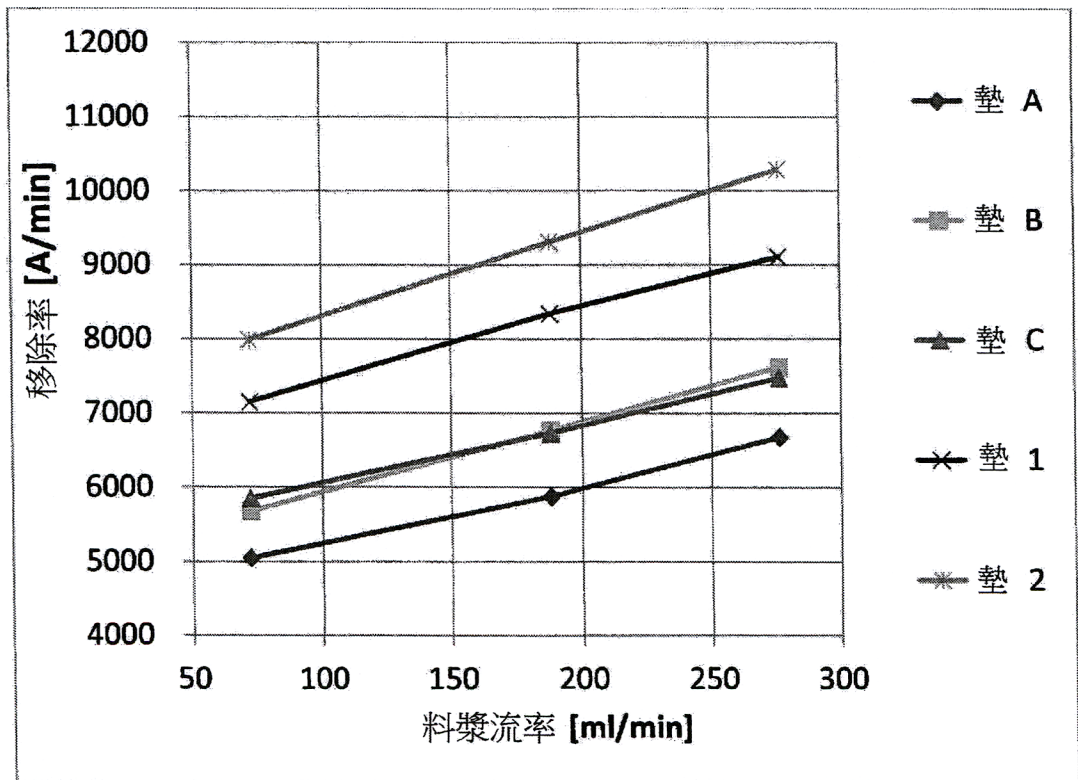
1. 一種適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者的研磨墊，該研磨墊包含經由 H₁₂MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成之鑄塑聚胺酯聚合材料以形成異氰酸酯封端反應產物，該異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分比之未反應 NCO、具有 102 至 109 百分比之 NH₂ 對 NCO 當量比，該異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化，該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350 MPa 之切變儲存模數 G'、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30 MPa 之切變耗損模數 G'' (ASTM D5279)，以及該研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率及 0.60 至 0.95 g/cm³ 之密度。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之研磨墊，其中在 40°C 下之切變儲存模數 G' 對在 40°C 下之切變耗損模數 G'' 的比率為 8 至 15。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之研磨墊，其中該異氰酸酯封端反應產物與該 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)具有 103 至 107 百分比之 NH₂ 對 NCO 當量比。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之研磨墊，其中該研磨墊包括具有小於 100 μm 平均直徑之孔。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之研磨墊，其中該密度為 0.7 至 0.9 g/cm³。

6. 一種適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者的研磨墊，該研磨墊包含經由 H₁₂MDI/TDI 與聚四甲烯醚甘醇之預聚合物反應所形成之鑄塑聚胺酯聚合材料以形成異氰酸酯封端反應產物，該異氰酸酯封端反應產物具有 8.95 至 9.25 重量百分比之未反應 NCO、具有 103 至 107 百分比之 NH₂ 對 NCO 當量比，該異氰酸酯封端反應產物係以 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)固化劑進行固化，該鑄塑聚胺酯聚合材料在非多孔狀態下測得具有在 30°C 與 40°C 下以扭轉夾具所測得 250 至 350 MPa 之切變儲存模數 G'、及在 40°C 下以扭轉夾具所測得 25 至 30 MPa 之切變耗損模數 G'' (ASTM D5279)，其中在 40°C 下之切變儲存模數 G' 對在 40°C 下之切變耗損模數 G'' 的比率為 8 至 15，以及該研磨墊具有 20 至 50 體積百分比之孔隙率及 0.60 至 0.95 g/cm³ 之密度。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨墊，其中在 40°C 下之切變儲存模數 G' 對在 40°C 下之切變耗損模數 G'' 的比率為 8 至 12。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨墊，其中該異氰酸酯封端反應產物與該 4,4'-甲烯雙(2-氯苯胺)具有 104 至 106 百分比之 NH₂ 對 NCO 當量比。
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨墊，其中該研磨墊包括具有 10 至 60 μm 平均直徑之孔。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之研磨墊，其中該密度為 0.70 至 0.80 g/cm³。

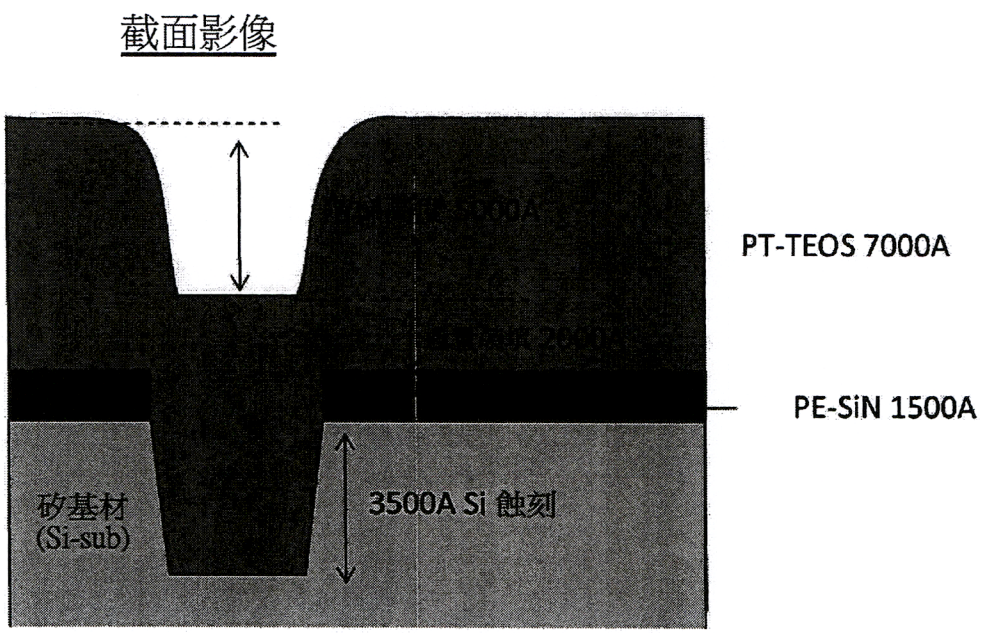
圖式



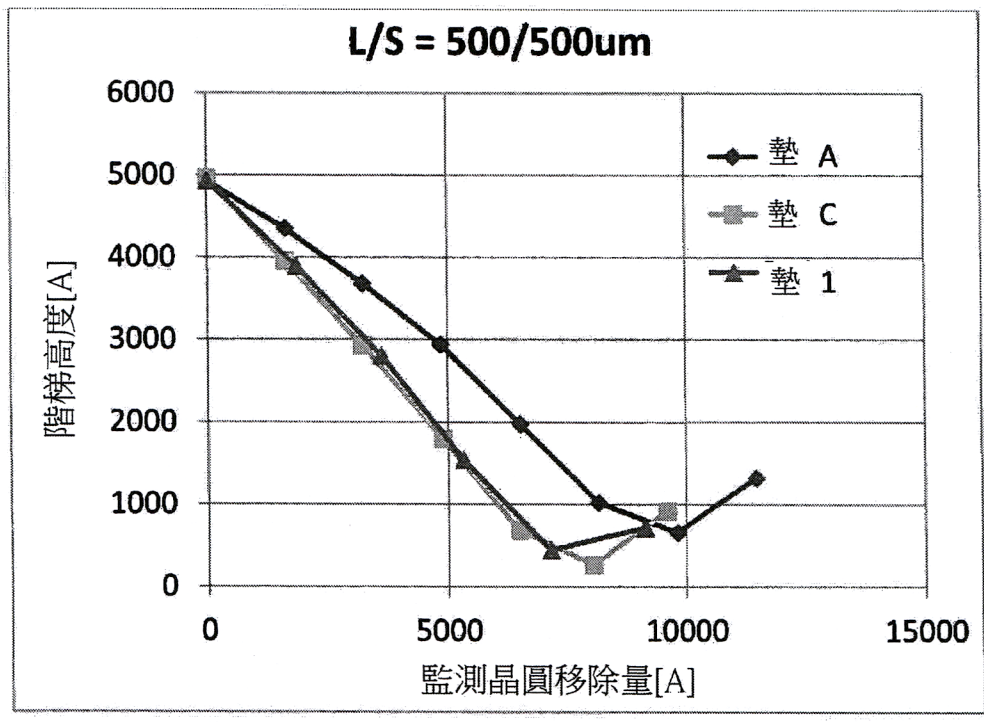
第1圖



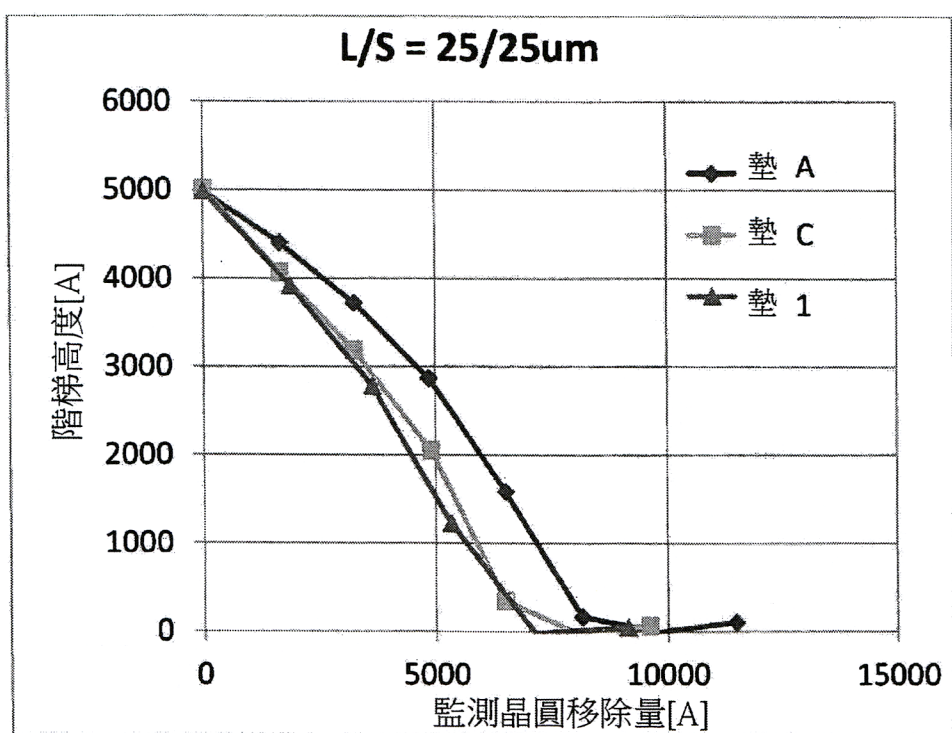
第2圖



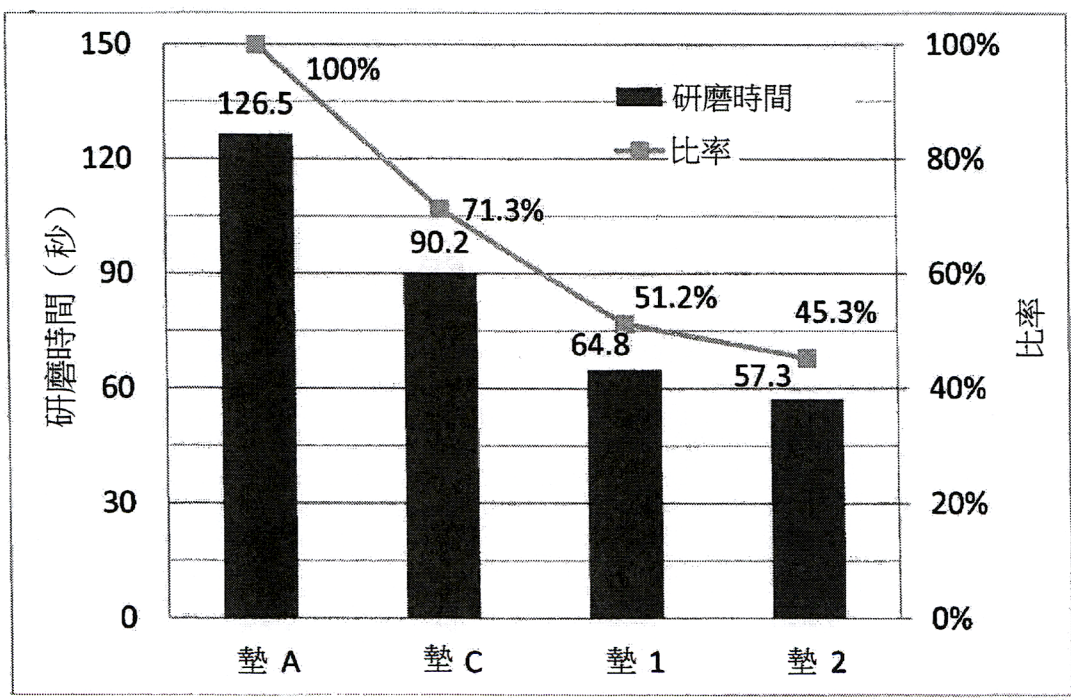
第3圖



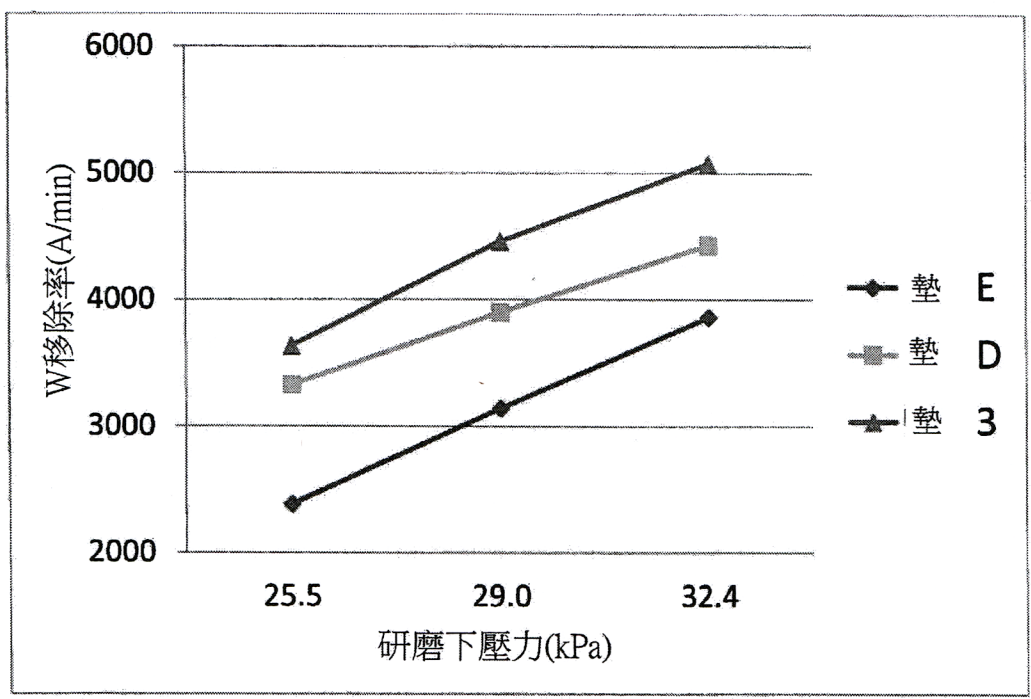
第4圖



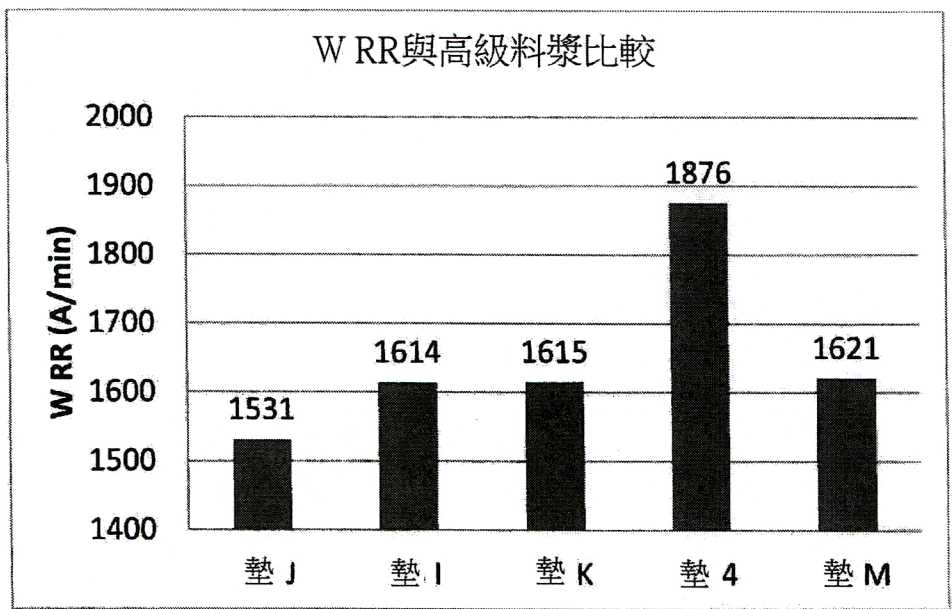
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖