



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111745534 A

(43)申请公布日 2020.10.09

(21)申请号 202010222116.5

(22)申请日 2020.03.26

(30)优先权数据

10-2019-0035204 2019.03.27 KR

(71)申请人 SKC株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 尹晟勋 许惠映 尹鍾旭 徐章源
安宰仁

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦

(51)Int.Cl.

B24B 37/24(2012.01)

B24D 11/00(2006.01)

H01L 21/304(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

使缺陷发生率最小化的抛光垫及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种使缺陷发生率最小化的抛光垫及其制备方法。由于所述抛光垫包含具有壳的细小空心颗粒,所述壳的玻璃化转变温度(T_g)可调节,从而可控制所述壳的硬度和抛光层表面上的微孔的形状。由于所述抛光层中的Si含量可调节,从而可以防止由硬质添加剂引起的半导体衬底的表面损伤。因此,所述抛光垫可以在CMP工艺期间提供高的抛光速率,同时能够使诸如在半导体衬底表面上的划痕等的缺陷的发生率最小化。

1. 一种抛光垫,其包括抛光层,
其中,所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒,
所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(T_g)为110℃或以下,并且所述抛光层满足以下关系式(1):

$$0 < \frac{DSi}{STg} \leq 15 \quad (1)$$

在上述关系式中,

DSi是相对于所述抛光层总重量的Si含量(ppmw,按重量计的百万分之一),

STg是所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(℃),

并且DSi/STg是不包括单位的值之间的比例。

2. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(T_g)为70℃至110℃,并且所述抛光层中的Si含量小于1,000ppmw。

3. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述细小空心颗粒的平均粒径为10μm~70μm。

4. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,相对于所述抛光层的总重量,所述细小空心颗粒的用量为0.1重量%~3重量%。

5. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述细小空心颗粒的壳包含选自偏二氯乙烯类共聚物、丙烯腈类共聚物、甲基丙烯腈类共聚物和丙烯酸类共聚物中的至少一种,并且所述细小空心颗粒包含具有1至7个碳原子的烃。

6. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光层具有多个暴露于外部的具有敞开孔结构的微孔,其中,所述微孔来源于所述细小空心颗粒。

7. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光层的表面硬度为50肖氏D至70肖氏D,并且

所述抛光垫对钨层的抛光速率(或去除速率)为700Å/min或以上。

8. 一种抛光垫的制备方法,其包括:

制备包含氨基甲酸酯类预聚物的第一原料组合物;

制备包含固化剂的第二原料组合物;

制备包含具有壳的细小空心颗粒的第三原料组合物;

将所述第一原料组合物与所述第二原料组合物和所述第三原料组合物依次或同时混合以制备原料混合物;和

将所述原料混合物注入模具中并进行固化以获得抛光层,

其中,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(T_g)为110℃或以下,并且所述抛光层满足以下关系式(1):

$$0 < \frac{DSi}{STg} \leq 15 \quad (1)$$

在上述关系式中,

DSi是相对于所述抛光层总重量的Si含量(ppmw,按重量计的百万分之一),

STg是所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(℃),

并且DSi/STg是不包括单位的值之间的比例。

9. 如权利要求8所述的抛光垫的制备方法,其特征在于,在所述第三原料组合物的制备中,所述细小空心颗粒包含5重量%或以下的SiO₂。

10. 一种制备半导体器件的方法,其包括使用抛光垫抛光半导体衬底的表面,

其中,所述抛光垫包括抛光层,

所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒,

所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(T_g)为110℃或以下,并且所述抛光层满足以下关系式(1):

$$0 < \frac{DSi}{STg} \leq 15 \quad (1)$$

在上述关系式中,

DSi是相对于所述抛光层总重量的Si含量(ppmw,按重量计的百万分之一),

STg是所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(℃),

并且DSi/STg是不包括单位的值之间的比例。

使缺陷发生率最小化的抛光垫及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使缺陷发生率最小化的抛光垫及其制备方法。更具体地,实施方案涉及在抛光半导体衬底等时提供高抛光速率同时减少缺陷发生的抛光垫,其制备方法以及使用所述抛光垫制备半导体器件的方法。

背景技术

[0002] 半导体制备中的化学机械平坦化 (CMP) 工艺是指将半导体衬底如晶圆固定到压头并与安装在压板上的抛光垫的表面接触,然后在所述压板和压头相对移动的同时在所述晶圆上施加浆料进行化学处理,从而机械地使所述半导体衬底上的不规则部分平坦化的步骤。

[0003] 抛光垫是在这种CMP工艺中起重要作用的基本部件。通常,抛光垫包括一由聚氨酯类树脂组成的抛光层和一支撑层,所述抛光层在其表面上具有用于大浆料流的凹槽和用于支撑细浆料流的孔。所述抛光层中的孔可以通过使用具有细小空心结构的固相发泡剂、使用挥发性液体的液相发泡剂、诸如惰性气体的气相发泡剂等形成,或者通过化学反应产生的气体形成。

[0004] 由于所述包含孔的抛光层在CMP工艺期间直接与半导体衬底的表面相互作用,其影响了半导体衬底的表面的加工质量。特别地,在CMP工艺期间的抛光速率和缺陷(如划痕)的发生率敏感地随抛光层的组分、物理性质和孔形状而变化。在构成抛光层的原材料中,具有比半导体衬底更高的硬度的材料可以是发泡剂和添加剂。特别地,在具有细小空心结构的固相发泡剂的情况下,壳或壳中所含的添加剂以及在制备抛光层中使用的其他硬质添加剂的硬度可能会导致半导体衬底的质量下降。

[0005] 具体地,固相发泡剂的壳构成在抛光层的表面上形成的敞开孔的壳。所述壳的硬度通常很高,以在制备抛光垫的过程中,防止固相发泡剂破裂并保持孔的形状。另外,可以在固相发泡剂的生产和储存中加入脱模剂例如二氧化硅,以防止细小空心颗粒之间的熔合。另外,可以在制备抛光层的过程中使用有机硅类添加剂。这样的硬质壳和添加剂可能会在CMP工艺期间对半导体衬底造成划痕和表面损坏。

[0006] 同时,所述具有细小空心结构的常规固相发泡剂可能需要具有优异的机械性能的壳,以在制备抛光垫的过程中,防止固相发泡剂破裂并保持孔的形状。然而,如上所述,在CMP工艺期间,所述硬质壳或包含在壳中的添加剂以及在抛光层的制备中使用的其他硬质添加剂可能导致半导体的缺陷(如划痕)。

[0007] 作为本发明人进行的研究的结果,发现可以通过调节所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度进而控制所述壳的硬度和抛光层表面的孔的形状,以及通过调节用于防止所述细小空心颗粒与其他在制备抛光层中使用的硬质添加剂之间的熔合的硬质硅类脱模剂的含量,来在CMP工艺期间提高抛光速率,同时显著减少缺陷。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明的目的在于提供一种抛光垫,其在CMP工艺期间抛光半导体衬底时提供了高抛光速率,同时减少了缺陷的发生,以及制备该抛光垫的方法和使用该抛光垫制备半导体器件的方法。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明提供一种抛光垫,其包括抛光层,

[0012] 其中,所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(Tg)为110℃或以下,并且所述抛光层满足以下关系式(1):

$$[0013] \quad 0 < \frac{DSi}{STg} \leq 15 \quad (1)$$

[0014] 在上述关系式中,DSi是相对于所述抛光层总重量的Si含量(ppmw,按重量计的百万分之一),STg是所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(℃),并且DSi/STg是不包括单位的值之间的比例。

[0015] 根据另一实施方案,提供了一种制备抛光垫的方法,其包括:制备包含氨基甲酸酯类预聚物的第一原料组合物;制备包含固化剂的第二原料组合物;制备包含具有壳的细小空心颗粒的第三原料组合物;将所述第一原料组合物与所述第二原料组合物和所述第三原料组合物依次或同时混合以制备原料混合物;和将所述原料混合物注入模具中并进行固化以获得抛光层,其中,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(Tg)为110℃或以下,并且所述抛光层满足上述关系式(1)。

[0016] 根据又一实施方案,提供了一种制备半导体器件的方法,其包括使用抛光垫抛光半导体衬底的表面,其中,所述抛光垫包括抛光层,所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(Tg)为110℃或以下,并且所述抛光层满足上述关系式(1)。

[0017] 本发明的有益效果

[0018] 根据实施方案的抛光垫包含具有壳的细小空心颗粒,通过调节所述壳的玻璃化转变温度(Tg),从而控制所述壳的硬度和抛光层表面上的孔的形状。由于所述抛光层中的Si含量可调节,从而可以防止由硬质添加剂引起的半导体衬底的表面损伤。

[0019] 因此,所述抛光垫可以在CMP工艺期间提供高的抛光速率,同时能够使诸如在半导体衬底表面上的划痕等的缺陷的发生率最小化。

[0020] 因此,可以将所述抛光垫应用于包括CMP工艺的制备半导体器件的工艺中,以提供高质量的半导体器件。

具体实施方式

[0021] 在下文中,将详细描述本发明。

[0022] 在以下实施方案的描述中,在提到每个层、垫或片在另一层、垫或片“之上”或“之下”形成时,不仅可指一个元件“直接”在另一元件之上或之下形成,还可指一个元件“间接”在另一元件之上或之下形成,另一个或多个元件介于它们之间。

[0023] 另外,除非另有说明,否则本文所使用的组分的物理性质、尺寸等有关的所有数值

范围应理解为由术语“约”修饰。

[0024] 抛光垫

[0025] 根据一个实施方案的抛光垫包括抛光层，

[0026] 其中，所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒，所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度 (T_g) 为 110°C 或以下，并且所述抛光层满足以下关系式 (1)：

$$[0027] \quad 0 < \frac{DSi}{STg} \leq 15 \quad (1)$$

[0028] 在上述关系式中， DSi 是相对于所述抛光层总重量的 Si 含量 (ppmw, 按重量计的百万分之一)， STg 是所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度 ($^{\circ}\text{C}$)，并且 DSi/STg 是不包括单位的值之间的比例。

[0029] 在上述关系式 (1) 中， DSi/STg ，例如，可为 1 至 10、1 至 8、1 至 5、1 至 3、3 至 15、5 至 15、7 至 15、3 至 10、或 3 至 7。具体地，在上述关系式 (1) 中， DSi/STg 可为 1 至 5。

[0030] 如果所述表示所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度 (T_g) 与所述抛光层中的 Si 含量之间的关系的关系式 (1) 的值在所述优选范围内，则可以防止在抛光垫的制备工艺中微孔变形，从而在 CMP 工艺期间保证了用于浆料的平滑流道，同时使诸如可能发生在半导体衬底表面上的划痕等的缺陷的发生率最小化。

[0031] 抛光层

[0032] 所述抛光层包括聚氨酯树脂并且可以是多孔的。

[0033] 所述氨基甲酸酯类聚合物可以通过氨基甲酸酯类预聚物与固化剂之间的反应来形成。

[0034] 具体地，所述抛光层可以由包含氨基甲酸酯类预聚物、固化剂、细小空心颗粒和其他添加剂的组合物形成。

[0035] 细小空心颗粒

[0036] 所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒。

[0037] 所述细小空心颗粒在所述抛光层的表面 (即抛光表面) 上形成微孔。如果所述壳的硬度高，则它们可能会损坏与它们相互作用的半导体衬底的表面。因此，有必要调节所述壳的硬度，这可以通过调节所述壳的玻璃化转变温度 (T_g) 来实现。即，通过降低所述壳的玻璃化转变温度，可以在 CMP 工艺期间使诸如在半导体衬底表面上的划痕等的缺陷的发生率最小化。

[0038] 同时，如果所述壳的玻璃化转变温度太低，则在制备工艺中所述细小空心颗粒之间可能发生熔合。另外，由于所述颗粒的变形和破裂，在所述抛光层的表面上形成的微孔可能变形或被去除，从而难以确保用于浆料的平滑流道。

[0039] 因此，需要将所述壳的玻璃化转变温度调节至特定范围以解决上述问题。

[0040] 在所述实施方案的抛光垫中，所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度 (T_g) 为 110°C 或以下。

[0041] 例如，所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度 (T_g) 可以是 70°C 至 110°C 、 80°C 至 110°C 、 90°C 至 110°C 、 100°C 至 110°C 、 70°C 至 100°C 、 70°C 至 90°C 、或 80°C 至 100°C 。具体地，所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度 (T_g) 可以是 70°C 至 90°C 。

[0042] 在所述优选范围内，可以防止在制备抛光垫的工艺中的微孔变形，从而确保浆料

的平滑流道,同时在CMP工艺期间使诸如可能在半导体衬底表面上出现的划痕等的缺陷最小化。

[0043] 所述细小空心颗粒的平均粒径可以为 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ 、或 $30\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 。具体地,所述细小空心颗粒的平均粒径可以为 $10\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ 。更具体地,所述细小空心颗粒的平均粒径可以为 $30\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 。在所述优选范围内,更有利于在合适的浆料流速下改善所述CMP工艺的性能。

[0044] 所述细小空心颗粒的壳的厚度可以为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 。例如,可以是 $0.05\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。由于所述细小空心颗粒具有厚度在上述范围内的壳,因此可以在所述抛光层中形成合适的孔结构,从而赋予合适的硬度以改善所述抛光垫的表面的抛光性能。

[0045] 在这种情况下,所述细小空心颗粒的平均粒径是指包含所述细小空心颗粒的壳的厚度在内的总直径。更具体地,在制备抛光垫的过程中,所述细小空心颗粒可被加热而膨胀。在这种情况下,所述细小空心颗粒的平均粒径可以是这种膨胀后的平均粒径。

[0046] 所述细小空心颗粒可在其中包含气相或液相发泡剂。即,所述气相或液相发泡剂可被所述壳包封在所述细小空心颗粒内部。当被加热时,这种气相或液相发泡剂可以热膨胀或汽化以增加其体积,由此可以使所述壳膨胀。因此,所述细小空心颗粒的壳可以由在被加热时变软的材料制成。

[0047] 例如,所述细小空心颗粒的壳可以包含热塑性树脂。具体地,它们可以包含选自偏二氯乙烯类共聚物、丙烯腈类共聚物、甲基丙烯腈类共聚物和丙烯酸类共聚物中的至少一种。

[0048] 另外,所述细小空心颗粒可在其中包含具有低分子量的烃。具体地,所述细小空心颗粒可以在其中包含具有1至7个碳原子的烃。所述具有1至7个碳原子的烃可以是乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、丁烯、异丁烯、正戊烷、异戊烷、新戊烷、正己烷和庚烷中的至少一种。

[0049] 相对于所述抛光层的总重量,所述细小空心颗粒的用量可以为0.1重量%至3重量%。或者,相对于所述抛光层的总重量,所述细小空心颗粒的用量可以为1重量%至2重量%。在所述优选范围内,更有利于实施能够提高CMP工艺性能的浆料流速。

[0050] 所述抛光层包括多个微孔。具体地,所述微孔可以由所述细小空心颗粒形成。因此,所述微孔的平均直径可以与所述细小空心颗粒的平均粒径相同。

[0051] 所述微孔可以具有敞开孔或封闭孔的结构。具体地,所述抛光层具有暴露于外部的具有敞开孔结构的多个微孔,其中所述微孔可以来源于所述细小空心颗粒。更具体地,在修整所述抛光层的表面期间,所述细小空心颗粒的壳被部分切割,从而可以形成具有所述敞开孔结构的微孔。

[0052] 即,所述细小空心颗粒在所述抛光层的表面上形成具有敞开孔结构的微孔,其在CMP工艺期间用作施加在所述抛光层上的浆料的微流体通道。

[0053] 所述抛光层的表面(即抛光表面)的面积中的所述微孔的总面积可以为30%至60%、35%至50%或35%至43%。

[0054] 此外,相对于所述抛光层的总体积,所述抛光层可包含20体积%至70体积%的微孔。即,所述抛光层的孔隙率可以为20体积%至70体积%。

[0055] 另外,所述抛光层可以在其表面上具有用于机械抛光的凹槽。所述凹槽可以具有

机械抛光所需的深度、宽度和间隔,没有特别限制。

[0056] 抛光层的特性

[0057] 在根据所述实施方案的抛光垫中,所述抛光层中的Si含量可以小于1,000ppmw。所述Si的含量是基于重量的。即,当所述抛光层的总重量为100重量%时,所述抛光层中的Si含量可以小于0.1重量%。

[0058] 例如,所述抛光层中的Si含量可以小于800ppmw、小于700ppmw、小于600ppmw、小于500ppmw或小于400ppmw。具体地,所述抛光层中的Si含量可以小于500ppmw。或者,所述抛光层中的Si含量可以为100ppmw至900ppmw、100ppmw至700ppmw或100ppmw至500ppmw。

[0059] 在这种情况下,可以通过ICP分析来测量所述抛光层中的Si含量。

[0060] 所述抛光层中的Si可以来源于各种来源。例如,其可以来源于在制备所述细小中空颗粒中所用的硅类脱模粉末,例如, SiO_2 粉末等。或者,它可以来源于在制备所述抛光层中使用的硅类添加剂。因此,通过调节所述抛光层中的Si含量至上述范围,可以在使用所述抛光垫的CMP工艺期间使诸如在半导体衬底表面上的划痕等的缺陷的发生率最小化。

[0061] 作为具体实例,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度可以为70°C至110°C,并且相对于所述抛光层的总重量,所述Si的含量可以小于1,000ppmw。作为另一个具体实例,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度可以为70°C至90°C,并且相对于所述抛光层的总重量,所述Si的含量可以小于500ppmw。

[0062] 所述抛光层的厚度可以是0.8mm至5.0mm、1.0mm至4.0mm、1.0mm至3.0mm、1.5mm至2.5mm、1.7mm至2.3mm或2.0mm至2.1mm。在上述范围内,作为抛光垫的基本物理性质可以充分展现,同时上部和下部之间的微孔的粒径变化最小。

[0063] 所述抛光层的表面硬度可以为50肖氏D至70肖氏D。例如,所述抛光层的表面硬度可以为50肖氏D至60肖氏D、60肖氏D至70肖氏D或55肖氏D至65肖氏D。

[0064] 所述抛光垫对钨层的抛光速率(或去除速率)可以为700Å/min或以上。或者,所述抛光垫对钨层的抛光速率(或去除速率)可以为700Å/min或以上。

[0065] 支撑层

[0066] 另外,所述抛光垫可进一步包括设置在所述抛光层的一侧上的支撑层。

[0067] 所述支撑层用于支撑所述抛光层并吸收和分散施加至所述抛光层上的冲击力。因此,所述支撑层的硬度可以小于所述抛光层的硬度。

[0068] 所述支撑层可以处于包含微孔的多孔结构中。例如,所述支撑层可以由无纺布或绒面革组成。

[0069] 粘合剂层

[0070] 所述抛光垫可以进一步包括介于所述抛光层和支撑层之间的粘合剂层。

[0071] 所述粘合剂层用于将所述抛光层和所述支撑层彼此粘合。

[0072] 所述粘合剂层可以包括热熔粘合剂。所述热熔粘合剂可以是选自聚氨酯树脂、聚酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯树脂、聚酰胺树脂和聚烯烃树脂中的至少一种。具体地,所述热熔粘合剂可以是选自聚氨酯树脂和聚酯树脂中的至少一种。

[0073] 制备抛光垫的方法

[0074] 根据一个实施方案的制备抛光垫的方法包括制备包含氨基甲酸酯类预聚物的第

一原料组合物;制备包含固化剂的第二原料组合物;制备包含具有壳的细小空心颗粒的第三原料组合物;将所述第一原料组合物与所述第二原料组合物和所述第三原料组合物依次或同时混合以制备原料混合物;和将所述原料混合物注入模具中并进行固化以获得抛光层,其中,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(T_g)为110℃或以下,且相对于所述抛光层的总重量,所述Si含量小于1,000ppmw。

[0075] 所述第一原料中所含的预聚物通常是指具有相对较低分子量的聚合物,其中为了方便在生产过程中模制产品,聚合度被调节至中间水平。例如,所述氨基甲酸酯类预聚物的重均分子量(M_w)可以为500g/mol至3,000g/mol、600g/mol至2,000g/mol、或700g/mol至1,500g/mol。预聚物可以单独成型,或者也可以在与另一种可聚合化合物或固化剂进一步反应后成型,以形成最终产品。

[0076] 所述氨基甲酸酯类预聚物包括至少一种二异氰酸酯单体和至少一种多元醇的预聚合反应产物。

[0077] 所述至少一种二异氰酸酯单体可以是至少一种芳香族二异氰酸酯单体和/或至少一种脂肪族二异氰酸酯单体。例如,它可以是选自甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate,TDI)、1,5-萘二异氰酸酯(naphthalene-1,5-diisocyanate)、对苯二异氰酸酯(p-phenylene diisocyanate)、二甲基联苯二异氰酸酯(tolidine diisocyanate)、二苯基甲烷二异氰酸酯(diphenylmethane diisocyanate,MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate,HDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(dicyclohexylmethane diisocyanate,H12MDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate)中的至少一种。

[0078] 包含在所述第二原料中的固化剂可以是胺化合物和醇化合物中的至少一种。具体地,所述固化剂可以包含选自芳香族胺、脂肪族胺、芳香族醇和脂肪族醇中的至少一种化合物。

[0079] 例如,所述固化剂可以是4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(4,4'-methylenebis(2-chloroaniline),MOCA)、二乙基甲苯二胺(diethyltoluenediamine,DETDA)、二氨基二苯基甲烷(diaminodiphenyl methane)、二氨基二苯砜(diaminodiphenyl sulphone)、间亚二甲苯基二胺(m-xylylene diamine)、异佛尔酮二胺(isophoronediamine)、乙二胺(ethylenediamine)、二亚乙基三胺(diethylenetriamine)、三亚乙基四胺(triethylenetetramine)、聚亚丙基二胺(polypropylenediamine)、聚丙烯三胺(polypropylenetriamine)、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷(trimethylolpropane)和双(4-氨基-3-氯苯基)甲烷(bis(4-amino-3-chlorophenyl)methane)中的至少一种。

[0080] 所述第三原料组合物中所含的细小空心颗粒的种类和构型如上所述。

[0081] 可以使用脱模剂如SiO₂来防止所述细小空心颗粒在储存期间的熔合。然而,这样的脱模剂可能具有高硬度并且可能在CMP工艺期间损坏半导体衬底的表面。

[0082] 因此,在所述第三原料组合物的制备中使用的细小空心颗粒中的SiO₂的含量可以为10重量%或以下,7重量%或以下,5重量%或以下,3重量%或以下,或1重量%或以下。

[0083] 具体地,在所述第三原料组合物的制备中的细小空心颗粒可以包含5重量%或以下的SiO₂。

[0084] 另外,制备所述原料混合物的步骤可以通过将所述第一原料组合物与所述第二原料组合物混合,然后再与所述第三原料组合物进一步混合,或通过将所述第一原料组合物与所述第三原料组合物混合,然后再与所述第二原料组合物混合。

[0085] 另外,制备所述原料混合物的步骤可以在50℃至150℃的条件下进行。如果需要,可以在真空消泡条件下进行。

[0086] 所述将所述原料混合物注入模具中并进行固化的步骤可以在60℃至120℃的温度条件和50kg/m²至200kg/m²的压力条件下进行。

[0087] 另外,上述制备方法还可进一步包括切割由此获得的抛光垫的表面、在其表面上加工凹槽、与下部结合、检查、包装等步骤。这些步骤可以以制备抛光垫的常规方式进行。

[0088] 由于所述抛光垫包括具有壳的细小空心颗粒,通过调节所述壳的玻璃化转变温度(T_g),从而控制所述壳的硬度和抛光层表面上的微孔的形状。由于所述抛光层中的Si含量可调节,从而可以防止由硬质添加剂引起的半导体衬底的表面损伤。因此,所述抛光垫可以在CMP工艺期间提供高的抛光速率,同时能够使诸如在半导体衬底表面上的划痕等的缺陷的发生率最小化。

[0089] 制备半导体器件的方法

[0090] 根据一个实施方案的用于制备半导体器件的方法包括使用根据所述实施方案的抛光垫来抛光半导体衬底的表面。

[0091] 即,根据一个实施方案的用于制备半导体器件的方法包括使用抛光垫抛光半导体衬底的表面,其中,所述抛光垫包括抛光层,所述抛光层包含具有壳的细小空心颗粒,所述细小空心颗粒的壳的玻璃化转变温度(T_g)为110℃或以下,并且,相对于所述抛光层的总重量,所述Si的含量小于1,000ppmw。

[0092] 具体地,当将根据所述实施方案的抛光垫固定到压板上时,在所述抛光垫上布置半导体衬底。在这种情况下,所述半导体衬底的表面与所述抛光垫的抛光表面直接接触。可以将抛光浆料喷射到所述抛光垫上以进行抛光。此后,所述半导体衬底和所述抛光垫相对于彼此旋转,从而抛光所述半导体衬底的表面。

[0093] 实施本发明的实施例

[0094] 在下文中,将参考实施例来详细描述本发明。阐述这些实施例是为了说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0095] 实施例和对比例

[0096] 提供一种铸造机,其配备有用于预聚物、固化剂、惰性气体和反应速率控制剂的罐和进料管线。将氨基甲酸酯类预聚物(NCO含量:8.0%,商品名:PUGL-450D,SKC)加入到预聚物罐中,并且向其中按表1所示的量加入细小空心颗粒,所述细小空心颗粒中的气相发泡剂已经由热塑性树脂组成的壳封装。将它们混合24小时。将固化剂(双(4-氨基-3-氯苯基)甲烷,Ishihara)加入所述固化剂罐,并准备氮气(N₂)和叔胺类化合物作为反应速率控制剂(商品名:A1,Air Product)。

[0097] 将所述原料在搅拌的同时通过各自的进料管线以恒定速率进料到混合头。在这种情况下,所述反应速率控制剂的进料量为所述原料总进料量的0.5重量%。所述惰性气体(氮气)以下表1中所示的量进料。在将所述氨基甲酸酯类预聚物和固化剂进料的同时调节它们的当量比,其中所述总进料量保持在10kg/min的速率。

[0098] 将所述混合的原料注入模具(1000mm×1000mm×3mm)中并固化,以得到固体饼状的成型体。之后,将所述成型体的表面抛光,得到厚度为2mm的抛光层片。此后,在所述抛光层片的表面上形成凹槽,然后通过热熔粘合剂将所述抛光层片与支撑层层压以获得抛光垫。

[0099] 测试例

[0100] 测试所述实施例和对比例中制备的抛光垫的以下项目。所述结果示于表1中。

[0101] (1) 玻璃化转变温度(Tg)

[0102] 用差示扫描量热仪(DSC)以20℃/min的升温速率从40℃至180℃测量所述细小空心颗粒的玻璃化转变温度(Tg)。

[0103] (2) 抛光层中的Si含量

[0104] 使用高频电感耦合等离子体(ICP)通过发光光谱测量所述抛光层样品中的Si含量。

[0105] (3) 抛光速率

[0106] 将所述抛光垫样品安装在CMP机的压板上,安装直径为300mm的硅晶圆,所述硅晶圆上通过CVD工艺沉积了钨(W)层,所述钨层面向所述抛光垫的抛光表面。在将所述钨层以150rpm的速度旋转60秒,并以250mL/min的速率将气相二氧化硅浆料供应到所述抛光垫上的同时,以4.0psi的抛光负荷对所述钨层进行抛光。所述抛光完成后,将所述晶圆与所述载体分离,安装在旋转干燥机中,用蒸馏水洗涤,然后用氮气干燥15秒。

[0107] 使用光谱反射仪厚度测量仪(SI-F80R,Kyence)测量所述抛光前后干燥晶圆的膜厚度的变化。使用以下方程式计算所述抛光速率。

[0108] 抛光速率(Å/min)=通过抛光减少的钨层厚度(Å)/抛光时间(min)

[0109] (4) 缺陷数

[0110] 使用所述抛光垫样品进行与上述步骤(3)相同的CMP工艺后,使用晶圆检查设备(AIT XP+,KLA Tencor)观察所述晶圆的表面,以测量通过所述抛光在所述晶圆表面产生的划痕数量(阈值:150,晶粒过滤器阈值:280)。

[0111] [表1]

[0112]

项目		对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	实施例 1	实施例 2	实施例 3
细小空心颗粒	壳的 T _g (℃)	109	111	85	65	81	109	97
	平均直径 (μm)	35 to 45	40 to 60	25 to 55	30 to 50	30 to 50	35 to 55	20 to 40
	*SiO ₂ 含量 (重量百分比)	60-70	3-4	45-55	1-2	1-2	1-2	1-2
	*进料量(重量百分比)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
*氮气进料量 (体积百分比)		10	10	10	10	10	10	10
抛光垫特性	*Si 含量 (ppmw)	9670	1200	3450	-	350	450	560
	*抛光速率 (Å/min)	746	758	754	-	750	757	745
	*缺陷 (计数)	354	288	257	-	53	189	117
*Si 含量/壳的 T _g		88.7	10.8	40.6	-	4.3	4.1	5.8
*SiO ₂ 含量: 相对于 100 重量%的细小空心颗粒的 SiO ₂ 的重量%								
*细小空心颗粒的进料量: 相对于抛光层的总重量的细小空心颗粒的重量%								
*氮气的进料量: 相对于 100 体积%的原料的总进料量的氮气的体积%								
*Si 含量: 通过 ICP 分析测量的抛光层中的 Si 含量 (ppmw)								
*抛光速率: 对于钨层的抛光速率 (Å/min)								
*缺陷: 用抛光垫抛光时产生的缺陷数目								
*Si 含量/壳的 T _g : 所述抛光层中的 Si 含量 (ppmw) 与壳的 T _g (℃) 的比例 (不包含单位)								

[0113] 如上表1所示,实施例1-3的抛光垫的细小空心颗粒的壳的T_g为110°C或以下,且Si含量与壳的T_g的比例为15以下,而对比例1-3的抛光垫的壳的T_g和/或Si含量在上述范围以外。

[0114] 测试的结果是,实施例1-3的抛光垫在抛光速率上与对比例1-3的抛光垫相当,但是前者的缺陷率非常低。

[0115] 同时,对比例4中的细小空心颗粒彼此熔合。因此,不能制备抛光垫。这是因为对比例4的所述细小空心颗粒使用了少量的脱模剂(SiO₂),且所述壳的T_g低于70°C,无法防止所述细小空心颗粒之间的熔合。

[0116] 相反地,即使实施例1至3中的所述细小空心颗粒使用了少量的脱模剂(SiO₂),当所述壳的T_g高达70°C以上时,所述细小空心颗粒之间几乎没有熔合,从而所述抛光垫的制备中没有出现问题。