(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106625031 A
(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201610950906.9

(22)申请日 2016.10.26

(30)优先权数据
14/927704 2015.10.30 US

(71)申请人 罗门哈斯电子材料CMP控股股份有限公司
地址 美国特拉华州
申请人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 钱百年 郭毅 M·W·德格鲁特 G·C·雅各布

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(51)Int.Cl.
*B24B 1/00*(2006.01)
*B24B 29/02*(2006.01)
*B24B 37/24*(2012.01)
*H01L 21/304*(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

化学机械抛光方法

(57)摘要

本发明提供一种化学机械抛光方法，包括：提供衬底，其中所述衬底包括氧化硅和氮化硅；提供抛光浆料；提供抛光垫，包括：具有组合物的抛光层，所述组合物是多个成分的反应产物，包括：多官能异氰酸酯和胺引发的多元醇固化剂；其中对所述胺引发的多元醇固化剂与所述多官能异氰酸酯的化学计量比进行选择以调节所述抛光层的去除率选择性；在抛光表面和所述衬底之间形成动态接触；将所述抛光浆料分散到在所述抛光表面和所述衬底之间的界面处或界面附近的所述抛光垫上；并且，将至少一些所述氧化硅和所述氮化硅从所述衬底上去除。

CN 106625031 A

1.一种化学机械抛光衬底的方法,包括:

提供所述衬底,其中所述衬底包括氧化硅和氮化硅;

提供抛光浆料,包括:

水;和

二氧化硅研磨剂,其中所述二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1至6时测得的正表面电荷;

提供化学机械抛光垫,包括:

具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性,其中所述组合物为多个成分的反应产物,包括:

(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯;

(b)胺引发的多元醇固化剂,其中所述胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子,且其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;和

(c)可选的多个微量元素;

其中,对(b)的所述胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的所述多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节所述去除率选择性;并且其中,(b)的所述胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的所述多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8;

在所述抛光表面和所述衬底之间的界面处形成动态接触以抛光所述衬底的表面;

将所述抛光浆料分散到所述抛光表面和所述衬底之间的界面处或界面附近的所述化学机械抛光垫上;并且

将至少一些所述氧化硅和所述氮化硅从所述衬底上去除。

2.根据权利要求1所述的方法,进一步包括:

提供具有旋转压板、旋转头和旋转调节器的抛光机;其中将所述抛光层安装在所述旋转压板上;其中将所述衬底固定到所述旋转头上;其中所述旋转压板以93转/分钟的压板速度旋转;其中所述旋转头以87转/分钟的杆头速度旋转;其中所述衬底以3psi的下压力压靠所述抛光层的抛光表面;其中所述抛光浆料以200mL/min的流速施用到所述抛光表面。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述旋转调节器为金刚石磨盘;其中利用所述旋转调节器研磨所述抛光表面;其中所述旋转调节器以垂直于所述抛光表面的7lbs的调节力压靠所述抛光表面。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所提供的所述抛光层的组合物为包含所述胺引发的多元醇固化剂的所述多个成分的反应产物;其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每分子包含两个氮原子和四个羟基;并且其中所述胺引发的多元醇固化剂的数均分子量$M_N$为200到400。

5.根据权利要求1所述的方法,其中所提供的所述抛光层的组合物为包含所述多个微量元素的所述多个成分的反应产物,其中所述多个微量元素选自截留的气泡、填充气体的空心核聚合物材料、填充液体的空心核聚合物材料、水溶性材料和不溶相材料。

6.根据权利要求1所述的方法,其中所提供的所述抛光层的组合物为包含所述多个微量元素的所述多个成分的反应产物,其中所述多个微量元素为填充气体的空心核聚合物材料。

7.根据权利要求6所述的方法，其中所提供的所述抛光层的组合物包含10体积％至25体积％的填充气体的空心核聚合物材料。

8.根据权利要求1所述的方法，其中所提供的所述化学机械抛光垫更包括：

具有顶表面和底表面的子垫，其中所述顶表面在所述抛光层的与所述抛光表面相对的一侧上与所述抛光层接合；和

压敏压板粘合剂，其中所述压敏压板粘合剂安置在所述子垫的底表面上。

9.一种化学机械抛光垫，包括：

具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性；其中所述组合物为多个成分的反应产物，包括：

(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；和

(b)胺引发的多元醇固化剂，其中所述胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子，且其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基；

其中(b)的所述胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的所述多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8；并且其中对(b)的所述胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的所述多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节所述去除率选择性。

10.一种制造用于化学机械抛光垫的抛光层的方法，包括：

提供(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；并

提供(b)胺引发的多元醇固化剂，其中所述胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子，且其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基；

将所述多官能异氰酸酯和所述胺引发的多元醇固化剂组合以形成组合物；其中在所述组合物中，所述胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与所述多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8；并且其中在所述组合物中，对(b)的所述胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的所述多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节所述抛光层的二氧化硅对氮化硅的去除率选择性。

# 化学机械抛光方法

[0001] 本发明涉及一种化学机械抛光方法。更具体地，本发明涉及提供一种化学机械抛光方法，包括：提供衬底，其中所述衬底包括氧化硅和氮化硅；提供抛光浆料；提供抛光垫，包括：具有组合物的抛光层，所述组合物是多个成分的反应产物，包括多官能异氰酸酯和胺引发的多元醇固化剂，其中对胺引发的多元醇固化剂与多官能异氰酸酯的化学计量比进行选择以调节抛光层的去除率选择性；在抛光表面和衬底之间形成动态接触；将抛光浆料分散到在抛光表面和衬底之间的界面处或界面附近的抛光垫上；以及将至少一些氧化硅和氮化硅从衬底上去除。

[0002] 在集成电路和其他电子设备的制造中，多层导电、半导电和介电材料被沉积在半导体晶片的表面上并从半导体晶体的表面上去除。可使用许多沉积技术沉积薄层导电、半导电和介电材料。现代晶片加工中的常见沉积技术包括物理气相沉积(PVD)，也称为溅射化学气相沉积(CVD)，等离子增强化学气相沉积(PECVD)和电镀法，及其它。常见的去除技术包括湿法和干法各向同性和各向异性蚀刻，及其它。

[0003] 由于材料层被依次沉积和去除，晶片的最上层表面变得不平坦。因为后续半导体加工(例如金属化)要求晶片具有一平整表面，所以所述晶片需要平坦化。平坦化有益于去除非理想的表面形态和表面缺陷，诸如粗糙表面，团聚的材料，晶格损伤，刮痕和被污染的层或材料。

[0004] 化学机械平坦化或化学机械抛光(CMP)为对诸如半导体晶片的工件进行平坦化或抛光的一般技术。在常规的CMP中，晶片载体或抛光头被安装在载体组件上。抛光头保持并定位晶片与抛光垫的抛光层接触，所述抛光垫被安装在CMP装置中的平台或压板上。所述载体组件在晶片和抛光垫之间提供可控制的压力。同时，抛光介质(例如浆料)被分散到抛光垫上并被吸入到晶片和抛光层之间的间隙中。为了使抛光起作用，抛光垫和晶片通常彼此相对旋转。当抛光垫在晶片下方旋转时，晶片清扫典型环形的抛光轨道或抛光区域，其中晶片表面直接面对抛光层。晶片表面通过表面上抛光层和抛光介质的化学和机械作用被抛光且变得平坦。

[0005] 随着结构更加精细，设备变得日趋复杂。这一趋势要求抛光耗材改进性能，以提供材料间的可调选择性，所述材料用于在衬底上形成各种结构以便为设备设计者在设计中提供更大的灵活性。因此，为了支持用于制造半导体系统的设备设计的动态领域，存在对化学机械抛光耗材的持续需求，所述化学机械抛光耗材提供了抛光性能的理想平衡以适应变化的设计需求。例如，存在对显示氧化硅和氮化硅之间的去除率选择性的抛光耗材的持续需求。

[0006] 以往，抛光耗材提供商关注浆料配方以提供不同衬底材料之间的理想去除率选择性。例如，在美国专利号7294576中，由Chen等人公开了用于化学机械抛光的可调选择性浆料。Chen等人公开了一种化学机械抛光衬底的方法，所述方法包括：(a)提供具有至少一个第一层和一个第二层的衬底，其中第一层和第二层未与化学机械抛光组合物接触；(b)制备最终的化学机械抛光组合物，包括步骤：(i)提供第一化学机械抛光组合物，其包括与第二层相比对，第一层具有第一选择性的研磨剂；(ii)提供第二化学机械抛光组合物，其包括与

第二层相比对，第一层具有第二选择性的研磨剂，其中第二化学机械抛光组合物在第一化学机械抛光组合物存在下是稳定的，且第一和第二选择性不同；(iii)按比例将第一和第二化学机械抛光组合物混合以获得与第二层相比对，第一层具有第一选择性的最终化学机械抛光组合物；(c)将衬底与最终化学机械抛光组合物接触；(d)将衬底和最终化学机械抛光组合物之间的抛光垫相对衬底移动；(e)研磨衬底的第一和第二层的至少一部分以抛光所述衬底。

[0007] 尽管如此，仍然持续需要抛光可消耗产品，其拓宽了设备设计者可用的去除率选择性的范围。因此，需要提供具有抛光层组合物的化学机械抛光垫，所述抛光层组合物被选择以提高半导体设备设计者可用的去除率选择性。

[0008] 本发明提供一种化学机械抛光衬底的方法，包括：提供衬底，其中所述衬底包括氧化硅和氮化硅；提供一种抛光浆料，包括：水；和二氧化硅研磨剂，其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6时测得的正表面电荷；提供化学机械抛光垫，包括：具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性，其中组合物为多个成分的反应产物，包括：(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；(b)胺引发的多元醇固化剂，其中所述胺引发的多元醇固化剂每个分子至少包含一个氮原子，且其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每个分子具有至少三个羟基；和(c)可选地，多个微量元素；其中对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节去除率选择性；且其中(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8；在抛光表面和衬底之间的界面处形成动态接触以抛光衬底的表面；将抛光浆料分散到在抛光表面和衬底之间的界面处或界面附近的化学机械抛光垫上；并且，将至少一些氧化硅和氮化硅从衬底上去除。

[0009] 本发明提供一种化学机械抛光衬底的方法，包括：提供衬底，其中所述衬底包括氧化硅和氮化硅；提供抛光机，其具有旋转压板，旋转头和旋转调节器；提供一种抛光浆料，包括：水；和二氧化硅研磨剂，其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6时测得的正表面电荷；提供化学机械抛光垫，包括：具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性，其中组合物为多个成分的反应产物，包括：(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；(b)胺引发的多元醇固化剂，其中所述胺引发的多元醇固化剂每个分子至少包含一个氮原子，且其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每个分子具有至少三个羟基；和(c)可选地，多个微量元素，其中对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节去除率选择性，且其中(b)胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8；抛光层被安装到旋转压板上，且衬底被固定到旋转头上；在抛光表面和衬底之间的界面处形成动态接触以抛光衬底的表面；其中旋转压板以93转/分钟的压板速度旋转；其中旋转头以87转/分钟的杆头速度旋转；以3psi的下压力将衬底压靠在抛光层的抛光表面上；将抛光浆料分散到在抛光表面和衬底之间的界面处或界面附近的化学机械抛光垫上；其中抛光浆料以200mL/min的流速施用到抛光表面；并且，将至少一些氧化硅和氮化硅从衬底上去除。

[0010] 本发明提供一种化学机械抛光垫，包括：具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性，其中组合物为多个成分的反应产物，包括：(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；和(b)胺引发的多元醇固化剂，其中胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子，且胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基；(b)胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8；以及对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节去除率选择性。

[0011] 本发明涉及一种制造用于化学机械抛光垫的抛光层的方法，包括：提供(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；和提供(b)胺引发的多元醇固化剂，其中胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子，且胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基；将多官能异氰酸酯和胺引发的多元醇固化剂组合以形成组合物，其中在组合物中，胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8；并且在组合物中，对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节抛光层的二氧化硅对氮化硅的去除率选择性。

## 具体实施方式

[0012] 令人惊奇地发现，本发明方法中提供的化学机械抛光垫中用于抛光层的氧化硅材料和氮化硅材料之间的去除率选择性可通过合理地选择用于生产抛光层组合物的原材料中固化剂中活性氢基(即活性氨基($NH_2$)和羟基(OH)之和)与多官能异氰酸酯中未反应的异氰酸酯(NCO)基在1.25到1.8的范围内的化学计量比进行很好地调节。随着半导体衬底的不断发展及其复杂性的增加，其制造所需的理想抛光选择性阵列在给定的抛光操作过程中存在于衬底表面的各种材料间施加多个去除率选择性。本发明提供的去除速率可调性提供了另一种用于实现去除速率选择性性能提高的工具，以便能制造更为复杂的衬底。

[0013] 本发明的化学机械抛光衬底的方法，包括：提供衬底，其中所述衬底包括氧化硅和氮化硅；提供一种抛光浆料，包括：水；和二氧化硅研磨剂(优选地，0.1重量％到6重量％的二氧化硅研磨剂；更优选地，0.5重量％到5重量％的二氧化硅研磨剂；最优选地，0.75重量％到2重量％的二氧化硅研磨剂)，其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5；更优选为2.5到5；最优选为2.75到4.75)时测得的正表面电荷；提供一种化学机械抛光垫，包括：具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性，其中组合物为多个成分的反应产物，包括：(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯；(b)胺引发的多元醇固化剂，其中所述胺引发的多元醇固化剂每个分子至少包含一个氮原子，且其中所述胺引发的多元醇固化剂平均每个分子具有至少三个羟基；(c)可选地，多个微量元素；其中对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯基的化学计量比进行选择以调节去除率选择性；且其中(b)胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯基的化学计量比为1.25到1.8(优选为1.3到1.8；更优选为1.40到1.8；更优选为1.45到1.75)；在抛光表面和衬底之间的界面处形成动态接触以抛光

衬底的表面;将抛光浆料分散到在抛光表面和衬底之间的界面处或界面附近的化学机械抛光垫上;并且,将至少一些氧化硅和氮化硅从衬底上去除。

[0014] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中提供的衬底包括氧化硅和氮化硅。更优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的衬底为包括氧化硅和氮化硅的半导体衬底。最优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的衬底为包括至少一种氧化硅结构和至少一种氮化硅结构的半导体衬底;其中所述至少一种氧化硅结构和至少一种氮化硅结构在化学机械抛光过程中暴露于抛光表面和抛光浆料;且其中至少一些所述至少一种氧化硅结构和至少一种氮化硅结构从所述衬底去除。

[0015] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料包括:水和二氧化硅研磨剂;其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)时测得的正表面电荷。更优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料包括:水;和0.1重量%到6重量%的二氧化硅研磨剂;其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)测得的正表面电荷。还更优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料包括:水;和0.5重量%到5重量%的二氧化硅研磨剂;其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)测得的正表面电荷。最优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料包括:水;和0.75重量%到2重量%的二氧化硅研磨剂;其中二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)测得的正表面电荷。

[0016] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料所包含的水至少被去离子化或蒸馏以限制附带的杂质。

[0017] 优选地,在本发明的化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料中包含的二氧化硅研磨剂为胶体二氧化硅研磨剂;其中,胶体二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)时测得的正表面电荷。更优选地,在本发明的化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料中包含的二氧化硅研磨剂为胶体二氧化硅研磨剂,其通过动态光散射技术测得的平均粒径≤100nm;其中,胶体二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)时测得的正表面电荷。最优选地,在本发明的化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料中包含的二氧化硅研磨剂为胶体二氧化硅研磨剂,其通过动态光散射技术测得的平均粒径为5到100nm(更优选为10到60nm;最优选为20到60nm);其中,胶体二氧化硅研磨剂具有在抛光pH为1到6(优选为2到5;更优选为2.5到5;最优选为2.75到4.75)时测得的正表面电荷。

[0018] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料,其抛光pH为1到6。更优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料,其抛光pH为2到5。还更优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料,其抛光pH为2.5到5。最优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料,其抛光pH为2.75到4.75。

[0019] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的抛光浆料还包括选自由分散剂、表面活性剂、缓冲剂、消泡剂和抗菌剂组成的组的其它添加剂。

[0020] 本发明的方法中所提供的化学机械抛光垫中抛光层的抛光层组合物为多个成分的反应产物,包括:(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰

酸酯;和(b)胺引发的多元醇固化剂,其中胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子,且其中胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;其中,对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基(即氨基($NH_2$)与羟基(OH)之和)与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节抛光层的氧化硅和氮化硅之间的去除率选择性;且其中(b)胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比1.25到1.8(优选为1.3到1.8;更优选为1.40到1.8;最优选为1.45到1.75)。通过对化学计量比的合理选择,抛光层的氧化硅和氮化硅之间的去除率选择性在范围5到60内可调。

[0021] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中所提供的化学机械抛光垫包括:具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性,其中组合物为多个成分的反应产物,包括:(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯;(b)胺引发的多元醇固化剂,其中胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子,且其中胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;以及(c)可选地,多个微量元素。

[0022] 优选地,平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯为多个成分的反应产物,包括:(i)脂肪族多官能异氰酸酯;和(ii)预聚物多元醇。更优选地,平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯为多个成分的反应产物,包括:(i)脂肪族多官能异氰酸酯,其中脂肪族多官能异氰酸酯选自由异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环己烷-1,6-二异氰酸酯(HDI)、4,4-亚甲基双(环己基异氰酸酯)($H_{12}$MDI)、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,2-环己烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基己基二异氰酸酯、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷及其混合物组成的组;和(ii)预聚物多元醇,其中预聚物多元醇选自由二醇,多元醇,多元醇二醇,其共聚物及其混合物组成的组。还更优选地,所述平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯为多个成分的反应产物,包括:(i)脂肪族多官能异氰酸酯,其中所述脂肪族多官能异氰酸酯为4,4-亚甲基双(环己基异氰酸酯)($H_{12}$MDI);和(ii)预聚物多元醇,其中所述预聚物多元醇选自由二醇,多元醇,多元醇二醇,其共聚物及其混合物组成的组。

[0023] 优选地,所述预聚物多元醇选自由预聚物多元醇(如聚(氧四亚甲基)二醇,聚(氧化亚丙基)二醇,聚(氧乙烯)二醇),聚碳酸酯多元醇,聚酯多元醇,聚己酸内酯多元醇,其混合物及其具有一个以上低分子量多元醇的混合物组成的组,所述低分子量多元醇选自由乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、二丙二醇和三丙二醇组成的组。更优选地,所述预聚物多元醇选自至少由聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),聚丙烯醚二醇(PPG)和聚乙二醇(PEG)其中之一组成的组;可选地,与至少一种低分子量多元醇混合,所述低分子量多元醇选自由乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、二丙二醇和三丙二醇组成的组。

[0024] 优选地,所述平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯为异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物,其具有未反应的异氰酸酯(NCO)基5.5重量%到

11.5重量%(优选为6重量%到11重量%;更优选为7重量%到10.5重量%;最优选为7.25重量%到10.5重量%)。

[0025] 优选地,所述胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子和平均每分子包含至少三个羟基。更优选地,所述胺引发的多元醇固化剂每分子包含一到四个(还更优选为两个到四个;最优选为两个)氮原子,且平均每分子包含三个到六个(还更优选为三个到五个;最优选为四个)羟基。

[0026] 优选地,所述胺引发的多元醇固化剂的数均分子量$M_N$≤700。更优选地,所述胺引发的多元醇固化剂的数均分子量$M_N$为150到650(还更优选为200到500;最优选为250到300)。

[0027] 优选地,所述胺引发的多元醇固化剂的羟基值(如通过ASTM测试方法D4274-11确定)为350到1200mgKOH/g。更优选地,所述胺引发的多元醇固化剂的羟基值为400到1000mgKOH/g(最优选为600到850mgKOH/g)。

[0028] 可商购的胺引发的多元醇固化剂的实例包括Voranol®系列胺引发的多元醇(可从陶氏化学公司(Dow Chemical Company)购买);Quadrol®特种多元醇(N,N,N′,N′-四(2-羟丙基乙二胺))(可从BASF购买);Pluracol®胺型多元醇(可从BASF购买);Multranol®胺型多元醇(可从拜耳材料科技LLC(Bayer MaterialScience LLC)购买);三异丙醇胺(TIPA)(可从陶氏化学公司购买);和三乙醇胺(TEA)(可从Mallinckrodt Baker Inc.购买)。表1中列出了许多优选的胺引发的多元醇固化剂。

[0029] 表1

[0030]

| 胺引发的多元醇固化剂 | OH基数量/每分子 | $M_N$ | 羟基值(mg KOH/g) |
|---|---|---|---|
| 三乙醇胺 | 3 | 149 | 1130 |
| 三异丙醇胺 | 3 | 192 | 877 |
| MULTRANOL® 9138 多元醇 | 3 | 240 | 700 |
| MULTRANOL® 9170 多元醇 | 3 | 481 | 350 |
| VORANOL® 391 多元醇 | 4 | 568 | 391 |
| VORANOL® 640 多元醇 | 4 | 352 | 638 |
| VORANOL® 800 多元醇 | 4 | 280 | 801 |
| QUADROL® 多元醇 | 4 | 292 | 770 |
| MULTRANOL® 4050 多元醇 | 4 | 356 | 630 |
| MULTRANOL® 4063 多元醇 | 4 | 488 | 460 |
| MULTRANOL® 8114 多元醇 | 4 | 568 | 395 |
| MULTRANOL® 8120 多元醇 | 4 | 623 | 360 |
| MULTRANOL® 9181 多元醇 | 4 | 291 | 770 |
| VORANOL® 202 多元醇 | 5 | 590 | 475 |

[0031] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光垫包括:具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性,其中组合物为多个成分的反应产物,包括:(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基

的多官能异氰酸酯;(b)胺引发的多元醇固化剂,其中胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子,且其中胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;以及(c)多个微量元素。

[0032] 优选地,多个微量元素选自截留的气泡,空心核聚合物材料,水溶性材料和一种不溶相材料(如矿物油)。更优选地,所述多个微量元素选自截留的气泡和空心核聚合物材料。优选地,所述多个微量元素的重量平均直径小于150μm(更优选为小于50μm;最优选为10到50μm)。优选地,所述多个微量元素包括具有聚丙烯腈或聚丙烯腈共聚物壳壁的聚合物微球(如Akzo Nobel提供的Expancel®)。优选地,所述多个微量元素以0到35体积%的孔隙率(更优选为10到25体积%的孔隙率)结合到所述抛光层组合物中。优选地,所述多个微量元素分布在整个抛光层组合物中。

[0033] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光垫,包括:具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性,其中组合物为多个成分的反应产物,包括:(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的多官能异氰酸酯;(b)胺引发的多元醇固化剂,其中胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子,且胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;和(c)可选地,多个微量元素;其中对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节抛光层的去除率选择性。优选地,(b)胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8。更优选地,(b)胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)多官能异氰酸酯中的至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.3到1.8(还更优选为1.40到1.8;最优选为1.45到1.75)。

[0034] 优选地,在本发明化学机械抛光衬底的方法中,所提供的化学机械抛光垫包括:具有组合物的抛光层、抛光表面和氧化硅材料与氮化硅材料之间的去除率选择性;其中抛光表面适于抛光衬底。

[0035] 优选地,所述抛光表面适于通过赋予抛光表面宏观纹理来抛光衬底。更优选地,所述抛光表面适于通过赋予抛光表面宏观纹理来抛光衬底,其中所述宏观纹理选自穿孔和凹槽中的至少一种。穿孔可从抛光表面部分延伸或一直延伸穿过抛光层的厚度。优选地,凹槽设置在抛光表面,使得当化学机械抛光垫在抛光过程中旋转时,至少一个凹槽掠过被抛光衬底的表面。优选地,所述抛光表面具有包括至少一个凹槽的宏观纹理,所述凹槽选自由弯曲凹槽,线性凹槽及其组合组成的组。

[0036] 优选地,所述抛光表面适于通过赋予抛光表面宏观纹理来抛光衬底,其中所述宏观纹理包括形成在抛光表面的抛光层中的凹槽图案。优选地,所述凹槽图案包括多个凹槽。更优选地,所述凹槽图案选自凹槽设计。优选地,所述凹槽设计选自由同心凹槽(其可为圆形或螺旋形),弯曲凹槽,网状凹槽(如设置为跨过抛光垫表面的X-Y网格),其它规则设计(如六角形,三角形),轮胎面式图案,不规则设计(如分形图)及其组合组成的组。更优选地,所述凹槽设计选自由随机凹槽,同心凹槽,螺旋凹槽,网状凹槽,X-Y网格凹槽,六角形凹槽,三角形凹槽,分形图凹槽及其组合组成的组。最优选地,所述抛光表面具有形成于其中的螺旋凹槽图案。凹槽轮廓优选地选自具有直侧壁的矩形,或凹槽横截面可为“V”形,“U”形,锯齿形及其组合。

[0037] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其平均厚度为20到150密耳(更优选为30到125密耳；最优选为40到120密耳)。

[0038] 本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其可为多孔结构和无孔结构(即非填充)。优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其密度根据ASTM D1622测量为≥0.6g/cm$^3$。更优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其密度根据ASTM D1622测量为0.7到1.1g/cm$^3$(更优选为0.75到1.0；最优选为0.75到0.95)。

[0039] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其肖氏D硬度根据ASTM D2240测量为10到60。更优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其肖氏D硬度根据ASTM D2240测量为15到50(最优选为20到40)。

[0040] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其断裂伸长率根据ASTM D412测量为100％到500％(优选为200％到450％；最优选为300％到400％)。

[0041] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其韧度根据ASTM D1708-10测量为10MPa到50MPa(更优选为15到40MPa；最优选为20到30MPa)。

[0042] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫具有抛光层，其拉伸强度根据ASTM D1708-10测量为5到35MPa(更优选为7.5到20MPa；最优选为10到15MPa)。

[0043] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫适于与抛光机的压板结合。更优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫适于附接到抛光机的压板。最优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫设计成使用压敏粘合剂和真空中的至少一种附接到抛光机的压板。优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫还包括压板粘合剂，其中压板粘合剂位于化学机械抛光垫与抛光表面相对的一侧。

[0044] 优选地，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫还包括与抛光层结合的至少一个附加层。优选地，本发明方法中提供的化学机械抛光垫还包括粘接在抛光层上的可压缩基层。所述可压缩基层优选地提高抛光层对被抛光衬底的表面的匹配性。优选地，所述可压缩基层通过插入可压缩基层和抛光层之间的堆栈粘合剂粘接到抛光层。优选地，所述堆栈粘合剂选自由压敏粘合剂，热熔粘合剂，接触粘合剂及其组合组成的组。更优选地，所述堆栈粘合剂选自由压敏粘合剂和热熔粘合剂组成的组。最优选地，所述堆栈粘合剂为活性热熔粘合剂。

[0045] 衬底抛光操作中的一个重要步骤是确定工艺的终点。一种用于终点检测的常用原位方法包括提供带窗口的抛光垫，其对于选择光的波长是透明的。在抛光期间，光束通过窗口被引导到晶片表面，在那里它反射并通过窗口返回到检测器(例如，分光光度计)。基于返回信号，可以确定用于终点检测的衬底表面的性质(例如，其上膜的厚度)。为了实现这种基于光的终点方法，本发明方法中所提供的化学机械抛光垫可选地还包括终点检测窗口。优选地，所述终点检测窗口选自与抛光层结合的整体窗口；和设置在所提供的化学机械抛光垫中的插入式终点检测窗口块。

[0046] 优选地，本发明化学机械抛光衬底的方法还包括：提供具有旋转压板，旋转头和旋转调节器的抛光机；其中所述抛光层安装在所述旋转压板上；所述衬底固定到旋转头上；所述旋转压板以93转/分钟的压板速度旋转；所述旋转头以87转/分钟的杆头速度旋转；其中所述衬底以3psi的下压力压靠在抛光层的抛光表面上；所述抛光浆料以200mL/min的流速

施用到抛光表面。

[0047] 优选地，本发明化学机械抛光衬底的方法还包括：提供具有旋转压板，旋转头和旋转调节器的抛光机；其中所述抛光层安装在所述旋转压板上；所述衬底固定到旋转头上；所述旋转压板以93转/分钟的压板速度旋转；所述旋转头以87转/分钟的杆头速度旋转；所述衬底以3psi的下压力压靠抛光层的抛光表面；所述抛光浆料以200mL/min的流速施用到抛光表面；所述旋转调节器为金刚石磨盘；所述抛光面使用旋转调节器进行研磨；所述旋转调节器以垂直于抛光表面的7lbs的调节力压靠抛光表面。

[0048] 优选地，本发明制造用于化学机械抛光垫的抛光层的方法包括：提供(a)平均每分子具有至少两个未反应的异氰酸酯基的多官能异氰酸酯(优选地，其中所述异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物为多个成分的反应产物，包括：(i)脂肪族多官能异氰酸酯和(ii)预聚物多元醇；优选地，其中所提供的多官能异氰酸酯为具有5.5重量％到11.5重量％(优选为6重量％到11重量％；更优选为7重量％到10.5重量％；最优选为7.25重量％到10.5重量％)的未反应的异氰酸酯(NCO)基的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物)；和提供(b)胺引发的多元醇固化剂，其中所述胺引发的多元醇固化剂每分子包含至少一个氮原子且平均每分子具有至少三个羟基；将所述多官能异氰酸酯和所述胺引发的多元醇固化剂组合以形成组合物；其中在组合物中，胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基(即氨基($NH_2$)和羟基(OH)基之和)与多官能异氰酸酯中所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比为1.25到1.8(优选为1.3到1.8；更优选为1.40到1.8；最优选为1.45到1.75)；以及，在所述组合物中，对(b)的胺引发的多元醇固化剂中的活性氢基与(a)的多官能异氰酸酯中的所述至少两个未反应的异氰酸酯(NCO)基的化学计量比进行选择以调节抛光层的二氧化硅对氮化硅的去除率选择性。

[0049] 下面将通过以下实例详细描述本发明的一些实施例。

[0050] 比较实例C1和实例1-3

[0051] 根据表2中提供的详细配方制备抛光层。具体地，对于Adiprene®LFG963A，通过在51℃下控制混合异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物，使用表2中所示的固化剂制备用于比较实例C1的聚氨酯饼；和对于Adiprene®LW570，通过在65℃下控制混合异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物，使用表2中所示的固化剂制备用于实例1-3的聚氨酯饼；两者均可从Chemtura Corporation购得。MBOCA保持在预混合温度116℃。异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和固化剂的比例设定为使得如活性氢基(即-OH基和-$NH_2$基之和)与异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物中未反应的异氰酸酯(NCO)基之比所限定的化学计量，如表2中所示。

[0052] 在与固化剂组合之前，将Expancel®微球加入到异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物中，从而将孔隙率引入到抛光层中以实现期望的孔隙率和抛光层密度。

[0053] 使用高剪切混合头将具有任何合并的Expancel®微球的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和固化剂混合在一起。在离开混合头之后，将组合物在5分钟的时间内分散到直径为86.4cm(34英寸)的圆形模具中，得到约10cm(4英寸)的总浇注厚度。在将模具放入固化炉之前，使分散的组合物凝胶化15分钟。然后使用以下循环在固化炉中固化模具：30分钟从环境温度升到104℃的设定点，然后在104℃保持15.5小时，然后2小时从104℃升温到21℃。

[0054] 然后将固化的聚氨酯饼从模具中取出并在30到80℃的温度下切削(使用移动刀片切割)成2.0mm(80密耳)厚的薄片。从每个饼的顶部开始切削。丢弃任何不完整的薄片。

[0055] 分析比较实例C1和实例1-3中的每一种未开槽的抛光层材料以确定其物理性质，如表2-3所示。请注意报告的密度数据根据ASTM D1622被测定；报告的肖氏D硬度数据根据ASTM D2240被测定；以及报告的断裂伸长率根据ASTM D412被测定。

[0056] 表2

[0057]

| 实例编号 | 异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物 | 预聚物（NCO%） | 固化剂（重量%） | | 化学计量（活性 H/NCO） | Expancel® 造孔剂 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | MBOCA | Voranol® 800 | | |
| C1 | Adiprene® LFG963A | 5.7 | 100 | 100 | 0.9 | 551DE40d42 |
| 1 | Adiprene® LW570 | 7.6 | 0 | 100 | 1.25 | 551DE20d60 |
| 2 | Adiprene® LW570 | 7.6 | 0 | 100 | 1.5 | 551DE20d60 |
| 3 | Adiprene® LW570 | 7.6 | 0 | 100 | 1.75 | 551DE20d60 |

[0058]

| |
|---|
| Adiprene® LFG963A 异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物可从 Chemtura Corporation 购得。 |
| Adiprene® LW570 异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物可从 Chemtura Corporation 购得。 |
| 具有聚丙烯腈共聚物的壳壁的 Expancel®聚合物微球可从 Akzo Nobel 购得。 |

[0059] 表3

[0060]

| 实例编号 | 密度（$g/cm^3$） | 肖氏 D 硬度（15s） | 拉伸强度（MPa） | 断裂伸长率（%） | 韧度（MPa） |
|---|---|---|---|---|---|
| C1 | 0.88 | 41 | 14.9 | 293 | 32 |
| 1 | 0.76 | 39 | 11.5 | 113 | 10.2 |
| 2 | 0.79 | 32 | 13.6 | 254 | 21 |
| 3 | 0.79 | 23 | 11.7 | 363 | 23.3 |

[0061] 抛光实验

[0062] 使用根据比较实例C1和实例1-3制备的抛光层构造化学机械抛光垫。每个抛光层均被机械开槽以在抛光表面中提供凹槽图案，所述凹槽图案包括多个具有70密耳(1.78mm)的间距，20密耳(0.51mm)的宽度和30密耳(0.76mm)的深度的尺寸的同心圆形凹槽。然后抛光层被层压到涂覆有聚合物的非织造子垫层上(Suba IV子垫层可从向Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.购得)。

[0063] 所提供的抛光浆料包括1重量%的二氧化硅研磨剂(可从Fuso Chemical Co.，Ltd.购得)，其具有在下表4中所示的抛光pH下测得的正电荷；和去离子水。

[0064] Strasbaugh 6EC晶片抛光机用于抛光具有已知化学机械抛光垫的200mm氧化硅和氮化硅空白晶片，其可从Novellus Systems，Inc.购得。所有抛光实验中使用的抛光条件包括：压板速度为93rpm；载体速度为87rpm；抛光浆料流速为200mL/min和下压力为20.7kPa。Kinik CG181060金刚石调整盘(可从Kinik Company商购)用于调整化学机械抛光垫。通过

调节器，使用7lbs(3.18kg)的下压力将每个化学机械抛光垫非原位破碎40分钟。在抛光过程中，使用7lbs(3.18kg)的下压力进一步调整所述抛光垫。在抛光前后，使用KLA-Tencor FX200计量工具通过测量膜厚度来测定去除率，所述计量工具使用除边缘3mm外的49点螺旋扫描。表4给出了去除率实验的结果。

[0065] 表4

[0066]

| 以下实例编号之抛光层 | 抛光 pH | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 3.0 | | 4.5 | |
| | 氧化硅去除率（Å/min） | 氮化硅去除率（Å/min） | 氧化硅去除率（Å/min） | 氮化硅去除率（Å/min） |

[0067]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C1 | 1407 | 216 | 523 | 46 |
| 1 | 2325 | 327 | 795 | 73 |
| 2 | 2067 | 390 | 916 | 57 |
| 3 | 1722 | 35 | 1285 | 60 |