



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480010300.2

[43] 公开日 2006年5月17日

[11] 公开号 CN 1774316A

[22] 申请日 2004.2.19

[21] 申请号 200480010300.2

[30] 优先权

[32] 2003.2.24 [33] US [31] 10/370,781

[86] 国际申请 PCT/US2004/004987 2004.2.19

[87] 国际公布 WO2004/076126 英 2004.9.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.17

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 S·巴里耶帕利

D·J·奥尔德里奇

L·A·格里尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 程伟 王初

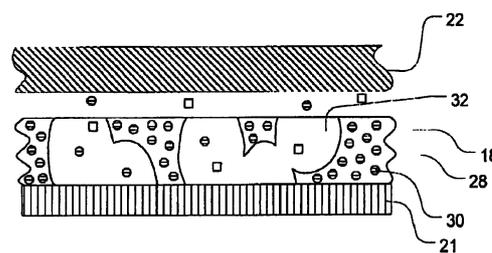
权利要求书 7 页 说明书 34 页 附图 13 页

## [54] 发明名称

用于化学机械平面化的材料和方法

## [57] 摘要

本发明提供了诸如在半导体装置的制造期间形成于半导体的衬底上的氧化物或金属的化学机械平面化的材料和方法，该方法使用具有开室泡沫结构的固定研磨抛光垫，自由研磨颗粒通过修整从所述开室泡沫结构产生，并且与载液组合以在抛光垫的抛光表面上形成现制浆料，所述现制浆料与半导体衬底和抛光垫之间的相对运动配合，倾向于从半导体衬底的表面去除材料层。取决于材料层的组成，可以通过调整载液的 pH 值或氧化剂含量而控制从半导体衬底去除材料的速度。



1. 一种从衬底的主要表面去除材料的方法，该方法包括：  
将载液施加到抛光垫的抛光表面，所述抛光垫具有限定多个互连  
5 室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒；  
在施加倾向于使所述衬底的主要表面和所述抛光表面接触的力  
时，在大致平行于所述衬底的所述主要表面的平面中导致所述衬底和  
所述抛光垫之间的相对运动；  
修整所述抛光表面，由此从所述聚合物基质释放自由研磨颗粒；  
10 和  
使用所述自由研磨颗粒抛光所述衬底的所述主要表面以从所述衬  
底的所述主要表面去除所述材料的一部分。
2. 如权利要求 1 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其中：  
15 所述自由研磨颗粒包括从研磨颗粒、研磨/聚合物组合颗粒和聚合  
物颗粒中选择的至少两种类型的颗粒。
3. 如权利要求 1 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其中：  
所述自由研磨颗粒与所述载液混合以形成抛光浆料。  
20
4. 如权利要求 3 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其中：  
所述抛光浆料包括从研磨颗粒、研磨/聚合物组合颗粒和聚合物颗  
粒选择的至少两种类型的颗粒。
- 25 5. 据权利要求 1 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其中：  
施加载液；  
导致所述衬底和所述抛光垫之间的相对运动；  
修整所述抛光表面；以及  
抛光所述衬底的所述主要表面  
30 是基本同时地被执行的。

6. 如权利要求 5 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其中:  
修整所述抛光表面被基本连续地执行。

7. 如权利要求 1 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 进一步包括:  
基本停止所述抛光。

8. 如权利要求 7 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其中基本停止所述抛光进一步包括从下组中选择一个或多个行动:  
10 停止所述衬底和所述抛光垫的相对运动;  
使所述衬底脱离与所述抛光垫的接触;  
停止所述抛光表面的修整;  
改变所述载液的 pH 值; 和  
减小所述载液中的氧化剂浓度。

15 9. 如权利要求 1 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其中:  
所述室具有平均室直径, 该平均室直径小于  $250\ \mu\text{m}$ 。

10. 如权利要求 9 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其中:  
20 所述研磨颗粒具有小于大约  $2\ \mu\text{m}$  的平均粒度。

11. 如权利要求 10 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其中:  
25 所述研磨颗粒由选自氧化铝、二氧化铈、二氧化硅、氧化钛和氧化锆组成的组的一种或多种颗粒材料组成。

12. 如权利要求 10 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其中:  
30 所述研磨颗粒包括大约 20 wt% 至大约 70 wt% 的聚合物基质。

13. 如权利要求 11 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法, 其

中：

所述研磨颗粒具有不超过  $1\ \mu\text{m}$  的平均粒度。

14. 如权利要求 1 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其中  
5 修整所述抛光表面进一步包括：

邻近所述抛光表面放置修整元件的修整表面；和

在施加倾向于使所述修整表面和所述抛光表面接触的力时，在大  
致平行于所述抛光表面的平面中导致所述修整元件和所述抛光垫之间的  
相对运动。

10

15. 如权利要求 14 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其  
中修整所述抛光表面进一步包括：

对于每个被抛光的衬底，从所述抛光表面去除大约  $0.01\ \mu\text{m}$  至大  
约  $0.5\ \mu\text{m}$  的聚合物基质。

15

16. 如权利要求 12 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其  
中：

所述聚合物基质具有

大约  $0.5\ \text{g/cm}^3$  至大约  $1.5\ \text{g/cm}^3$  的密度；

20

大约 30 至大约 90 的肖氏 A 硬度；

在 5psi 下大约 30% 至大约 90% 的回弹率；和

在 5psi 下大约 1% 至 10% 的压缩率。

17. 如权利要求 16 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其  
25 中：

所述聚合物基质具有

大约  $0.7\ \text{g/cm}^3$  至大约  $1.5\ \text{g/cm}^3$  的密度；

大约 70 至大约 85 的肖氏 A 硬度；

在 5 psi 下大约 50% 至大约 80% 的回弹率；和

30

在 5 psi 下大约 2% 至 6% 的压缩率。

18. 如权利要求 17 所述的从衬底的主要表面去除材料的方法，其中：

所述聚合物基质具有

大约  $0.9 \text{ g/cm}^3$  至大约  $1.5 \text{ g/cm}^3$  的密度；

5 大约 75 至大约 85 的肖氏 A 硬度；

在 5 psi 下大约 50% 至大约 75% 的回弹率；和

在 5 psi 下大约 2% 至 4% 的压缩率。

19. 一种从半导体衬底的主要表面去除氧化物的方法，该方法包  
10 括：

将载液施加到抛光垫的抛光表面，所述抛光垫具有限定多个互连室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒，所述载液的 pH 值为大约 5 至大约 8；

15 在施加倾向于使氧化物层和所述抛光表面接触的力时，在大致平行于所述氧化物层的平面中导致所述衬底和所述抛光垫之间的相对运动；

修整所述抛光表面，由此从所述聚合物基质释放研磨颗粒以形成自由研磨颗粒；

20 组合所述载液和所述自由研磨颗粒以形成抛光浆料；以及  
使用所述抛光浆料抛光所述氧化物以从所述衬底去除所述氧化物的一部分。

20. 如权利要求 19 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，其中：

25 所述研磨颗粒包括二氧化铈并且具有小于  $1.5 \mu\text{m}$  的平均粒度。

21. 如权利要求 20 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，其中：

30 基本上所有的所述研磨颗粒都是二氧化铈并且具有小于  $1 \mu\text{m}$  的平均粒度。

22. 如权利要求 21 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，其中：  
所述研磨颗粒具有小于  $0.6\ \mu\text{m}$  的平均粒度。
- 5 23. 如权利要求 19 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，进一步包括：  
以第一速度从所述半导体的主要表面去除氮化物，而以第二速度从所述主要表面去除氧化物，并且  
其中所述第二速度至少是所述第一速度的 4 倍。
- 10 24. 如权利要求 23 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，其中：  
所述第二速度至少是所述第一速度的 6 倍。
- 15 25. 如权利要求 19 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，进一步包括：  
通过减小所述载液的 pH 值来减慢所述抛光，由此使氧化物从所述主要表面被去除的速度至少减小大约 70%。
- 20 26. 如权利要求 25 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，其中：  
所述载液的 pH 值被减小到 4 或以下，并且氧化物从所述主要表面被去除的速度至少被减小大约 85%。
- 25 27. 如权利要求 19 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，进一步包括：  
通过提高所述载液的 pH 值来减慢所述抛光，由此使氧化物从所述主要表面被去除的速度至少减小大约 50%。
- 30 28. 如权利要求 27 所述的从半导体的主要表面去除氧化物的方法，其中：  
所述载液的 pH 值被提高到 10 或以上，并且氧化物从所述主要表

面被去除的速度至少被减小大约 75%。

29. 一种从半导体衬底的主要表面去除金属的方法，该方法包括：  
将载液施加到抛光垫的抛光表面，所述抛光垫具有限定多个互连  
5 室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒，  
所述载液具有氧化剂浓度；

在施加倾向于使所述金属层和所述抛光表面接触的力时，在大致  
平行于所述氧化层的平面中导致所述衬底和所述抛光垫之间的相对运  
动；

10 修整所述抛光表面，由此从所述聚合物基质释放自由研磨颗粒；  
组合所述载液和所述自由研磨颗粒以形成抛光浆料；和  
使用所述抛光浆料抛光所述金属以从所述衬底去除所述金属的一  
部分。

15 30. 如权利要求 29 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，  
其中：

所述载液中的氧化剂浓度为大约 1 wt% 至大约 10 wt%。

20 31. 如权利要求 30 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，  
其中：

所述氧化剂包括过氧化氢。

25 32. 如权利要求 31 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，  
其中：

所述研磨颗粒包括二氧化铈并且具有小于  $2\ \mu\text{m}$  的平均粒度。

33. 如权利要求 29 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，  
进一步包括：

30 以第一速度从所述半导体的主要表面去除阻挡层，以第二速度从  
所述主要表面去除所述金属，并且

其中所述第二速度至少是所述第一速度的 4 倍。

34. 如权利要求 33 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，其中：

所述第二速度至少是所述第一速度的 6 倍。

5        35. 如权利要求 29 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，进一步包括：

通过减小所述载液中的所述氧化剂浓度来减慢所述抛光，由此使金属从所述主要表面被去除的速度至少减小大约 70%。

10       36. 如权利要求 35 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，其中：

所述载液的所述氧化剂浓度被减小到小于 0.25 wt%，并且金属从所述主要表面被去除的速度至少被减小大约 85%。

15       37. 如权利要求 33 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，其中：

所述金属包括铜，并且

所述阻挡层包括从氮化钽（TaN）和氮化钛（TiN）组成的组中选择的一种材料。

20       38. 如权利要求 37 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，其中：

所述氧化剂包括大约 2 wt% 至大约 5 wt% 的过氧化氢。

25       39. 如权利要求 38 所述的从半导体的主要表面去除金属的方法，其中：

所述载液包括从酸、碱、螯合剂和表面活性剂组成的组中选择的至少一种成分。

## 用于化学机械平面化的材料和方法

5 总体而言，本发明涉及用于平面化半导体衬底的材料和方法，具体而言，本发明涉及适合用于抛光垫的固定磨料和从使用这样的垫的半导体衬底的表面去除加工材料层的方法。

10 诸如动态随机存取存储器（DRAMs）和同步动态随机存取存储器（SDRAMs）这样的超大规模集成（ULSI）半导体装置由导电材料、半导电材料和绝缘材料的多个层构成，这些层以特定的图案在层内和层之间互连，所述图案被设计成用于产生期望的电子功能。使用包括遮盖和蚀刻材料的平版印刷技术，所述材料被选择性地定型在装置的  
15 每一层上。这是一种非常精确的工艺，尤其随着装置结构的尺寸日益减小和电路的复杂性日益提高。高度差、斜度和反射率变化和其它存在于下层表面中的瑕疵会损害附加加工层的形成和/或精确地定位随后平版印刷处理期间形成的光致抗蚀图案和确定其尺寸的能力。

在本领域中已经发展了许多方法来提高制造过程期间所述层的平  
20 面度。这样的方法包括使用积淀氧化物的回流工艺，旋装玻璃（SOG）工艺，深腐蚀工艺和化学机械平面化（CMP）工艺（也被称为化学机械抛光）。CMP 程序被开发用于从半导体衬底的表面广泛地去除多种材料，所述材料包括氧化物，氮化物，硅化物和金属。当用于这里时，术语平面化和抛光是用于相同的工艺总范畴的互相包容的术语。

25 已经开发了用于执行各种 CMP 工艺的许多不同的机器构造。用于 CMP 工艺的机器可以广泛地被归类为卷筒（web-feed）类型或固定垫类型。然而在这两种类型中，主要使用机械作用或者通过化学和机械作用的组合，基本工艺使用抛光垫和抛光液的组合来从半导体衬底的表面去除材料。

30 抛光垫又可以概括地被分归类为固定研磨（FA）类或非研磨（NA）类型。在固定研磨垫中，研磨颗粒被分布在形成所述垫的抛光表面的

至少一部分的材料中，而非研磨垫成分不包括任何研磨颗粒。由于固定研磨垫已经包括研磨颗粒，因此它们典型地与不加入附加研磨颗粒的“清洁”抛光液组合使用。然而使用非研磨垫，基本上用于抛光工艺的所有研磨颗粒都被作为抛光液的一种组分被引入，典型地作为被应用到所述垫的抛光表面上的浆料被引入。为了获得期望的液体性质以从半导体衬底去除目标材料层和/或为了提供润滑以减小瑕疵率，“清洁”和研磨抛光液两者都可以包括其它的化学组分，例如氧化剂，表面活性剂，粘度调节剂，酸和/或碱。

为了从晶片表面去除一种或多种材料并产生基本平面的晶片表面，CMP 工艺典型地利用机械研磨和由抛光浆料或抛光液与抛光垫的作用所提供的化学反应（一种或多种）的组合。具体用于去除氧化物层的、与非研磨垫组合使用的抛光浆料通常包括诸如 KOH 这样的氢氧化物的碱性水溶液，该溶液包含二氧化硅研磨颗粒。具体用于去除诸如铜这样的金属层的抛光浆料通常包括一种或多种氧化剂的水溶液，例如过氧化氢，以形成相应的金属氧化物，该金属氧化物然后从所述衬底表面被去除。

用于这样的工艺的抛光垫典型地包括多孔或纤维材料，例如，聚氨酯，所述材料提供了抛光浆料可以分配于其上的相对顺应的表面。CMP 工艺一致性可以通过使该工艺自动化而大大被提高，从而响应可一致测量的终点而结束抛光，所述终点反映了覆盖的材料层被充分去除，之后典型地跟随着短暂的“过蚀刻”或“过抛光”以补偿所述材料层的厚度变化。

用于抛光晶片表面的的颗粒的粒度和浓度会直接影响表面抛光和 CMP 工艺的生产率。例如，如果研磨颗粒浓度太小或者研磨颗粒粒度太小，那么材料去除速度通常将会减慢并且将会减小工艺处理量。相反地，如果研磨颗粒浓度太高，研磨颗粒太大或研磨颗粒开始聚集，那么晶片表面更可能被损坏，CMP 工艺会倾向于变得更可变和/或材料去除速度会减小，从而导致处理量减小，产量或装置可靠性减小和/或废品增加。

CMP 工艺可以随时间经历明显的性能变化，这进一步使晶片的加工复杂化并且减小了工艺处理量。在许多情况下，性能变化可以归因

于由于 CMP 工艺本身的原因而导致的抛光垫的特性变化。这样的变化可以因颗粒聚集和/或停留或硬化在所述垫的表面上而引起。这样的变化也可以是所述垫的磨损、磨光或变形的结果，或者只是所述垫材料随着时间而变差的结果。

- 5           在典型的抛光工艺中，抛光机使在半导体衬底上的一个或多个图案上形成的材料层的非平面表面与抛光垫的抛光表面接触。在该抛光工艺期间，抛光垫的表面将典型地用研磨浆料和/或抛光液连续地湿润以产生期望的抛光表面。然后迫使衬底和/或所述垫的抛光表面接触并且相对于彼此移动，以导致抛光表面开始去除材料层的上部。该相对
- 10 运动可以简单或复杂，并且为了大体均匀地去除横过衬底表面的材料层，可以包括抛光垫和/或衬底的一个或多个侧向运动、旋转运动、回转运动或轨道运动。

- 当用于这里时，侧向运动是单向的运动，旋转运动是围绕通过旋转体的中点的轴线的旋转，回转运动是回转体围绕非中心轴线的旋转，
- 15 轨道运动时是与摆动组合的旋转或回转运动。如上所述，尽管衬底和抛光垫的相对运动可以包含不同类型的运动，但是为了获得抛光的衬底表面，所述运动必须典型地被限制在基本平行于衬底表面的平面。

- 固定研磨垫类型在半导体晶片加工领域中已知并且例如已经在 Rutherford 等人的美国专利 No.5,692,950，Robinson 的美国专利
- 20 No.5,624,303，和 Baldy 等人的美国专利 No.5,335,453 中被公开。固定研磨垫的这些类型在它们被用于 CMP 工艺中之前典型地需要预修整循环，以及在使用期间需要周期性的预修整或现场表面修整，从而在抛光表面上产生合适数量的粗糙点，以保持它们的抛光能力。

- CMP 加工的主要目标是产生无缺陷的抛光衬底表面，该衬底表面
- 25 在被抛光的衬底的整个表面上具有厚度一致的材料层或材料层的多个部分。其它的目标，例如使 CMP 工艺的处理量最大化和减小每个晶片的费用，会和最好的可能被抛光表面的产品产生矛盾。被抛光表面的一致性和工艺处理量直接与包括抛光液、抛光垫、机器维护以及其它工作参数组的整个 CMP 工艺的效率 and 可重复性相关。已经开发了多种
- 30 抛光浆料和抛光液，这些抛光浆料和抛光液有些专门用于待去除的一个或多个材料层的组分和/或被使用的抛光垫的组分。这些定制的浆料

和液体期望为特定的 CMP 工艺提供适当材料去除速度和选择性。

CMP 的益处会在某种程度上被这样的组合过程中的固有变化损害，例如，在暴露于单半导体衬底上的不同材料层的化学和机械材料去除速度之间，可能存在或出现不平衡。而且，用于典型的 CMP 工艺中的研磨颗粒和其它化学品可能比较昂贵并且通常不适合再使用或再循环。该问题由于需要对抛光垫的表面供应过量的材料以保证当晶片表面移动通过所述垫时在晶片表面的每个点上可获得足够的材料而被加重。因此为了减小与购买和在使用前储存材料相关的成本和额外废料的处理所带来的影响和费用，期望减小用于 CMP 工艺中的磨料和其它化学品的数量。

以前已经公开了为了减小 CMP 可变性和提高 CMP 工艺质量的许多尝试。例如，Schultz 等人的美国专利 No.5,421,769 公开了一种非圆形抛光垫，该抛光垫希望补偿由在抛光垫上的移动多于在内表面上的移动的旋转晶片的边缘所引起的变化。Yu 等人的美国专利 No.5,441,598 公开了一种抛光垫，该抛光垫具有用于提供抛光表面的织纹抛光表面，该抛光表面希望为横过晶片表面的宽和窄的结构提供更一致的抛光。Pierce 等人的美国专利 No.5,287,663 公开了一种组合抛光垫，该组合抛光垫具有与抛光表面相对的硬层和与硬层相邻的弹性层以减小较硬的下面部件之间的材料的过平面化，或“凹陷”。

现有技术中致力于使晶片的不一致抛光最小化的其它努力集中于在晶片表面上形成附加层来起到“阻止”层的作用以控制过平面化。Burke 等人的美国专利 No.5,356,513 和 No.5,510,652 和 Dawson 等人的美国专利 No.5,516,729 都在正被去除的层之下提供了附加的材料层以保护下面的电路结构，所述附加的材料层对 CMP 工艺具有增强的抵抗力。然而这些附加的材料层不仅使半导体制造工艺流程复杂化，而且还如 Dawson 等人所认识到的，不会完全克服“凹陷”的问题。

关于抛光垫组分和结构的更近期的尝试在下面的专利中被公开：Walker 等人的美国专利 No.6,425,815 B1（双材料抛光垫），James 等人的美国专利 No.6,069,080（带有具有特定性质的基质材料的固定研磨垫），James 等人的美国专利 No.6,454,634 B1（多相自修整抛光垫），Swisher 等人的 WO 02/22309 A1（在交联聚合物结合剂中具有颗粒聚合

物的抛光垫), Merchant 等人的美国专利 No.6,368,200 B1 (闭室弹性体泡沫的抛光垫), Walker 的美国专利 No.6,364,749 B1 (具有抛光凸出和亲水凹窝的抛光垫), Urbanavage 等人的美国专利 No.6,099,954 (带有细微颗粒物质的弹性体组合物) 和 Reinhardt 的美国专利 No.6,095,902  
5 (由聚酯和聚醚聚氨酯制造的抛光垫)。

上述每一参考文献的全部内容都结合到本发明中以作参考。

本发明提供了有益于半导体装置的制造的材料和方法, 尤其是用于抛光在半导体衬底上淀积或形成的一个或多个层的材料和方法, 包括:  
10

将载液施加到抛光垫的抛光表面, 所述抛光垫具有限定多个互连室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒;

在施加倾向于使所述衬底的主要表面和所述抛光表面接触的力时, 在大致平行于所述衬底的所述主要表面的平面中导致所述衬底和  
15 所述抛光垫之间的相对运动;

修整所述抛光表面, 由此从所述聚合物基质释放研磨颗粒以形成自由研磨颗粒; 和

使用所述自由研磨颗粒抛光所述衬底的所述主要表面, 以从所述  
20 衬底的所述主要表面去除所述材料的一部分。

优选地, 所述抛光垫包括具有开室泡沫结构的固定磨料, 所述磨料包含大约 5—85 wt% 的研磨颗粒和大约  $350 \text{ kg/m}^3$ — $1200 \text{ kg/m}^3$  (大约  $21.8$ — $75 \text{ lbs/ft}^3$ ) 的干容积密度。

已发现该发明的方法比本领域已知的方法更有益, 包括提高了控制抛光工艺的一种或多种增强的能力, 提高了所生产的被抛光表面的  
25 均匀性, 减小了成本和提高了处理量。

图 1A-C 是根据本发明的一个例示性实施方案的半导体衬底的横  
30 截面图, 分别表示具有突起图案的衬底、形成于所述图案上的材料层、以及在随后的修整阶段被抛光的衬底;

图 2A-B 是根据本发明的一个例示性实施方案、可以使用抛光垫来抛光衬底的抛光装置的平面图和侧视图；

图 3A 是通常对应于根据本发明的一个例示性实施方案的固定研磨组合物的横截面图；

5 图 3B 是通常对应于根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫的一部分的横截面图，其中所述垫的表面未被修整，图 3C 是通常对应于根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫的一部分的横截面图，其中所述垫的表面被修整；

10 图 4A-B 是根据本发明的一个例示性实施方案制造的固定磨料的 SEM 显微照片；

图 4C 显示了本发明的例示性实施方案的测量得到的孔隙尺寸分布图；

15 图 5A-C 反映了用具有不同 pH 值的载液湿润的、根据本发明的一个例示性实施方案的固定研磨垫的修整产生的流出液中的粒度分布图；

图 6A-B 是比较传统的 CMP 工艺和根据本发明的一个例示性实施方案的 CMP 工艺的横截面图；

图 7A-D 是反映根据本发明的一个例示性实施方案的固定研磨垫的修整所产生的颗粒组分的范围的 SEM 显微照片；

20 图 8 显示了使用根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫的各种材料的摩擦系数评估图；

图 9 是使用不同的抛光垫修整过程对二氧化硅晶片上的摩擦系数的影响的图；

25 图 10 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫和抛光工艺时在不同的 rpm 下二氧化硅层的去除速度的图；

图 11 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的、现场修整和未现场修整的抛光垫时二氧化硅层的去除速度的图；

图 12 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫时 PETEOS 层的去除速度的图；

30 图 13 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫时 PETEOS 层从具有不同线宽的晶片被去除的速度的图；

图 14 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的、带有不同 pH 值的载液的抛光垫时 PETEOS 层的去除速度的图；

图 15 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的、带有不同 pH 值的载液的抛光垫时 PETEOS 层从具有不同线宽的晶片被去除的速度的图；

图 16 是一对显示使用根据本发明的一个例示性实施方案、利用两步抛光工艺的抛光垫时，从图案化的晶片对 PETEOS 层进行平面化的速度的图；

图 17 是显示使用根据本发明的一个例示性实施方案的抛光垫时二氧化硅和氮化硅层的去除速度的图。

应当注意附图中图形和图表希望显示本发明的例示性实施方案的方法和材料的大致特性，其目的是描述这里的实施方案。这些图表和图示可以不精确地反映任何给定实施方案的特征，并且不一定意味着完全定义或限制本发明范围内的实施方案的数值或性质。

根据本发明的某些例示性实施方案在下面被描述和在附图中被显示。这些典型的实施方案充分详细地被描述以使本领域的熟练技术人员能够实施本发明，但是不应当被理解为不适当地限制后面权利要求的范围。实际上，本领域的熟练技术人员将理解其它的实施方案也可以被利用，并且该工艺和机械变化可以不出本发明所述的精神和范围。

本发明提供了有助于生产半导体装置的方法。如在此所提到的，这样的装置包括具有导电、半导体、和绝缘材料的一个或多个层的任何晶片，衬底或其它结构。术语晶片和衬底以其最宽泛的含义被用于此处，并且包括任何基本半导体结构，例如金属氧化物硅（MOS），浅槽隔离（STI），宝石上硅薄膜（SOS），绝缘体上硅薄膜（SOI），薄膜晶体管（TFT），掺杂和未掺杂半导体，外延硅，III-V 半导体组合物，多晶硅，以及其它处于其制造的任何阶段的半导体结构。（当在此使用时，词语“包括”及其变型意味着是非限制的，从而所列出的引用项目并不排除也可以用于本发明的材料、组合物、装置和方法中的其它

类似的、相应的、或等价的项目。)

图 1A 显示了具有第一层 10 和图案化的第二层 12 的典型衬底 1。在典型的半导体加工中，第一层 10 可以包括单晶硅的晶片或其它半导体基层，将图案化的第二层 12 与其它层隔离的绝缘层，或者在之前的加工阶段形成的多个层的组合。如图 1B 中所示，可以事实上包括一种或多种材料的多个层的材料层 14 然后典型地形成或淀积在图案化的层 12 上，从而在晶片上产生不平表面。

如果允许保留，那么该不平坦也将在随后的加工步骤期间产生加工复杂性，即使不是致命性的。结果，为了晶片在受到另外的加工之前形成基本平的表面，即使不是全部的半导体制造工艺都是如此，在对晶片进行其它工艺处理之前，多数半导体制造工艺都包括一个或多个抛光工艺，例如旋装玻璃 (SOG)，深腐蚀 (或覆盖腐蚀) 和化学机械平面化 (CMP)。典型的 CMP 工艺将去除位于图案化的层 12 之上的材料层 14 的一部分，同时留下淀积在图案化的层 12 的开口中的材料层 14 的一部分 14A，从而产生如图 1C 中所示的实质上更平的表面。取决于所述工艺，包括更耐 CMP 的材料的阻止层可以被包含到图案化的层 12 的上表面上，以在抛光处理期间保护其下面的图案。第一层 10、第二层 12 和材料层 14 的实际组成和结构可以包括在制造半导体装置期间组装的半导体、绝缘体或导体材料的任何组合。

如图 2A-B 所示，与固定研磨抛光垫一起使用的典型 CMP 装置将包括支撑抛光垫 18 的至少一个台板 16，用于支撑晶片 22、并将晶片的主要表面邻近于抛光垫 18 的主要表面而定位的晶片载体 20，以及用于修整抛光垫的主要表面的修整装置 24，以及用于向所述垫的主要表面施加载液的载液供应管 26。台板 16 和晶片载体 20 被构造成，在施加用于使晶片和抛光垫彼此相对移动的力的同时、使得在抛光垫 18 的主要表面和晶片 22 的主要表面之间进行相对运动。

抛光垫：

本发明的方法包括使用包含固定磨料的抛光垫。这样的固定磨料具有限定多个互连室的热固聚合物基质的开室结构和分布于整个所述聚合物基质上的研磨颗粒。用于本发明的固定磨料优选地由聚合物组合物制造，所述聚合物组合物包括一种或多种组分的水分散体或乳状

液，所述组分例如为聚氨酯，聚醚多醇，聚酯多醇，聚丙烯酸酯和聚苯乙烯/聚丙烯酸酯胶乳。所述聚合物组合物也可以包括一种或多种添加剂，包括聚合催化剂，增链剂，其包括胺和二醇，脂肪族的和芳香族的异氰酸酯，以及表面活性剂和粘度调节剂。（当在此使用时，词语  
5 “优选的”和“优选地”表示在某些环境下具有某些益处的本发明的实施方案。然而，在相同或其它环境下其它的实施方案也可以是优选的。此外，一个或多个优选的实施方案的列举并不意味着其它的实施方案无用，也不意味着将其它实施方案从本发明的范围中排除。）

用于制造固定磨料的聚氨酯分散体的一个例示性实施方案包括  
10 水，研磨颗粒和聚氨酯（和/或能够形成聚氨酯的混合物）。该聚氨酯分散体将通常包括一种或多种添加剂，例如表面活性剂，所述添加剂将作为发泡剂，湿润剂和/或泡沫稳定剂，和粘度调节剂。聚氨酯泡沫材料可以包括，例如当被分散之后在一段时期保留一些微小的异氰酸酯反应性的聚氨酯预聚物，但是如在此参考的，聚氨酯预聚物分散体本  
15 应当基本上完全反应以形成聚氨酯聚合物分散体。而且，术语聚氨酯预聚合和聚氨酯聚合物可以包含其它类型的结构，例如尿素基团。

聚氨酯预聚物可以通过活性氢化物与异氰酸酯反应而制备，典型地异氰酸酯按化学计算过量。聚氨酯预聚物在大约 0.2—20% 的含量下可以呈异氰酸酯的官能性，可以具有大约 100 至大约 10,000 的范围内  
20 的分子量，并且在分散的条件下典型地基本上为液体状态。

所述预聚物成分典型地包括多元醇组分，例如具有至少两个羟基或胺基团的含活性氢的化合物。典型的多元醇通常是公知的并且在诸如下列这样的出版物中被公开：《高分子聚合物》第 XVI 卷，Saunders 和 Frisch 的“聚氨酯，化学性质与技术应用”，Interscience 出版社，纽约，第 I 卷，32-44，44-55 页（1962）和第 II 卷，第 5-6，198-199 页  
25 （1964）；《有机聚合物化学》，K. J. Saunders, Chapman 和 Hall, London, 第 323-325 页（1973）；和《聚氨酯的发展》第 I 卷，J. M. Burst 编辑，应用科学出版社，第 1-76 页（1978）。可以用于预聚物成分的含活性氢的化合物也单独或混合地包括多元醇，该多元醇包括：（a）多羟烷的氧化烯加合物；（b）非还原糖和糖衍生物的氧化烯加合物；（c）磷酸和多磷酸的氧化烯加合物；（d）多酚的氧化烯加合物。这些类型的多  
30

元醇在此通常可以被称为“基本多元醇”。

有用的多羟烷的氧化烯加合物的例子包括乙二醇，丙二醇，1,3-二羟基丙烷，1,4-二羟基丁烷，和1,6-二羟基己烷，甘油，1,2,4-三羟基丁烷，1,2,6-三羟基己烷，1,1,1-三羟甲基乙烷，1,1,1-三羟甲基丙烷，  
5 季戊四醇，聚己酸内酯，木糖醇，阿拉伯糖醇，山梨糖醇，甘露醇的加合物。其它有用的多羟烷的氧化烯加合物的例子包括二羟基烷和三羟基烷的环氧丙烷加合物和环氧乙烷封端的环氧丙烷加合物。还有其它有用的氧化烯加合物包括乙二胺，丙三醇，哌嗪，水，氨，1,2,3,4-  
10 四羟基丁烷，果糖，蔗糖的加合物。同样有用的是聚（氧化丙烯）乙二醇，三醇，四醇，六醇和用环氧乙烷封端的这些化合物中的任何一个，包括聚（氧化乙烯氧化丙烯）多元醇。如果存在，氧化乙烯含量可以包括总多元醇的大约40%至大约80%。当使用时，环氧乙烷可以以任何方式沿聚合物链结合，例如作为内嵌段，终端嵌段，随机分布的嵌段或它们的组合。

15 聚酯多元醇也可以用于制备聚氨酯分散体。聚酯多元醇通常由重复的酯单元表征，所述酯单元可以是芳香族的或者脂肪族的，并且存在终端的第一或第二羟基基团，尽管也可以使用终止于至少两个活性氢基团的许多聚酯。例如，乙二醇与聚（乙烯对苯二酸盐酯）的酯交换反应的反应产物可以用于制备聚氨酯分散体。其它用于制备聚氨酯  
20 分散体的组分包括具有丙烯酸基团或胺基团的多元醇，丙烯酸酯预聚物，丙烯酸酯分散体和掺杂预聚物。

优选地用于制备聚氨酯或聚氨酯预聚物的至少50 wt%的活性氢化物是一种或多种聚醚多醇，所述聚醚多醇的分子量大约为600—  
20,000，更优选地大约为1,000—10,000，最优选地大约为3,000—8,000，  
25 并且具有的羟基官能度至少为2.2，优选地大约为2.2—5.0，更优选地大约为2.5—3.8，最优选地大约为2.6—3.5。当在此使用时，羟基官能度被定义为在多元醇产生期间可以影响官能度的任何已知副作用的调节之后所有多元醇引发剂的平均计算官能性。

30 聚氨酯或预聚物成分的聚异氰酸酯组分包括一种或多种有机聚异氰酸酯，改性的聚异氰酸酯，基于异氰酸酯的预聚物，或它们的混合物。聚异氰酸酯可以包括脂肪族的和脂环族的异氰酸酯，但是芳香族

的，尤其是多官能性的芳香族异氰酸酯，例如 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和相应的异构混合物；4,4'-, 2,4'-和 2,2'-二苯二异氰酸酯 (MDI) 和相应的异构混合物；4,4'-, 2,4'-和 2,2'-二苯二异氰酸酯和聚苯聚亚甲基聚异氰酸酯 (PMDI)；而且 PMDI 与甲苯二异氰酸酯的混合物是优选的。更优选地，用于制备本发明的预聚物成分的聚异氰酸酯是 MDI, PMDI 或它们的混合物。

聚氨酯预聚物可以包括增链剂或交联剂。增链剂用于通过增链剂与聚氨酯预聚物中的异氰酸酯官能团的反应而提高聚氨酯预聚物的分子量，即，“增链”聚氨酯预聚物。合适的增链剂和交联剂典型地包括含低当量活性氢的化合物，所述化合物的每个分子具有两个或多个活性氢基团。增链剂典型地包括至少两个活性氢基团，交联剂典型地包括至少三个活性氢基团，例如羟基，巯基 (mercaptyl)，或氨基基团。胺增链剂可以是嵌段的、包封的、或具有另外产生的更小反应性。其它材料，尤其是水，也可以增加链长，因此也可以在聚氨酯预聚物成分中用作增链剂。

聚胺优选作为增链剂和/或交联剂，尤其是胺端基聚醚，例如 Huntsman 化学公司的 JEFFAMINE D-400，氨乙基哌嗪，2-甲基哌嗪，1,5-二氨基-3-甲基-戊烷，异氟尔酮二胺，乙二胺，二亚乙基三胺，氨基乙醇胺，三乙烯四胺，三乙烯五胺，乙醇胺，处于其任何立体异构型的赖氨酸及其盐，己二胺，胍和哌嗪。所述增链剂可以用作水溶液并且可以存在一定的量，基于异氰酸酯的一个等效物与增链剂的一个等效物之间的反应，所述量足够与存在于所述预聚物中的高达 100% 的官能团反应。水可以用作增链剂并且与存在的一些或所有的异氰酸酯官能团反应。也可以包括催化剂以促进增链剂异氰酸酯之间的反应，并且具有三个或以上的活性氢基团的增链剂也可以同时起到交联剂的作用。

适合用于制备被用于本发明的聚氨酯和聚氨酯预聚物的催化剂例如包括叔胺，有机金属化合物和它们的混合物。例如，合适的催化剂包括二-n-丁基双锡 (巯基乙酸异辛酯)，二甲基二月桂酸锡，二丁基二月桂酸锡，二丁基硫化锡，辛酸亚锡，辛酸铅，乙酰丙酮铁，羧酸铋，三乙撑二胺，N-甲基吗啉，和它们的混合物。催化剂的加入可以减小

使聚氨酯预聚物分散体硫化为无粘性状态所需的时间，并且每 100 份聚氨酯预聚物重量可以利用大约 0.01 至大约 5 份的催化剂。

用于所述分散体中的表面活性剂可以包括阳离子表面活性剂，阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。阴离子表面活性剂例如包括磺酸盐，羧酸盐和磷酸盐，阳离子表面活性剂包括季胺，非离子表面活性剂包括含嵌段共聚物的环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷，或它们的组合物，以及硅树脂表面活性剂。在此使用的表面活性剂包括外部活性剂，即在分散体制备期间不与聚合物发生化学反应的表面活性剂，例如十二烷基苯磺酸盐和月桂磺酸盐。在此使用的表面活性剂也可以包括在分散体制备期间可以与聚合物发生化学反应的内部活性剂，例如 2,2-二甲基丙酸（DMPA）及其盐或用氯化铵中和的磺化多元醇。所述一种或多种表面活性剂可以在每 100 份的聚氨酯组分重量中占 0.01 至大约 20 份的含量被包括在聚氨酯分散体中。聚氨酯分散体中表面活性剂组合物的选择和使用在美国专利 No.6,271,276 中被解决，该专利的全部内容被结合于此以作参考。

具有小于大约 5 微米的平均粒度的聚氨酯分散体通常可以被认为耐放置或耐储存，而具有大于大约 5 微米的平均粒度的多个聚氨酯分散体通常将倾向于不稳定。可以通过混合聚氨酯预聚物和水并且使用混合器将预聚物分散到水中而制备聚氨酯分散体。作为选择，可以通过将预聚物和水送入静态混合装置中并且将预聚物和水分散到静态混合器而制备聚氨酯预聚物。用于制备聚氨酯的水分散体的连续方法也是已知的，例如在美国专利 Nos.: 4,857,565; 4,742,095; 4,879,322; 3,437,624; 5,037,864; 5,221,710; 4,237,264; 4,092,286 和 5,539,021 中被公开，上述专利的全部内容被结合于此以作参考。

用于形成研磨垫的聚氨酯分散体通常包括聚氨酯组分，研磨颗粒，和一种或多种表面活性剂，所述活性剂用于控制发泡和稳定产生的泡沫以产生密度为  $350 \text{ kg/m}^3$  至  $1200 \text{ kg/m}^3$  的硫化泡沫，同时保持期望的泡沫性能，例如耐磨性，张力，撕裂，和延伸率（TTE），压缩形变，泡沫复原性，湿态强度，韧性，和粘附力。本领域的普通技术人员将会理解，由于这些不同性能中的某一些是相互关联的，因此改变一个性能将会倾向于影响一个或多个其它的性能的数值。然而，经过本公

开指导的本领域的熟练技术人员可以产生组合物的范围，该范围具有可适用于各种用途的数值的组合。尽管硫化泡沫可以具有大约 350 kg/m<sup>3</sup> 至 1200 kg/m<sup>3</sup> 的密度，优选的泡沫将具有大约 600—1100 kg/m<sup>3</sup> 的密度，更优选的泡沫将具有大约 700—1000 kg/m<sup>3</sup> 的密度，最优选的泡沫将具有大约 750—950 kg/m<sup>3</sup> 的密度。

如上面所提到的，表面活性剂可以有助于制备聚氨酯分散体并且也可以有助于从分散体制备泡沫。有助于制备泡沫的表面活性剂在此被称作为发泡表面活性剂，并且典型地通过允许用于发泡过程的发泡剂（典型地为气体，通常为空气）在整个聚氨酯分散体中更均匀地和有效地分散而起作用。发泡表面活性剂可以从各种阴离子、阳离子和两性离子表面活性剂中选择，优选地在硫化后提供不起泡泡沫。通常使用的阴离子表面活性剂，例如月桂硫酸钠是较少选择的，因为它倾向于导致在最终的泡沫产品中产生一些硫化后的起泡。

优选的发泡表面活性剂包括由下面的通式表示的羧酸盐：



其中 R 表示 C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub> 的线性或分支烷基，其可以包含芳香烃，脂环烃或杂环；X 是反荷离子，通常为 Na, K 或者胺，例如 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，吗啉，乙醇胺，或者三乙醇胺。优选地 R 表示 C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> 的线性或分支烷基，更优选地表示 C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub> 的线性或分支烷基。表面活性剂可以包括多种不同的 R 种类，例如脂肪酸的 C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub> 的烷基盐的混合物。由于表面活性剂中的反荷离子 X，因此胺是优选的，并且诸如硬脂酸铵这样的铵盐混合物是更优选的。所使用的发泡表面活性剂的量可以基于表面活性剂的干燥固体含量关于每 100 份的聚氨酯分散体固定所占的份数。通常，在每 100 份的聚氨酯分散体中大约 1 至 20 份的发泡活性剂可以被使用，尽管优选地为 1 至 10 份。

表面活性剂也有助于稳定聚氨酯泡沫并且在此通常被称为稳定表面活性剂。稳定表面活性剂可以基于磺酸盐，例如包括烷基苯磺酸盐，琥珀酰胺酸盐和硫代琥珀酰胺酸盐的磺酸盐。优选的磺酸盐是磺基丁二酸酯，其可以由下面的通式表示：



其中 R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 均表示 C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub> 的线性或分支烷基，其可以包含芳香烃，

脂环烃，并且 M 表示反荷离子，通常为氨或来自周期表的第 1A 组的元素，例如锂，钾，或钠。优选地 R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 均表示不同的或相同的 C<sub>8</sub>—C<sub>20</sub> 的线性或分支烷基，更优选地，表示 C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> 的线性或分支烷基。表面活性剂可以包括多种不同的 R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 种类，胺是优选的，并且铵盐是更优选的。十八烷基磺基丁二酸盐也是优选的。通常，在每 100 份的聚氨酯分散体中大约 0.01 至 20 份的干燥稳定活性剂可以被使用，尽管优选地为 0.1 至 10 份。

除了上述的一种或多种阴离子表面活性剂，聚氨酯分散体也可以包括两性离子表面活性剂来增强起泡和/或泡沫的稳定。合适的两性离子表面活性剂包括 N-烷基甜菜碱和 β-烷基丙酸衍生物。N-烷基甜菜碱可以由下面的通式表示：



其中 R<sup>4</sup> 表示 C<sub>6</sub>—C<sub>20</sub> 的线性或分支烷基，其可以包含芳香烃，脂环烃，并且 M 如上所述。一种或多种两性离子表面活性剂可以在每 100 份的干燥聚氨酯分散体中含有高达大约 10 份的干燥两性离子表面活性剂地被包括在聚氨酯分散体中，优选地含有大约 0.05 至 4 份的干燥表面活性剂。

除了上面具体列出的表面活性剂之外，为了获得期望的起泡和泡沫稳定性，也可以包括其它表面活性剂。具体地，附加的阴离子、两性离子或非离子表面活性剂可以与上面列出的表面活性剂组合使用。

聚氨酯分散体也包括一种或多种研磨颗粒组分。这样的研磨组分可以是干粉或含水浆料，以产生最终的聚氨酯分散体组合物，该最终的聚氨酯分散体组合物包括大约 1—80 wt%，更优选 20—70 wt% 的研磨颗粒。所述研磨颗粒可以包括一种或多种细磨料，其典型地为从二氧化硅，二氧化铈，氧化铝，氧化锆和氧化钛组成的组中选择的一种或多种无机氧化物，并且具有大约 10nm 至 1 μm，优选地小于大约 600nm 的平均粒度。

聚氨酯分散体和/或磨料也可以包括湿润剂以用于提高遍布于聚氨酯分散体中的研磨颗粒的相容性和分散性。湿润剂可以包括磷酸盐，

例如六偏磷酸盐,并且可以以在每 100 份的聚氨酯分散体中占有高至 3 份的浓度存在于聚氨酯分散体中。

聚氨酯分散体也可以包括粘度调节剂,尤其包括稠化剂,以调节聚氨酯分散体的粘性。这样的粘度调节剂包括 ACUSOL 810A (Rohm & Haas 公司的商标), ALCOGUM™ VEP-II (Alco Chemical 公司的商标) 和 PARAGUM™241 (Para-Chem Southern 有限公司的商标)。其它合适的稠化剂包括纤维素醚,例如 Methocel™ 产品(陶氏化学公司的商标)。粘度调节剂可以以获得期望的粘度所必须的量存在于聚氨酯分散体中,但是优选地小于 10 wt%,更优选地小于 5 wt%。

产生的聚氨酯分散体可以具有高至大约 60 wt%的有机固体含量,高至大约 60 wt%例如研磨颗粒的无机固体的含量,大约 500-50,000 cps 的粘度,大约 4-11 的 pH 值,并且可以包括高至 25 wt%的一种或多种表面活性剂。该聚氨酯分散体也将典型地具有大约 10nm 至 50 μm,优选地小于 5 μm 的平均有机粒度,以提高其稳定性。

为了从聚氨酯分散体产生聚氨酯泡沫,典型地通过注入一种或多种发泡剂,聚氨酯分散体被起泡,所述发泡剂通常包括一种或多种气体,例如空气,二氧化碳,氧气,氮气,氩气和氦气。发泡剂(一种或多种)典型地通过在压力下将发泡剂注入到聚氨酯分散体中而被引入到聚氨酯分散体中。然后通过使用机械起泡器对聚氨酯分散体应用机械剪力而产生基本均匀的泡沫。为了提高被起泡组合物的均匀性,优选地除了发泡剂之外的聚氨酯分散体的所有组分在起泡过程之前以一种方式被混合到分散体中,该方式不会包括过量的气体。机械起泡可以用多种装置实现,包括可以从制造商获得的起泡器,其包括 OAKES, COWIE & RIDING 和 FIRESTONE。

一旦聚氨酯分散体被起泡,被起泡的组合物层可以被施加到合适的衬底上,例如聚碳酸酯薄片或其它的聚合物材料,并使用诸如手术刀或滚筒、气刀、医生刀片这样的施加装置来施加和测量所述层。例如参考美国专利 Nos.5,460,873 和 5,948,500,这两个专利的全部内容被结合于此以作参考。在被起泡的聚氨酯分散体被施加之前,背衬材料或衬底也可以被加热到大约 25-50℃。

当被起泡的聚氨酯分散体被应用到衬底之后,泡沫被处理以基本

上去除留在泡沫中的所有水份，并且硫化聚氨酯材料以形成具有开室结构的弹性聚氨酯泡沫，所述开室结构包含基本上均匀地遍布于室壁5 的细研磨颗粒。优选地通过加热泡沫至少部分地去除水份，并且可以使用能够获得大约 50—200℃的一种或多种能量源，例如红外线炉，普通炉，微波或加热板。也可以通过逐步或连续上升的方式逐渐提高温度而硫化泡沫。例如，硫化泡沫层可以包括在每个大约为 30 分钟的三个步骤中加热，所述三个步骤分别在大约 70℃，125℃和 150℃下加热。

被起泡的聚氨酯分散体可以被施加到衬底以获得层厚和重量的范围，取决于衬底的特性、期望的涂层重量和期望的厚度，干重在大约 10  $\text{kg/m}^2$  至大约  $14.4 \text{ kg/m}^2$ （大约  $3.3 \text{ oz/ft}^2$  至大约  $47.2 \text{ oz/ft}^2$ ）。例如，对于具有大约 3—6 mm 厚度的泡沫，优选的涂层重量为大约  $2.1 \text{ kg/m}^2$  至大约  $5.7 \text{ kg/m}^2$ （大约  $6.9 \text{ oz/ft}^2$  至大约  $18.7 \text{ oz/ft}^2$ ）干重。对于具有大约 12 mm 厚度的泡沫，优选的涂层重量为大约  $9 \text{ kg/m}^2$  至大约  $11.4 \text{ kg/m}^2$ （大约  $29.5 \text{ oz/ft}^2$  至大约  $37.4 \text{ oz/ft}^2$ ）干重。

15 其它类型的含水聚合物分散体可以与包括苯乙烯-丁二烯分散体；氯化苯乙烯-丁二烯-亚乙烯分散体；苯乙烯-烷基丙烯酸酯分散体；乙烯基醋酸乙烯酯分散体；聚氯乙烯胶乳；聚乙烯共聚物胶乳；乙烯苯乙烯共聚物胶乳；聚氯乙烯胶乳；或丙烯酸分散体；类似的化合物和它们的混合物的上述聚氨酯分散体组合使用。其它有助于制备合适的20 含水聚合物分散体的组分包括具有丙烯酸基团或胺基团的多元醇，丙烯酸酯预聚物，环氧树脂，丙烯酸分散体，丙烯酸酯分散体和杂化预聚物。

通过硫化上述被起泡的聚氨酯分散体而产生的聚氨酯泡沫典型地为弹性开室泡沫，即当根据 ASTM D3574 测试时至少具有 5%的弹性。25 聚氨酯泡沫优选地具有至少大约 5%的弹性，更优选地具有至少大约 10%的弹性，最优选地具有至少大约 15%的弹性，但不超过 80%，优选地不超过 60%，最优选地不超过 50%，泡沫密度至少大约为  $0.35 \text{ g/cm}^3$ ，优选地至少大约为  $0.7 \text{ g/cm}^3$ ，最优选地至少大约为  $0.75 \text{ g/cm}^3$ ，但不超过  $1.2 \text{ g/cm}^3$ ，优选地不超过  $1.0 \text{ g/cm}^3$ ，更优选地不超过  $0.95$ 30  $\text{g/cm}^3$ 。

如图 3A 中所示，固定磨料 19 包括聚合物材料 28，该聚合物材料

包含基本均匀分布的研磨颗粒 30。所述聚合物材料具有开室结构，在该开室结构中小的相邻室 32 随机地彼此连接，以提供流体从固定磨料的表面流入和通过固定磨料的容积的路径。

如图 3B 中所示，在一个优选的实施方案中，固定磨料 19 作为衬底材料 21 上的基本均匀的层而被提供，以形成固定研磨抛光垫 18。在一个优选的方法中，所述材料被修整以在固定磨料 19 的外露主要表面上形成微坑 33。固定磨料 19 的开室构造允许液体和细小颗粒流入并通过固定磨料和通过衬底材料 21。衬底材料 21 可以具有多层和/或组合结构。背衬或衬底材料 21 和固定磨料 19 的层两者都可以被改变以包括各种通道或开口（未显示），从而提供工艺或装置的专门连接，液体流和/或视觉的或物理的入口。将会理解，图 3A-C 仅仅希望为了讨论目的而示出固定磨料和利用根据本发明的固定磨料的抛光垫结构的一个简化实施方案，因此未按比例绘制，而且因而不应当被认为限制本发明。

根据本发明制造的固定磨料在 SEM 下被观察以产生如图 4A 和 4B 中所提供的显微照片。图 4A 显示了在较低放大率下的抛光垫，以显示根据本发明制造的固定磨料的高度开放结构。图 4B 显示了在高得多的放大率下固定磨料的一部分，以展示室结构的细节和显示研磨颗粒的均匀分布，即，遍及聚合物组成中的亮斑形成室壁。

聚合物基质可以具有至少大约  $0.5 \text{ g/cm}^3$ ，优选地至少大约  $0.7 \text{ g/cm}^3$ ，更优选地至少大约  $0.9 \text{ g/cm}^3$ ，最优选地至少大约  $1.1 \text{ g/cm}^3$  的密度。所述密度优选地不超过大约  $1.5 \text{ g/cm}^3$ ，更优选地不超过大约  $1.4 \text{ g/cm}^3$ ，更优选地不超过大约  $1.3 \text{ g/cm}^3$ ，最优选地不超过大约  $1.25 \text{ g/cm}^3$ 。所述聚合物基质可以具有至少大约 30，优选地大约 70，更优选地大约 75 的肖氏硬度，但是该硬度优选地不大于 90，最好不大于 85。所述聚合物基质在 5psi 下可以具有至少大约 30，优选地大约 50 的回弹百分率，但是该回弹百分率不超过 90，优选地不超过大约 80，更优选地不超过大约 75。所述聚合物基质在 5psi 下可以具有至少大约 1%，优选地大约 2% 的压缩百分率，但是该压缩百分率不超过 10%，优选地不超过大约 6%，更优选地不超过大约 4%。所述聚合物基质可以不具有孔隙度或具有一些孔隙度。如果存在孔隙度，基于基质的总体积，那

么它大于 0%，优选地至少大于大约 5%，更优选地至少大于大约 10%，更优选地至少大于大约 20%，但是不超过大约 60%，优选地不超过大约 50%，更优选地不超过大约 40%。所述聚合物基质可以没有室，但是如果存在孔隙度，那么所述聚合物基质优选地具有至少大约 5  $\mu$  m，  
5 m，优选至少大约 30  $\mu$  m 的平均室尺寸，但是该尺寸不超过 500  $\mu$  m，优选地不超过 300  $\mu$  m，更优选地不超过 200  $\mu$  m。

由根据本发明的固定磨料制造的抛光垫可以用于在一个过程中从半导体衬底的主要表面去除一种或多种材料，在所述过程中：

将载液施加到抛光垫的抛光表面，所述抛光垫具有限定多个互连  
10 室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒；

在施加倾向于使所述衬底的主要表面和所述抛光表面接触的力时，在大致平行于所述衬底的所述主要表面的平面中导致所述衬底和所述抛光垫之间的相对运动；

修整所述抛光表面，由此从所述聚合物基质释放研磨颗粒以形成  
15 自由研磨颗粒；和

使用所述自由研磨颗粒抛光所述衬底的所述主要表面，以从所述衬底的所述主要表面去除所述材料的一部分。

该方法的步骤可以被顺序地执行，或者在一个或多个步骤基本上同时被执行的连续过程中被执行。在一个优选的过程中，施加载液、  
20 修整和导致相对运动的步骤被同时执行。该方法可以用多种装置中的任何一种来执行，包括用于本领域中的 CMP 工艺的传统装置。

本发明的方法包括将载液施加到抛光垫的抛光表面。载液是能够湿润和促进抛光垫的修整的任何液体。载液可以是溶液或乳状液，优选地含有水。载液或乳状载液例如可以包括湿润剂，悬浮剂，pH 值缓  
25 冲剂，氧化剂，螯合剂，氧化介质和/或研磨颗粒。用于去除氧化物的优选载液包括去离子（DI）水和酸性或碱性材料与一种或多种其它成分的合适组合，从而将所述液体的 pH 值调节到大约 4 至大约 10，优选地大约 5 至大约 8。相反地，用于去除诸如铜（Cu）这样的金属的优选载液可以包括与螯合剂和一种或多种表面活性剂组合的氧化剂溶  
30 液，例如大约 5 wt% 的过氧化氢。合适的螯合剂包括氨基羧酸酯，例如乙二胺四乙酸（EDTA），羟乙酸二胺四醋酸（HEDTA），氨基三乙

酸 (NTA), 二亚乙基三胺五乙酸 (DPTA), 乙醇二甘氨酸和它们的混合物。

载液被应用到抛光垫的抛光表面优选地与抛光表面的修整基本同时地被操作。可以使用任何合适的手段施加载液, 所述手段将在所述垫的抛光表面上施加足够量的载液并使载液充分分布。这样的手段包括类似于本领域中已知或使用的用来施加修整或抛光浆料的方法和装置。

在传统的抛光垫可以被用于生产半导体装置之前, 抛光垫的抛光表面优选地在“磨合”步骤被修整并且使用假晶片来检验。磨合传统的固定研磨抛光垫的该过程倾向于提高抛光垫和待抛光的衬底之间的摩擦, 提高抛光垫的表面糙度, 和去除形成于抛光表面上的任何薄膜或淀积物。修整也典型地被周期性地使用, 从而在抛光多个半导体晶片之后, 当材料去除速度下降到某个目标值之下或当某个其它的监视参数, 例如表面温度漂移到理想范围之外时, 再造抛光表面。传统抛光垫在磨合和进行中修整中希望产生一个抛光表面, 该抛光表面提供稳定和高效的材料去除速度和均匀抛光。

尽管与被固定在如上所述的聚合物基质中的磨料相面对的抛光垫在 CMP 加工期间能够以低速从垫的表面去除材料, 在一个优选的实施方案中通过抛光表面的现场修整产生自由研磨颗粒可以提高材料去除速度。在一个优选的实施方案中, 固定磨料的开室结构减小或消除了为了传统上在抛光之前制备抛光垫的需要而进行的“磨合”修整。优选地, 自由研磨颗粒包括通过修整过程与聚合物基质分离的研磨颗粒、研磨/聚合物组合颗粒和聚合物颗粒的混合物。在一个优选的方法中, 所述自由研磨颗粒与载液组合以形成抛光浆料, 该抛光浆料与抛光表面配合以从半导体衬底的表面去除目标材料层。

如图 6A 中所示, 例如具有闭室泡沫层 40 的传统抛光垫被形成和/或修整成具有较大的坑 42, 即处于微米量级, 在该坑中研磨颗粒 38 可以堆积, 从而增加了刮擦或另外地损坏正在被抛光的衬底的表面的机会。然而, 如图 6B 中所示, 根据本发明的抛光垫的组成被认为提供了研磨颗粒 36 和聚合物颗粒 34 的释放, 并且产生了更小的纳米级微坑(nano-asperities)33, 所述微坑减小了倾向于损坏衬底表面的研磨堆积

物的可能性，从而导致缺陷率减小。同样如图 6B 中所示，研磨颗粒和聚合物颗粒的组合被认为配合提高了可以用根据本发明的固定研磨垫和抛光方法获得的平面度的程度。

而且，优选地，大部分自由研磨颗粒的粒度范围在研磨颗粒的粒度和通过抛光表面的修整而被释放的研磨/聚合物组合颗粒的粒度之间，所述研磨颗粒的粒度典型地大约为  $0.5\ \mu\text{m}$  至  $1.0\ \mu\text{m}$  或以下，所述研磨/聚合物组合颗粒的粒度典型地大约为  $30\ \mu\text{m}$  至  $50\ \mu\text{m}$ 。当在此表示时，研磨/聚合物组合颗粒表示具有粘附的或嵌入的研磨颗粒的聚合物基质小碎片。

如图 7A-D 中的 SEM 显微照片所反映的，从根据本发明的一个例示性实施方案的固定研磨垫释放的颗粒可以包括研磨颗粒，聚合物颗粒和包括仍在聚合物基质中的研磨颗粒的组合颗粒的混合物。所述颗粒的混合物用于减小产生的被抛光表面的缺陷率。

本发明的修整步骤优选地包括：

邻近抛光表面放置修整元件的修整表面；和

在施加倾向于使所述修整表面和抛光表面接触的力时，在大致平行于所述抛光表面的平面中导致所述修整元件和所述抛光垫之间的相对运动。优选地对于每个被抛光的衬底，在所述修整步骤期间从所述抛光表面去除大约  $0.01\ \mu\text{m}$  至大约  $0.5\ \mu\text{m}$  的聚合物基质。

通过修整从抛光垫的抛光表面被去除的物质将与载液组合以形成现制浆料，该现制浆料包括大约 0.01—10 wt% 的固体，优选地大约 0.1—5 wt% 的固体，更优选地大约 0.1—2 wt% 的固体。所述现制浆料中的平均聚合物粒度可以大约为  $1\ \mu\text{m}$  至  $25\ \mu\text{m}$ ，并且典型地可以大约为  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $10\ \mu\text{m}$ ，优选地大约为  $0.5\ \mu\text{m}$  至  $5\ \mu\text{m}$ ，更优选地大约为  $0.5\ \mu\text{m}$  至  $2\ \mu\text{m}$ 。通过在现场形成浆料，本发明的所述例示性实施方案避免了保管用于 CMP 工艺的单浆料所带来的问题，例如搅拌的需要和研磨颗粒的聚集风险。

修整元件典型地包括被构造成用于连接到修整装置（例如机械手）的装置，该装置带有与连接点相对的基本平坦的或圆柱形的修整表面。实际修整需要当修整表面和抛光表面被压缩力或载荷挤压在一起时在所述表面之间具有相对运动。在许多情况下，修整表面和抛光表面两

者同时被旋转，并且修整表面也以线性或弧线运动方式被移动通过抛光表面。

修整元件的直径通常明显小于用它们来修整的抛光垫的直径，并且修整元件通常可以被构造为圆盘，环或圆柱。所述修整元件可以包括固体和或图案化的表面，并且可以包括用于“刷”结构的硬毛或细丝。为了修整基本上所有的抛光表面，所述修整装置可以从抛光垫的中心至边缘再回到中心地通过修整元件（双向修整），或者可以仅仅从抛光垫的中心至边缘地通过修整元件（单向修整）。

如果在单向系统中修整元件必须通过一次以上才能获得理想的抛光表面，所述修整元件被升高以避免接触抛光表面，接着被居中，被降低，并再次掠过所述垫的边缘。这样的单向修整也可以帮助清扫碎片和当修整元件移动到那里时脱离抛光表面的其它材料，并且可能越过抛光表面的边缘。

修整元件可以结合多种形状，一种或多种颗粒类型，粒度，表面形态，颗粒型式，或对元件表面或颗粒的改变。例如，修整元件的修整表面可以包括圆形的、线性的、网格状的或组合样式的凹槽。类似地，修整颗粒可以按圆形的、线性的、网格状的、组合或随机样式排布在修整表面上，并且可以结合一种以上类型或粒度的修整颗粒。

修整元件的修整表面典型地包括研磨颗粒，所述研磨颗粒具有足够的硬度和粒度以研磨抛光表面。所述修整颗粒可以包括聚合物、金刚石、碳化硅、氮化钛、碳化钛、氧化铝、铝合金、或包被的氧化铝颗粒中的一种或多种，其中金刚石颗粒被广泛地使用。修整颗粒可以通过使用各种技术被提供于修整表面上，并且形成基本均匀的修整材料的一部分，或者可以嵌入到另一材料中，所述技术例如包括化学汽相淀积（CVD）。修整颗粒被提供于修整表面上的方式仅仅需要充分允许修整表面对正在被修整的表面产生期望的影响。

许多修整元件作为圆盘或环被提供，并且可以形成大约 1 英寸至大约 16 英寸（2.5 cm 至 40.6 cm）的直径范围，更通常地提供大约 2 英寸和大约 4 英寸（5.1 cm 和 10.2 cm 和）的直径。金刚石修整元件，具体地说是修整圆盘，可以从 Dimonex 有限公司（阿伦敦，宾夕法尼亚州），3M 公司（明尼阿波利斯，明尼苏达州）和其它公司获得。在

修整元件作为环被提供的那些情况中，修整元件的环部分的宽度范围大约为 0.5—2 英寸（1.3—5.1 cm）。

被提供于修整表面上的修整颗粒的粒度、密度和分布将影响每次通过正在被修整的表面期间修整元件能去除多少材料。结果，修整颗粒通常具有大约 1—50  $\mu\text{m}$  的平均直径，更典型地具有大约 25—45  $\mu\text{m}$  的直径。类似地，被提供于修整表面上的修整颗粒的数量（即颗粒密度）倾向于大约为 5—100 个颗粒/ $\text{mm}^2$ ，更典型地倾向于大约为 40—60 个颗粒/ $\text{mm}^2$ 。

本领域的普通技术人员将理解，修整需要使修整表面与抛光表面接触，同时需要施加某个力或下压力来保持所述表面之间的必要程度的接触。所施加的力的大小将影响修整过程并且在该修整过程期间通常被保持在一定范围内。施加到修整元件的向下力可以大约为 0.5—6 磅力/ $\text{in}^2$ （大约 3.45—41.4 kPa），优选地大约为 0.5—4 磅力/ $\text{in}^2$ （大约 3.45—27.6 kPa），更典型地可以大约为 1—4 磅力/ $\text{in}^2$ （大约 6.9—27.6 kPa）。

在磨合和进行中修整过程中的另一变量是修整表面通过抛光表面的次数。将会理解，如果所有其它条件保持相同，增加通过的次数将提高从抛光表面去除的材料厚度。大多数传统的修整过程的目标是减小获得理想程度的抛光表面修整所需的通过次数，以提高抛光表面的寿命和增加可利用的生产时间。

如上面所讨论的，各种因素影响了修整过程期间通过修整表面的作用去除抛光表面的速度。传统的磨合修整可以去除大约 0.2—3.0  $\mu\text{m}$  的抛光表面，更典型地可以去除大约 1.5—3.0  $\mu\text{m}$ 。进行中修整可以去除类似量的抛光表面。

在一个优选的实施方案中，与传统的和现有技术的固定研磨抛光垫不同，根据本发明的抛光垫不包括任何肉眼可见的三维结构或者抛光表面上的完全不同材料的交叉区域。如图 3B 中所示，未修整时，面对固定磨料的这样的抛光垫并不倾向于释放或暴露足量的研磨颗粒，因此具有较低的从半导体衬底的表面上去除材料层的速度。然而，如图 3C 中所示，修整与根据本发明的固定磨料面对的抛光垫的抛光表面释放了一些固定研磨颗粒和聚合物基质。这些被释放的颗粒然后自由地与载液组合以形成现场抛光浆料，该现场抛光浆料能够以提高的速

度从半导体衬底去除材料。

在一个实施方案中，本发明的方法进一步包括停止或改变抛光速度的步骤。优选地，抛光速度的停止或改变包括选自下组中的一个或多个行动：

- 5        停止或改变衬底和抛光垫的相对运动；  
      使衬底脱离与抛光垫的接触；  
      停止或改变抛光表面的修整；  
      改变载液的 pH 值；和  
      减小载液中的氧化剂浓度。

- 10       优选地在将修整液施加到所述垫的步骤期间通过在液体中加入适当的酸或碱而改变载液的 pH 值。在一个优选的方法中，通过提高载液的 pH 值而减小抛光速度，由此使从所述主要表面去除氧化物的速度至少减少大约 50%。用于从半导体的主要表面去除氧化物的一个优选方法包括将载液的 pH 值提高到 10 或以上，从而优选地使从所述主要表面去除氧化物的速度至少减少大约 75%。

- 15       优选地通过减慢或停止向载液中加入诸如过氧化氢这样的氧化剂，通过换用诸如去离子水这样的具有更小氧化性的载液，或者通过加入过量的去离子水来稀释载液，从而减小载液中的氧化剂浓度。在一个优选的方法中，通过减小载液的氧化剂浓度来减小抛光速度，从而
- 20       而使诸如铜这样的金属的从半导体衬底的主要表面被去除的速度至少减小大约 50%，更优选地至少减小大约 75%。

- 25       如图 5A-C 中所示，在 4psi 下进行修整并且以 50 ml/min 施加载液时，载液的 pH 值对正从根据本发明的一个例示性实施方案（实例 A1）的固定研磨垫被去除的材料的粒度具有显著影响。如所述图中所反映的，将 pH 值减小到 4 有效地停止了二氧化铈研磨颗粒的释放（由缺少靠近 1  $\mu$ m 的峰值指示），而将 pH 值提高到 9 同时增加了自由的二氧化铈研磨颗粒的数量和提高了存在于现制浆料中的颗粒的平均粒度。

用于氧化物层的 CMP 的本发明的一个优选方法包括：

- 30       邻近抛光垫的抛光表面放置氧化物，抛光垫具有限定多个互连室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒；  
      将载液施加到所述抛光表面，该载液的 pH 值为大约 5 至大约 8；

在施加倾向于使所述氧化物层和所述抛光表面接触的力时，在大致平行于所述氧化物层的平面中导致所述衬底和所述抛光垫之间的相对运动；

修整所述抛光表面，由此从所述聚合物基质释放研磨颗粒以形成自由研磨颗粒；

组合所述载液和所述自由研磨颗粒以形成抛光浆料；和

使用所述抛光浆料抛光所述氧化物以从所述衬底去除所述氧化物的一部分。

本发明的方法也提供了从衬底的表面选择性地去除氧化物和氮化物的方法。这样的方法包括以第一速度从半导体的主要表面去除氮化物，以第二速度从所述主要表面去除氧化物，其中所述第二速度至少是所述第一速度的4倍，优选地至少是6倍。

用于金属层的CMP的本发明的一个优选方法包括：

将载液施加到抛光垫的抛光表面，所述抛光垫具有限定多个互连室的热固聚合物基质的开室结构和遍布所述聚合物基质的研磨颗粒，所述载液具有氧化剂浓度；

在施加趋于使所述金属层和抛光表面接触的力时，在大致平行于所述氧化层的平面中导致所述衬底和所述抛光垫之间的相对运动；

修整所述抛光表面，由此从所述聚合物基质释放研磨颗粒以形成自由研磨颗粒；

组合所述载液和所述自由研磨颗粒以形成抛光浆料；和

使用所述抛光浆料抛光所述金属以从所述衬底去除所述金属的一部分。

本发明的方法也提供了从衬底的表面选择性地去除金属层和下面的阻挡层的方法，在该方法中，以第一速度从半导体衬底的主要表面去除阻挡层，以第二速度从所述主要表面去除金属层，其中所述第二速度至少是所述第一速度的4倍。

提供下面的例示性实例来说明本发明。所述实例并不意味着限制本发明的范围并且不应当被作此解释。除非另外注释，所有的百分比都是重量百分比。

## 实例 A1

一个例示性的聚氨酯组合物 A1, 其通过组合以下物质而被制备:

80 份的 WITCOBOND A-100 (WITCO 公司);

5 20 份的 WITCOBOND W-240 (WITCO 公司);

15 份的表面活性剂(由 9 份的 STANFAX 320, 3 份的 STANFAX 590  
和 3 份的 STANFAX 318 组成) (Para-Chem Southern 有限公司);

8.5 份的 ACUSOL 810A (作为粘度调节剂/稠化剂) (Rohm &  
Haas); 和

10 100 份的 500nm 二氧化铈颗粒,

从而形成水分散体 (所有的份量都反映干重)。然后使该聚氨酯分散体  
静置大约一小时以使粘度稳定在大约 9500 cps。然后使用 OAKES 起泡  
器起泡该聚氨酯分散体以产生泡沫, 该泡沫具有大约 1040 克/升的密  
度, 并且应用到聚碳酸酯衬底的厚度约为 1.5 mm。该泡沫然后在 70°C  
15 被硫化 30 分钟, 在 125°C 下被加热 30 分钟, 在 150°C 下被加热 30 分  
钟, 从而形成泡沫产品, 该泡沫产品包括密度大约为 0.75—0.95 g/cm<sup>3</sup>  
的固定磨料。

尽管所述实例包括大约 8000—10,000 cps 的粘度 (取决于应用),  
被发泡的聚氨酯分散体的粘度可以大约为 5000—15,000 或更高, 同时  
20 仍然产生具有本发明的优点的固定磨料。类似地, 取决于应用, 被发  
泡的聚氨酯分散体的密度可以被调整以提供更大或更小密度的泡沫,  
该泡沫的密度为大约 500 克/升至大约 1500 克/升或以上。

## 实例 A2

25

另一个例示性的聚氨酯组合物 A2, 其通过组合以下物质而被制备:

60 份的 WITCOBOND A-100;

40 份的 WITCOBOND W-240;

15 份的表面活性剂(由 9 份的 STANFAX 320, 3 份的 STANFAX 590  
30 和 3 份的 STANFAX 318 组成);

8.5 份的 ACUSOL 810A (作为粘度调节剂/稠化剂); 和

70 份的 500nm 二氧化铈颗粒，  
从而形成水分散体。然后使该聚氨酯分散体静置大约一小时以使粘度  
稳定在大约 10,000 cps。然后使用 OAKES 起泡器起泡该聚氨酯分散体  
以产生泡沫，该泡沫具有大约 970 克/升的密度，并且应用到聚碳酸酯  
5 衬底的厚度约为 1.5 mm。该泡沫然后在 70°C 被硫化 30 分钟，在 125°C  
下被加热 30 分钟，在 150°C 下被加热 30 分钟，从而形成包括固定磨料  
的泡沫产品，该泡沫产品的泡沫密度大约为 0.75—0.95 g/cm<sup>3</sup>。

### 实例 A3

10

另一个例示性的聚氨酯组合物 A3，其通过组合以下物质而被制备：  
20 份的 WITCOBOND A-100；  
80 份的 WITCOBOND W-240；  
15 份的表面活性剂(由 9 份的 STANFAX 320, 3 份的 STANFAX 590  
和 3 份的 STANFAX 318 组成)；  
8.5 份的 ACUSOL 810A (作为粘度调节剂/稠化剂)；和  
70 份的 500nm 二氧化铈颗粒，  
从而形成水分散体。然后使该聚氨酯分散体静置大约一小时以使粘度  
稳定在大约 10,000 cps。然后使用 OAKES 起泡器起泡该聚氨酯分散体  
20 以产生泡沫，该泡沫具有大约 970 克/升的密度，并且应用到聚碳酸酯  
衬底的厚度约为 1.5 mm。该泡沫然后在 70°C 被硫化 30 分钟，在 125°C  
下被加热 30 分钟，在 150°C 下被加热 30 分钟，从而形成包括固定磨料  
的泡沫产品，该泡沫产品的泡沫密度大约为 0.75—0.95 g/cm<sup>3</sup>。

25

### 实例 B1

另一个例示性的聚氨酯组合物 B1，其通过组合以下物质而被制备：  
40 份的 WITCOBOND A-100；  
60 份的 WITCOBOND W-240；  
30 份的表面活性剂(由 9 份的 STANFAX 320, 3 份的 STANFAX 590  
和 3 份的 STANFAX 318 组成)；

8.5 份的 ACUSOL 810A (作为粘度调节剂/稠化剂); 和  
50 份的 500nm 二氧化铈颗粒,  
从而形成水分散体。然后使该聚氨酯分散体静置大约一小时以使粘度  
稳定在大约 9660 cps。然后使用 OAKES 起泡器起泡该聚氨酯分散体以  
5 产生泡沫, 该泡沫具有大约 997 克/升的密度, 并且应用到聚碳酸酯衬  
底的厚度约为 1.5 mm。该泡沫然后在 70°C 被硫化 30 分钟, 在 125°C 下  
被加热 30 分钟, 在 150°C 下被加热 30 分钟, 从而形成包括固定磨料的  
泡沫产品, 该泡沫产品的泡沫密度大约为 0.75—0.95 g/cm<sup>3</sup>。

10

### 实例 B2

另一个例示性的聚氨酯组合物 B2, 其通过组合以下物质而被制备:  
80 份的 WITCOBOND A-100;  
20 份的 WITCOBOND W-240;  
15 15 份的表面活性剂(由 9 份的 STANFAX 320, 3 份的 STANFAX 590  
和 3 份的 STANFAX 318 组成);  
8.5 份的 ACUSOL 810A (作为粘度调节剂/稠化剂); 和  
100 份的 1 μ m 二氧化铈颗粒,  
从而形成水分散体。然后使该聚氨酯分散体静置大约一小时以使粘度  
20 稳定在大约 8270 cps。然后使用 OAKES 起泡器起泡该聚氨酯分散体以  
产生泡沫, 该泡沫具有大约 943 克/升的密度, 并且应用到聚碳酸酯衬  
底的厚度约为 1.5 mm。该泡沫然后在 70°C 被硫化 30 分钟, 在 125°C 下  
被加热 30 分钟, 在 150°C 下被加热 30 分钟, 从而形成包括固定磨料的  
泡沫产品, 该泡沫产品的泡沫密度大约为 0.75—0.95 g/cm<sup>3</sup>。

25 关于上面被识别的特定组分, WITCOBOND A-100 是脂肪族氨基  
甲酸酯/丙烯酸混合物的水分散体, WITCOBOND W-240 是脂肪族氨基  
甲酸酯的水分散体, ACUSOL 810A 是阴离子丙烯酸共聚物, STANFAX  
318 是包括用作泡沫稳定剂的硫代琥珀酰胺酸钠的阴离子表面活性剂,  
STANFAX 320 是包括用作发泡剂的硬脂酸铵的阴离子表面活性剂,  
30 STANFAX 519 是包括用作湿润/渗透剂的二-(2-乙基己基)磺基丁二酸  
钠盐的表面活性剂。

对应于实例 A1 和 B1 的磨料受到下面的表 1 中所反映的附加测试。

参数	实例 A1	实例 B1
肖氏 A 硬度	78.2—84.4	79.1—88.6
在 5psi 下的压缩率 (%)	2.03—3.63	2.00—4.09
在 5psi 下的回弹率 (%)	45.0—77.0	53.9—76.0
泡沫密度 ( g/cm <sup>3</sup> )	0.79	0.76

表 1

5

使用根据实例 A1、A2、B1 和 B2 产生的固定研磨组合物的样品进行附加的特性测试，包括水银孔率测定分析。所述水银孔率测定分析在 Micromeritics Autopore IV 9520 上被执行，在该分析之前，所述样品在室温在真空下被脱气以从材料的表面去除大多数的任何物理吸收的物质，然后被切成矩形（大约 15 mm×25 mm）以帮助提供基本恒定的基本面积和产生大约为 0.43—0.49 g 的样品。

测试条件包括 Hg 充填压力为 0.41psia，Hg 接触角为 130.0°，Hg 表面张力为 485.0 dyne/cm，Hg 密度为 13.53 g/ml，5 分钟的排空时间，带有 5-cc 管的小口径透度计（固体型），30 秒的平衡稳定时间，机械排空到小于 50 μm Hg 的 92 点压力台（75 侵入+17 挤出压力点）。所使用的压力台适于在 0.5—60,000 psia 的对数标度上提供均匀增加的压力分布。

在测试期间当压力从初始的真空逐渐提高到接近 60,000 psia 的最大值时 Hg 被迫入到越来越小的孔隙中。Hg 孔率测定数据包括总侵入体积，中间孔隙直径（体积），并且获得精度小于该装置的 3% RSD（相对标准偏差）的体密度。

Hg 孔率测定数据的初始未调整结果代表直径为 0.003—400 μm 的孔径（计算出的压力范围为 0.5—60,000 psia），所述数据在表 2 中列出。

25

样品	中间孔隙直径 (Vol.) $\mu\text{m}$	体密度 g/ml	表观(骨)密度 g/ml	孔隙度
A1	94.5036	0.8687	1.3765	36.8895
A2	44.9445	0.9774	1.3566	27.9543
B1	94.2876	0.8481	1.3354	36.4905
B2	54.9848	0.9462	1.3312	28.9205

表 2

Hg 孔率测定是总孔隙度的体分析，并且当 Hg 在低充填压力下在样品的碎片或颗粒之间前进时可以产生间隙（空）充填（明显空隙）。典型地，这仅仅是小网孔或粉末材料产生的问题，因此似乎不会发生在这些样品上。

然而，由于所述样品是聚氨酯/聚碳酸酯材料，因此可以预期在 Hg 孔率测量期间由于样品压缩而将会产生一些表观侵入（Hg 充填归因于提高 Hg 充填压力带来的聚合物压缩）。因此，粒子孔隙体积（大孔隙产生的实际孔隙充填）必须从表观孔隙体积（由样品压力产生的表观孔隙充填）被减去以确定实际的孔隙体积。执行该调整产生了在表 3 中列出的数据，所述数据代表直径为 5—400  $\mu\text{m}$  的孔径（对于计算出的压力范围为 0.5—35 psia）。

15

样品	中间孔隙直径 (Vol.) $\mu\text{m}$	体密度 g/ml	表观（骨）密 度 g/ml	孔隙度
A1	98.4307	0.8687	1.2925	32.7868
A2	49.5243	0.9774	1.2738	23.2691
B1	102.0095	0.8481	1.2562	32.4893
B2	58.1107	0.9462	1.2521	24.4332

表 3

通过比较样品总孔隙面积（使用 Hg 孔率测定法确定）和小于 0.05  $\text{m}^2/\text{g}$  的其测量的 B.E.T. (Bruner, Emmett, 和 Teller) 表面积（由氮吸附确定）确定所述被调整的数据的精度。用于被测试样品的所述空隙

20

度数据在图 4C 中显示的图中被反映。

图 5A-C 反映了用具有不同 pH 值的载液湿润的、根据本发明的一个例示性组合物 A1 的固定研磨垫的修整产生的流出液中的粒度分布图。随着相应的 pH 值从 4 变为 9, 图 5A 与 5C 的图表的比较反映了正在由修整过程产生的现制浆料中被释放的研磨(二氧化铈)颗粒浓度的提高。图 5B 反映了使用 pH 值为 7 的载液时二氧化铈颗粒的释放, 但是与 pH 为 9 时相比获得的浓度减小。

使用关于例示性组合物 A1 和 B2 的聚氨酯分散体来生产样品抛光垫。然后用空气作为发泡剂来起泡这两个聚氨酯分散体, 从而产生密度大约为 850—1100 克/升的聚氨酯泡沫。然后厚度为大约 1 mm 至大约 2 mm 的泡沫层被应用到聚碳酸酯薄片的衬底上。该泡沫层然后在 70°C 被硫化 30 分钟, 在 125°C 下被加热 30 分钟, 在 150°C 下被加热 30 分钟, 从而产生面对固定研磨聚氨酯泡沫的组合结构, 所述聚氨酯泡沫具有开室结构, 包括开放表面结构, 并且密度大约为 0.7—0.9 g/cm<sup>3</sup>。

具有由聚氨酯分散体 A1 形成的固定研磨聚氨酯泡沫层的所述组合结构的大约 4"×4" (大约 10 cm×10 cm) 的测试抛光垫然后从硫化的研磨聚合物组合物被切割。这些测试抛光垫然后被加载到 CMP 装置上并且被用来抛光一系列具有 Cu, SiO<sub>2</sub>, SiN 或 SiC 的均匀表面层的 2 英寸(5 cm)晶片, 以评估所述垫在这些不同材料上的摩擦系数(COF)。

用于该例示性实例的 CMP 装置在 2—4 psi 的载荷下提供了 60—200 rpm 的晶片和压板旋转速度。所述样品垫被安装到附加在所述压板上的 SUBA-IV(Rodel)泡沫聚合物层。使用在 2 psi 的应用载荷下在 60 rpm 下旋转的 3M 金刚石圆盘 0190-77499 3M 49860-6 100203 型修整圆盘进行连续的现场金刚石修整, 该修整被用于在该评估期间从样品抛光垫的抛光表面释放研磨颗粒和聚合物颗粒。在 120 rpm 下用于该抛光工序的载荷是 4 psi。在该评估开始之前未对样品抛光垫进行磨合修整。

#### 摩擦系数评估

CMP 装置也提供了在抛光过程期间作为载液/湿润液应用到抛光垫的去离子水(pH 值为 7), 酸性缓冲溶液(pH 值为 4)或碱性缓冲溶液(pH 值为 9)的选择应用。如图 8 中的数据所反映的, 对每个不同的表面层使用 50 ml/min 的载液得到的摩擦系数(COF)在测试期间(大约

600 秒)基本保持恒定, 每种材料所反映的特征 COF 为大约 0.32-0.45。

使用具有固定研磨聚氨酯泡沫层(使用典型的 A1 聚氨酯分散体制备)的样品抛光垫来进行第二种 COF 评估。使用 SiO<sub>2</sub> 晶片, 这些样品抛光垫被用来抛光所述晶片, 同时接受基本连续的现场修整, 传统的“磨合”修整, 即在抛光过程期间没有任何持续修整的初始修整, 和在抛光过程之前或期间不接受抛光表面的修整。如图 9 中表示的数据所反映的, 现场修整在测试期间保持或提高了 COF。然而尽管在开始时表现出某些提高, 经预修整的抛光垫的结果在测试期间呈现出 COF 连续减小。未修整的抛光垫表现出最低的起始 COF 并且在测试期间也连续减小, 甚至表现出比预修整的抛光垫更低的 COF 值。

#### 热 SiO<sub>2</sub> 层的 CMP

然后使用由上述的实例 A1 和 B2 中反映的聚氨酯分散体样品制备的抛光垫材料来进行去除速度评估。热 SiO<sub>2</sub> 晶片在 60 rpm, 120 rpm 和 200 rpm 的旋转速度下, 在大约 4 psi 的载荷下, 和以 50 ml/min 的速度将去离子水载液施加到抛光表面的条件下, 进行该特定评估。在该评估期间, 使用在 2 psi 应用载荷下在 60 rpm 以上速度旋转的上述 3M 圆盘来基本连续地修整抛光表面。使用现场修整的样品抛光垫的平均材料去除速度与 rpm 基本上成线性关系。实验数据在图 10 中反映。

使用 120 rpm 的热 SiO<sub>2</sub> 晶片, 以 50 ml/min 的速度将去离子水载液施加到抛光表面的条件下, 进一步评估使用上面实例 A1 中所述的聚氨酯分散体生产的抛光垫的材料去除速度, 以比较使用在 2 psi 应用载荷下在 60 rpm 速度下旋转的上述 3M 圆盘进行现场修整的效果和无修整或磨合修整的效果。如图 11 中所反映的, 使用现场修整的去除速度大约比在没有现场修整的情况下使用相同的抛光垫所获得的材料去除速度大 10 倍。

#### PETEOS 层的 CMP

然后使用上面典型的实例 A2 和 B1 中描述的聚氨酯分散体来制备样品抛光垫, 并且关于具有 PETEOS (等离子增强 TEOS) 层的晶片上的材料去除速度评估该样品抛光垫。使用 A2 组合物抛光垫, 使用在 2 psi 应用载荷下在 60 rpm 速度下旋转的上述 3M 圆盘, 以 50 ml/min 的速度将载液 (pH 值为 7) 应用到垫表面的条件下, 在不同的载荷压力

和 rpm 下评估 PETEOS 材料去除速度。所收集的数据在图 12 中被表示，并且显示了随着载荷压力提高，材料去除速度也如预期地提高，并且在更高的 rpm 值时材料去除速度变平，这可能是由于打滑。使用在 2psi 应用载荷下在 60 rpm 速度下旋转的上述 3M 圆盘，和以 50 ml/min 的速度将载液（pH 值为 7）应用到垫表面的条件下，采用由 A2 的聚氨酯分散体所制备的样本抛光垫，以评估从线宽为 10  $\mu$  m 至 500  $\mu$  m 的图案化的晶片去除 PETEOS 的材料去除速度。所收集的数据在图 13 中被显示。

使用在 120 rpm 和 4 psi 荷载下的 A2 组合物抛光垫，使用在 2 psi 和 60 rpm 下的上述 3M 圆盘进行现场修整，PETEOS 层的去除速度也被评估。然而在该实验中，以 50 ml/min 的速度将被 pH 值被调整为 4，7 或 9 的载液施加到所述垫表面。所收集的数据在图 14 中被显示，并且反映了对于酸性和碱性载液所述去除速度大幅减小，并且酸性载液具有幅度最大的减小。根据使用酸性载液时 PETEOS 层去除速度的减小，使用线宽为 10  $\mu$  m 至 500  $\mu$  m 的图案化的晶片和使用 pH 值为 7 和 4 的载液来进行附加的试验。所收集的数据被显示在图 15 中，该数据反映了随着线宽变窄具有大体提高的选择性。

#### 氧化物 CMP 工艺的 pH 控制

使用在 200 rpm 和 2—4 psi 荷载下的由聚氨酯分散体 A2 制备的样品抛光垫，使用在 2 psi 和 60 rpm 下的上述 3M 圆盘进行现场修整，和使用 pH 值为 7 和 4 的载液，然后评估两步 CMP 工艺的可行性。初始使用 pH 为 7 的载液抛光图案化的 PETEOS 晶片 20 分钟。然后清洗所述晶片并评估它们的表面轮廓。然后所述晶片被返回到 CMP 装置并且使用 pH 值为 4 的载液被抛光另外的 10 分钟。再次清洗所述晶片并且评估它们的表面轮廓。

如图 16 中提供的梯段高度剖面中所反映的，所述晶片的特征形状和梯段高度基本上不受第二抛光步骤影响，这表明了载液 pH 值的简单改变有效地停止了材料去除。基于该结果，载液或湿润液的 pH 值控制提供了另一种控制 CMP 工艺的有效手段。对于基于二氧化铈的固定磨料，可以预期在大约 5—8 的 pH 值范围内将获得更高的材料去除速度，而在更高或更低的 pH 时具有减小的材料去除速度。

使用 pH 值来控制材料去除速度的该方法可以扩展到除了二氧化铈之外的研磨组合物。特别地，例如对于利用二氧化硅的固定磨料，可以预期在大约 5—12 的 pH 值范围内将获得更高的材料去除速度，而在更高或更低的 pH 时具有减小的材料去除速度。类似地，例如对于利用氧化铝的固定磨料，可以预期在大约 2—7 的 pH 值范围内将获得更高的材料去除速度，而在更高或更低的 pH 时具有减小的材料去除速度。

#### 氮化物/氧化物选择性

也使用由上述的聚氨酯分散体 A1 和 B2 生产的样品抛光垫来评估根据本发明的抛光垫的氮化物/氧化物选择性。在上述的 CMP 装置上，在不同的 rpm 值下，使用大约 4 psi 的载荷，同时以 50 ml/min 的速度将中性（pH 值为 7）载液或湿润液应用到经在 2 psi 和 60 rpm 下的上述 3M 圆盘修整的抛光表面，从而评估热氧化物（ $\text{SiO}_2$ ）和氮化硅（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）的去除速度。所收集的数据在图 17 中被显示，并且反映了在更高的 rpm 值下氧化物的选择性对于两种抛光垫组合物均提高，而在氮化物层上获得的材料去除速度与 rpm 相对无关。

#### 铜层的 CMP

使用关于例示性组合物 A3 的上述聚氨酯分散体制造样品抛光垫。然后用空气作为发泡剂来起泡所述聚氨酯分散体，从而产生密度大约为 850—1100 克/升的聚氨酯泡沫。然后厚度为大约 1 mm 至大约 2 mm 的泡沫层被应用到聚碳酸酯薄片的衬底上。该泡沫层然后在 70°C 被硫化 30 分钟，在 125°C 下被加热 30 分钟，在 150°C 下被加热 30 分钟，从而产生面对固定研磨聚氨酯泡沫的组合结构，所述聚氨酯泡沫具有开室结构，包括开放表面结构，并且密度大约为 0.7—0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

具有由聚氨酯分散体 A3 形成的固定研磨聚氨酯泡沫层的所述组合结构的大约 4"×4"（大约 10 cm×10 cm）的测试抛光垫然后从硫化的研磨聚合物组合物被切割。这些测试抛光垫然后被加载到 CMP 装置上并且被用来抛光一系列在氮化钽（TaN）的阻挡层上具有 Cu 层的 2 英寸（5 cm）晶片，以评估材料去除速度和选择性。尽管 TaN 被用于评估，诸如氮化钛（TiN）或钨（W）这样的其它层也可以作为阻挡层被用在所述第一金属层之下。

用于该例示性实例的 CMP 装置在 2—4 psi 的载荷下提供了 60—200 rpm 的晶片和压板旋转速度。所述样品垫被安装到附加在所述压板上的 SUBA-IV (Rodel) 泡沫聚合物层。使用在 2 psi 的应用载荷下在 60 rpm 下旋转的 3M 金刚石圆盘 0190-77499 3M 49860-6 100203 型修整圆盘进行连续的现场金刚石修整，该修整被用于在该评估期间从样品抛光垫的抛光表面释放研磨颗粒和聚合物颗粒。在 60 rpm，120 rpm 和 200 rpm 下用于该抛光工序的载荷是 4 psi。在该评估开始之前未对样品抛光垫进行磨合修整。

该 CMP 装置也提供了去离子水 (pH 值为 7) 或在 20 ml/min 的速度下包括 3 wt% 的过氧化氢作为氧化剂的载液的选择应用。如下面表 4 中显示的数据所反映的，根据本发明的固定研磨垫的该例示性实施方案提供了良好的材料去除速度，同时保持目标材料层、铜和 TaN 阻挡层之间的良好选择性。下面表 4 中显示的数据还反映出，将载液从氧化性溶液换到去离子水洗液足以大幅减小 CMP 工艺去除 Cu 层的能力。

样品	RPM	铜去除速度 Å/min	选择性 Cu/TaN	Cu 去除速度 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DI
1	60	872	10	75
2	120	1160	9	6
3	200	1500	6	8

表 4

以上参考某些例示性的和优选的实施方案描述了本发明的原理和工作模式。然而，应当注意在不超出所附权利要求所限定的本发明的范围的情况下，可以用除了在上面具体列举和描述的方式之外的其它方式来实施本发明。

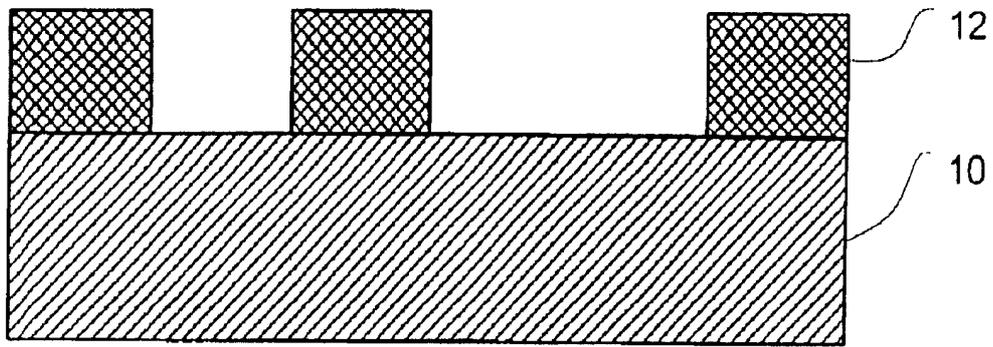


图 1A

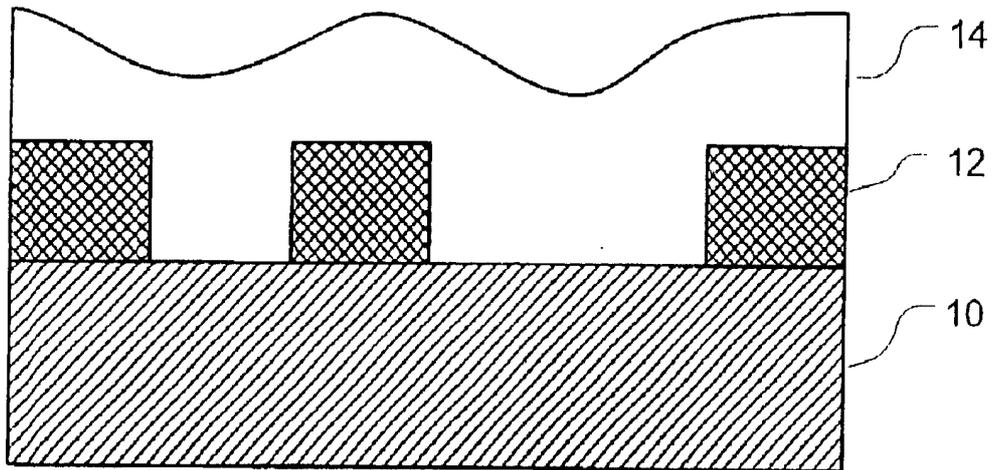


图 1B

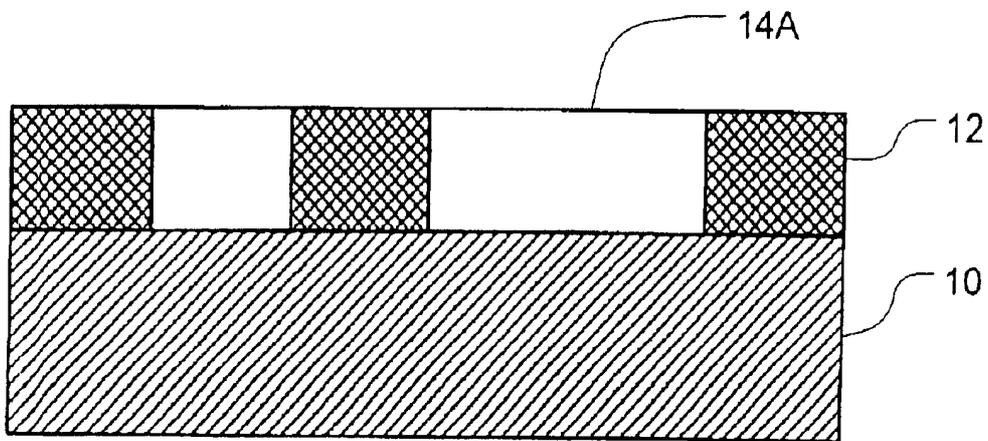
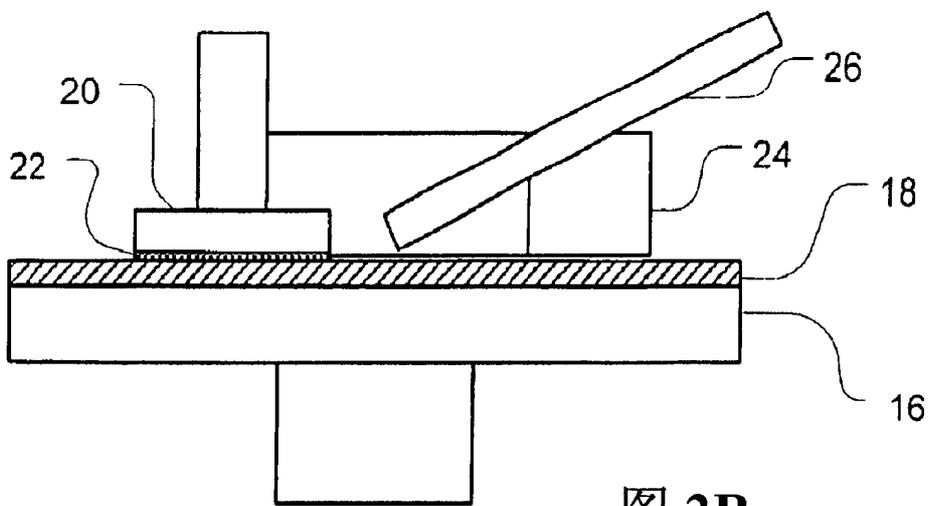
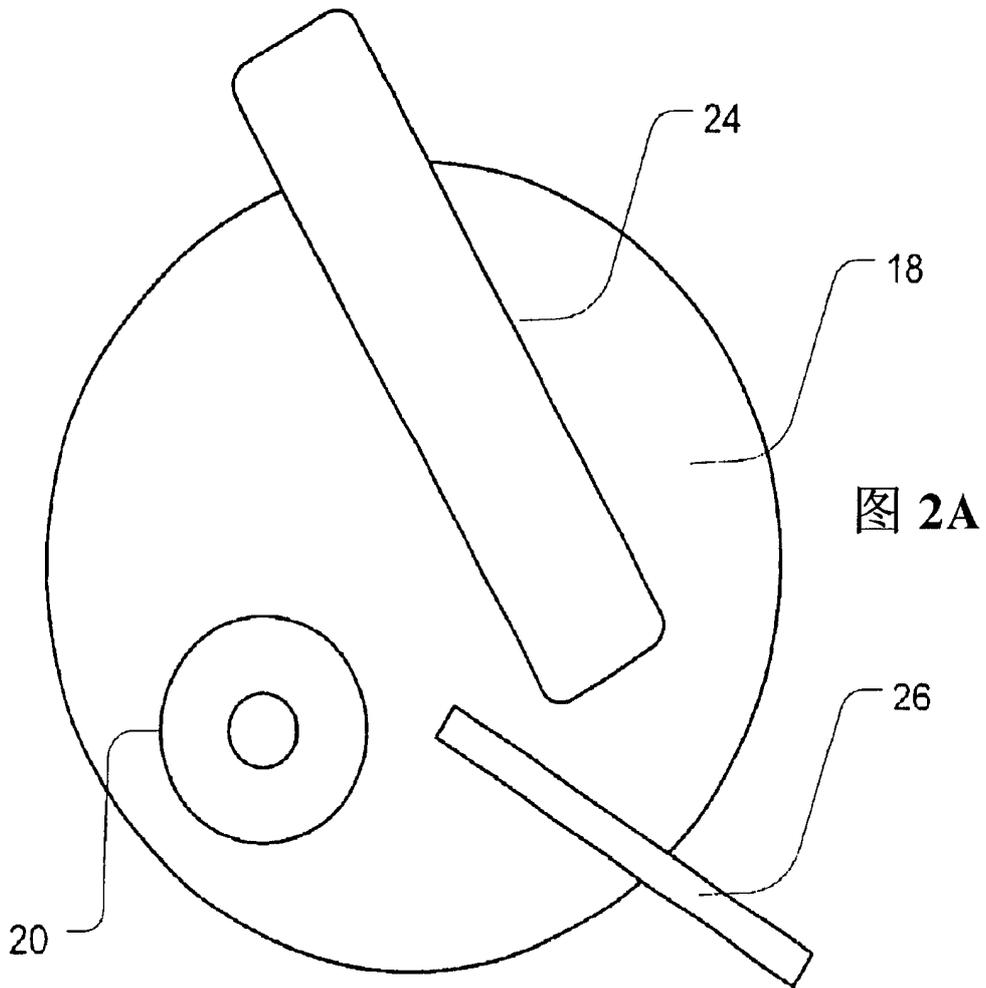


图 1C



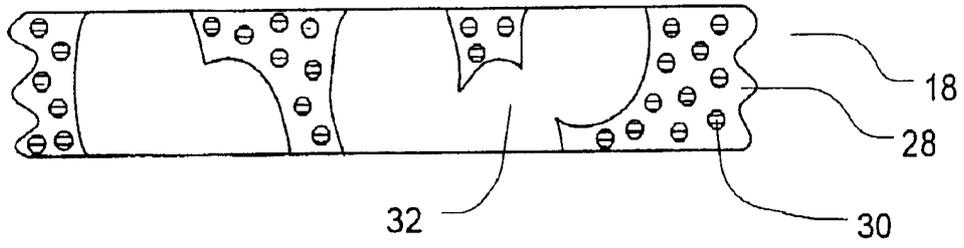


图 3A

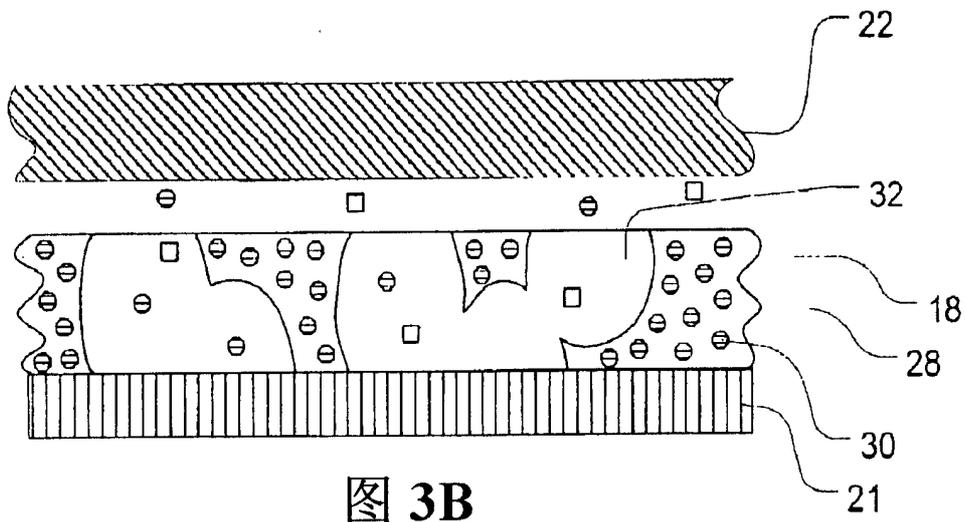


图 3B

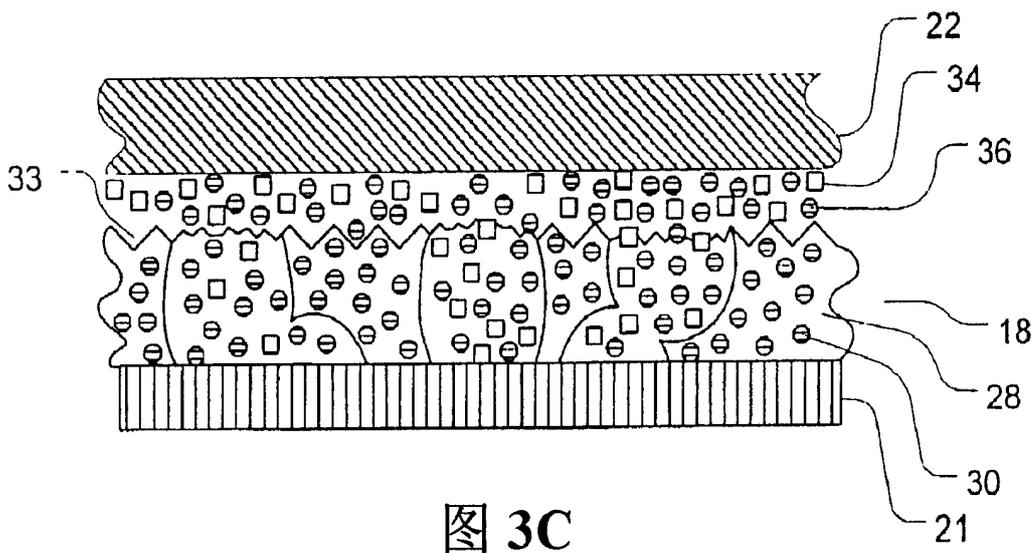


图 3C



图 4A

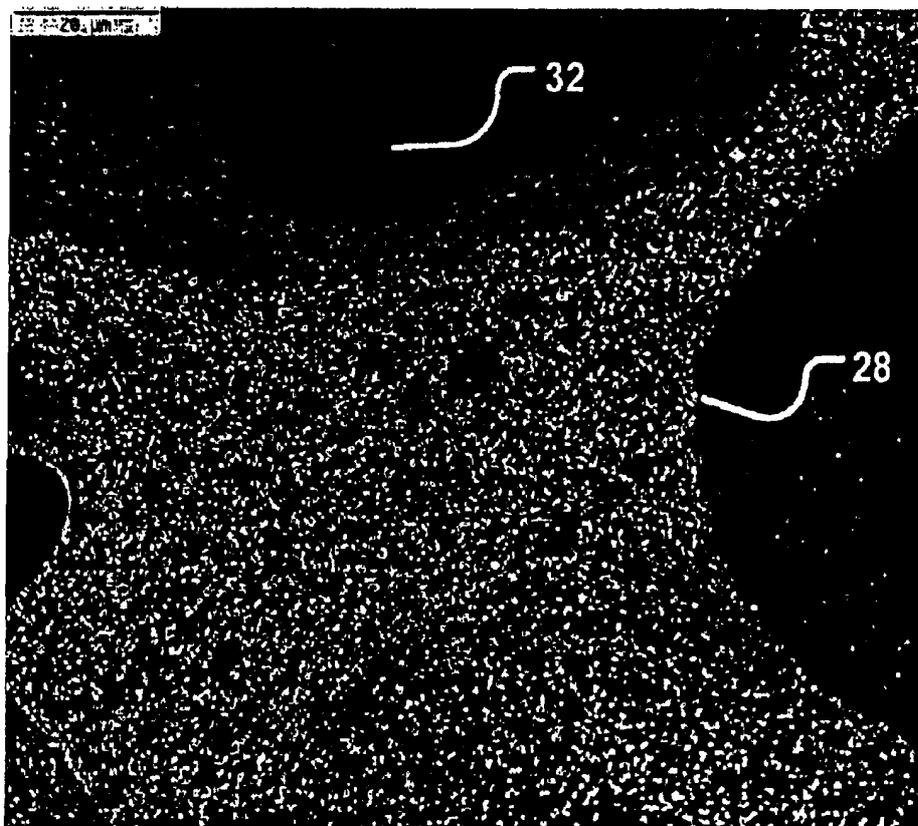
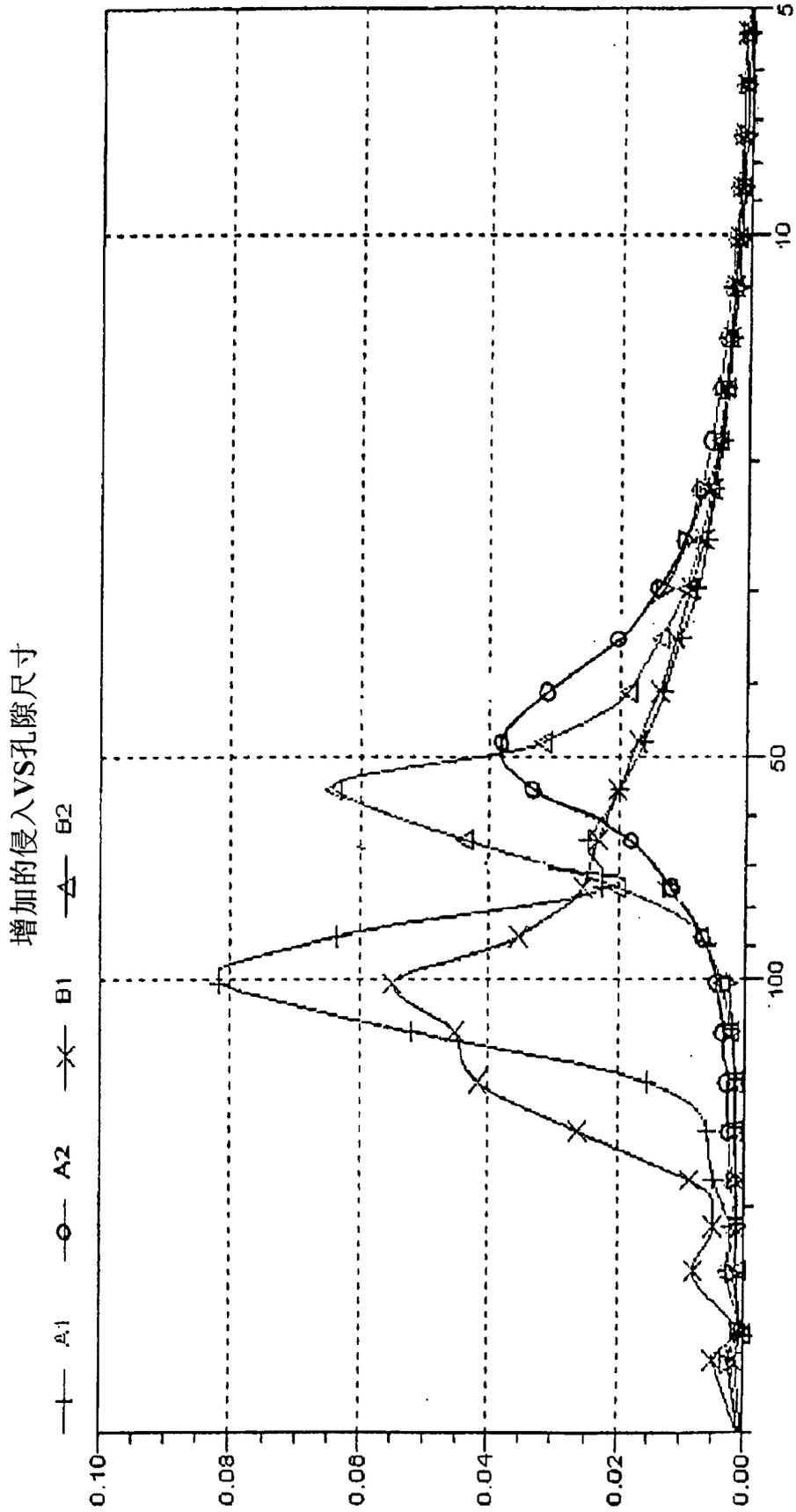


图 4B



孔隙直径

图 4C

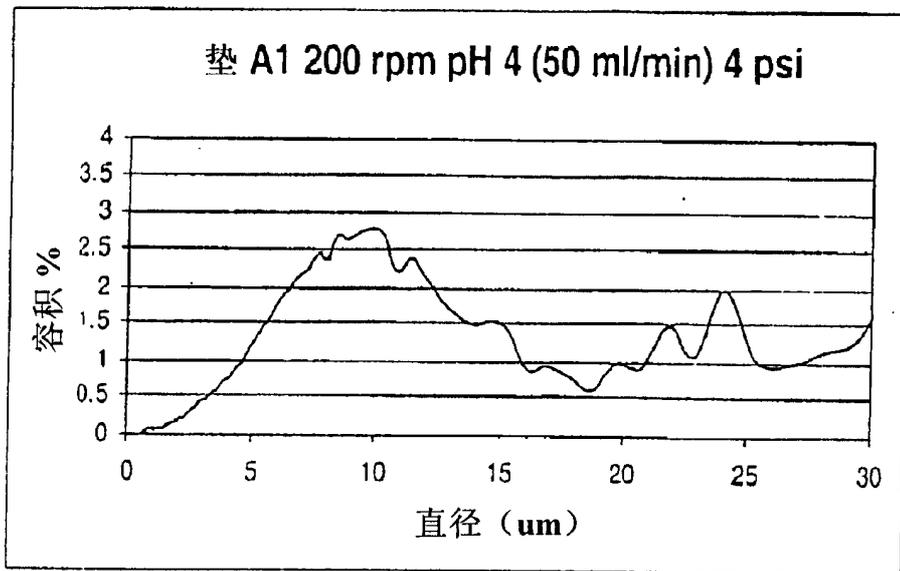


图 5A

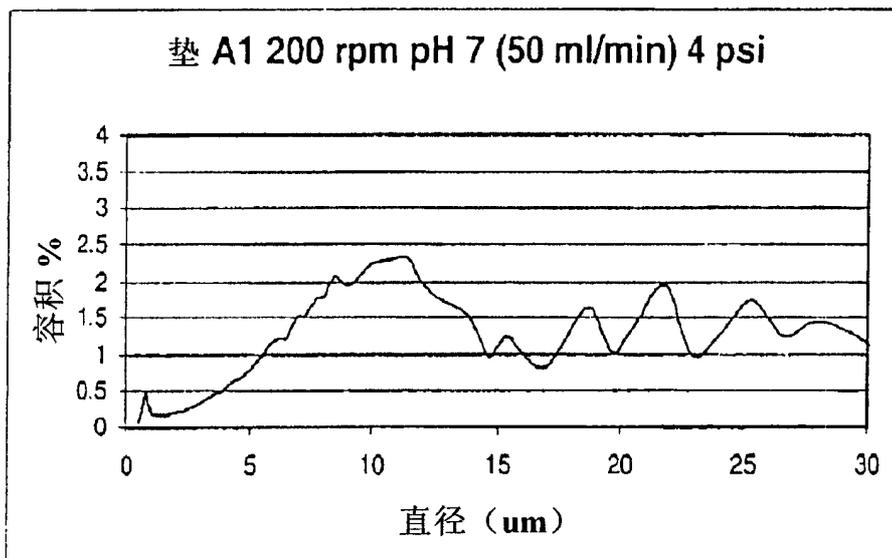


图 5B

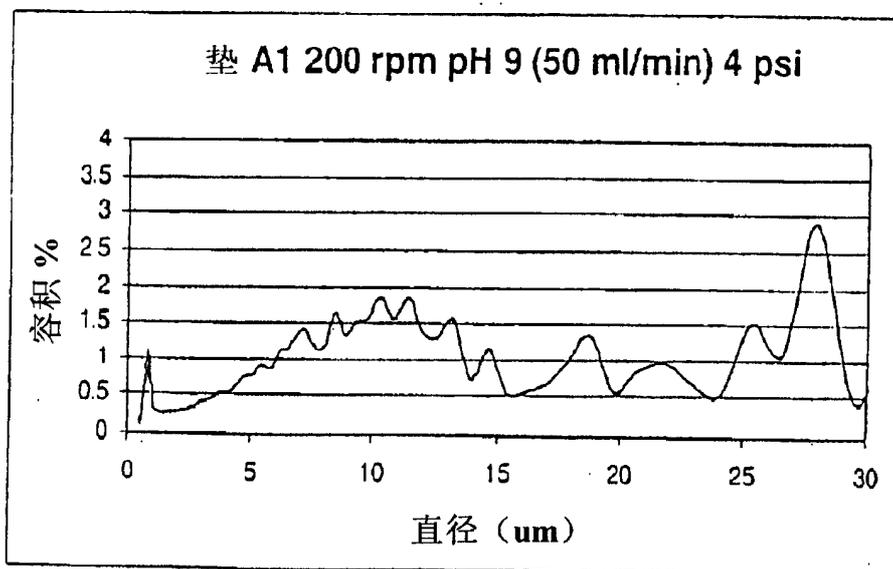


图 5C

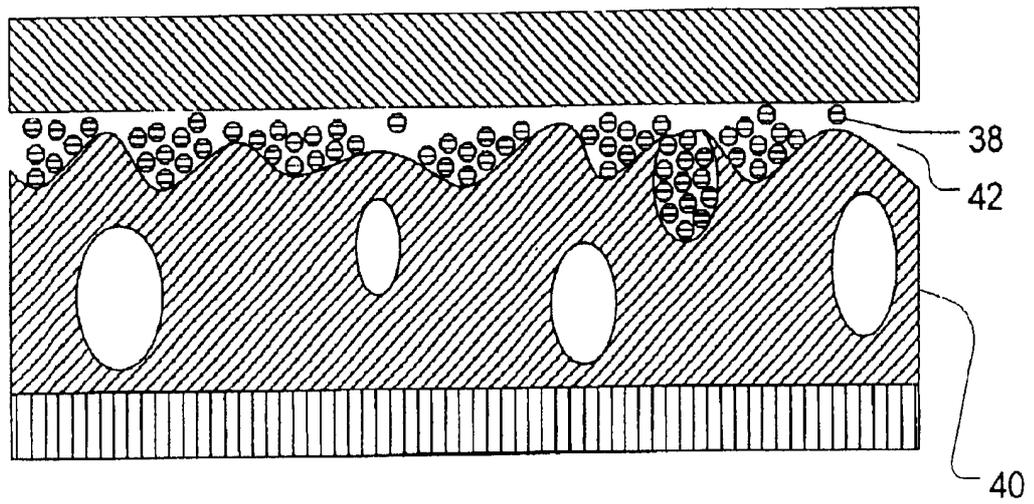


图 6A

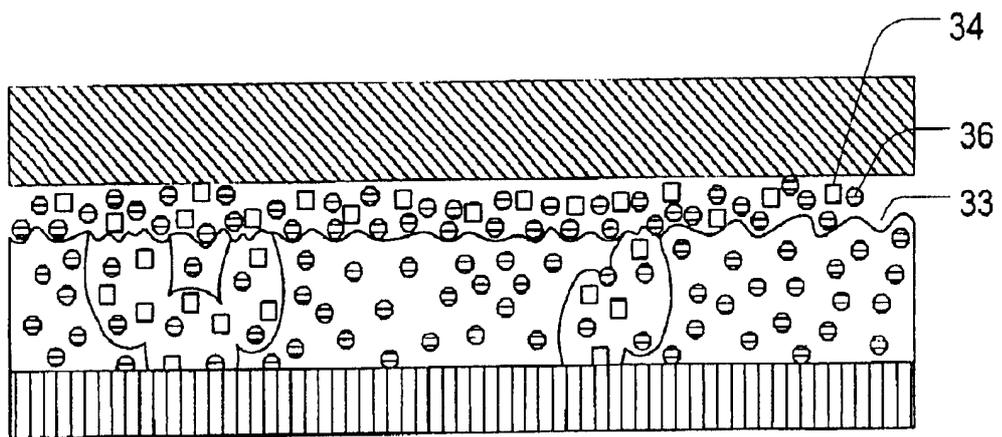


图 6B

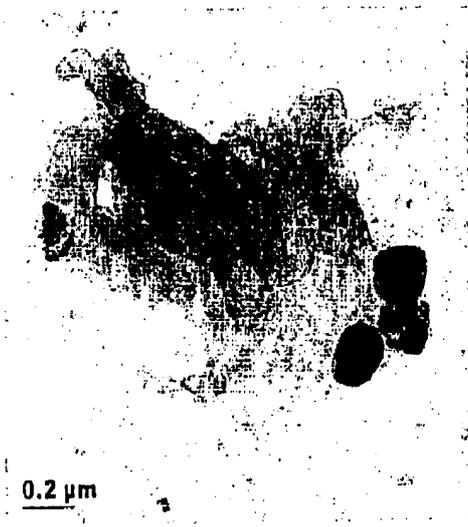


图 7A

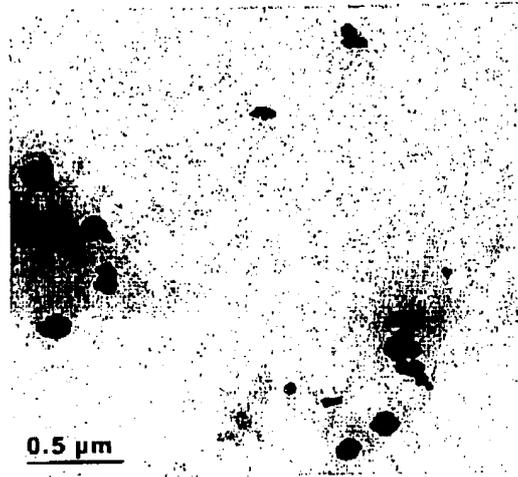


图 7B

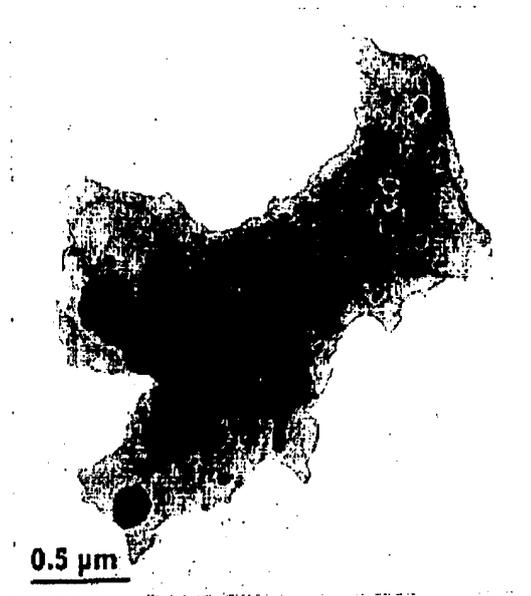


图 7C

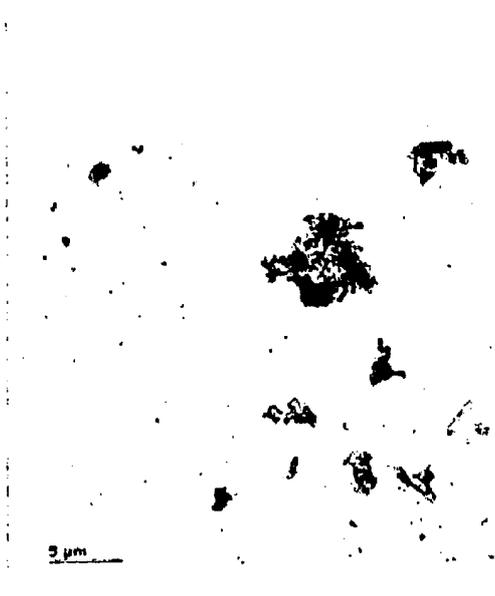


图 7D

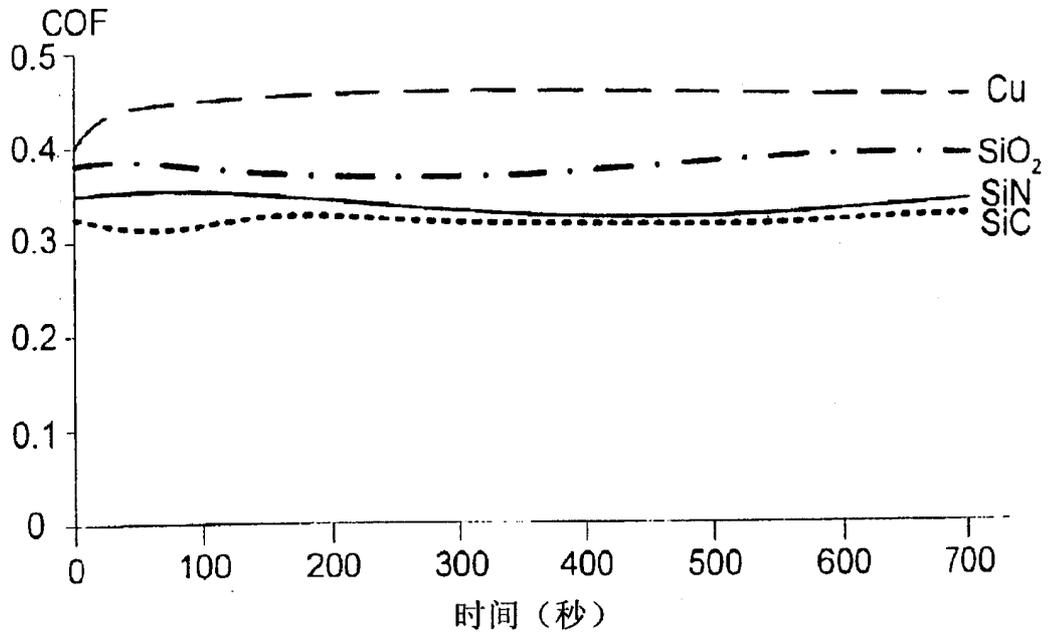


图 8

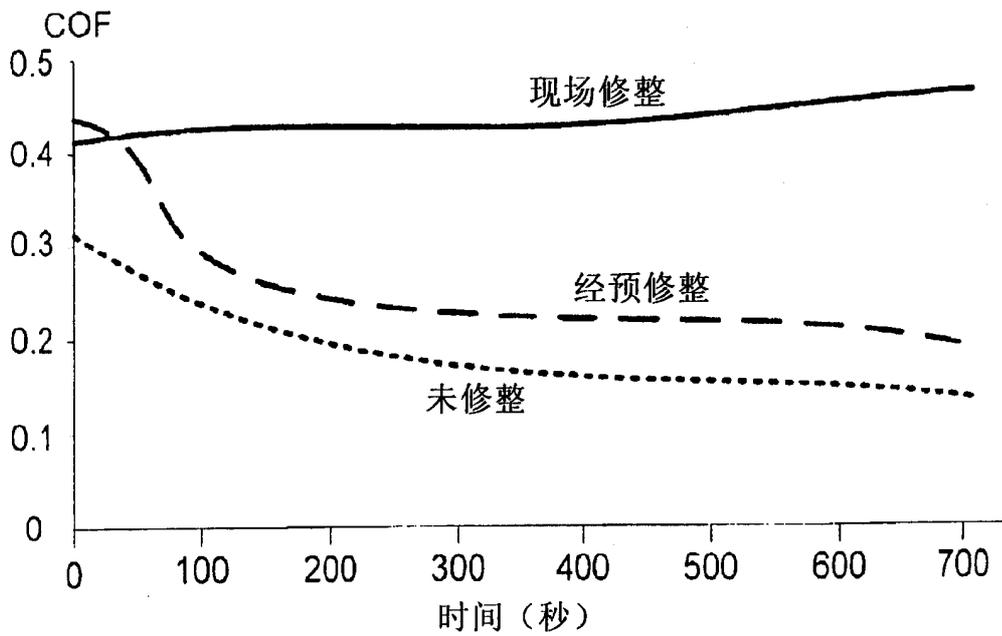


图 9

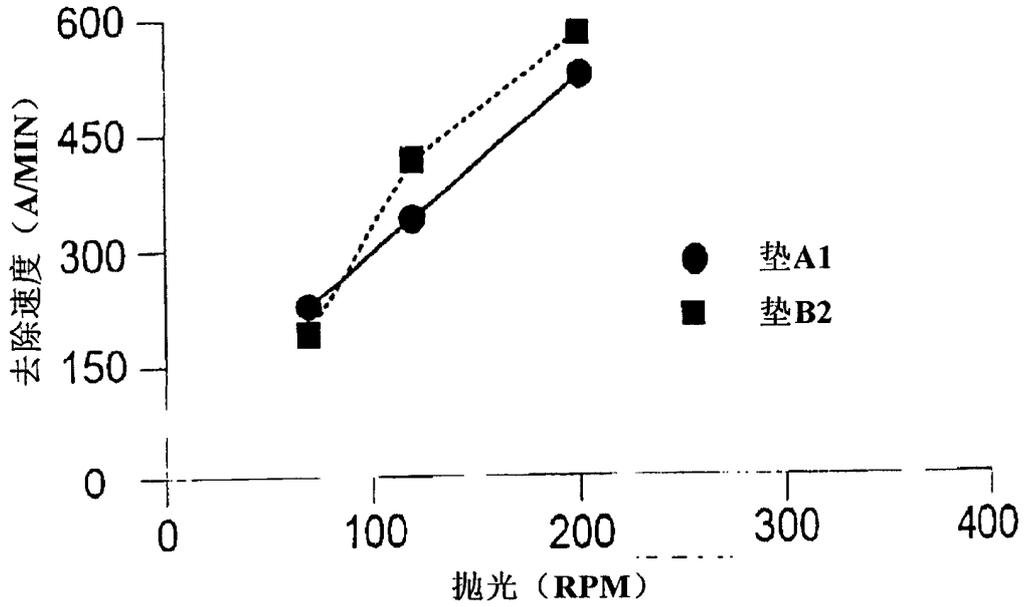


图 10

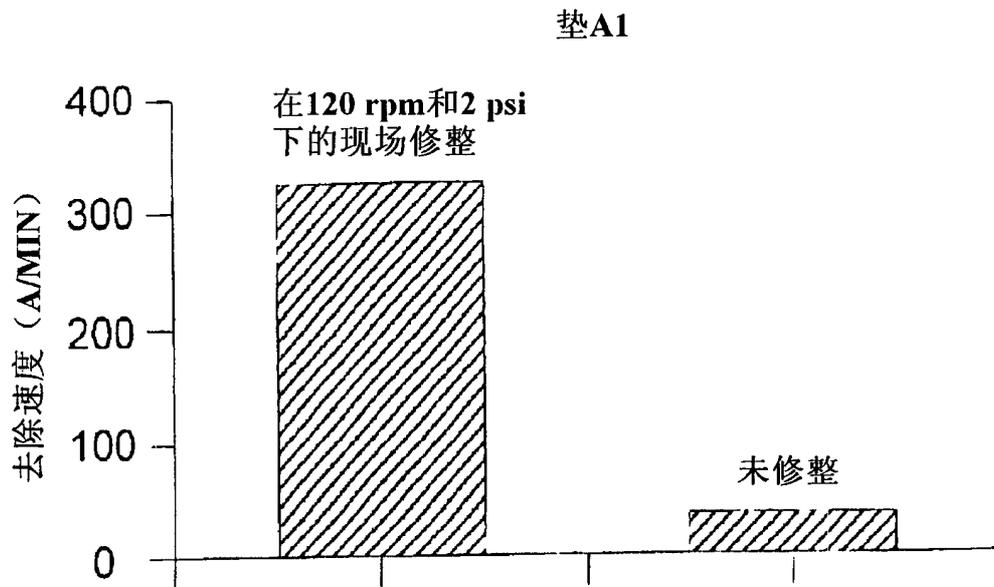


图 11

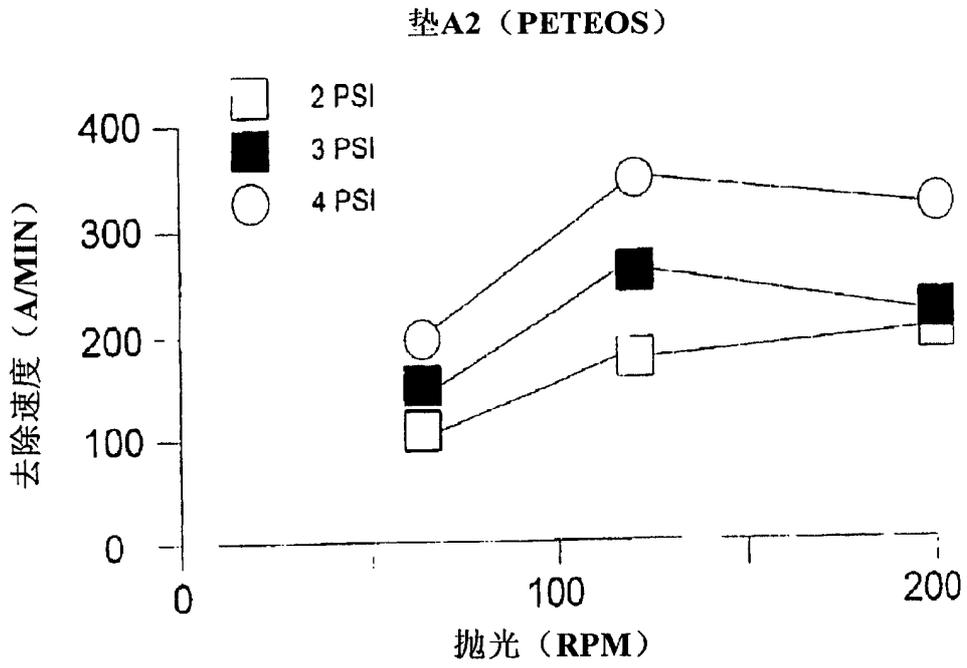


图 12

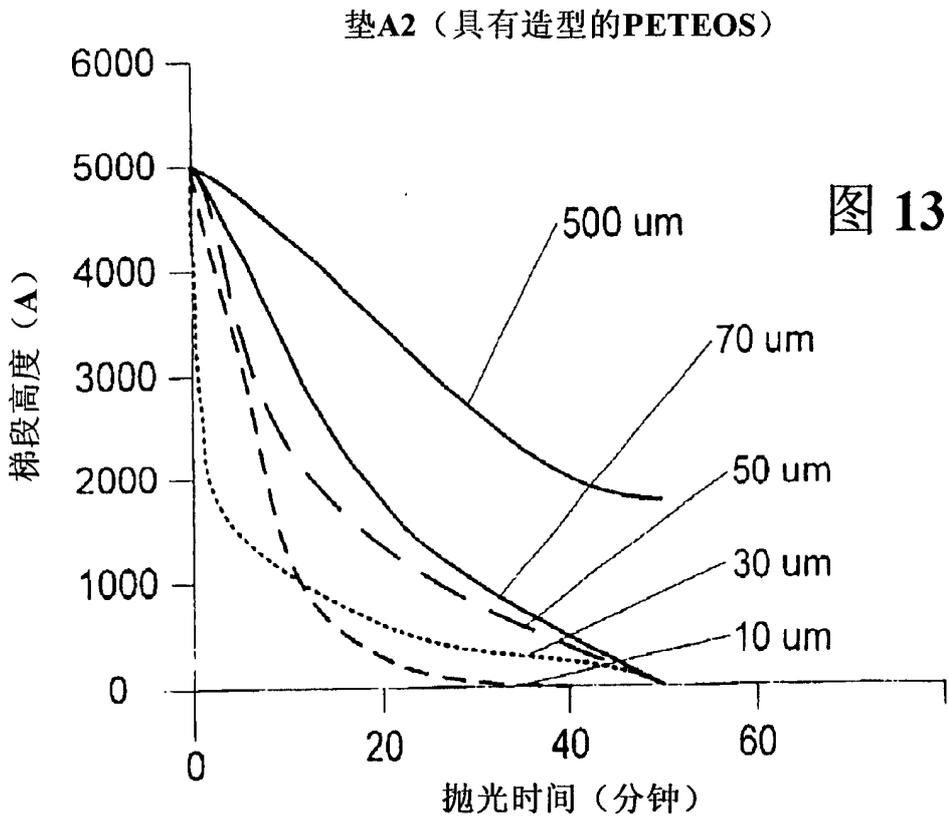


图 13

垫A2 (不同pH下的PETEOS)

4 psi, 120 rpm

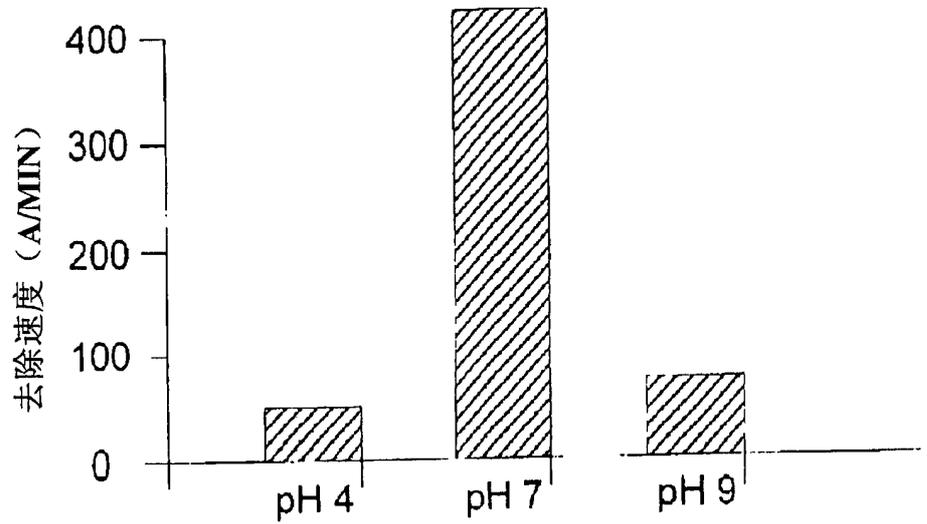


图 14

垫A2 (pH选择性)

4 psi, 120 rpm

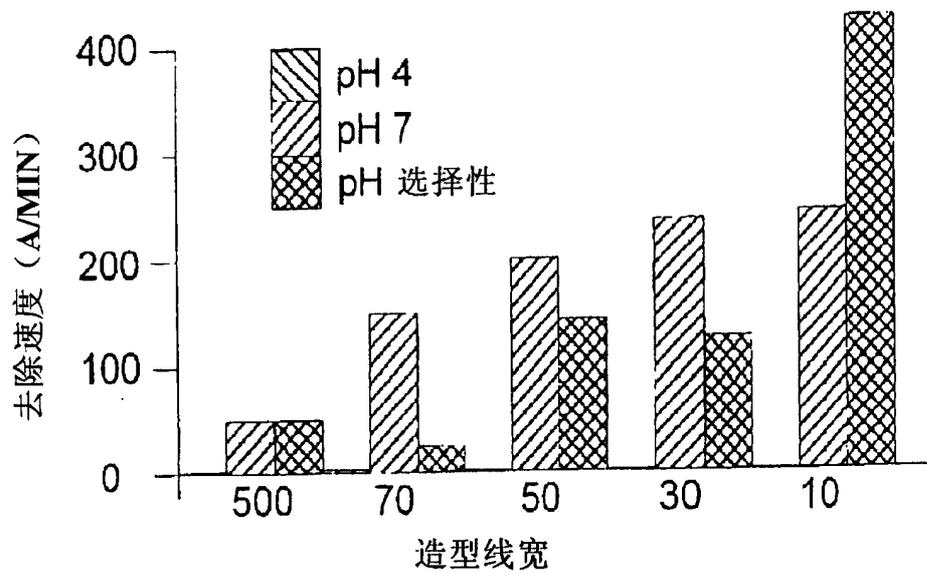


图 15

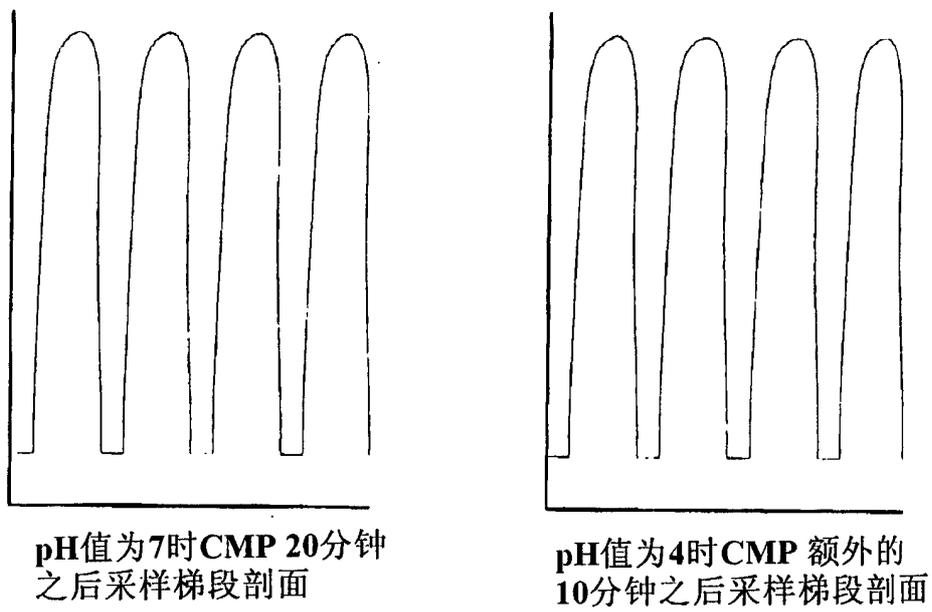


图 16

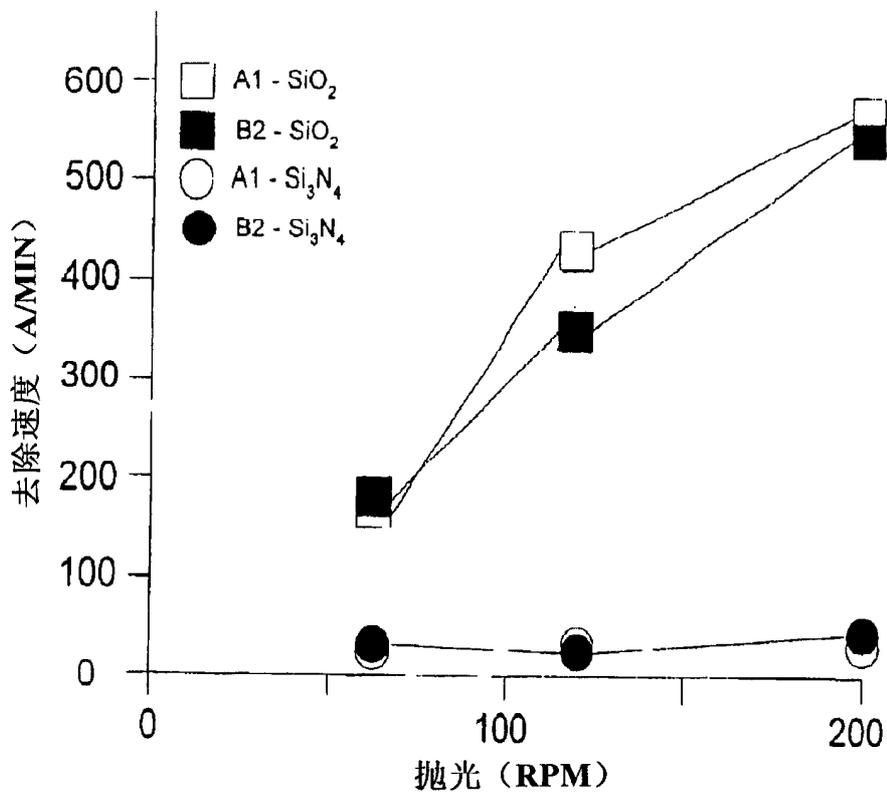


图 17