

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96100913

※申請日期： 96.1.10

※IPC 分類： 09K3/14, (2006.01)

08G18/08, (2006.01)

18/65, (2006.01)

B24D 3/32, (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

研磨墊

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東洋橡膠工業股份有限公司 / TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

片岡善雄 / KATAOKA, YOSHIO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市西區江戸堀1丁目17番18號

17-18, EDOBORI 1-CHOME, NISHI-KU, OSAKA-SHI, OSAKA, 550-8661 JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 福田武司 / FUKUDA, TAKESHI

2. 廣瀨純司 / HIROSE, JUNJI

3. 堂浦真人 / DOURA, MASATO

國籍：(中文/英文)

1. 日本 / JAPAN

2. 日本 / JAPAN

3. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、 2006/01/10、 2006-002608

2. 日本、 2006/01/13、 2006-006210

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係有關於一種研磨墊，該研磨墊係對於透鏡、
5 反射鏡等光學材料及矽晶圓、硬碟用之玻璃基板、鋁基板、
及一般之金屬研磨加工等，需要高度表面平坦性之材料，
可在穩定且高研磨效率下進行平坦化加工者。本發明之研
磨墊特別適合使用於矽晶圓及於其上形成有氧化物層、金
屬層之裝置，於該等氧化物層及金屬層在積層前進行之平
10 坦化步驟。

【先前技術】

技術背景

需要高度表面平坦性之材料中，例如用以製造半導體
積體電路(IC、LSI)之單結晶矽圓盤，通稱矽晶圓者作為其
15 代表。矽晶圓在IC、LSI等之製造步驟中，為了形成用以形
成電路之各種薄膜可信賴的半導體接合，在積層、形成氧
化物或金屬層之各步驟中，需要對表面完成高精度之平坦
化。此研磨完成步驟中，一般而言研磨墊係固接於被稱為
平台之可旋轉支承圓盤上，而半導體晶圓等加工物則固接
20 於研磨墊上。如此，可藉雙方之運動，使平台與研磨墊間
出現相對速度，並藉由對研磨墊上持續地供應含有研磨顆
粒之研磨漿液(slurry)，以執行研磨操作。

研磨墊之研磨特性，需要對於研磨對象物之平坦性及
面內均一性皆優異，且研磨速度快者。關於研磨對象物之

平坦性及面內均一性，可藉由提高研磨層之彈性比率以達到某種程度的改善。又，關於研磨速度，可藉由使用含氣泡之發泡體以提高研磨漿液保持量來改善。

提高研磨漿液保持量之方法，可舉出使研磨墊本身具有親水性之方法，具體而言，有(1)將氫氧基等親水性基導入基體(matrix)材料之方法，及(2)令基體材料與親水性物質混合之方法。例如，專利文獻1揭露了含有(A)架橋彈性體彈性體與(B) 羥基等官能基之物質之研磨墊用組成物。又，專利文獻2揭露了在構成研磨工具之材料中，更加入親水性物質，或付加親水性基(使之改質)之研磨工具。又，專利文獻3揭露了以含有具親水性且實質上不溶於水之片狀物之熱硬化性高分子基體樹脂構成之研磨墊。更，專利文獻4揭露了一種以含有以具親水性基之化合物共聚合而成之胺甲酸乙酯樹脂，且含有親水劑之聚胺甲酸乙酯組成物所製成之研磨墊。

然而，(1)之方法中基體材料係聚胺甲酸乙酯時，有含有氫氧基等活性氫之親水性基在與聚胺甲酸乙酯合成時，與異氰酸基發生反應，結果在材料中殘留未反應之多元醇成分之虞。而由於此殘留之多元醇成分會造成可塑性效果，而有降低研磨墊物性之傾向。又，(2)之方法難以在基體材料中均一地混合親水性物質，而無法得到物性均一之研磨墊。

另一方面，研磨速度若於使用開始到使用結束間發生變動，就需要調整研磨條件，而有研磨效率不佳之問題。

例如，專利文獻5為提供可高效率研磨半導體晶圓，且平坦性優異之非發泡胺甲酸乙酯研磨材，揭露一種研磨材，該研磨材係由末端含有異氰酸鹽基的胺甲酸乙酯預聚物及活性氫構成之化合物，使用芳香族系二異氰酸鹽，以
5 末端含有異氰酸鹽基的胺甲酸乙酯預聚物作為聚異氰酸鹽，且於高分子多元醇與低分子多元醇組成之多元醇成分中之低分子多元醇係使用二甘醇、1,3丁二醇等所得之研磨材組成物所構成。

然而，專利文獻5所記載之研磨材係由非發泡胺甲酸乙
10 酯所構成，如此之非發泡系研磨材，由於研磨速度低，故研磨面形成有溝，而由於研磨漿液中之研磨顆粒與研磨屑等將於存在於局部，而使研磨速度非常難以穩定化。

又，以往具有溝之研磨墊，由於研磨時之研磨顆粒與研磨屑會積存於溝中，而有研磨速度隨著使用而降低之問
15 題。

專利文獻6為了提高研磨率，提供一種含有矽系界面活性劑之研磨墊，該矽系界面活性劑係聚烷基矽氧與聚醚之共聚合體，獨立氣泡之氣泡數係 $200\sim 600$ 個/ mm^2 ，平均氣泡徑係 $30\sim 60\mu\text{m}$ 。然而，專利文獻6所記載之研磨墊之研
20 磨率雖高，但研磨時之研磨顆粒與研磨屑容易積存於溝中，而使研磨率之穩定化略有問題。

專利文獻1：特開2002-134445號公報

專利文獻2：特開2003-11066號公報

專利文獻3：特開2002-59358號公報

專利文獻4：特開2003-128910號公報

專利文獻5：特開2000-17252號公報

專利文獻6：特許第3455208號說明書

【發明內容】

5 發明之揭示

發明所欲解決之問題

本發明之目的係提供一種研磨時之研磨顆粒與研磨屑不易積存於溝中，即使長時間連續使用研磨速度亦不易降低之研磨墊。又，亦以提供一種使用該研磨墊之半導體裝

10 置之製造方法為發明之目的。

解決問題之手段

本發明人為解決前述問題，在積極研究之下結果發現以下所示之研磨墊可達成前述之目的而完成本發明。

即，本發明係有關於一種研磨墊，係具有含微細氣泡
15 之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體構成之研磨層，且該研磨層之表面形成有凹凸構造者，其特徵在於，前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體，係含有多元醇及異氰酸鹽之異氰酸鹽基末端預聚物與鏈延長劑之反應硬化體，且含有燃燒殘留量係大於等於8重量%之矽系界面活性劑者。

20 若使用以往具有溝之研磨墊，研磨速度隨著研磨操作而逐漸降低之理由可考慮以下數點理由。具溝之研磨墊之表面為了維持、更新研磨漿液，及除去產生之研磨屑而設有溝。可是，以往之研磨墊之研磨漿液中之研磨顆粒與研磨屑容易積存於溝中，因此，需要藉刻鑿(dressing)頻繁地

磨削研磨墊之表面，以更新新的表面。以往之研磨墊容易堵塞之理由可舉出1)研磨層之比重高2) 研磨層之材料本身具有「黏性」。特別是，若研磨層之材料本身具有「黏性」，研磨時產生之研磨層之研磨屑將增大，而容易發生該研磨屑積存於溝中之堵塞。

本發明人藉由於研磨層之形成材料之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體中添加燃燒殘留量(SiO 、 SiO_2 及 SiC 等)係大於等於8重量%之矽系界面活性劑，可縮小獨立氣泡之氣泡徑並增加氣泡數，而發現如此可縮小研磨時發生之研磨層之研磨屑。如此，應可藉由縮小研磨屑，使研磨屑不易積存於溝中。

前述矽系界面活性劑，宜係聚烴基矽氧烷與聚醚之共聚物，且前述聚醚中之環氧乙烷與環氧丙烷之莫耳比例係60/40~100/0(前者/後者)。利用該矽系界面活性劑，可縮小獨立氣泡之氣泡徑並增加氣泡數，結果可縮小研磨屑。

又，本發明之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體含有之前述矽系界面活性劑宜係大於等於0.05重量%且小於10重量%者，且以0.5~5%為佳。矽系界面活性劑之量若小於0.05重量%，可能無法得到微細氣泡之發泡體。另一方面，若矽系界面活性劑之量若大於等於10重量%以上，則可能在矽系界面活性之可塑效果影響下得到高硬度之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體。

前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之平均氣泡直徑宜係小於等於 $50\mu\text{m}$ ，氣泡數大於等於 $200/\text{mm}^2$ 者，且以氣泡直徑

係小於等於 $45\mu\text{m}$ ，氣泡數大於等於 $250/\text{mm}^2$ 者為佳。

更，本發明亦有關於一種包含使用前述研磨墊來研磨半導體表面之步驟之半導體裝置製造方法。

圖式簡單說明

- 5 第1圖係顯示CMP研磨所使用之研磨裝置之一例之概略構成圖。

第2圖係顯示晶圓上之膜厚測定位置25點之概略構成圖。

【實施方式】

- 10 實施發明之最佳形態

本發明之研磨墊係由含微細氣泡之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體所構成，研磨表面上有具凹凸構造之研磨層。本發明之研磨墊可以只是前述研磨層，亦可是具有研磨層與其他層(例如緩衝層等)之積層體。

- 15 本發明中使用之異氰酸鹽基末端預聚物至少需以異氰酸鹽成分與高分子量多元醇成分為原料成分。藉由使用異氰酸鹽基末端預聚物，可使得到之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體具有優異之物理特性。

- 20 異氰酸鹽成分可使用聚胺甲酸乙酯領域中公知之化合物，並無特殊限制。異氰酸鹽成分可舉例如：2,4-甲苯二異氰酸鹽(2,4-toluene diisocyanate)、2,6-甲苯二異氰酸鹽(2,6-toluene diisocyanate)、2,2'-二苯甲烷二異氰酸鹽(2,2'-diphenylmethane diisocyanate)、2,4'-二苯甲烷二異氰酸鹽(2,4'-diphenylmethane diisocyanate)、4,4'-二苯甲烷二

異氰酸鹽(4,4'-diphenylmethane diisocyanate)、1,5'-萘二異
 氰酸鹽(1,5'-naphthalene diisocyanate)、對苯二異氰酸鹽
 (p-phenylenediisocyanate)、間苯二異氰酸鹽
 (m-phenylenediisocyanate)、對苯二甲基二異氰酸鹽
 5 (p-xylenediisocyanate diisocyanate)、間苯二甲基二異氰酸鹽
 (m-xylenediisocyanate diisocyanate)等芳香族二異氰酸鹽
 diisocyanate)；乙撐二異氰酸鹽(ethylene diisocyanate)、
 2,2,4-三甲基六亞甲二異氰酸鹽
 (2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate)、1,6-六亞甲二
 10 異氰酸鹽(1,6-hexamethylene diisocyanate)等脂肪族二異氰
 酸鹽；1,4環己烷二異氰酸鹽(1,4-Cyclohexane
 diisocyanate)、4,4,'二環己基甲烷二異氰酸鹽
 (4,4,'-dicyclohexylmethane diisocyanate)、異佛酮二異氰酸
 鹽(isophorone diisocyanate)、降莖烷二異氰酸鹽(norbornane
 15 diisocyanate)等脂環式二異氰酸鹽等。該等異氰酸鹽成分可
 使用其中一種，亦可2種以上混合使用。又，前述二異氰酸
 鹽亦可是胺甲酸乙酯改質、脲基甲酸酯改質、雙(縮)脲
 改質、及異三聚氰酸酯改質等經改質化(modified)者。

高分子量多元醇成分可以聚胺甲酸乙酯領域中通常使
 20 用者為例，例如：以聚四亞甲基醚乙二醇
 (polytetramethyleneetherglycol)、聚乙二醇
 (polyethyleneglycol)為代表之聚醚多元醇；以聚己二酸丁二
 醇酯(polybutyleneadipate)為代表之聚酯多元醇
 (polyesterpolyol)；以如聚己內酯多元醇

(polycaprolactonepolyol)、聚己內酯(polycaprolactone)之聚酯二醇與碳酸伸烷酯(alkylene carbonate)之反應物等為例之聚碳酸酯多元醇(polyestercarbonatepolyol)；令碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)與多元醇反應，接著令得到之反應混合物與有機二羧酸反應之聚碳酸酯多元醇；及聚羥基化合物與碳酸芳酯之酯交換反應所得之聚碳酸酯多元醇等。可使用該等多元醇中之一種，亦可併用2種以上。其中，特別適合使用聚四亞甲基醚乙二醇。

該等高分子量多元醇成分之數平均分子量並無特別限制，從取得之聚胺甲酸乙酯樹脂之彈性特性等之觀點來看，宜為500~1500。若數平均分子量小於500則取得之聚胺甲酸乙酯樹脂不具有充分之彈性特性，容易成為脆弱之聚合物，而以該聚胺甲酸乙酯樹脂構成之研磨墊將變得太硬而可能成為研磨對象物表面上之刻痕之成因。另外，由於容易磨損故從研磨墊壽命之觀點來看亦不佳。另一方面，若數平均分子量超過1500，則以此取得之聚胺甲酸乙酯樹脂製成之研磨墊將變得太軟而難以得到充分可滿足之平坦度故不佳。

多元醇成分除了上述高分子量多元醇成分之外，亦可合併使用如乙二醇(ethyleneglycol)、1,2-丙二醇(1,2-propyleneglycol)、1,3-丙二醇(1,3-propyleneglycol)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol)、1,6-己二醇(1,4-hexanediol)、新戊二醇、1,4-環己烷二甲醇(1,4-cyclohexanedimethanol)、3-甲基-1,5-戊二醇(3-methyl -1,5-pentanediol)、二甘醇

(diethyleneglycol)、三甘醇(triethyleneglycol)、1,4-雙(2-羥乙氧)苯(1,4-bis(2-hydroxy-ethoxy)benzen)、三甲醇丙烷(trimethylol propane)、甘油(glycerin)、1,2,6-己三醇(1,2,6-hexanetriol)、新戊四醇(pentaerythritol)、四甲醇環己烷(tetramethylol cyclohexane)、甲基葡萄糖苷(methyl glucoside)、葡萄糖醇(sorbitol)、甘露糖醇(mannitol)、半乳糖醇(dulcitol)、蔗糖(sucrose)、2,2,6,6-四(羥甲基)環己醇(2,2,6,6-tetrakis(hydroxymethyl) cyclohexanol)、及三乙醇胺(TRIETHANOLAMINE)等低分子量多元醇成分併用。亦可使用如乙二胺(ethylenediamine)、二苯甲烷二胺(diphenylmethanediamine)、甲苯二胺(toluenediamine)、二伸乙三胺(diethylene triamine)等低分子量聚胺成分。可使用該等低分子量多元醇或低分子量聚胺中之一種，亦可併用2種以上。低分子量多元醇成分與低分子量聚胺成分之分子量係小於500，且以小於等於250者為佳。

前述異氰酸鹽基末端預聚物係使用異氰酸鹽成分、高分子量多元醇成分、低分子量多元醇成分等，於異氰酸鹽基(NCO)與活性氫(H^*)之當量比(NCO/ H^*)在1.2~5.0之範圍內(1.6~2.6之範圍內則更佳)以加熱反應製成。若當量比小於1.2則合成時之預聚物將高分子量化而可能固化或膠化。另一方面，若當量比超過5.0，則由於殘存許多未反應之異氰酸鹽而加速與鏈延長劑之反應，使聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之成型加工性及研磨墊之平坦化特性有惡化之傾向。

又，異氰酸鹽基末端預聚物若係分子量800~5000左右者，則加工性與物理特性等皆優異故適合使用。

鏈延長劑係至少具有2個以上活性氫基之有機化合物，活性氫基例如有氫氧基、一級或二級之氨基、硫醇基(SH)等。具體而言，可舉出例如4,4-亞甲基雙(o-氯苯胺)(4, 4'-methylenebis o-chloroaniline)(MOCA)、2,6-二氯-p-苯二胺(2,6-dichloro-p-phenylenediamine)、4,4-亞甲基雙(2,3-氯苯胺)(4, 4'-methylenebis (2,3-chloroaniline))、3,5-雙(甲硫)-2,4-甲苯二胺(3,5-bis(methylthio)-2,4-toluenediamine)、3,5-二乙叻-2,4-二胺(3,5-diethyltoluene -2,4-diamine)、3,5-二乙叻-2,6-二胺(3,5-diethyltoluene -2,6-diamine)、丙二醇-二-對胺苯甲酸(trimethyleneglycol-di-p-aminobenzoate)、聚四氫呋喃-二-對胺苯甲酸(polytetramethyleneoxide-di-p-aminobenzoate)、1,2-雙(2-胺苯硫)乙烷(1,2-bis(2-aminophenylthio) ethane)、4,4'-二胺-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷(4,4'-diamono-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyldiphenylmethane)、N,N'-二-第2-丁基-4,4'-二胺二苯基甲烷(N,N'-di-sec-butyl-4,4'-diaminodiphenylmethane)、4,4'-二胺-3,3'-二乙基二苯基甲烷(4,4'-diamono-3,3'-diethyldiphenylmethane)、4,4'-二胺-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯基甲烷(4,4'-diamono-3,3'-diethyl-5,5'-dimethyldiphenylmethane)、4,4'-二胺-3,3',5,5'-四乙基

二 苯 基 甲 烷

(4,4'-diamono-3,3',5,5'-tetraethyldiphenylmethane)、4,4'-二

胺 -3,3',5,5'- 四 異 丙 基 二 苯 基 甲 烷

(4,4'-diamono-3,3',5,5'-tetraisopropyldiphenylmethane)、m-

5 苯二甲基二胺(m-xylylenediamine)、N,N'-二-第2-丁基-p-胺

基苯胺(N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine)、m-胺基苯胺

(m- phenylenediamine) 、 及 p- 苯 二 甲 基 二 胺

(p-xylylenediamine)等之聚胺類、或者前述之低分子量多元

醇成分。可使用該等聚胺或者低分子量多元醇中之一種，

10 亦可混合2種以上。

異氰酸鹽基末端預聚物與鏈延長劑之比，可依各別之

分子量及將製造之研磨墊所欲之物性等來進行多種變化。

為製得具有所欲物性之研磨墊，預聚物之異氰酸鹽基數相

對於鏈延長劑之官能基數，以0.95~1.20之範圍內為佳，且

15 於0.99~1.15之範圍內則更佳。

聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體可應用熔融法、溶液法等公

知之胺甲酸乙酯化技術來製造，若考慮成本與作業環境，

宜以熔融法來製造。

聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之製造，係令含有異氰酸鹽

20 基末端預聚物之第1成分與含有鏈延長劑之第2成分混合並

硬化者。

本發明之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體，係使用矽系界面

活性劑以機械式發泡法來製造。前述矽系界面活性劑必須

使用燃燒殘留量(SiO、SiO₂及SiC等)係重量比8%以上者，

且以使用重量比10%以上者為佳。若燃燒殘留量小於8%，則矽系界面活性劑中之矽原子之比例相對地較少，將難以縮小獨立氣泡之氣泡徑並增加氣泡數。因此，將造成研磨時產生之研磨屑增大，而研磨屑就容易積存於溝中。又，

5 燃燒殘留量之測定方法參照實施例之內容。

又，前述矽系界面活性劑宜係聚烴與聚醚共聚合體，且前述聚醚中之環氧乙烷與環氧丙烷之莫耳比例係以60/40~100/0(前者/後者)之範圍內者為佳。前述矽系界面活性劑之末端取代基可以是烷氧基或氫氧基。而適合使用為
10 該矽系界面活性劑之化合物，可舉出如SZ-1645、SZ-1718、SF-1937F、SF-2938F(Dow Corning Toray silicone公司製)，及B-8465(Goldschmidt公司製)等。

又，若有需要，亦可添加抗氧化劑等安定劑、滑劑、顏料、填充劑、帶電防止劑、及其他添加劑。

15 以下針對製造構成研磨墊(研磨層)之微細氣泡之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之方法例進行說明。該聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之製造方法具有以下之步驟。

1)製造異氰酸鹽基末端預聚物之氣泡分散液之發泡步驟

於異氰酸鹽基末端預聚物中添加前述矽系界面活性
20 劑，在非反應性氣體之存在下攪拌，使非反應性氣體於其中分散成為微細氣泡，成為氣泡分散液。前述預聚物於常溫下若係固態，則以適當溫度預熱使其熔融後再使用。

2)硬化劑混合步驟

於前述氣泡分散液中添加、混合鏈延長劑，攪拌使其

成為發泡反應液。

3) 注模步驟

令前述發泡反應液流入模具。

4) 硬化步驟

- 5 加熱流入模具之發泡反應液，使其反應硬化。

前述用以形成微細氣泡之非反應性氣體，以不具可燃性者為佳，具體而言例如氮氣、氧氣、二氧化碳、氬氣、氫氣等稀有氣體，或該等之混合氣體，且以使用經乾燥除去水分之空氣在成本面上最佳。

- 10 將非反應性氣體分散於異氰酸鹽基末端預聚物中而成為微細氣泡之攪拌裝置，可使用公知之攪拌裝置而無特殊限制，具體而言例如可使用均質機、溶解器、雙軸行星型混合器(planetary mixer)等。攪拌裝置之攪拌翼之形狀亦無特殊限制，但以使用攪打器型之攪拌翼以得到微細氣泡為
15 佳。

- 又，發泡步驟中製成氣泡分散液之攪拌，與混合步驟中添加鏈延長劑並混合之攪拌，亦可使用不同之攪拌裝置。特別是在混合步驟中進行之攪拌亦可不是形成氣泡之攪拌，宜使用不會捲入大氣泡之攪拌裝置。而如此之攪拌
20 裝置，以行星型混合器較適當。而發泡步驟與混合步驟使用同一之攪拌裝置亦無問題，但宜視需要進行調整攪拌翼旋轉速度等攪拌條件之調整後再使用。

在聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之製造方法中，對發泡反應液流入模具中反應至不再流動為止而成之發泡體，再進

行加熱、後硬化，具有提高發泡體物理特性之效果，是極為適當的。其條件可係將發泡反應液流入後之模具立刻置入加熱爐中加熱以進行後硬化，在如此之條件下熱不會立刻傳導至反應成分，因此氣泡徑不會太大。硬化反應為了

5 使氣泡形狀穩定，宜在常壓下進行。

在聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體中，亦可使用三級胺系等公知之催化劑來促進胺甲酸乙酯聚合反應。催化劑之種類、添加量之選擇，須考慮混合步驟後流入預定形狀之模具時之流動時間。

10 聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之製造，可以是將各成分計量後投入容器中進行攪拌之批次方式，亦可是對攪拌裝置連續地供應各成分與非反應性氣體並進行攪拌，送出氣泡分散液以製造成形品之連續生產方式。

又，可採用將聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體原料之預聚物

15 投入反應容器，之後投入鏈延長劑，攪拌之後流入預定大小之注模中製成塊體，以鉋刀或帶鋸狀之切片機對該塊體進行切片之方法，或採用在前述注模之階段形成薄片之方法。或者，亦可熔解作為原料之樹脂，從T型模壓出成形以直接形成薄片狀之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體。

20 前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之平均氣泡直徑宜係小於等於 $50\mu\text{m}$ ，氣泡數大於等於 $200/\text{mm}^2$ 者，且以氣泡直徑係小於等於 $45\mu\text{m}$ ，氣泡數大於等於 $250/\text{mm}^2$ 者為佳。若超出該範圍，研磨層之研磨屑就有變得過大而該研磨屑容易堵塞溝之傾向。

前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之比重宜係0.5~1.0。若比重小於0.5，則研磨墊(研磨層)之表面強度降低，晶圓之平坦性就有降低之傾向。又若比重大於1.0，則研磨墊之表面氣泡數將減少，雖然平坦性良好，但研磨速度有降低之傾向。

前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之硬度在阿思克(asker)公司製D型硬度計之測量下宜為45~65度。若阿思克D硬度小於45度，則晶圓之平坦度會降低，另一方面，若大於65度，則雖然有良好之平坦性，但晶圓之一致性(均一性)有降低之傾向。

本發明之研磨墊(研磨層)與被研磨材接觸之研磨表面，具有維持、更新研磨漿液之凹凸構造。以發泡體構成之研磨層在研磨表面具有許多開口，可發揮維持、更新研磨漿液之功能，但藉由在研磨表面形成凹凸構造，可更有效率地進行研磨漿液之維持、更新，並且可避面因吸付於被研磨材上而破壞被研磨材。凹凸構造只要是可以維持、更新研磨漿液之形狀即可，並無特別限制，例如，可以舉出如XY格狀溝、同心圓狀溝、貫通孔、未貫通之凹穴、多角柱、圓柱、螺旋狀溝、放射狀溝、及以該等溝組合而成者等。又，該等凹凸構造一般係具有規則性者，但為了增進研磨漿液之維持、更新性，可隨著一定範圍改變溝之間距、溝寬、溝深等。

前述凹凸構造之製造方法並無特殊限制，例如使用預定尺寸之鉗口(bite)等夾具進行機械切削之方法、令樹脂流

入具有預定表面形狀之模具後使其硬化來製造方法、以具有預定形狀之壓板壓印樹脂來製造之方法、利用微影成像來製造之方法、利用印刷方法製造之方法、利用二氧化碳雷射等以雷射光製造之方法等。

- 5 研磨層之厚度並無特殊限制，通常係0.8~4mm左右，而以1.0~2.5mm為佳。製造前述厚度之研磨層之方法，例如使用帶鋸或鉋刀方式之切片機來將前述微細發泡體之塊體切成預定厚度之方法、使樹脂流入具預定厚度之空腔之模具後使其硬化之方法，及利用覆膜或薄片形成技術之方法等。
- 10

- 又，前述研磨層之厚度差異宜小於等於100 μ m。若厚度差異超出100 μ m，則研磨層之卷曲度大，而出現對被研磨材之接觸狀態不同之部分，而對研磨特性造成不良影響。又，為了消除研磨層厚度之差異，一般而言是在研磨
- 15 初期使用其研磨層表面電鍍、熔接有鑽石研磨顆粒之刻鑿器來進行刻鑿，而超出前述範圍者，其刻鑿時間將增長而降低生產效率。

- 抑制研磨層厚度差異之方法，可舉例如對切片成預定厚度之研磨薄片表面進行拋光之方法。又，在進行拋光時，
- 20 宜以粒度等相異之研磨材分階段進行。

 本發明之研磨墊亦可是前述研磨層與緩衝片貼合而成者。

 前述緩衝片(緩衝層)係補足研磨層特性者。緩衝片在CMP(化學機械研磨)之中，係為了兼顧相互為二者擇一關係

之平坦性與一致性所必須者，平坦性係指研磨在形成圖案時產生微小凹凸之被研磨材時圖案部之平坦性，一致性係指被研磨材全體之均一性。因研磨層之特性不同，可改善平坦性，而因緩衝片之特性不同，可改善一致性。在本發明之研磨墊中，緩衝片宜使用比研磨層柔軟者。

前述緩衝片例如可使用聚酯不織布、尼龍不織布、丙烯酸酯不織布等纖維不織布或含浸聚胺甲酸乙酯之聚酯不織布等含浸樹脂之不織布、聚胺甲酸乙酯成型體、聚乙烯成型體等高分子樹脂發泡體、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠等橡膠性樹脂、感光性樹脂等。

而關於貼合研磨層與緩衝片之方法，例如，在研磨層與緩衝片之間挾以雙面膠布來進行壓合等方法。

前述雙面膠布可以是在不織布或薄膜等雙面設有黏貼層之一般構成。若考慮研磨漿液可能浸透到緩衝片，則例如可採用橡膠系黏合劑或丙烯酸酯系黏合劑等。若考慮金屬離子之含有量，則以金屬離子含有量少之丙烯酸酯系黏合劑為佳。又，由於研磨層與緩衝片之組成可能不同，因此可使用雙面膠布之各黏合層相異者，可使各層之黏合力妥適化。

本發明之研磨墊亦可在與平台黏合之面設置雙面膠布。該雙面膠布可採用與前述同樣基材之兩面設置黏合層之一般構成。而基材，例如不織布或薄膜等。考慮到研磨墊在使用後自平台剝離之問題，宜採用薄膜作為基材。又，關於黏合層之組成，例如橡膠系黏合劑或丙烯酸酯系黏合

劑等。若考慮金屬離子之含有量，則以金屬離子含有量少之丙烯酸酯系黏合劑為佳。

半導體裝置係經由使用前述研磨墊研磨半導體晶圓表面之步驟後製成。所謂半導體晶圓一般是在矽晶圓上積層配線金屬及氧化層者。半導體晶圓之研磨方法、研磨裝置並無特別限制，例如，如第1圖所示可以具有支持研磨墊1之研磨定盤2、支持半導體晶圓4之支持台(研磨頭)5、及用以均一地進行加壓之襯墊材、及研磨劑之供應機構之研磨裝置來進行。研磨墊1例如可藉由雙面膠布之貼付以安裝於研磨定盤2上。研磨定盤2與支持台5係配置為可使該等分別支持之研磨墊1與半導體晶圓4相面對，並分別具有旋轉軸6、7。又，在支持台5之一側設有將半導體晶圓4向研磨墊1壓迫之加壓機構。在研磨時，該裝置分別持續旋轉研磨定盤2與支持台5，將半導體晶圓4向研磨墊1壓迫，供應研磨漿液同時進行研磨。研磨漿液之流量、研磨負重、研磨定盤轉速、及晶圓轉速等並無特別限制，可作適當之調整。

如此，半導體晶圓4之表面突出之部分將被除去而研磨成為平坦狀。之後，藉由進行切割(dicing)、鍵合(bonding)、封裝等，來製造半導體裝置。半導體裝置可用於演算裝置或記憶體等。

實施例

以下舉出實施例來說明本發明，但本發明並不受該等實施例所限定。

[測定、評價方法]

(燃燒殘留量之測定)

在坩鍋(B型，型號CW-B4，外徑 $\Phi 72\text{mm}$ × 高59mm，容量155ml)中置入1g精密計秤之矽系界面活性劑，於其上覆蓋切斷為10mm見方之濾紙(FILTER PAPER ADVANTEC，定量濾紙No.7,125mm，東洋濾紙公司製)，更加蓋封閉以製成樣本。將該樣本置於電爐中，以350°C燒成1小時後，開啟封蓋再以650°C燒成1小時，再以700°C燒成30分鐘。之後，秤量殘存於坩鍋內之燃燒殘留之重量。再相對於初期重量(1g)算出燃燒殘留量之比例。

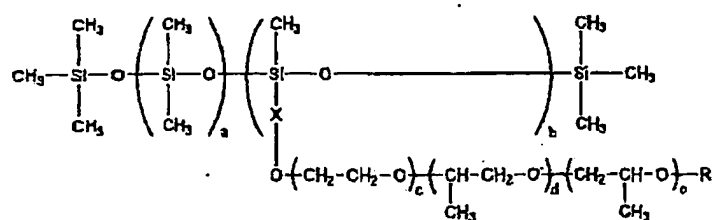
10 (EO/PO之測定方法)

聚烴基矽氧烷與聚醚之共聚合物構成之矽系界面活性劑中之環氧乙烷(EO)與環氧丙烷(PO)之莫耳比例(EO/PO)係以NMR來測定。測定裝置使用FT-NMR DPX400S(BURKER公司製)，以矽系界面活性劑溶解於氘代氯仿中製成之2重量%溶液作為樣本。測定條件係積算次數64次，PULSE角度30°，PULSE等待時間1.0秒。EO/PO係以下式算出

$$\text{EO/PO} = [(P1 - P2 - P5)/4] / (P2/3)$$

在此，P1、P2、P5係歸屬於下記結構式中之H。

20 [化1]



(上式中X係烷烯基，R係H或烷基。又，環氧乙烷基與環氧丙烷基可以是塊狀構造，亦可是隨機構造。)

P1：-OCH₂-基，及-OCH-基之H(3.0~4.0ppm)之積分值。

P2：C-CH₃-基之H(1.1ppm附近)之積分值。

5 P5：Si-X基中Si-CH₂-基之H(0.45ppm附近)之積分值。

(平均氣泡徑之測定)

製成之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體以切片機儘可能平行切片成為厚度小於等於1mm之薄片作為測定用試料。試料之表面以掃描型電子顯微鏡(日立科學系統公司製，
10 S-3500N)以100倍攝影，之後利用圖像解析軟體(MIATANI公司製，WIN-ROOF)，測定任意範圍之全氣泡相當於圓之直徑，再以該測定值算出平均之氣泡徑。

(比重測定)

以JIS Z8807-1976為標準進行。製成之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體裁切成4cm × 8.5cm之便條狀(厚度隨意)以作為
15 比重測定用試料，在溫度23°C±2°C，溼度50%±5%之環境下靜置16小時後，使用比重計(sartorius公司製)測定比重。

(硬度測定)

以JIS K6253-1997為標準進行。製成之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體裁切成2cm × 2cm(厚度隨意)之大小以作為硬度
20 測定用試料，在溫度23°C±2°C，溼度50%±5%之環境下靜置16小時後，在測定時重合試料使其厚度大於等於6mm，使用硬度計(高分子計器公司製)測定硬度。

(研磨特性之評價)

研磨裝置採用SPP600S(岡本工作機械公司製)，使用製成之研磨墊進行研磨特性之評價。研磨速度係從對每一枚表面上已成膜有 $1\mu\text{m}$ 熱氧化膜之8吋矽晶圓進行 $0.5\mu\text{m}$ 之研磨時之時間算出。第10、100、300及500枚晶圓之研磨速度如表1所示。氧化膜之膜厚測定使用干政式膜厚測定裝置(大塚電子公司製)。關於研磨條件，研磨漿液係於研磨中以 150ml/min 之流量添加氧化矽研磨漿液(SS12 Cabot公司製)。研磨負載是 350g/cm^2 ，研磨定盤之轉速為 35rpm ，晶圓轉速為 30rpm 。

又，關於平坦性之評價，係在8吋矽晶圓上堆積 $0.5\mu\text{m}$ 之熱氧化膜後，進行 $L/S(\text{線與空間})=25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 及 $L/S=5\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ 之圖案化(patterning)，再堆積 $1\mu\text{m}$ 之氧化膜(TEOS)，製成與初期段差 $0.5\mu\text{m}$ 且具圖案之晶圓。該晶圓以前述研磨條件研磨，在全體(global)段差小於 $2000\text{\AA}$ 時，測定 $25\mu\text{m}$ 空間部之底部分之切削量以進行評價。平坦性是切削量之質越小越優異。

關於面內均一性之評價，係在8吋矽晶圓上堆積 $1\mu\text{m}$ 之熱氧化膜後，以上述研磨條件將熱氧化膜研磨至 $0.5\mu\text{m}$ 為止，如第2圖所示，從晶圓上特定位置25之點在研磨前後之膜厚測定值，求出研磨速度最大值與研磨速度最小值，將該值代入下式以算出面內均一性。第100枚晶圓之面內均一性如表1所示。又，面內均一性越小則晶圓表面之均一性越高。

面內均一性(%) = $[(\text{研磨速度最大值} - \text{研磨速度最小}) / \text{研磨速度最大值}] \times 100$

值)/(研磨速度最大值 + 研磨速度最小值)] × 100

(堵塞評價)

以目視確認前述研磨500枚晶圓後之研磨墊表面之溝
是否有堵塞，依下述基準進行評價。

5 ○：堵塞之比例為小於全溝之10%。

△：堵塞之比例大於等於全溝之10%以上且小於20%。

×：堵塞之比例小於等於全溝之20%。

實施例1

於反應容器中加入100重量分聚醚系末端含有異氰酸
10 鹽基的胺甲酸乙酯預聚物(Uniroyal公司製，アジブレン
L-325，NCO濃度：2.22meq/g)及3重量分矽系界面活性劑
(Dow Corning Toray silicone公司製，SZ-1645，燃燒殘留量
17.2重量%)並混合，調整為80°C並減壓除去氣泡。之後，
使用攪拌翼以900rpm之轉速進行4分鐘激烈之攪拌以將氣
15 泡納入反應系統中。之後添加26重量分預先以120°C熔融之
4,4-亞甲基雙o-氯苯胺(4,4methylene bis o- chloroaniline)(イ
ハラケミカル公司製，イハラキュアミンMT)。該混合液
約攪拌1分鐘後，流入麵包型之開放模具(注模容器)。在該
混合液之流動性消失時置入爐中，以110°C進行6小時之後
20 硬化，取得聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體塊。

使用帶鋸型之切片器(Fecken公司製)對該聚胺甲酸乙
酯樹脂發泡體塊進行切片，得到聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體
片。接著，使用拋光機(AMITECH公司製)對該片進行表面
拋光處理至厚度成為1.27mm為止，成為厚度精確之片體。

此經拋光處理之片體裁切成直撥61cm，再以溝加工機在表面進行溝寬0.25mm、溝間距1.50mm、溝深0.40mm之同心圓狀溝加工，得到研磨片。在該研磨片經溝加工之相反側使用積層機貼付雙面膠布(積水化學工業公司製，雙面膠布)，更於經電暈處理之緩衝片(Dow Corning Toray silicone
5 公司製，聚乙烯成型體)之表面進行拋光處理，並使用積層機將其貼合前述雙面膠布。更對緩衝片之另一面使用積層機貼付雙面膠布而製成研磨墊。

實施例2

10 以3重量分之矽系界面活性劑(Gold Schmidt公司製，B-8465，燃燒殘留量17.0重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分)，其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

實施例3

15 以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製，SZ-1718，燃燒殘留量15.9重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分)，其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

實施例4

20 以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製，SF-2938F，燃燒殘留量14.0重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分)，其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

實施例5

以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製, SF-2937F, 燃燒殘留量13.4重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分), 其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

5 比較例1

以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製, SH-193, 燃燒殘留量7.9重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分), 其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

10 比較例2

以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製, SH-192, 燃燒殘留量7.3重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分), 其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

15 比較例3

以3重量分之矽系界面活性劑(日本ユニカ一公司製, L-5340, 燃燒殘留量7.0重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分), 其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

比較例4

20 以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製, BY10-540, 燃燒殘留量4.5重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分), 其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

比較例⑤

以3重量分之矽系界面活性劑(Dow Corning Toray silicone公司製，SF-2962，燃燒殘留量2.1重量%)取代實施例1中之SZ-1645(3重量分)，其他皆以與實施例1同樣之方法製成研磨墊。

表 1

	燃燒殘留 量(重量 %)	EO/PO	平均氣泡 徑(μm)	氣泡數 (個/mm ³)	比重	D 硬度 (度)	研磨速度(Å/min)				平坦性 (((Å))	面內均一 性(%)	堵塞
							第 10 枚	第 100 枚	第 300 枚	第 500 枚			
實施 例 1	17.2	80/20	40.2	320	0.86	53	4450	2370	2270	2200	2150	7	○
實施 例 2	17.0	74/26	40.1	280	0.86	53	2260	2180	2090	2010	2210	6	○
實施 例 3	15.9	77/23	41.1	300	0.87	54	2310	2250	2150	2050	2250	7	○
實施 例 4	14.0	76/24	44.5	270	0.86	53	2210	2150	2050	1950	2200	6	○
實施 例 5	13.4	75/25	44.8	260	0.86	54	2300	2210	2130	2060	2250	6	○
比較 例 1	7.9	100/10	51.7	210	0.86	52	2100	2010	1860	1620	2540	9	△
比較 例 2	7.3	60/40	52.2	230	0.86	53	2150	2030	1940	1700	2620	9	△
比較 例 3	7.0	81/19	50.2	225	0.86	53	2200	2080	1970	1730	2500	9	△
比較 例 4	4.5	70/30	58.7	147	0.87	53	1600	1460	1300	1120	2760	10	×
比較 例 5	2.1	20/80	67	89	0.86	52	1300	1160	1050	940	3000	12	×

如表1之結果所示，可知本發明之研磨墊，在研磨中研磨顆粒或研磨屑不易堵塞於溝中，即使長時間連續使用研磨速度也不易降低。

【圖式簡單說明】

5 第1圖係顯示CMP研磨所使用之研磨裝置之一例之概略構成圖。

第2圖係顯示晶圓上之膜厚測定位置25點之概略構成圖。

【主要元件符號說明】

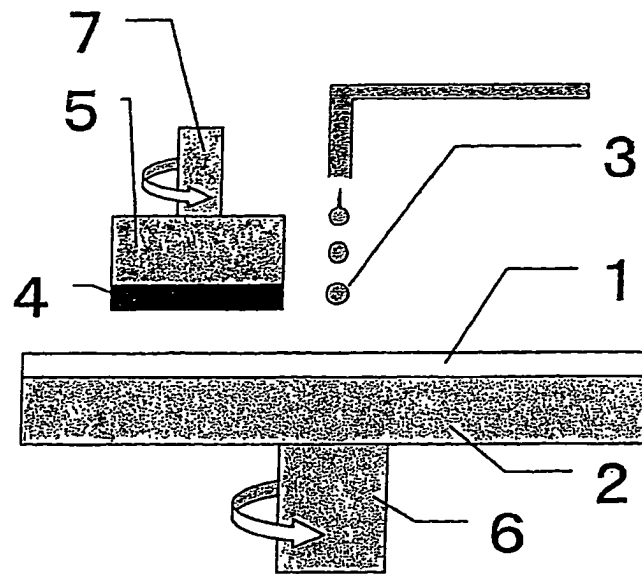
- | | |
|---------------|-----------------|
| 1...研磨墊(研磨層) | 4...被研磨材(半導體晶圓) |
| 2...研磨定盤 | 5...支持台(研磨頭) |
| 3...研磨劑(研磨漿液) | 6、7...旋轉軸 |

五、中文發明摘要：

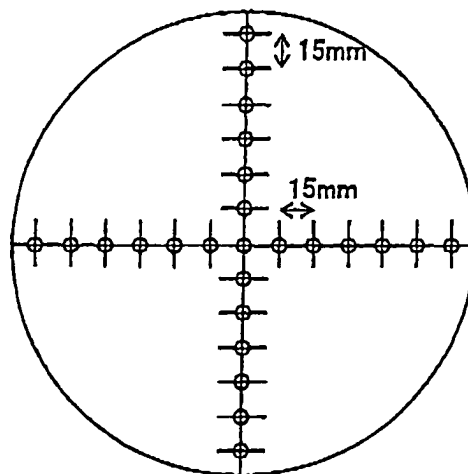
本發明之目的係提供一種研磨時之研磨顆粒與研磨屑不易積存於溝中，即使長時間連續使用研磨速度亦不易降低之研磨墊。本發明之研磨墊，係具有含微細氣泡之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體構成之研磨層，且該研磨層之表面形成有凹凸構造者，其特徵在於，前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體，係含有多元醇及異氰酸鹽之異氰酸鹽基末端預聚物與鏈延長劑之反應硬化體，且含有燃燒殘留量係大於等於8重量%之矽系界面活性劑者。

六、英文發明摘要：

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1...研磨墊(研磨層)
- 2...研磨定盤
- 3...研磨劑(研磨漿液)
- 4...被研磨材(半導體晶圓)
- 5...支持台(研磨頭)
- 6、7...旋轉軸

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

100年4月6日修(復)正替換頁

1. 一種研磨墊，係具有含微細氣泡之聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體構成之研磨層，且該研磨層之表面形成有凹凸構造者，其特徵在於：前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體係為含有高分子量多元醇成分及異氰酸鹽成分而成之異氰酸鹽基末端預聚物與鏈延長劑之反應硬化體，且含有燃燒殘留量大於等於8重量%之矽系界面活性劑；且
- 5 其中前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體之平均氣泡直徑係小於等於 $50\mu\text{m}$ ，且氣泡數係大於等於 $200\text{個}/\text{mm}^2$ 。
- 10 2. 如申請專利範圍第1項之研磨墊，其中前述矽系界面活性劑係聚烴基矽氧烷與聚醚之共聚合物，且前述聚醚中之環氧乙烷與環氧丙烷之莫耳比例係60/40~100/0(前者/後者)。
- 15 3. 如申請專利範圍第1項之研磨墊，其中前述聚胺甲酸乙酯樹脂發泡體含有大於等於0.05重量%且小於10重量%之前述矽系界面活性劑。
4. 一種半導體裝置之製造方法，係包含使用如申請專利範圍第1項之研磨墊來研磨半導體晶圓表面之步驟者。