



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201522404 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：103130077

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08G18/06 (2006.01)

B24B37/24 (2012.01)

(30)優先權：2013/09/04 美國

14/017,998

(71)申請人：羅門哈斯電子材料 C M P 控股公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. (US)

美國

陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：葉 逢薊 YEH, FENGJI (US) ; 狄羅特 馬提 DEGROOT, MARTY (CA) ; 磨內 詹姆士 MURNANE, JAMES (US) ; 詹姆斯 大衛 B JAMES, DAVID B. (US) ; 庫 普 瑪莉 喬 KULP, MARY JO (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 23 頁

(54)名稱

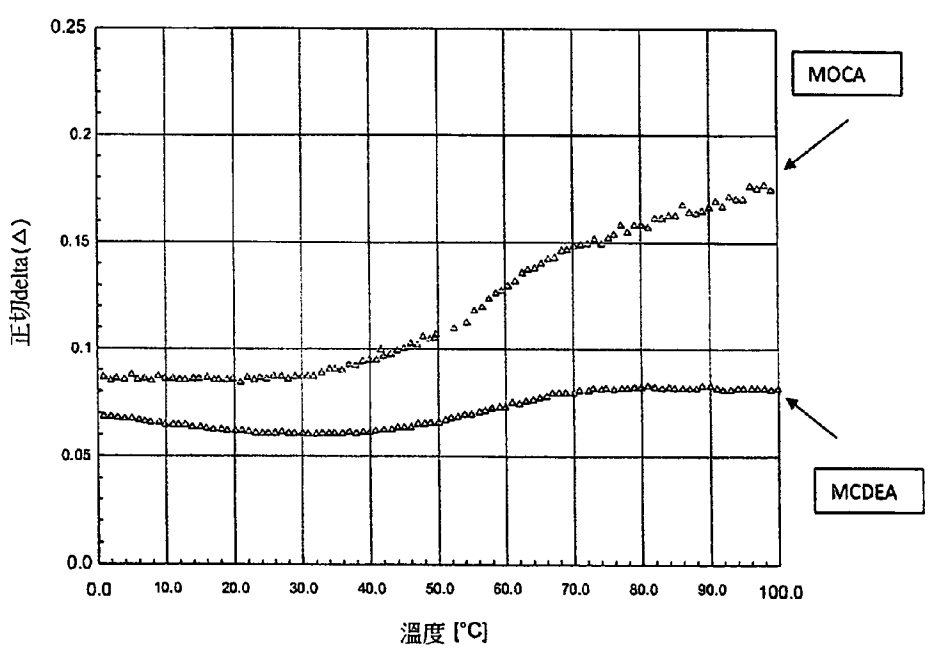
聚胺酯研磨墊

POLYURETHANE POLISHING PAD

(57)摘要

本發明提供一種適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板之研磨墊。該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄聚胺酯聚合物材料，該反應用以形成異氰酸酯末端之反應產物。該甲苯二異氰酸酯具有少於 5 重量百分比之脂肪族異氰酸酯；以及該異氰酸酯末端之反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO。該異氰酸酯末端之反應產物係以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化。無孔之固化產物具 0.04 至 0.10 之正切 Δ 、140 至 240MPa 之楊氏模量以及 44 至 56 之邵氏硬度。

The invention provides a polishing pad suitable for planarizing semiconductor, optical and magnetic substrates. The polishing pad includes a cast polyurethane polymeric material formed from a prepolymer reaction of a polypropylene glycol and a toluene diisocyanate to form an isocyanate-terminated reaction product. The toluene diisocyanate has less than 5 weight percent aliphatic isocyanate; and the isocyanate-terminated reaction product having 5.55 to 5.85 weight percent unreacted NCO. The isocyanate-terminated reaction product being cured with a 4,4'-methylene-bis(3-chloro-2,6-diethylaniline) curative agent. The non-porous cured product having a tan delta of 0.04 to 0.10, a Young's modulus of 140 to 240 MPa and a Shore D hardness of 44 to 56.



第2圖

發明摘要

※ 申請案號：103130077

※ 申請日：103.9.1.

※IPC 分類：

C08G 18/06 (2006.01)

B24B 37/24 (2012.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚胺酯研磨墊

POLYURETHANE POLISHING PAD

【中文】

本發明提供一種適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板之研磨墊。該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄聚胺酯聚合物材料，該反應用以形成異氰酸酯末端之反應產物。該甲苯二異氰酸酯具有少於 5 重量百分比之脂肪族異氰酸酯；以及該異氰酸酯末端之反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO。該異氰酸酯末端之反應產物係以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化。無孔之固化產物具 0.04 至 0.10 之正切 Δ 、140 至 240 MPa 之楊氏模量以及 44 至 56 之邵氏硬度。

【英文】

The invention provides a polishing pad suitable for planarizing semiconductor, optical and magnetic substrates. The polishing pad includes a cast polyurethane polymeric material formed from a prepolymer reaction of a polypropylene glycol and a toluene diisocyanate to form an isocyanate-terminated reaction product. The toluene diisocyanate has less than 5 weight percent aliphatic isocyanate; and the isocyanate-terminated reaction product having 5.55 to 5.85 weight percent unreacted NCO. The isocyanate-terminated reaction product being cured with a 4,4'-methylene-bis(3-chloro-2,6-diethylaniline) curative agent. The non-porous cured product having a tan delta of 0.04 to 0.10, a Young's modulus of 140 to 240 MPa and a Shore D hardness of 44 to 56.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚胺酯研磨墊

POLYURETHANE POLISHING PAD

【技術領域】

【0001】 本說明書係有關有用於研磨和平坦化基板之研磨墊，特別是產生低缺陷程度之平坦化用研磨墊。

【先前技術】

【0002】 聚胺酯研磨墊為用於各式各樣的要求精確研磨應用的主要墊型。這些聚胺酯研磨墊對於研磨矽晶圓、圖案化晶圓、平板顯示器以及磁性儲存碟是有效的。特別地，聚胺酯研磨墊提供用以製造積體電路的大部分研磨操作之機械完整性和化學抗性。例如，聚胺酯研磨墊具有抵抗撕裂的高強度；避免於研磨期間的耗損問題的磨耗抗性；以及抵抗強酸性和強腐蝕性研磨溶液的侵蝕之安定性。

【0003】 半導體之生產典型地涉及許多化學機械平坦化(CMP)製程。於各 CMP 製程，研磨墊與研磨溶液(諸如，含研磨劑之研磨漿料或不含研磨劑之反應性液體)組合，會以平坦化或維持平坦度以接收後續層之方式移除過量材料。這些層之堆疊以形成積體電路之方式組合。由於需要具有更高的操作速度、更低的洩漏電流以及減少的功率消耗之裝置，這些半導體裝置之製造繼續變得更複雜。就裝置架構而言，這解釋成更精細的特徵幾何形狀和增加

之金屬化程度。這些日益嚴格的裝置設計需求驅使銅金屬化與具有更低介電常數之新穎介電材料一起採用。減少的物理性質(其常與低 k 和超低 k 材料相關)與裝置之增加之複雜度的組合已導致對 CMP 消耗品(諸如，研磨墊和研磨溶液)有更高的要求。

【0004】 特別地，與傳統介電質相比，低 k 和超低 k 介電質傾向具有更低機械強度和較差黏附，使得平坦化更困難。此外，當積體電路之特徵尺寸減少時，CMP 誘導的缺陷(諸如，刮傷)成為更大問題。再者，積體電路之日益減少之膜厚度需要缺陷度的改善，同時提供晶圓基板可接受的形貌--這些形貌需求要求日益嚴格之平坦性、碟化(dishing)以及磨損規格。

【0005】 業經證明鑄造聚胺酯成塊狀物和切割該塊狀物成許多薄研磨墊是一種製造具有一致的可重現的研磨性質之研磨墊的有效方法。M.J. Kulp 於美國專利第 7,414,080 號中揭露以低游離甲苯二異氰酸酯為主之研磨墊於改善產品均勻性之用途。不幸地，產生自這些調配物之聚胺酯墊缺乏要求最高低缺陷度之研磨應用所需之平坦化和銅碟化性質。

【發明內容】

【0006】 本發明之一個態樣提供一種適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄(cast)聚胺酯聚合物材料，該反應用以形成異氰

酸酯末端之反應產物，該甲苯二異氰酸酯具有少於 5 重量百分比之脂肪族異氰酸酯，而且該異氰酸酯末端之反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO，該異氰酸酯末端之反應產物以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化，經固化之聚合物以無孔狀態測量，在 20 至 100°C 用扭力夾為具有 0.04 至 0.10 之正切 Δ (ASTM 5279)、於室溫有 140 至 240 兆帕(MPa)之楊氏模量(Young's modulus) (ASTM-D412)以及於室溫有 44 至 56 之邵氏 D 硬度(Shore D hardness)(ASTM-D2240)。

【0007】 本發明之另一個態樣提供一種適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄聚胺酯聚合物材料，該反應用以形成異氰酸酯末端之反應產物，該甲苯二異氰酸酯具有少於 5 之重量百分比之脂肪族異氰酸酯，而且該異氰酸酯末端之反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO，該異氰酸酯末端之反應產物以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化，經固化之聚合物以無孔狀態測量，在 20 至 100°C 用扭力夾為具有 0.04 至 0.10 之正切 Δ (ASTM 5279)、於室溫有 180 至 240 MPa 之楊氏模量(ASTM-D412)以及於室溫有 46 至 54 之邵氏 D 硬度(ASTM-D2240)。

【圖式簡單說明】

【0008】

第 1 圖表示以不同固化劑固化之墊材料之楊氏模量對

硬度之圖表。

第 2 圖為比較以不同固化劑製備之墊聚合物之從 0 至 100°C 之正切 Δ 之圖表。

【實施方式】

【0009】 該研磨墊適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板之至少一者。最佳地，該墊是有用於研磨半導體基板。該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄聚胺酯聚合物材料，該反應用以形成異氰酸酯末端之反應產物。該甲苯二異氰酸酯是以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化。無孔之固化產物在 20 和 100°C 之間測量具有 0.04 至 0.10 之正切 Δ ，以在高達高溫度有一致的研磨行為。此外，該無孔之固化產物具有 140 至 240 MPa 之楊氏模量。這模量提供平坦化、TEOS 磨損以及銅碟化效能之優異組合。較佳地，該無孔之固化產物具有 180 至 240 MPa 之楊氏模量。至於低缺陷度，該無孔之固化產物具有 44 至 56 之邵氏 D 硬度。最佳地，該無孔之固化產物具有 46 至 54 之邵氏硬度。

【0010】 聚合物對於形成無孔以及多孔或經填充之研磨墊是有效的。為了本說明書之目的，用於研磨墊之填充劑包含在研磨期間變位(dislodge)或溶解之固體粒子以及經液體填充之粒子或球體。為了本說明書之目的，多孔性包括經氣體填充之粒子、經氣體填充之球體以及形成自其他手段之孔洞，諸如，將氣體機械性地起泡入黏性系統、將氣體注入聚胺酯熔化物、使用有氣態產物之化學反應將

氣體原位導入或減少壓力造成溶解之氣體以形成氣泡。多孔之研磨墊含有至少 0.1 體積百分比之多孔性(porosity)或填充劑濃度。這孔隙率或填充劑係貢獻研磨墊在研磨期間轉移研磨液體之能力。較佳地，研磨墊具有 0.2 至 70 體積百分比之多孔性或填充劑濃度。最佳地，研磨墊具有 0.25 至 60 體積百分比之多孔性或填充劑濃度。視需要地，孔隙具有少於 200 μm 之平均直徑。較佳地，孔隙或填充劑粒子具有 10 至 100 μm 之重量平均直徑。最佳地，孔隙或填充劑粒子具有 15 至 90 μm 之重量平均直徑。擴張之中空-聚合物微球體之重量平均直徑之標稱範圍為 15 至 50 μm 。

【0011】 視需要地，該墊是無孔的。無孔墊特別有用於需要優異墊壽命和平坦化之應用。特別地，用鑽石調和劑而具有巨觀溝槽和粗糙表面之無孔墊對於銅和鎢應用是有效的。通常，增加巨觀紋理或微觀紋理會增加無孔墊之移除率。

【0012】 控制未反應 NCO 濃度對於控制直接或間接以填充劑氣體形成之孔隙的孔隙均勻性特別有效。這是因為氣體傾向較固體和液體經歷更大速率和更大程度的熱膨脹。例如，該方法對於藉由鑄造中空微球體(其係預擴張或原位擴張)；藉由使用化學起泡劑；藉由於氣體中機械性地起泡；以及藉由溶解之氣體(諸如，氫、二氧化碳、氮、氦以及空氣)、或超臨界液體(諸如，超臨界二氧化碳)、或原位形成為反應產物之氣體而形成多孔性特別有效。

【0013】 聚合物材料為以聚伸丙基醚二醇 [PPG] 和

4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)[MCDEA]形成之聚胺酯。爲了本說明書之目的，"聚胺酯"爲衍生自二官能性或多官能性異氰酸酯之產物(例如，聚醚脲、聚酯脲、聚異聚氰尿酸酯、聚胺酯、聚脲、聚胺酯脲、其共聚物以及其混合物)。一種控制墊之研磨性質之方式爲改變其化學組成。此外，原料和製造製程之選擇影響用以製造研磨墊之材料的聚合物形態和最終性質。

【0014】 較佳地，胺甲酸乙酯生產涉及來自多官能性芳香族異氰酸酯和預聚合物多元醇之異氰酸酯末端之胺甲酸乙酯預聚合物之製備。爲了本說明書之目的，術語「預聚合物多元醇」爲聚伸丙基醚二醇[PPG]、其共聚物以及其混合物。較佳地，多官能性芳香族異氰酸酯甲苯二異氰酸酯含有少於 5 重量百分比之脂肪族異氰酸酯，及更佳地，少於 1 重量百分比之脂肪族異氰酸酯。

【0015】 典型地，預聚合物反應產物是與 4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)或其混合物反應或以其固化，諸如與其他多胺反應或以其固化。爲了本說明書之目的，多胺包含二胺和其他多官能性胺。其他固化劑多胺之實例包含芳香族二胺或多胺，諸如，4,4'-亞甲基-雙-鄰氯苯胺[MOCA]；二甲硫基甲苯二胺；二對胺基苯甲酸丙二醇酯；聚-1,4-丁二醇雙(對胺基苯甲酸酯)；聚-1,4-丁二醇單(對胺基苯甲酸酯)；聚-1,3-丙二醇雙(對胺基苯甲酸酯)；聚-1,3-丙二醇單(對胺基苯甲酸酯)；1,2-雙(2-胺基苯硫基)乙烷；4,4'-亞甲基-雙-苯胺；二乙基甲苯二胺；5-第三丁基-2,4-

甲苯二胺和 3-第三丁基-2,6-甲苯二胺；5-第三戊基-2,4-甲苯二胺和 3-第三戊基-2,6-甲苯二胺以及氯甲苯二胺。較佳地，該預聚合物反應產物是與單一種 4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑反應或以其固化。視需要地，可以避免使用預聚合物之單一混合步驟製造用於研磨墊之胺甲酸乙酯聚合物。

【0016】 聚胺酯聚合物材料較佳為自甲苯二異氰酸酯和伸丙基醚二醇之預聚合物反應產物與 4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)形成。較佳地，該預聚合物反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO。較佳地，該預聚合物具有少於 0.1 重量百分比之游離 TDI 單體，和較傳統預聚合物具有更一致的預聚合物分子量分布，因此促進形成具有優異研磨特徵之研磨墊。這改善的預聚合物分子量一致性及低游離異氰酸酯單體提供傾向更快速地成膠之最初較低黏度預聚合物，促進可進一步改善多孔性分布和研磨墊一致性之黏度控制。此外，低分子量多元醇添加劑(諸如，二乙二醇、丁二醇以及三丙二醇)促進預聚合物反應產物之未反應 NCO 之重量百分比之控制。

【0017】 除了控制未反應 NCO 之重量百分比之外，固化劑和預聚合物反應產物較佳具有 80 至 120%之 OH 或 NH₂ 與未反應 NCO 之化學計量比；最佳地，其具有 100 至 112%之 OH 或 NH₂ 與未反應 NCO 之化學計量比。

【0018】 若研磨墊為聚胺酯材料，接著研磨墊較佳具有 0.5 至 1.25 g/cm³ 之密度。最佳地，聚胺酯研磨墊具有

0.6 至 1.15 g/cm³ 之密度。

【0019】 至於無孔墊，典型的圓形或圓形加上放射狀溝槽圖案是有效的。較佳地，溝槽圖案為兩個溝槽圖案(用於移除碎屑之第一較大圖案和用於增加移除率之第二較小溝道(channel))之疊置。例如，具有 30 密耳(0.760 mm)之深度、20 密耳(0.508 mm)之寬度以及 120 密耳(3.05 mm)之節距之圓形溝槽表示第一較大溝道，而且具有 15 密耳(0.381 mm)之深度、10 密耳(0.254 mm)之寬度以及 30 密耳(0.760 mm)之節距之第二組的三個圓形溝槽提供較小溝道。這大和小溝道之組合可貢獻低缺陷、製程安定性以及高速率之有效組合。

實施例

【0020】 澆鑄聚胺酯塊狀物係藉由控制混合下列各者而製備：(a) 51°C(或基於各種調配物之期望的溫度)之異氰酸酯末端之預聚合物，其係藉由多官能性異氰酸酯(亦即，甲苯二異氰酸酯)和聚醚系多元醇(例如，Adiprene[®] LF750D 和其他列於表中之商業上可獲得自 Chemtura Corporation 者)之反應而獲得；(b) 116°C 之固化劑；以及視需要地(c)中空核心填充劑(亦即，可獲得自 Akzo Nobel Expancel[®] 之 551DE40d42、551DE20d6、461DE20d70 或 920DE80d30)。異氰酸酯末端之預聚合物和固化劑之比率是設定成使化學計量(其係定義為固化劑中之活性氫基(亦即，-OH 基和-NH₂ 基之總和)與異氰酸酯末端之預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團之比率)設定為根據表中所列

之各調配物。在添加固化劑之前，將中空核心填充劑混合入異氰酸酯末端之預聚合物。接著，使用高剪切混合頭將併入有中空核心填充劑之經異氰酸酯末端之預聚合物混合在一起。離開混合頭之後，以 5 分鐘將組合物分配到 86.4 cm(34 英吋)之直徑的圓形模具，以給出大約 8 cm(3 英吋)之總澆注厚度。將模具放置於固化烘箱之前，允許經分配之組合物成膠 15 分鐘。接著，使用以下循環將模具於固化烘箱中固化：從環境溫度至 104°C 之烘箱設定點溫度之 30 分鐘勻速升溫(ramp)，接著於 104°C 之烘箱設定點溫度保持 15.5 小時，以及接著從 104°C 下降至 21°C 之烘箱設定點溫度之 2 小時勻速降溫。

【0021】 接著，自模具移除經固化之聚胺酯塊狀物，並且於 30 至 80°C 之溫度削片(使用移動的刀片切割)成具有 2.0 mm(80 密耳)之平均厚度之多重研磨層。從各塊狀物之頂部開始削片。

實施例 1

【0022】 表 1 包括將各種預聚合物、異氰酸酯的量以及固化劑用以上方法製造之用於一系列的墊之調配物。

表 1

Adiprene[®]和 Vibrathane[®]為 Chemtura Corporation 之胺
甲酸乙酯預聚合物產物，而且所有 NCO 值表示標稱量。

調配物	多元醇骨架	異氰酸酯 預聚合物	未反應之 NCO 重量%	固化劑	化學計量 (%)
A-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8.9	MOCA	85
B-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8.9	MOCA	105
C-1	PTMEG	Adiprene LF750D	8.9	MOCA	115
D-1	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG740D	8.8	MOCA	95
E-1	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG963A	7.3	MOCA	97
F-1	PPG	Vibrathane B628	4.2	MOCA	95
F-2	PPG	Vibrathane B628	4.2	MOCA	105
G-1	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MOCA	95
G-2	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MOCA	105
H-1	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MOCA	95
H-2	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MOCA	105
I-1	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MOCA	90
I-2	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MOCA	102.5
1	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MCDEA	102.5
2	PPG	Adiprene LFG963A	5.75	MCDEA	110
E-2	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG963A	7.3	MCDEA	110
E-3	PTMEG/PPG	Adiprene LF750D/ LFG963A	7.3	MCDEA	110

J-1	PPG	Adiprene LFG963A /H12MDI	8.47	MCDEA	110
F-5	PPG	Vibrathane B628	4.2	MCDEA	85
F-4	PPG	Vibrathane B628	4.2	MCDEA	95
G-3	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MCDEA	85
G-4	PTMEG	Adiprene LF900A	3.8	MCDEA	95
H-3	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MCDEA	85
H-4	PTMEG	Adiprene LF800A	2.9	MCDEA	95
K-1	PTMEG	Adiprene LF667	6.67	MCDEA	110

LFG963A 為具有 5.75 重量 %和 5.55 至 5.85 重量 %之範圍之標稱未反應 NCO 之 TDI-PPG 預聚合物。

【0023】 來自表 1 之如上製備之許多樣本是以最初篩選測試物理性質。楊氏模量(ASTM- D412)試樣幾何形狀之測試方法如下： 具有 4.5 英吋(11.4 cm)之總長度、0.75 英吋(0.19 cm)之總寬度、1.5 英吋(3.8 cm)之頸長度以及 0.25 英吋(0.6 cm)之頸寬度之啞鈴體形狀。夾頭分離係以於 20 英吋 /分 鐘 (50.8 cm/分 鐘)之速率。硬度測量係根據 ASTM-D2240，使用具有 D 端之邵氏 S1、模型 902 測量工具測量邵氏 D 硬度。以下表 2 係基於預聚合物作為 NCO 和固化劑之函數，而比較硬度和模量。

【0024】 表 2

調配物	預聚合物 NCO 重量%	固化劑	化學計量 %	硬度(邵氏 D)	模量 (MPa)
A-1	8.9	MOCA	85	67.0	431
B-1	8.9	MOCA	105	66.0	380
C-1	8.9	MOCA	115	71.0	503
D-1	8.8	MOCA	95	65.4	372
E-1	7.3	MOCA	97	58.0	215
F-1	4.2	MOCA	105	45.5	41.7
F-2	4.2	MOCA	95	34.0	28.0
F-3	4.2	MOCA	104	30.6	24.4
G-1	3.8	MOCA	95	40.0	33.9
G-2	3.8	MOCA	105	36.6	28.2
H-1	2.9	MOCA	95	29.0	18.9
H-2	2.9	MOCA	105	25.6	17.1
I-1	5.75	MOCA	90	50.0	119
1	5.75	MCDEA	102.5	51.5	222
2	5.75	MCDEA	110	48.0	190
E-2	7.3	MCDEA	110	56.0	294
E-3	7.3	MCDEA	110	61.0	348
J-1	8.47	MCDEA	110	68.0	416
F-4	4.2	MCDEA	95	46.0	45.6
F-5	4.2	MCDEA	85	43.4	41.0
G-4	3.8	MCDEA	95	45.0	51.0
G-3	3.8	MCDEA	85	43.8	45.8
H-4	2.9	MCDEA	95	35.0	26.0
H-3	2.9	MCDEA	85	33.6	25.5

【0025】 如第 1 圖所闡釋，具有 5.75 重量%(5.55 至 5.85 重量%)NCO 之樣本 1 和 2 提供邵氏 D 硬度和楊氏模量之無法預期之組合。

【0026】 樣本 1 和 I-2 之間之 DMA 比較係於使用 Rheometric Scientific RDA3 DMA 工具上之扭力長方形夾具於 50%濕度和室溫調和五天之後，根據 ASTM5279，使用具有 40mm x 6.5mm x 1.27mm 之試樣維度之無孔樣本，以 10 弧度/秒之速率和每分鐘 3°C 之加熱速率完成。如第 2 圖所見，具有 5.75 重量%(5.55 至 5.85 重量%)之 NCO 之經 MCDEA 固化之調配物提供相較於經 MOCA 固化之調配物之無法預期之平的正切 Δ 。特別地，如在 20 和 100°C 之間測量，這組合提供具有 0.04 至 0.10 之正切 Δ 。以具有低於 5.55 重量百分比和高於 5.85 重量百分比之 NCO 之經 MOCA 固化之墊研磨缺乏類似的經 MCDEA 固化之調配物所達成之改善之平坦化和低碟化之組合。

實施例 2

【0027】 用於大塊銅研磨測試中之墊樣本之多孔調配物係如表 3 中闡釋而修改。

【0028】 表 3

調配物	未反應 NCO 重量%	固化劑	化學 計量%	EXPANCEL 聚合物微球體 (直徑)	微球體 重量%	預測之微球 體密度 (g/cc)
1-A	5.75	MCDEA	102.5	461DE20d70 (20 μ m)	1.92	0.070
I-1	5.75	MOCA	90	551DE40d42 (40 μ m)	1.12	0.042
E-4	7.3	MOCA	97	551DE20d60 (20 μ m)	2.06	0.060
L-1	8.8	MOCA	95	551DE20d60 (20 μ m)	1.35	0.060

【0029】 接著，完成調配物 1A 和比較調配物 E-4 之間之研磨缺陷比較。墊研磨條件為在 Applied Material Reflection LK 工具上用具有 30 密耳(0.760 mm)之深度、18 密耳(0.457 mm)之寬度以及 70 密耳(1.778 mm)之節距溝槽，以 87 rpm 之晶圓速度和 93 rpm 之平台速度，使用 Kinik AD3BG-150855 鑽石調和劑(其係使用 Planar 溶液 CSL9044C 漿料)進行原位調和。使用閾值為 0.07 微米之 KLA-Tencor Surfscan SP1TBI 檢查覆銅晶圓，並且由 KLARF v1.2 輸出缺陷圖以進一步使用 KLA-Tencor eDR5210 Review SEM 查核而進行缺陷分類。

針對第 3 圖之表 4。E-4 和 1-A 之間之缺陷比較

調配物	預聚合物	固化劑	化學計量(%)	多孔性(體積%)	隨機缺陷(數目)	微刮痕(數目)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	2249	306
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	1884	34

【0030】 這些數據顯示儘管模量類似，調配物 1-A 提供低缺陷。特別地，與含有 MOCA 之比較 E-4 比較，調配物 1-A 提供顯著減少之微刮痕。

實施例 3

【0031】 接著，在 Applied Material Reflexion LK 工具上測試表 3 之墊之碟化。以下表 5 和 6 提供研磨 60 秒後在多種密度之碟化。

表 5

調配物	預聚合物	固化劑	化學計量(%)	多孔性(體積%)	10x10 μ m(數目)	50x50 μ m(數目)	100x100 μ m(數目)
E-4	LF750D/LFG963A	MOCA	97	32	534	756	850
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	447	484	538
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	585	905	1050

表 6

調配物	預聚合物	固化劑	化學計量 (%)	多孔性 (體積%)	7x3 μm (數目)	9x1 μm (數目)	100x1 μm (數目)
E-4	LF750D/ LFG963A	MOCA	97	32	547	780	1406
1-A	LFG963A	MCDEA	102.5	24	481	605	676
L-1	LFG740D	MOCA	95	32	540	830	1650

【0032】 表 5 和 6 顯示本發明之 MCDEA 墊於所測試之密度具有最佳碟化表現。由於具有低缺陷之墊通常具有較高碟化，這表示本發明之無法預期之特徵。額外測試已顯示 100 至 112%之化學計量提供最佳碟化表現，並且展示最佳形貌表現。

實施例 4

【0033】 此外，調配物之無孔版本對於鎢研磨具有特別的親和力。墊研磨條件為在 Applied Material Mirra 工具上用具有 30 密耳(0.760 mm)之深度、20 密耳(0.508 mm)之寬度以及 120 密耳(3.05 mm)之節距溝槽，以 111 rpm 之晶圓速度和 113 rpm 之平台速度，使用 Saesol AM02BSL8031C1-PM 鑽石調和劑(其係使用 Cabot SS2000 鎢漿料)進行原位調和。特別地，於以下頭對頭(head to head)比較，該調配物之性能比業界標準 IC1010 好：

表 7

	IC1010 聚胺酯墊	調配物 1
薄片數據		
鎢移除率 (Å /分鐘)	3000	3565
範圍	1000	1171
TEOS 移除率 (Å /分鐘)	50	50
平均 Ra (μ m)	5.5	2.7
圖案數據		
總金屬流失 (Cu+TEOS μ m)	856	810
清除時間 (秒)	83	91
最大溫度 (°C)	58	46

【0034】 表 7 顯示本發明之 MCDEA 調配物有顯著改善之鎢移除率。再者，將表 4 之低 TEOS 缺陷與增加之移除鎢移除率組合而提供用傳統研磨墊所無法達成之優異研磨組合。

【0035】 綜上所述，5.55 至 5.85 重量%之 NCO 聚丙二醇與 MCDEA 固化劑之特定組合提供用於銅研磨應用的平坦化、低缺陷以及低銅碟化之優異組合。再者，這調配物在 20 和 100°C 之間擁有穩定的正切 Δ，以於較少溫度變化有一致的研磨。最終，該調配物提供具有優異的鎢移除率與低 TEOS 缺陷之組合之無孔墊。

【符號說明】

無

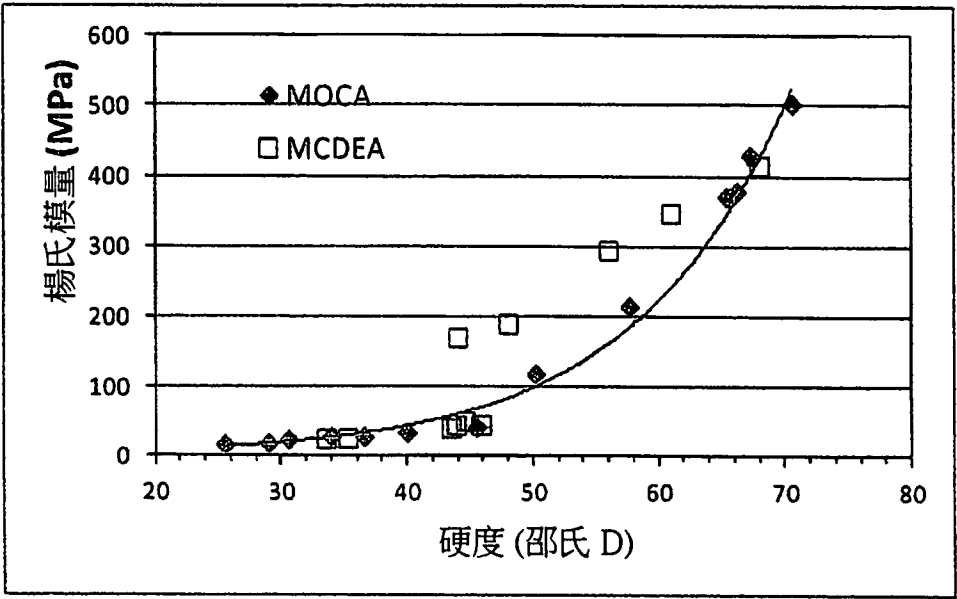
申請專利範圍

1. 一種適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板中之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄聚胺酯聚合物材料，該預聚合物反應用以形成異氰酸酯末端之反應產物，該甲苯二異氰酸酯具有少於 5 重量百分比之脂肪族異氰酸酯，而且該異氰酸酯末端之反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO，該異氰酸酯末端之反應產物以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化，經固化之聚合物以無孔狀態測量，在 20 至 100°C 用扭力夾為具有 0.04 至 0.10 之正切 Δ (ASTM 5279)、於室溫有 140 至 240 兆帕(MPa)之楊氏模量(ASTM-D412)以及於室溫有 44 至 56 之邵氏 D 硬度(ASTM-D2240)。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之研磨墊，其中，該研磨墊係無孔的。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之研磨墊，其中，該異氰酸酯末端之反應產物和該 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)具有 80 至 120%之 NH_2 與 NCO 之化學計量比。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之研磨墊，其中，該研磨墊包括具有平均直徑少於 200 μm 之孔隙。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之研磨墊，其中，該研磨墊包括聚合物微球體以形成孔隙。
6. 一種適合平坦化半導體基板、光學基板及磁性基板之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括形成自聚丙二醇和甲苯

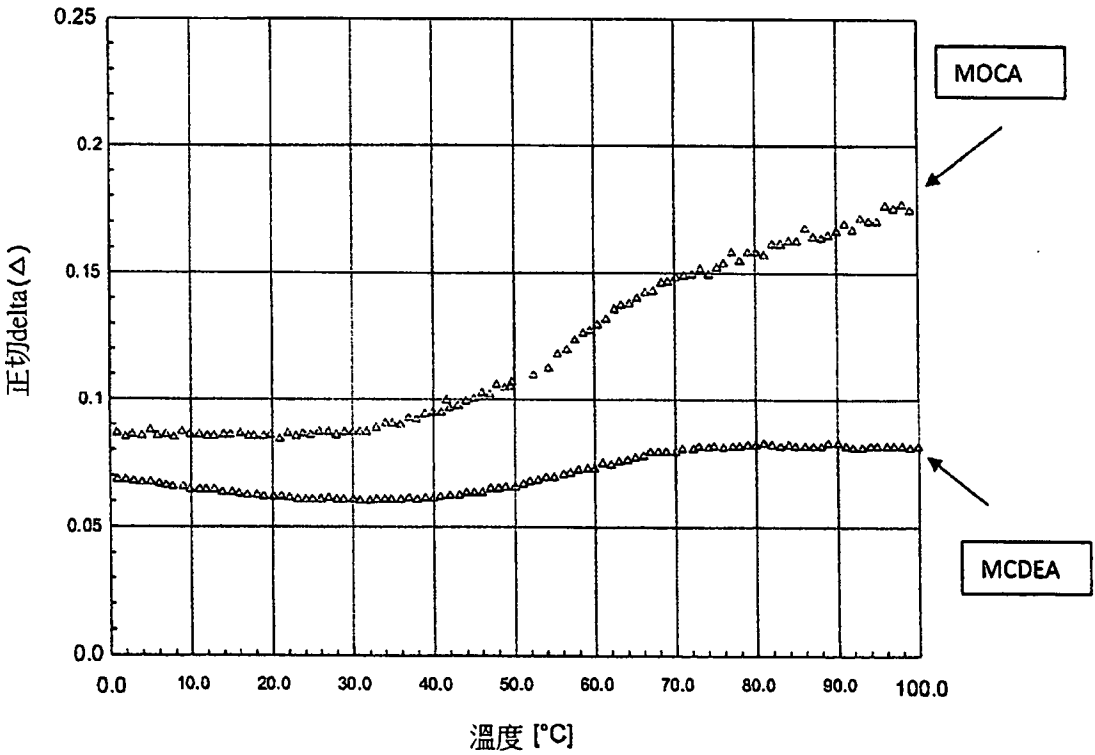
二異氰酸酯之預聚合物反應之澆鑄聚胺酯聚合物材料，該預聚合物反應用以形成異氰酸酯末端之反應產物，該甲苯二異氰酸酯具有少於 5 重量百分比之脂肪族異氰酸酯，而且該異氰酸酯末端之反應產物具有 5.55 至 5.85 重量百分比之未反應 NCO，該異氰酸酯末端之反應產物以 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)固化劑固化，經固化之聚合物以無孔狀態測量，在 20 至 100°C 用扭力夾為具有 0.04 至 0.10 之正切 Δ (ASTM 5279)、於室溫有 180 至 240 MPa 之楊氏模量 (ASTM-D412) 以及於室溫有 46 至 54 之邵氏 D 硬度 (ASTM-D2240)。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨墊，其中，該研磨墊係無孔的。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨墊，其中，該異氰酸酯末端之反應產物與該 4,4'-亞甲基-雙(3-氯-2,6-二乙基苯胺)具有 100 至 112% 之 NH_2 與 NCO 之化學計量比。
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之研磨墊，其中，該研磨墊包括具有平均直徑為 5 至 100 μm 之孔隙。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之研磨墊，其中，該研磨墊包括聚合物微球體以形成孔隙。

圖式



第1圖



第2圖