

公告本

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：96115813

C09K 3/4 (2006.01)

※申請日期：96.5.4

※IPC 分類：C08J 5/4 (2006.01)

H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

化學機械研磨墊

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料CMP控股公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC.

代表人：(中文/英文) 班德門 布萊克 T / BIEDERMAN, BLAKE T.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·德拉瓦州 19713·紐渥克·貝樂夫路 451 號

451 Bellevue Road, Newark, DE 19713, U.S.A.

國籍：(中文/英文) 美國 / U.S.A.

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

庫普 瑪莉 喬 / KULP, MARY JO

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

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： 年 月 日。

☒ 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. 美國；2006 年 05 月 25 日；11/442,076（主張優先權）

☐ 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。

pg 10月22日修正完成

五、中文發明摘要：

本發明係提供適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者之研磨墊。該研磨墊包括具有頂部研磨表面之聚合物基質；且該頂部研磨表面具有聚合物研磨粗糙凸起(asperity)或藉由使用研磨料處理而形成聚合物研磨粗糙凸起。該聚合物研磨粗糙凸起係自該聚合物基質延伸且成為在研磨期間能接觸基材之該頂部研磨表面之一部分。該聚合物研磨粗糙凸起係由具有至少 6,500 psi(44.8MPa)之總體極限抗拉強度(bulk ultimate tensile strength)及至少 250 lb/in. (4.5×10^3 g/mm)之總體撕裂強度(bulk tear strength)之聚合材料所形成。

六、英文發明摘要：

The polishing pad is suitable for planarizing at least one of semiconductor, optical and magnetic substrates. The polishing pad includes a polymeric matrix having a top polishing surface; and the top polishing surface has polymeric polishing asperities or forms polymeric polishing asperities upon conditioning with an abrasive. The polymeric polishing asperities extend from the polymeric matrix and represent the portion of the top polishing surface that can contact a substrate during polishing. The polymeric polishing asperities are from a polymeric material having a bulk ultimate tensile strength of at least 6,500 psi (44.8 MPa) and a bulk tear strength of at least 250 lb/in. (4.5×10^3 g/mm).

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：

10	研磨墊
12	聚合物基質
14	頂部研磨表面
16	聚合物研磨粗糙凸起

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表之化學式。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於研磨及平坦化基材之研磨墊，該基材例如半導體基材或磁碟。

【先前技術】

在快速發展的電子工業中，聚合物研磨墊例如聚胺基甲酸酯、聚醯胺、聚丁二烯及聚烯烴研磨墊為用於基材平坦化之市售可得材料。需要平坦化的電子工業基材包括矽晶圓、圖案化晶圓、平面顯示器及磁碟儲存器。除了平坦化外，該研磨墊還必須不會引起過多的缺陷，例如刮痕 (scratch) 或其他的晶圓不均勻性。再者，持續進展的電子工業對於研磨墊之平坦化及缺陷能力有更大的要求。

舉例而言，半導體的製造典型涉及數個化學機械平坦化 (CMP) 製程。在各 CMP 製程中，與研磨溶液 (例如含研磨料之研磨漿液或不含研磨料之反應液) 併用之研磨墊係以平坦化或維持平坦的方式移除過量材料而接受後續層體。此等層體之堆疊係以形成積體電路之方式結合。由於需要具有更高操作速度、更低漏電流及降低電力消耗的裝置，這些半導體裝置的製造將持續變得更加複雜。就裝置架構而言，此裝置架構將轉變成為更精巧的特徵幾何 (feature geometries) 及增加金屬化程度的數目。這些越來越嚴格的裝置設計要求係驅使採用越來越小的線間距以相對增加圖案化密度。越小尺寸和越複雜的裝置已致使對 CMP 消耗品 (例如研磨墊及研磨溶液) 有更大的要求。此外，像是積體

電路特徵尺寸的減少、CMP 導致的缺陷(例如刮痕)係成為更重要的議題。再者，積體電路要減低薄膜厚度需要改善缺陷度，同時對晶圓基材提供可接受的形貌；這些形貌要求需要越來越嚴格的平坦度、線淺碟化(line dishing)及小陣列特徵(small feature array)之過蝕(erosion)研磨規範。

根據歷來觀點，對製造積體電路所用的大部分研磨操作而言，澆鑄之聚胺基甲酸酯研磨墊已提供機械設備完整性(mechanical integrity)及化學耐受性。舉例而言，聚胺基甲酸酯研磨墊具有足夠的抗拉強度以抵抗撕裂；具有足夠的磨耗抗性以在研磨期間避免磨損問題；以及具有足夠的穩定以抵抗強酸和強腐蝕研磨溶液之侵襲。可惜的是，該硬式澆鑄聚胺基甲酸酯研磨墊在改善平坦化之際亦有增加缺陷的傾向。

James 等人於美國專利公開案第 2005/0079806 號揭露具有相似於 IC1000™ 聚胺基甲酸酯研磨墊之平坦化能力但卻具有改善之缺陷效能的硬式聚胺基甲酸酯研磨墊系列(該 IC1000 係羅門哈斯公司或其隸屬公司之商標名)。可惜的是，James 等人揭露之研磨墊的研磨效能係隨研磨基材及研磨條件而變化。舉例而言，這些研磨墊已限制了用於研磨氧化矽/氮化矽應用之優勢(例如直接淺溝渠隔離(direct shallow trench isolation)(STI)研磨應用)。為達此說明書之目的，氧化矽係指用於在半導體裝置形成介電質之氧化矽、氧化矽化合物及摻雜的氧化矽調配物；而

氮化矽係指用於半導體應用之氮化矽、氮化矽化合物及摻雜的氮化矽調配物。這些用於創造半導體裝置之矽化合物繼續在不同的方向逐步發展。介電質氧化物所用之特定型式包括下列各者：從原矽酸四乙酯分解所形成的 TEOS；HDP（“高密度電漿”）；及 SACVD（“次大氣壓化學氣相沉積技術”）。對於具有較佳平坦化能力同時結合改善的缺陷效能之其他研磨墊仍持續存在需求。特別是，期望擁有適合用於研磨氧化物/SiN 且同時具有改善的平坦化及缺陷研磨效能之研磨墊。

【發明內容】

本發明之一態樣係提供適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括聚合物基質，該聚合物基質具有頂部研磨表面，該頂部研磨表面具有聚合物研磨粗糙凸起(polymeric polishing asperity)或藉由使用研磨料處理(condition)而形成聚合物研磨粗糙凸起，該聚合物研磨粗糙凸起係自該聚合物基質延伸且成為在研磨期間能接觸基材之該頂部研磨表面之一部分，該研磨墊由具有磨損之聚合物基質形成附加之聚合物研磨粗糙凸起或由處理該頂部研磨表面而形成附加之聚合物研磨粗糙凸起，且該聚合物研磨粗糙凸起係由具有至少 6500 psi (44.8MPa)之總體極限抗拉強度及至少 250 lb/in. (4.5×10³g/mm)之總體撕裂強度之聚合物材料所形成。

本發明之第二態樣係提供適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括聚合物基

質，該聚合物基質具有頂部研磨表面，該頂部研磨表面具有聚合物研磨粗糙凸起或藉由使用研磨料處理而形成聚合物研磨粗糙凸起，該聚合物研磨粗糙凸起自該聚合物基質延伸且成為在研磨期間能接觸基材之該頂部研磨表面之部分，該聚合物基質包括衍生自二官能性或多官能性異氰基酯之聚合物，且該聚合物包括選自聚醚脲、聚異三聚氰酸酯、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚胺基甲酸酯脲、其共聚物及其混合物之至少一者，該聚合物基質具有 6500 至 14000psi (44.8 至 96.5MPa) 之總體極限抗拉強度及 250 至 750 lb/in. (4.5×10³ 至 13.4×10³g/mm) 之總體撕裂強度。

【實施方式】

本發明提供適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括聚合物基質。該研磨墊特別適用於研磨及平坦化 STI 應用，例如 HDP/SiN、TEOS/SiN 或 SACVD/SiN。該研磨墊之塊材(bulk material)性質在平坦化和缺陷研磨效能兩者上具有意想不到的優點。為達此說明書之目的，該塊材之高撕裂強度表示無刻意增加孔隙率之聚合物之性質，例如非多孔性聚胺基甲酸酯聚合物。長久以來已了解材料的順應性(compliance)會降低刮痕及促進低缺陷性研磨，而材料的韌性或剛性對達成優異的平坦化作用係具關鍵性。此發明中，係以與機械性質損失無關(機械性質損失與孔隙率增加有關)之方式來增加研磨墊之總體極限抗拉強度及撕裂強度而促進優異的研磨效能。特別是，本發明使平坦化及缺陷效能協調以達到研磨

效能之範圍。此外，這些墊亦維持其表面結構以促進 eCMP (“電化學機械平坦化”) 應用。舉例而言，穿透該襯墊之穿孔導入導電線性的槽溝或結合導體(例如導電纖維或金屬線)可使該墊轉變成 eCMP 研磨墊。

參考第 1 圖，聚合物研磨墊 10 包括聚合物基質 12 及頂部研磨表面 14。該研磨表面 14 包括複數個聚合物研磨粗糙凸起 16 或藉由使用研磨料處理而形成聚合物研磨粗糙凸起 16，以用於控制研磨墊 10 之晶圓基材移除率。為達此說明書之目的，粗糙凸起表示在研磨期間可接觸基材或具有接觸基材能力之結構。典型地，在研磨期間係以硬質表面(例如鑽石處理碟)處理而形成粗糙凸起。這些粗糙凸起通常在接近孔洞邊緣形成。雖然該處理能以週期性方式(例如在各個晶圓處理之後處理 30 秒)或以連續方式運作，但是連續處理提供了建立穩定狀態研磨條件之優點而改善移除率之控制。該處理典型增加研磨墊移除率且預防典型與研磨墊磨損有關之移除率的衰退。除該處理外，溝槽及穿孔可對漿液之分佈、研磨均勻性、殘餘物移除及基材移除率提供進一步之優勢。

聚合物研磨粗糙凸起 16 係從聚合物基質 12 延伸且成為與基材接觸之頂部研磨表面 14 之一部份。該聚合物研磨粗糙凸起 16 係由具有高度極限抗拉強度之聚合物材料所形成，研磨墊 10 係由具磨損之聚合物材料來形成附加的聚合物研磨粗糙凸起或由處理該頂部研磨表面 14 而形成附加的聚合物研磨粗糙凸起 16。

聚合物基質的極限抗拉強度促進所需的氧化矽移除率、耐久性、及平坦化而用於所欲研磨應用。特別是，使具高度抗拉強度之基質傾向促進氧化矽移除率。該基質較佳具有至少 6500 psi(44.8MPa)之總體極限抗拉強度。更佳為該聚合物基質具有 6500 至 14000psi(44.8 至 96.5MPa)之總體極限抗拉強度。最佳為該聚合物基質具有 6750 至 10000psi(46.5 至 68.9MPa)之總體極限抗拉強度。再者，研磨數據指出 7000 至 9000 psi(48.2 至 62MPa)之總體極限抗拉強度係特別適用於研磨晶圓。未填充的斷裂伸長率典型為至少 200 百分比，且典型為介於 200 至 500 百分比之間。ASTM D412(D412-02 版本)中所提出之試驗方法係特別適用於測定極限抗拉強度及斷裂伸長率。

除極限抗拉強度外，總體撕裂強度性質亦提供研磨墊之研磨能力。舉例而言，至少 250 lb/in.(4.5×10^3 g/mm)之總體撕裂強度性質係特別有用的。較佳為該基質具有 250 至 750 lb/in.(4.5×10^3 至 13.4×10^3 g/mm)之總體撕裂強度性質。最佳為該基質具有 275 至 700 lb/in.(4.9×10^3 至 12.5×10^3 g/mm)之總體撕裂強度性質。ASTM D1938(D1938-02 版本)中所提出使用概述於 ASTM D624-00e1 之數據分析技術的試驗方法係特別適用於測定總體撕裂強度。

典型聚合研磨墊材料包括聚碳酸酯、聚砜、尼龍、乙烯共聚物、聚醚、聚酯、聚醚-聚酯共聚物、丙烯酸系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯共聚物、聚丁二烯、聚乙烯亞胺、聚胺基甲酸酯、聚醚砜、

聚醚醯亞胺、聚酮、環氧樹脂(epoxy)、聚矽氧(silicones)、其共聚物及其混合物。該聚合物材料較佳為聚胺基甲酸酯；且該聚合物材料最佳不為交聯的聚胺基甲酸酯。為達此說明書之目的，“聚胺基甲酸酯”為衍生自二官能性或多官能性異氰酸酯之產物，例如聚醚脲、聚異三聚氰酸酯、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚胺基甲酸酯脲、其共聚物及其混合物。

澆鑄之聚胺基甲酸酯研磨墊係適用於平坦化半導體、光學及磁性基材。該等墊之特別研磨性質係部分由預聚物多元醇與多官能性異氰酸酯的預聚合反應產物所產生。該預聚物產物係以選自固化多元胺(curative polyamine)、固化多元醇(curative polyol)、固化醇胺(curative alcohol amine)及其混合物所組成之群組之固化劑予以固化而形成研磨墊。已發現經由控制固化劑與預聚物反應產物中未反應 NCO(unreacted NCO)之比率可改善孔隙率墊在研磨期間的缺陷效能。

該聚合物對形成非多孔性、孔隙率及填充之研磨墊為有效的。為達此說明書之目的，用於研磨墊之填料包括在研磨期間可移動(dislodge)或溶解之固體粒子、及充液式粒子或球體。為達此說明書之目的，孔隙率包括充氣式粒子、充氣式球體及經其他方式形成之空隙，該等方式例如機械化起泡氣體至黏性系統、注射氣體至聚胺基甲酸酯熔融物、在與氣態產物起化學反應處導入氣體、或減壓以使溶解之氣體生成氣泡。該研磨墊包括至少 0.1 體積百分比

之孔隙率或填料濃度。此孔隙率或填料提供研磨墊在研磨期間具轉移研磨液之能力。較佳係該研磨墊具有 0.2 至 70 體積百分比之孔隙率或填料濃度。最佳係該研磨墊具有 0.3 至 65 體積百分比之孔隙率或填料濃度。較佳係該孔隙或填料粒子具有 1 至 100 微米 (μm) 之重量平均粒徑。最佳係該孔隙或填料粒子具有 10 至 90 微米重量平均粒徑。經展開的中空聚合物微球體之重量平均粒徑之名義上範圍為 15 至 90 微米。再者，結合高孔隙率與小孔隙尺寸可具有減少缺陷之特別優勢。舉例而言，以 2 至 50 微米孔隙尺寸構成 25 至 65 體積百分比之研磨層，會促進缺陷減少。再者，維持介於 40 至 60 百分比間之孔隙率可對缺陷具有特別的優勢。此外，氧化物：SiN 選擇性係經常藉由調整孔隙率程度來調整，若具有的孔隙率程度越高則提供越低的氧化物選擇性。

較佳係該聚合物材料係為嵌段共聚物(block copolymer)或多嵌段共聚物(segmented copolymer)，該等共聚物能分成富含該共聚物之一個或多個嵌段之相。最佳係該聚合物材料為聚胺基甲酸酯。為達此說明書之目的，“聚胺基甲酸酯”為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、聚異三聚氰酸酯、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚胺基甲酸酯脲、其共聚物及其混合物。用於控制墊的研磨性質之方法為改變該墊的化學組成。此外，原料的選擇及製造過程亦影響用於製成研磨墊之材料的聚合物形態及最終性質。

較佳地，胺甲酸乙酯之生產包含由多官能芳香族異氰酸酯與預聚物多元醇製備異氰酸酯封端之(isocyanate-terminated)最終化胺甲酸乙酯預聚物。為達此說明書之目的，術語預聚物多元醇包括二醇類、多元醇類、多元醇-二醇類、其共聚物及其混合物。較佳係該預聚物多元醇係選自聚四亞甲基醚二醇(polytetramethylene ether glycol) [PTMEG]、聚伸丙基醚二醇(polypropylene ether glycol) [PPG]、酯類之多元醇(ester-based polyol)(例如己二酸乙二醇酯或己二酸丁二醇酯)、其共聚物及其混合物所組成之群組。多官能芳香族異氰酸酯之實例包括 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯、對伸苯基二異氰酸酯、伸二甲苯基二異氰酸酯及其混合物。該多官能芳香族異氰酸酯包括少於 20 重量百分比之脂肪族異氰酸酯(例如 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯及環己烷二異氰酸酯)。較佳係該多官能芳香族異氰酸酯包括少於 15 重量百分比之脂肪族異氰酸酯，且更佳係少於 12 重量百分比之脂肪族異氰酸酯。

預聚物多元醇之實例包括聚醚多元醇，例如聚(氧基四亞甲基)二醇(poly(oxytetramethylene)glycol)、聚(氧基伸丙基)二醇(poly(oxypropylene)glycol)及其混合物；聚碳酸酯多元醇；聚酯多元醇；聚己內酯多元醇及其混合物。例示之多元醇可與低分子量多元醇混合，該低分子量多元醇包括乙二醇、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、二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇及其混合物。

該預聚物多元醇較佳係選自聚四亞甲基醚二醇、聚酯多元醇、聚伸丙基醚二醇、聚己內酯多元醇、其共聚物及其混合物所組成之群組。若該預聚物多元醇為 PTMEG、其共聚物或其混合物，則該異氰酸酯封端之反應產物較佳具有 8.0 至 15.0 重量% 之未反應的 NCO 重量百分比範圍。對於以 PTMEG 或以 PTMEG 與 PPG 摻合所形成之聚胺基甲酸酯而言，最佳的 NCO 重量百分比為 8.0 至 10.0 之範圍。PTMEG 家族多元醇之特別實例如下列者：Invista 公司之 Terathane® 2900、2000、1800、1400、1000、650 及 250；Lyondell 公司之 Polymeg® 2900、2000、1000、650；BASF 公司之 polyTHF® 650、1000、2000；以及較低分子量物種例如 1, 2-丁二醇、1, 3-丁二醇及 1, 4-丁二醇。若該預聚物多元醇為 PPG、其共聚物或其混合物，則該異氰酸酯封端之反應產物最佳具有 7.9 至 15.0 重量% 之未反應的 NCO 重量百分比範圍。PPG 多元醇之特別實例如下列者：Bayer 公司之 Arcol® PPG-425、725、1000、1025、2000、2025、3025 及 4000；Dow 公司之 Voranol® 1010L、2000L 及 P400；Bayer 公司的兩生產線之 Desmophen® 110BD、Acclaim® Polyol 12200、8200、6300、4200、2000。若該預聚物多元醇為酯、其共聚物或其混合物，則該異氰酸酯封端之反應產物最佳具有 6.5 至 13.0 重量% 之未反應的 NCO 重量百

分比範圍。酯多元醇之特別實例如下列者：聚胺基甲酸酯專業公司(Polyurethane Specialties Company, Inc.)之 Millesster 1、11、2、23、132、231、272、4、5、510、51、7、8、9、10、16、253；Bayer 公司之 Desmophen® 1700、1800、2000、2001KS、2001K²、2500、2501、2505、2601、PE65B；Bayer 公司之 Rucoflex S-1021、S-1043-46、S-1043-55。

預聚物反應產物典型係與固化多元醇、多元胺、醇胺或其混合物進行反應或固化。為達此說明書之目的，多元胺包括二胺類及其他多官能胺類。固化多元胺類之實例包括芳香族之二胺類或多元胺類，例如 4,4'-亞甲基-雙-鄰氯苯胺[MBCA]、4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)[MCDEA]；二甲基硫基甲苯二胺；丙二醇二-對胺基苯甲酸酯；聚氧化四亞甲基二-對胺基苯甲酸酯；聚氧化四亞甲基單-對胺基苯甲酸酯；聚氧化丙烯二-對胺基苯甲酸酯；聚氧化丙烯單-對胺基苯甲酸酯；1,2-雙(2-胺基苯基硫基)乙烷；4,4'-亞甲基-雙-苯胺；二乙基甲苯二胺；5-第三丁基-2,4-甲苯二胺及 3-第三丁基-2,6-甲苯二胺；5-第三戊基-2,4-甲苯二胺及 3-第三戊基-2,6-甲苯二胺及氯甲苯二胺。視需要地，其可能避免使用預聚物而以單一混合步驟製造用於研磨墊之胺甲酸酯聚合物。

選擇較佳用於製造研磨墊之聚合物成分以使所得之研磨墊形態為安定或易於再現者。舉例而言，當混合 4,4'-亞甲基-雙-鄰氯苯胺[MBCA]與二異氰酸酯以形成聚胺基甲

酸酯聚合物時，通常有助於控制單胺、二胺及三胺之量 (level)。控制單胺、二胺及三胺之量提供了維持化學比率及所得之聚合物分子量在一致的範圍內。此外，控制添加劑(例如抗氧化劑)及雜質(例如水)對一致性之製造通常係重要的。舉例而言，由於水與異氰酸酯反應以形成氣態二氧化碳，故控制水濃度可影響在聚合物基質內形成孔隙之二氧化碳氣泡的濃度。帶有外來水之異氰酸酯與反應亦會減少與鏈延長劑反應之有效異氰酸酯，因而使化學計量連同交聯程度(若有過量的異氰酸酯基團)及所得聚合物分子量。

聚胺基甲酸酯聚合物材料較佳係由甲苯二異氰酸酯與聚四亞甲基醚二醇之預聚物反應產物與芳香族二胺所形成者。該芳香族二胺最佳為 4,4-亞甲基-雙-鄰氯苯胺或 4,4-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙苯胺)。該預聚物反應產物較佳具有 6.5 至 15.0 重量百分比之未反應的 NCO。在此未反應的 NCO 範圍內之適合的預聚物之實例包括：Air Products and Chemicals 公司所製造之 Airthane® prepolymers PET-70D、PHP-70D、PET-75D、PHP-75D、PPT-75D、PHP-80D 及 Chemtura 公司所製造之 Adiprene®預聚物 LFG740D、LF700D、LF750D、LF751D、LF753D、L325。此外，除上列彼等預聚物以外之其他預聚物的摻合物亦能因摻合而用於達到適當% 之未反應 NCO 濃度。上列許多預聚物，例如 LFG740D、LF700D、LF750D、LF751D 及 LF753D 為低游離之異氰酸酯預聚物，該等預聚物具有少於 0.1 重量百分比之

游離 TDI 單體，以及具有比習知預聚物更一致的預聚物分子量分布，並因而促進形成具有優異研磨特性之研磨墊。此經改善的預聚物分子量一致性及低游離異氰酸酯單體會產生更規則的聚合物結構，且提供改善之研磨墊一致性。對多數預聚物而言，該低游離異氰酸酯單體較佳係低於 0.5 重量百分比。再者，典型具有較高反應程度（亦即在超過一個多元醇的每個末端以二異氰酸酯封端(capped)）及較高程度之游離甲苯二異氰酸酯預聚物之“習知”預聚物應該會產生相似結果。此外，低分子量多元醇添加劑（例如二乙二醇、丁二醇及三丙二醇）亦有助於控制預聚物反應產物之未反應的 NCO 之重量百分比。

除控制未反應 NCO 之重量百分比外，該固化劑及預聚物反應產物典型具有 OH 或 NH_2 對未反應的 NCO 之化學計量比為 90 至 125 百分比，較佳為 97 至 125 百分比；而最佳者係具有 OH 或 NH_2 對未反應的 NCO 之化學計量比為大於 100 至 120 百分比。舉例而言，具有未反應 NCO 介於 101 至 115 百分比之範圍內所形成之聚胺基甲酸酯似乎提供優異的結果。此化學計量能直接經由提供原料的化學計量濃度而達到，或間接由經蓄意或經暴露至外來水分使一些 NCO 與水反應而達到。

若研磨墊為聚胺基甲酸酯材料，則該研磨墊較佳具有 0.4 至 1.3 g/cm^3 之密度。最佳係該聚胺基甲酸酯研磨墊具有 0.5 至 1.25 g/cm^3 之密度。

[實施例]

實施例 1

在預聚物 50°C 及 MBCA 116°C 時，經由混合多種用量之異氰酸酯作為胺甲酸酯預聚物與 4,4-亞甲基-雙-鄰氯苯胺[MBCA]而製備聚合墊材料。特別是，多種甲苯二異氰酸酯[TDI]與聚四亞甲基醚二醇[PTMEG]預聚物將提供具有不同性質之研磨墊。在混合預聚物與鏈延長劑之前或之後，將胺甲酸酯/多官能性之胺混合物與中空聚合微球體(AkzoNobel 製造之 EXPANCEL® 551DE20d60 或 551DE40d42)混合。該微球體具有 15 至 50 微米之重量平均粒徑，包括 5 至 200 微米之重量平均粒徑在內，及在大約 3600rpm 使用高剪力混合機摻合以使該微球體在該混合物中均勻分散。將最終混合物移至模具且使其膠化約 15 分鐘。

然後將該模具放置在固化烘箱且以下列循環條件固化：在 30 分鐘內從周圍溫度升至 104°C 的設定點溫度，在 104°C 下維持 15.5 小時並在 2 小時內降至 21°C 的設定點溫度。然後將該模具化物件“削切(skied)”成薄板片且在室溫下將微溝渠或溝槽機械加工於該表面中-在較高溫度削切可改善表面粗糙度。如下表所示，樣品 1 至 3 表示本發明研磨墊，而樣品 A 至 J 表示比較例。

[表 1]

配 方	預聚物 %NCO	固 化 劑：NCO 比 率	孔 隙 度， wt% 膨 脹 劑 551DE20d60 微 球 體	斷 裂 伸 長 率， %ASTM D412-02	溶 劑 (NMP) 之 膨 潤
1-1	8.75-9.05	105	3.21	90	1.92
1-2	8.75-9.05	105	2.14	145	2.12
1-3	8.75-9.05	105	1.07	210	2.32
A-1	8.75-9.05	95	3.21	100	1.61
A-2	8.75-9.05	95	2.14	130	1.61
A-3	8.75-9.05	95	1.07	180	1.64
B-1	8.75-9.05	85	3.21	75	1.56
B-2	8.75-9.05	85	2.14	95	1.55
B-3	8.75-9.05	85	1.07	130	1.59

所有樣品包括從 Chemtura 購得之 Adiprene™ LF750D 胺甲酸酯預聚物，該配方包含 TDI 及 PTMEG 之摻合物。在測試前，藉由將墊樣品在 25°C 放置於 50% 相對溼度 5 天以進行處理，可改善該抗拉試驗之再現性。

表 1 說明以不同化學計量比及各種用量之聚合微球體澆鑄之聚胺基甲酸酯之斷裂伸長率。不同化學計量比控制聚胺基甲酸酯之交聯量。再者，增加聚合微球體的量一般會降低其物理性質，但卻改善研磨缺陷效能。所得填充材料之斷裂伸長率性質不能為研磨效能之清楚指標。樣品在正甲基-吡咯酮中膨潤之數值表示該膨潤度係配方研磨效能之指標。具有大於或等於 1.67 膨脹數值(經膨潤材料之直徑與起始直徑之比率)之配方提供改善之研磨結果(而材料事實上能溶解)。具有小膨脹之樣品表示其不足之研磨效

能之強指標。然而，溶於正甲基-吡咯酮之樣品均提供可接受與不可接受的研磨結果，故不為研磨結果之清楚指標。

下表 2 提供具有多種 NCO 用量在 85、95 及 105% 化學計量之一系列之澆鑄聚胺基甲酸酯。

[表 2]

樣品	預聚物	預聚物 wt% NCO	固化劑：NCO 比率	Wt% 微球體
1	LF750D	8.75-9.05	105	0
2	LF751D	8.9-9.2	105	0
3	LF753D	8.45-8.75	105	0
A	LF750D	8.75-9.05	95	0
B	LF750D	8.75-9.05	85	0
A'	LF750D	8.75-9.05	95	0
C	L325	8.95-9.25	85	0
C'	L325	8.95-9.25	85	0
D	LF600D	7.1-7.4	95	0
E	LF950D	5.9-6.2	95	0
F	LF751D	8.9-9.2	95	0
G	LF753D	8.45-8.75	95	0
H	LF751D	8.9-9.2	85	0
I	LF753D	8.45-8.75	85	0
J	L325	8.95-9.25	95	0

樣品包括從 Chemtura 購得之 Adiprene™ LF600D、LF750D、LF751D、LF753D、LF950A 胺甲酸酯 TDI-PTMEG 預聚物或從 Chemtura 購得之 Adiprene L325H₁₂MDI/TDI-PTMEG 預聚物。DMA 數據意味一些樣品可能包含小用量之 PPG 以及 PTMEG。

預聚物在氮氣層下加熱至較低黏性，然後在所欲固化

劑：NCO 比率下與 MBCA 手動混合並除氣。然後將樣品手動澆鑄成為 1/16" (1.6mm) 厚板塊。然後將澆鑄材料在 100 °C 下置於烘箱 16 小時以完全地固化。褲型撕裂樣品 (trouser tear sample) 直接澆鑄至模具而不以模 (die) 剪裁，且比 ASTM D1938-02 規定略厚些。

[表 3]

樣品	固化劑：NCO 比率	斷裂抗拉強度 psi/MPa ASTM D412-02	中央斷裂伸長 率--未填充之 聚合物，% ASTM D412-02	平均撕裂強度， lb/in- (g/mm×10 ³) ASTM D1938-02 D624-00e1	平均撕裂強度， lb/in- (g/mm×10 ³) ASTM D470
1	105	7120/49	313	297(5.5)	
2	105	7413/51	328	336(6.0)	
3	105	718/50	303	312(5.6)	
A	95	7100*/49*	230*		140*(2.5)
B	85	7617/52	192	146(2.6)	
A'	95	6930/48	217		
C	85	8603/59	292		
C'	85	9468/65	320		
D	95	6700*/46*	290*		115*(2.0)
E	95	5500*/38*	350*		125*(2.2)
F	95	7500*/52*	230*		145*(2.6)
G	95	7500*/52*	230*		130*(2.3)
H	85	8111/56	235	189(3.4)	
I	85	7252/50	210	159(2.8)	
J	95	8800*/61*	260*		112*(2.0)

* 標示數值為來自 Chemtura 公司之文獻。

表 3 顯示未填充之塊體彈性體 (bulk elastomer) 之抗拉性質及撕裂性質，該塊體彈性體係從多種 Adiprene 系列

之聚胺基甲酸酯預聚物及 MBCA 製造。若使用填充材料時，則斷裂伸長率不為研磨效能之清楚指標。然而，該撕裂強度與低缺陷研磨效能有關，其以高撕裂強度供予低缺陷性。

實施例 2

從以實施例 1 製程所製備之塊餅(cake)剪切成 80 密爾(mil)(2.0 微米)厚及 22.5 英吋(inch)(57 公分)直徑之墊。該墊包括具有 SP2150 聚胺基甲酸酯從屬墊(subpad)之 20 密爾(0.51 微米)寬、30 密爾(0.76 微米)深及 70 密爾(1.8 微米)節距(pitch)之環形溝槽圖案。在 5psi(34.5 KPa)、75rpm 平台轉速及 50rpm 載具轉速於平台 1 以 SpeedFam-IPEC 472 機研磨而提供不同墊之比較研磨數據。該研磨亦依靠 Kinik CG181060 鑽石處理器進行。該測試晶圓包括 TEOS 板片晶圓、氮化矽板片晶圓及 1 HDP MIT 圖案化晶圓，以用於測量由羅門哈斯電子材料 CMP 技術公司所得之 Celexis™ CX2000A 含氧化銻漿液之平坦化。

[表 4]

配方設計	化學計量	孔徑	孔隙度, g/100g 配方	孔隙度, 添加體積, cc/100g 配方	密度, g/cc	邵氏 D 硬度*
B-1	85	小	3.21	54	0.697	50.4
B-3	85	小	1.07	18	0.952	61.8
B-3	85	中	0.75	18	0.967	60.3
B-1	85	中	2.25	54	0.689	49.2
A-2	95	中	1.5	36	0.829	55.7
A-2	95	小	2.14	36	0.642	43.5
A-1	95	小	3.21	54	0.764	52.9
A-3	95	中	0.75	18	0.977	60.5
A-3	95	小	1.07	18	0.983	61.9
A-1	95	中	2.25	54	0.676	48.0
B-2	85	小	2.14	36	0.828	57.1
B-2	85	中	1.5	36	0.827	54.9
1-1	105	小	3.21	54	0.580	45.0
1-2	105	小	2.14	36	0.780	49.0
1-3	105	小	1.07	18	0.960	60.0
1-1	105	中	2.25	54	0.610	42.0
1-2	105	中	1.5	36	0.810	54.0
1-3	105	中	0.75	18	0.960	59.0
IC 1000 A2	87	中	1.6	38	0.800	55.0

在測試樣品前，在 25°C 放置墊樣品於 50% 相對溼度 5 天以處理該等墊樣品，再堆疊 6 個 50 密爾 (1.3 微米) 樣品以改善使用 ASTM D2240-05 之邵氏 (Shore) D 硬度測驗之再現性及經 ASTM 1623-03 得其密度。

表 4 顯示具有鏈延長劑與異氰酸酯之化學計量比之配方、孔徑及孔隙度 (pore level)、以及所得密度及邵氏 (Shore) D 硬度。以不同重量濃度加入小孔徑及中孔徑孔隙

以達到相同於經計算之孔隙體積及經測量之配方密度所示之體積負載。

表 5 包括 TEOS 及 SiN 移除率之 Opti-Probe 2600 度量數據，該 TEOS 及 SiN 移除率係於平台 1 以實驗墊配方及 Celexis™ CX2000 研磨晶圓接著再於平台 2 以羅門哈斯電子材料 CMP 公司之 Politex™ 聚胺甲酸酯聚合物研磨墊進行打磨拋光步驟(buffering step)所產生者。使用 Compass™ 300 以 SEMVision™G2 檢核來量化震痕(chatter mark)及刮痕，該量化係在 HF 蝕刻晶圓以從晶圓表面移除大約 500 埃(Å)之 SiN 後進行，其移除氧化鈾粒子污染物及“修飾(decorate)該等缺陷”以使該等缺陷更顯著。

[表 5]

配方設計	平均 TEOS RR	平均 SiN	震痕、刮痕	選擇性， TEOS/SiN
B-1	5883	376	35.8	15.7
B-3	5421	442	59.9	12.3
B-3	5140	522	53.0	9.8
B-1	5689	361	48.0	15.8
A-2	6008	613	53.0	9.8
A-2	6189	529	54.8	11.7
A-1	6402	675	61.0	9.5
A-3	5823	957	151.8	6.1
A-3	5346	230	11	23.2
A-1	6043	428	135.7	14.1
B-2	5904	430	373.0	13.7
B-2	5543	369	73.5	15.0
1-1	7309	1496	33.0	4.9
1-2	6903	610	19.0	11.3
1-3	6082	284	0.7	21.4
1-1	6819	683	126.0	10.0
1-2	6676	576	86.0	11.6
1-3	6225	266	2.0	23.4
IC 1000 A2	6005	296	100.0	20.3

這些數據說明本發明之研磨墊若具有高撕裂強度則可能具有較低缺陷程度。此結果於具有使用小孔隙的配方特別顯著。此外，寬幅之 TEOS/SiN 選擇性係使用本發明之研磨墊而達到。

【圖式簡單說明】

第 1 圖表示研磨墊之不連續部分的粗糙凸起之剖面

圖。

【主要元件符號說明】

10	研磨墊	12	聚合物基質
14	頂部研磨表面	16	聚合物研磨粗糙凸起

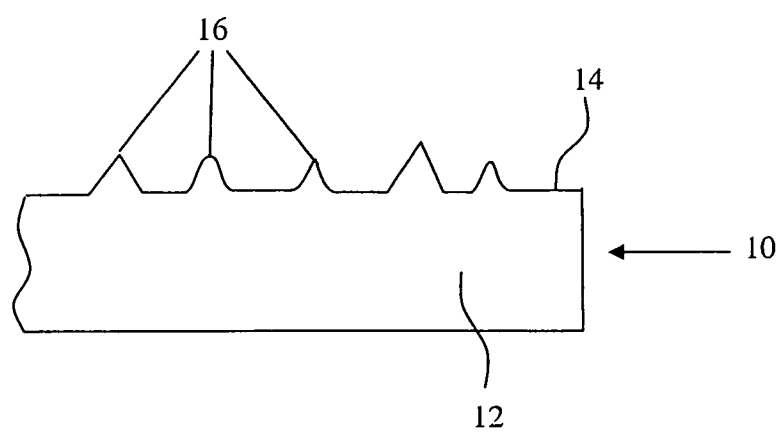
十、申請專利範圍：

1. 一種適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括聚合物基質，該聚合物基質具有頂部研磨表面，該頂部研磨表面具有聚合物研磨粗糙凸起(asperity)或藉由使用研磨料處理而形成聚合物研磨粗糙凸起，該聚合物研磨粗糙凸起係自該聚合物基質延伸且成為在研磨期間能接觸基材之該頂部研磨表面之一部分，該研磨墊由具有磨損之聚合物基質形成附加之聚合物研磨粗糙凸起或由處理該頂部研磨表面而形成附加之聚合物研磨粗糙凸起，且該聚合物研磨粗糙凸起係由具有至少 6500 psi(44.8MPa)之總體極限抗拉強度及至少 250 lb/in. (4.5×10^3 g/mm)之總體撕裂強度之聚合物材料所形成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之研磨墊，其中，該總體撕裂強度為 250 至 750 lb/in. (4.5×10^3 至 13.4×10^3 g/mm)。
3. 如申請專利範圍第 1 項之研磨墊，其中，該聚合物基質包括衍生自二官能性或多官能性異氰酸酯之聚合物，且該聚合物包括選自聚醚脲、聚異三聚氰酸酯、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚胺基甲酸酯脲、其共聚物及其混合物之至少一者。
4. 如申請專利範圍第 3 項之研磨墊，其中，該聚合物基質係來自固化劑與異氰酸酯封端之聚合物的反應產物，該固化劑包括將該異氰酸酯封端之反應產物予以固化的固化胺類，以及該異氰酸酯反應產物具有 NH_2 對 NCO 之

化學計量比為 90 至 125 百分比。

5. 如申請專利範圍第 1 項之研磨墊，其中，該總體抗拉強度為 6500 至 14000 psi(44.8 至 96.5MPa)且該聚合物基質具有至少 200 百分比之總體斷裂伸長率。
6. 一種適用於平坦化半導體、光學及磁性基材之至少一者之研磨墊，該研磨墊包括聚合物基質，該聚合物基質具有頂部研磨表面，該頂部研磨表面具有聚合物研磨粗糙凸起或藉由使用研磨料處理而形成聚合物研磨粗糙凸起，該聚合物研磨粗糙凸起係自該聚合物基質延伸且成為在研磨期間能接觸基材之該頂部研磨表面之一部分，該聚合物基質包括衍生自二官能性或多官能性異氰酸酯之聚合物，且該聚合物包括選自聚醚脲、聚異三聚氰酸酯、聚胺基甲酸酯、聚脲、聚胺基甲酸酯脲、其共聚物及其混合物之至少一者，該聚合物基質具有 6500 至 14000 psi(44.8 至 96.5 MPa)之總體極限抗拉強度及 250 至 750 lb/in. (4.5×10^3 至 13.4×10^3 g/mm)之總體撕裂強度。
7. 如申請專利範圍第 6 項之研磨墊，其中，該總體撕裂強度為 275 至 700 lb/in. (4.9×10^3 至 12.5×10^3 g/mm)。
8. 如申請專利範圍第 6 項之研磨墊，其中，該聚合物基質係來自固化劑與異氰酸酯封端之聚合物的反應產物，該固化劑包括將該異氰酸酯封端之反應產物予以固化的固化胺類，以及該異氰酸酯封端之反應產物具有 NH_2 對 NCO 之化學計量比為大於 100 至 125 百分比。

9. 如申請專利範圍第 6 項之研磨墊，其中，該總體抗拉強度為 6750 至 10000 psi(46.5 至 68.9MPa)且該聚合物基質具有至少 200 百分比之總體斷裂伸長率。
10. 如申請專利範圍第 6 項之研磨墊，該研磨墊在該聚合物基質內含有 25 至 65 體積百分比之孔隙率及 2 至 50 微米之平均孔徑。



第 1 圖