



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I851930 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21) 申請案號：110138479

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 18 日

(51) Int. Cl. : C08G18/10 (2006.01)

C08G18/67 (2006.01)

C08G18/81 (2006.01)

C08F2/48 (2006.01)

C08F283/00 (2006.01)

B24B37/24 (2012.01)

(30) 優先權：2020/10/19 美國

63/093,543

(71) 申請人：美商 CMC 材料有限責任公司 (美國) CMC MATERIALS LLC (US)

美國

(72) 發明人：蔡晨智 TSAI, CHEN-CHIH (TW)；瑪亞 艾瑞克 S MOYER, ERIC S. (US)；黃

平 HUANG, PING (CN)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

KR 10-2018-0049565A

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 32 頁

(54) 名稱

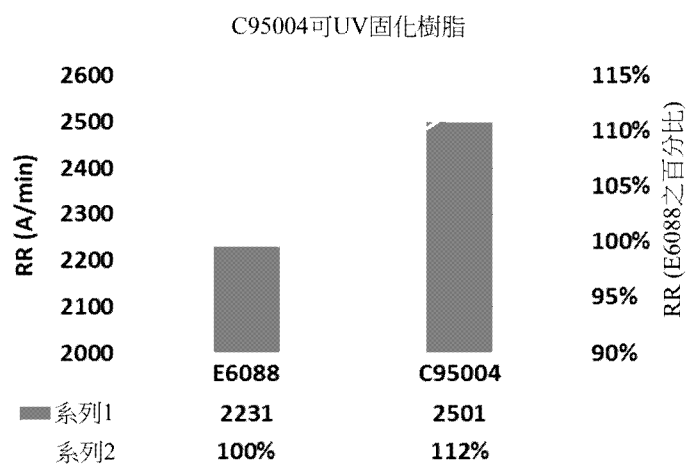
用於化學機械拋光墊之可 UV 固化樹脂

(57) 摘要

本發明提供一種用於形成化學機械拋光墊之可 UV 固化樹脂，其包含：(a) 一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯；(b) 一或多種丙烯酸酯單體；及(c) 光引發劑。本發明亦提供一種使用該可 UV 固化樹脂形成化學機械拋光墊之方法。

The invention provides a UV-curable resin for forming a chemical-mechanical polishing pad comprising: (a) one or more acrylate blocked isocyanates; (b) one or more acrylate monomers; and (c) a photoinitiator. The invention also provides a method of forming a chemical-mechanical polishing pad using the UV-curable resin.

指定代表圖：



【圖4A】



公告本

I851930

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於化學機械拋光墊之可UV固化樹脂

【英文發明名稱】

UV-CURABLE RESINS USED FOR CHEMICAL MECHANICAL
POLISHING PADS

【中文】

本發明提供一種用於形成化學機械拋光墊之可UV固化樹脂，其包含：(a)一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯；(b)一或多種丙烯酸酯單體；及(c)光引發劑。本發明亦提供一種使用該可UV固化樹脂形成化學機械拋光墊之方法。

【英文】

The invention provides a UV-curable resin for forming a chemical-mechanical polishing pad comprising: (a) one or more acrylate blocked isocyanates; (b) one or more acrylate monomers; and (c) a photoinitiator. The invention also provides a method of forming a chemical-mechanical polishing pad using the UV-curable resin.

【指定代表圖】

圖4A

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於化學機械拋光墊之可UV固化樹脂

【英文發明名稱】

UV-CURABLE RESINS USED FOR CHEMICAL MECHANICAL
POLISHING PADS

【技術領域】

【先前技術】

【0001】通常藉由在矽晶圓上依序沈積導電層、半導體層及/或絕緣層而在基板上形成積體電路。多種製造製程皆需要對基板上之此等層中之至少一個進行平坦化。舉例而言，對於某些應用(例如拋光金屬層以在圖案化層之溝槽中形成通孔、塞及線)，使上覆層平坦化，直至圖案化層之頂表面暴露。在其他應用(例如使介電層平坦化以進行光微影術)中，拋光上覆層直至在下伏層上方保持所需厚度。化學機械平坦化，亦稱為化學機械拋光(均稱為「CMP」)，係一種公認的平坦化方法。此平坦化方法通常需要將基板安裝於載體頭(carrier head)上。通常將基板之暴露表面抵靠旋轉台板上之拋光墊置放。載體頭在基板上提供可控制負載(例如向下力)以推動該基板抵靠旋轉之拋光墊。亦可在拋光期間將拋光液，諸如具有磨粒之漿料安置於拋光墊之表面上。

【0002】CMP製程之一個目標係實現高拋光均一性。若基板上之不同區域係以不同速率拋光，則基板之一些區域可能移除過多材料(「拋光過度」)或移除過少材料(「拋光不足」)。包括標準墊及固定磨粒拋光墊(fixed-abrasive pad)在內之習知拋光墊可受此等問題影響。標準墊可具有

表面粗糙之聚胺基甲酸酯拋光層且亦可包括可壓縮襯底層。固定磨粒拋光墊具有保持於密閉介質中之磨粒且通常承載於不可壓縮之襯底層上。

【0003】此等習知拋光墊通常係藉由模製、澆鑄或燒結聚胺基甲酸酯材料來製備。模製拋光墊必須一次一個地(例如藉由射出模製)製備。對於澆鑄拋光墊，將液態前驅體澆鑄且固化成「餅狀物」，隨後將其切成各個墊段。接著，須將此等墊段切削至最終厚度。使用習知的基於擠出之製程製備之拋光墊一般缺乏CMP所需之特性(例如對於有效CMP而言，脆性過高)。

【0004】CMP墊亦可如美國專利申請案第16/868,965號中所描述，使用基於槽之積層製造製程形成，其中複數個墊材料薄層係逐漸地形成。該複數個層中之每一層可經由UV引發之前驅體材料反應形成，由此形成凝固墊材料薄層。藉由投射適當光圖案(例如UV照射)來形成各薄層，由此形成具有精確控制之結構的所得墊。

【0005】積層製造製程提供各種益處及優點。舉例而言，積層製造製程之一個優點係能夠產生包含連續單層體之CMP墊，與藉由基於擠出之CMP製程(其需要頂板經由黏著劑黏著至下層墊)形成之多層體形成比較。另外，與使用其他習知製程可形成之拋光墊相比，積層製造製程能夠形成具有更嚴格控制之物理及化學特性的拋光墊。舉例而言，取決於投射於表面上的UV光圖像，該製程允許製備出具有獨特凹槽及通道結構之CMP墊。各層上之圖案可藉由控制所投射之UV圖像圖案之電腦輔助設計(CAD)程式來施加。相較於使用其他方法，包括基於擠出之印刷製程(例如涉及帶噴嘴之機械印刷頭的製程，該等噴嘴在印刷頭移動時將前驅體材料噴射至表面上)，該製程亦有助於增加製造產量。積層製造製程亦降低

機器操作成本、材料成本及人工成本，同時亦降低人為誤差之可能性。

【0006】 使用積層製造製程形成CMP墊通常涉及雙重(兩步)固化製程，其包含樹脂之UV固化及熱固化，其中樹脂通常由以下混合物形成：可UV固化的經(甲基)丙烯酸酯封閉之聚胺基甲酸酯((meth)acrylate blocked polyurethane, ABPU)、活性稀釋劑、光引發劑及至少一種增鏈劑。活性稀釋劑係有助於降低ABPU之黏度且將在UV照射下與ABPU共聚合之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。增鏈劑可為二醇、二胺、三醇、三胺或其任何組合。在第一步驟中，樹脂經歷UV固化，亦即低溫高速程序，該程序使用紫外光引發光化學反應以產生交聯聚合物網路，由此產生變硬或固化之樹脂。UV固化形成具有經封閉之聚胺基甲酸酯寡聚物作為支架之中間成型產物。在第二步驟中，使攜帶增鏈劑之ABPU樹脂經歷熱固化且藉由聚胺基甲酸酯/聚脲寡聚物與一或多種增鏈劑之間的自發反應形成高分子量聚胺基甲酸酯/聚脲。

【發明內容】

【圖式簡單說明】

【0007】 圖1A示出根據本發明的用於形成化學機械拋光墊之可UV固化樹脂；

【0008】 圖1B示出根據本發明的使用可UV固化樹脂形成化學機械拋光墊之方法；

【0009】 圖2示出展示根據本發明之實例可UV固化樹脂之拉伸特性之曲線；

【0010】 圖3A示出展示根據本發明之實例可UV固化樹脂之穩定性隨儲存模數相對於溫度而變的曲線；

【0011】圖3B示出展示根據本發明之實例可UV固化樹脂之穩定性隨玻璃轉移溫度相對於溫度而變的曲線；

【0012】圖4A示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用介電質漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的移除速率；

【0013】圖4B示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用介電質漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的平坦化效率；

【0014】圖4C示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用介電質漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的平坦化效率；

【0015】圖5示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用銅漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的移除速率；

【0016】圖6A示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用氧化銻漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的移除速率；

【0017】圖6B示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用氧化銻漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的平坦化效率；及

【0018】圖6C示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化樹脂製成且藉由積層製造製程使用二氧化銻漿料形成之化學機械拋光墊對比藉由模製製程形成之化學機械拋光墊的平坦化效率。

【實施方式】

【0019】 首先應理解，儘管下文說明了本發明實施例之例示性實施方案，但可使用多項技術實施本發明，無論該等技術當前已知與否。本發明決不應侷限於下文所說明之例示性實施方案、圖式及技術。另外，各圖式未必按比例繪製。

【0020】 通常藉由在矽晶圓上依序沈積導電層、半導體層及/或絕緣層而在基板上形成積體電路。多種製造製程皆需要對基板上之此等層中之至少一個進行平坦化。舉例而言，對於某些應用(例如拋光金屬層以在圖案化層之溝槽中形成通孔、塞及線)，使上覆層平坦化，直至圖案化層之頂表面暴露。在其他應用(例如使介電層平坦化以進行光微影術)中，拋光上覆層直至在下伏層上方保持所需厚度。化學機械平坦化，亦稱為化學機械拋光(均稱為「CMP」)，係一種公認的平坦化方法。此平坦化方法通常需要將基板安裝於載體頭上。通常將基板之暴露表面抵靠旋轉台板上之拋光墊置放。載體頭在基板上提供可控制負載(例如向下力)以推動該基板抵靠旋轉之拋光墊。亦可在拋光期間將拋光液，諸如具有磨粒之漿料安置於拋光墊之表面上。

【0021】 CMP製程之一個目標係實現高拋光均一性。若基板上之不同區域係以不同速率拋光，則基板之一些區域可能移除過多材料(「拋光過度」)或移除過少材料(「拋光不足」)。包括標準墊及固定磨粒拋光墊在內之習知拋光墊可受此等問題影響。標準墊可具有表面粗糙之聚胺基甲酸酯拋光層且亦可包括可壓縮襯底層。固定磨粒拋光墊具有保持於密閉介質中之磨粒且通常承載於不可壓縮之襯底層上。

【0022】 此等習知拋光墊通常係藉由模製、澆鑄或燒結聚胺基甲酸

酯材料來製備。模製拋光墊必須一次一個地(例如藉由射出模製)製備。對於澆鑄拋光墊，將液態前驅體澆鑄且固化成「餅狀物」，隨後將其切成各個墊段。接著，須將此等墊段切削至最終厚度。使用習知的基於擠出之製程製備之拋光墊一般缺乏CMP所需之特性(例如對於有效CMP而言，脆性過高)。

【0023】 CMP墊亦可如美國專利申請案第16/868,965號中所描述，使用基於槽之積層製造製程形成，其中複數個墊材料薄層係逐漸地形成。該複數個層中之每一層可經由UV引發之前驅體材料反應形成，由此形成凝固墊材料薄層。藉由投射適當光圖案(例如UV照射)來形成各薄層，由此形成具有精確控制之結構的所得墊。

【0024】 積層製造製程提供各種益處及優點。舉例而言，積層製造製程之一個優點係能夠產生包含連續單層體之CMP墊，與藉由基於擠出之CMP製程(其需要頂板經由黏著劑黏著至下層墊)形成之多層體形成比較。另外，與使用其他習知製程可形成之拋光墊相比，積層製造製程能夠形成具有更嚴格控制之物理及化學特性的拋光墊。舉例而言，取決於投射於表面上的UV光圖像，該製程允許製備出具有獨特凹槽及通道結構之CMP墊。各層上之圖案可藉由控制所投射之UV圖像圖案之電腦輔助設計(CAD)程式來施加。相較於使用其他方法，包括基於擠出之印刷製程(例如涉及帶噴嘴之機械印刷頭的製程，該等噴嘴在印刷頭移動時將前驅體材料噴射至表面上)，該製程亦有助於增加製造產量。積層製造製程亦降低機器操作成本、材料成本及人工成本，同時亦降低人為誤差之可能性。

【0025】 使用積層製造製程形成CMP墊通常涉及雙重(兩步)固化製程，其包含樹脂之UV固化及熱固化，其中樹脂通常由以下混合物形成：

可UV固化的經(甲基)丙烯酸酯封閉之聚胺基甲酸酯(ABPU)、活性稀釋劑、光引發劑及至少一種增鏈劑。活性稀釋劑係有助於降低ABPU之黏度且將在UV照射下與ABPU共聚合之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。增鏈劑可為二醇、二胺、三醇、三胺或其任何組合。在第一步驟中，樹脂經歷UV固化，亦即低溫高速程序，該程序使用紫外光引發光化學反應以產生交聯聚合物網路，由此產生變硬或固化之樹脂。UV固化形成具有經封閉之聚胺基甲酸酯寡聚物作為支架之中間成型產物。在第二步驟中，使攜帶增鏈劑之ABPU樹脂經歷熱固化且藉由聚胺基甲酸酯/聚脲寡聚物與一或多種增鏈劑之間的自發反應形成高分子量聚胺基甲酸酯/聚脲。

【0026】 本發明試圖藉由形成由可UV固化樹脂製成且由基於槽之積層製造製程形成的經改良之CMP墊來改進現有CMP製程。具體言之，本發明係關於一種由可UV固化樹脂製成之CMP墊，其省略(胺)增鏈劑，改變用於樹脂之封端聚合物(capped polymer)之比率且消除基於槽之積層製造製程中之第二熱固化步驟。由此得到的CMP墊具有改良之化學及機械特性且提供諸如高移除速率及增加之平坦化效率之類優點，同時減少製造成本及資源。

用於形成CMP墊之可UV固化樹脂

【0027】 圖1A示出用於製造CMP墊之例示性可UV固化樹脂調配物。可UV固化樹脂由包含以下之混合物構成：一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯(例如丙烯酸酯胺基甲酸酯寡聚物)、一或多種丙烯酸酯單體、光引發劑(例如光聚合引發劑)及一或多種添加劑。此等成分各自將依次描述。

【0028】 如圖1A中所示，經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯(丙烯酸酯胺基

甲酸酯寡聚物)可選自聚異氰酸酯或經異氰酸酯終止(isocyanate-terminated)之胺基甲酸酯預聚物。使游離異氰酸酯與羥基或胺終止之丙烯酸酯反應以形成丙烯酸酯胺基甲酸酯寡聚物。具體言之，經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯包含丙烯酸酯封閉劑，諸如丙烯酸2-羥乙酯(HEA)、甲基丙烯酸2-羥乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯(TBEMA)及甲基丙烯酸3-(丙烯醯氧基)-2-羥丙酯(AHPMA)等；及經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物，諸如芳族預聚物(例如可購自Coim USA, Inc.之PET95A及PET75D；可購自密歇根州亞德里安(Adrian, MI)之Anderson Development Company的80DPLF)及脂族預聚物(例如APC722、APC504、51-95A等，亦可購自新澤西州西德特福德(West Deptford, NJ)之Coim USA, Inc.)。應注意，在一個實施例中，用於可UV固化樹脂中的經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯組分之特定封端聚合物之比率，結合本發明之其他所述態樣，將改善所得CMP墊之移除速率及平坦化效率。舉例而言，在一個實施例中，可UV固化樹脂的經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯中TBEMA與HEA之較佳比率為75:25。

【0029】隨後，丙烯酸酯單體充當活性稀釋劑以降低可UV固化樹脂之黏度。如本文所用，術語丙烯酸酯可指甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。丙烯酸酯單體可為單官能、雙官能、三官能或多官能單體。舉例而言，丙烯酸酯單體可包括甲基丙烯酸異冰片酯(IBMA)、丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)、丙烯酸2-羥乙酯(HEA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、新戊二醇二甲基丙烯酸酯(NGDMA)、甲基丙烯酸3-(丙烯醯氧基)-2-羥丙酯(AHPMA)、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)等。

【0030】隨後，使用光引發劑在曝露於光(例如UV照射)之區域中引

發聚合反應。光引發劑可取決於所選擇之UV LED波長而設定在365 nm或405 nm。舉例而言，氧化二苯基磷(TPO)可用作光引發劑，其可由365 nm之UV LED光照射。

【0031】最後，可將添加劑添加至可UV固化樹脂中且其可包括穩定劑、塑化劑、成孔劑填充劑(porogen filler)及/或顏料(例如碳黑)等。成孔劑係在加熱時體積膨脹之顆粒(例如微球)。成孔劑可引起在拋光墊中形成孔，由此可改良墊之效能。在一個實施例中，Expancel微球，諸如031DU40、461DU20及920DU40 (可購自Nouryon)可用作成孔劑填充劑以在聚合物基質中產生多孔結構。可用於可UV固化樹脂中之另一種添加劑係碳黑，其係用於將顏色添加至所形成之CMP墊的物質。

【0032】值得注意的是，如圖1A中所示，本發明之可UV固化樹脂混合物不包括胺基增鏈劑，胺基增鏈劑可為用於製造CMP墊之習知樹脂中所需的。消除本發明中之熱固化步驟消除了對胺基增鏈劑之需求。具體言之，由於增鏈劑可用於熱固化程序(亦即，熱固化步驟為游離異氰酸酯提供熱能，該等游離異氰酸酯自丙烯酸酯胺基甲酸酯寡聚物分離以與胺基增鏈劑反應)，故本發明方法省略熱固化步驟，且因此消除對增鏈劑之需求。

形成CMP墊之方法

【0033】圖1B示出使用圖1A中所描述之可UV固化樹脂製備CMP墊之實例製程100。在此實例中，使用基於槽之積層製造製程，逐漸地形成複數個墊材料薄層。該複數個層中之每一層可經由UV引發之前驅體材料反應形成，由此形成凝固墊材料薄層。藉由投射適當光圖案(例如UV照射)來形成各薄層，由此形成具有精確控制之結構的所得墊。相較於使用

習知製程可形成之拋光墊，使用製程100可形成具有更嚴格控制之物理及化學特性的CMP拋光墊。舉例而言，使用製程100，可製備出具有獨特凹槽及通道結構之CMP墊。相較於使用習知方法，包括基於擠出之印刷製程(例如涉及帶噴嘴之機械印刷頭的製程，該等噴嘴在印刷頭移動時將前驅體材料噴射至表面上)，製程100亦有助於增加製造產量。

【0034】如圖1B中所示，在步驟102，將結合圖1A所描述的包含一或多種前驅體、光引發劑及/或任何添加劑(包括例如成孔劑填充劑)之可UV固化樹脂添加至積層製造設備之槽或儲集器中。前驅體一般為液體，且根據本發明，可包括經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯(丙烯酸酯胺基甲酸酯寡聚物)及丙烯酸酯單體。如上文結合圖1A所描述，經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯可選自聚異氰酸酯或經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物。使游離異氰酸酯與羥基或胺終止之丙烯酸酯反應以形成丙烯酸酯胺基甲酸酯寡聚物。具體言之，如上文所描述，經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯包含丙烯酸酯封閉劑，諸如HEA、HEMA、TBEMA、AHPMA等；及經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物，諸如芳族預聚物及脂族預聚物。在一個實施例中，且如上文所描述，可設定某些封端聚合物之比率以改良由可UV固化樹脂形成之CMP墊的平坦化效率及移除速率，且可進一步促進消除熱固化步驟。舉例而言，在一個實施例中，可UV固化樹脂之經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯中TBEMA與HEA之較佳比率可為75:25。

【0035】隨後，丙烯酸酯單體可為單官能、雙官能、三官能或多官能單體。舉例而言，丙烯酸酯單體可包括IBMA、CEA、HEA、EGDMA、NGDMA、AHPMA、TMPTA等。

【0036】可UV固化樹脂可進一步包括光引發劑，用於在曝露於光

(例如UV照射)之區域中引發此聚合反應。光引發劑可取決於所選擇之UV LED波長而設定在365 nm或405 nm。前驅體混合物亦可包括諸如異氰酸酯化合物之類交聯劑。

【0037】 為調節拋光墊之特性，可將可UV固化樹脂與一或多種添加劑組合。合適的添加劑包括但不限於具有拋光墊所需之機械特性的胺基甲酸酯單體、胺基甲酸酯寡聚物、胺類聚胺基甲酸酯。另一添加劑可包括碳黑，用於將顏色添加至所形成之CMP墊。如上文所描述，在一些實施例中，一或多種成孔劑可包括於槽或儲集器中以便在拋光墊中形成孔隙。成孔劑通常係以在1%至30%之間之重量百分比添加。然而，對於給定應用，可適當地添加較低或較高濃度之成孔劑。

【0038】 本發明之可UV固化樹脂混合物消除對用於CMP之樹脂中通常所需的胺基增鏈劑之需求。消除胺基增鏈劑又避免熱固化之必要性，如下文在步驟118中所描述。

【0039】 在實例方法100之步驟104，將積層製造設備之構建平台降低至前驅體材料薄膜中，直至其接近或接觸經前驅體填充之槽的底部為止。在步驟106，將構建平台向上移動至該墊第一層所需之高度。高度可在約5、10、15、20、25、50、或100微米(或在適當時更大)之範圍內。總體而言，複數個層中每一層之厚度可小於拋光墊或該墊之拋光層的總厚度之50%。該複數個層中每一層之厚度可小於拋光墊或該墊之拋光層的總厚度之1%。

【0040】 在步驟108，使用光源「寫入(write)」該墊第一層之結構，該步驟可與步驟106同時進行。舉例而言，UV光可穿過在槽底部處實質上對UV光透明(亦即，對UV光足夠透明以使得UV光之強度可引發光引發之

前驅體反應)的窗。在製程100採用連續液體界面生產(continuous liquid interface production)之一個實例情況下，UV光穿過「死區」(亦即，在該窗與構建平台之間的由未固化前驅體形成之薄液體膜，其中溶解氧含量抑制自由基反應)且以預定圖案(亦即，「寫入」圖案)投射以獲得該層所需之結構(例如具有適當圖案化之結構，如上文所描述)。一般而言，該前驅體中在適當反應條件下曝露於UV光(亦即，基於「寫入」圖案)之區域發生自由基聚合。光自由基聚合係在曝露於UV光之後發生。隨著構建平台升高，可持續進行光自由基聚合。舉例而言，光自由基聚合可在曝露於UV光之後進行。使用製程100，可製造出埋有凹槽及/或通道之CMP墊。凹槽及通道之圖案可藉由在步驟108期間投射於前驅體各層上之UV光的圖案控制。此等圖案可藉由用以設計所投射之UV光之圖案的CAD程式控制。

【0041】 在步驟110，判定(例如藉由設備之控制器或處理器判定)是否已達到所需墊厚度(例如所需數目個前驅體層已進行光自由基聚合)。若未達到所需厚度，則該製程返回至步驟106且構建平台再次向上移動至第二層所需之高度，該高度可與第一層之高度相同或不同。當構建平台向上移動時，未固化之前驅體在固化層下方流動。在一些實施例中，該製程暫停以允許適當體積之前驅體流動(例如由所製造之拋光墊之直徑及前驅體之黏度測定)。接著，重複步驟108及110以寫入及固化拋光墊之第二層，該第二層可包括與第一層相同或不同之結構(例如凹槽及/或通道結構)。重複步驟106至110，直至拋光墊或該墊之一部分(例如襯底部分或拋光部分)達到所需厚度。

【0042】 一旦達到所需厚度，製程100則繼續進行至步驟112。在步驟112，判定(例如由個體或由積層製造設備之處理器判定)整個拋光墊是

否完成。舉例而言，在前述步驟中，可能僅製備出該墊之襯底部分。在此情況下，判定該墊之最終部分並未完成(亦即，因為仍需要製備拋光部分)。若該墊之最終部分已完成，則製程100繼續進行至步驟118(如下描述)。然而，若該墊之最終部分並未完成，則製程100繼續進行至步驟114。

【0043】 在步驟114，判定該墊之下一部分(例如拋光部分)應在同一槽中抑或在不同槽中製備。舉例而言，若打算使用與步驟102所引入相同的一或多種前驅體、一或多種成孔劑及/或一或多種添加劑之混合物製備拋光部分，則該拋光部分將在同一槽中製備。若打算在同一槽中製備該墊之下一部分，則製程100可返回至步驟102以製備該墊之下一部分(例如拋光部分)。然而，若不打算在同一槽中製備該墊之下一部分，則製程100可繼續進行至步驟116，在該步驟中，將該墊移動至第二儲集器或槽中。舉例而言，可將該墊(或在製程100此階段製備之部分)自第一積層製造設備之槽移出且移動至第二積層製造設備之槽中。第二積層製造設備之槽可填充一或多種前驅體、一或多種成孔劑及/或一或多種添加劑之適當組合以獲得該墊下一部分(例如拋光部分)所需之特性。隨後，製程100可自步驟104開始重複以製備該墊之下一部分(例如拋光部分)。

【0044】 一旦達到所需墊厚度(步驟110)且最終墊部分完成(步驟112)，該製程繼續進行至步驟118。在步驟118，自構建平台移出該墊。重要的是，在不需要任何額外熱固化之情況下，自構建平台移出該墊。如上文所描述，此舉消除了對胺基增鏈劑之需求。

【0045】 在步驟120，可沖洗該墊以移除殘餘前驅體、成孔劑及/或添加劑。在一些實施例中，僅用溫和溶劑或水沖洗該墊以防止損壞該墊。

在一些實施例中，在步驟114不沖洗該墊。在一些實施例中，可用第二材料回填CMP墊各部分。在步驟122，使用該CMP墊進行化學機械平坦化。

【0046】一般而言，本文中所描述之拋光墊之寬度不受用於其製備之儲集器或槽之尺寸限制。在製造期間，必須在所製備之墊下方的區域中持續地補給前驅體。拋光墊通常為20至30吋直徑且有時僅為約1/16吋厚，且大直徑拋光墊需要較多時間來補給死區。本文所描述之製程之一個實施例藉由以刻凹槽或摺疊方式促進拋光墊之製造，提供了此問題的一種解決方案。在此實施例中，將該墊構造成使其類似於凹槽形濾紙(亦即，以類似手風琴之方式摺疊的一張圓形紙)。因此，拋光墊可以製造成具有摺疊側邊之圓錐形狀，以使得經構造之墊保持足夠可彎性以進行操作(例如在其完全固化之前)時，圓錐形結構可展開以實現拋光墊所需之圓形或盤狀形狀。

實驗實例

【0047】如上文圖1A及圖1B中所描述，由可UV固化樹脂且使用積層製造製程製備一系列例示性CMP墊。測試例示性墊的可拉伸性及穩定性特性。

【0048】現參看圖2，圖中示出的曲線展示使用結合圖1A所述之組分形成的實例可UV固化樹脂之拉伸特性。特定言之，根據美國材料及測試學會(American Society for Testing and Materials, ASTM) D638測試圖2之樣品，D638係設計用於產生塑膠及其他材料之拉伸特性資料之標準測試方法。使用V型拉伸條進行測試。如該曲線中所示，本發明之樹脂調配物可允許形成具有自極硬至極軟之多種特性的材料。

【0049】現參看圖3A及圖3B，圖中示出的曲線展示使用圖1A中所

述之組分形成的實例可UV固化樹脂之穩定性(分別基於儲存模數及玻璃轉移溫度)。具體言之，圖3A及圖3B之可UV固化樹脂樣品係由兩種活性稀釋劑(即兩種雙官能寡聚物)及各種比率之兩種預聚物，即HEA封端之PET95A預聚物(圖3A至圖3B中提及之永久性丙烯酸酯且下文稱之為「H-95A」)及TBEMA封端之PET95A預聚物(圖3A至圖3B中提及之熱不穩定性經封端之異氰酸酯預聚物且在下文稱之為「T-95A」)形成。對五種比率進行取樣：1) 100%之H-95A (H-95A:T-95A為100:0)；2) 25%之H-95A及75%之T-95A (H-95A:T-95A為25:75)；3) 50%之H-95A及50%之T-95A (H-95A:T-95A為50:50)；4) 75%之H-95A及25%之T-95A (H-95A:T-95A為75:25)；以及5) 100%之T-95A (H-95A:T-95A為0:100)。如圖3A至圖3B之曲線圖中所示，可藉由調整兩種預聚物(H-95A及T-95A)之比率來調節儲存模數及玻璃轉移溫度(Tan Δ 峰)。具體言之，隨著聚合物基質中T-95A預聚物之比率增加，在50°C (典型拋光溫度)下之兩個儲存模數均增加。同樣，玻璃轉移溫度亦隨著T-95A預聚物之比率增加而升高。此進一步展示於圖3B之曲線及相應表1 (如下所示)中。在一個實施例中，較佳的H-95A:T-95A比率為25:75 (亦即，75%之T-95A及25%之H-95A)。

表1.自圖3B提取之資料

H-95A:T-95A比率	玻璃轉移溫度(°C)
H-95A:T-95A為100:0 (100%之H-95A)	53.4
H-95A:T-95A為25:75	55.9
H-95A:T-95A為50:50	60.4
H-95A:T-95A為75:25	63.4
H-95A:T-95A為0:100 (100%之T-95A)	68.3

【0050】繼續參看圖3A至圖3B，UV固化製程未經修改而產生此等結果。此外，不同於需要調整以匹配各調配物之物理特性(例如黏度、反

應動力學等)的傳統模製製程，經由積層製造製程處理之樣品可UV固化樹脂提供易於定製墊特性以在短時間範圍內滿足特定需求的優點。另外，經展示，當在不曝露於UV光下儲存於UV保護容器中時，樹脂調配物在室溫下保持穩定。

【0051】 現參看圖4A至圖6C，如上文圖1A及圖1B中所描述，由可UV固化樹脂且使用積層製造製程製備一系列例示性CMP墊。應理解，在淺溝槽隔離(STI)及內層介電層(inner layer dielectric, ILD) CMP製程的塊體氧化物拋光步驟中，高移除速率及平坦化效率被視為量測CMP成功性的兩個最重要因素。用於圖4A至圖6C之例示性墊的可UV固化樹脂之特定調配物係由49份TBEMA封端之PET95A預聚物(熱不穩定性經封端之異氰酸酯預聚物)、16份HEA封端之PET95A預聚物(永久性丙烯酸酯)、33份IBMA、2份EGDMA及0.3份作為光引發劑之TPO組成。為了在聚合物基質中產生孔隙，在UV固化後將3.5%之031DU40成孔劑填充劑添加至此調配物中。隨後，樹脂經歷熱處理程序以使UV固化之聚合物基質中之成孔劑填充劑發泡。如上文所描述，經展示，75:25的TBEMA封端之預聚物與HEA封端之預聚物之比率對於實現圖4A至圖6C中所示之結果特別重要。舉例而言，藉由相同方法但使用50:50的TBEMA封端之預聚物與HEA封端之預聚物之比率製備的墊在相同條件下展示與圖4B及圖4C中關於75:25比率所例示相當的移除速率，但未展示平坦化效率之改良(資料未示出)。

【0052】 將例示性墊對比使用習知模製製程及/或其他樹脂形成之商用墊進行測試，且量測其各自之移除速率及/或平坦化效率。結果描述如下。

【0053】 圖4A至圖4C示出比較圖，展示根據本發明，由可UV固化

樹脂製成且藉由積層製造製程形成之CMP墊(該墊在圖4A至圖4C中稱為「C95004」且在下文中稱之為「例示性墊」)與可購自CMC Materials Inc.之市售CMP墊E6088 (該墊在圖4A至圖4C中稱為「E6088」且在下文中稱之為「習知墊」)之移除速率及平坦化效率的比較。使用兩個墊，使用基於二氧化矽之介電質漿料(D9228，其可購自Cabot Microelectronics Corporation)拋光測試氧化矽毯覆式(blanket)晶圓及圖案化晶圓。圖4A展示使用例示性墊及習知墊得到的移除速率結果，以埃/分鐘為單位。圖4B展示拋光具有900 μm 特徵之測試晶圓的平坦化效率，且圖4C展示例示性墊及習知墊拋光具有100 μm 特徵之測試晶圓的平坦化效率。

【0054】如圖4A中所示，在3 psi向下力下，相較於使用介電質漿料之習知墊，例示性墊呈現大於10%之移除速率增加。亦評估STI 10k圖案化晶圓效能以測定梯級高度減小與溝槽損失(平坦化效率)之關係，且如圖4B及圖4C中所示，相較於習知墊，例示性墊產生較大的平坦化效率。此外，特徵尺寸不會顯著影響例示性墊之平坦化效率。此等結果展示相較於由習知技術製造之墊，由可UV固化樹脂製成之例示性墊可在塊體氧化物拋光應用中呈現相當或改良之拋光效能。

【0055】圖5示出比較圖，展示當拋光銅測試晶圓時，上述例示性與習知墊之移除速率。使用兩個墊，使用銅漿料(C8902，可購自Cabot Microelectronics Corporation)拋光測試晶圓。如圖5中所示，在1.5 psi及2.5 psi向下力下，例示性墊在相同條件下之表現實質上類似於習知墊。

【0056】圖6A至圖6C示出比較圖，展示上述例示性墊與習知墊之移除速率及平坦化效率。使用兩個墊，使用基於二氧化鈾之塊狀氧化矽拋光漿料(D7400，可購自Cabot Microelectronics Corporation)拋光測試氧化

矽晶圓。亦評估修整對墊效能的影響。

【0057】如圖6A中所示，甚至在高氧化物速率拋光中，在3.0 psi向下力下，例示性墊之效能亦實質上類似於習知墊之效能。此處亦應注意，例示性墊不受修整劑(conditioner)配方顯著影響，且在100%原位修整降低至75%原位修整時，移除速率顯示無變化，而習知墊在降低至75%原位修整時顯示移除速率之輕微降低。儘管已展示修整劑衰減在移除速率穩定性及墊使用期限方面影響CMP墊之拋光效能(例如在某些鎢(W)漿料中，已展示修整劑衰減影響維持穩定鎢移除速率之能力)，但吾人預期例示性墊即使在修整劑衰減時亦將維持移除速率。

【0058】如上文所論述，對於高氧化物塊體拋光，平坦化效率對於實現梯級高度減小至關重要。亦使用STI 10k圖案評估例示性墊之圖案效能。如圖6B及圖6C中所示，相較於習知墊，例示性墊對於45 μm 小特徵(圖6B)或900 μm 大特徵(圖6C)兩者展示出相當之平坦化效能，由此指示由本發明之可UV固化樹脂製成之例示性墊的拋光效能並不明顯取決於特徵尺寸。此係一個巨大優點，因為CMP墊可廣泛地與各種晶圓設計配合。

【0059】作為比較實例，藉由使用雙重固化樹脂混合物並添加額外熱固化處理步驟的相同基於槽之積層製造法製得墊，該熱固化處理步驟包括先前所描述之胺增鏈劑。使用三種不同的雙重固化樹脂混合物製備比較墊。用於製造比較墊A、比較墊B及比較墊C之雙重固化樹脂分別為FPU50、RPU60及RPU70 (購自Carbon Inc.)。隨後，使用三個比較墊在如上文針對圖4A至圖4C所描述之條件下拋光測試氧化矽毯覆式晶圓及圖案化晶圓。如表2中清楚地可見，在3 psi向下力下，使用D9228漿料，比

較墊對於毯覆式晶圓具有低得多的移除速率(RR) (低於習知墊E6088的80%之毯覆式RR)。由於比較墊展現出低移除速率，故其在平坦化效率(PE)方面顯示較差效能。舉例而言，其梯級高度在500埃之相同溝槽損失值下比習知墊E6088之梯級高度要高超過兩倍(資料未示出)。

表2.比較墊之移除速率

墊	移除速率(埃/分鐘)
習知墊-E6088	2305
比較墊A	1859
比較墊B	1813
比較墊C	1897

【0060】總之，本發明之可UV固化樹脂及自其形成之CMP墊展示相較於在各種漿料中藉由模製製程形成之習知墊改良或相當的拋光效能。咸信，當藉由上文所描述之積層製造製程形成時，所揭示的由本發明之可UV固化樹脂製成的例示性墊可消除如模製或澆鑄製程中所需的昂貴及耗時之模具。由本發明之可UV固化樹脂製成之例示性墊可經設計以滿足廣泛範圍之規格，且因此藉由促進在不同基板材料中實現高移除速率及平坦化效率之CMP目標來改良積層製造製程之效率。

【0061】可對本文中所描述之系統、設備及方法作出修改、添加或省略。可整合或分離系統及設備之組件。此外，可藉由更多、更少或其他組件執行系統及設備之操作。該等方法可包括更多、更少或其他步驟。另外，可以任何合適次序執行步驟。另外，可使用任何合適邏輯來執行系統及設備之操作。如此文件中所使用，「每個(each)」係指一個集合中之每個成員或一個集合之子集的每個成員。

【0062】本文中，除非另外明確指示或上下文另外指示，否則「或」為包容性且並非排他性的。因此，除非另外明確指示或上下文另外

指示，否則本文中「A或B」意謂「A、B或兩者」。此外，除非另外明確指示或上下文另外指示，否則「及」為聯合的及各自的。因此，除非另外明確指示或上下文另外指示，否則本文中「A及B」意謂「聯合地或各自地，A及B」。

【0063】 本發明之範圍涵蓋一般熟習此項技術者將瞭解的對本文中描述或說明之示例實施例的所有改變、取代、變化、更改及修改。本發明之範圍不限於本文中所描述或說明的示例實施例。此外，儘管本發明將本文中之各別實施例描述及說明為包括特定組件、成分、特徵、功能、操作或步驟，但此等實施例中之任一個可包括一般熟習此項技術者將瞭解的本文任何位置所描述或說明的組件、成分、特徵、功能、操作或步驟中之任一者的任何組合或排列。此外，所附申請專利範圍中提及的經調適、經配置、能夠、經組態、經啟用、可操作或以操作性方式執行某一特定功能的設備或系統或者設備或系統之組件涵蓋該設備、系統、組件，無論其抑或該特定功能是否經啟動、開啟或解除鎖定，只要該設備、系統或組件係如此調適、配置、能夠、組態、啟用、可操作或以操作性方式執行即可。另外，儘管本發明將具體實施例描述或說明為提供特定優點，但具體實施例可不提供此等優點，或提供此等優點中之一部分或全部。

【0064】 除非本文另外指明或上下文明顯相矛盾，否則在描述本發明之內容中(尤其在以下申請專利範圍之內容中)使用的術語「一個(種)(a/an)」及「該」及類似指示物應解釋為涵蓋單個(種)與複數個(種)。除非另外指出，否則術語「包含」、「具有」、「包括」及「含有」應被解釋為開放性術語(亦即，意謂「包括但不限於」)。除非本文另外指明，否則本文中關於值之範圍的敘述僅意欲充當個別提及在該範圍內之每一單獨值

之簡寫方法，且每一單獨值均併入本說明書中，如同在本文中個別敘述一般。使用本文所提供之任何及所有實例或例示性語言(例如「諸如」)僅意欲更好地解釋本發明且不對申請專利範圍之範圍造成限制。

【符號說明】

【0065】

100:製程/方法

102:步驟

104:步驟

106:步驟

108:步驟

110:步驟

112:步驟

114:步驟

116:步驟

118:步驟

120:步驟

122:步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於形成化學機械拋光墊之可UV固化樹脂，其包含：

(a)一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯，其中該一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯包含丙烯酸酯封閉劑及經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物，且其中該丙烯酸酯封閉劑為甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯及丙烯酸2-羥乙酯，且其中甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯:丙烯酸2-羥乙酯之比率大於50:50；

(b)一或多種丙烯酸酯單體；及

(c)光引發劑。

【請求項2】

如請求項1之可UV固化樹脂，其中該一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯包含聚異氰酸酯。

【請求項3】

如請求項1之可UV固化樹脂，其中該等經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物包含芳族預聚物、脂族預聚物或其組合。

【請求項4】

如請求項1之可UV固化樹脂，其中該甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯:丙烯酸2-羥乙酯之比率為75:25。

【請求項5】

如請求項1之可UV固化樹脂，其中該一或多種丙烯酸酯單體係選自甲基丙烯酸異冰片酯(IBMA)、丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)、丙烯酸2-羥乙酯(HEA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、新戊二醇二甲基丙烯酸酯

(NGDMA)、甲基丙烯酸3-(丙烯醯氧基)-2-羥丙酯(AHPMA)及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

【請求項6】

如請求項1之可UV固化樹脂，其中該光引發劑為氧化二苯基磷(TPO)。

【請求項7】

如請求項1之可UV固化樹脂，其進一步包含選自穩定劑、塑化劑、成孔劑填充劑、顏料及其組合之添加劑。

【請求項8】

一種化學機械拋光墊，其包含由如請求項1之可UV固化樹脂聚合形成之聚合材料。

【請求項9】

一種藉由積層製造製程以形成拋光墊之方法，其包含：

(a)製備可UV固化樹脂，該可UV固化樹脂包含：

(i)一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯，其中該一或多種經丙烯酸酯封閉之異氰酸酯包含丙烯酸酯封閉劑及經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物，且其中該丙烯酸酯封閉劑為甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯及丙烯酸2-羥乙酯，且其中甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯:丙烯酸2-羥乙酯之比率大於50:50；

(ii)一或多種丙烯酸酯單體，及

(iii)光引發劑；

(b)使該可UV固化樹脂之薄層曝露於UV光，引發聚合反應，且由此形成凝固之墊材料之薄層；

其中該方法不包括熱固化步驟。

【請求項10】

如請求項9之方法，其中該等經異氰酸酯終止之胺基甲酸酯預聚物包含芳族預聚物、脂族預聚物或其組合。

【請求項11】

如請求項9之方法，其中該甲基丙烯酸2-(三級丁基胺基)乙酯:丙烯酸2-羥乙酯之比率為75:25。

【請求項12】

如請求項9之方法，其中該一或多種丙烯酸酯單體係選自甲基丙烯酸異冰片酯(IBMA)、丙烯酸2-羧基乙酯(CEA)、丙烯酸2-羥乙酯(HEA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、新戊二醇二甲基丙烯酸酯(NGDMA)、甲基丙烯酸3-(丙烯醯氧基)-2-羥丙酯(AHPMA)及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。

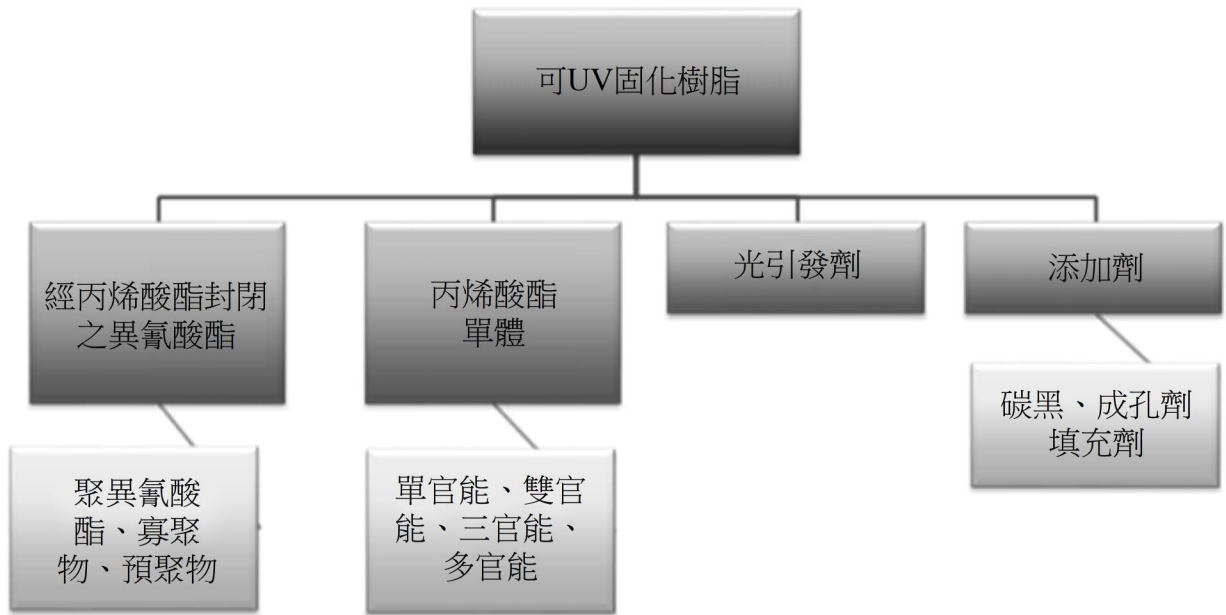
【請求項13】

如請求項9之方法，其中該光引發劑為氧化二苯基膦(TPO)。

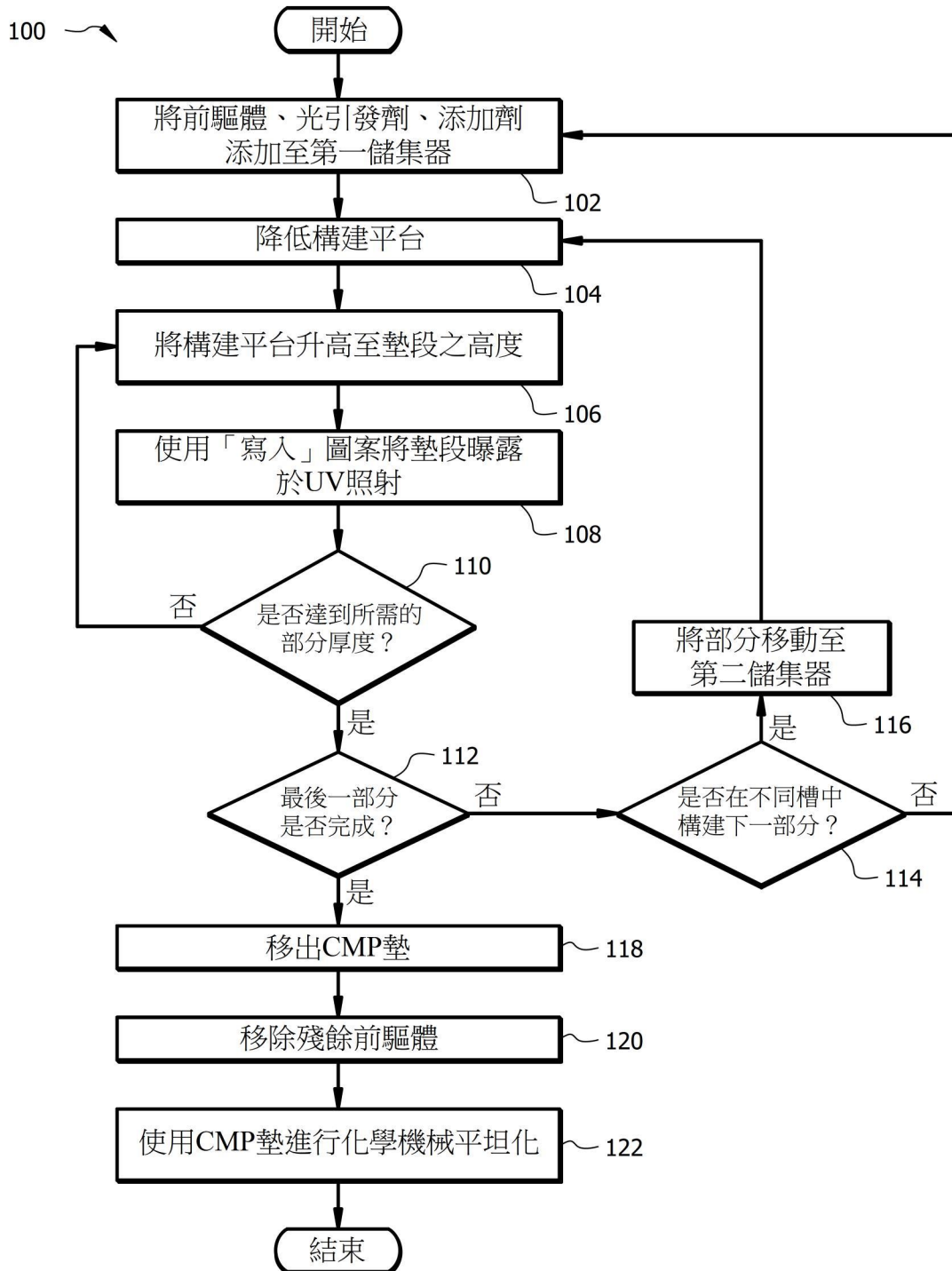
【請求項14】

如請求項9之方法，其進一步包含選自穩定劑、塑化劑、成孔劑填充劑、顏料及其組合之添加劑。

【發明圖式】

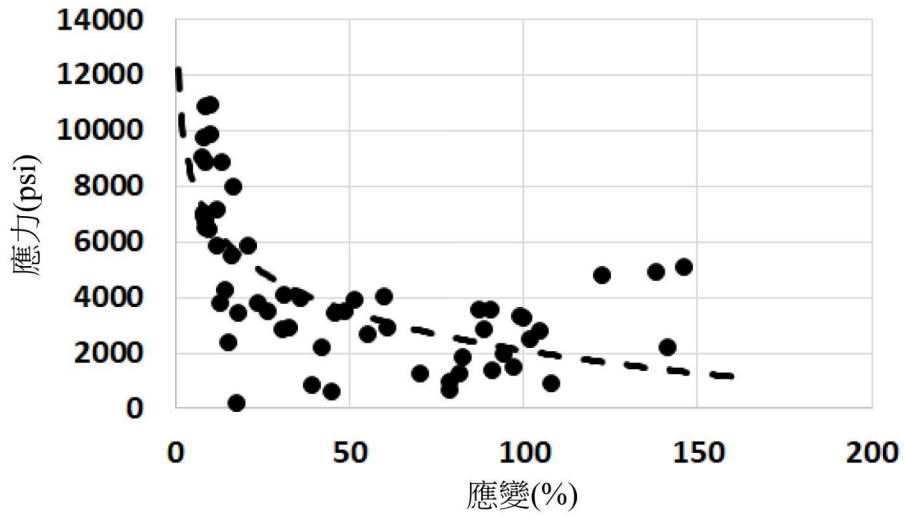


【圖1A】

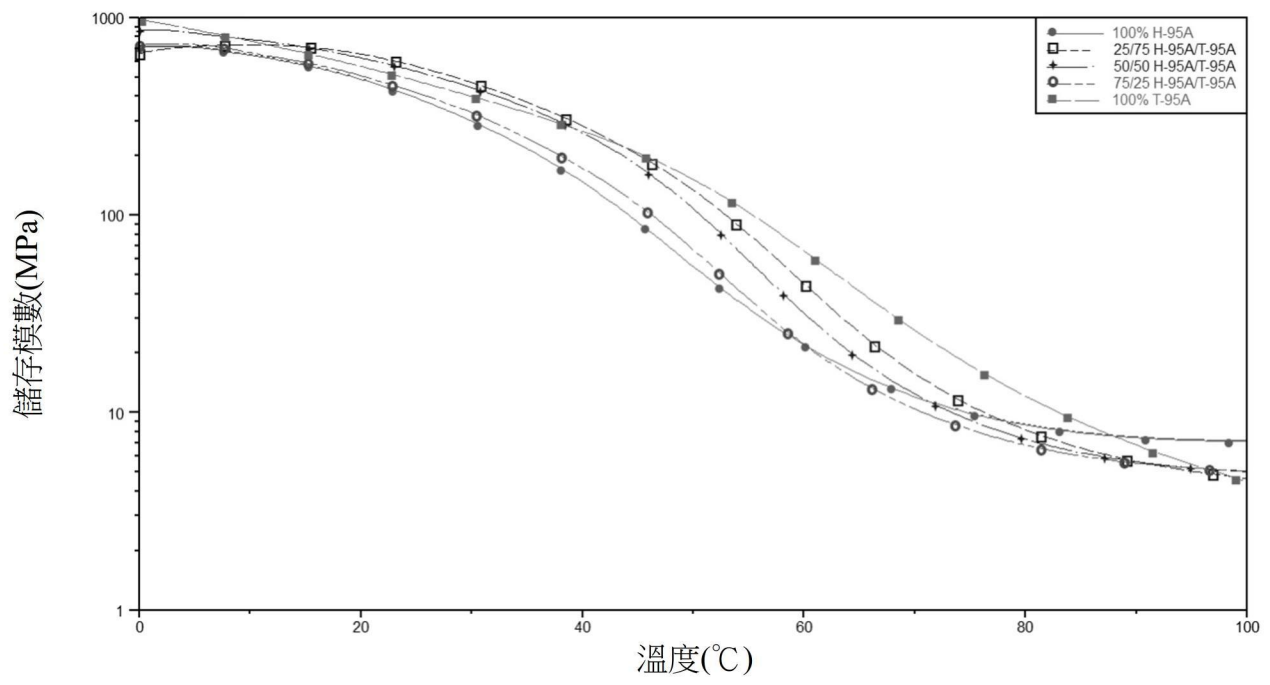


【圖1B】

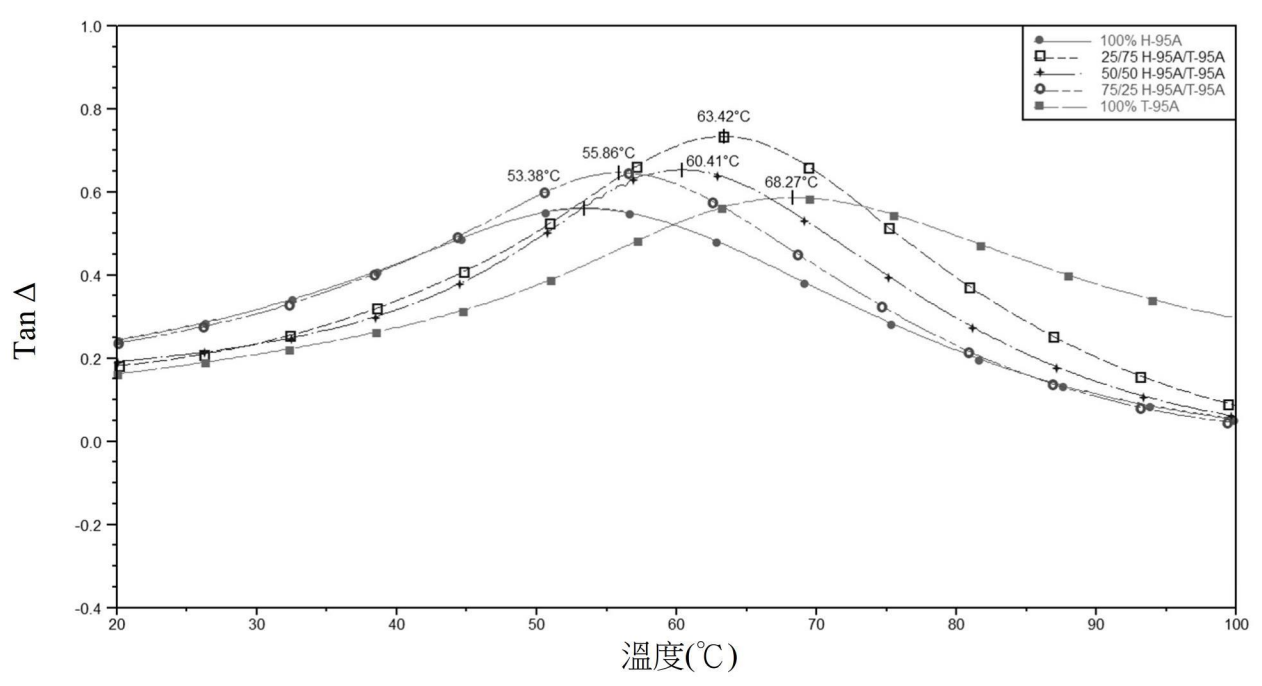
V型可UV固化樹脂(RT)



【圖2】

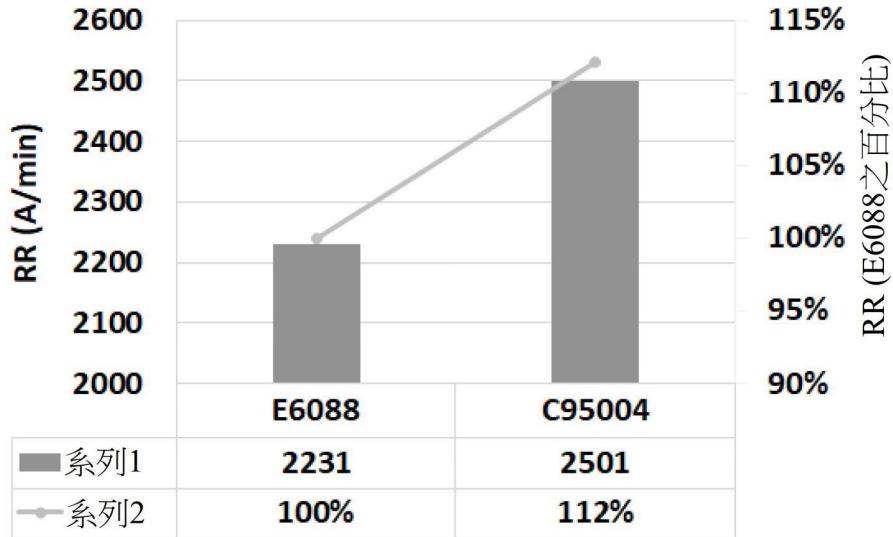


【圖3A】



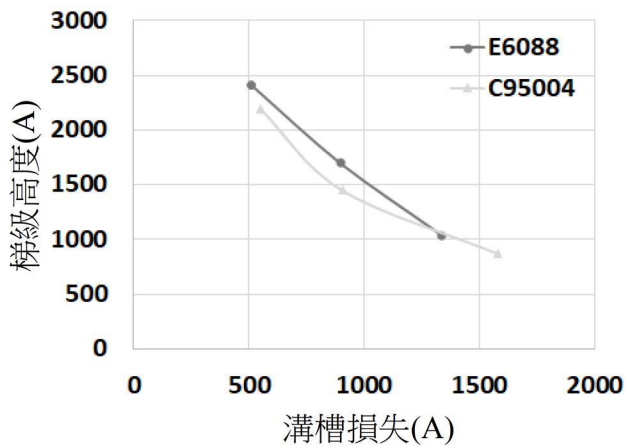
【圖3B】

C95004可UV固化樹脂



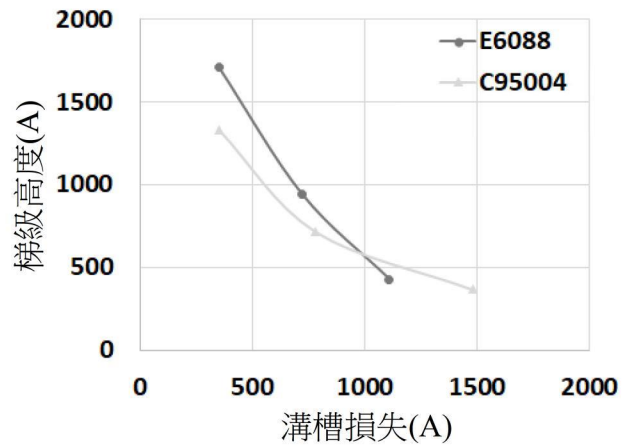
【圖4A】

特徵=LY900-50

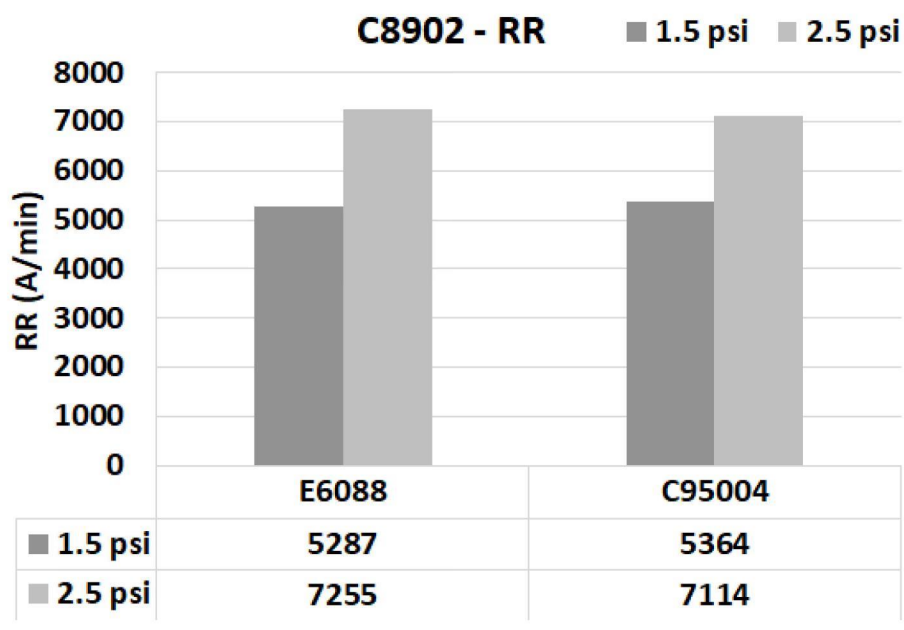


【圖4B】

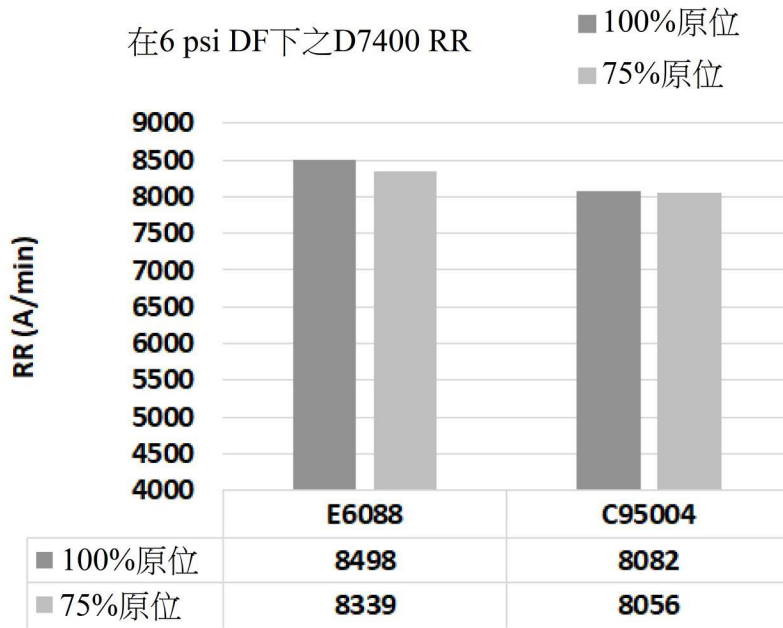
特徵LY100-50



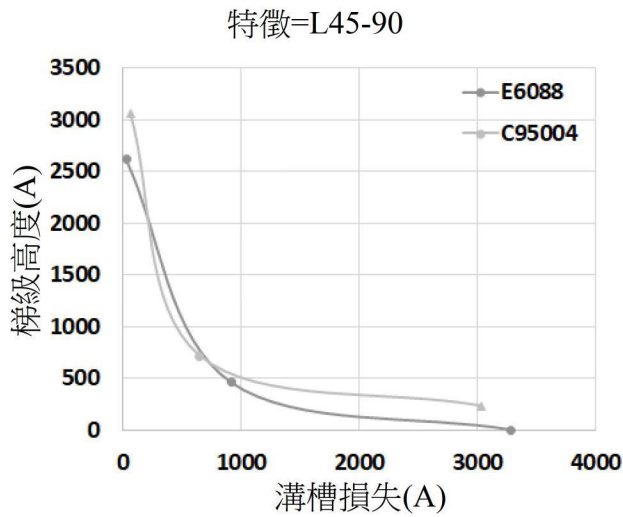
【圖4C】



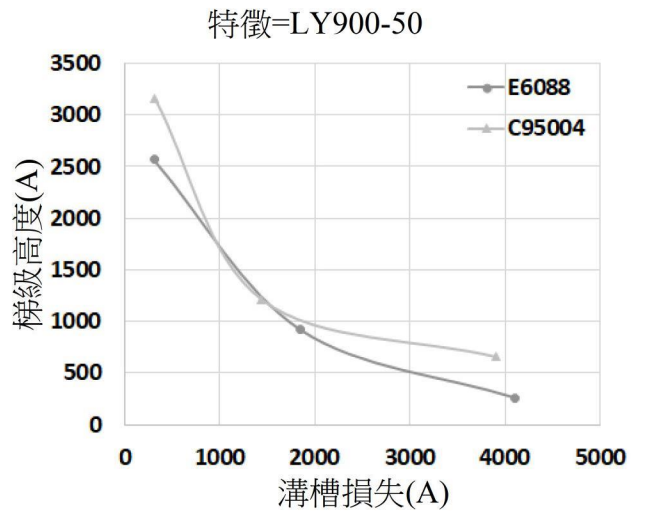
【圖5】



【圖6A】



【圖6B】



【圖6C】