

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910161171.1

[51] Int. Cl.

B24D 3/28 (2006.01)

B24D 3/34 (2006.01)

B24B 37/04 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 2 月 10 日

[11] 公开号 CN 101642897A

[22] 申请日 2009.8.4

[21] 申请号 200910161171.1

[30] 优先权

[32] 2008.8.5 [33] US [31] 12/221,581

[71] 申请人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·J·库尔普 T·T·克韦纳克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 郭 辉 王 颖

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

化学机械抛光垫

[57] 摘要

抛光垫用于抛光图案化的半导体基材。所述抛光垫包含聚合物基质和位于聚合物基质内的空心聚合物颗粒。所述聚合物基质是固化剂与异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇在  $\text{NH}_2$  与  $\text{NCO}$  的化学计量比为 80-97% 的条件下反应的聚氨酯反应产物。所述异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇的未反应  $\text{NCO}$  含量范围为 8.75-9.05 重量%。所述空心聚合物颗粒的平均直径为 2-50 微米，形成抛光垫的组分的重量%<sub>b</sub> 和密度<sub>b</sub> 如上所示，其中密度<sub>a</sub> 等于平均密度 60 克/升，密度<sub>b</sub> 是平均密度 5 克/升至 500 克/升，重量%<sub>a</sub> 是 3.25-4.25 重量%。所述抛光垫的孔隙率为 30-60 体积%；聚合物基质内的闭孔结构形成围绕闭孔结构的连续网络。

$$\frac{\text{重量}\%_a * \text{密度}_b}{\text{密度}_a} = \text{重量}\%_b$$

1. 一种适用于对图案化的含有铜、电介质、阻挡物和钨中至少一种的半导体基材进行抛光的抛光垫，所述抛光垫包含聚合物基质和位于聚合物基质内的空心聚合物颗粒，所述聚合物基质是固化剂与异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇在  $\text{NH}_2$  与  $\text{NCO}$  的化学计量比为 80-97% 的条件下反应的聚氨酯反应产物，所述异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇的未反应  $\text{NCO}$  含量范围为 8.75-9.05 重量%，所述固化剂含有能固化异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇形成聚合物基质的固化胺；所述空心聚合物颗粒的平均直径为 2-50 微米，形成抛光垫的组分的重量%<sub>b</sub> 和密度  $\rho_b$  如下：

$$\frac{\text{重量}\%_a * \text{密度}\rho_b}{\text{密度}\rho_a} = \text{重量}\%_b$$

其中密度  $\rho_a$  等于平均密度 60 克/升，

其中密度  $\rho_b$  是平均密度 5 克/升至 500 克/升，

其中重量%<sub>a</sub> 是 3.25-4.25 重量%，

所述抛光垫的孔隙率为 30-60 体积%，聚合物基质内的闭孔结构形成围绕闭孔结构的连续网络。

2. 如权利要求 1 所述的抛光垫，其特征在于，所述连续网络在用磨料调理后形成粗糙表面；所述粗糙表面能在抛光过程中捕获热解法二氧化硅颗粒。

3. 如权利要求 1 所述的抛光垫，其特征在于，所述抛光垫的肖氏 D 硬度为 44-54。

4. 如权利要求 1 所述的抛光垫，其特征在于，所述抛光垫的孔隙率为 35-55 体积%。

5. 如权利要求 1 所述的抛光垫，其特征在于，所述空心聚合物颗粒的平均直径为 10-30 微米。

6. 一种适用于对图案化的含有铜、电介质、阻挡物和钨中至少一种的半导体基材进行抛光的抛光垫，所述抛光垫包含聚合物基质和位于聚合物基质内的空心聚合物颗粒，所述聚合物基质是固化剂与异氰酸酯封端的聚四

亚甲基醚二醇在  $\text{NH}_2$  与  $\text{NCO}$  的化学计量比为 80-90% 的条件下反应的聚氨酯反应产物, 所述异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇的未反应  $\text{NCO}$  含量范围为 8.75-9.05 重量%, 所述固化剂含有能固化异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇形成聚合物基质的固化胺; 所述空心聚合物颗粒的平均直径为 2-50 微米, 形成抛光垫的组分的重量%<sub>b</sub> 和密度  $\rho_b$  如下:

$$\frac{\text{重量}\%_a * \text{密度}_b}{\text{密度}_a} = \text{重量}\%_b$$

其中密度  $\rho_a$  等于平均密度 60 克/升,

其中密度  $\rho_b$  等于平均密度 10 克/升至 300 克/升,

其中重量%<sub>a</sub> 是 3.25-3.6 重量%,

所述抛光垫的孔隙率为 35-55 体积%, 聚合物基质内的闭孔结构形成围绕闭孔结构的连续网络。

7. 如权利要求 6 所述的抛光垫, 其特征在于, 所述连续网络在用磨料调理后形成粗糙表面; 所述粗糙表面能在抛光过程中捕获热解法二氧化硅颗粒。

8. 如权利要求 6 所述的抛光垫, 其特征在于, 所述抛光垫的肖氏 D 硬度为 44-54。

9. 如权利要求 6 所述的抛光垫, 其特征在于, 所述抛光垫的孔隙率为 35-50 体积%。

10. 如权利要求 6 所述的抛光垫, 其特征在于, 所述空心聚合物颗粒的平均直径为 10-30 微米。

## 化学机械抛光垫

## 背景

本说明书涉及可用于抛光或平面化半导体基材的抛光垫。半导体生产通常涉及一些化学机械抛光(CMP)工艺。在各 CMP 工艺中,通过抛光垫与抛光液(例如包含磨料的抛光浆液或者不含磨料的活性液体)的组合,以一定的方式除去多余的材料,从而进行平面化或保持平坦度,以便接纳下一层。这些层以一定的方式组合成堆叠,形成集成电路。由于人们需要具有更高的运行速度、更低的漏电流和减少的能耗的器件,所以这些半导体器件的制造一直在变得越来越复杂。对于器件的结构,这意味着要求更精细的特征几何结构,以及更多的金属化层次。这些越来越严格的器件设计要求促使人们采用越来越小的线路间距,对应于图案密度的增大。器件的更小的规模以及增大的复杂性使得对 CMP 消耗品(例如抛光垫和抛光液)的要求更高。另外,随着集成电路特征尺寸的减小,由 CMP 产生的缺陷,例如划痕,变成了更大的问题。另外,集成电路减小的膜厚度要求在改进缺陷度的同时为晶片基材提供可接受的形貌;这些形貌方面的要求需要基材具有更加严格的平面度、线路凹陷和小特征阵列腐蚀抛光规格。

历史上,浇注聚氨酯抛光垫为用于制造集成电路的大多数抛光操作提供了机械整体性和耐化学性。例如,聚氨酯抛光垫具有足以抵抗撕裂的抗张强度和伸长;避免在抛光过程中发生磨损问题的耐磨性;耐受强酸和强苛性抛光液侵蚀的稳定性。糟糕的是,这种硬的浇注聚氨酯抛光垫容易获得改进的平面化能力,也容易增加缺陷。

M. J. Kulp 在美国专利第 7,169,030 号中揭示了一类具有高抗张模量的聚氨酯抛光垫。这些抛光垫为抛光垫和抛光浆液的几种组合提供极佳的平面化和缺陷度。例如,这些抛光垫在使用含氧化铈的抛光浆液抛光氧化硅/氮化硅应用(例如直接浅沟槽隔离(STI)抛光应用)时能提供极佳的抛光性能。在该说明书中,氧化硅指可用于在半导体器件中形成电介质的氧化硅、氧

化硅化合物和掺杂的氧化硅制剂；氮化硅指可用于半导体应用的氮化硅、氮化硅化合物和掺杂的氮化硅制剂。糟糕的是，对于所有用于目前和将来的半导体晶片所包括的多个基材层的抛光浆液而言，这些抛光垫并非都能提高抛光性能。而且，随着半导体器件成本的下降，仍然需要进一步提高抛光性能。

加快抛光垫的去除速率可以提高产量，从而减少半导体制造工厂的设备占地面积和花费。因为这种提高性能的要求，仍然希望找到具有更高性能的除去基材层的抛光垫。例如，在层间电介质(“ILD”)或金属间电介质(“IMD”)抛光中，除去电介质的氧化物电介质去除速率很重要。使用的电介质氧化物的具体类型包括以下：BPSG、通过四乙氧基硅酸酯分解形成的TEOS、HDP(“高密度等离子体”)和SACVD(“低于大气压的化学气相沉积”)。人们一直需要这样一种抛光垫，该抛光垫具有增加的去除速率以及可接受的缺陷度性质和晶片均匀性。人们尤其希望一种适用于ILD抛光的抛光垫，该抛光垫具有加快的氧化物去除速率以及可接受的平面化和缺陷度抛光性质。

#### 发明内容

本发明提供一种适用于对图案化的含有铜、电介质、阻挡物和钨中至少一种的半导体基材进行抛光的抛光垫，所述抛光垫包含聚合物基质和位于聚合物基质内的空心聚合物颗粒，所述聚合物基质是固化剂与异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇在 $\text{NH}_2$ 与 $\text{NCO}$ 的化学计量比为80-97%的条件下反应的聚氨酯反应产物，所述异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇的未反应 $\text{NCO}$ 含量范围为8.75-9.05重量%，所述固化剂含有能固化异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇形成聚合物基质的固化胺；所述空心聚合物颗粒的平均直径为2-50微米，形成抛光垫的组分的重量%<sub>a</sub>和密度 $\rho_b$ 如下：

$$\frac{\text{重量}\%_a * \text{密度}_b}{\text{密度}_a} = \text{重量}\%_b$$

其中密度 $\rho_a$ 等于平均密度60克/升，

其中密度 $\rho_b$ 等于平均密度5克/升至500克/升，

其中重量%<sub>a</sub>是3.25-4.25重量%，

所述抛光垫的孔隙率为30-60体积%，聚合物基质内的闭孔结构形成围

绕闭孔结构的连续网络。

本发明的另一个实施方式提供一种适用于对图案化的含有铜、电介质、阻挡物和钨中至少一种的半导体基材进行抛光的抛光垫，所述抛光垫包含聚合物基质和位于聚合物基质内的空心聚合物颗粒，所述聚合物基质是固化剂与异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇在  $\text{NH}_2$  与  $\text{NCO}$  的化学计量比为 80-90% 的条件下反应的聚氨酯反应产物，所述异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇的未反应  $\text{NCO}$  含量范围为 8.75-9.05 重量%，所述固化剂含有能固化异氰酸酯封端的聚四亚甲基醚二醇形成聚合物基质的固化胺；所述空心聚合物颗粒的平均直径为 2-50 微米，形成抛光垫的组分的重量%<sub>b</sub> 和密度<sub>b</sub> 如下：

$$\frac{\text{重量}\%_a * \text{密度}_b}{\text{密度}_a} = \text{重量}\%_b$$

其中密度<sub>a</sub> 等于平均密度 60 克/升，

其中密度<sub>b</sub> 等于平均密度 10 克/升至 300 克/升，

其中重量%<sub>a</sub> 是 3.25-3.6 重量%，

所述抛光垫的孔隙率为 35-55 体积%，聚合物基质内的闭孔结构形成围绕闭孔结构的连续网络。

#### 附图说明

图 1 是本发明抛光垫的抛光表面的放大 250 倍的抛光后扫描电子显微照片。

图 2 是本发明抛光垫的抛光表面的放大 500 倍的抛光后扫描电子显微照片。

图 3 是图 1 和图 2 的抛光垫在与图 2 相同的区域内的 500 倍 EDS 图像，说明在用含二氧化硅的抛光浆液抛光后有高浓度硅存在。

#### 发明详述

本发明提供了一种适用于对半导体基材、光学基材和磁性基材中的至少一种进行平面化的抛光垫，该抛光垫包含聚合物基质。该抛光垫特别适合抛光和平面化 ILD 电介质材料，例如在层间电介质(ILD)应用中，但是也可

用于抛光铜或钨之类的金属。所述抛光垫具有比现有的抛光垫更快的去除速率，特别是在抛光开始的最初 30 秒内。抛光初期更快的抛光垫响应可以缩短除去晶片表面上一定量材料所需的抛光时间，从而增加晶片产量。

用热解法二氧化硅进行 ILD 抛光在 30 秒时的去除速率可以大于 3750 Å/分钟。此外，在相同抛光测试中，使用本发明抛光垫在 30 秒时提供的去除速率比使用 IC1010™聚氨酯抛光垫高至少 10%。(IC1010 是罗门哈斯公司或其附属公司的商标。)较佳地，用含二氧化硅的磨料抛光 TEOS 片状晶片时，本发明抛光垫在 30 秒时的去除速率等于或大于 IC1000 抛光垫在 30 秒和 60 秒时的去除速率。IC1000™可增加 TEOS 去除速率，缩短抛光时间，因为它包含往往能赋予由该组分制成的部件热塑性的脂族异氰酸酯。(IC1000 是罗门哈斯公司或其附属公司的商标。)IC1000 抛光垫的热塑性似乎有助于提高抛光垫与晶片之间的接触，从而增加去除速率，直到去除速率达到最大值。增加抛光垫与晶片的接触面积到更高的水平似乎会降低去除速率，因为局部凹凸导致晶片接触压下降。类似地，不包含脂族异氰酸酯的制剂由于交联度或分子量下降而具有更高的热塑性；它们表现出去除速率增加得更快和晶片抛光时间缩短得更快。但是，本发明的抛光垫具有足够的孔隙率水平，从而使抛光垫与晶片的接触在抛光过程的早期就最大化；较高程度的交联似乎能使抛光垫具有足够的局部刚性，从而有利于抛光过程。

尽管调节磨料含量可加快去除速率，但是抛光性能的重要进步在于，相对于 IC1010 抛光垫去除速率的改进不依赖于磨料含量。例如，这有利于加快去除速率和降低缺陷度，并且可减少浆液成本。除了去除速率以外，晶片尺寸不一致也是要考虑的重要的抛光性能。通常，因为抛光的晶片的尺寸一致性对于获得最大数目的良好抛光的芯片非常重要，所以晶片尺寸的不一致性应该小于 6%。

在本说明书中，“聚氨酯”是衍生自二官能或多官能异氰酸酯的产物，例如聚醚脲、聚异氰脲酸酯、聚氨酯、聚脲、聚氨酯脲、它们的共聚物和它们的混合物。浇注聚氨酯抛光垫适用于对半导体基材、光学基材和磁性基材进行平面化。所述抛光垫特别的抛光性质部分源于预聚物多元醇和多官

能异氰酸酯的预聚物反应产物。所述预聚物产物用选自固化多胺、固化多元醇、固化醇胺和它们的混合物的固化剂进行固化，形成抛光垫。已经发现，控制固化剂与预聚物反应产物中未反应 NCO 的比例可以改善多孔抛光垫在抛光过程中的缺陷度性质。

氨基甲酸酯的生产涉及由多官能芳族异氰酸酯和预聚物多元醇制备异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。所述预聚物多元醇是聚四亚甲基醚二醇 [PTMEG]。多官能芳族异氰酸酯的例子包括 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯和它们的混合物。所述多官能芳族异氰酸酯包含小于 20 重量%的脂族异氰酸酯，例如 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和环己烷二异氰酸酯。较佳的是，所述多官能芳族异氰酸酯包含小于 15 重量%的脂族异氰酸酯，更优选包含小于 12 重量%的脂族异氰酸酯。

通常所述预聚物反应产物与以下物质反应，或使用以下的物质固化：固化胺，例如多胺或含多胺的混合物。例如，可以将多胺与醇胺或单胺混合。在本说明书中，多胺包括二胺和其它的多官能胺。示例性的固化多胺包括芳族二胺或多胺，例如 4,4'-亚甲基-二邻氯苯胺[MBCA]、4,4'-亚甲基-二-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)；二甲硫基甲苯二胺；二对氨基苯甲酸-1,3-丙二酯；聚环氧丁烷二对氨基苯甲酸酯；聚环氧丁烷单对氨基苯甲酸酯；聚环氧丙烷二对氨基苯甲酸酯；聚环氧丙烷单对氨基苯甲酸酯；1,2-二(2-氨基苯硫基)乙烷；4,4'-亚甲基-二苯胺；二乙基甲苯二胺；5-叔丁基-2,4-和 3-叔丁基-2,6-甲苯二胺；5-叔戊基-2,4-和 3-叔戊基-2,6-甲苯二胺和氯代甲苯二胺。MBCA 表示优选的固化胺。可以任选地以单独的混合步骤制造用于抛光垫的氨基甲酸酯聚合物，避免使用预聚物。

优选对用来制备所述抛光垫的聚合物的组分进行选择，使得制得的抛光垫具有稳定的形貌，而且可以很容易地重现。例如，当将 4,4'-亚甲基-二-邻氯代苯胺[MBCA]与二异氰酸酯混合起来形成聚氨酯聚合物的时候，经常宜控制单胺、二胺和三胺的含量。对单胺、二胺和三胺的比例的控制有利于将化学比和所得的聚合物分子量保持在稳定的范围内。另外，控制抗氧



化剂之类的添加剂以及水之类的杂质对于生产的稳定性来说常常是很重要的。例如，由于水与异氰酸酯反应生成气态二氧化碳，所以通过控制水的浓度可以影响在聚合物基质中形成孔隙的二氧化碳气泡的浓度。异氰酸酯与外来的水的反应也会减少可以与增链剂反应的异氰酸酯，因此改变化学计量比、交联(如果存在过量的异氰酸酯基)的程度以及所得的聚合物分子量。

所述聚氨酯聚合物材料优选由甲苯二异氰酸酯和聚四亚甲基醚二醇的预聚物反应产物与芳族二胺形成。最优选的芳族二胺是4,4'-亚甲基-二-邻氯代苯胺或4,4'-亚甲基-二-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。较佳的是，所述未反应预聚物的NCO范围是8.75-9.05%。该未反应NCO范围内的合适的预聚物的具体例子是驰姆特(Chemtura)制造的Adiprene®预聚物LF750D。另外，LF750D表示具有低含量游离异氰酸酯的预聚物，其中包含小于0.1重量%的游离2,4-和2,6-TDI单体，其预聚物分子量分布比常规的预聚物更加稳定。这种具有改进的预聚物分子量稳定性和低含量游离异氰酸酯单体的“低游离”预聚物有利于得到更规则的聚合物结构，从而有利于改善抛光垫的稳定性。除了控制未反应的NCO的重量百分数以外，所述固化剂和预聚物反应产物中的OH或NH<sub>2</sub>与未反应的NCO的化学计量比通常为80-97%，优选为80-90%；最佳的是，其中OH或NH<sub>2</sub>与未反应的NCO的化学计量比为83-87%。所述化学计量关系可以通过提供原料的化学计量含量直接获得，或者通过有意使NCO与水反应或使其接触外来水分，反应掉一部分的NCO，从而间接地获得。

如果抛光垫是聚氨酯材料，则完成的抛光垫的密度优选为0.4-0.8克/厘米<sup>3</sup>。完成的聚氨酯抛光垫的密度最优选为0.5-0.75克/厘米<sup>3</sup>。以全部抛光垫制剂为基准计，标称20微米孔或空心聚合物颗粒的加载密度(浇注前)为3.25-4.25重量%、优选为3.25-3.6重量%的空心聚合物颗粒能产生所需密度和极佳的抛光结果。尤其是空心聚合物颗粒能在整个聚合物基质中产生无规孔分布。具体而言，所述抛光垫具有闭孔结构，所述聚合物基质围绕闭孔结构形成连续网络。尽管具有该高孔隙率，但是抛光垫的肖氏D硬度(Shore D hardness)通常为44-54。在本说明书中，肖氏D测试包括：将抛

光垫样品在 50% 相对湿度和 25℃ 条件下放置 5 天来进行调理，然后测试，使用 ASTM D2240 所述的方法以提高硬度测试的重复性。

空心聚合物颗粒的重均直径为 2-50 微米。在本说明书中，重均直径表示浇注前空心聚合物颗粒的直径；所述颗粒可具有球形或非球形的形状。最优选空心聚合物颗粒具有球形形状。空心聚合物颗粒的重均直径优选为 2-40 微米。空心聚合物颗粒的重均直径最优选为 10-30 微米；这些空心聚合物颗粒的平均密度通常为 60 克/升。在本说明书中，空心聚合物颗粒的平均密度表示在 1 升体积内的空心颗粒的密堆积非挤压密度。平均直径为 35-50 微米的空心颗粒通常具有较低的密度，平均为 42 克/升，这是因为它是孔和壁更少的材料。通过以下方式将不同尺寸和类型的空心颗粒以相同的孔体积加入：用一种尺寸的空心聚合物颗粒的质量除以其密度得到孔的体积。然后将该体积乘以另一种孔的密度来确定该尺寸和类型的空心聚合物颗粒的质量，从而给出相同的孔体积。例如，含 3 重量% 的密度为 60 克/升的 20 微米空心聚合物颗粒的制剂相当于含 2.1 重量% 的密度为 40 克/升的 42 微米空心聚合物颗粒，如以下方程式所示：

$$\frac{\text{重量}\%_a \times \text{密度}_b}{\text{密度}_a} = \text{重量}\%_b$$

在形成本发明的抛光垫中，密度<sub>a</sub>等于平均密度 60 克/升，密度<sub>b</sub>是平均密度 5 克/升至 500 克/升，重量%<sub>a</sub>是 3.25-4.25 重量%。较佳地，密度<sub>b</sub>是平均密度 10 克/升至 150 克/升，重量%<sub>a</sub>是 3.25-3.6 重量%。

膨胀型空心聚合物颗粒的重均直径的标称范围是 15-90 微米。此外，高孔隙率和小孔径的组合特别有利于降低缺陷度。但是，如果孔隙率太高，则抛光垫丧失机械完整性和强度。例如，加入占抛光层 30-60 体积% 的重均直径为 2-50 微米的空心聚合物颗粒有利于降低缺陷度。而且，保持孔隙率在 35-55 体积% 或 35-50 体积% 有利于提高去除速率。在本说明书中，孔隙率体积百分数表示按照以下方式确定的孔的体积百分数：1) 从无孔隙的聚合物的标称密度中减去测得的制剂密度，从而确定 1 厘米<sup>3</sup> 制剂中“丢失的”聚合物的质量；然后 2) 将“丢失的”聚合物的质量除以无孔隙的聚合物的标称密度，以确定从 1 厘米<sup>3</sup> 制剂中丢失的聚合物的体积，再乘以 100，从而转化为孔隙率体积百分数。或者，可以按照以下方式确定制剂中孔的

体积百分数或孔隙率体积百分数：1) 从 100 克中减去 100 克制剂中空心聚合物颗粒的质量，以确定 100 克制剂中聚合物基质的质量；2) 将聚合物基质的质量除以聚合物的标称密度，以确定 100 克制剂中聚合物的体积；3) 将 100 克制剂中空心聚合物颗粒的质量除以空心聚合物颗粒的标称密度，以确定 100 克制剂中空心聚合物颗粒的体积；4) 将 100 克制剂中聚合物的体积与 100 克制剂中空心颗粒或孔的体积相加，以确定 100 克制剂的体积；然后 5) 将 100 克制剂中空心颗粒或孔的体积除以 100 克制剂的总体积，再乘以 100，得到制剂中孔或孔隙率的体积百分数。这两种方法对于孔隙率或孔的体积百分数将给出类似的结果，但是如果加工中的参数如反应放热将导致空心聚合物颗粒或微球膨胀超过它们的标称“膨胀体积”，则第二种方法给出的孔或孔隙率的体积百分数将小于第一种方法。因为在具体的孔或孔隙率水平下，孔径的减少往往增加抛光速率，所以控制浇注过程中的放热非常重要，从而防止预膨胀的空心聚合物颗粒或微球进一步膨胀。例如，浇注到室温模具中、限制饼高度、降低预聚物温度、降低固化胺温度、减少 NCO 和限制游离 TDI 单体都有利于减少异氰酸酯反应产生的放热。

对于大部分常规多孔抛光垫，抛光垫调理如金刚石盘调理有利于增加去除速率和改善晶片尺寸的不一致性。尽管调理可以以周期(例如各晶片加工后 30 秒)或连续的方式进行，但是连续的调理有利于建立稳定的抛光条件，从而提高对去除速率的控制。调理作用通常提高抛光垫去除速率，防止由于抛光垫表面磨损引起去除速率衰减。具体而言，磨料调理形成能在抛光过程中捕获热解法二氧化硅颗粒的粗糙表面。图 1-3 显示了二氧化硅颗粒能累积在与抛光垫孔相邻的粗糙表面上。二氧化硅颗粒这样累积到抛光垫中似乎能促进高去除速率，从而增加抛光垫的效率。除了调理以外，凹槽和穿孔能进一步促进浆液分布、抛光均匀性、碎片去除和基材去除速率。

### 实施例

通过以下方法制备聚合物垫材料：将不同量的作为氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯与 4,4'-亚甲基-二-邻氯苯胺[MBCA]混合，在本发明实施例中，预聚物为 49℃，MBCA 为 115℃(对比例中，预聚物为 43-63℃)。具体而言，

某些甲苯二异氰酸酯[TDI]与聚四亚甲基醚二醇[PTMEG]预聚物使抛光垫具有不同的性质。在预聚物与增链剂混合之前或之后，将氨基甲酸酯/多官能胺混合物与空心聚合物微球(EXPANCEL<sup>®</sup> 551DE20d60 或 551DE40d42, 由埃左诺贝(AkzoNobel)制造)混合。在加入多官能胺之前将空心聚合物微球与预聚物以 60rpm 的转速混合，然后将混合物以 4500 rpm 的转速混合，或者将空心聚合物微球加入到在 3600 rpm 转速的混合头中的氨基甲酸酯/多官能胺混合物中。微球的重均直径为 15-50 微米，范围为 5-200 微米。将最终的混合物转移到模具中，使其胶凝约 15 分钟。

然后，将模具放到固化箱中，按照以下的历程固化：在三十分钟内从环境温度升高到设定的 104℃，在 104℃保持 15.5 个小时，在两小时内从设定的 104℃降低到 21℃。对比例 F-K 使用更短的固化历程，在 100℃保持约 8 小时。然后，将模塑制品“切割”为薄片，在室温下在表面上加工宏观通道或凹槽 — 在更高的温度下切割会提高表面粗糙度和薄片厚度的均一性。如表中所示，样品 1-2 表示本发明的抛光垫，样品 A-Z 表示对比例。

表 1

| 制剂 | 制剂       | NCO (重量%) | 预聚物            | 化学计量 (%) | 空心聚合物球 (重量%) | 标称球直径 (微米) |
|----|----------|-----------|----------------|----------|--------------|------------|
| 1  | MJK1859C | 8.75-9.05 | LF750D         | 85       | 3.36         | 20         |
| 2  | MJK1859C | 8.75-9.05 | LF750D         | 85       | 3.36         | 20         |
| A  | S58      | 8.75-9.05 | LF750D         | 85       | 2.25         | 40         |
| B  | T58      | 8.75-9.05 | LF750D         | 85       | 3.21         | 20         |
| C  | S52      | 8.75-9.05 | LF750D         | 105      | 0.75         | 40         |
| D  | S53      | 8.75-9.05 | LF750D         | 85       | 0.75         | 40         |
| E  | T53      | 8.75-9.05 | LF750D         | 85       | 1.07         | 20         |
| F  | MJK3101A | 11.4-11.8 | Royalcast 2505 | 85       | 3.01         | 20         |
| G  | MJK3101C | 11.4-11.8 | Royalcast 2505 | 85       | 3.01         | 20         |
| H  | MJK3101B | 11.4-11.8 | Royalcast 2505 | 95       | 2.93         | 20         |
| I  | MJK3101D | 11.4-11.8 | Royalcast 2505 | 95       | 2.93         | 20         |
| J  | MJK1864A | 11.4-11.8 | Royalcast 2505 | 105      | 2.86         | 20         |
| K  | MJK1864J | 11.4-11.8 | Royalcast 2505 | 105      | 2.86         | 20         |
| L  | MJK3122B | 8.75-9.05 | LF750D         | 85.00    | 3.87         | 20         |
| M  | MJK3122F | 8.75-9.05 | LF750D         | 90.00    | 3.83         | 20         |
| N  | MJK3122E | 8.75-9.05 | LF750D         | 95.00    | 3.79         | 20         |
| O  | MJK3122D | 8.75-9.05 | LF750D         | 100.00   | 3.74         | 20         |
| P  | MJK3122A | 8.45-8.75 | LF750D         | 105.00   | 3.70         | 20         |
| Q  | MJK3122C | 8.45-8.75 | LF750D         | 110.00   | 3.66         | 20         |
| R  | VP3000   | 7.1-7.4   | LF600D         | 85       | 1.8          | 40         |
| S  | MJK1803C | 8.75-9.05 | LF750D         | 90.00    | 2.94         | 20         |
| T  | MJK1803E | 8.75-9.05 | LF750D         | 90.00    | 2.94         | 20         |
| U  | MJK1803A | 8.75-9.05 | LF750D         | 115.00   | 2.94         | 20         |
| V  | MJK1803F | 8.75-9.05 | LF750D         | 115.00   | 2.94         | 20         |
| W  | MJK1803D | 8.75-9.05 | LF750D         | 90.00    | 2.20         | 20         |
| X  | MJK1803H | 8.75-9.05 | LF750D         | 90.00    | 2.20         | 20         |
| Y  | MJK1803B | 8.75-9.05 | LF750D         | 115.00   | 2.20         | 20         |
| Z  | MJK1803G | 8.75-9.05 |                | 115.00   | 2.20         | 20         |

Adiprene LF600D、LF750D 和 Royalcast 2505 相当于甲苯二异氰酸酯和由驰姆特 (Chemtura) 制造的 PTMEG 产品的掺混物。LF600D 和 LF750D 是低游离异氰酸酯含量的预聚物，而 Royalcast 2505 具有高含量的游离异氰酸酯单体。

使用应用材料公司 (Applied Materials, Inc.) 的 Mirra® 抛光机测试实施例的抛光垫，采用的台板转速为 93 rpm，晶片支架头转速为 87rpm，下向力为 5psi，对 TEOS 片状晶片进行抛光。所用的抛光浆液是 ILD3225，作为与去离子水的 1:1 混合物使用，以 150 毫升/分钟的速率施加在抛光垫表面上。使用 Diagrid® AD3BG-150855 调理盘，通过原位调理工艺对抛光垫进行金刚石调理。将 TEOS 片状晶片抛光 30 秒或 60 秒，用实施例垫进行测试还包括用 IC1010 垫抛光晶片作为基线。重点是相对于 IC1010 的 30 秒抛光速率，因为它们与标准抛光垫相比在缩短抛光时间上具有最大的效应。抛光结果列于下表 2。

表 2

| 制剂 | 制剂       | 空心聚合物球<br>(重量%) | 标称球<br>直径(微米) | 在30秒<br>的RR<br>(Å/分钟) | RR, 30<br>秒 标<br>称 | 在60秒<br>的RR<br>(Å/分钟) | RR,<br>60 秒<br>标称 | NU,<br>% |
|----|----------|-----------------|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|----------|
| 目标 |          |                 |               | >3750                 | ≥1.10              | ≥4100                 | ≥1.08             | < 6.0    |
| 1  | MJK1859C | 3.36            | 20            | 3778                  | 1.18               | 4183                  | 1.15              | 2.5      |
| 2  | MJK1859C | 3.36            | 20            | 3949                  | 1.10               | 4235                  | 1.08              | 5.7      |
| A  | S58      | 2.25            | 40            | 3802                  | 1.08               | 4263                  | 1.10              | 3.0      |
| B  | T58      | 3.21            | 20            | 4043                  | 1.15               | 4414                  | 1.17              | 2.8      |
| C  | S52      | 0.75            | 40            | 3786                  | 1.07               | 4070                  | 1.04              | 5.5      |
| D  | S53      | 0.75            | 40            | 3582                  | 1.02               | 4043                  | 1.01              | 3.4      |
| E  | T53      | 1.07            | 20            | 3736                  | 1.06               | 4175                  | 1.05              | 3.1      |
| F  | MJK3101A | 3.01            | 20            | 3303                  | 0.94               | 3755                  | 0.95              | 4.2      |
| G  | MJK3101C | 3.01            | 20            | 3123                  | 0.89               | 3600                  | 0.91              | 4.6      |
| H  | MJK3101B | 2.93            | 20            | 3162                  | 0.90               | 3652                  | 0.92              | 4.6      |
| I  | MJK3101D | 2.93            | 20            | 3087                  | 0.88               | 3587                  | 0.91              | 4.5      |
| J  | MJK1864A | 2.86            | 20            | 3180                  | 0.91               | 3611                  | 0.91              | 4.3      |
| K  | MJK1864J | 2.86            | 20            | 3114                  | 0.89               | 3583                  | 0.91              | 5.4      |
| L  | MJK3122B | 3.87            | 20            | 3886                  | 1.09               | 4219                  | 1.07              | 6.0      |
| M  | MJK3122F | 3.83            | 20            | 3788                  | 1.06               | 4050                  | 1.03              | 6.0      |
| N  | MJK3122E | 3.79            | 20            | 3747                  | 1.05               | 4079                  | 1.04              | 11.4     |
| O  | MJK3122D | 3.74            | 20            | 3715                  | 1.04               | 4015                  | 1.02              | 7.8      |
| P  | MJK3122A | 3.70            | 20            | 3683                  | 1.03               | 3915                  | 1.00              | 7.1      |
| Q  | MJK3122C | 3.66            | 20            | 3450                  | 0.97               | 3647                  | 0.93              | 8.4      |
| R  | VP3000   | 1.8             | 40            |                       |                    | 3330                  | 0.80              | 2.3      |
| S  | MJK1803C | 2.94            | 20            | 3893                  | 1.06               | 4219                  | 1.03              | 3.2      |
| T  | MJK1803E | 2.94            | 20            | 4025                  | 1.11               | 4251                  | 1.05              | 7.6      |
| U  | MJK1803A | 2.94            | 20            | 3803                  | 1.03               | 4025                  | 0.98              | 4.8      |
| V  | MJK1803F | 2.94            | 20            | 3673                  | 1.01               | 3856                  | 0.95              | 8.2      |
| W  | MJK1803D | 2.20            | 20            | 3688                  | 1.00               | 4029                  | 0.98              | 3.8      |
| X  | MJK1803H | 2.20            | 20            | 3692                  | 1.01               | 3976                  | 0.98              | 5.5      |
| Y  | MJK1803B | 2.20            | 20            | 3783                  | 1.03               | 4053                  | 0.99              | 4.6      |
| Z  | MJK1803G | 2.20            | 20            | 3654                  | 1.00               | 3859                  | 0.95              | 7.6      |

这些数据表明加载 3.36 重量%的空心聚合物微球能出乎意料的提高去除速率。具体而言, 样品 1 和 2 在 30 秒和 60 秒都具有极佳的去除速率。样品 1 和 2 在 30 秒的去除速率表明, 在缩短的抛光过程的早期抛光垫具有高去除速率, 从而提供更高产量的抛光工艺。含有 3.01(对于相同的预聚物为 2.94)或 3.66 重量%及更多上述物质的对比比例在 30 秒的去除速率较低, 并且总去除速率较低。另外, 图 1-3 显示了抛光垫的表面似乎能将热解法二氧化硅捕获到对抛光有利的位置。这种对热解法二氧化硅的亲合力似乎有利于提高抛光性能。

表 3

| 制剂  | 制剂       | 空心聚合物球 (重量%) | 标称球直径 (微米) | 基于制剂的<br>cm <sup>3</sup> 制剂中<br>计算的球# | 基于垫密度的<br>cm <sup>3</sup> 制剂中计算<br>的球# | 计算的球#的<br>差异 |
|-----|----------|--------------|------------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------------|
| 优选的 |          | >3.1         | 20         | >9.25E+07                             |                                        |              |
| 1   | MJK1859C | 3.36         | 20         | 9.79E+07                              | 9.50E+07                               | 2.89E+06     |
| 2   | MJK1859C | 3.36         | 20         | 9.79E+07                              | 9.34E+07                               | 4.42E+06     |
| A   | S58      | 2.25         | 40         | 1.18E+07                              | 1.27E+07                               | -8.73E+05    |
| B   | T58      | 3.21         | 20         | 9.52E+07                              | 1.05E+08                               | -9.55E+06    |
| C   | S52      | 0.75         | 40         | 5.30E+06                              | 5.95E+06                               | -6.53E+05    |
| D   | S53      | 0.75         | 40         | 5.30E+06                              | 5.80E+06                               | -4.99E+05    |
| E   | T53      | 1.07         | 20         | 4.25E+07                              | 4.33E+07                               | -8.60E+05    |
| F   | MJK3101A | 3.01         | 20         | 9.21E+07                              | 1.10E+08                               | -1.80E+07    |
| G   | MJK3101C | 3.01         | 20         | 9.21E+07                              | 9.56E+07                               | -3.46E+06    |
| H   | MJK3101B | 2.93         | 20         | 9.04E+07                              | 1.10E+08                               | -2.00E+07    |
| I   | MJK3101D | 2.93         | 20         | 9.04E+07                              | 9.55E+07                               | -5.01E+06    |
| J   | MJK1864A | 2.86         | 20         | 8.90E+07                              | 9.56E+07                               | -6.53E+06    |
| K   | MJK1864J | 2.86         | 20         | 8.90E+07                              | 9.98E+07                               | -1.07E+07    |
| L   | MJK3122B | 3.87         | 20         | 1.07E+08                              | 1.14E+08                               | -7.20E+06    |
| M   | MJK3122F | 3.83         | 20         | 1.06E+08                              | 1.30E+08                               | -2.40E+07    |
| N   | MJK3122E | 3.79         | 20         | 1.05E+08                              | 1.18E+08                               | -1.32E+07    |
| O   | MJK3122D | 3.74         | 20         | 1.04E+08                              | 1.17E+08                               | -1.26E+07    |
| P   | MJK3122A | 3.70         | 20         | 1.04E+08                              | 1.20E+08                               | -1.63E+07    |
| Q   | MJK3122C | 3.66         | 20         | 1.03E+08                              | 1.22E+08                               | -1.92E+07    |
| R   | VP3000   | 1.8          | 40         | 1.00E+07                              | 2.98E+07                               | -1.98E+07    |
| S   | MJK1803C | 2.94         | 20         | 9.01E+07                              | 9.21E+07                               | -2.02E+06    |
| T   | MJK1803E | 2.94         | 20         | 9.01E+07                              | 1.06E+08                               | -1.60E+07    |
| U   | MJK1803A | 2.94         | 20         | 9.01E+07                              | 1.07E+08                               | -1.68E+07    |
| V   | MJK1803F | 2.94         | 20         | 9.01E+07                              | 1.17E+08                               | -2.70E+07    |
| W   | MJK1803D | 2.20         | 20         | 7.41E+07                              | 6.82E+07                               | 5.91E+06     |
| X   | MJK1803H | 2.20         | 20         | 7.41E+07                              | 9.73E+07                               | -2.32E+07    |
| Y   | MJK1803B | 2.20         | 20         | 7.41E+07                              | 8.71E+07                               | -1.31E+07    |
| Z   | MJK1803G | 2.20         | 20         | 7.41E+07                              | 9.45E+07                               | -2.04E+07    |

表 3 说明空心聚合物微球的加载含量为每立方厘米垫制剂中超过 1000000 个微球。

下表 4 显示了预聚物的%NCO, 并比较了 MBCA 固化的弹性体的机械强度性质, 该弹性体无填料或孔隙, 由使用 ASTM D412 方法进行测试中所用的制剂例子中的预聚物制得。所示的抗张性质如 ASTM D1566-08A 所定义。另外, 表 4 显示了如预聚物制造商所报的用 MBCA 固化的预聚物的标称密度。



表 4

| 预聚物                | 预聚物<br>NCO (重量<br>%) | 抗张强度, 未填<br>充的用 MBCA<br>固化的, psi (兆<br>帕) | 在 100%伸长<br>时的抗张应<br>力, psi (兆帕) | 在 200%伸<br>长时的抗张<br>应力, psi<br>(兆帕) | 标称聚合物<br>密度 (克/厘<br>米 <sup>3</sup> ) |
|--------------------|----------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Adiprene<br>LF600D | 7.1-7.4              | 6700 (46.2)                               | 3600 (24.8)                      | 4800 (33.1)                         | 1.16                                 |
| Adiprene<br>LF750D | 8.75-9.05            | 7100 (48.9)                               | 5300 (36.5)                      | 5900 (40.7)                         | 1.20                                 |
| Royalcast<br>2505  | 11.4-11.8            | 9200 (63)                                 | -                                | -                                   | 1.21                                 |

表 4 说明, 除了填料浓度以外, 抛光垫的机械性质似乎也能影响抛光性能。具体而言, 含 LF600D 的对比例 R 的聚合物似乎不具备能够在热解法二氧化硅抛光中获得高去除速率的足够刚性, 其 100%模量是最好的证明; 用 Royalcast® 2505 准预聚物制备的对比例 F-K 对于热解法二氧化硅抛光的高去除速率而言似乎刚性又过高。由 Royalcast 2505 浇注的聚氨酯材料很脆, 在伸长到 100%之前就破裂了。

总体而言, 所述抛光垫能有效地抛光铜、电介质、阻挡物和钨晶片。具体而言, 所述抛光垫可用于 ILD 抛光, 尤其是热解法二氧化硅的 ILD 抛光应用。抛光垫迅速进入有效抛光阶段, 在 30 秒时具有高去除速率。本发明的抛光垫在 30 秒和 60 秒的去除速率都超过 IC1000 抛光垫在 30 秒和 60 秒的去除速率。与常规多孔抛光垫相比, 本发明抛光垫的这种快速抛光响应有利于高晶片生产量。

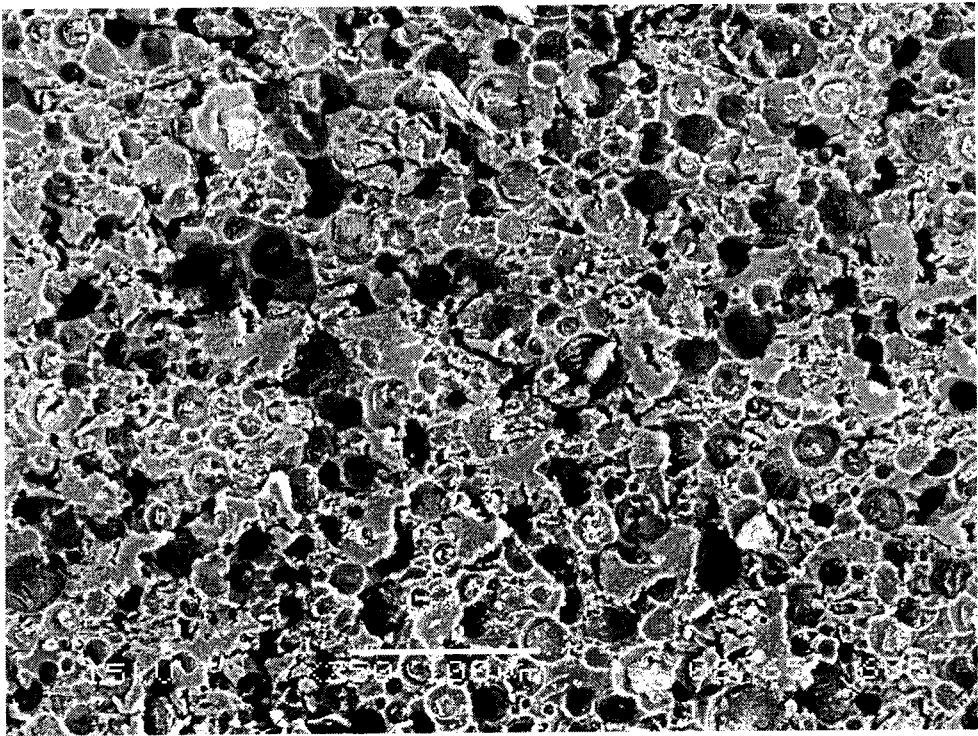
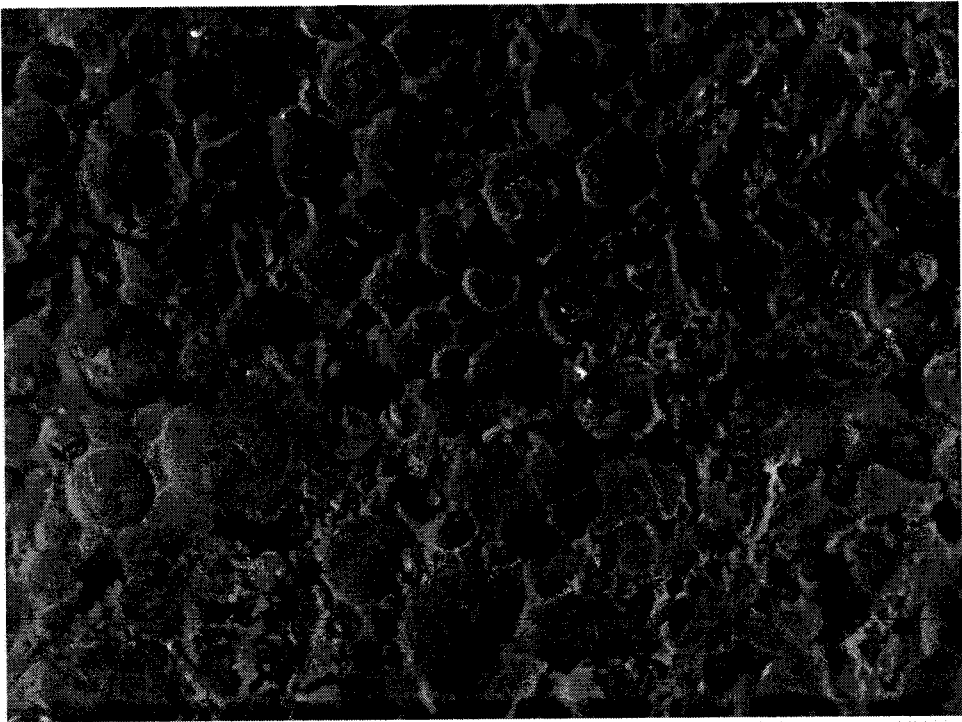
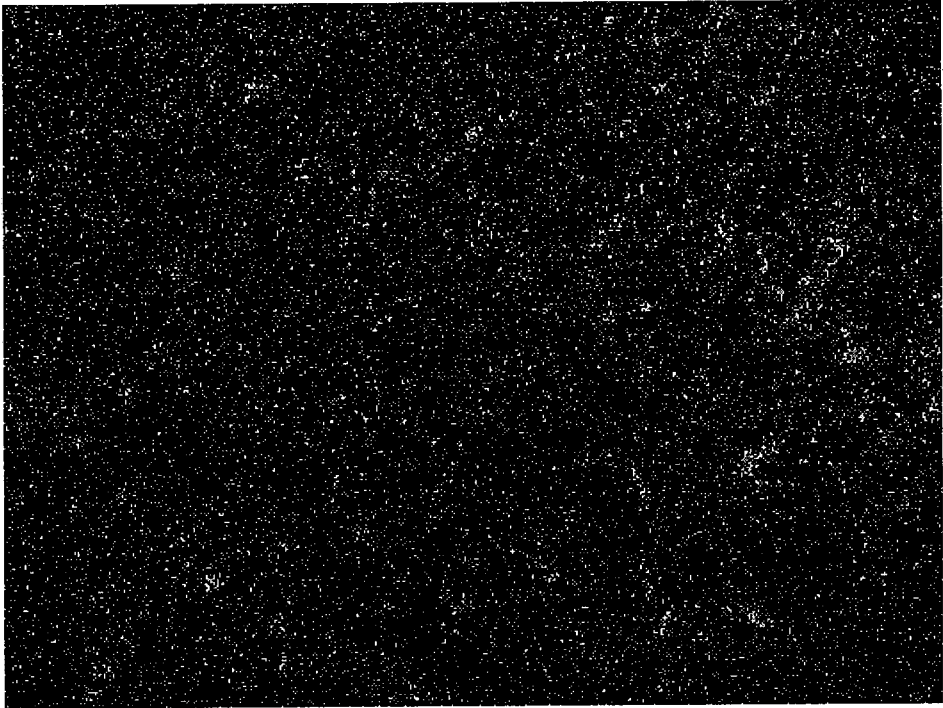


图 1



电子图像 1

图 2



Si Ka1

图 3