



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112775823 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(21) 申请号 202011253564.8

C08L 75/04 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.11

(30) 优先权数据

10-2019-0143412 2019.11.11 KR

(71) 申请人 SKC索密思株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 许惠暎 尹钟旭 甄明玉 徐章源

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 王卫彬 金学来

(51) Int. Cl.

B24B 37/24 (2012.01)

B24B 37/26 (2012.01)

B24D 18/00 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

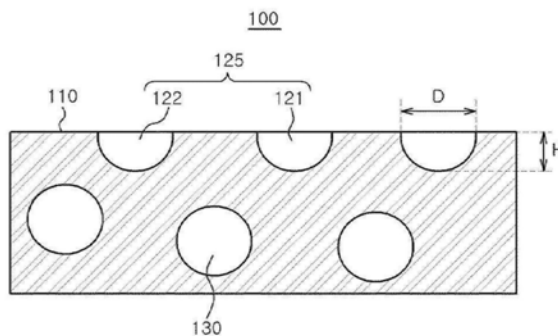
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

抛光垫及其制造方法和利用其的半导体器件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种抛光垫及其制造方法和利用其的半导体器件的制造方法。根据本发明的抛光垫,通过将气孔区域和非气孔区域的模量平均值调节为0.5GPa至1.6GPa,从而实现抛光垫的优异的寿命特性,而且可以改善在半导体衬底的表面上出现的划痕和表面缺陷,还可以进一步提高抛光速率。



1. 一种抛光垫,其特征在于,包括:

抛光层,包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域,根据如下式1的所述气孔区域和所述非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa;

[式1]

(气孔区域的模量+非气孔区域的模量)/2。

2. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述气孔区域和非气孔区域的模量分别为0.5GPa至2.0GPa,

所述气孔区域和非气孔区域的模量差的绝对值小于1GPa。

3. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光层包括由包含氨基甲酸酯预聚物、固化剂和发泡剂的组合物形成的固化产物,

以100重量份的所述氨基甲酸酯预聚物为基准,所述固化剂的含量为18重量份至27重量份。

4. 如权利要求3所述的抛光垫,其特征在于,所述固化剂包括选自4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)、二乙基甲苯二胺、二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜、间苯二甲胺、异佛尔酮二胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、聚丙烯二胺、聚丙烯三胺和双(4-氨基-3-氯苯基)甲烷中的至少一种。

5. 如权利要求3所述的抛光垫,其特征在于,所述组合物还包括表面活性剂,

所述硅元素源自所述发泡剂和所述表面活性剂,

所述抛光层中硅元素的含量为5ppm至500ppm,

所述氨基甲酸酯预聚物具有8重量%至9.4重量%的异氰酸酯端基含量(NCO%)。

6. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光垫具有80N/mm²至130N/mm²的模量,0.7g/cm³至0.9g/cm³的比重,以及45肖氏D至65肖氏D的25℃下的表面硬度。

7. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光垫的模量为85N/mm²至130N/mm²,

所述气孔区域和所述非气孔区域的模量的平均值为0.6GPa至1.6GPa,

所述气孔区域和所述非气孔区域的模量差的绝对值为0.02GPa至0.8GPa。

8. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述多个气孔的数均直径为10μm至60μm。

9. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光层的每单位面积的所述气孔区域和所述非气孔区域的面积比是1:0.6至2.4。

10. 如权利要求1所述的抛光垫,其特征在于,所述抛光垫对于钨具有725Å/分钟至803Å/分钟的抛光速率,

所述抛光垫对于氧化物具有2750Å/分钟至2958Å/分钟的抛光速率,所述抛光垫对于氧化物和钨分别具有2%至4.5%的抛光不均匀度。

抛光垫及其制造方法和利用其的半导体器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可适用于半导体的化学机械抛光 (CMP) 工艺中的抛光垫, 该抛光垫的制造方法以及利用上述抛光垫的半导体器件的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体制造工艺中, 化学机械抛光 (CMP, Chemical Mechanical Polishing) 工艺是指在将晶圆 (wafer) 等半导体衬底附着至压头, 并且接触至形成于压板 (platen) 上的抛光垫的表面的情况下, 提供浆料以化学方式使半导体衬底的表面进行反应的同时, 通过使压板和压头进行相对运动, 将半导体衬底的表面的凹凸部分进行机械平坦化的工艺。

[0003] 抛光垫作为在如上述的CMP工艺中起重要作用的必要原材料, 通常包括由聚氨酯类树脂形成的抛光层和支撑层, 抛光垫的表面上设有可处理浆料的大量流动的凹槽 (groove) 和支撑微细流动的气孔 (pore)。抛光层的气孔, 可以通过利用具有微细中空结构的固体发泡剂、利用挥发性液体的液体发泡剂、惰性气体等气态发泡剂等而形成, 或通过化学反应产生气体而形成。

[0004] 包括上述气孔的抛光层在CMP工艺中直接与半导体衬底的表面相互作用, 因此影响半导体衬底的表面的加工质量。尤其是, 可以根据抛光层的成分、物性和气孔形状敏感地改变CMP工艺的抛光速率和划痕等缺陷 (defect) 的发生率。另外, 当上述表面划痕等缺陷的发生率增加时, 抛光速率可能会降低, 导致半导体衬底的质量可能会劣化。

[0005] 因此, 持续要求进行通过使CMP工艺中在半导体衬底上出现的划痕和表面缺陷的最小化来提高抛光速率的研究。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] (专利文献1) 韩国授权专利第10-1608901号

发明内容

[0009] 本发明为了解决上述现有技术中的问题而设计。

[0010] 本发明要解决的技术问题是, 提供一种通过控制气孔区域和非气孔区域的模量, 从而可以改善出现在半导体衬底表面上的划痕和表面缺陷, 以及可以进一步提高抛光速率的抛光垫及其制造方法。

[0011] 另外, 本发明的目的在于, 提供一种利用上述抛光垫对氧化层和钨层的抛光对象层均有用的半导体器件的制造方法。

[0012] 为了实现上述目的, 作为一实施方式, 提供一种抛光垫, 包括: 抛光层, 包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域, 根据如下式1的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa;

[0013] [式1]

[0014] (气孔区域的模量+非气孔区域的模量)/2。

[0015] 作为另一实施方式,提供一种抛光垫的制造方法,该方法包括通过混合氨基甲酸酯预聚物,固化剂和发泡剂来制造原料混合物的步骤,以及,将上述原料混合物注入至模具内并进行固化的步骤;上述抛光垫包括抛光层,抛光层包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域,根据如上述的式1的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa。

[0016] 作为又另一实施方式,提供一种半导体器件的制造方法,该方法包括提供抛光垫的步骤,在上述抛光垫上设置抛光对象的步骤,通过相对于上述抛光垫旋转上述抛光对象来抛光上述抛光对象的步骤;上述抛光垫包括抛光层,抛光层包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域,根据如上述的式1的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa。

[0017] 根据上述实施方式的抛光垫,通过控制气孔区域和非气孔区域的模量,从而实现抛光垫的优异的寿命特性,而且可以改善在半导体衬底的表面上出现的划痕和表面缺陷,还可以进一步提高抛光速率。

附图说明

[0018] 图1为示出根据一实施方式的抛光层的顶面的示意图。

[0019] 图2为示出根据一实施方式的抛光层的一截面的截面示意图。

[0020] 图3为示出根据一实施方式的使用抛光垫对抛光对象进行抛光的过程的示意图。

[0021] 图4为根据一实施方式的半导体器件制造工艺的流程示意图。

[0022] 附图标记说明:

[0023] 100:抛光层

[0024] 110:非气孔区域 125:气孔区域

[0025] 121,122:开气孔 130:闭气孔

[0026] 200:半导体衬底 210:抛光对象层

[0027] D:开气孔的平均直径

[0028] H:开气孔的平均深度

[0029] 410:抛光垫 420:基座

[0030] 430:半导体衬底 440:喷嘴

[0031] 450:抛光浆料 460:抛光头

[0032] 470:调节器

[0033] 优选具体实施方式

[0034] 在以下实施方式的说明中,当将每个层、垫或片材等记载为设置于每个层、垫或片材等之上(on)或之下(under)时,之上(on)或之下(under)包括直接(directly)或间接(indirectly)地通过其他构成要素设置的情况。

[0035] 另外,以附图为准描述对于各个构成要素的顶部/底部的基准。为了说明,附图中的各个构成要素的尺寸可能被放大,但这并不意味着其为实际应用的尺寸。

[0036] 另外,应当理解,除非另有说明,否则在所有情况下,用术语“约”修饰表示本说明书中描述的构成成分的物性值、尺寸等的所有数字范围。

[0037] 抛光垫

[0038] 根据一实施方式的抛光垫包括抛光层,所述抛光层包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域,根据如下式1的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa;

[0039] [式1]

[0040] (气孔区域的模量+非气孔区域的模量)/2。

[0041] 根据本发明一实施方式,通过调节上述气孔区域和非气孔区域的模量控制其平均值,从而实现抛光垫的优异的寿命特性,而且可以改善CMP工艺中在半导体衬底的表面上出现的划痕和表面缺陷,还可以进一步提高抛光速率。

[0042] 抛光层

[0043] 根据本发明的一实施方式,上述抛光垫包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域的抛光层。

[0044] 具体地,如图1至图3所示,上述抛光层100包括具有多个气孔121,122,130的气孔区域125及不具有气孔的非气孔区域110。

[0045] 上述多个气孔的数均直径可以为约10 μm 至60 μm 。更详细地,上述气孔的数均直径可以为约12 μm 至约50 μm 。更详细地,上述气孔的数均直径可以为约12 μm 至约40 μm 。上述气孔的数均直径可以定义为通过将多个气孔直径之和除以多个气孔数量而获得的平均值。

[0046] 上述抛光层包括闭气孔130和开气孔121,122。上述闭气孔设置在上述抛光层内。

[0047] 上述开气孔是设置于上述抛光层的顶面上并暴露于外部的开气孔。上述开气孔包括设置于上述抛光层的顶面上的第一开气孔121和第二开气孔122。上述第一开气孔和上述第二开气孔彼此相邻,彼此隔开。

[0048] 上述开气孔的平均直径D可以为约20 μm 至约40 μm ,上述开气孔的平均深度H可以为约20 μm 至约40 μm 。

[0049] 上述非气孔区域110相当于上述第一开气孔121和上述第二开气孔122之间的区域。即,上述非气孔区域可以是上述第一开气孔和上述第二开气孔之间的平坦表面。更详细地,上述非气孔区域可以是除上述开气孔以外的区域。

[0050] 如图3所示,上述抛光层可以直接接触如半导体衬底200的抛光对象。即,上述抛光层可以直接接触半导体衬底等抛光对象,并且可以直接参与对上述抛光对象的抛光。

[0051] 根据本发明的一实施方式,上述气孔区域125和上述非气孔区域110的模量的平均值可以为0.5GPa至1.6GPa,0.6GPa至1.6GPa,0.6GPa至1.5GPa,0.9GPa至1.4GPa,或1.0GPa至1.35GPa。此时,上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值可以如下获得,即分别通过纳米压头(anoindenter,Bruker公司TI-950)以100 μN 力(force)对上述气孔区域和非气孔区域施加压力,通过绘制(plot)在停止压力之后出现的应变(strain)和应力(stress),通过斜率计算出模量(modulus),然后可以获得其平均值。

[0052] 当具有上述范围的气孔区域125和非气孔区域110的模量的平均值时,可以提高对氧化物和钨的抛光速率和不均匀度,并且可以显著减少在半导体衬底的表面上出现的划痕。

[0053] 另一方面,当上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值小于上述范围时,抛光垫的寿命可能降低,钨的抛光速率可能过度增加,并且不均匀度可能变差。另外,当上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值超过上述范围时,对氧化物的抛光速率可能过高,不

均匀度可能变差,并且在半导体衬底的表面上出现的划痕显著增加。

[0054] 上述气孔区域的模量可以为0.5GPa至2.0GPa,0.8GPa至1.8GPa,0.9GPa至1.6GPa,或0.98GPa至1.6GPa。

[0055] 另外,非气孔区域的模量可以为0.5GPa至2.0GPa,0.8GPa至1.6GPa,0.9GPa至1.5GPa,或1.05GPa至1.3GPa。

[0056] 另外,上述气孔区域与非气孔区域之间的模量差的绝对值可以小于1GPa,0.02GPa至0.8GPa,0.02GPa至0.6GPa,0.02GPa至0.55GPa,0.03GPa至0.53GPa,或0.03GPa至0.5GPa。随着上述气孔区域和非气孔区域的模量差减小,可以提高抛光速率,并且可以减少出现在半导体衬底的表面上的划痕。

[0057] 如果,上述气孔区域的模量和非气孔区域的模量中任一模量过高或过低,由此导致其差值增加,则在半导体衬底的表面上出现的划痕显著增加,并且可能对抛光速率产生不利影响。

[0058] 另外,每 1mm^2 面积的抛光垫可以包括100至1500个、300至1400个、500至1300个或500至1250个上述气孔。

[0059] 另外,以上述抛光垫的总面积为基准,上述气孔的总面积可能为30%至60%,35%至55%,或40%至55%。

[0060] 上述抛光层的每单位面积的上述气孔区域和非气孔区域的面积比可以是1:0.6至2.4,1:0.8至1.8,或1:0.8至1.5。

[0061] 一方面,上述抛光层包括由包含氨基甲酸酯预聚物,固化剂和发泡剂的组合物形成的固化产物,并且以下详细描述组合物中包含的每种成分。

[0062] 氨基甲酸酯预聚物

[0063] 通常,预聚物 (prepolymer) 是指在一种制造最终成型产品的过程中,为了容易成型而在中间步骤中终止聚合度的具有相对较低分子量的高分子。预聚物可以其自身或与其他聚合性化合物反应后成型,例如,可以通过使异氰酸酯化合物与多元醇反应来制备预聚物。

[0064] 作为可用于制造氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯化合物,可以使用芳香族二异氰酸酯,脂肪族二异氰酸酯,脂环式二异氰酸酯或其混合物。例如,可以是选自甲苯二异氰酸酯 (toluene diisocyanate, TDI), 萘-1,5-二异氰酸酯 (naphthalene-1,5-diisocyanate), 对苯二异氰酸酯 (p-phenylene diisocyanate), 甲苯胺二异氰酸酯 (tolidine diisocyanate), 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4,4'-diphenyl methane diisocyanate), 六亚甲基二异氰酸酯 (hexamethylene diisocyanate), 二环己基甲烷二异氰酸酯 (dicyclohexylmethane diisocyanate) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (isoporone diisocyanate) 中的至少一种异氰酸酯。

[0065] 可用于制造氨基甲酸酯预聚物的多元醇为,例如,选自聚醚多元醇 (polyether polyol), 聚酯多元醇 (polyester polyol), 聚碳酸酯多元醇 (polycarbonate polyol) 和丙烯酸多元醇 (acryl polyol) 中的至少一种多元醇。上述多元醇可以具有300至3000g/mol的重均分子量 (Mw)。

[0066] 上述氨基甲酸酯预聚物可具有500至3000g/mol的重均分子量。具体地,上述氨基甲酸酯预聚物可具有600至2000g/mol或800至1000g/mol的重均分子量 (Mw)。

[0067] 作为一例,上述氨基甲酸酯预聚物可以是使用作为异氰酸酯化合物的甲苯二异氰酸酯和作为多元醇的聚四亚甲基醚二醇进行聚合的重均分子量(Mw)为500至3000g/mol的高分子。

[0068] 另外,可以通过混合使用甲苯二异氰酸酯和脂肪族二异氰酸酯或脂环式二异氰酸酯来获得上述氨基甲酸酯预聚物。例如,可以通过使用甲苯二异氰酸酯(TDI)和二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)作为异氰酸酯化合物,以及使用聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)和二甘醇(DEG)作为多元醇来获得。

[0069] 上述氨基甲酸酯预聚物的异氰酸酯端基含量(NCO%)可以为8重量%至9.4重量%,具体地可以为8.8重量%至9.4重量%,更具体地可以为9重量%至9.4重量%。

[0070] 当NCO%满足上述范围时,可以实现本发明所期望的气孔区域和非气孔区域的模量。

[0071] 如果,当NCO%小于上述范围时,则可能存在如下问题,即抛光垫的硬度和模量降低,使得作为半导体衬底的晶圆膜的抛光速率可能降低并且不均匀度可能降低,由于抛光垫的切削力的增加而缩短抛光垫的寿命。相反地,当NCO%超过上述范围时,可能出现如下问题,即上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值的过度增加,因此对氧化物的研磨速率也过度增加,平坦性下降,半导体衬底的表面划痕会增加。

[0072] 固化剂

[0073] 上述固化剂可以是胺化合物和醇化合物中的一种以上。具体地,上述固化剂可以是选自芳香族胺,脂肪族胺,芳香族醇和脂肪族醇中的至少一种化合物。

[0074] 例如,上述固化剂可以是选自4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(4,4'-methylenebis(2-chloroaniline);MOCA),二乙基甲苯二胺(diethyltoluenediamine;DETD),二氨基二苯基甲烷(diaminodiphenylmethane),二氨基二苯砜(diaminodiphenylsulfone),间苯二甲胺(m-xylylenediamine),异佛尔酮二胺(isophoronediamine),乙二胺(ethylenediamine),二亚乙基三胺(diethylenetriamine),三亚乙基四胺(triethylenetetramine),聚丙烯二胺(polypropylenediamine),聚丙烯三胺(polypropylenetriamine)和双(4-氨基-3-氯苯基)甲烷(bis(4-amino-3-chlorophenyl)methane)中的至少一种。

[0075] 以100重量份的上述氨基甲酸酯预聚物为基准,上述固化剂的含量可以为18重量份至27重量份,具体地为19重量份至26重量份,更具体地为20重量份至25重量份。

[0076] 当上述固化剂的含量满足上述范围时,可以实现本发明所期望的气孔区域和非气孔区域的模量。

[0077] 如果,当上述固化剂的含量小于18重量份,则气孔区域和非气孔区域的模量的平均值可能过低,在这种情况下抛光垫的寿命可能降低。另外,当上述固化剂的含量超过27重量份时,上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值可能会增加,以使得对氧化物的抛光速率过度增加,不均匀度降低,导致对抛光性能产生不利影响,半导体衬底的表面划痕会增加。

[0078] 发泡剂

[0079] 根据本发明的一实施方式,上述发泡剂可以包括固体发泡剂,气态发泡剂或其两种。

[0080] 固体发泡剂

[0081] 根据本发明的一实施方式,上述组合物作为发泡剂可以包括固体发泡剂。

[0082] 上述固体发泡剂可以是热膨胀的微囊,并且具有5至200 μm 的平均粒径的微气球结构。具体地,上述固体发泡剂可以具有21至50 μm 的平均粒径。更具体地,上述固体发泡剂可以具有25至45 μm 的平均粒径。另外,可以通过加热膨胀可热膨胀的微胶囊来获得热膨胀的微囊。

[0083] 上述热膨胀的微囊包括包含热塑性树脂外壳,以及封闭在上述外壳内部的气泡剂。上述热塑性树脂可以是选自偏二氯乙烯类共聚物、丙烯腈类共聚物、甲基丙烯腈类共聚物和丙烯酸类共聚物中的至少一种。进一步地,上述封闭在内部的气泡剂可以是选自具有1至7个碳原子的烃的至少一种。具体地,上述封闭在内部的气泡剂可以是选自乙烷(ethane),乙烯(ethylene),丙烷(propane),丙烯(propene),正丁烷(n-butane),异丁烷(isobutene),正丁烯(n-butene),异丁烯(isobutene),正戊烷(n-pentane),异戊烷(isopentane),新戊烷(neopentane),正己烷(n-hexane),庚烷(heptane),石油醚(petroleum ether)等低分子量烃;三氯氟甲烷(trichlorofluoromethane, CCl_3F),二氯二氟甲烷(dichlorodifluoromethane, CCl_2F_2),三氟氯甲烷(chlorotrifluoromethane, CClF_3),四氟乙烯(tetrafluoroethylene, $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$)等氯氟烃;以及四甲基硅烷(tetramethylsilane),三甲基乙基硅烷(trimethylethylsilane),三甲基异丙基硅烷(trimethylisopropylsilane)和三甲基正丙基硅烷(trimethyl-n-propylsilane)等四烷基硅烷。

[0084] 以100重量份的上述氨基甲酸酯预聚物为基准,上述固体发泡剂可以使用0.5至10重量份,1至3重量份,1.3至2.7重量份或1.3至2.6重量份。

[0085] 气态发泡剂

[0086] 根据本发明的一实施方式,上述组合物作为发泡剂可以包括气态发泡剂。

[0087] 上述气态发泡剂可以包括惰性气体,上述气态发泡剂可以在上述氨基甲酸酯预聚物,固化剂,固体发泡剂,反应速率调节剂和表面活性剂混合并反应的过程中注入而形成气孔。上述惰性气体的种类不受特别限定,只要是不参与预聚物和固化剂之间的反应的气体即可。例如,上述惰性气体可以是选自氮气(N_2),氩气(Ar)和氦气(He)中的至少一种。具体地,上述惰性气体可以是氮气(N_2)或氩气(Ar)。

[0088] 上述惰性气体可以以原料混合物的总体积,例如,以氨基甲酸酯预聚物,固化剂,固体发泡剂,反应速率调节剂和/或表面活性剂的总体积的5%至35%的量添加。具体地,上述惰性气体以氨基甲酸酯预聚物,固化剂,固体发泡剂,反应速率调节剂和/或表面活性剂的总体积的5%至30%,6%至25%,5%至20%,或8%至25%的量添加。另外,当原料混合物不包含固体发泡剂时,上述惰性气体可以基于除固体发泡剂之外的氨基甲酸酯预聚物,固化剂,反应速率调节剂和表面活性剂的总体积来计算。

[0089] 硅(Si)元素

[0090] 根据本发明的一实施方式,上述抛光层可以包括硅(Si)元素。上述硅(Si)元素可以源自各种来源(source)。例如,上述硅(Si)元素可以源自发泡剂和抛光层的制造过程中使用的各种添加剂。此时,上述添加剂可以包括例如表面活性剂。

[0091] 可以仅通过单独使用发泡剂或添加剂中的任意一种并调节其种类和含量来将抛光层中的硅(Si)元素的含量设计在适当的范围内,也可以通过同时使用发泡剂和添加剂并

调节其种类和含量来设计在适当的范围内。

[0092] 上述抛光层中的硅(Si)元素的含量可以为5ppm至500ppm,5ppm至400ppm,8ppm至300ppm,220ppm至400ppm,或5ppm至180ppm。此时,上述抛光层中的硅(Si)元素的含量可以通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP:Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)分析来测量。

[0093] 上述抛光层中硅(Si)元素的含量可影响气孔区域和非气孔区域的模量,当硅(Si)元素的含量满足上述范围时,可以实现本发明所期望的气孔区域和非气孔区域的模量。

[0094] 如果,当所述抛光层中的硅(Si)元素的含量超过500ppm时,则上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值可能会过度增加,此时,半导体衬底的表面划痕可能会明显增加。

[0095] 根据本发明的一实施方式,在包含氨基甲酸酯预聚物,固化剂和发泡剂的组合物中,以100重量份的上述氨基甲酸酯预聚物为基准,上述固化剂的含量为19重量份至26重量份,上述抛光层中的硅(Si)元素的含量为5ppm至400ppm,上述氨基甲酸酯预聚物可具有9重量%至9.4重量%的异氰酸酯端基含量(NCO%)。

[0096] 表面活性剂

[0097] 根据本发明的一实施方式,上述组合物还可以包括表面活性剂。

[0098] 上述表面活性剂可以包括硅系表面活性剂,其用于防止形成的气孔的重叠和聚结,对其种类没有特别限制,只要是惯用于制造抛光垫的表面活性剂即可。作为上述硅系表面活性剂的市售品可例举Evonik公司的B8749LF,B8736LF2和B8734LF2。

[0099] 以100重量份的氨基甲酸酯预聚物为基准,可以以0.2重量份至2重量份的量包含上述表面活性剂。具体地,以100重量份的氨基甲酸酯预聚物为基准,可以以0.2重量份至1.9重量份,0.2重量份至1.8重量份,0.2重量份至1.7重量份,0.2重量份至1.6重量份,0.2重量份至1.5重量份,或0.5重量份至1.5重量份的量包含上述表面活性剂。当上述表面活性剂的含量在上述范围内时,可以在模具中稳定地形成并维持源自气态发泡剂的气孔。

[0100] 反应速率调节剂

[0101] 根据本发明的一实施方式,上述组合物还可以包括反应速率调节剂。

[0102] 上述反应速率调节剂可以是反应促进剂或反应延迟剂。具体地,上述反应速率调节剂可以是反应促进剂,例如可以是选自叔胺化合物和有机金属类化合物的至少一种反应促进剂。

[0103] 具体地,上述反应速率调节剂是三亚乙基二胺,二甲基乙醇胺,四甲基丁二胺,2-甲基-三亚乙基二胺,二甲基环己胺,三乙胺,三异丙醇胺,1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷,双(2-甲基氨基乙基)醚,三甲基氨基乙基乙醇胺,N,N,N,N,N,N^{''}-五甲基二亚乙基三胺,二甲基氨基乙基胺,二甲基氨基丙胺,苄基二甲基胺,N-乙基吗啉,N,N-二甲基氨基乙基吗啉,N,N-二甲基环己胺,2-甲基-2-氮杂降冰片烯,二月桂酸二丁基锡,辛酸锡,二乙酸二丁基锡,二乙酸二辛基锡,马来酸二丁基锡,二-2-乙基己酸二丁基锡和二巯基二丁基锡中的至少一种。具体地,上述反应速率调节剂可以包括选自苄基二甲基胺,N,N-二甲基环己胺和三乙胺中的至少一种。

[0104] 以100重量份的氨基甲酸酯预聚物为基准,上述反应速率调节剂的用量可以为0.05重量份至2重量份。具体地,以100重量份的氨基甲酸酯预聚物为基准,上述反应速率调节剂的用量可以为0.05重量份至1.8重量份,0.05重量份至1.7重量份,0.05重量份至1.6重

量份,0.1重量份至1.5重量份,0.1重量份至0.3重量份,0.2重量份至1.8重量份,0.2重量份至1.7重量份,0.2重量份至1.6重量份,0.2重量份至1.5重量份,或0.5重量份至1重量份。当上述反应速率调节剂的含量在上述范围内时,通过适当地调节混合物(氨基甲酸酯预聚物,固化剂,固体发泡剂,反应速率调节剂和表面活性剂的混合物)的反应速率(混合物固化的时间)来形成所需尺寸的气孔。

[0105] 以下,详细说明根据本发明一实施方式的抛光垫的制造方法。

[0106] 抛光垫的制造方法

[0107] 根据一实施方式的抛光垫的制造方法包括通过混合氨基甲酸酯预聚物,固化剂和发泡剂来制造原料混合物的步骤;以及,将上述原料混合物注入至模具内并进行固化的步骤,上述抛光垫包括抛光层,该抛光层包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域,根据如上述的式1的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa。

[0108] 根据本发明的实施方式的上述抛光垫最优化包括氨基甲酸酯预聚物,固化剂和发泡剂的组合物的组成,以控制本发明所期待的CMP垫的物理性质以及气孔区域和非气孔区域的模量及其平均值。

[0109] 上述氨基甲酸酯预聚物,上述固化剂,上述发泡剂及其他成分的种类及含量如在上述组合物中所描述。

[0110] 在制备上述原料混合物的步骤中,可以将上述氨基甲酸酯预聚物与上述固化剂混合,然后进一步与上述发泡剂混合,或者将上述氨基甲酸酯预聚物与上述发泡剂混合,然后进一步与上述固化剂混合。

[0111] 根据本发明的一实施方式,上述原料混合物还可以包括表面活性剂,源自上述发泡剂和上述表面活性剂的抛光层中的硅(Si)元素的含量可以为5ppm至500ppm。

[0112] 作为一实例,在混合过程中可以基本上同时将氨基甲酸酯预聚物,固化剂混合物和发泡剂进行添加,并且当进一步添加发泡剂,表面活性剂和惰性气体时,在混合过程这些也可以基本上同时进行添加。

[0113] 作为另一实例,可以预先混合氨基甲酸酯预聚物,发泡剂和表面活性剂,然后可以添加固化剂,或者可以将固化剂和惰性气体一起添加。

[0114] 根据本发明的实施方式,上述抛光层的气孔区域和非气孔区域的模量及其平均值可以根据每种组分的种类和含量来调节,特别是,可以根据氨基甲酸酯预聚物,固体发泡剂,气态发泡剂和固化剂的种类和含量而变化。

[0115] 在上述混合中,将氨基甲酸酯预聚物和固化剂混合以引发反应,并且将固体发泡剂和惰性气体均匀地分散在原料中。此时,反应速率调节剂可从反应开始就介入氨基甲酸酯预聚物与固化剂之间的反应,以调节反应速率。具体地,可以以1000rpm至10000rpm或4000rpm至7000rpm的速率进行上述混合。在上述速率范围内,惰性气体和固体发泡剂可以均匀地分散在原料中。

[0116] 以各自分子中反应性基团(reactive group)的摩尔数为基准,上述氨基甲酸酯预聚物和固化剂可以以1:0.8至1:1.2的摩尔当量比,1:0.9至1:1.1摩尔当量比进行混合。在此,“以各自反应性基团的摩尔数为基准”是指,例如,以氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯基的摩尔数和固化剂的反应性基团(胺基,醇基等)的摩尔数为基准。因此,调整上述氨基甲酸酯预聚物和固化剂的注入速率以使其每单位时间以满足如上例示的摩尔当量比的量进行

注入,从而可以以恒定速率注入至混合过程中。

[0117] 另外,上述原料混合物的制造步骤,可以在50°C至150°C的条件下执行,根据需要,也可以在真空消泡条件下执行。

[0118] 将上述原料混合物注入模具内并进行固化的步骤,可以在60°C至120°C的温度条件和50kg/m²至200kg/m²的压力条件下执行。

[0119] 另外,上述制造方法还可包括以下步骤:切割所获得的抛光垫的表面的步骤;在表面上加工凹槽的步骤;与下层部的粘附步骤;检查步骤;包装步骤等。这些工艺步骤可以通过常规的抛光垫的制造方法来执行。

[0120] 根据上述抛光垫的制造方法,可以将气孔区域和非气孔区域的模量的平均值控制在0.5GPa至1.6GPa,在这种情况下,可以改善在半导体衬底的表面上出现的划痕和表面缺陷,而且可以进一步提高抛光速率。

[0121] 抛光垫的物性

[0122] 根据一实施方式制造的抛光垫的厚度可以为0.8mm至5.0mm,1.0mm至4.0mm,1.0mm至3.0mm,1.5mm至2.5mm,1.7mm至2.3mm,或2.0mm至2.1mm。当在上述范围内时,可以最小化气孔的上部和下部的粒径偏差,同时可以充分发挥出作为抛光垫的基本物性。

[0123] 上述抛光垫的比重可以为0.7g/cm³至0.9g/cm³,或0.75g/cm³至0.85g/cm³。

[0124] 上述抛光垫在25°C下的表面硬度可以为45肖氏D至65肖氏D,48肖氏D至63肖氏D,48肖氏D至60肖氏D,50肖氏D至60肖氏D,52肖氏D至60肖氏D,53肖氏D至59肖氏D,54肖氏D至小于58肖氏D,或55肖氏D至58肖氏D。

[0125] 上述抛光垫的模量(本体模量)为80N/mm²至130N/mm²、85N/mm²至130N/mm²、85N/mm²至127N/mm²或88N/mm²至126N/mm²。

[0126] 根据本发明的实施方式,上述抛光垫的模量为85N/mm²至130N/mm²,上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.6GPa至1.6GPa,上述气孔区域和非气孔区域的模量差的绝对值可以为0.02GPa至0.8GPa。

[0127] 另外,除了上述例示的物性以外,上述抛光垫可以具有与根据如上述的实施方式的组合物固化之后相同的物性和气孔特性。

[0128] 上述抛光垫的伸长率可以是50%至300%,80%至300%,80%至250%,75%至140%,75%至130%,80%至140%,或80%至130%。

[0129] 根据上述实施方式,通过控制抛光层中包括的上述气孔区域和非气孔区域的模量的平均值,从而可以进一步提高分别对氧化物和钨的抛光速率和不均匀度。

[0130] 具体地,上述抛光垫对钨的抛光速率可以为725Å/分钟至803Å/分钟,具体为730Å/分钟至800Å/分钟,更具体为750Å/分钟至800Å/分钟,对氧化物的抛光速率可以为2750Å/分钟至2958Å/分钟,具体为2800Å/分钟至2958Å/分钟,更具体为2890Å/分钟至2960Å/分钟。进一步地,针对表示半导体衬底表面中的抛光均匀性的抛光不均匀度(WIWNNU:within wafer non uniformity),对于钨可以达到小于10%,小于4.5%,小于4.3%,2%至4.5%,2%至4.3%,或2%至3.9%的不均匀度。另外,对于氧化物可以达到2%至4.5%,2%至4.2%,2%至3.9%,或3%至3.8%的不均匀度。

[0131] 另外,上述抛光垫的寿命(life time)可以是18小时至26小时,具体是20小时至25

小时,更具体是22小时至24小时。上述抛光垫的寿命优选在上述范围内,即使寿命超过上述范围,也可能意味着半导体衬底的锐化度较低,因此抛光性能可能会受到不利影响。

[0132] 上述抛光垫可以在其表面上具有用于机械抛光的凹槽(groove)。上述凹槽可以具有用于机械抛光的适当的深度,宽度和间隔,不受特别限制。

[0133] 根据另一实施方式的抛光垫,包括上垫和下垫,此时,上述上垫可以具有与上述实施方式的抛光垫相同的组成和物性。

[0134] 上述下垫支撑上述上垫,同时还用于吸收和分散施加到上述上垫的冲击。上述下垫可以包括非织造织物或绒面革。

[0135] 另外,可以在上垫和下垫之间插入粘合层。

[0136] 上述粘合层可以包括热熔粘合剂。上述热熔粘合剂可以是选自聚氨酯类树脂,聚酯类树脂,乙烯-乙酸乙烯酯类树脂,聚酰胺类树脂和聚烯烃类树脂中的至少一种。具体地,上述热熔粘合剂可以是选自聚氨酯类树脂和聚酯类树脂中的至少一种。

[0137] 半导体器件的制造方法

[0138] 根据一实施方式的半导体器件的制造方法,包括:提供抛光垫的步骤;在上述抛光垫上设置抛光对象的步骤;通过相对于上述抛光垫旋转上述抛光对象来抛光上述抛光对象的步骤,上述抛光垫包括抛光层,该抛光层包括具有多个气孔的气孔区域及不具有气孔的非气孔区域,根据如上述式1的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值为0.5GPa至1.6GPa。

[0139] 在上述半导体器件的制造方法中,在将根据上述一实施方式的抛光垫粘附至基座之后,如图3所示,将包括抛光对象层210的半导体衬底200,例如晶圆设置于上述抛光垫的抛光层100上。此时,上述半导体衬底的表面直接接触上述抛光垫的抛光表面。可以将抛光浆料喷射到抛光垫上以进行抛光。此后,上述半导体衬底和上述抛光垫可以相对于彼此旋转,从而可以抛光上述半导体衬底的表面。

[0140] 具体地,图4中示出了根据一实施方式的半导体器件制造工艺的工艺流程示意图。参考图4所示,在将根据一实施方式的抛光垫410安装在基座420上之后,将半导体衬底430设置在上述抛光垫410上。此时,上述半导体衬底430的表面与上述抛光垫410的抛光表面直接接触。为了进行抛光,可以通过喷嘴440将抛光浆料450喷射到抛光垫上。通过上述喷嘴440供给的抛光浆料450的流量可以根据需求在约 $10\text{cm}^3/\text{分钟}$ 至约 $1000\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的范围内选择,例如,可在约 $50\text{cm}^3/\text{分钟}$ 至约 $500\text{cm}^3/\text{分钟}$ 的范围内,但不限于此。

[0141] 此后,上述半导体衬底430和上述抛光垫410可以相对于彼此旋转,从而可以抛光上述半导体衬底430的表面。此时,上述半导体衬底430的旋转方向和上述抛光垫410的旋转方向可以相同或相反。可以根据需要在大约10rpm至大约500rpm的范围内选择上述半导体衬底430和上述抛光垫410的旋转速率,例如,可以为大约30rpm至大约200rpm,但不限于此。

[0142] 可以在半导体衬底430安装于抛光头460上的状态下在抛光垫410上施加预定载荷,使其相接触,然后对其表面进行抛光。可以根据需要从上述抛光头460施加到半导体衬底430的表面的抛光垫410的抛光表面上的载荷为约 $1\text{gf}/\text{cm}^2$ 至约 $1000\text{gf}/\text{cm}^2$,例如,可以为约 $10\text{gf}/\text{cm}^2$ 至约 $800\text{gf}/\text{cm}^2$,但不限于此。

[0143] 在一实施方式中,上述半导体器件的制造方法还可以包括抛光上述半导体衬底430的同时使用调节器470加工上述抛光垫410的抛光表面,以将抛光垫410的抛光表面保持在适合于抛光的状态的步骤。

[0144] 根据上述一实施方式的抛光垫,通过将气孔区域和非气孔区域的模量的平均值调整至0.5GPa至1.6GPa,从而实现抛光垫的优异的使用寿命特性,而且可以改善在半导体衬底的表面上出现的划痕和表面缺陷,还可以进一步提高抛光速率,利用上述抛光垫可有效地制造出具有优异品质的半导体器件。

具体实施方式

[0145] 实施例

[0146] 以下,通过下述实施例更详细地说明本发明。但是,下述实施例仅为了示出本发明,而本发明的范围并不仅限于此。

[0147] 实施例1

[0148] 1-1:氨基甲酸酯预聚物的制造

[0149] 将甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(H12MDI)、聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)和二甘醇(DEG)添加至四口烧瓶中,并在80℃下使其反应3小时,制备出NCO基的含量为9.1重量%的氨基甲酸酯预聚物。

[0150] 1-2:装置的构成

[0151] 在配备有氨基甲酸酯预聚物、固化剂、惰性气体注入管线和反应速率调节剂注入管线的铸造设备中,预聚物罐中填入如上述制得的氨基甲酸酯预聚物,并且将4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(4,4'-methylenebis(2-chloroaniline);MOCA)填入至固化剂罐中。此时,相对于100重量份的氨基甲酸酯预聚物,使用了23重量份的上述固化剂。另外,相对于100重量份的氨基甲酸酯预聚物,使用了2.5重量份的上述固体发泡剂(制造商:Akzonobel公司,产品名称:Expancel 461DE 20 d70,平均粒径:40μm)。

[0152] 1-3:片材的制造

[0153] 通过各自的注入管线将氨基甲酸酯预聚物、固化剂、固体发泡剂和反应速率调节剂以恒定速率注入至混合头并进行搅拌。上述混合头的旋转速率为约5000rpm。此时,将氨基甲酸酯预聚物的NCO基的摩尔当量和固化剂的反应性基团的摩尔当量调整为1:1,总投入量以10kg/分钟的速率进行维持。另外,以100重量份的氨基甲酸酯预聚物为基准,以0.5重量份的量注入上述反应速率调节剂。

[0154] 将搅拌的原料注入模具(宽1000mm,长1000mm,高3mm)中并进行固化以获得片材。之后,使用磨床将片材的表面进行磨削,并使用尖端开槽以制造平均厚度为2mm的多孔性聚氨酯抛光垫。此时,抛光层中的硅(Si)元素的含量为300ppm。

[0155] 实施例2至4

[0156] 如下表1所示,除了调节固体发泡剂,气态发泡剂(氮气(N₂)),固化剂和表面活性剂(有机硅表面活性剂(制造商:Evonik公司,产品名称:B8462)的含量,固体发泡剂的种类以及抛光层中硅(Si)元素的含量之外,以与实施例1相同的方式制造了抛光垫。

[0157] 实施例5

[0158] 在氨基甲酸酯预聚物的制造中,除了仅使用甲苯二异氰酸酯(TDI)作为异氰酸酯化合物,以使用具有9.1重量%的NCO基团含量的氨基甲酸酯预聚物,将作为气相发泡剂的氮气(N₂),以氨基甲酸酯预聚物,固化剂,反应速率调节剂和硅表面活性剂的总体积的35%的体积稳定注入,如下表1所示调整抛光层中的硅(Si)元素的含量之外,以与实施例1相同

的方式制造了抛光垫。

[0159] 比较例1至3

[0160] 如下表1所示,除了调节固体发泡剂,气态发泡剂,固化剂和表面活性剂的含量,固体发泡剂的种类以及抛光层中的硅(Si)元素的含量之外,以与实施例1相同的方式制造了抛光垫。

[0161] 比较例4

[0162] 如下表1所示,除了使用NCO基含量为9.5重量%的氨基甲酸酯预聚物,调整固体发泡剂,气态发泡剂,固化剂和表面活性剂的含量,调节抛光层中的硅(Si)元素的含量以外,以与实施例1相同的方式制造了抛光垫。

[0163] 下表1整理了上述抛光垫的上垫的具体工艺条件。

[0164] 【表1】

		实施例					比较例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
预聚物	NCO %	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.1%	9.5%
	含量 (重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
固化剂含量 (重量份)		23	23	20	25	23	23	28	17	25
固体发泡剂	D50(μm)	40	20	40	40	-	40	40	40	40
	密度 (kg/m^3)	42	70	42	42	-	25	42	42	42
	含量 (重量份)	2.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5
表面活性剂含量 (重量份)		-	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5
气态发泡剂 (体积%)		-	27	27	27	35	27	27	27	27
硅(Si)含量 (ppm)		300	223	103	165	0	9740	130	276	205

[0165] [0166] 试验例

[0167] 对由上述实施例1至5和比较例1至4中获得的抛光垫进行以下项目试验。

[0168] (1) 表面硬度

[0169] 测定肖氏D硬度,将多层抛光垫切成 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ (厚度:2mm)的尺寸,在温度为 25°C 、相对湿度为 $50 \pm 5\%$ 的环境下放置16小时。之后,使用硬度测试仪(D型硬度测试仪)测量多层抛光垫的硬度。

[0170] (2) 比重

[0171] 将抛光垫切成 $4\text{cm} \times 8.5\text{cm}$ (厚度:2mm)的矩形,在温度为 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度为 $50 \pm 5\%$ 的环境中放置16小时。使用比重计测量抛光垫的比重。

[0172] (3) 气孔特性

[0173] 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察抛光垫的气孔, 基于SEM图像计算出气孔的气孔特性, 并整理于下表2中。

[0174] -数均直径: SEM图像上的气孔径总和除以气孔数的平均值

[0175] -气孔数 (平均数量): SEM图像上每 1mm^2 存在的气孔数

[0176] (4) 体积模量 (bulk modulus)

[0177] 使用通用测试系统 (UTM) 以 500mm/分钟 的速率进行测试, 以获得断裂前的最高强度值。

[0178] (5) 气孔区域和非气孔区域的模量

[0179] 对气孔区域和非气孔区域分别用纳米压头 (nano indenter, Bruker公司TI-950) 以 $100\mu\text{N}$ 力施加压力, 并绘制 (plot) 停止后出现的应变 (strain) 和应力 (stress), 用斜率计算出模量 (modulus)。

[0180] (6) 钨和氧化物的抛光速率

[0181] <钨的抛光速率>

[0182] 使用CMP抛光设备, 安装直径为 300mm 的硅晶圆, 其上通过CVD工艺形成钨 (W) 膜。之后, 将硅晶圆的钨膜朝下放置在附着有抛光垫的基座上。此后, 将抛光负荷调节至 2.8psi , 并且在将胶态二氧化硅浆料以 190ml/分钟 的速率注入到抛光垫上的同时, 将基座以 115rpm 旋转 30秒 , 以抛光钨膜。抛光后, 将硅晶圆从载体上移出, 安装在旋转干燥器 (spin dryer) 上, 用纯净水 (DIW) 洗涤, 并用空气干燥 15秒钟 。使用接触式薄层电阻测定装置 (4点探针) 测量干燥后的硅晶圆抛光前后的厚度差。此后, 使用下面的等式1计算出抛光速率。

[0183] <等式1>

[0184] 抛光速率 ($\text{\AA}/\text{分钟}$) = 抛光前后的厚度差 (\AA) / 抛光时间 (分钟)

[0185] <氧化物抛光速率>

[0186] 另外, 使用相同的设备, 代替形成有钨膜的硅晶圆, 安装了直径为 300mm 的硅晶圆, 其上通过TEOS-等离子体CVD工艺形成有氧化硅 (SiO_x) 膜。之后, 将硅晶圆的氧化硅膜朝下放置在附着有抛光垫的基座上。之后, 将抛光负荷调节至 1.4psi , 并且将气相二氧化硅浆料以 190ml/分钟 的速率注入到抛光垫上的同时, 将基座以 115rpm 旋转 60秒 , 以抛光氧化硅膜。抛光后, 将硅晶圆从载体上移出, 安装在旋转干燥器 (spin dryer) 上, 用纯净水 (DIW) 洗涤, 并用空气干燥 15秒钟 。使用光学干涉式厚度测量装置 (制造商: Kyence公司, 型号名称: SI-F80R) 测量干燥后的硅晶圆抛光前后的厚度差。此后, 使用上述等式1计算出抛光速率。

[0187] (7) 钨和氧化硅的不均匀度

[0188] 利用通过与上述试验例 (6) 相同的方法获得的形成有钨膜和氧化硅 (SiO_x) 膜的硅晶圆以 $1\mu\text{m}$ ($10,000\text{\AA}$) 涂有热氧化膜, 在上述抛光条件下抛光 1分钟 后, 通过测量 98 个晶圆的膜内厚度, 使用以下等式2测量了晶圆平面内的抛光不均匀度 (WIWNU: within wafer non uniformity):

[0189] <等式2>

[0190] 抛光不均匀度 (WIWNU) (%) = (最大膜厚度 - 最小膜厚度) / $2 \times$ 平均膜厚度 $\times 100$

[0191] (8) 划痕数

[0192] 使用抛光垫,按照与试验例(6)相同的步骤进行CMP处理后,使用缺陷检查设备(AIT XP+,KLA Tencor公司)测量抛光后晶圆表面上出现的划痕数量(条件:阈值150,滤波器阈值280)。

[0193] (9)寿命评价

[0194] 使用CMP抛光设备,将实施例和比较例中制造的抛光垫附着到基座上,并且不安装晶圆。安装Saesol Diamond公司的CI-45调节器,调节器负载调整为61b。调节器旋转速率调节为每分钟101次,调节器扫描(sweep)速率调节为每分钟19次。之后,以200ml/分钟的速率注入纯净水(DIW),同时以115rpm旋转基座,以连续抛光抛光垫。每1小时测量一次凹槽的深度,并且利用下等式3以与初始抛光垫的凹槽深度的比率来计算凹槽使用率。凹槽使用率达到55%以上的时间被定义为寿命(hr)。

[0195] <等式3>

[0196] 凹槽使用率(%) = 抛光后的凹槽深度(μm) / 初始凹槽深度(μm) X100

[0197] 上述试验例的结果整理于如下表2和3中。

[0198] 【表2】

[0199]

垫的物性	实施例					比较例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
表面硬度(肖氏D)	56.5	56.0	56.2	56.7	56.1	56.5	57.5	55.0	58.0
比重(g/ml)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
气孔的数均直径(μm)	24.1	16.0	24.5	24.3	26.0	24.9	24.0	24.6	23.5
气孔数(个/mm ²)	1004	1232	1052	1021	856	1100	1003	1023	1103
体积模量(N/mm ²)	120	126	105	125	88	115	160	72	135
非气孔区域模量(GPa)	1.12	1.08	1.20	1.07	1.15	1.14	2.10	0.49	2.77
气孔区域模量(GPa)	0.98	1.13	1.15	1.60	1.01	2.24	2.01	0.41	2.53
气孔区域和非气孔区域的模量的平均值(GPa)	1.05	1.105	1.175	1.335	1.08	1.69	2.05	0.45	2.65

[0200] 【表3】

[0201]

垫的性能	实施例					比较例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
氧化物的抛光速率(Å/分钟)	2931	2950	2932	2994	2903	2960	3950	2900	3213
氧化物的不均匀度(%)	3.7%	3.8%	3.6%	3.5%	3.3%	3.4%	4.6%	3.8%	5.9%
钨的抛光速率(Å/分钟)	790	780	795	795	800	805	724	1080	724
钨的不均匀度(%)	4.2%	3.5%	3.6%	2.9%	3.9%	3.8%	3.5%	6.9%	7.5%
划痕(个)	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	45	30	10	15
寿命(hr)	24 hr	24 hr	24 hr	24 hr	24 hr	24 hr	32 hr	16 hr	28 hr

[0202] 如表2和表3所示,根据本发明的实施方式制造的气孔区域和非气孔区域的模量的

平均值在0.5GPa至1.6Gpa的范围内的实施例1至5的抛光垫,相比于具有偏离上述范围的气孔区域和非气孔区域的模量的平均值的比较例1至4的抛光垫,可以确认抛光性能、划痕减少率和寿命更加优异。

[0203] 具体地,当比较抛光垫的抛光速率时,实施例1至5的抛光垫将气孔区域和非气孔区域的模量的平均值控制在上述范围内,从而对于氧化物具有2750Å/分钟至2958Å/分钟的抛光速率,对于钨具有725Å/分钟至803Å/分钟的抛光速率,对于氧化物和钨,不均匀度分别为2%至4.5%,因此可以确认能够实现适当水平的抛光速率和不均匀度。

[0204] 与此相反,如比较例1、2和4的抛光垫,当气孔区域和非气孔区域的模量的平均值超过1.60Gpa时,与实施例1至5的抛光垫相比,划痕的数量显著增加,对于氧化物和钨的抛光速率过度增加。另外,确认到如比较例3所示,当气孔区域和非气孔区域的模量的平均值小于0.50Gpa时,与实施例1至5的抛光垫相比,对于钨的抛光速率显著增加,并且钨的不均匀度也下降。另外,确认到当比较抛光垫的划痕程度时,实施例1至5的抛光垫的晶圆上的划痕数小于5个,这与具有10个至45个划痕数的比较例1至4相比显著减少。特别地,如比较例1的抛光垫,当抛光层中的硅(Si)的量过高而达到9740ppm程度,气孔区域和非气孔区域的模量差的绝对值超过1GPa时,可以确认划痕数为45个,这与实施例1至5的研磨垫相比显著增加。另外,确认到如比较例4,当氨基甲酸酯预聚物的NCO%过多而达到9.5重量%时,气孔区域和非气孔区域的模量的平均值显著增加,导致对于氧化物的抛光速率显著增加,而且对于氧化物和钨的不均匀度均较差,半导体衬底的表面划痕会增加。

[0205] 一方面,当比较抛光垫的寿命时,实施例1至5的抛光垫显示出适当的水平,使用寿命为24小时,但当如比较例2和4,非气孔区域和气孔区域模量值分别为超过2.0Gpa时,则确认到抛光垫的寿命过度增加。这样的结果,可能使抛光垫的表面变光滑(glazing),从而导致晶圆上划痕的发生率增加。

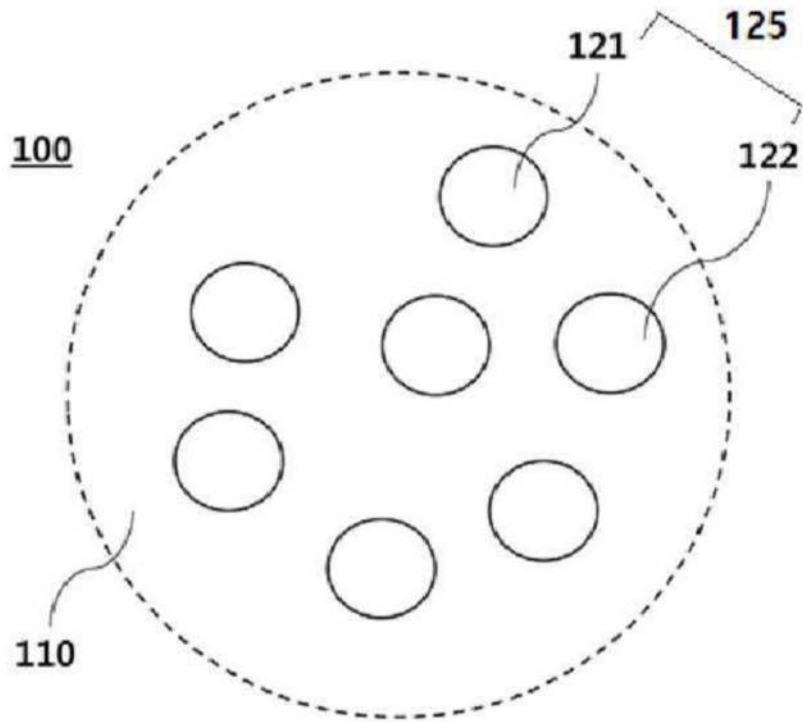


图1

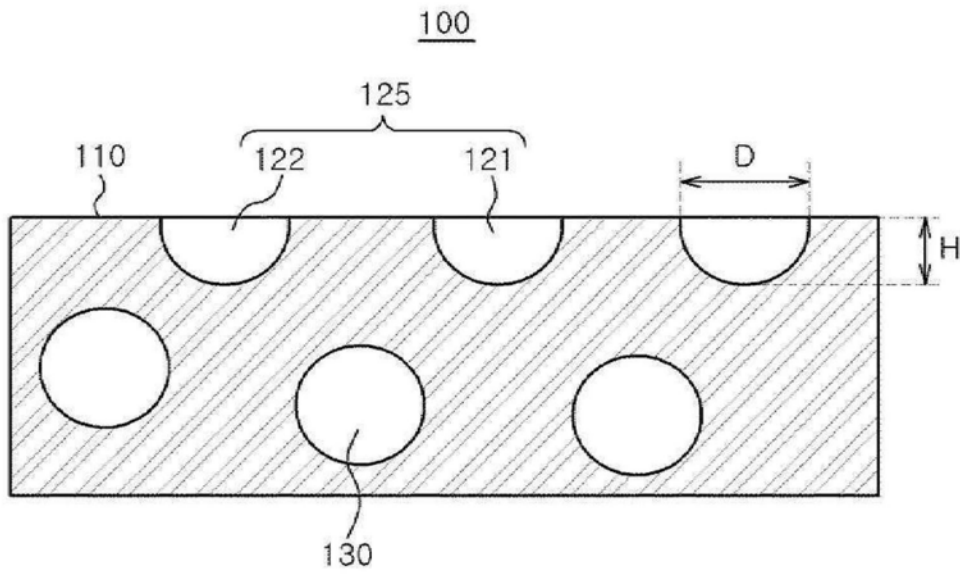


图2

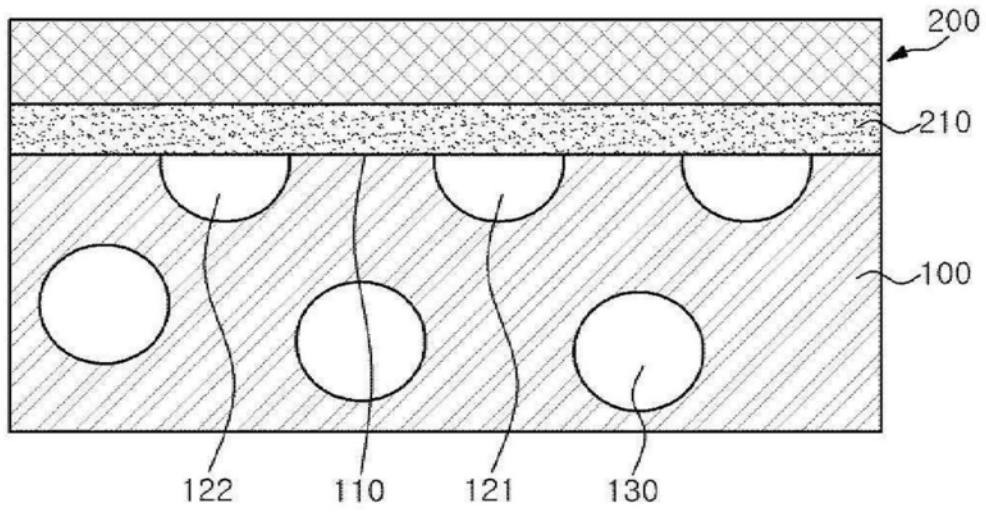


图3

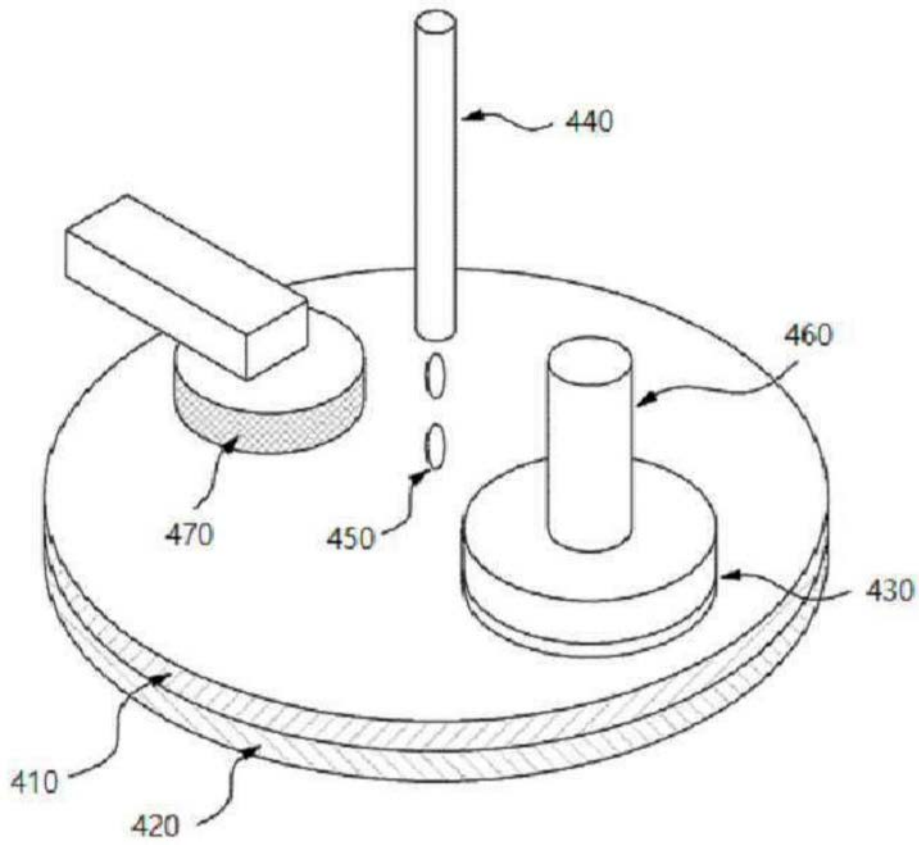


图4