



(21)申請案號：104109163

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : **B24B37/013 (2012.01)****B24B37/24 (2012.01)**

(30)優先權：2014/03/28 美國

14/228,613

(71)申請人：羅門哈斯電子材料CMP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：錢 百年 QIAN, BAINIAN (US) ; 狄羅特 馬提 DEGROOT, MARTY (CA)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200406283A

TW 200416102A

TW 200531785A

TW 200628262A

TW 201134876A

TW 201200548A

TW 201219436A

TW 201404537A

審查人員：劉添雷

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 36 頁

## (54)名稱

具終點偵測窗之化學機械研磨墊、製作化學機械研磨墊的方法及研磨基材之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD WITH ENDPOINT DETECTION WINDOW, METHOD OF MAKING A CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD AND METHOD OF POLISHING A SUBSTRATE

## (57)摘要

一種化學機械研磨墊提供含有具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，其包含：具有 2wt% 至 6.5wt% 未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；以及固化劑系統，其包含：至少 5wt% 之雙官能基固化劑；至少 5wt% 之胺引發多元醇固化劑，其每個分子具有至少一氮原子且平均每個分子具有至少三個羥基；以及 25wt% 至 90wt% 之高分子量多元醇固化劑，其具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且平均每個分子具有三至十個羥基。也提供的是製作及使用該化學機械研磨墊的方法。

A chemical mechanical polishing pad is providing containing a polishing layer having a polishing surface; and, an endpoint detection window; wherein the endpoint detection window comprises a reaction product of ingredients, comprising: an isocyanate terminated urethane prepolymer having 2 to 6.5 wt% unreacted NCO groups; and, a curative system, comprising: at least 5 wt% of a difunctional curative; at least 5 wt% of an amine initiated polyol curative having at least one nitrogen atom per molecule and an average of at least three hydroxyl groups per molecule; and, 25 to 90 wt% of a high molecular weight polyol curative

I583490

**TW I583490 B**

having a number average molecular weight,  $M_N$ , of 2,000 to 100,000 and an average of 3 to 10 hydroxyl groups per molecule. Also provide are methods of making and using the chemical mechanical polishing pad.

CMP 中，晶圓是安裝於載具總成上，並且係與 CMP 器具中的研磨墊接觸而安置。載具總成對晶圓提供可控制壓力，使其壓於研磨墊。該墊係藉由外部驅動力而相對於晶圓移動(例如：轉動)。於此同時，在晶圓與研磨墊之間提供研磨介質(例如：料漿)。因此，得以藉由墊表面及研磨介質的化學及機械作用將晶圓表面研磨及製平。

【0005】 化學機械研磨面對的一項挑戰是測定基材何時已研磨至所欲程度。已開發出用於測定研磨終點之原位方法。原位光學定終點技術可區分成兩種基本類別：(1)以單一波長監測反射之光學信號或(2)由多個波長監測反射之光學信號。用於光學定終點之典型波長包括可見光譜內之波長(例如：400 nm 至 700 nm)、紫外光譜(315 nm 至 400 nm)、以及紅外線光譜(例如：700 nm 至 1000 nm)。在第 5,433,651 號美國專利中，Lustig 等人揭示一種使用單一波長之聚合性終點偵測法，其中來自雷射光源之光是在晶圓表面上透射，並且監測反射之信號。反射性隨著晶圓表面之組成物自一金屬轉變成為另一金屬而跟著改變。這種反射性變化係接著用於偵測研磨終點。在第 6,106,662 號美國專利中，Bibby 等人揭示用光譜儀取得光譜可見光範圍內反射光之強度譜。在金屬 CMP 應用中，Bibby 等人教示使用整個光譜偵測研磨終點。

【0006】 爲了接納這些光學定終點技術，已開發具有窗之化學機械研磨墊。例如，在第 5,605,760 號美國專利中，Roberts 揭示一種研磨墊，其中該墊至少一部分在一波

長範圍內對雷射光呈透明。在某些揭示的具體實施例中，Roberts 教示一種研磨墊，該研磨墊在另外的不透明墊中包括透明窗件。該窗件可為模製研磨墊中透明聚合物之桿體或插塞。該桿體或插塞可為研磨墊內模製之嵌件(亦即「整合窗」)、或可在模製作業之後安裝到切口內(亦即「就地插入窗(plug in place window)」)。

【0007】 諸如第 6,984,163 號美國專利中所述之類的脂肪族異氰酸酯系聚胺甲酸乙酯材料，在寬光譜上提供改進的光透射。不幸的是，這些脂族聚胺甲酸乙酯窗對於高要求的研磨應用，尤其傾向缺乏所需的必要耐久性。

【0008】 習用的聚合物系終點偵測窗在曝照於波長為 330 nm 至 425 nm 之光時，通常呈現不理想的劣化。然而，在用以促使材料層更薄且裝置尺寸更小的半導體研磨應用中，為了終點偵測之目的，逐漸有使用波長更短之光的壓力。

【0009】 另外，半導體裝置隨著更精細的特徵且更多的金屬化層而逐漸變複雜。這樣的趨勢需要效能改良之研磨耗材，以便維持平坦性並限制研磨缺陷。後者會產生導線斷電或短路，這會造成半導體裝置無作用。一般已知的是，用以減少諸如微刮痕或顫痕等研磨缺陷之一種方法是使用更軟的研磨層材料。因此，有朝向使用更軟研磨層材料促使缺陷表現獲得改良的趨勢。儘管如此，習用的窗配方與此類更軟研磨層材料仍無法良好配合使用，易於導致研磨缺陷程度增大。

【0010】 因此，對於在化學機械研磨墊中使用改良型聚合性終點偵測窗配方仍有需求。特別的是，對於蕭氏硬度小於等於( $\leq$ )50 且耦合斷裂伸長率小於等於 400%之聚合性終點偵測窗配方仍有需求；其中該窗配方對於高要求的研磨應用未呈現不理想的窗變形且具有要求的耐久性。

### 【發明內容】

【0011】 本發明提供一種化學機械研磨墊，係包含：具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之雙官能基固化劑；至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基。

【0012】 本發明提供一種化學機械研磨墊，係包含：具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之雙官能基固化劑；至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元

醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基；其中，該研磨表面係適配用於研磨基材，該基材係選自由磁性基材、光學基材及半導體基材之至少一者組成的群組。

【0013】 本發明提供一種化學機械研磨墊，係包含：具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之雙官能基固化劑；至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基；其中，該固化劑系統具有複數個活性氫基團且該異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物具有複數個未反應 NCO 基團；以及，其中，該活性氫基團對該未反應 NCO 基團之當量比為 0.7 比 1.2。

【0014】 本發明提供一種化學機械研磨墊，係包含：具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該

終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之雙官能基固化劑；至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基；其中該終點偵測窗呈現大於等於( $\geq$ ) $1 \text{ g/cm}^3$ 之密度；小於 0.1 vol%之孔隙率；10 至 50 之蕭氏硬度；小於等於 400%之斷裂伸長率；以及在 800 nm 下 30 %至 100%之雙程穿透率。

【0015】 本發明提供一種化學機械研磨墊，係包含：具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之雙官能基固化劑；至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基；其中該終點偵測窗呈現大於等於  $1 \text{ g/cm}^3$ 之密度；小於 0.1

vol%之孔隙率；10至50之蕭氏硬度；小於等於400%之斷裂伸長率；以及在800 nm下30%至100%之雙程穿透率；以及在400 nm下25%至100%之雙程穿透率。

【0016】 本發明提供一種製作本發明化學機械研磨墊之方法，係包含：提供具有研磨表面之研磨層；提供具有2 wt%至6.5 wt%未反應NCO基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；提供固化劑系統，係包含：至少5 wt%之雙官能基芳香族固化劑；至少5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子且該胺引發多元醇固化劑之其每個分子平均具有至少三個羥基；25 wt%至90 wt%之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有2,000至100,000之數目平均分子量 $M_N$ 且高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基；組合該異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物與該固化劑系統，以形成組合物；允許該組合物進行反應，以形成產物；由該產物形成終點偵測窗；以及使該終點偵測窗與該研磨層介接，以提供化學機械研磨墊。

【0017】 本發明提供一種研磨基材之方法，係包含：提供具有平台、光源及光感測器之化學機械研磨器具；提供至少一基材；提供本發明之化學機械研磨墊；在該平台上安裝該化學機械研磨墊；選擇地，在介於該研磨表面與該基材之間的介面提供研磨介質；於該研磨表面與該基材之間產生動態接觸，其中，至少某些材料係移離該基材；以及藉由自該光源穿過該終點偵測窗使光透射，並且分析



穿過該終點偵測窗而從該基材背面之表面反射出去並入射到該光感測器上的光，而測定研磨終點。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

**【0018】** 本發明之化學機械研磨墊具有終點偵測窗，該終點偵測窗包含一組獨特成分之反應產物，該反應產物呈現下列之獨特組合：用以提供低缺陷研磨效能之低硬度（亦即蕭氏硬度(Shore D)小於等於 50）、以及與良好的光學特性（亦即 800 nm 下大於等於 30%的雙程穿透率  $DPT_{800}$ ）結合用以有助於研磨終點偵測之低拉伸伸長率（亦即斷裂伸長率小於等於 400%）；其中該終點偵測窗配方未呈現不理想的窗變形（亦即過度鼓脹）且對於高要求的研磨應用具有要求的耐久性。

**【0019】** 用語「研磨介質」如在本文中及所附申請專利範圍中使用，包括含粒子研磨溶液及不含粒子研磨溶液，例如無研磨料及反應性液態研磨溶液。

**【0020】** 用語「雙程穿透率」或「DPT」如在本文中及所附申請專利範圍中參考終點偵測窗使用，係使用以下方程式測定：

$$DPT = (IW_{Si} - IW_D) \div (IA_{Si} - IA_D)$$

其中  $IW_{Si}$ 、 $IW_D$ 、 $IA_{Si}$ 、以及  $IA_D$  是用包括 SD1024F 光譜圖、氙閃光燈及 3 mm 光纖光纜之 Verity SP2006 Spectral Interferometer(光干涉儀)來測量，方式是藉由在原點抵靠

(且垂直於)終點偵測窗之第一面而置放 3 mm 光纖光纜之發光表面、引導光穿過該窗之厚度  $T_w$ 、並且在該原點測量來自抵靠實質平行於該第一面之終點偵測窗之第二面而置放之表面穿過該窗之厚度  $T_w$  反射回去之光強度；其中  $I_{W_{si}}$  是來自該原點，通過該窗，並從抵靠該窗之第二面置放之矽包覆晶圓之表面反射出去，逆轉穿過該窗至該原點之光強度的量度；其中  $I_{W_D}$  是來自該原點，通過該窗，並從黑體之表面反射出去，逆轉穿過該窗至該原點之光強度的量度；其中  $I_{A_{si}}$  是從該原點通過與該終點偵測窗厚度  $T_w$  相當之空氣厚度、從垂直於 3 mm 光纖光纜之發光表面而置放之矽包覆晶圓之表面反射出去、並逆轉反射穿過該空氣厚度至該原點之光強度的量度；以及其中  $I_{A_D}$  是在 3 mm 光纖光纜之發光表面從黑體反射出去之光強度的量度。

【0021】 用語「DPT<sub>400</sub>」如在本文中及所附申請專利範圍中使用，是具有 400 nm 波長之光藉由終點偵測窗呈現之 DPT。

【0022】 用語「DPT<sub>800</sub>」如在本文中及所附申請專利範圍中使用，是具有 800 nm 波長之光藉由終點偵測窗呈現之 DPT。

【0023】 本發明之化學機械研磨墊包含：具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：具有 2 wt% 至 6.5 wt% (較佳為 3 wt% 至 6 wt%；更佳為 5 wt% 至 6 wt%；最佳為 5.5 wt% 至 6 wt%) 未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚

合物；以及固化劑系統，係包含：至少 5 wt%（較佳為 5 wt% 至 70 wt%；更佳為 10 wt% 至 60 wt%；最佳為 20 wt% 至 40 wt%）之雙官能基固化劑；至少 5 wt%（較佳為 5 wt% 至 25 wt%；更佳為 5 wt% 至 20 wt%；最佳為 5 wt% 至 15 wt%）之胺引發多元醇固化劑，其每個分子具有至少一氮原子（較佳為一至四個氮原子；更佳為二至四個氮原子；最佳為兩個氮原子），並且每個分子平均具有至少三個（較佳為三至六個；更佳為三至五個；最佳為四個）羥基；以及 25 wt% 至 90 wt%（較佳為 35 wt% 至 90 wt%；更佳為 40 wt% 至 75 wt%；最佳為 50 wt% 至 65 wt%）之高分子量多元醇固化劑，其具有 2,000 至 100,000（較佳為 2,500 至 100,000；更佳為 5,000 至 50,000；最佳為 7,500 至 15,000）之數目平均分子量  $M_N$ ，並且每個分子平均具有三至十個（較佳為四至八個；更佳為五至七個；最佳為六個）羥基。

【0024】 本發明之化學機械研磨墊之研磨層具有適配用於研磨基材之研磨表面。研磨表面較佳是適配用於研磨選自下列至少一者之基材：磁性基材、光學基材及半導體基材。研磨表面更佳是適配用於研磨半導體基材。

【0025】 研磨表面較佳是具有選自穿孔及凹槽之至少一者的巨觀紋理。穿孔可自研磨表面起部分或整個穿過研磨層的厚度而延展。凹槽較佳是設置於研磨表面上，使得化學機械研磨墊在研磨期間轉動時，至少一凹槽掃過研磨中之基材的表面。研磨表面較佳是具有巨觀紋理，其包括選自由曲形凹槽、線性凹槽及其組合所組成群組之至少

一凹槽。

【0026】 本發明化學機械研磨墊之研磨層較佳是具有適配用於研磨基材之研磨表面，其中該研磨表面具有巨觀紋理，該巨觀紋理包含形成於其中之凹槽圖案。凹槽圖案較佳是包含複數個凹槽。凹槽圖案更佳是選自凹槽設計。凹槽設計較佳是選自以下所組成之群組：同心凹槽（其可為圓形或螺旋形）、曲形凹槽、交叉線凹槽（例如：跨佈墊表面設置成 X-Y 座標格）、其它規則性設計（例如：六角形、三角形）、輪胎面類型圖案、不規則設計（例如：碎形圖案）、以及其組合。凹槽設計更佳是選自由以下所組成之群組：隨機凹槽、同心凹槽、螺旋槽、交叉線凹槽、X-Y 座標格凹槽、六角形凹槽、三角形凹槽、碎形凹槽及其組合。研磨表面最佳為具有形成於其中之螺旋槽圖案。凹槽輪廓較佳是選自具有直線側壁之矩形，或者凹槽截面可為 V 形、U 形、鋸齒形、及其組合。

【0027】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物較佳包含：成分之反應產物，其包含：多官能異氰酸酯及預聚合物多元醇。

【0028】 製備異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物時使用的多官能異氰酸酯較佳是選自由以下所組成之群組：脂肪族多官能異氰酸酯、芳香族多官能異氰酸酯、以及其混合物。使用的多官能異氰酸酯更佳是選自以下所組成群組之二異氰酸酯：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸

酯、4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、二異氰酸酯聯甲苯胺、對位伸苯基二異氰酸酯、伸苳基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、環己烷二異氰酸酯以及其混合物。使用的多官能異氰酸酯最佳為選自以下所組成群組之二異氰酸酯：2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、以及其混合物。

【0029】 製備異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物時使用的預聚合物多元醇較佳為選自由以下所組成之群組：二醇、多元醇、多元醇二醇、其共聚物、以及其混合物。預聚合物多元醇更佳為選自由以下所組成之群組：聚醚醇（例如：聚(氧四甲烯)甘醇、聚(氧丙烯)甘醇、聚(氧乙烯)甘醇）、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、其混合物、以及其與選自以下所組成群組之一或多種低分子量多元醇：乙烷二醇、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、二伸乙甘醇、二丙烯甘醇、以及三丙烯甘醇。預聚合物多元醇又更佳為選自由以下至少一者所組成之群組：聚四甲烯醚甘醇(PTMEG)、聚丙烯醚甘醇(PPG)、及聚乙烯醚甘醇(PEG)；選擇地，與選自以下所組成群組之至少一低分子量多元醇混合：乙烷二醇、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、二伸乙

甘醇、二丙烯甘醇、以及三丙烯甘醇。預聚合物多元醇最佳包括與以下至少一者混合之 PPG：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、二伸乙甘醇、二丙烯甘醇、以及三丙烯甘醇。

【0030】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物較佳為每分子平均含有兩個反應性異氰酸酯基團（亦即 NCO）。

【0031】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物具有 2 wt% 至 6.5 wt%（較佳為 3 wt% 至 6 wt%；更佳為 5 wt% 至 6 wt%；最佳為 5.5 wt% 至 6 wt%）之未反應 NCO 基團。

【0032】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物較佳為低游離異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物，其具有小於 0.1 wt% 之游離甲苯二異氰酸酯(TDI)單體含量。

【0033】 市售 PTMEG 系異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物的範例包括 Imuthane®預聚合物(可得自 COIM USA, Inc., 例如 PET-80A、PET-85A、PET-90A、PET-93A、PET-95A、PET-60D、PET-70D、PET-75D)、Adiprene®預聚合物(可得自 Chemtura, 例如 LF 800A、LF 900A、LF 910A、LF 930A、LF 931A、LF 939A、LF 950A、LF 952A、LF 600D、LF 601D、LF 650D、LF 667、LF 700D、LF750D、LF751D、LF752D、LF753D 及 L325)、Andur®預聚合物(可

得自 Anderson Development Company，例如 70APLF、80APLF、85APLF、90APLF、95APLF、60DPLF、70APLF、75APLF)。

【0034】 市售 PPG 系異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物的範例包括 Imuthane®預聚合物 (可得自 COIM USA, Inc.，例如 PPT-80A、PPT-90A、PPT-95A、PPT-65D、PPT-75D)、Adiprene®預聚合物 (可得自 Chemtura，例如 LFG 963A、LFG 964A、LFG 740D)、以及 Andur®預聚合物 (可得自 Anderson Development Company，例如 8000APLF、9500APLF、6500DPLF、7501DPLF)。

【0035】 亦可使用非 TDI 系異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。舉例而言，異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物包括藉由以下方式形成者：4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯 (MDI)與諸如聚四甲烯甘醇 (PTMEG)等多元醇反應所形成者，選用與諸如 1,4-丁二醇 (BDO)等二醇進行反應是可接受的。使用此類異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物時，未反應異氰酸酯 (NCO)的濃度較佳為 4 wt%至 10 wt% (更佳為 4 wt%至 8 wt%，最佳為 5 wt%至 7 wt%)。這類別中市售異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物的範例包括 Imuthane®預聚合物 (可得自 COIM USA, Inc.，例如 27-85A、27-90A、27-95A)、Andur®預聚合物 (可得自 Anderson Development Company，例如 IE75AP、IE80AP、IE 85AP、IE90AP、IE95AP、IE98AP)、以及 Vibrathane®預聚合物 (可得自 Chemtura，例如 B625、B635、B821)。

【0036】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的雙官能基固化劑較佳為選自二醇及二胺。雙官能基固化劑更佳為選自以下所組成群組之雙官能基芳香族固化劑：二乙基甲苯二胺(DETDA)、3,5-二甲硫-2,4-甲苯二胺及其異構物、3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺及其異構物(例如：3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺)、4,4'-雙-(二級丁胺)-二苯甲烷、1,4-雙-(二級丁胺)-苯、4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)、4,4'-甲烯-雙-(3-氨基-2,6-二乙胺苯)(MCDEA)、氧化聚四甲烯-二對胺苯甲酸酯、N,N'-二烷二胺二苯甲烷、p,p'-甲烯二苯胺(MDA)、間苯二胺(MPDA)、4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)(MBOCA)、4,4'-甲烯-雙-(2,6-二乙胺苯)(MDEA)、4,4'-甲烯-雙-(2,3-二氯苯胺)(MDCA)、4,4'-二胺-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯甲烷、2,2',3,3'-四氯二胺二苯甲烷、1,3-丙二醇二對胺苯甲酸酯、以及其混合物。使用的雙官能基芳香族固化劑又更佳為選自以下組成之群組：4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)(MBOCA)、4,4'-甲烯-雙-(3-氨基-2,6-二乙胺苯)(MCDEA)、以及其異構物。使用的雙官能基芳香族固化劑最佳為4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)(MBOCA)。

【0037】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的胺引發多元醇固化劑，其每個分子含有至少一氮原子(較佳為一至四個氮原子；更佳為二至四個氮原子；最佳為兩個氮原子)，並且每個分子平均含有至少三個(較佳為三至六個；更佳為三至五個；最佳為四個)羥基。形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的胺引發多



元醇固化劑較佳具有小於等於 700 (更佳為 150 至 650; 又更佳為 200 至 500; 最佳為 250 至 300) 之數目平均分子量  $M_N$ 。

【0038】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的胺引發多元醇固化劑較佳為具有 350 mg KOH/g 至 1,200 mg KOH/g (更佳為 400 mg KOH/g 至 1,000 mg KOH/g; 最佳為 600 mg KOH/g 至 850 mg KOH/g) 之羥基數目 (當藉由 ASTM Test Method D4274-11 所測定)。

【0039】 市售胺引發多元醇固化劑的範例包括 Voranol®系列之胺引發多元醇 (可得自 The Dow Chemical Company)、Quadrol®特用多元醇 (Specialty Polyols) (N,N,N',N'-肆(2-羥丙基乙二胺))(可得自 BASF)、Pluracol®胺系多元醇 (可得自 BASF)、Multranol®胺系多元醇 (可得自 Bayer MaterialScience LLC)、三異丙醇胺 (TIPA) (可得自 The Dow Chemical Company)、以及三乙醇胺 (TEA) (可得自 Mallinckrodt Baker Inc.)。表 1 中列示的是若干較佳胺引發多元醇固化劑。

表 1

胺引發多元醇固化劑	每個分子之 OH 基數目	M <sub>N</sub>	羥基數目 (mg KOH/g)
三乙醇胺	3	149	1130
三異丙醇胺	3	192	877
MULTRANOL® 9138 多元醇	3	240	700
MULTRANOL® 9170 多元醇	3	481	350
VORANOL® 391 多元醇	4	568	391
VORANOL® 640 多元醇	4	352	638
VORANOL® 800 多元醇	4	280	801
QUADROL® 多元醇	4	292	770
MULTRANOL® 4050 多元醇	4	356	630
MULTRANOL® 4063 多元醇	4	488	460
MULTRANOL® 8114 多元醇	4	568	395
MULTRANOL® 8120 多元醇	4	623	360
MULTRANOL® 9181 多元醇	4	291	770
VORANOL® 202 多元醇	5	590	475

【0040】 不希望受限於理論，除了促進用其生成之終點偵測窗中所欲平衡之物理特性，還據信固化劑系統中使用的胺引發多元醇固化劑之濃度亦起以下作用：自動催化其反應及固化劑系統中任何雙官能基固化劑與異氰酸酯

封端胺甲酸乙酯預聚合物中出現之未反應異氰酸酯(NCO)的反應。

【0041】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的高分子量多元醇固化劑較佳為具有 2,000 至 100,000 (更佳為 2,500 至 100,000; 又更佳為 5,000 至 50,000; 最佳為 7,500 至 15,000) 之數目平均分子量  $M_N$ 。

【0042】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的高分子量多元醇固化劑，每個分子較佳為平均具有三至十個 (更佳為四至八個; 又更佳為五至七個; 最佳為六個) 羥基。

【0043】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的高分子量多元醇固化劑較佳為具有比固化劑系統中所使用胺引發多元醇固化劑之數目平均分子量  $M_N$  還高之數目平均分子量  $M_N$ ; 以及具有比固化劑系統中所使用胺引發固化劑之羥基數目還低之羥基數目。

【0044】 市售高分子量多元醇固化劑的範例包括 Specflex®多元醇、Voranol®多元醇及 Voralux®多元醇 (可得自 The Dow Chemical Company)、Multranol®特用多元醇及 Ultracel®可撓性多元醇 (Flexible Polyols) (可得自 Bayer MaterialScience LLC)、以及 Pluracol®多元醇 (可得自 BASF)。表 2 中列示的是若干較佳高分子量多元醇固化劑。

表 2

高分子量多元醇固化劑	每個分子之 OH 基數目	M <sub>N</sub>	羥基數目 (mg KOH/g)
Multranol® 3901 多元醇	3.0	6,000	28
Pluracol® 1385 多元醇	3.0	3,200	50
Pluracol® 380 多元醇	3.0	6,500	25
Pluracol® 1123 多元醇	3.0	7,000	24
ULTRACEL® 3000 多元醇	4.0	7,500	30
SPECFLEX® NC630 多元醇	4.2	7,602	31
SPECFLEX® NC632 多元醇	4.7	8,225	32
VORALUX® HF 505 多元醇	6.0	11,400	30
MULTRANOL® 9185 多元醇	6.0	3,366	100
VORANOL® 4053 多元醇	6.9	12,420	31

【0045】 形成本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗時使用的固化劑系統之成分中含有之活性氫基團的總和（亦即胺(NH<sub>2</sub>)基團與羥基(OH)基團之總和）除以異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團（亦即當量比）較佳為 0.7 至 1.2（較佳為 0.8 至 1.10；更佳為 0.95 至 1.05；最佳為 0.98 至 1.02）。

【0046】 本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗較佳為呈現大於等於 1 g/cm<sup>3</sup> 之密度（較佳為 1.05 g/cm<sup>3</sup> 至 1.2 g/cm<sup>3</sup>；更佳為 1.1 g/cm<sup>3</sup> 至 1.2 g/cm<sup>3</sup>；最佳為 1.1 g/cm<sup>3</sup> 至

1.15 g/cm<sup>3</sup>)、小於 0.1 vol%(體積百分比)之孔隙率、10 至 50 之蕭氏硬度(較佳為 15 至 45;更佳為 20 至 40;最佳為 25 至 35)、以及小於等於 400%之斷裂伸長率(較佳為 150%至 400%;更佳為 200%至 400%;最佳為 250%至 400%)。

【0047】 本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗在 800 nm 下呈現之雙程穿透率  $DPT_{800}$  較佳為 30%至 100%(較佳為 30%至 85%;更佳為 50%至 85%;最佳為 60%至 80%)，正如本文在範例中所提條件下測量者。本發明化學機械研磨墊之終點偵測窗較佳為呈現 30%至 100%之  $DPT_{800}$ (較佳為 30%至 85%;更佳為 50%至 85%;最佳為 60%至 85%)，正如本文在範例中所提條件下測量者;以及 400 nm 下之雙程穿透率  $DPT_{400}$  為 25%至 100%(較佳為 25%至 85%;更佳為 40%至 85%;最佳為 45%至 85%)，正如本文在範例中所提條件下測量者。

【0048】 本發明之化學機械研磨墊較佳為適配成與研磨機之平台介接。化學機械研磨墊較佳為適配成附貼至研磨機之平台。化學機械研磨墊較佳為可使用壓敏型黏合劑及真空之至少一者而附貼至平台。本發明之化學機械研磨墊較佳為更包含用以促使附貼至平台之壓敏型平台。所屬技術領域中具有通常知識者將知道如何選擇當作壓敏型平台黏合劑使用之適當的壓敏型黏合劑。本發明之化學機械研磨墊較佳為亦將包括塗敷於壓敏型平台黏合劑上方之釋離襯墊。

【0049】 本發明之化學機械研磨墊可選擇地更包含

至少一與研磨層介接之附加層。

【0050】 製作本發明化學機械研磨墊之方法包含：  
提供具有研磨表面之研磨層；提供具有 2 wt%至 6.5 wt%(較佳為 3 wt%至 6 wt%；更佳為 5 wt%至 6 wt%；最佳為 5.5 wt%至 6 wt%) 未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；提供固化劑系統，係包含：至少 5 wt% (較佳為 5 wt%至 70 wt%；更佳為 10 wt%至 60 wt%；最佳為 20 wt%至 40 wt%) 之雙官能基固化劑；至少 5 wt% (較佳為 5 wt%至 25 wt%；更佳為 5 wt%至 20 wt%；最佳為 5 wt%至 15 wt%) 之胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一氮原子 (較佳為一至四個氮原子；更佳為二至四個氮原子；最佳為兩個氮原子)，並且每個分子平均具有至少三個 (較佳為三至六個；更佳為三至五個；最佳為四個) 羥基；以及 25 wt%至 90 wt% (較佳為 35 wt%至 90 wt%；更佳為 40 wt%至 75 wt%；最佳為 50 wt%至 65 wt%) 之高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$  (較佳為 2,500 至 100,000；更佳為 5,000 至 50,000；最佳為 7,500 至 15,000)，並且每個分子平均具有三至十個 (較佳為四至八個；更佳為五至七個；最佳為六個) 羥基；組合異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物與固化劑系統，以形成組合物；允許該組合物進行反應以形成產物；由該產物形成終點偵測窗；使終點偵測窗與研磨層介接以提供化學機械研磨墊。終點偵測窗較佳是與研磨層介接成使用已知技術併入研磨層之整合窗、或使用已知技術

併入化學機械研磨墊之就地插入窗。終點偵測窗最佳為併入研磨層而成為整合窗。

【0051】 基材研磨作業中之一重要步驟是測定製程的終點。一用於終點偵測之普及的原位方法包括提供具有窗之研磨墊，其為透明以選擇光之波長。在研磨期間，光束係穿過該窗而導引至晶圓表面，在此處反射並逆轉通過該窗至偵測器（例如：光譜儀）。基於回射信號，可測定基材表面之特性（例如：膜於其上之厚度）以用於終點偵測。為了有助於此類基於光之終點方法，本發明之化學機械研磨墊包含終點偵測窗。終點偵測窗較佳為選自併入研磨層之整合窗及併入化學機械研磨墊之就地插入終點偵測窗區塊。所屬技術領域中具有通常知識者將知道要選擇用於將終點偵測窗併入化學機械研磨墊的適當方法。

【0052】 本發明用於基材之化學機械研磨的方法包含：提供具有平台、光源及光感測器（較佳為多感測器攝譜儀）之化學機械研磨器具；提供至少一將研磨之基材（較佳的是，其中，該基材係選自由以下至少一者所組成之群組：磁性基材、光學基材及半導體基材；更佳的是，其中，該基材為半導體基材；最佳的是，其中，該基材為半導體晶圓）；提供本發明之化學機械研磨墊；在該平台上安裝化學機械研磨墊；選擇地在介於化學機械研磨墊之研磨表面與基材間的介面提供研磨介質（較佳的是，其中，該研磨介質係選自由以下所組成之群組：研磨料漿及不含有研磨料之反應性液體配方）；在研磨表面與基材之間產生動

態接觸，其中，至少某些材料係移離基材；以及藉由自光源穿過該終點偵測窗而使光透射，並且分析穿過該終點偵測窗從該基材背面之表面反射出去且入射到該光感測器上之光，而測定研磨終點。研磨終點較佳是基於分析從基材表面反射出去並穿過終點偵測窗透射之光的波長而測定，其中，光之波長具有大於(>) 370 nm 至 800 nm 之波長。研磨終點較佳是基於分析從基材表面反射出去並穿過終點偵測窗透射之光的多個波長而測定，其中，所分析波長之一具有 > 370 nm 至 800 nm 之波長。

【0053】 現將在以下範例中詳細描述本發明之某些實施例。

對照範例 C1 至 C23 及範例 1 至 12

【0054】 終點偵測窗是根據表 3 中提供的配方細節而製備。窗預聚合物是使用渦動拌合機以 1,000 rpm 與固化劑系統之成分混合 30 秒。原料中除雙官能基固化劑（亦即 MBOCA 及 MCDEA）外都維持 60°C 之預混溫度。MBOCA 及 MCDEA 在使用時是維持 120°C 之預混溫度。

【0055】 窗預聚合物與固化劑系統之間用於終點偵測窗之當量比在表 3 中作為固化劑系統中之活性氫基團（亦即 -OH 基與 -NH<sub>2</sub> 基團之總和）與異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團的比率而提供。

【0056】 在範例之各者中，異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物與固化劑系統是使用高切變混合頭而混合在一



起。離開混合頭之後，組合物係施配到具有 2 mm x 125 mm x 185 mm 尺寸之袋模具內。具有經施配組合物之袋模具接著在烘箱裡固化十八(18)個小時。烘箱的設定點溫度前二十(20)分鐘起先是設定在 93°C；後來的十五(15)個小時又四十(40)分鐘是設定在 104°C；然後最後兩(2)個小時降至 21°C。接著從烘箱移出袋模具及其內容物，然後將產物終點偵測窗移離袋模具。

表 3

範例 (Ex) #	預聚合物	(%NCO)	固化劑系統							當量比 (Stoic.) (活性 H/NCO)	
			芳香族 固化劑 (P1)	P1 (wt%)	高分子 量(MW) 固化劑 (P2)	P2 (wt%)	胺引發 固化劑 (P3)	P3 (wt%)	無胺 固化劑 (P4)		P4 (wt%)
C1	A	6.67	MbOCA	14.20	H	73.41	J	12.39	--	--	1.0
C2	A	6.67	MbOCA	12.39	H	75.22	J	12.39	--	--	1.0
C3	A	6.70	MbOCA	14.16	H	73.49	J	12.35	--	--	1.0
C4	A	6.70	MbOCA	33.33	H	57.25	J	9.42	--	--	1.0
C5	C	8.88	MbOCA	--	H	85.62	J	14.38	--	--	1.0
C6	C	8.88	MbOCA	--	I	85.78	J	14.22	--	--	1.0
C7	B	5.72	MbOCA	--	H	85.84	J	14.16	--	--	1.0
C8	D	8.94	MbOCA	--	H	85.68	J	14.32	--	--	1.0
C9	D	8.94	MbOCA	--	I	85.82	J	14.18	--	--	1.0
C10	A	6.67	MCDEA	--	I	85.59	J	14.41	--	--	1.0
C11	A	6.70	MbOCA	--	H	85.68	J	14.32	--	--	1.0
C12	G	4.15	MbOCA	100	--	--	--	--	--	--	1.0
C13	B	5.83	MbOCA	100	--	--	--	--	--	--	1.0
C14	B	2.86	MbOCA	100	--	--	--	--	--	--	1.0
C15	F	3.80	MbOCA	100	--	--	--	--	--	--	1.0
C16	B	5.83	MbOCA	14.26	H	85.74	--	--	--	--	1.0
C17	B	5.83	MbOCA	14.25	I	85.75	--	--	--	--	1.0
C18	B	5.72	MbOCA	14.38	H	73.44	--	--	K	12.18	1.0
C19	B	5.72	MbOCA	33.33	H	56.98	--	--	K	9.69	1.0
C20	A	6.67	MbOCA	14.29	H	85.71	--	--	--	--	1.0
C21	A	6.67	MbOCA	14.29	I	85.71	--	--	--	--	1.0
C22	A	6.70	MbOCA	14.37	H	73.52	--	--	K	12.11	1.0
C23	A	6.70	MbOCA	33.22	H	57.09	--	--	K	9.69	1.0
1	B	5.83	MbOCA	14.24	H	73.51	J	12.25	--	--	1.0
2	B	5.83	MbOCA	14.15	H	73.54	J	12.31	--	--	1.0

表 3，續前頁

範例 (Bx) #	預聚合物	(%NCO)	固化劑系統						莫爾比 (活性 H/NCO)		
			芳香族 固化劑 (P1)	P1 (wt%)	高分子 量(MW) 固化劑 (P2)	P2 (wt%)	胺引發 固化劑 (P3)	P3 (wt%)		無胺 固化劑 (P4)	P4 (wt%)
3	B	5.72	MbOCA	14.38	H	73.24	J	12.38	--	--	1.0
4	B	5.72	MbOCA	33.33	H	57.32	J	9.35	--	--	1.0
5	B	5.83	MbOCA	14.24	H	73.51	J	12.25	--	--	1.0
6	B	5.83	MbOCA	14.24	H	77.15	J	8.61	--	--	0.84
7	B	5.83	MCDEA	14.29	H	79.12	J	6.59	--	--	1.0
8	B	5.83	MbOCA	21.94	H	66.91	J	11.15	--	--	1.0
9	B	5.83	MbOCA	31.76	H	58.43	J	9.81	--	--	1.0
10	B	5.83	MbOCA	43.67	H	48.47	J	7.86	--	--	1.0
11	B	5.83	MbOCA	58.33	H	35.78	J	5.89	--	--	1.0
12	B	5.83	MbOCA	14.24	H	79.14	J	6.62	--	--	0.76

A 為 Adiprene® LF667 異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物，包含可得自 Chemtura 之 Adiprene® LF950A 與 Adiprene® LF600D 之 50/50 重量百分比混合物。

B 為可得自 Chemtura Corporation 之 Adiprene® LFG963A 異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

C 為可得自 Chemtura Corporation 之 Adiprene® LFG740D 異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

D 為可得自 Chemtura Corporation 之 Adiprene® LFG750D 異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

E 為可得自 Chemtura Corporation 之 Adiprene® LF800A 之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

F 為可得自 Chemtura Corporation 之 Adiprene® LF900A 之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

G 為可得自 Chemtura Corporation 之 Vibrathane® B628 多醚系 TDI 封端預聚合物。

H 為可得自 The Dow Chemical Company 之 Voralux® HF505 高分子量多元醇固化劑，具有 11,400 之數目平均分子量  $M_n$ ，並且每個分子平均具有六個羥基。

I 為可得自 Sigma-Aldrich 之聚四甲烯醚甘醇，具有 2000 之數目平均分子量  $M_n$ ，並且每個分子平均具有兩個羥基。

J 為可得自 The Dow Chemical Company 之 Voranol® 800 胺引發多元醇固化劑，具有 280 之數目平均分子量  $M_n$ ，並且每個分子平均具有四個羥基。

K 為可得自 The Dow Chemical Company 之 Voranol® 230-660 無胺多元醇固化劑，具有 255 之數目平均分子量  $M_n$ ，並且每個分子平均具有三個羥基。

【0057】 分析根據對照範例 C1 至對照範例 C23 及實施例 1 至實施例 12 各者製備之終點偵測窗以測定如表 4 所列示之物理特性。

【0058】 使用以下方程式測定所列示終點偵測窗之  $DPT_{400}$  及  $DPT_{800}$  的穿透率資料。

$$DPT = (IW_{si} - IW_D) \div (IA_{si} - IA_D)$$

其中  $IW_{si}$ 、 $IW_D$ 、 $IA_{si}$ 、以及  $IA_D$  是使用包括 SD1024F 光譜圖、氙閃光燈及 3 mm 光纖光纜之 Verity SP2006 Spectral Interferometer 來測量，方式是藉由在原點抵靠（且垂直於）終點偵測窗之第一面而置放 3 mm 光纖光纜之發光表面、以給定波長（亦即分別以 400 nm 及 800 nm）引導光穿過該窗之厚度  $T_w$ 、並且在該原點測量來自抵靠實質平行於該第一面之終點偵測窗之第二面而置放之表面穿過該窗厚度  $T_w$  逆轉反射之該給定波長之光強度；其中  $IW_{si}$  是來自該原點，通過該窗，並從抵靠該窗第二面而置放之矽包覆晶圓之表面反射出去，逆轉穿過該窗至該原點之該給定波長之光強度的量度；其中  $IW_D$  是來自該原點，通過該窗，並從黑體之表面反射出去，逆轉穿過該窗至該原點之該給定波長之光強度的量度；其中  $IA_{si}$  是從該原點通過與該終點偵測窗厚度  $T_w$  相當之空氣厚度、從垂直於 3 mm 光纖光纜之發光表面而置放之矽包覆晶圓之表面反射出去、並逆轉反射穿過該空氣厚度至該原點之該給定波長之光強度的量度；以及其中  $IA_D$  是在 3 mm 光纖光纜之發光表面從黑體反射出去之該給定波長之光強度的量度。

【0059】 終點偵測窗列示之密度資料是根據 ASTM D1622 而測定。

【0060】 終點偵測窗列示之蕭氏硬度資料是根據 ASTM D2240 而測定。

【0061】 終點偵測窗之拉伸特性（亦即抗拉強度及斷裂伸長率）是使用可得自 MTS Systems Corporation 之 Alliance RT/5 機械試驗器，根據 ASTM D1708-10 測量為 2.54 cm/min 之十字頭速率。所有抗拉性試驗都是在溫度及溼度受控制之實驗室中，設定 23°C 及 50% 相對濕度下進行。試樣全都是在進行試驗之前，先在著名的實驗室條件下調控 5 天。各終點偵測窗材料列示抗拉強度 (MPa) 及斷裂伸長率 (%) 都是由四個重複試樣之應力-應變曲線而測定。

表 4

範例 (Ex.)#	特性					
	DPT (單位：%)，不 同波長		密度 (g/cm <sup>3</sup> )	蕭氏硬 度 (15s)	抗拉強 度 (MPa)	斷裂伸 長率 (%)
	400 nm	800 nm				
C1	0	0	1.11	17	8.38	426
C2	0	0	1.10	24	8.56	279
C3	2	1	1.09	6	3.55	287
C4	0	18	1.08	22	9.78	306
C5	0	0	1.07	10	2.81	131
C6	0	0	1.08	14	6.70	223
C7	16	41	1.08	14	2.48	160
C8	0	0	1.11	12	6.02	199
C9	0	0	1.07	10	8.18	345
C10	0	9	1.06	17	2.17	146
C11	1	0	1.07	6	2.91	262
C12	38	68	1.13	32	18.68	807
C13	8	64	1.13	55	24.94	492
C14	48	70	1.06	28	12.22	768
C15	26	53	1.08	38	27.32	860
C16	0	0	1.10	24	7.58	362
C17	0	0	1.07	9	1.82	145
C18	0	4	1.10	23	6.30	284
C19	0	31	1.11	32	12.22	404
C20	0	0	1.08	29	8.96	337
C21	0	0	1.07	14	2.89	517
C22	0	10	1.09	28	7.08	247
C23	0	8	1.09	36	15.08	353
1	55	70	1.12	21	6.30	242
2	38	61	1.07	26	6.63	196
3	44	70	1.10	15	5.19	281
4	37	66	1.10	25	11.05	390
5	42	59	1.11	24	7.21	248
6	25	68	1.12	29	6.98	152
7	50	61	1.13	23	6.88	243
8	51	70	1.11	28	6.30	255
9	50	75	1.12	34	9.77	328
10	47	74	1.13	38	12.98	379
11	32	68	1.13	42	14.50	356
12	22	54	1.12	28	5.79	146

## 【符號說明】

無。

## 【英文】

A chemical mechanical polishing pad is providing containing a polishing layer having a polishing surface; and, an endpoint detection window; wherein the endpoint detection window comprises a reaction product of ingredients, comprising: an isocyanate terminated urethane prepolymer having 2 to 6.5 wt% unreacted NCO groups; and, a curative system, comprising: at least 5 wt% of a difunctional curative; at least 5 wt% of an amine initiated polyol curative having at least one nitrogen atom per molecule and an average of at least three hydroxyl groups per molecule; and, 25 to 90 wt% of a high molecular weight polyol curative having a number average molecular weight,  $M_N$ , of 2,000 to 100,000 and an average of 3 to 10 hydroxyl groups per molecule. Also provide are methods of making and using the chemical mechanical polishing pad.

## 申請專利範圍

1. 一種化學機械研磨墊，係包含：
  - 研磨層，具有研磨表面；以及
  - 終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：
  - 具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及
  - 固化劑系統，係包含：
    - 至少 5 wt%之雙官能基固化劑；
    - 至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子，並且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；及
    - 25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊，其中該研磨表面係適配用於研磨基材，該基材係選自由磁性基材、光學基材及半導體基材至少一者組成之群組。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊，其中，該固化劑系統具有複數個活性氫基團，且該異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物具有複數個未反應 NCO 基



團；以及，其中，該活性氫基團對該未反應 NCO 基團的當量比為 0.7 至 1.2。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊，其中，該終點偵測窗呈現大於等於  $1 \text{ g/cm}^3$  之密度；小於 0.1 體積百分比(vol%)之孔隙率；10 至 50 之蕭氏硬度(Shore D hardness)；小於等於 400%的斷裂伸長率(elongation to break)；以及 800 nm 下的雙程穿透率  $\text{DPT}_{800}$  為 30%至 100%。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化學機械研磨墊，其中，該終點偵測窗在 400 nm 下亦呈現 25%至 100%之雙程穿透率  $\text{DPT}_{400}$ 。
6. 如申請專利範圍第 2 項所述之化學機械研磨墊，其中，該研磨表面具有形成於其中之螺旋槽圖案。
7. 一種製作如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊的方法，係包含：

提供具有研磨表面之研磨層；

提供具有 2 wt%至 6.5 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；

提供固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之雙官能基芳香族固化劑；至少 5 wt%之胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一氮原子，並且該胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個羥基；25 wt%至 90 wt%之高分子量多元醇固化劑，具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_N$ ，並且該高

分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三至十個羥基；

組合該異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物與該固化劑系統，以形成組合物；

允許該組合物進行反應以形成產物；

由該產物形成終點偵測窗；以及

使該終點偵測窗與該研磨層介接，以提供化學機械研磨墊。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中，該終點偵測窗係整合窗。

9. 一種研磨基材之方法，係包含：

提供具有平台、光源及光感測器之化學機械研磨器具；

提供至少一基材；

提供如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊；

在該平台上安裝該化學機械研磨墊；

選擇地，在介於該研磨表面與該基材之間的介面提供研磨介質；

在該研磨表面與該基材之間產生動態接觸，其中，至少某些材料係移離該基材；以及

藉由自該光源穿過該終點偵測窗使光透射，並且分析穿過該終點偵測窗而從該基材背面之表面反射出去並入射到該光感測器上的光，而測定研磨終點。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中，該至少一基材係選自由磁性基材、光學基材及半導體基材之至少一者組成的群組。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無。

本案無圖式。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無。

# 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)

具終點偵測窗之化學機械研磨墊、製作化學機械研磨墊的方法及研磨基材之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD WITH  
ENDPOINT DETECTION WINDOW, METHOD OF  
MAKING A CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD  
AND METHOD OF POLISHING A SUBSTRATE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種具有終點偵測窗之化學機械研磨墊。本發明亦針對一種使用具有終點偵測窗之化學機械研磨墊化學機械研磨基材之方法。

## 【先前技術】

【0002】 在製造積體電路及其它電子裝置時，係於半導體晶圓之表面上沉積或移離多個導電、半導體及介電材料層。導電、半導體、以及介電材料薄層可藉由若干沉積技術沉積。現代處理常見的沉積技術包括亦稱為濺鍍之物理氣相沉積(PVD)、化學氣相沉積(CVD)、電漿增強型化學氣相沉積(PECVD)、以及電化學浸鍍(ECP)。

【0003】 隨著材料層循序沉積及移除，晶圓的最上表面變得不平坦。由於後續的半導體處理(例如：金屬化)需要晶圓具有平坦表面，因此晶圓必須平坦化。平坦化在移除諸如粗糙表面、凝聚材料、晶格損壞、刮痕、以及受污染層或材料等不理想表面形貌及表面缺陷時是有用的。

【0004】 化學機械平坦化、或化學機械研磨(CMP)是用於諸如半導體晶圓等基材平坦化常見的技術。在習用

**發明摘要**

※ 申請案號：104109163

※ 申請日：104-3-23

※ IPC 分類：B24B37/013(2012.01)  
B24B37/24(2012.01)**【發明名稱】(中文/英文)**

具終點偵測窗之化學機械研磨墊、製作化學機械研磨墊的方法及研磨基材之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD WITH  
ENDPOINT DETECTION WINDOW, METHOD OF  
MAKING A CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD  
AND METHOD OF POLISHING A SUBSTRATE

**【中文】**

一種化學機械研磨墊提供含有具有研磨表面之研磨層；以及終點偵測窗；其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，其包含：具有 2 wt% 至 6.5 wt% 未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；以及固化劑系統，其包含：至少 5 wt% 之雙官能基固化劑；至少 5 wt% 之胺引發多元醇固化劑，其每個分子具有至少一氮原子且平均每個分子具有至少三個羥基；以及 25 wt% 至 90 wt% 之高分子量多元醇固化劑，其具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量  $M_n$ ，並且平均每個分子具有三至十個羥基。也提供的是製作及使用該化學機械研磨墊的方法。