

【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。由於後續的半導體製程(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方面是有用處的。

【0004】 化學機械平坦化、或化學機械研磨(CMP)是用於平坦化或研磨諸如半導體晶圓等工件常見的技術。在習用 CMP 中，晶圓載件或研磨頭是嵌裝於載件總成上。研磨頭夾持晶圓，並且定位晶圓，使之與 CMP 器具內之工作台或平台上嵌裝之研磨墊之研磨層接觸。載件總成在晶圓與研磨墊之間提供可控制的壓力。同時，研磨介質(例如：料漿)係施配到研磨墊上，並且被抽入至晶圓與研磨層間隙。為了讓研磨起效用，研磨墊與晶圓典型為彼此相對轉動。當研磨墊轉動到晶圓下方時，晶圓掃除典型為環形之研磨軌、或研磨區域，其中晶圓的表面直接面對研磨層。晶圓表面係藉由表面上研磨層與研磨介質的化學及機械作用來研磨且製平。

【0005】 為求穩定的研磨效能，墊表面「調態」或「修整」對於保持研磨表面一致性具有關鍵性。研磨墊之研磨表面隨著時間消損，研磨表面的微觀紋理上方修勻，即稱為「施釉」之現象。研磨墊調態典型為藉由以調態圓盤機械磨擦研磨表面而達成。調態圓盤具有典型包含內嵌式鑽石尖之粗糙調態表面。CMP 製程中研磨暫停(「異位」)

時的間歇中斷期間、或在 CMP 製程進行(「原位」)中，使調態圓盤與研磨表面接觸。調態圓盤典型為在相對研磨墊轉動軸固定之位置轉動，並且隨著研磨墊轉動掃過環形調態區域。如所述的調態過程，將微觀犁溝刻到墊表面，同時磨擦並翻耕墊材料且更新紋理。

【0006】 半導體裝置隨著更精細特徵及更多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，以便維持平面性並限制研磨缺陷。後者會產生導線斷電或短路，這會造成半導體裝置不作用。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墊。

【0007】 James 等人在第 7,074,115 號美國專利中揭示一系列之軟性聚胺甲酸酯研磨層。James 等人揭示一種研磨墊，該研磨墊包含具有芳香族雙胺或多胺固化劑之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物之反應產物，其中，該反應產物呈現至少 0.1 體積百分比之孔隙率、40°C 及 1 rad/sec 下 385 l/Pa 至 750 l/Pa 之 KEL 能量損失因子、以及 40°C 及 1 rad/sec 下 100 MPa 至 400 MPa 之模數 E'。

【0008】 如上所述，為求最適研磨效能，必須鑽石調態化學機械研磨墊的表面以產生有利的微觀紋理。然而，在諸如 James 等人所述之類習用的研磨層材料中，難以產生此類紋理，原因在於這些材料呈現如以拉伸斷裂伸長率之值所測得之高延展性。結果是，當這些材料以鑽石調態圓盤進行調態時，未將犁溝刻到墊之表面，調態圓盤

中的鑽石單純地將墊材料推向旁邊而未切割。因此，由於作為鑽石調態圓盤進行調態的結果，這些習用材料的表面中產生的紋理非常少。

【0009】 這些習用化學機械研磨墊材料在用以於墊表面形成巨觀凹槽圖案的機械加工過程期間，出現另一相關問題。習用的化學機械研磨墊典型設有刻至其研磨表面，用以促進料漿流動並從墊-晶圓介面移除研磨殘材之凹槽圖案。此類凹槽常使用車床或藉由 CNC 研磨機而刻到研磨墊之研磨表面。然而，與鑽石調態所遭遇的類似問題係伴隨軟墊材料而出現，使得當切削鑽頭通過之後，墊材料單純地回彈且形成自我合圍(close in on themselves)的凹槽。因此，凹槽品質差，且更加難以成功製造市場可接受具有此類軟性材料的墊。這樣的問題隨著墊材料的硬度降低而更糟。

【0010】 化學機械研磨面對的另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)由多種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(315nm 至 400 nm)、以及紅外光譜(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

之組成物自一金屬變為另一金屬而跟著改變。這種反射性改變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範圍中反射光之強度譜。在金屬 CMP 應用中，Bibby 等人教示用整個光譜以偵測研磨終點。

【0011】 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，其中該墊之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。該窗件可爲模製研磨墊中透明聚合物之桿體或插塞。該桿體或插塞可爲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研磨墊中之切口內(亦即「就地插入窗(plug in place window)」)。

【0012】 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酯材料，在寬光譜上提供改良的光透射。不幸的是，這些脂族聚胺甲酸乙酯窗對於所要求的研磨應用，特別易於缺乏所需的必要耐久性。

【0013】 習用的聚合物系終點偵測窗在曝照至波長爲 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，爲了終點偵測之目的，逐漸有使用波長更短之光的壓力。

【0014】 另外，半導體裝置隨著更精細特徵且更多

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不作用。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以促使缺陷性效能獲得改善的趨勢。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，易於導致研磨缺陷度增大。

【0015】 因此，對於提供與低缺陷配方有良好關聯性同時又使研磨層調態能力增強(例如，呈現 25 至 150 $\mu\text{m/hr}$ 的切割率)之物理特性分布之化學機械研磨墊仍有需求，對於用在此類化學機械研磨墊中的改良型聚合性終點偵測窗配方也有需求。特定而言，對於呈現蕭氏硬度 $D \leq 50$ 且與斷裂伸長率 $\leq 400\%$ 耦合之聚合性終點偵測窗配方仍有需求；其中該窗配方對所要求的研磨應用具有需要的耐久性。

【發明內容】

【0016】 本發明提供一種化學機械研磨墊，該化學機械研磨墊包含：研磨層，係具有研磨表面、底座表面、及自研磨表面至底座表面依垂直於研磨表面之方向測得之平均厚度 T_{p-avg} ；併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物，其中，窗預聚合物係選自由以下所組成之群組：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；及窗固化劑系統，係包含至少 5 wt%之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt%之窗胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之窗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 ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基。

【0017】 本發明提供一種化學機械研磨墊，該化學機械研磨墊包含：研磨層，係具有研磨表面、底座表面、及自研磨表面至底座表面依垂直於研磨表面之方向測得之平均厚度 T_{p-avg} ；併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物，其中，窗預聚合物係選自由以下所組成之群組：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；及窗固化劑系統，係包含至少 5 wt%之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt%之窗胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之窗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 ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基；其中窗固化劑系統具有活性氫官能基濃度且窗預聚合物具有未反應 NCO 官能基濃度；並且其中活性氫官能基濃度除以未反應 NCO 官能基濃度為 0.7 至 1.2。

【0018】 本發明提供一種化學機械研磨墊，該化學

機械研磨墊包含：研磨層，係具有研磨表面、底座表面、及自研磨表面至底座表面依垂直於研磨表面之方向測得之平均厚度 T_{P-avg} ；併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物，其中，窗預聚合物係選自由以下所組成之群組：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；及窗固化劑系統，係包含至少 5 wt% 之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt% 之窗胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt% 至 90 wt% 之窗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 ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基。其中，窗固化劑系統具有活性氫官能基濃度且窗預聚合物具有未反應 NCO 官能基濃度；且其中活性氫官能基濃度除以未反應 NCO 官能基濃度等於 0.7 至 1.2；且其中，終點偵測窗呈現 $\geq 1 \text{ g/cm}^3$ 之密度；小於 0.1 vol% 之孔隙率；10 至 50 之蕭氏 D 硬度； $\leq 400\%$ 之斷裂伸長率；以及 800 nm 波長下 50 % 至 100% 之光學透射。

【0019】 本發明提供一種化學機械研磨墊，該化學機械研磨墊包含：研磨層，係具有研磨表面、底座表面、及自研磨表面至底座表面依垂直於研磨表面之方向測得之平均厚度 T_{P-avg} ；併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物，其中，窗預聚合物

係選自由以下所組成之群組：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；及窗固化劑系統，係包含至少 5 wt%之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt%之窗胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之窗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 ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基。其中窗固化劑系統具有活性氫官能基濃度且窗預聚合物具有未反應 NCO 官能基濃度；且其中，活性氫官能基濃度除以未反應 NCO 官能基濃度為 0.7 至 1.2；且其中，終點偵測窗呈現 $\geq 1 \text{ g/cm}^3$ 之密度；小於 0.1 vol%之孔隙率；10 至 50 之蕭氏 D 硬度； $\leq 400\%$ 之斷裂伸長率；以及 800 nm 波長下 50 %至 100%之光學透射；以及 400 nm 波長下 25 %至 100%之光學透射。

【0020】 本發明提供一種化學機械研磨墊，該化學機械研磨墊包含：研磨層，係具有研磨表面、底座表面、及自研磨表面至底座表面依垂直於研磨表面之方向測得之平均厚度 T_{P-avg} ；併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物，其中，窗預聚合物係選自由以下所組成之群組：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；及窗固化劑系統，係包含至少 5 wt%之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt%之窗胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一個氮

原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；及 25 wt%至 90 wt%之窗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 ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基。其中窗固化劑系統具有活性氫官能基濃度且窗預聚合物具有未反應 NCO 官能基濃度；且其中，活性氫官能基濃度除以未反應 NCO 官能基濃度為 0.7 至 1.2；其中，研磨層包含研磨層成分之反應產物，係包含：研磨層預聚合物，其中，研磨層預聚合物係選自由以下所組成之群組：具有 2 wt%至 12 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；及研磨層固化劑系統，係包含：至少 5 wt%之研磨層胺引發多元醇固化劑，每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；25 wt%至 95 wt%之研磨層高分子量多元醇固化劑，具有 2,500 至 100,000 之數目平均分子量 M_N ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基；及 0 wt%至 70 wt%之研磨層雙官能基固化劑；其中，研磨層呈現 $\geq 0.6 \text{ g/cm}^3$ 之密度；5 至 40 之蕭氏 D 硬度；100%至 450%之斷裂伸長率；以及 25 $\mu\text{m/hr}$ 至 150 $\mu\text{m/hr}$ 之切割率；且其中研磨表面係適配用於研磨選自磁性基材、光學基材及半導體基材之基材。

【0021】 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；視需要，在介於該研磨表面與該基材之間的介面處提供研磨介質；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而入射到該光感測器上之光，以測定研磨終點。

【圖式簡單說明】

【0022】 第 1 圖繪示本發明化學機械研磨墊之透視圖。

【0023】 第 2 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0024】 第 3 圖為本發明化學機械研磨墊之俯視平面圖。

【0025】 第 4 圖為本發明研磨層之側透視圖。

【0026】 第 5 圖為本發明化學機械研磨墊截面之側立視圖。

【0027】 第 6 圖為本發明就地插入終點偵測窗之側立視圖。

【0028】 第 7 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0029】 第 8 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0030】 第 9 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0031】 第 10 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0032】 第 11 至 12 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

• 【0033】 第 13 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0034】 第 14 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【0035】 第 15 圖繪示本發明化學機械研磨墊之截面剖視圖。

【實施方式】

【0036】 呈現小於 40 之蕭氏 D 硬度之習用的研磨層典型為具有非常高的斷裂伸長率之值(亦即 > 600%)。呈現這樣高斷裂伸長率之值的材料在遭受機械加工作業時以可逆方式變形，導致差到令人不可接受的凹槽形成，並且導致於鑽石調態不足期間產生紋理。本發明的化學機械研磨墊較佳為具有研磨層，該研磨層呈現一獨特組合：用以提供低缺陷研磨效能之低硬度(亦即 ≤ 40 之蕭氏 D)、以及低拉伸伸長率(亦即 ≤ 450%之斷裂伸長率)，其同時提供用以促使凹槽在研磨層中形成之機械加工性、以及使用鑽石調態圓盤促使微觀紋理形成之調態能力。另外，本發明研磨層所促成的特性平衡提供例如研磨半導體晶圓但不因產生微刮痕缺陷而損壞晶圓表面的能力，該微刮痕缺陷會損及半導體裝置的電氣完整性。

【0037】 本發明之化學機械研磨墊(10)亦具有終點偵測窗(30)，係呈現一獨特組合：對於提供低缺陷研磨效

光纜之發光表面抵靠(且垂直於)終點偵測窗第一面而置放，引導光穿過該窗之厚度 T_w (請參閱第 6 圖、第 11 圖至第 12 圖以及第 14 圖至第 15 圖)，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位於穿過該窗厚度 T_w 的表面反射回去之光強度；其中 $I_{W_{si}}$ 是來自該原點，通過該窗，並從抵靠該窗第二面置放之矽坦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 等效之空氣厚度，從垂直於 3 mm 光纖光纜之發光表面置放之矽坦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處從黑體反射出去之光強度的量度。

【0042】 如本文及隨附申請專利範圍所使用之用語「 DPT_{400} 」，係對於具有 400 nm 波長之光藉由終點偵測窗而呈現之 DPT。

【0043】 如本文及隨附申請專利範圍所使用之用語「 DPT_{800} 」，係對於具有 800 nm 波長之光藉由終點偵測窗而呈現之 DPT。

【0044】 本發明之化學機械研磨墊(10)較佳為適配繞著中心軸(12)轉動。(請參閱第 1 圖以及第 9 圖至第 10 圖)。研磨層(20)之研磨表面(14)較佳係在垂直於中心軸(12)之平面(28)。化學機械研磨墊(10)係視需要適配在平面(28)

氮原子)，並且該窗胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個(較佳為三個至六個；更佳為三個至五個；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%)之窗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 ，且該窗高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三個至十個(較佳為四個至八個；更佳為五個至七個；最佳為六個)羥基；其中研磨層(20)呈現 $\geq 0.6 \text{ g/cm}^3$ (較佳為 0.6 g/cm^3 至 1.2 g/cm^3 ；更佳為 0.7 g/cm^3 至 1.1 g/cm^3 ；最佳為 0.75 g/cm^3 至 1.0 g/cm^3)之密度；5 至 40(較佳為 5 至 30；更佳為 5 至 20；最佳為 5 至 15)之蕭氏 D 硬度；100%至 450%(較佳為 125%至 425%；更佳為 150%至 300%；最佳為 150%至 200%)之斷裂伸長率；以及 $25 \mu\text{m/hr}$ 至 $150 \mu\text{m/hr}$ (較佳為 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $125 \mu\text{m/hr}$ ；更佳為 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $100 \mu\text{m/hr}$ ；最佳為 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $60 \mu\text{m/hr}$)之切割速率。

【0047】 化學機械研磨墊(10)較佳具有研磨層(20)，係呈現獨特組合：大於 0.6 g/cm^3 之密度、用以提供低缺陷研磨效能之低硬度(亦即 ≤ 40 之蕭氏 D)、低拉伸伸長率(亦即斷裂伸長率 $\leq 450\%$)以及 $25 \mu\text{m/hr}$ 至 $150 \mu\text{m/hr}$ 之切割速率；其特性組合同時提供用以有助於凹槽在研磨層中形成之機械加工性、以及有助於使用鑽石調態圓盤形成微觀紋理之調態能力。另外，本發明研磨層所促成的特性平衡提

供例如研磨半導體晶圓但不因產生微刮痕缺陷而損壞晶圓表面的能力，該微刮痕缺陷會損及半導體裝置的電氣完整性。

【0048】 研磨層(20)較佳是包含研磨層成分之反應產物，係包含研磨層預聚合物，其中研磨層預聚合物係選自由以下所組成之群組：具有 2 wt%至 12 wt%未反應 NCO 基團之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物；以及研磨層固化劑系統，係包含：至少 5 wt%(較佳為 5 wt%至 30 wt%；更佳為 5 wt%至 25 wt%；最佳為 5 wt%至 20 wt%)之研磨層胺引發多元醇固化劑，其每個分子皆具有至少一個氮原子(較佳為一個至四個氮原子；更佳為兩個至四個氮原子；最佳為兩個氮原子)，並且該研磨層胺引發多元醇固化劑之每個分子平均具有至少三個(較佳為三個至六個；更佳為三個至五個；最佳為四個)羥基；25 wt%至 95 wt%(較佳為 35 wt%至 90 wt%；更佳為 50 wt%至 75 wt%；最佳為 60 wt%至 75 wt%)之研磨層高分子量多元醇固化劑，其具有 2,500 至 100,000 (較佳為 5,000 至 50,000；較佳為 7,500 至 25,000；最佳為 10,000 至 15,000)之數目平均分子量 M_N ，並且該研磨層高分子量多元醇固化劑之每個分子平均具有三個至十個(較佳為四個至八個；更佳為五個至七個；最佳為六個)羥基；以及 0 wt%至 70 wt%(較佳為 5 wt%至 60 wt%；更佳為 10 wt%至 50 wt%；又更佳為 10 wt%至 30 wt%；最佳為 10 wt%至 20 wt%)之研磨層雙官能基固化劑。

【0049】 當作研磨層預聚合物且當作窗預聚合物使

用之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，係包含：異氰酸酯及預聚合物多元醇。

· **【0050】** 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。多官能異氰酸酯更佳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、伸萘基二異氰酸酯、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。多官能異氰酸酯最佳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。

【0051】 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之混合物：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)；視需要，與選自以下所組成群組之至少一低分子量多元醇混合：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。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。

【0052】 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)。

【0053】 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)。

【0054】 亦可使用非 TDI 系異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。例如, 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)等多元醇起反應, 選用與諸如 1,4-丁二醇(BDO)等二醇起反應是可接受的。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 4wt%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)。

【0055】 研磨層預聚合物及窗預聚合物較佳為選自於具有小於 0.1 wt%之游離甲苯二異氰酸酯(TDI)單體含量的異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

【0056】 研磨層預聚合物及窗預聚合物較佳是選自於每個分子平均具有兩個活性異氰酸酯基團(亦即 NCO)之異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

【0057】 研磨層雙官能基固化劑及窗雙官能基固化劑較佳為各獨立選自由以下所組成之群組：雙官能基二醇固化劑及雙官能基二胺固化劑。研磨層雙官能基固化劑及窗雙官能基固化劑更佳為各獨立選自由以下所組成之群組：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-氯基-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。研磨層雙官能基固化劑及窗雙官能基固化劑又更佳為各獨立選自由以下所組成之群組：4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)(MBOCA)、4,4'-甲烯-雙-(3-氯-2,6-二乙胺苯)(MCDEA)、以及其異構物。研磨層雙官能基固化劑及窗雙官能基固化劑最佳各為4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)(MBOCA)。

【0058】 研磨層胺引發固化劑及窗胺引發固化劑較佳為各獨立選自由以下所組成之群組：胺引發多元醇固化劑，其每個分子含有至少一個氮原子(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。研磨層胺引發固化劑及窗胺引發固化劑係選自於胺引發多元醇固化劑，該胺引發多元醇固化劑具有 ≤ 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 。

【0059】 研磨層胺引發固化劑及窗胺引發固化劑係選自於胺引發多元醇固化劑，該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(如藉由 ASTM Test Method D4274-11 所測定者)。

【0060】 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的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 _n	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

【0061】 研磨層高分子量多元醇固化劑及窗高分子量多元醇固化劑較佳為各獨立選自於由以下所組成的群組：每個分子平均具有三個至十個(更佳為四個至八個；又更佳為五個至七個；最佳為六個)羥基之高分子量多元醇固化劑。

【0062】 研磨層高分子量多元醇固化劑係選自於高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑較佳具有比研磨層固化劑系統中所使用研磨層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 ；並且較佳具有比研磨層固化劑系統中所使用研磨層胺引發固化劑之羥基數目還低的羥基數目。形成研磨層(20)時所使用之研磨層高分子量多元醇固化劑較佳具有 2,500 至 100,000 之數目平均分子量 M_N (更佳為 5,000 至 50,000；又更佳為 7,500 至 25,000；最佳為 10,000 至 15,000)。

【0063】 窗高分子量多元醇固化劑係選自於高分子量多元醇固化劑，該高分子量多元醇固化劑具有比窗固化劑系統中所使用窗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 ；並且較佳具有比窗固化劑系統中所使用窗胺引發固化劑之羥基數目還低的羥基數目。形成該窗(30)時所使用的窗高分子量多元醇固化劑較佳為具有 2,000 至 100,000 之數目平均分子量 M_N (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)。

【0064】 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 _N	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

【0065】 窗固化劑系統之組分中含有之活性氫基團之總和(亦即胺(NH₂)基團與羥(OH)基團之總和)除以形成本發明化學機械研磨墊(10)之終點偵測窗(30)時所使用窗預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團(亦即當量比)較佳為等於 0.7 至 1.2(更佳為 0.8 至 1.10; 又更佳為 0.95 至 1.05; 最佳為 0.98 至 1.02)。

【0066】 研磨層固化劑系統之組分中含有之活性氫基團之總和(亦即胺(NH₂)基團與羥(OH)基團之總和)除以形成本發明化學機械研磨墊(10)之研磨層(20)時所使用研磨層預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團(亦即當量比)較佳為等於 0.85 至 1.15(更佳為 0.90 至 1.10; 最佳為 0.95 至 1.05)。

【0067】 本發明化學機械研磨墊(10)之終點偵測窗(30)較佳呈現 $\geq 1 \text{ g/cm}^3$ 之密度(較佳為 1.05 g/cm^3 至 1.2 g/cm^3 ; 更佳為 1.1 g/cm^3 至 1.2 g/cm^3 ; 更佳為 1.1 g/cm^3 至 1.15 g/cm^3)、小於 0.1 vol%之孔隙率、10 至 50 之蕭氏 D 硬度(較佳為 15 至 45 ; 更佳為 20 至 40 ; 最佳為 25 至 35)、以及 $\leq 400\%$ 之斷裂伸長率(較佳為 150%至 400% ; 更佳為 200%至 400% ; 最佳為 250%至 400%)。

【0068】 如本文在範例中所提條件下測得之本發明化學機械研磨墊(10)之終點偵測窗(30)在 800 nm 波長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%)。如本文在範例中所提條件下測得之本發明化學機械研磨墊(10)之終點偵測窗(30), 較佳呈現 30%至 100%之 DPT_{800} (較佳為 30%至 85% ; 更佳為 50%至 85% ; 最佳為 60%至 85%) ; 以及如本文在範例中所提條件下測得之 400 nm 波長下之雙程穿透率 DPT_{400} 係 25%至 100%(較佳為 25%至 85% ; 更佳為 40%至 85% ; 最佳為 45%至 85%)。

【0069】 併入本發明化學機械研磨墊(10)之終點偵測窗(30)較佳為就地插入窗。(請參閱第 7 圖至第 9 圖及第 11 圖至第 15 圖)。就地插入終點偵測窗(30)具有沿著與研磨表面(14)之平面(28)垂直之軸 B 測得之厚度 T_w 。(請參閱第 6 圖、第 11 圖至第 12 圖以及第 14 圖至第 15 圖)。

【0070】 終點偵測窗(30)係視需要併入研磨層(20)。(請參閱第 7 圖至第 9 圖以及第 13 圖)。當就地插入終點偵

測窗(30)併入研磨層(20)時，研磨層(20)更包含擴大貫穿通路(35)之柱坑開口(counterbore opening)(40)，該貫穿通路延伸貫穿研磨層(20)之厚度 T_p ，其中柱坑開口(40)在研磨表面(14)上敞開，並且沿著與軸 A 平行並與研磨表面(14)之平面(28)垂直之軸 B，以深度 D_o 在介於柱坑開口(40)與貫穿通路(35)間之介面形成凸耳(ledge)(45)。凸耳(45)較佳為與研磨表面(14)平行。柱坑開口較佳為以平行於軸 A 之軸界定圓柱形體積。柱坑開口較佳界定非圓柱形體積。就地插入終點偵測窗(30)較佳為設置於柱坑開口(40)內。就地插入終點偵測窗(30)較佳為設置於柱坑開口(40)內，並且黏附至研磨層(20)。就地插入終點偵測窗(30)較佳為使用超音波熔接及黏合劑之至少一者而黏附至研磨層(20)。沿著與軸 A 平行並與研磨表面(14)之平面(28)垂直之軸 B 的柱坑開口平均深度 D_{o-avg} 較佳為 5 密耳(mils)至 75 密耳(較佳為 10 密耳至 60 密耳；更佳為 15 密耳至 50 密耳；最佳為 20 密耳至 40 密耳)。柱坑開口平均深度 D_{o-avg} 較佳為 \geq 就地插入終點偵測窗(30)的平均厚度 T_{w-avg} 。柱坑開口平均深度 D_{o-avg} 更佳滿足以下表示式

$$0.90 * D_{o-avg} \leq T_{w-avg} \leq D_{o-avg} \circ$$

柱坑開口平均深度 D_{o-avg} 更佳滿足以下表示式

$$0.95 * D_{o-avg} \leq T_{w-avg} < D_{o-avg} \circ$$

【0071】 研磨層(20)視需要更包含複數個微型元件。複數個微型元件較佳為均勻分散於研磨層(20)各處。複數個微型元件較佳為選自於陷入之氣泡、空心聚合材

料、充液空心聚合材料、水溶性材料及不可溶相材料(例如：礦油)。複數個微型元件更佳為選自於均勻分布於研磨層(20)各處之陷入之氣泡及空心聚合材料。複數個微型元件較佳具有小於 $150\ \mu\text{m}$ 之加權平均直徑(更佳為小於 $50\ \mu\text{m}$ ；最佳為 $10\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$)。複數個微型元件較佳包含具有聚丙烯睛或聚丙烯睛共聚物之殼壁的聚合性微球(例如：出自 Akzo Nobel 之 Expancel[®])。複數個微型元件較佳為以 0 vol% 至 35 vol% 之孔隙率(更佳為 10 vol% 至 25 vol% 之孔隙率)併入研磨層(20)。

【0072】 研磨層(20)可以多孔及非多孔(亦即未填充)組態兩者而設置。如根據 ASTM D1622 所測得之研磨層(20)較佳呈現 $\geq 0.6\ \text{g/cm}^3$ 之密度。如根據 ASTM D1622 所測得之研磨層(20)，更佳呈現 $0.6\ \text{g/cm}^3$ 至 $1.2\ \text{g/cm}^3$ 之密度(又更佳為 $0.7\ \text{g/cm}^3$ 至 $1.1\ \text{g/cm}^3$ ；最佳為 $0.75\ \text{g/cm}^3$ 至 $1.0\ \text{g/cm}^3$)。

【0073】 如根據 ASTM D412 所測得之形成本發明化學機械研磨墊(10)之研磨層(20)中較佳使用之獨特研磨層固化劑系統提供與 100% 至 450% 之斷裂伸長率耦合的低硬度。如根據 ASTM D412 所測得之研磨層(20)較佳呈現 125% 至 425% 之斷裂伸長率(又更佳為 150% 至 300%；最佳為 150% 至 200%)。

【0074】 如根據 ASTM D2240 所測得之研磨層(20)較佳呈現 5 至 40 之蕭氏 D 硬度。如根據 ASTM D2240 所測得之研磨層(20)更佳呈現 5 至 30 之蕭氏 D 硬度(又更佳為 5 至 20；最佳為 5 至 15)。

【0075】 如使用本文在範例中所述之方法所測得之研磨層(20)較佳呈現 $25 \mu\text{m/hr}$ 至 $150 \mu\text{m/hr}$ 之切割率。如使用本文在範例中所述之方法所測得之研磨層(20)更佳呈現 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $125 \mu\text{m/hr}$ 之切割率(又更佳為 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $100 \mu\text{m/hr}$ ；最佳為 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $60 \mu\text{m/hr}$)。

【0076】 所屬技術領域中具有通常知識者將理解要選擇具有為給定之研磨作所適配在化學機械研磨墊(10)中使用之厚度 T_P 的研磨層(20)。研磨層(20)沿著與研磨表面(14)之平面(28)垂直之軸(A)係較佳呈現平均厚度 T_{P-avg} 。平均厚度 T_{P-avg} 更佳為 20 密耳至 150 密耳(更佳為 30 密耳至 125 密耳；最佳為 40 密耳至 120 密耳)。(請參閱第 2 圖、第 5 圖及第 7 圖至第 15 圖)。

【0077】 研磨層(20)之研磨表面(14)較佳為適配用於研磨基材。研磨表面(14)較佳為適配用於研磨選自於以下至少一者之基材：磁性基材、光學基材及半導體基材(更佳為半導體基材；最佳為半導體晶圓)。研磨層(20)之研磨表面(14)較佳呈現用以有助於研磨基材之巨觀紋理及微觀紋理的至少一者。研磨表面(14)較佳呈現巨觀紋理，其中巨觀紋理係設計成用以進行以下至少一者：(i)緩和水漂現象之至少一者；(ii)影響研磨介質流動；(iii)修飾研磨層的硬挺度；(iv)降低邊緣效應；以及(v)促使研磨殘材轉離研磨表面(14)與研磨之基材間的區域。

【0078】 研磨表面(14)較佳呈現選自於穿孔及凹槽之至少一者的巨觀紋理。穿孔可自研磨表面(14)起部分或

整個穿過研磨層(20)的厚度而延伸。凹槽較佳為在研磨表面(14)上排列成使得墊(10)在研磨期間轉動時，至少一凹槽掃過基材。凹槽較佳為選自於曲形凹槽、線性凹槽及其組合。凹槽呈現 ≥ 10 密耳之深度(較佳為10密耳至150密耳)。凹槽較佳形成包含至少兩個凹槽之凹槽圖案，該至少兩個凹槽具有以下組合：選自於 ≥ 10 密耳、 ≥ 15 密耳及15密耳至150密耳之深度；選自於 ≥ 10 密耳及10密耳至100密耳之寬度；以及選自於 ≥ 30 密耳、 ≥ 50 密耳、50密耳至200密耳、70密耳至200密耳、以及90密耳至200密耳之間距。

【0079】 研磨層(20)較佳含有併入於其中之 < 1 ppm 研磨料粒子。

【0080】 本發明之化學機械研磨墊(10)較佳更包含：具有頂部表面(26)及底部表面(27)之剛性層(25)；以及插置於該研磨層(20)之該底座表面(17)與該剛性層(25)之該頂部表面(26)間的熱熔黏合劑(23)；其中該熱熔黏合劑(23)黏合該研磨層(20)至該剛性層(25)。(請參閱第2圖、第5圖及第7圖至第15圖)。

【0081】 為了有助於研磨終點偵測，貫穿通路(35)較佳貫穿剛性層(25)而延伸。(請參閱第8圖及第10圖至第15圖)。

【0082】 剛性層(25)較佳為選自以下所組成群組之材料所製成：聚合物、金屬、加強型聚合物及其組合物。剛性層(25)更佳是由聚合物所製成。剛性層(25)最佳是由選

自以下所組成群組之聚合物所製成：聚酯、耐綸、環氧樹脂、玻璃纖維加強型環氧樹脂、以及聚碳酸酯(更佳為聚酯；又更佳為聚對酞酸乙二酯聚酯；最佳為雙軸定向之聚對酞酸乙二酯聚酯)。

【0083】 爲了有助於研磨終點偵測，剛性層(25)係視需要選自於以光之偵測波長(或多種偵測波長)對光呈透明之材料，本發明之化學機械研磨墊(10)是設計成用於該(些)偵測波長。當剛性層(25)是由此類透明材料構成時，則貫穿通路(35)視需要未貫穿該剛性層(25)而延伸。(請參閱第 7 圖及第 9 圖)。

【0084】 剛性層(25)較佳具有 > 5 密耳至 60 密耳之平均厚度 T_{R-avg} (更佳為 6 密耳至 30 密耳；又更佳為 6 密耳至 15 密耳；最佳為 6 密耳至 10 密耳)。

【0085】 剛性層(25)之頂部表面(26)及底部表面(27)較佳爲兩者都沒有凹槽。頂部表面(26)及底部表面(27)兩者更佳係爲平滑。如使用光學輪廓儀所測定之頂部表面(26)及底部表面(27)最佳具有 1 nm 至 500 nm 之粗糙度 R_a (較佳爲 1 nm 至 100 nm；更佳爲 10 nm 至 50 nm；最佳爲 20 nm 至 40 nm)。

【0086】 剛性層(25)呈現根據 ASTM D882-12 測得之較佳爲 ≥ 100 MPa(更佳爲 1,000 MPa 至 10,000 MPa；又更佳爲 2,500 MPa 至 7,500 MPa；最佳爲 3,000 MPa 至 7,000 MPa) 的楊氏模數。

【0087】 剛性層(25)較佳呈現 < 0.1 vol% 之空隙分率

(更佳為 $< 0.01 \text{ vol}\%$)。

【0088】 剛性層(25)較佳是由雙軸取向之聚對酞酸乙二酯所製成，具有 > 5 密耳至 60 密耳之平均厚度(較佳為 6 密耳至 30 密耳；更佳為 6 密耳至 15 密耳；最佳為 6 密耳至 10 密耳)；以及根據 ASTM D882-12 所測得 $\geq 100 \text{ MPa}$ 之楊氏模數(較佳為 1,000 MPa 至 10,000 MPa；更佳為 2,500 MPa 至 7,500 MPa；最佳為 3,000 MPa 至 7,000 MPa)。

【0089】 所屬技術領域中具有通常知識者將知道要如何選擇適合在化學機械研磨墊(10)中使用之熱熔黏合劑(23)。熱熔黏合劑(23)較佳為固化活性熱熔黏合劑。熱熔黏合劑(23)更佳為固化活性熱熔黏合劑，該固化活性熱熔黏合劑在其未固化狀態下呈現 50°C 至 150°C 之熔化溫度，較佳為 115°C 至 135°C ，並且在熔化之後呈現 < 90 分鐘之適用期。熱熔黏合劑(23)在其未固化狀態下最佳包含聚胺甲酸酯樹脂(例如：可得自 Rohm and Haas Company 之 Mor-Melt™ R5003)。

【0090】 化學機械研磨墊(10)較佳為適配與研磨機之平台介接。化學機械研磨墊(10)較佳為適配附接至研磨機之平台。化學機械研磨墊(10)可使用壓敏型黏合劑及真空之至少一者而附接至平台。

【0091】 化學機械研磨墊(10)較佳包括施加至剛性層(25)之底部表面(27)的壓敏型平台黏合劑(70)。所屬技術領域中具有通常知識者將知道如何選擇用於作為壓敏型平台黏合層(70)所使用之適當的壓敏型黏合劑。化學機械研

磨墊(10)較佳將亦包括施加於壓敏型平台黏合層(70)上方之釋離襯墊(75)，其中壓敏型平台黏合層(70)係插置於剛性層(25)之底部表面(27)與釋離襯墊(75)之間。(請參閱第 2 圖、第 5 圖、第 7 圖至第 8 圖及第 11 圖至第 15 圖)。

【0092】 化學機械研磨墊(10)係視需要更包含：具有堆疊表面(52)及平台表面(55)之子墊(50)；以及插置於剛性層(25)之底部表面(27)與子墊(50)之堆疊表面(52)間之堆疊黏合劑(60)；其中堆疊黏合劑(60)黏合剛性層(25)至子墊(50)，並且其中壓敏型平台黏合層(70)係施加至子墊(50)之平台表面(55)。化學機械研磨墊(10)較佳將亦包括施加於壓敏型平台黏合層(70)上方之釋離襯墊(75)，其中壓敏型平台黏合層(70)係插置於子墊(50)之平台表面(72)與釋離襯墊(75)之間。(請參閱第 5 圖及第 12 圖至第 15 圖)。

【0093】 對於給定的研磨應用而言，有時期望任選的子墊(50)併入本發明之化學機械研磨墊(10)。所屬技術領域中具有通常知識者將知道，有意的研磨程序中使用的子墊(50)，要選擇適當的構成材料及子墊厚度 T_s 。子墊(50)較佳具有 ≥ 15 密耳之平均子墊厚度 T_{s-avg} (更佳為 30 密耳至 100 密耳；最佳為 30 密耳至 75 密耳)。

【0094】 當化學機械研磨墊(10)包括子墊(50)時，貫穿通路(35)較佳貫穿子墊(50)而延伸，以有助於終點偵測。在此類組態中，貫穿通路(35)在子墊(50)中視需要更窄小，以有助於在子墊(50)上安置就地插入終點偵測窗。(請參閱第 12 圖)。在此類組態中，貫穿通路(35)視需要具有與研磨

表面(14)之平面(28)平行之實質均勻截面，以有助於在平台表面上、或在壓敏型平台黏合層(70)之堆疊側(78)上安置就地插入終點偵測窗。(請參閱第 14 圖)。

【0095】 堆疊黏合劑(60)較佳為選自由以下所組成之群組：壓敏型黏合劑、熱熔黏合劑、接觸黏合劑及其組合物。堆疊黏合劑(60)更佳為選自由以下所組成之群組：壓敏型黏合劑及熱熔黏合劑。堆疊黏合劑(60)最佳為活性熱熔黏合劑。

【0096】 本發明之化學機械研磨墊(10)視需要更包含：與研磨層(20)及壓敏型平台黏合層(70)介接並插置於兩者之間的至少一附加層。該至少一附加層(未圖示)可使用附加層黏合劑(未圖示)而併入研磨墊(10)。附加層黏合劑可選自於壓敏型黏合劑、熱熔黏合劑、接觸黏合劑及其組合物。附加層黏合劑較佳為熱熔黏合劑或壓敏型黏合劑。附加層黏合劑更佳為熱熔黏合劑。

【0097】 本發明用於基材之化學機械研磨的方法較佳包含：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；提供至少一要研磨之基材(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；在平台上安裝化學機械研磨墊；視需要在介於該化學機械研磨墊之研磨表面與基材間的介面處提供研磨介質(較佳的是，其中該研磨介質

係選自由以下所組成之群組：研磨料漿及無研磨料活性液體配方)；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從該基材移離；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之光，來測定研磨終點。研磨終點較佳是基於分析從該基材表面反射出去並穿過該終點偵測窗透射之光的波長而測定，其中，光之波長具有 $> 370 \text{ nm}$ 至 800 nm 之波長。研磨終點較佳是基於分析從該基材表面反射出去並穿過該終點偵測窗透射之光的多種波長而測定，其中，所分析波長之一具有 $> 370 \text{ nm}$ 至 800 nm 之波長。

【0098】 本發明研磨基材之方法視需要更包含：週期性地以研磨料調和劑調節研磨表面(14)。

【0099】 現將在以下範例中詳細描述本發明之某些具體實施例。

研磨層：對照範例 A 至對照範例 B 及範例 1 至範例 19

【0100】 研磨層是根據表 3 中提供的配方細節而製備。特定而言，聚胺甲酸酯料餅是藉由 51°C 下控制研磨層預聚合物的混合(亦即，從用於對照範例 A 及範例 1 至範例 9 可得之 Adiprene® LF667；以及用於對照範例 B 及範例 10 至範例 19 之 Adiprene® LFG963A；兩者皆可得自 Chemtura Corporation)與研磨層固化劑系統之成分而製備。胺引發多元醇固化劑(亦即可得自 The Dow Chemical Company 之 Voranol® 800)及高分子量多元醇固化劑(亦即可得自 The

Dow Chemical Company 之 Voralux[®] HF505)是在於其它原料中混摻之前先預混。原料中除 MBOCA 外，全都維持在 51℃ 之預混溫度。MBOCA 維持在 116℃ 之預混溫度。研磨層固化劑系統對研磨層預聚合物的比率，如固化劑系統中之活性氫基團(亦即-OH 基團與-NH₂ 基團之總和)對研磨層預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團的比率所界定，係設定成使得化學計量如表 3 中所示。

【0101】 先在用以達成所欲孔隙率及密度而與研磨層固化劑系統組合之前，藉由添加 Expancel[®]微球體至研磨層預聚合物而將孔隙率引入研磨層。

【0102】 具有任何併入之 Expancel[®]微球體及研磨層固化劑系統之研磨層預聚合物係使用高切變混合頭而混合在一起。離開混合頭之後，組合物係以 5 分鐘之期間施配到 86.4 cm(34 吋)直徑的圓形模具內，以給出約略 10 cm(4 吋)之總澆鑄厚度。在固化烘箱中置放模具之前，施配之組合物先允許膠凝 15 分鐘。接著使用以下週期在固化烘箱中固化模具：自環境溫度升溫 30 分鐘至 104℃ 之凝固點，接著在 104℃ 下保持 15.5 個小時，然後自 104℃ 降溫 2 個小時至 21℃。

【0103】 固化之聚胺甲酸酯料餅接著移離模具，並且在 30℃ 至 80℃ 的溫度下削片(使用移動刀刃切割)成約略四十片單獨的 2.0 mm(80 密耳)厚片。削片係起始自各料餅的頂部。任何不完全的片體都予以丟棄。

【0104】 要注意的是，範例中使用的 Adiprene[®] LF667

是一種 PTMEG 系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 重量百分數的摻合物。還要注意的是，Adiprene® LFG963A 是一種可得自 Chemtura 之 PPG 系異氰酸酯封端胺甲酸乙酯預聚合物。

表 3

範例 編號	研磨層 預聚合物	預聚合物 (%NCO)	研磨層固化劑系統 (wt%)			化學計量 (活性 H/NCO)	Expancel® 細孔成型劑	細孔成型劑 (wt%)	孔隙率 (vol%)
			MBOCA	Voranol® 800	Voralux® HF 505				
A	Adiprene® LF667	6.7	100	0	0	0.85	551DE40d42	1.8	35
B	Adiprene® LFG963A	5.8	100	0	0	0.9	551DE40d42	1.3	23
1	Adiprene® LF667	6.7	0	25	75	0.97	920DE40d30	1.3	34
2	Adiprene® LF667	6.7	67	8	25	0.97	920DE40d30	1.3	34
3	Adiprene® LF667	6.7	0	14	86	1.0	551DE40d42	1.4	29
4	Adiprene® LF667	6.7	14	12	74	1.0	551DE40d42	1.4	29
5	Adiprene® LF667	6.7	25	11	64	1.0	551DE40d42	1.4	28
6	Adiprene® LF667	6.7	25	11	64	1.0	551DE40d42	0.6	15
7	Adiprene® LF667	6.7	40	9	51	1.0	551DE40d42	1.4	28
8	Adiprene® LF667	6.7	50	7	43	1.0	551DE40d42	1.6	32
9	Adiprene® LF667	6.7	50	7	43	1.0	551DE40d42	0.7	18
10	Adiprene® LFG963A	5.8	14	12	74	1.0	551DE20d60	2.0	28
11	Adiprene® LFG963A	5.8	33	10	57	1.0	551DE20d60	2.0	28
12	Adiprene® LFG963A	5.8	14	12	74	1.0	551DE20d60	1.4	22
13	Adiprene® LFG963A	5.8	33	10	57	1.0	551DE20d60	1.5	23
14	Adiprene® LFG963A	5.8	41	8	51	1.0	551DE20d60	1.4	22
15	Adiprene® LFG963A	5.8	33	10	57	1.0	--	--	--
16	Adiprene® LFG963A	5.8	0	25	75	1.0	551DE20d60	2.0	28
17	Adiprene® LFG963A	5.8	0	14	86	1.0	551DE20d60	1.8	26
18	Adiprene® LFG963A	5.8	25	19	56	1.0	551DE40d42	1.6	32
19	Adiprene® LFG963A	5.8	25	19	56	1.0	551DE40d42	0.7	17

【0105】 出自對照範例 A 至對照範例 B 及範例 1 至範例 19 各者之無凹槽、研磨層材料係經過分析以測定其物理特性，如表 4 中所列示者。要注意的是，列示的密度資料是根據 ASTM D1622 所測定；列示的蕭氏 D 硬度資料是根據 ASTM D2240 所測定；列示的蕭氏 A 硬度資料是根據 ASTM D2240 所測定；以及列示的斷裂伸長率資料是根據 ASTM D412 所測定。

【0106】 表 4 中列示的切割率資料是使用出自 Applied Materials 之 200 mm Mirra® 研磨工具測得。這種研磨工具是設計成用以容納具有 51 cm(20 吋)標稱直徑之圓形化學機械研磨墊。具有圓形截面之研磨層是在範例中如本文所述所製備。這些研磨層接著係經機器開槽，以在研磨表面中設置凹槽圖案，而該凹槽圖案包含複數個同心圓形槽，該同心圓形槽具有 120 密耳(3.05 mm)間距、20 密耳(0.51 mm)寬度及 30 密耳(0.76 mm)深度之尺寸。研磨層接著係層壓成發泡子墊層(可得自 Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.之 SP2310)。

【0107】 用鑽石調態圓盤(由 Kinik Company 製造之 DiaGrid® AD3CL-150840-3 墊調態器)磨擦開槽之研磨層之研磨表面，使用的是以下製程條件：研磨層之研磨表面經由鑽石調態圓盤連續研磨 2 個小時之時間，平台速度為 100 rpm、去離子水流率為 150 cm³/min、以及調態圓盤下壓力為 48.3 kPa(7 psi)。切割率是藉由測量平均槽深隨著時間之變化所測定。使用 Zaber Technologies Motorized Slide 上安

裝之 MTI Instruments Microtrack II Laser Triangulation Sensor 測量(in μ m/hour)槽深，用以自中心至外緣剖析(profile)各研磨層之研磨表面。感測器在滑塊上的掃測速度為 0.732 mm/s，並且感測器的抽樣率(掃測之量度/mm)為 6.34 點/mm。表 4 中列示的切割率為槽深隨著時間之算術平均縮減程度，係以跨研磨層之研磨表面取 > 2,000 個點所收集的厚度量度為基礎。

表 4

範例 編號	密度 (g/cm ³)	蕭氏硬度		G'@ 30°C (MPa)	G'@ 40°C (MPa)	G''@ 40°C (MPa)	G'@30°C/ G'@90°C (MPa)	抗拉強度 (MPa)	斷裂伸長率 (%)	拉伸模數 (MPa)	韌度 (MPa)	切割率 (µm/hr)
		A	D									
A	0.78	93	43	--	44.0	2.6	1.4	17	191	65	24	34
B	0.88	91	41	--	49.0	3.2	1.9	15	293	95	62	26
1	0.76	56	10	3.2	3.1	0.1	1.0	3	161	4	3	--
2	0.76	83	35	27.8	24.2	2.7	1.4	16	250	46	23	--
3	0.81	48	7	2.2	2.2	0.1	1.1	2	160	3	2	72
4	0.81	57	11	4.6	3.8	0.5	1.5	5	294	5	9	41
5	0.82	62	18	9.0	8.2	0.9	1.3	7	360	13	15	--
6	0.98	61	17	5.0	4.6	0.5	1.1	8	414	7	16	--
7	0.82	75	23	16.8	15.6	1.4	1.3	11	346	26	22	30
8	0.79	79	27	21.4	19.7	1.6	1.4	12	332	36	26	29
9	0.95	83	31	23.2	21.5	1.9	1.2	16	351	40	34	--
10	0.83	56	10	6.0	4.5	0.9	2.8	4	189	6	5	46
11	0.82	75	23	18.6	13.4	3.0	6.0	7	256	31	13	--
12	0.90	61	14	8.2	6.4	1.2	3.1	4	164	8	4	--
13	0.88	72	21	18.1	13.8	3.1	5.1	7	288	24	15	--
14	0.89	77	25	23.6	18.7	3.8	5.2	9	291	33	18	43
15	1.14	78	27	21.2	15.6	3.7	4.7	10	293	23	18	--
16	0.83	55	10	5.6	4.5	0.7	2.0	3	162	4	3	--
17	0.85	57	11	4.6	4.0	0.4	1.7	3	143	4	2	--
18	0.78	70	19	18.0	13.3	2.6	4.7	5	173	23	7	--
19	0.96	73	20	17.9	12.5	2.9	5.4	7	232	23	11	--

窗：對照範例 C1 至對照範例 C23 及範例 20 至範例 31

【0108】 終點偵測窗是根據表 5 中提供的配方細節而製備。具體而言，窗預聚合物是用渦動拌合機以 1,000 rpm 與窗固化劑系統之成分混合 30 秒。原料中除雙官能基芳香族固化劑(亦即 MBOCA 及 MCDEA)外，全都維持 60°C 之預混溫度。MBOCA 及 MCDEA 在使用時是維持 120°C 之預混溫度。

【0109】 窗預聚合物與窗固化劑系統之間用於終點偵測窗之當量比，是在表 5 中作為窗固化劑系統中之活性氫基團(亦即 -OH 基團與 -NH₂ 基團之總和)對窗預聚合物中之未反應異氰酸酯(NCO)基團的比率來提供。

【0110】 在對照範例 C1 至對照範例 C23 及範例 20 至範例 31 之各者中，窗預聚合物及窗固化劑系統是使用高切變混合頭混合在一起。離開混合頭之後，組合物係施配到具有 2 mm × 125 mm × 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中固化十八(18)個小時。烘箱的凝固點溫度前二十(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 5

箱例編號	窗預聚合物	(%NCO)	窗固化劑系統								化學計量 (活性 H/NCO)
			芳香族 固化劑 (P1)	P1 (wt%)	高分子量 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	E	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
20	B	5.83	MbOCA	14.24	H	73.51	J	12.25	--	--	1.0
21	B	5.83	MbOCA	14.15	H	73.54	J	12.31	--	--	1.0

表 5 續

範例編號	窗預聚合物	(%NCO)	窗固化劑系統						當量比 (活性 H/NCO)		
			芳酰胺 固化劑 (P1)	P1 (wt%)	高分子量 固化劑 (P2)	P2 (wt%)	胺引發 固化劑 (P3)	P3 (wt%)		無胺 固化劑 (P4)	P4 (wt%)
22	B	5.72	MBOCA	14.38	H	73.24	J	12.38	--	--	1.0
23	B	5.72	MBOCA	33.33	H	57.32	J	9.35	--	--	1.0
24	B	5.83	MBOCA	14.24	H	73.51	J	12.25	--	--	1.0
25	B	5.83	MBOCA	14.24	H	77.15	J	8.61	--	--	0.84
26	B	5.83	MCDEA	14.29	H	79.12	J	6.59	--	--	1.0
27	B	5.83	MBOCA	21.94	H	66.91	J	11.15	--	--	1.0
28	B	5.83	MBOCA	31.76	H	58.43	J	9.81	--	--	1.0
29	B	5.83	MBOCA	43.67	H	48.47	J	7.86	--	--	1.0
30	B	5.83	MBOCA	58.33	H	35.78	J	5.89	--	--	1.0
31	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 及 Adiprene® LF600D 之 50/50 重量百分比數摻合物。

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 Voranol® 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。

【0111】 分析根據對照範例 C1 至對照範例 C23 及範例 20 至範例 31 各者製備之終點偵測窗以測定如表 6 所列示之物理特性。

【0112】 使用以下方程式測定所列示終點偵測窗之 DPT_{400} 及 DPT_{800} 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，方式是藉由在原點處使 3 mm 光纖光纜之發光表面抵靠(且垂直於)終點偵測窗第一面置放，引導以給定波長(亦即分別以 400 nm 及 800 nm)的光穿過該窗之厚度 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位於表面穿過該窗厚度 T_w 的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置放之矽坦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 等效之空氣厚度，從垂直於 3 mm 光纖光纜之發光表面置放之矽坦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。

【0113】 終點偵測窗列示之密度資料是根據 ASTM D1622 而測定。

【0114】 終點偵測窗列示之蕭氏 D 硬度資料是根據 ASTM D2240 而測定。

【0115】 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 以 2.54 cm/min 之十字頭速率所測量者。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之抗拉強度(MPa)及斷裂伸長率(%)都是由四個複製試樣之應力-應變曲線而測定。

表 6

範例 編號	特性					
	DPT (單位：%) 不同波長		密度 (g/cm ³)	蕭氏 D 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
20	55	70	1.12	21	6.30	242
21	38	61	1.07	26	6.63	196
22	44	70	1.10	15	5.19	281
23	37	66	1.10	25	11.05	390
24	42	59	1.11	24	7.21	248
25	25	68	1.12	29	6.98	152
26	50	61	1.13	23	6.88	243
27	51	70	1.11	28	6.30	255
28	50	75	1.12	34	9.77	328
29	47	74	1.13	38	12.98	379
30	32	68	1.13	42	14.50	356
31	22	54	1.12	28	5.79	146

75	釋離襯墊
78	堆疊側
A、B	軸
D_{O-avg}	平均深度
T_{T-avg}	平均總厚度
T_{P-avg}	平均厚度
T_{R-avg}	平均厚度
T_{S-avg}	平均子墊厚度
T_{W-avg}	平均厚度
r	半徑
γ	夾角

【英文】

A chemical mechanical polishing pad is provided having a polishing layer; and an endpoint detection window incorporated into the chemical mechanical polishing pad, wherein the endpoint detection window is a plug in place window; wherein the endpoint detection window comprises a reaction product of ingredients, comprising: a window prepolymer, and, a window curative system, comprising: at least 5 wt% of a window difunctional curative; at least 5 wt% of a window amine initiated polyol curative; and, 25 to 90 wt% of a window high molecular weight polyol curative.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	化學機械研磨墊
12	中心軸
14	研磨表面
15	外周界
20	研磨層
21	平均厚度
23	熱熔黏合劑
24	平均厚度
25	剛性層
28	平面
30	終點偵測窗
A	軸
T_T	平均厚度
T_{T-avg}	平均總厚度
r	半徑
γ	夾角

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

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)

具有研磨層及窗之化學機械研磨墊及研磨基材之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD WITH
POLISHING LAYER AND WINDOW, AND METHOD OF
POLISHING SUBSTRATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於化學機械研磨墊及其製作與使用方法。更特定而言，本發明係關於化學機械研磨墊，係包含研磨層；以及併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物、以及窗固化劑系統，包含：至少 5 wt%之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt%之窗胺引發多元醇固化劑；以及 25 wt%至 90 wt%之窗高分子量多元醇固化劑。

【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及移離多個導電、半導體及介電材料層。導電、半導體、以及介電材料之薄層可使用若干沉積技術沉積。現代晶圓製程中常見的沉積技術除了別的以外，還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。常見的移除技術除了別的以外，還包括濕式及乾式等向性及異向性蝕刻。

能之低硬度(亦即 ≤ 50 之蕭氏 D)及與良好的光學特性耦合之低拉伸伸長率(亦即 $\leq 400\%$ 之斷裂伸長率)，以有助於研磨終點偵測；並且具有高要求研磨應用所需的耐久性。

【0038】 如本文及隨附申請專利範圍所使用之用語「平均總厚度 T_{T-avg} 」，參考具有研磨表面(14)之化學機械研磨墊(10)，意指自研磨表面(14)至剛性層(25)之底部表面(27)，依垂直於研磨表面(14)之方向測得之化學機械研磨墊之平均厚度 T_T 。(請參閱第 1 圖、第 2 圖、第 5 圖以及第 7 圖至第 15 圖)。

【0039】 如本文及隨附申請專利範圍所使用之用語「實質圓形截面」，參考化學機械研磨墊(10)，意指截面自中心軸(12)至研磨層(20)之研磨表面(14)之外周界(15)的最長半徑 r 長於截面自中心軸(12)至研磨表面(14)之外周界(15)之最短半徑 r 的程度係為 $\leq 20\%$ 。(請參閱第 1 圖)。

【0040】 如本文及隨附申請專利範圍所使用之用語「研磨介質」，包括含粒子研磨溶液及不含粒子研磨溶液，例如無研磨料及活性液態研磨溶液。

【0041】 如在本文中及所附申請專利範圍中參考終點偵測窗所使用之用語「雙程穿透率」或「DPT」，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、氬閃光燈及 3 mm 光纖光纜之 Verity SP2006 Spectral Interferometer 來測量，方式是藉由在原點處使 3 mm 光纖

中轉動，該化學機械研磨墊(10)與中心軸(12)呈 85° 至 95° 之夾角 γ ，較佳是與中心軸(12)呈 90° 之夾角。研磨層(20)較佳具有研磨表面(14)，係具有垂直於中心軸(12)之實質圓形截面。垂直於中心軸(12)之研磨表面(14)之截面之半徑 r 的變化為 $\leq 20\%$ 截面，更佳為 $\leq 10\%$ 截面。

【0045】 本發明之化學機械研磨墊(10)較佳是設計成有助於研磨選自磁性基材、光學基材及半導體基材之至少一者的基材。

【0046】 本發明之化學機械研磨墊(10)包含(較佳為由以下所組成)：研磨層(20)，係具有研磨表面(14)、底座表面(17)及平均厚度 T_{P-avg} ，該平均厚度係自研磨表面(14)至底座表面(17)依垂直於研磨表面(14)之方向測得；併入化學機械研磨墊(10)之終點偵測窗(30)，其中終點偵測窗(30)係為就地插入窗；其中終點偵測窗(30)包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物，其中窗預聚合物係選自由以下所組成之群組：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；及窗固化劑系統，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%) 之窗雙官能基固化劑；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%) 之窗胺引發多元醇固化劑，其每個分子皆具有至少一個氮原子(較佳為一個至四個氮原子；更佳為兩個至四個氮原子；最佳為兩個

【符號說明】

【0116】

10	化學機械研磨墊
12	中心軸
14	研磨表面
15	外周界
17	底座表面
20	研磨層
23	熱熔黏合劑
25	剛性層
26	頂部表面
27	底部表面
28	平面
30	終點偵測窗
35	通路
40	柱坑開口
45	凸耳
50	子墊
52	堆疊表面
55	平台表面
60	堆疊黏合劑
70	壓敏型平台黏合層
72	平台表面

I641447

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※ IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

具有研磨層及窗之化學機械研磨墊及研磨基材之方法

CHEMICAL MECHANICAL POLISHING PAD WITH
POLISHING LAYER AND WINDOW, AND METHOD OF
POLISHING SUBSTRATE

【中文】

提供一種化學機械研磨墊，係具有研磨層；以及併入化學機械研磨墊之終點偵測窗，其中，終點偵測窗係就地插入窗；其中，終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：窗預聚合物、以及窗固化劑系統，係包含：至少 5 wt% 之窗雙官能基固化劑；至少 5 wt% 之窗胺引發多元醇固化劑；以及 25 wt% 至 90 wt% 之窗高分子量多元醇固化劑。

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、底座表面及平均厚度 T_{P-avg} ，該平均厚度係自該研磨表面至該底座表面依垂直於該研磨表面之方向測得；以及

終點偵測窗，併入該化學機械研磨墊，其中，該終點偵測窗係就地插入窗；

其中，該終點偵測窗包含成分之反應產物，係包含：

窗預聚合物，其中，該窗預聚合物係選自由以下所組成之群組：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

窗固化劑系統，係包含：

至少 5 wt% 之窗雙官能基固化劑；

至少 5 wt% 之窗胺引發多元醇固化劑，該窗胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；及

25 wt% 至 90 wt% 之窗高分子量多元醇固化劑，該窗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 ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊，其中，該窗固化劑系統具有活性氫官能基濃度，且該窗預聚合物具有未反應 NCO 官能基濃度；以及其中，該活性氫官能基濃度除以該未反應 NCO 官能基濃度等於 0.7 至 1.2。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之化學機械研磨墊，其中，該終點偵測窗呈現 $\geq 1 \text{ g/cm}^3$ 之密度；小於 0.1 vol% 之孔隙率；10 至 50 之蕭氏 D 硬度； $\leq 400\%$ 之斷裂伸長率；800 nm 之波長下 50% 至 100% 之光學透射；以及 400 nm 之波長下 25 % 至 100% 之光學透射。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之化學機械研磨墊，其中，該研磨層包含研磨層成分之反應產物，係包含：

研磨層預聚合物，其中，該研磨層預聚合物係選自由以下所組成之群組：具有 2 wt% 至 12 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

研磨層固化劑系統，係包含：

至少 5 wt% 之研磨層胺引發多元醇固化劑，該研磨層胺引發多元醇固化劑之每個分子具有至少一個氮原子，並且每個分子平均具有至少三個羥基；

25 wt% 至 95 wt% 之研磨層高分子量多元醇固化劑，該研磨層高分子量多元醇固化劑具有 2,500 至 100,000 之數目平均分子量 M_N ，並且每個分子平均具有三個至十個羥基；及

0 wt%至 70 wt%之研磨層雙官能基固化劑；

其中，該研磨層呈現 $\geq 0.6 \text{ g/cm}^3$ 之密度；5 至 40 之蕭氏 D 硬度；100%至 450%之斷裂伸長率；以及 $25 \mu\text{m/hr}$ 至 $150 \mu\text{m/hr}$ 之切割率；以及其中該研磨表面係適配用於研磨選自磁性基材、光學基材及半導體基材之基材。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化學機械研磨墊，

其中，該研磨層具有柱坑開口及貫穿開口；

其中，該終點偵測窗沿著與該研磨表面之平面垂直之軸具有平均厚度 T_{w-avg} ；

其中，該貫穿開口自該研磨表面至該底座表面貫穿該研磨層延伸；

其中，該柱坑開口在該研磨表面上敞開，擴大該貫穿開口並形成凸耳；

其中，該柱坑開口具有自該研磨表面之平面至該凸耳，依與該研磨表面之該平面垂直之方向測得之平均深度 D_{o-avg} ；

其中，該平均深度 D_{o-avg} 係大於等於 (\geq) 該平均厚度 T_{w-avg} ；

其中，該終點偵測窗係設置於該柱坑開口內；以及

其中，該終點偵測窗係黏合至該研磨層。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之化學機械研磨墊，其中，該研磨層固化劑系統含有：

5 wt%至 20 wt%之該研磨層胺引發多元醇固化劑，其中，該研磨層胺引發多元醇固化劑之每個分子具有兩個氮原子、每個分子平均具有四個羥基、以及具有 200 至 400 之數目平均分子量 M_N ；

50 wt%至 75 wt%之該研磨層高分子量多元醇固化劑，其中，該研磨層高分子量多元醇固化劑具有 10,000 至 12,000 之數目平均分子量 M_N ；以及每個分子平均具有六個羥基；

10 wt%至 30 wt%之該研磨層雙官能基固化劑；其中，該研磨層雙官能基固化劑係選自以下所組成群組之二胺固化劑：4,4'-甲烯-雙-(2-氯苯胺)(MBOCA)；4,4'-甲烯-雙-(3-氯-2,6-二乙胺苯)(MCDEA)；以及其異構物；

其中，該研磨層固化劑系統具有複數個活性氫官能基，並且該研磨層預聚合物具有複數個未反應 NCO 官能基；

其中，該研磨層固化劑系統中之該活性氫官能基對該研磨層預聚合物中之未反應異氰酸酯官能基的莫耳比係 0.95 至 1.05；以及

其中，該研磨層呈現 0.75 g/cm^3 至 1.0 g/cm^3 之密度；5 至 20 之蕭氏 D 硬度；150%至 300%之斷裂伸長率；以及 $30 \mu\text{m/hr}$ 至 $60 \mu\text{m/hr}$ 之切割率。

7. 如申請專利範圍第 4 項所述之化學機械研磨墊，更包含：

剛性層，具有頂部表面及底部表面；以及

熱熔黏合劑，插置於該研磨層之該底座表面與該剛性層之該頂部表面之間；其中，該熱熔黏合劑黏合該研磨層至該剛性層。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之化學機械研磨墊，更包含：

壓敏型平台黏合劑；其中，該壓敏型平台黏合劑係設置於該剛性層之該底部表面上；以及

釋離襯墊，其中，該壓敏型平台黏合劑係插置於該剛性層之該底部表面與該釋離襯墊之間。

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；

視需要，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

藉由使光自該光源穿過該終點偵測窗透射，並且分析從該基材背面之表面反射出去穿過該終點偵測窗入射到該光感測器上之光而測定研磨終點。

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之群組。