



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I593509 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100140662

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl. : **B24B37/04 (2012.01)****C08J5/14 (2006.01)****H01L21/304 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/12 美國

12/945,504

(71)申請人：羅門哈斯電子材料 C M P 控股公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC. (US)

美國

(72)發明人：艾登 唐娜 M ALDEN, DONNA M. (US)；溫克 安德魯 R WANK, ANDREW R. (US)；葛吉萬 羅伯特 GARGIONE, ROBERT (US)；葛斯 馬克 E GAZZE, MARK E. (US)；索 喬瑟夫 K SO, JOSEPH K. (US)；卓彼 大衛 DROP, DAVID (US)；瑞利 山姆 RILEY, SHAWN (US)；貝屈 麥 泰玉 BANH, MAI TIEU (CA)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200819470A

審查人員：洪魁升

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 31 頁

(54)名稱

形成矽酸鹽研磨墊之方法

METHOD OF FORMING SILICATE POLISHING PAD

(57)摘要

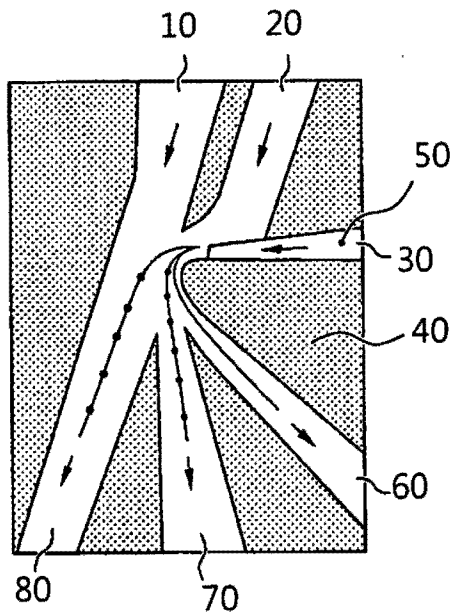
本方法提供一種製備適用於研磨半導體、磁性與光學基材中之至少一者的含矽酸鹽研磨墊之方法。該方法包含將充滿氣體聚合微元件之進料流引入氣體噴射流，該聚合微元件具有變化密度、變化壁厚度及變化粒徑。使該充滿氣體微元件通過鄰接康達塊體之該氣體噴射流，康達塊體具有以康達效應、慣性及氣流阻力分離聚合微元件之曲面牆。自康達塊體曲面牆粗粒聚合微元件而淨化聚合微元件。所收集之聚合微元件含有少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比與下列者有關：i) 具有粒徑大於 5 μ m 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 120 μ m 之聚合微元件。將經淨化聚合微元件插入聚合基質內以形成該研磨墊。

The method provides a method of preparing a silicate-containing polishing pad useful for polishing at least one of semiconductor, magnetic and optical substrates. The method includes introducing a feed stream of gas-filled polymeric microelements into a gas jet. The polymeric microelements have varied densities, varied wall thickness and varied particle size. Passing the gas-filled microelements in the gas jet adjacent a Coanda block, the Coanda block having a curved wall for separates the polymeric microelements with Coanda effect, inertia and gas flow resistance. Separating the coarse polymeric microelements from the curved wall of the Coanda block to clean the polymeric microelements. The polymeric microelements collected contain less than 0.1 weight percent total of the polymeric microelements being associated with i) silicate particles having a particle size of greater than 5 μ m; ii) silicate-containing regions covering greater

than 50 percent of the outer surface of the polymeric microelements; and iii) polymeric microelements agglomerated with silicate particles to an average cluster size of greater than 120 μm . Inserting the cleaned polymeric microelements into a polymeric matrix forms the polishing pad.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 10、20、30 . . . 開口
 - 40 . . . 康達塊體
 - 50 . . . 進料器
 - 60 . . . 細粒
 - 70 . . . 經淨化產物
 - 80 . . . 粗粒粒子



第 1B 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100140662

※申請日：100/11/08 ※IPC 分類：B24B 37/04 (2012.01)
C08J 5/14 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成矽酸鹽研磨墊之方法

METHOD OF FORMING SILICATE POLISHING PAD

二、中文發明摘要：

本方法提供一種製備適用於研磨半導體、磁性與光學基材中之至少一者的含矽酸鹽研磨墊之方法。該方法包含將充滿氣體聚合微元件之進料流引入氣體噴射流，該聚合微元件具有變化密度、變化壁厚度及變化粒徑。使該充滿氣體微元件通過鄰接康達塊體之該氣體噴射流，康達塊體具有以康達效應、慣性及氣流阻力分離聚合微元件之曲面牆。自康達塊體曲面牆粗粒聚合微元件而淨化聚合微元件。所收集之聚合微元件含有少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比與下列者有關：i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件。將經淨化聚合微元件插入聚合基質內以形成該研磨墊。

三、英文發明摘要：

The method provides a method of preparing a silicate-containing polishing pad useful for polishing at least one of semiconductor, magnetic and optical substrates. The method includes introducing a feed stream of gas-filled polymeric microelements into a gas jet. The polymeric microelements have varied densities, varied wall thickness and varied particle size. Passing the gas-filled microelements in the gas jet adjacent a Coanda block, the Coanda block having a curved wall for separates the polymeric microelements with Coanda effect, inertia and gas flow resistance. Seperating the coarse polymeric microelements from the curved wall of the Coanda block to clean the polymeric microelements. The polymeric microelements collected contain less than 0.1 weight percent total of the polymeric microelements being associated with i) silicate particles having a particle size of greater than 5 μm ; ii) silicate-containing regions covering greater than 50 percent of the outer surface of the polymeric microelements; and iii) polymeric microelements agglomerated with silicate particles to an average cluster size of greater than 120 μm . Inserting the cleaned polymeric microelements into a polymeric matrix forms the polishing pad.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1B) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10、20、30	開口
40	康達塊體
50	進料器
60	細粒
70	經淨化產物
80	粗粒粒子

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於化學機械研磨(CMP)之研磨墊，特別係關於適合於研磨半導體、磁性或光學基材中之至少一者的聚合複合物研磨墊(polymeric composite polishing pad)。

於其上製造有積體電路之半導體晶圓必須經研磨，以提供於一給定平面之變化必須為若干分之一微米的超級平滑且平坦之表面。此種研磨通常以化學機械研磨(CMP)操作達成。此等“CMP”操作係利用化學活性研磨液，該化學活性研磨液藉由研磨墊而磨光晶圓表面。組合化學活性研磨液與研磨墊之組合以研磨或平坦化晶圓表面。

與CMP操作有關的一個問題係晶圓刮傷。某些研磨墊可能含有外來材料而造成晶圓之刨削或刮傷。例如，外來材料可能於硬材料(諸如TEOS介電質)中造成顫痕。就本說明書目的而言，TEOS表示自四乙氧基矽烷分解而形成之硬玻璃狀(hard glass-like)介電質。這種對介電質之損壞可能造成晶圓缺陷及較低之晶圓產量。另一種與外來材料有關的刮傷問題係有色金屬互連之損壞，諸如銅互連。如果墊刮傷太深至互連線，則該線路之電阻會增加至半導體將無法正確作用之程度。在極端的情況下，此等外來材料產生百萬刮傷，其可能造成整個晶圓之碎毀(scraping)。

【先前技術】

Reinhardt 等人，於美國專利 5,578,362 號中描述以中空聚合微元件置換玻璃球而於聚合基質內產生多孔性之

研磨墊。該設計的優點包含均勻研磨、低缺陷率及增強之移除率。Reinhardt 等人之 IC1000™ 研磨墊設計係以聚合外殼置換陶瓷玻璃相而在刮傷上勝過早期之 IC60 研磨墊。此外，Reinhardt 等人發現與以較軟聚合微球置換硬玻璃球相關之無法預期之研磨率增加。Reinhardt 等人之研磨墊長久以來作為 CMP 研磨之工業標準並持續為進階 CMP 應用之重要角色。

另外一組與 CMP 操作有關之問題係墊與墊間之變異性，諸如密度變化及墊內變化。為解決此等問題，研磨墊製造商向來依賴經控制固化週期的謹慎鑄造技術。此等努力係專注於研磨墊之宏觀特性，但並未關注於與研磨墊材料有關之微觀研磨面向。

工業上對能提供平坦化、移除率及刮傷之改進組合的研磨墊有需求。此外，尚有的研磨墊需求為以墊與墊間變異性較少之方式提供這些特性的研磨墊。

【發明內容】

本發明一方面包含製備適用於研磨半導體、磁性及光學基材中之至少一者的含矽酸鹽研磨墊之方法，包括：將充滿氣體聚合微元件之進料流引入氣體噴射流，該聚合微元件具有變化(varied)密度、變化壁厚度及變化粒徑，該聚合微元件具有分佈於聚合微元件之外表面上之含矽酸鹽區域，該含矽酸鹽區域係間隔開而覆蓋 1 至 40 百分比之該聚合微元件之外表面；且該聚合微元件係與大於 0.1 重量百分比總量之下列者有關：i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽

粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸 (average cluster size) 大於 $120\ \mu\text{m}$ 之聚合微元件；使該充滿氣體微元件通過鄰接康達塊體 (Coanda block) 之該氣體噴射流，該康達塊體具有以康達效應、慣性及氣流阻力分離該聚合微元件之曲面牆；自該康達塊體之曲面牆分離出粗粒 (coarse) 聚合微元件而淨化該聚合微元件；收集帶有少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比與下列者有關之聚合微元件：i) 具有粒徑大於 $5\ \mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\ \mu\text{m}$ 之聚合微元件；及 將該聚合微元件插入聚合基質內以形成研磨墊。

本發明另一方面包含製備適用於研磨半導體、磁性及光學基材中之至少一者的含矽酸鹽研磨墊之方法，包括：將充滿氣體聚合微元件之進料流引入氣體噴射流，該聚合微元件具有變化密度、變化壁厚度及變化粒徑，該聚合微元件具有分佈於聚合微元件之外表面上之含矽酸鹽區域，該含矽酸鹽區域係間隔開而覆蓋少於 50 百分比之該聚合微元件之外表面；且該聚合微元件係與大於 0.1 重量百分比總量之下列者有關：i) 具有粒徑大於 $5\ \mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\ \mu\text{m}$ 之聚合微元件；使該充滿氣體微元件通過鄰接康

達塊體之該氣體噴射流，該康達塊體具有以康達效應、慣性及氣流阻力分離該聚合微元件之曲面牆；自該康達塊體之曲面牆分離出粗粒聚合微元件而淨化該聚合微元件；收集帶有少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比與下列者有關之聚合微元件：i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件；及 將該聚合微元件插入聚合基質內以形成研磨墊。

【實施方式】

本發明提供適用於研磨半導體基材之複合物矽酸鹽研磨墊。該研磨墊包含聚合基質、中空聚合微元件及埋入聚合微元件中之矽酸鹽粒子。意外地，當歸類於與聚合微元件聯結之特定結構時，此等矽酸鹽粒子往往不會在進階之 CMP 應用上造成過度的刮傷或刨削。儘管聚合基質於其研磨表面具有矽酸鹽粒子，此有限的刨削及刮傷仍為真。

一般之聚合研磨墊基質材料包含聚碳酸酯、聚砜、尼龍、乙烯共聚物、聚醚、聚酯、聚醚-聚酯共聚物、丙烯酸系聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯共聚物、聚丁二烯、聚乙烯亞胺、聚胺基甲酸乙酯、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚酮、環氧樹脂、聚矽氧、其共聚物及其混合物。較佳地，該聚合材料為聚胺基甲酸乙酯；可以是交聯的或是非交聯的聚胺基甲酸乙酯。就本說明書而言，“聚胺基甲酸乙酯”係衍生自雙官能性或多官能性

異氰酸酯之產物，如聚醚脲、聚異氰脲酸酯、聚胺基甲酸乙酯、聚脲、聚胺基甲酸乙酯脲、其共聚物及其混合物。

較佳地，該聚合材料係能夠分離成富含一種或多種該共聚物之嵌段或分段之相的塊體或嵌段共聚物。更佳地，該聚合材料為聚胺基甲酸乙酯。鑄造聚胺基甲酸乙酯基質材料特別適合於平坦化半導體、光學及磁性基材。一種控制研磨墊研磨特性的途徑係改變其化學組成。此外，原料及製造方法的選擇影響用於製造研磨墊之材料的聚合物形態及最終性質。

較佳地，胺基甲酸乙酯製造包含自多官能性芳香族異氰酸酯及預聚合物聚醇製備以異氰酸酯封端之胺基甲酸乙酯預聚合物。就本說明書目的而言，術語預聚合物聚醇包含二醇、聚醇、聚醇-二醇、其共聚物及其混合物。較佳地，該預聚合物聚醇係選自包括下列者之組群：聚四亞甲基醚二醇[PTMEG]、聚伸丙基醚二醇[PPG]、酯系聚醇（諸如聚己二酸乙二醇酯或聚己二酸丁二醇酯）、其共聚物及其混合物。多官能性芳香族異氰酸酯的實例包含 2,4-二異氰酸甲苯酯、2,6-二異氰酸甲苯酯、4,4'-二異氰酸二苯基甲烷酯、萘-1,5-二異氰酸酯、二甲基聯苯二異氰酸酯、對-二異氰酸苯酯、對-二異氰酸苯二甲基酯及其混合物。該多官能性芳香族異氰酸酯含有少於 20 重量百分比之脂肪族異氰酸酯，諸如 4,4'-二異氰酸二環己基甲烷酯、異佛爾酮二異氰酸酯及環己烷二異氰酸酯。較佳地，該多官能性芳香族異氰酸酯含有少於 15 重量百分比之脂肪族異氰酸酯



及更佳為，少於 12 重量百分比之脂肪族異氰酸酯。

預聚合物聚醇的實例包含聚醚聚醇，諸如，聚(氧基四亞甲基)二醇、聚(氧基伸丙基)二醇及其混合物；聚碳酸酯聚醇；聚酯聚醇；聚己內酯聚醇及其混合物。聚醇實例可與低分子量聚醇混合，低分子量聚醇包含乙二醇、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、二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇，及其混合物。

較佳該預聚合物聚醇係選自包括下列者之組群：聚四亞甲基醚二醇、聚酯聚醇、聚伸丙基醚二醇、聚己內酯聚醇、其共聚物及其混合物。如果預聚合物聚醇為 PTMEG、其共聚物或其混合物，則以異氰酸酯封端之反應產物較佳具有重量百分比在 8.0 至 20.0 重量百分比範圍之未反應 NCO。就與 PTMEG 或與 PTMEG 摻合 PPG 形成的聚胺基甲酸乙酯而言，較佳的 NCO 重量百分比範圍為 8.75 至 12.0；及最佳為 8.75 至 10.0。PTMEG 族群之聚醇的具體實例如下：來自 Invista 之 Terathane[®] 2900、2000、1800、1400、1000、650 及 250；來自 Lyondell 之 Polymeg[®] 2900、2000、1000、650；來自 BASF 之 PolyTHF[®] 650、1000、2000，及較低分子量種類諸如 1,2-丁二醇、1,3-丁二醇及 1,4-丁二醇。如果預聚合物聚醇為 PPG、其共聚物或其混合物，則以異氰酸酯封端之反應產物最佳具有重量百分比在 7.9 至 15.0wt.% 範圍之未反應 NCO。PPG 聚醇的具體實例如下：

來自 Bayer 之 Arcol[®] PPG-425、725、1000、1025、2000、2025、3025 及 4000；來自 Dow 之 Voranol[®] 1010L、2000L 及 P400；皆來自 Bayer 之兩產品系列，Desmophen[®] 1110BD，Acclaim[®] Polyol 12200、8200、6300、4200、2200。如果該預聚合物聚醇為酯類、其共聚物或其混合物，則以異氰酸酯封端之反應產物最佳具有重量百分比在 6.5 至 13.0 範圍之未反應 NCO。酯類聚醇的具體實例如下：來自聚胺基甲酸乙酯專業公司 (Polyurethane Specialties Company, Inc.) 的 Millester 1、11、2、23、132、231、272、4、5、510、51、7、8、9、10、16、253；來自 Bayer 之 Desmophen[®] 1700、1800、2000、2001KS、2001K²、2500、2501、2505、2601、PE65B；來自 Bayer 之 Rucoflex S-1021-70、S-1043-46、S-1043-55。

一般來說，預聚合物反應產物係與固化聚醇、聚胺、醇胺或其混合物反應或固化。就本說明書目的而言，聚胺包含二胺及其他多官能性胺類。固化聚胺的實例包含芳香族二胺或聚胺，諸如，4,4'-亞甲基-雙-鄰-氯苯胺[MBCA]、4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)[MCDEA]；二甲硫基甲苯二胺；丙二醇二-對-胺基苯甲酸酯；聚氧伸丁基二-對-胺基苯甲酸酯；聚氧伸丁基單-對-胺基苯甲酸酯；聚氧伸丙基二-對-胺基苯甲酸酯；聚氧伸丙基單-對-胺基苯甲酸酯；1,2-雙(2-胺基苯基硫基)乙烷；4,4'-亞甲基-雙-苯胺；二乙基甲苯二胺；5-三級丁基-2,4-甲苯二胺及 3-三級丁基-2,6-甲苯二胺；5-三級戊基-2,4-甲苯二胺、3-

三級戊基-2,6-甲苯二胺及氯甲苯二胺。視需要，有可能以避免使用預聚合物的單一混合步驟製造用於研磨墊之胺基甲酸乙酯聚合物。

較佳係選擇使用於製造研磨墊之聚合物成分而使產生之研磨墊形態為穩定且易於再生。例如，當混合 4,4'-亞甲基-雙-鄰-氯苯胺[MBCA]與二異氰酸酯而形成聚胺基甲酸乙酯聚合物時，控制單胺、二胺及三胺之濃度常是有利的。控制單胺、二胺及三胺之比例係對於保持化學比率且使得聚合物之分子量在一致的範圍內有貢獻。此外，控制添加物諸如抗氧化劑，及雜質諸如水，係對一致性的製造常是重要的。例如，因為水與異氰酸酯反應形成氣態二氧化碳，所以控制水濃度可影響將會在聚合基質內形成孔隙之二氧化碳氣泡的濃度。因為異氰酸酯與外在水份反應亦減少可用於與鏈延長劑反應之異氰酸酯量，並因此改變化學計量連同交聯程度(如果有過剩之異氰酸酯基團)及所得之聚合物分子量。

聚胺基甲酸乙酯聚合材料較佳係形成自二異氰酸甲苯酯及聚四亞甲基醚二醇之預聚合物反應產物與芳香族二胺。更佳地該芳香族二胺係 4,4'-亞甲基-雙-鄰-氯苯胺或 4,4'-亞甲基-雙-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。較佳地，該預聚合物反應產物具有 6.5 至 15.0 重量百分比之未反應 NCO。於此未反應 NCO 範圍內之適當預聚合物的實例包含：Air Products and Chemicals Inc. 製造之 Airthane[®] 預聚合物 PET-70D、PHP-70D、PET-75D、PHP-75D、PPT-75D、PHP-80D

及 Chemtura 製造之 Adiprene[®] 預聚合物 LFG740D、LF700D、LF750D、LF751D、LF753D、L325。此外，可使用除以上所列者外之預聚合物之摻合物而藉由摻合作用達到適當之未反應 NCO 濃度。因為許多以上所列之預聚合物，諸如，LFG740D、LF700D、LF750D、LF751D 及 LF753D 係具有少於 0.1 重量百分比之游離 TDI 單體且具有比習知之預聚合物更一致性之預聚合物分子量分佈之低游離異氰酸酯預聚合物，所以有助於形成具優異研磨特性之研磨墊。此改良之預聚合物分子量的一致性 & 低游離異氰酸酯單體產生較規則之聚合物結構，得以改進研磨墊之一致性。對大部分預聚合物來說，該低游離異氰酸酯單體較佳係低於 0.5 重量百分比。再者，一般具有較高程度反應(如，超過一個聚醇係在各自端點經二異氰酸酯封端)及較高游離二異氰酸甲酯預聚合物濃度之"習知"預聚合物應該產生類似結果。此外，低分子量聚醇添加物，諸如，二乙二醇、丁二醇及三丙二醇有助於控制預聚合物反應產物之未反應 NCO 重量百分比。

除控制未反應 NCO 重量百分比外，固化及預聚合物反應產物一般具有 OH 或 NH₂ 對未反應 NCO 之化學計量比率為 85 至 115 百分比，較佳 90 至 110 百分比；及更佳地，其具有 OH 或 NH₂ 對未反應 NCO 之化學計量比率為大於 95 至 109 百分比。例如，與在 101 至 108 百分比範圍內之未反應 NCO 形成之聚胺基甲酸乙酯顯示提供優異結果。此種化學計量或是直接經由提供原料之化學計量濃度而達成，或



是間接使一些 NCO 或蓄意或暴露於外在水份下與水反應而達成。

聚合基質含有分佈於聚合基質內及位在聚合基質研磨表面之聚合微元件。該聚合微元件具有外表面且充滿流體，以於研磨表面產生紋理。該充滿於基質之流體可為液體或氣體。如果該流體為液體，則較佳的流體為水，諸如只含偶發雜質之蒸餾水。如果該流體為氣體，則較佳為空氣、氮氣、氫氣、二氧化碳或其組合。對某些微元件而言，該氣體可為有機氣體，諸如異丁烷。該充滿氣體聚合微元件一般具有 5 至 200 微米之平均尺寸。較佳地，該充滿氣體聚合微元件一般具有 10 至 100 微米之平均尺寸。更佳地，該充滿氣體聚合微元件一般具有 10 至 80 微米之平均尺寸。雖然非必須，但該聚合微元件較佳具有球形狀或表示微球。因此，當該微元件為球形時，平均尺寸範圍亦表示直徑範圍。例如，平均直徑範圍為 5 至 200 微米，較佳為 10 至 100 微米及更佳為 10 至 80 微米。

研磨墊含有分佈於各聚合微元件內之含矽酸鹽區域。此等矽酸鹽區域可為粒子或具延長之矽酸鹽結構。一般而言，該矽酸鹽區域表示嵌進或附著於聚合微元件之粒子。該矽酸鹽之平均粒徑一般為 0.01 至 $3\mu\text{m}$ 。較佳地，該矽酸鹽之平均粒徑為 0.01 至 $2\mu\text{m}$ 。此等含矽酸鹽區域係間隔開而覆蓋少於 50 百分比之聚合微元件之外表面。較佳地，該含矽酸鹽區域覆蓋 1 至 40 百分比之聚合微元件之表面面積。最佳地，該含矽酸鹽區域覆蓋 2 至 30 百分比之聚

合微元件之表面面積。該含矽酸鹽微元件具有 5 克/公升至 200 克/公升之密度。一般而言，該含矽酸鹽微元件具有 10 克/公升至 100 克/公升之密度。

為了避免增加刮傷或刨削，重要的是避免帶有不利的結構或形態之矽酸鹽粒子。此等不利之矽酸鹽之總量應少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比。較佳地，此等不利矽酸鹽之總量應少於聚合微元件總量之 0.05 重量百分比。第一種型式之不利矽酸鹽係含有大於 $5\ \mu\text{m}$ 粒徑之矽酸鹽粒子。此等矽酸鹽粒子已知會造成 TEOS 之顫痕缺陷，及銅之刮傷及刨削缺陷。第二種型式之不利矽酸鹽係覆蓋大於 50 百分比聚合微元件外表面之含矽酸鹽區域。此等含大矽酸鹽表面積之微元件亦可刮傷晶圓或離開微元件而造成 TEOS 之顫痕缺陷，及銅之刮傷及刨削缺陷。第三種型式之不利矽酸鹽係聚集物(agglomerate)。明確地說，聚合微元件可與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\ \mu\text{m}$ 。對具有平均粒徑 $40\ \mu\text{m}$ 之微元件而言，該 $120\ \mu\text{m}$ 之聚集尺寸係一般。較大的微元件則形成較大的聚集體。有此形態之矽酸鹽可與敏感之研磨操作造成顯見缺陷及刮傷瑕疵。

風力分級可適用於生產帶有最小不利矽酸鹽種類之含矽酸鹽聚合微元件之複合物。遺憾地，含矽酸鹽聚合微元件常具有可變密度、可變壁厚度及可變粒徑。此外，該等聚合微元件具有變化之含矽酸鹽區域分佈於其外表面。因此，對於分離具有各種壁厚度、粒徑及密度之聚合微元件有許多挑戰，且許多以離心風力分級及粒子篩選之努力業

已失敗。此等方法至多適用於自饋料原料去除一種不利成分，諸如，細粒。例如，因為大部分裝載矽酸鹽之微球具有與所需矽酸鹽複合物相同的尺寸，故很難使用篩選方法分離。然而，發現以慣性、氣體或空氣流動阻力及康達效應之組合操作之分離器可提供有效結果。康達效應宣稱如果置牆於噴射流之一側，則該噴射流將傾向於沿該牆流動。明確地說，使充滿氣體微元件通過鄰接康達塊體曲面牆的氣體噴射流而分離聚合微元件。自康達塊體之曲面牆粗分出粗粒聚合微元件而以二路分離(two-way separation)淨化該聚合微元件。當原料包含細矽酸鹽時，該方法可包含使細粒沿康達塊體流動而自康達塊體之牆分離聚合微元件之額外步驟。於三路分離中，粗粒以距康達塊體最大距離分離，中粒或淨化切份以中等距離分離，而細粒則沿著康達塊體。Matsubo Corporation 製造利用此等特色進行有效粒子分離之彎頭噴射流空氣分級器。除了饋料原料噴射流，Matsubo 分離器提供下列額外步驟：導引兩個額外氣流進入聚合微元件以促進將粗粒聚合微元件與聚合微元件分離。

細粒矽酸鹽及粗粒聚合微元件之分離發生在單一步驟係有利。雖然單一通過能有效移除粗粒及細粒兩種材料，但可經由各種不同順序重複分離，諸如第一次粗粒通過，第二次粗粒通過及接著第一次細粒通過及第二次細粒通過。但是一般而言，最淨化結果來自二路或三路分離。額外三路分離之不利處在於產率及成本。饋料原料一般含有大於 0.1

重量百分比之不利矽酸鹽微元件。而且，其係對大於 0.2 重量百分比及大於 1 重量百分比之不利矽酸鹽饋料原料有效。

於分離出或淨化聚合微元件後，將聚合微元件插入液態聚合基質中而形成研磨墊。將聚合微元件插入研磨墊的一般方法包含鑄造、擠壓、水性-溶劑取代及水性聚合物。攪拌可改善聚合微元件在液態聚合物基質中之分佈。攪拌之後，將該聚合物基質乾燥或固化而形成適合於開槽、穿孔或其他研磨墊加工作業之研磨墊

參照第 1A 圖及第 1B 圖，該彎頭噴射流空氣分級器在兩側壁間具有“w”寬度。空氣或其他適用之氣體，諸如二氧化碳、氮氣或氫氣流經開口 10、20 及 30 而在康達塊體 40 附近產生噴射流。用進料器 50，諸如幫浦或振動進料器，注入聚合微元件，將聚合微元件置於噴射流中而開始分級處理。於此噴射流中，慣性力、阻力(或氣流阻力)及康達效應係組合以將粒子分離成三種分級。細粒 60 沿著康達塊體。中型尺寸之含矽酸鹽粒子具有足夠慣性以克服康達效應而得以收集成經淨化產物 70。最後，粗粒粒子 80 經過最大距離而與中型粒子分離。該粗粒粒子含有以下之組合 i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件外表面之含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件。此等粗粒粒子往往在晶圓研磨及特別是用於進階節點之圖案晶圓研磨產生負面影響。分離器之間隔或寬度決定分離

至各分級之部分。另外，有可能關閉細收集器而將聚合微元件分離成粗粒部分及經淨化部分兩部分。

實施例

實施例 1

來自 Matsubo Corporation 之彎頭噴射流 Labo 模式 (Elbow-Jet Model Labo) 空氣分級器提供充滿異丁烷之共聚物樣品之分離，該共聚物樣品為具有平均粒徑 40 微米及密度 42 克/公升的聚丙烯腈及聚偏二氯乙烯之共聚物。此等中空微球含有嵌入共聚物中之矽酸鋁及鎂粒子。該矽酸鹽覆蓋大約 10 至 20 百分比之微球的外表面積。此外，該樣品含有與下列者有關之共聚物微球：具有粒徑大於 5 μm 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件外表面之含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚結成平均簇團尺寸大於 120 μm 之聚合微元件。該彎頭噴射流 Labo 模式含有康達塊體及第 1A 圖及第 1B 圖之結構。將聚合微球經振動進料口進料入氣體噴射流而產生表 1 之結果。

表 1

運轉 編號	噴射器空 氣壓力	進料時 間	進料設 定	進料速率	邊緣位置		空氣流：	中粒:M 產量	粗粒:G 產量
				[lbs/hr]	F Δ R[mm]	M Δ R[mm]		(g)	(g)
	[MPa]	[分鐘]	[-]	[kg/h]	[m ³ /分鐘]	[m ³ /分鐘]	(m ³ /分鐘)	(%)	(%)
1	0.30	270	VF 6.25	1.3 0.6	關閉	25.0		2560	8
					0.05	0.85	0.56	94.0%	0.3%
2	0.30	210	VF 6.25	2.0 0.9	關閉	25.0		3058	6
					0.05	0.85	0.56	97.4%	0.2%
3	0.30	215	VF 6.25	2.0 0.9	關閉	25.0		3212	6
					0.05	0.85		98.4%	0.2%

表 1 數據顯示有效移除 0.2 至 0.3 重量百分比的粗粒

材料。該粗粒材料含有與下列者有關之共聚物微球：具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚結成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件。

彎頭噴射流 15-3S 模式(Elbow-Jet Model 15-3S)空氣分級器提供額外一批實施例 1 之矽酸鹽共聚物之分離。於此試驗系列，將細收集器完全關閉。將聚合微球經幫浦進料口進料入氣體噴射流而產生表 2 之結果。

表 2

運轉 編號	邊緣 型式	噴射器空 氣壓力	進料速率 kg/hr	邊緣位置		產量		
				F $\angle$ R	M $\angle$ R	F[g]	M[g]	G[g]
		[MPa]		[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]
4	LE 50G	0.3	15.12	0	25	0 0.0%	3,005 99.4%	18 0.6%
5	LE 50G	0.3	14.89	0	25	0.0% 0.0%	2,957 99.3%	20 0.7%

此批材料結果為將達 0.6 與 0.7 wt% 之粗粒材料分離。如上述，該粗粒材料含有與下列者有關之共聚物微球：具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚結成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件。

彎頭噴射流 15-3S 模式空氣分級器提供額外實施例 1 之矽酸鹽共聚物之分離。於此試驗系列，將細收集器打開以去除細粒(運轉 6 至 8)或關閉以保留細粒(運轉 9 至 11)。將聚合微球經幫浦進料入氣體噴射流而產生表 3 之結果。

表 3

編號	進料速率	噴射器空氣壓力	邊緣位置		產量			
			F $\angle$ R	M $\angle$ R	F[g]	M[g]	G[g]	總量[g]
	[kg/h]	[MPa]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
6	13.5	0.30	9.0	25.0	39.5 4.4%	860.0 95.4%	2.1 0.2%	901.6 100.0%
7	14.2	0.30	12.0	25.0	196.6 20.7%	750 79.1%	1.1 0.1%	947.7 100.0%
8	14.2	0.30	10.5	25.0	95.1 10.0%	850 89.8%	1.7 0.2%	946.8 100.0%
9	13.5	0.30	0.00	25.0	0.0 0.0%	3310 99.5%	17.9 0.5%	3327.9 100.0%
10	13.2	0.30	0.00	25.0	0.0 0.0%	3070 99.3%	21.5 0.7%	3091.5 100.0%
11	12.4	0.30	0.00	25.0	0.0 0.0%	3000 98.8%	37.3 1.2%	3037.3 100.0%

此等數據顯示該風力分級器可很快地在分級成兩個或三個部分間切換。參照第 2 圖至第 4 圖，第 2 圖說明細粒[F]，第 3 圖說明粗粒[G]及第 4 圖說明經淨化矽酸鹽聚合微球[M]。該細粒顯示具有只含中型尺寸聚合微元件之微小部分的尺寸分佈。該粗粒切份含有可見之微元件聚集物及具有覆蓋大於其外表面之 50 百分比的含矽酸鹽區域之聚合微元件。[於高倍放大率下，可見具有超過 $5\mu\text{m}$ 尺寸之矽酸鹽粒子，示於第 6 圖。]該中等切份顯示大部分細粒及粗粒聚合微元件已清除。此等 SEM 顯微圖說明以分級成三部分所得之顯著差異。

實施例 2

下列試驗測量燃燒後之殘留物。

將粗粒、中等及細粒切份之樣品置於秤重後之 Vicor 陶瓷坩鍋。然後將坩鍋加熱至 150°C 而開始分解含矽酸鹽

聚合組成物。於 130℃，該聚合微球往往瓦解而釋放出所含之發泡劑。該等中等切份及細粒切份如預期表現，其體積於 30 分鐘後有明顯減少。然而相反地，該粗粒切份已膨脹至超過其初始體積之六倍並顯示少許分解之跡象。

此等觀察表示兩種差異。第一，於粗粒切份中的二次膨脹程度指出在粗粒切份中之發泡劑相對重量百分比必定遠大於在其他兩種切份中者。第二，富含矽酸鹽聚合物組成物可能實質上已不同，因為並未於相同溫度分解。

表 4 提供之原始數據顯示粗粒切份具有最少的殘留物含量。此結果因發泡劑含量或充滿於粒子中的異丁烯之大差異而變動。相對於二次膨脹之程度調節異丁烯含量，造成粗粒切份中殘留物之高百分比。

表 4

	樣品重量 (g)	氣體重量 (g)	150℃ 膨脹後體積		樣品 - 氣 體重量(g)	殘留物重 量(g)	殘留 物(%)	不包括氣 體之殘留 物(%)
中等切份	0.97	0.12125	1.4X	理論值	0.84875	0.0354	3.65	4.17
細粒切份	1.35	0.16875	1.4X	理論值	1.18125	0.091	6.74	7.70
粗粒切份	1.147	0.143375	1.4X	理論值	1.003625	0.0323	2.82	3.22
經調整之 粗粒切份	1.147	0.716875	6.0X	*觀察值	0.430125	0.0323	2.82	7.51

*指 5 倍至 6 倍較高初始氣體重量

排除具膨脹傾向之粗粒部分有助於鑄造具經控制比重及較少的墊與墊間變異性之研磨墊。

實施例 3

以彎頭噴射流裝置分級後，將處理過之含矽酸鹽聚合微元件之三種切份(各 0.25 克)浸至 40 ml 超純水中。將樣

品充分混合並靜置三天。粗粒切份在幾分鐘後有可見的沉澱物，細粒切份在幾小時後有可見的沉澱物，而中等切份在 24 小時後顯示有沉澱物。去除漂浮之聚合微元件及水留下沉澱塊及少量水。使樣品乾燥過夜。乾燥後，將容器及沉澱物秤重，移開沉澱物，將容器洗滌、乾燥並再秤重以決定沉澱物重量。第 5 圖至第 7 圖說明經分級技術所得矽酸鹽尺寸與形態上之顯著差異。第 5 圖說明於沉澱過程沉積之細粒聚合物及矽酸鹽粒子之收集。第 6 圖說明大矽酸鹽粒子(大於 $5\mu\text{m}$)及具有大於 50 百分比之外表面為矽酸鹽粒子所覆蓋之聚合微元件。第 7 圖，放大率約十倍大於其他顯微圖，說明細粒矽酸鹽粒子及破裂之聚合微元件。該破裂之聚合微元件具有袋狀形狀，在沉澱過程中沉下來。

最後重量如下列：

粗粒：0.018g

乾淨(中等)：0.001g

細粒：0.014g

此實施例證實康達塊體風力分級器有超過 30 對 1 之分離率。特別是，該粗粒部分包含一部分大矽酸鹽粒子，諸如具有球形、半球形及切面形狀之粒子。該中等或經淨化部分含有皆為最小量之大粒(平均尺寸大於 $3\mu\text{m}$)和小粒(平均尺寸小於 $1\mu\text{m}$)矽酸鹽。該細粒部分則含最大量之矽酸鹽粒子，但此等粒子平均小於 $1\mu\text{m}$ 。

實施例 4

製備一系列之三種鑄造研磨墊來比較銅之研磨。

表 5 含三種鑄造聚胺基甲酸乙酯研磨墊之摘要。

表 5

種類	比重 (g/cm ³)	聚合微元件 (Wt%)	硬度 (蕭氏 D)
公稱	0.782	1.9	55
經淨化	0.787	1.9	55
添加 (粗粒)	0.788	2.1	54

如同實施例 1，該公稱研磨墊具有平均粒徑 40 微米及密度 42 克/公升的含有充滿異丁烷之聚丙烯腈及聚偏二氯乙烯之共聚物。此等中空微含有嵌入共聚物中之矽酸鋁及鎂粒子。該矽酸鹽覆蓋大約 10 至 20 百分比之微球外表面積。此外，該樣品含有與下列者有關之共聚物微球：具有粒徑大於 5 μm 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚合微元件外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚結成平均簇團尺寸大於 120 μm 之聚合微元件。以彎頭噴射流 15-3S 模式風力分級器風力分級後，該經淨化墊含少於 0.1wt% 之以上項目 i) 至 iii)。最後，該添加墊含有 1.5wt% 之以上項目 i) 至 iii) 之粗粒材料及餘量公稱材料。

以來自 Dow Electronic Materials 之無研磨劑研磨液 RL3200 研磨於空白銅晶圓上之研磨墊而提供刨削及缺陷之比較研磨數據。該研磨條件為使用平台速度 61rpm 及載體速度 59 rpm 之 Applied Mirra 機台上之 200mm 晶圓。以下表 6 提供該比較研磨數據。

表 6

研磨墊	晶圓計數	刨削 (缺陷%)	刮傷 (缺陷%)	總計 (缺陷%)
公稱	84	16	49	65
公稱	110	19	NA	NA
經淨化	84	5	6	11
經淨化	110	9	1	10
添加	84	10	2	12
添加	110	19	13	32

NA=無法提供

表 6 之數據說明均勻之含矽酸鹽聚合物在刨削缺陷百分比上之研磨改進。此外，此等數據亦可顯示銅刮傷之改進，但需更多研磨。

本發明之研磨墊包含以一致且均勻之結構分佈之矽酸鹽而減低研磨缺陷。特別是，本申請發明之矽酸鹽結構可減低使用鑄造聚胺基甲酸乙酯研磨墊於銅研磨時之刨削及刮傷缺陷。此外，該風力分級器可提供更一致性之具較少密度及墊間變異性的產品。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖表示康達塊體風力分級器之示意性側視橫斷面。

第 1B 圖表示康達塊體風力分級器之示意性前視橫斷面。

第 2 圖表示以康達塊體風力分級器分離之細粒含矽酸鹽粒子之掃描式電子顯微(SEM)圖。

第 3 圖表示以康達塊體風力分級器分離之粗粒含矽酸鹽粒子之掃描式電子顯微圖。

第 4 圖表示以康達塊體風力分級器分離之有矽酸鹽粒子嵌入其中之經淨化中空聚合微元件的掃描式電子顯微圖。

第 5 圖表示水分離之殘留物的掃描式電子顯微圖，該殘留物來自以康達塊體風力分級器分離之細粒含矽酸鹽粒子。

第 6 圖表示水分離之殘留物的掃描式電子顯微圖，該殘留物來自以康達塊體風力分級器分離之粗粒含矽酸鹽粒子。

第 7 圖表示水分離之殘留物的掃描式電子顯微圖，該殘留物來自以康達塊體風力分級器分離之有矽酸鹽粒子嵌入其中之經淨化中空聚合微元件。

【主要元件符號說明】

10、20、30	開口
40	康達塊體
50	進料器
60	細粒
70	經淨化產物
80	粗粒粒子
w	寬度

七、申請專利範圍：

1. 一種製備適用於研磨半導體、磁性及光學基材中之至少一者的含矽酸鹽研磨墊之方法，包括：

a. 將充滿氣體聚合微元件之進料流引入氣體噴射流，該聚合微元件具有變化密度、變化壁厚度及變化粒徑，該聚合微元件具有分佈於該聚合微元件之外表面上之含矽酸鹽區域，該含矽酸鹽區域係間隔開而覆蓋 1 至 40 百分比之該聚合微元件之該外表面；且係與大於 0.1 重量百分比總量之下列者有關：i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之該外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件；

b. 使該充滿氣體微元件通過鄰接康達塊體 (Coanda block) 之該氣體噴射流，該康達塊體具有以康達效應、慣性及氣流阻力分離該聚合微元件之曲面牆；

c. 自該康達塊體之該曲面牆分離出粗粒聚合微元件而淨化該聚合微元件；

d. 收集帶有少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比與下列者有關之聚合微元件：i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之該外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件；及

e. 將該聚合微元件插入聚合基質內以形成研磨墊。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該聚合微元件

包含細粒矽酸鹽，及該方法包含自該康達塊體之帶有該細粒矽酸鹽之該曲面牆分離出該聚合微元件之額外步驟。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該細粒矽酸鹽與粗粒聚合微元件之分離係發生於單一步驟。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，包含導引兩個額外氣流進入該聚合微元件以促進自該粗粒聚合微元件分離出該聚合微元件之額外步驟。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該將該聚合微元件插入聚合基質內之步驟係包含將該聚合微元件混入液態聚合物基質內。
6. 一種製備適用於研磨半導體、磁性及光學基材中之至少一者的含矽酸鹽研磨墊之方法，包括：

a. 將充滿氣體聚合微元件之進料流引入氣體噴射流，該聚合微元件具有變化密度、變化壁厚度及變化粒徑，該聚合微元件具有分佈於該聚合微元件之外表面的含矽酸鹽區域，該含矽酸鹽區域係間隔開而覆蓋少於 50 百分比之該聚合微元件之該外表面；該聚合微元件係與大於 0.2 重量百分比總量之下列者有關：i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之該聚合微元件之該外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件；

b. 使該充滿氣體微元件通過鄰接康達塊體之該氣

體噴射流，該康達塊體具有以康達效應、慣性及氣流阻力分離聚合微元件之曲面牆；

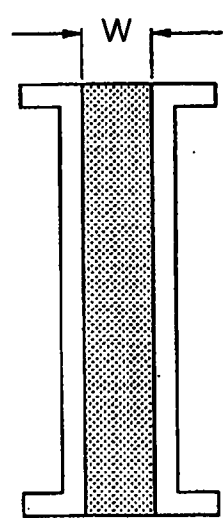
c. 自該康達塊體之該曲面牆分離粗粒聚合微元件而淨化該聚合微元件；

d. 收集帶有少於聚合微元件總量之 0.1 重量百分比與下列有關之聚合微元件 i) 具有粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 之矽酸鹽粒子；ii) 覆蓋大於 50 百分比之聚該合微元件之該外表面的含矽酸鹽區域；及 iii) 與矽酸鹽粒子聚集成平均簇團尺寸大於 $120\mu\text{m}$ 之聚合微元件；及

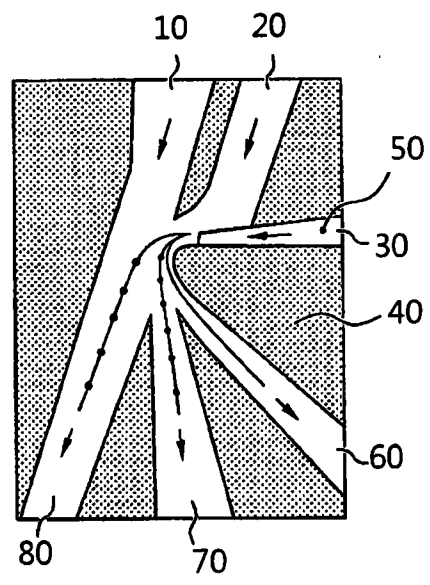
e. 將該聚合微元件插入聚合基質內以形成研磨墊。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該聚合微元件包含細粒矽酸鹽，及該方法包含自該康達塊體之帶有該細粒矽酸鹽之該曲面牆分離該聚合微元件之額外步驟。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該細粒矽酸鹽與粗粒聚合微元件之分離係發生於單一步驟。
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，包含導引兩個額外氣流進入該聚合微元件以促進自該粗聚合微元件分離出該聚合微元件之額外步驟。
10. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該將該聚合微元件插入聚合基質內之步驟包含將該聚合微元件混入液態聚合物基質內。

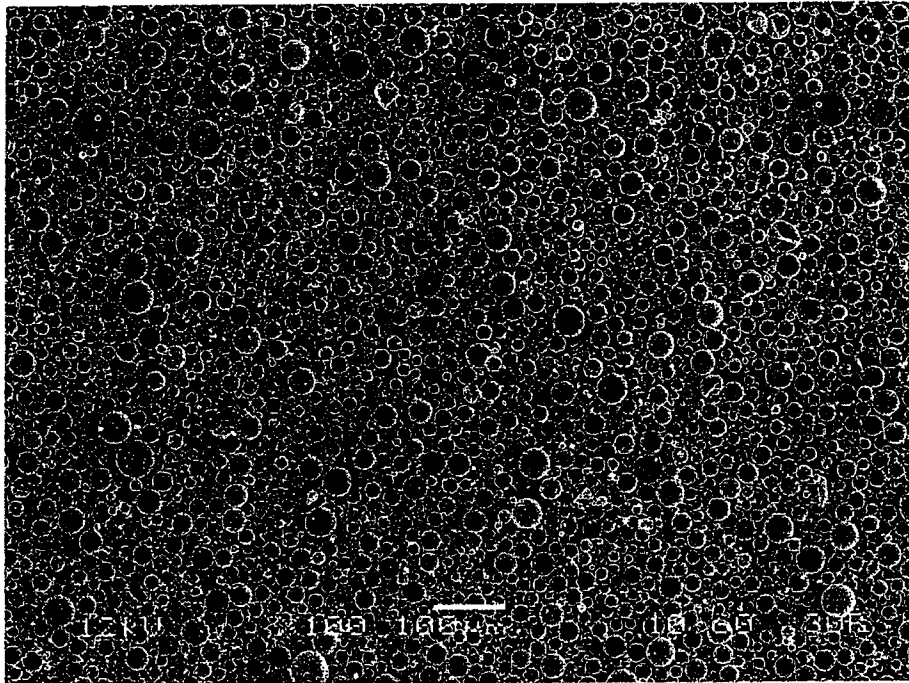
八、圖式：



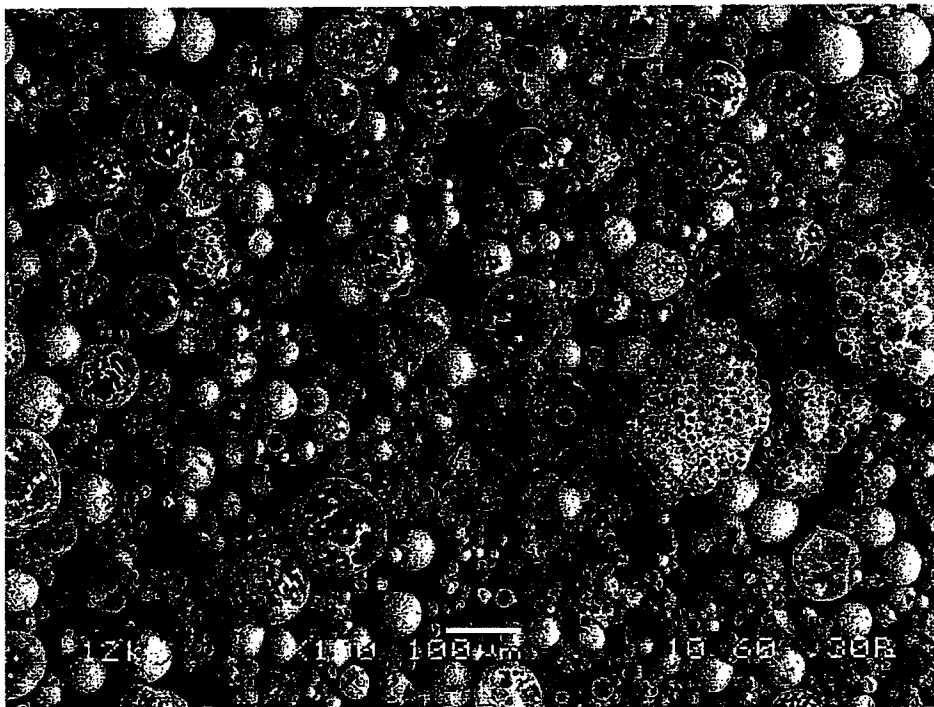
第 1A 圖



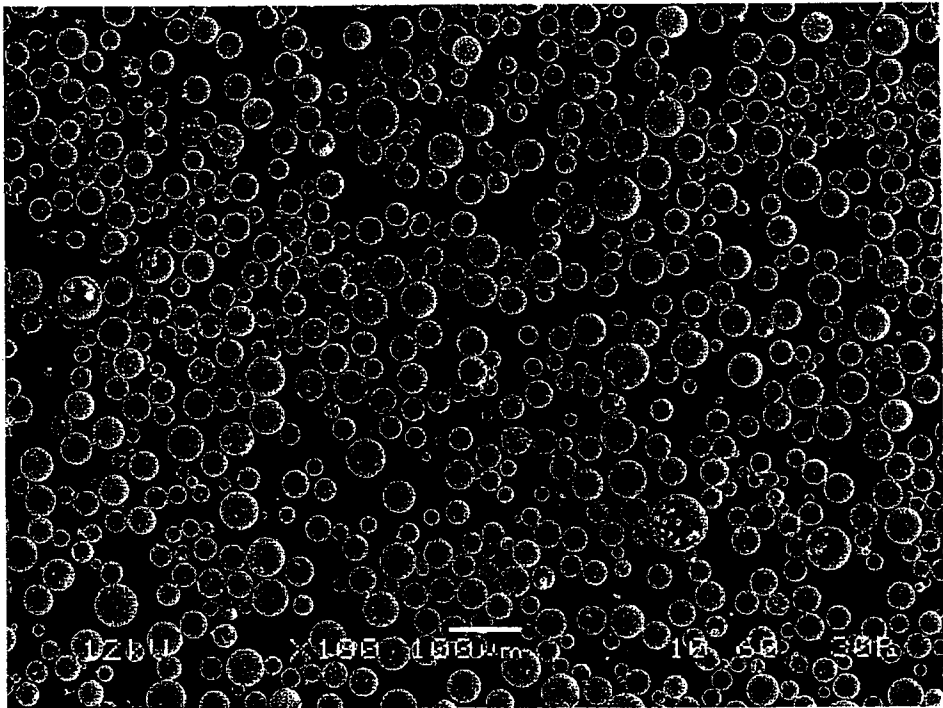
第 1B 圖



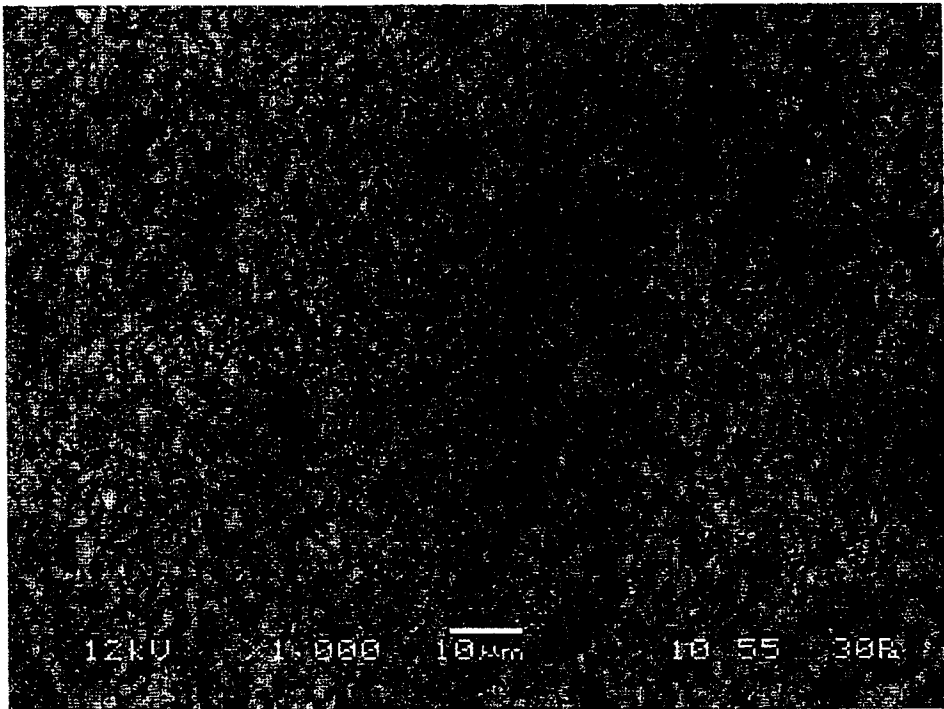
第 2 圖



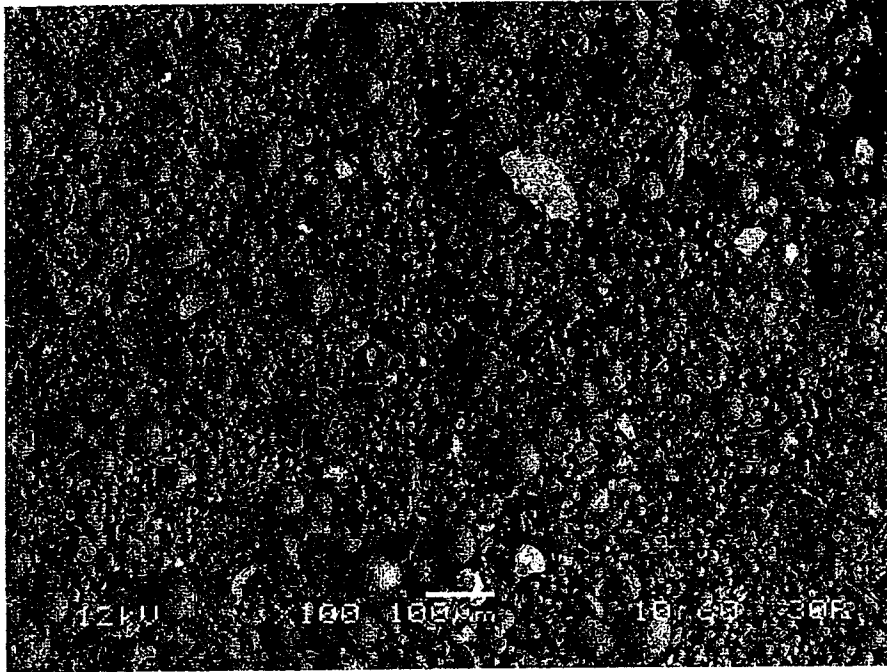
第 3 圖



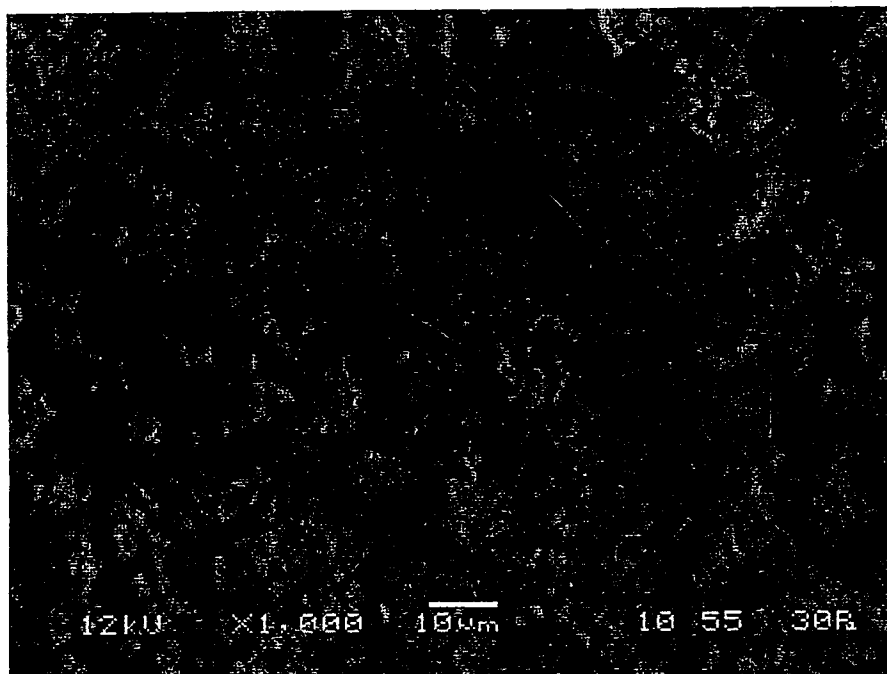
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖