202400363

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202400363 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：112132508 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl.： *B24B37/22 (2012.01)* *B24B37/24 (2012.01)*
B24B37/26 (2012.01) *B24D3/28 (2006.01)*
B24D11/00 (2006.01) *C08J5/14 (2006.01)*

(30)優先權：2015/10/16 美國 14/885,950
2015/10/19 美國 14/887,240
2015/10/22 美國 14/920,801
2016/01/19 美國 62/280,537
2016/01/20 美國 15/002,384
2016/03/04 美國 62/304,134
2016/04/15 美國 62/323,599
2016/05/03 美國 62/331,234
2016/05/21 美國 62/339,807
2016/08/26 美國 62/380,015
2016/08/26 美國 62/380,334

(71)申請人：美商應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
美國

(72)發明人：卡納帕西亞潘 西法帕奇亞 GANAPATHIAPPAN, SIVAPACKIA (US)；傅博詣 FU, BOYI (CN)；裘卡林姆 亞敘溫 CHOCKALINGAM, ASHWIN (US)；瑞特法德丹尼爾 REDFIELD, DANIEL (US)；巴札 拉吉菲 BAJAJ, RAJEEV (IN)；奧利拉馬韓卓C ORILALL, MAHENDRA C. (GY)；黃 浩智 NG, HOU T. (SG)；馮傑森G FUNG, JASON G. (US)；山村 麻由 YAMAMURA, MAYU (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 188 頁

(54)名稱

拋光墊及形成其之方法

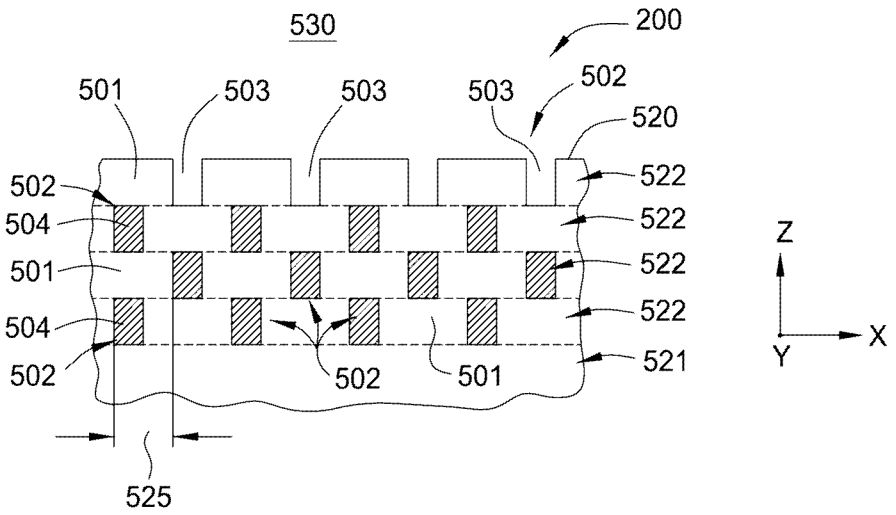
(57)摘要

本揭示內容之實施例係關於具有可調諧化學特性、材料特性及結構特性之先進拋光墊，及製造該等拋光墊之新方法。根據本揭示內容之一或多個實施例，已發現具有改良特性之拋光墊可由諸如三維(3D)列印製程之積層製程來產生。因此，本揭示內容之實施例可提供具有離散特徵及幾何形狀、由至少兩種不同材料形成之先進拋光墊，該等不同材料包括官能性聚合物、官能性寡聚物、反應性稀釋劑、加成聚合物前驅物化合物、催化劑及固化劑。舉例而言，該先進拋光墊可藉由自動化連續沉積至少一種聚合物前驅物組成物，繼之以至少一個固化步驟而由複數個聚合物層形成，其中各層可表示至少一種聚合物組成物及/或不同組成物之區域。本揭示內容之實施例進一步提供一種具有可為互穿型聚合物網狀結構之聚合物層之拋光墊。

Embodiments of the present disclosure relate to advanced polishing pads with tunable chemical, material and structural properties, and new methods of manufacturing the same. According to one or more

embodiments of the disclosure, it has been discovered that a polishing pad with improved properties may be produced by an additive manufacturing process, such as a three-dimensional (3D) printing process. Embodiments of the present disclosure thus may provide an advanced polishing pad that has discrete features and geometries, formed from at least two different materials that include functional polymers, functional oligomers, reactive diluents, addition polymer precursor compounds, catalysts, and curing agents. For example, the advanced polishing pad may be formed from a plurality of polymeric layers, by the automated sequential deposition of at least one polymer precursor composition followed by at least one curing step, wherein each layer may represent at least one polymer composition, and/or regions of different compositions. Embodiments of the disclosure further provide a polishing pad with polymeric layers that may be interpenetrating polymer networks.

指定代表圖：



第5B圖

符號簡單說明：

200:先進拋光墊

501:區域

502:成孔區

503:孔

504:孔形成劑

520:表面

521:基底層

522:相鄰層

525:距離

530:拋光區

【發明摘要】

【中文發明名稱】拋光墊及形成其之方法

【英文發明名稱】POLISHING PADS AND METHODS OF FORMING THE SAME

【中文】

本揭示內容之實施例係關於具有可調諧化學特性、材料特性及結構特性之先進拋光墊，及製造該等拋光墊之新方法。根據本揭示內容之一或多個實施例，已發現具有改良特性之拋光墊可由諸如三維(3D)列印製程之積層製程來產生。因此，本揭示內容之實施例可提供具有離散特徵及幾何形狀、由至少兩種不同材料形成之先進拋光墊，該等不同材料包括官能性聚合物、官能性寡聚物、反應性稀釋劑、加成聚合物前驅物化合物、催化劑及固化劑。舉例而言，該先進拋光墊可藉由自動化連續沉積至少一種聚合物前驅物組成物，繼之以至少一個固化步驟而由複數個聚合物層形成，其中各層可表示至少一種聚合物組成物及/或不同組成物之區域。本揭示內容之實施例進一步提供一種具有可為互穿型聚合物網狀結構之聚合物層之拋光墊。

【英文】

Embodiments of the present disclosure relate to advanced polishing pads with tunable chemical, material and structural properties, and new methods of manufacturing the same. According to one or more embodiments of the disclosure, it has been discovered that a polishing pad with improved properties may be produced by an additive manufacturing process, such as a three-dimensional (3D) printing process.

Embodiments of the present disclosure thus may provide an advanced polishing pad that has discrete features and geometries, formed from at least two different materials that include functional polymers, functional oligomers, reactive diluents, addition polymer precursor compounds, catalysts, and curing agents. For example, the advanced polishing pad may be formed from a plurality of polymeric layers, by the automated sequential deposition of at least one polymer precursor composition followed by at least one curing step, wherein each layer may represent at least one polymer composition, and/or regions of different compositions. Embodiments of the disclosure further provide a polishing pad with polymeric layers that may be interpenetrating polymer networks.

【指定代表圖】第（ 5B ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

200：先進拋光墊

501：區域

502：成孔區

503：孔

504：孔形成劑

520：表面

521：基底層

522：相鄰層

525：距離

530：拋光區

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】拋光墊及形成其之方法

【英文發明名稱】POLISHING PADS AND METHODS OF FORMING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本文中揭示之實施例一般係關於拋光物件及製造用於拋光製程之拋光物件的方法。更特定言之，本文中揭示之實施例係關於藉由產生改良拋光墊特性及效能（包括可調諧效能）之製程產生的拋光墊。

【先前技術】

【0002】 化學機械拋光（Chemical mechanical polishing; CMP）為許多不同行業中用於平坦化基板表面之習知製程。在半導體行業中，拋光與平坦化之均勻性隨著元件特徵結構尺寸持續縮小而變得日益重要。在CMP製程期間，諸如矽晶圓之基板安裝於承載頭上，其中元件表面抵靠著旋轉拋光墊置放。承載頭在基板上提供可控制的負載以推動元件表面抵靠拋光墊。通常向移動拋光墊之表面及拋光頭供應諸如具有磨料粒子之漿料的拋光液體。拋光墊及拋光頭向基板施加機械能，同時墊亦幫助控制在拋光製程期間與基板相互作用之漿料的運送。由於拋光墊通常由黏彈性聚合材料製成，因此拋光墊之機械特性（例如彈性、回彈、硬度及剛度）及CMP處理條件在IC晶粒等

級（微觀/奈米觀）與晶圓或整體等級（巨觀）方面對CMP拋光效能具有重要影響。舉例而言，CMP製程力及條件（諸如墊壓縮、墊回彈、摩擦及處理期間的溫度變化）及磨料水性漿料化學物質將影響拋光墊特性並因此影響CMP效能。

【0003】 在拋光系統中執行的化學機械拋光製程將通常包括執行整個拋光製程之不同部分的多個拋光墊。拋光系統通常包括安置於第一平台上之第一拋光墊，其在基板表面上產生第一材料移除速率及第一表面光度與第一平坦度。第一拋光步驟通常稱為粗糙拋光步驟，且通常以較高拋光速率執行。系統亦將通常包括安置於至少一額外平台上之至少一個額外拋光墊，其在基板表面上產生第二材料移除速率及第二表面光度與平坦度。第二拋光步驟通常稱為精細拋光步驟，其一般在比粗糙拋光步驟低的速率下執行。在一些配置中，系統亦包括安置於第三平台上之第三拋光墊，其在基板表面上產生第三材料移除速率及第三表面光度與平坦度。第三拋光步驟通常稱為材料清潔或磨亮(buffing)步驟。多墊拋光製程可用於多步製程中，此製程中墊具有不同拋光性質且基板經受漸進性更精細拋光或調節拋光性質以補償拋光期間遇到的不同層，例如氧化物表面下之金屬線。

【0004】 在各CMP處理步驟期間，使拋光墊暴露於壓縮與回彈循環、加熱與冷卻循環及磨料漿料化學物質。最終，

拋光墊在拋光一定數目基板之後變得磨損或「上光」，且隨後需要更換或修整。

【0005】 習知拋光墊通常由模製、鑄造或燒結包括聚氨酯材料之聚合材料製成。在模製之情況下，拋光墊可例如藉由注射模製一次性製成。在鑄造之情況下，將液體前驅物鑄造並固化成餅狀物，隨後將其切成獨立墊片。可隨後將此等墊片加工成最終厚度。包括有助於漿料運送之凹槽的墊表面特徵結構可加工入拋光表面中，或作為注射模製製程之部分形成。此等製造拋光墊之方法為昂貴及耗時的，且經常因生產及控制墊表面特徵結構尺寸之困難而產生不均勻拋光結果。不均勻性因IC晶粒及特徵結構之尺寸持續縮減而變得日益重要。

【0006】 當前墊材料及生產該等墊材料之方法限制操控並精細控制主體墊特性，諸如儲能模數(E’)及損耗模數(E”)，其在墊效能中起重要作用。因此，均勻CMP需要墊材料及表面特徵結構，諸如凹槽及溝槽，該等特徵結構具有儲能模數E’及損耗模數E”之可預測及精細控制平衡，該等模數在例如約30℃至約90℃之CMP處理溫度範圍內進一步維持。不幸地，經由傳統整體聚合及鑄造與模製技術之習知墊生產僅提供少量墊特性（例如模數）控制，因為墊為經受分子內部排斥力與引力及多變聚合物鏈纏結之相分離巨分子域之無規混合物。舉例而言，主體墊中存在相分離微觀及巨觀結構域可導致非線性材料反應之相加組合，諸如儲能模數E’在多次加熱與冷卻循環中之磁滯現

象，此多次加熱與冷卻循環通常發生於多批基板之CMP處理期間，可導致不同批基板之拋光非均勻性及不可預測的效能。

【0007】 由於與習知拋光墊及其製造方法相關的缺點，因此需要新拋光墊材料，以及提供對墊特徵結構幾何形狀之控制及對墊材料、化學及物理特性之精細控制的製造拋光墊之新方法。預期此等改良在微觀水準與巨觀水準兩方面（諸如在整個基板上）產生改良的拋光均勻性。

【發明內容】

【0008】 本揭示內容之實施例可提供一種拋光物件，其包括第一拋光元件，第一拋光元件包含複數個連續形成層。連續形成層可包括第一層，其包括安置於形成有第一層之表面上的含成孔劑區之第一圖案，及第一含結構材料區，其中該第一含結構材料區安置於該表面上並位於第一圖案之鄰近放置的含成孔劑區之間。連續形成層亦可包括安置於第一層之表面上的第二層，其中該第二層包括安置於第一層之表面上的含成孔劑區之第二圖案，及第二含結構材料區，其中該第二含結構材料區安置於第一層之表面上並位於第二圖案之鄰近放置的含成孔劑區之間。含成孔劑區之第一圖案及第二圖案可各自進一步包括暴露於水溶液時降解之成孔劑材料，且成孔劑材料可進一步包括丙烯酸酯。

【0009】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種形成拋光物件之方法，包括連續形成複數個聚合物層。方法可包括：

形成拋光物件之複數個第一拋光元件之第一層，其中形成第一層包括在形成有第一層之表面上形成含成孔劑區之第一圖案，及形成第一含結構材料區，其中第一含結構材料區安置於該表面上並位於第一圖案之鄰近放置的含成孔劑區之間。隨後，形成複數個第一拋光元件之第二層，其中形成第二層安置於第一層之表面上且包括在第一層之表面上形成含成孔劑區之第二圖案，及形成第二含結構材料區，其中第二含結構材料區安置於第一層之表面上並位於第二圖案之鄰近放置的含成孔劑區之間。

【0010】 本揭示內容之實施例可提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光墊，此拋光墊包括：各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，其中此複數個第一聚合物層之至少一者形成拋光表面；及各自包括複數個第二聚合物層之一或多個第二拋光元件，其中此一或多個第二拋光元件之每一者的至少一區域安置於此複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光墊之支撐表面之間。在一些配置中，此複數個第一聚合物層包括第一聚合物組成物，且此複數個第二聚合物層包括第二聚合物組成物。第一聚合物組成物可由第一滴組成物(droplet composition)形成且第二聚合物組成物可由第二滴組成物形成。在一些實施例中，第二滴組成物可比第一滴組成物包含更大量的樹脂前驅物組成物材料，且樹脂前驅物組成物材料之玻璃轉變溫度可小於或等於約40℃，如小於或等於30℃。在一些實施例中，第一滴比第二滴組成物包含

更大量的寡聚物及樹脂前驅物組成物材料，其中寡聚物及樹脂前驅物組成物材料之官能度大於或等於2。在一些實施例中，第一滴組成物包含官能度大於或等於2之寡聚物及樹脂前驅物組成物材料，且第二滴組成物包含官能度小於或等於2之樹脂前驅物組成物材料。

【0011】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光墊，其包括各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，第一聚合物層包含第一聚合物材料，其中此複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面；及安置於此複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光墊支撐表面之間的基底區，其中基底區包括複數個層，其各自包括第一樹脂前驅物組成物材料之複數個固化滴(cured droplet)及第二樹脂前驅物組成物材料之複數個固化滴。

【0012】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種形成拋光物件之方法，其包括形成複數個聚氨酯丙烯酸酯聚合物層，其中形成此複數個聚氨酯丙烯酸酯聚合物層包括將第一前驅物配方之複數個滴以第一圖案施配於包含第一材料組成物之拋光主體之表面上，其中第一前驅物配方包含第一多官能性聚氨酯丙烯酸酯寡聚物、第一量之第一多官能性丙烯酸酯前驅物及第一量之第一固化劑；將第二前驅物配方之複數個滴以第二圖案施配於拋光主體之表面上，其中第二前驅物配方包含第一多官能性聚氨酯丙烯酸酯寡聚物及/或第一多官能性丙烯酸酯前驅物；且使第一前驅物配

方之經施配滴(dispensed droplet)及第二前驅物配方之經施配滴暴露於電磁輻射持續第一時間段，從而僅部分地固化第一前驅物配方之滴及第二前驅物配方之滴。

【0013】 本揭示內容之實施例可提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光物件，其包括各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，其中此複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面；及各自包括複數個第二聚合物層之一或多個第二拋光元件，其中此一或多個第二拋光元件之每一者的至少一區域安置於此複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光物件之支撐表面之間，其中複數個第一聚合物層包含第一聚合物組成物且複數個第二聚合物層包含第二聚合物組成物，複數個第一拋光元件各自具有暴露部分及未暴露部分，第一拋光元件之未暴露部分安置於一或多個第二拋光元件之一部分內，暴露部分具有包括拋光表面之一暴露表面區域及一暴露表面積與體積比，且該暴露表面積與體積比小於約20 mm^{-1}。在一些配置中，暴露表面積與體積比小於約15 mm^{-1}，或小於約10 mm^{-1}。

【0014】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光物件，其包括各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，其中此複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面；及各自包括複數個第二聚合物層之一或多個第二拋光元件，其中此一或多個第二拋光元件之每一者的至少一區域安置於此

複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光墊之支撐表面之間，其中複數個第一聚合物層包含第一聚合物組成物且複數個第二聚合物層包含第二聚合物組成物，且其中拋光表面上之至少一個第一聚合物層具有小於約60°之動態接觸角(dynamic contact angle)。

【0015】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光物件，其包括各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，其中此複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面；及各自包括複數個第二聚合物層之一或多個第二拋光元件，其中此一或多個第二拋光元件之每一者的至少一區域安置於此複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光物件之支撐表面之間，其中複數個第一聚合物層包含第一聚合物組成物且複數個第二聚合物層包含第二聚合物組成物；且其中第二聚合物層具有小於90之肖氏A硬度。

【0016】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光物件，其包括各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，其中此複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面；及各自包括複數個第二聚合物層之一或多個第二拋光元件，其中此一或多個第二拋光元件之每一者的至少一區域安置於此複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光物件之支撐表面之間，其中複數個第一聚合物層包含第一聚合物組成物且

複數個第二聚合物層包含第二聚合物組成物，且其中第一聚合物層之熱擴散率小於約6E-6 m^2/s。

【0017】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光物件，其包括各自包括複數個第一聚合物層之複數個第一拋光元件，其中此複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面；及各自包括複數個第二聚合物層之一或多個第二拋光元件，其中此一或多個第二拋光元件之每一者的至少一區域安置於此複數個第一拋光元件中之至少一者與拋光物件之支撐表面之間，其中複數個第一聚合物層包含第一聚合物組成物且複數個第二聚合物層包含第二聚合物組成物；且其中第二聚合物層之一或多者在25℃及90℃溫度範圍內具有至少0.25之tan δ。

【0018】 本揭示內容之實施方式可進一步提供一種形成拋光物件之方法，其包括連續形成複數個聚合物層，其中形成複數個聚合物層包括：(a)藉由使用積層製程將一定量的第一加成聚合物前驅物配方施配於表面之第一區上，其中第一加成聚合物前驅物配方包含一定量的第一加成聚合物前驅物組分及第二量的第二加成聚合物前驅物組分，此第二加成聚合物前驅物組分具有使第一加成聚合物前驅物配方能夠使用積層製程施配之黏性；(b)藉由使用積層製程將一定量的第二加成聚合物前驅物配方施配於表面之第二區上，其中第二加成聚合物前驅物配方包含第三量的第三加成聚合物前驅物組分及第四量的第四加成聚合物前驅物組

分，此第四加成聚合物前驅物組分具有使第二加成聚合物前驅物配方能夠使用積層製程施配之黏性；(c)將施配量的第一加成聚合物前驅物配方及施配量的第二加成聚合物前驅物配方暴露於電磁輻射達第一時間段以僅部分地固化第一量的第一加成聚合物前驅物配方及第二量的第二加成聚合物前驅物配方；及(d)重複(a)-(c)以形成複數個第一拋光元件，其中第一拋光元件各自具有暴露部分，此暴露部分具有包括拋光表面之暴露表面區域及小於約20 mm^{-1}之暴露表面積與體積比。

【0019】 本揭示內容之實施方式可進一步提供一種形成拋光物件之方法，包括連續形成複數個聚合物層，其中形成複數個聚合物層包括：形成複數個第一拋光元件，包括：(a)藉由使用積層製程將第一量的第一加成聚合物前驅物配方施配於表面之第一區上，其中第一加成聚合物前驅物配方包含一定量的第一加成聚合物前驅物組分及第二量的第二加成聚合物前驅物組分，此第二加成聚合物前驅物組分具有使第一加成聚合物前驅物配方能夠使用積層製程施配之黏性；(b)藉由使用積層製程將第二量的第二加成聚合物前驅物配方施配於表面之第二區上，其中第二加成聚合物前驅物配方包含第三量的第三加成聚合物前驅物組分及第四量的第四加成聚合物前驅物組分，此第四加成聚合物前驅物組分具有使第二加成聚合物前驅物配方能夠使用積層製程施配之黏性；(c)將施配之第一量的第一加成聚合物前驅物配方及施配之第二量的第二加成聚合物前驅物配方

暴露於電磁輻射達第一時間段以僅部分地固化第一量的第一加成聚合物前驅物配方及第二量的第二加成聚合物前驅物配方；及(d)重複(a)-(c)；及形成第二拋光元件，包括：(e)藉由使用積層製程將第三量的第一加成聚合物前驅物配方施配於表面之第三區上；(f)藉由使用積層製程將第四量的第二加成聚合物前驅物配方施配於表面之第四區上；(g)使施配之第三量的第一加成聚合物前驅物配方及施配之第四量的第二加成聚合物前驅物配方暴露於電磁輻射達第二時間段以僅部分地固化第三量的第一加成聚合物前驅物配方及第四量的第二加成聚合物前驅物配方；及(h)重複(e)-(g)；且其中形成的第一拋光元件各自具有暴露部分，其具有包括拋光表面之暴露表面區域。

【0020】 本揭示內容之實施方式可進一步提供一種形成拋光物件之方法，包括將第一液體之第一滴施配於拋光主體之一部分之表面上，其中表面包含第一材料，此第一材料係藉由以下步驟形成：固化一定量第一液體；及將施配之第一液體之第一滴暴露於電磁輻射達第一時間段以僅部分地固化第一滴內之材料，其中暴露施配之第一液體之第一滴在第二時間段之後進行，且此第二時間當第一滴安置於表面時開始。第一滴可包含聚氨酯丙烯酸酯、表面固化光起始劑及整體固化光起始劑，其中整體固化光起始劑包含選自由安息香醚、苯甲基縮酮、乙醯苯酮、烷基苯酮及氧化膦組成之群組的材料，且表面固化光起始劑包含選自由

二苯基酮化合物及噻噸酮(thioxanthone)化合物組成之群組的材料。

【0021】 本揭示內容之實施例可進一步提供一種具有經配置以拋光基板之表面的拋光表面的拋光墊，其包括：以相對於拋光表面之圖案安置的複數個第一拋光元件，其中每一第一拋光元件包括複數個第一聚合物層，第一聚合物層包含第一聚合物材料，且第一拋光元件之每一者中的複數個第一聚合物層中之至少一者形成拋光表面之一部分；及安置於複數個第一拋光元件之每一者與拋光墊之支撐表面之間的基底區，且基底區包含第二聚合物材料。第一聚合物材料可具有第一E'30/E'90比，且第二聚合物材料可具有不同於第一E'30/E'90比之第二E'30/E'90比。基底區可包括各自包含第一聚合物材料之複數個固化滴(cured droplet)及第二聚合物材料之複數個固化滴的複數個層。由第一聚合物材料構成之第一聚合物層中之每一者可包含第一滴組成物之複數個固化滴。在一些配置中，第一聚合物材料具有大於6之第一E'30/E90比。拋光墊中之第一聚合物材料可具有第一儲能模數，且第二聚合物材料可具有第二儲能模數，其中第一儲能模數大於第二儲能模數，且基底區可進一步包含更大的第二聚合物材料比第一聚合物材料體積百分比。在一些實施例中，第一拋光元件可進一步包括更大的第一聚合物材料比第二聚合物材料體積百分比。

【0022】 本揭示內容的多個實施例可進一步提供一種形成拋光墊之方法，包括依序重複下述步驟：根據一預定的滴施配圖案（droplet dispense pattern）將一成孔劑的多個滴以及一聚合物前驅物配方的多個滴施配於一表面上；及至少部分地聚合所施配的該聚合物前驅物配方的多個滴，而形成一結構材料之層，其中所施配的該成孔劑的多個滴形成複數個含成孔劑之特徵；該複數個含成孔劑之特徵遍及一X-Y平面分佈，該X-Y平面平行該拋光墊之一支撐表面；及該結構材料之層的至少多個部分插置在該等含成孔劑之特徵的個別一者之間。在本揭示內容的一實施例中，該聚合物前驅物配方包括官能度大於或等於2的一脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯（urethane acrylate）。

【0023】 本揭示內容的多個實施例可進一步提供一種拋光墊，藉由依序重複下述步驟而形成：根據一預定的滴施配圖案將一成孔劑的多個滴以及一聚合物前驅物配方的多個滴施配於一表面上；及至少部分地聚合所施配的該聚合物前驅物配方的多個滴，而形成一結構材料之層，其中所施配的該成孔劑的多個滴形成複數個含成孔劑之特徵；該複數個含成孔劑之特徵遍及於一X-Y平面分佈，該X-Y平面平行該拋光墊之一支撐表面；及該結構材料之層的至少多個部分插置在該等含成孔劑之特徵的個別一者之間。在本揭示內容的一實施例中，該聚合物前驅物配方包括官能度大於或等於2的一脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯。

【圖式簡單說明】

【0024】 因此，可詳細理解的本揭示內容之上述特徵之方式，可藉由參考實施例具有上文簡述之本揭示內容之更特定描述，其中一些實施例說明於隨附圖式中。然而，應注意，隨附圖式僅說明本揭示內容之典型實施例，且因此不認為限制其範疇，因為本揭示內容可容許其他同樣有效的實施例。

【0025】 第1A圖係拋光台之示意性截面圖。

【0026】 第1B圖至第1E圖係置放於第1A圖中圖示之拋光台中之拋光頭及拋光墊配置之一部分的示意性截面圖。

【0027】 第1F圖至第1G圖係根據本揭示內容之一實施例的置放於第1A圖中圖示的拋光台中之拋光頭及拋光墊配置之一部分的示意性截面圖。

【0028】 第1H圖係基板中使用第1B圖至第1C圖中圖示之拋光台配置拋光之一部分的示意性截面圖。

【0029】 第1I圖係基板中使用第1D圖至第1E圖中圖示之拋光台配置拋光之一部分的示意性截面圖。

【0030】 第1J圖係根據本揭示內容之一實施例的基板中使用第1F圖至第1G圖中圖示拋光台配置拋光之一部分的示意性截面圖。

【0031】 第2A圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之示意性等距及橫截面視圖。

【0032】 第2B圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之示意性部分俯視圖。

【0033】 第2C圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之示意性等距及橫截面視圖。

【0034】 第2D圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之一部分之示意性側橫截面視圖。

【0035】 第2E圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之一部分之示意性側橫截面視圖。

【0036】 第2F圖至第2K圖係根據本揭示內容之實施例的拋光墊設計之俯視圖。

【0037】 第3A圖係根據本揭示內容之一實施例的製造先進拋光墊之系統之示意性視圖。

【0038】 第3B圖係根據本揭示內容之一實施例的第3A圖中圖示的系統之一部分之示意性視圖。

【0039】 第3C圖係根據本揭示內容之一實施例的安置於第3B圖中圖示的先進拋光墊之區域的表面上之施配滴之示意性視圖。

【0040】 第3D圖係根據本揭示內容之一實施例的用於製造先進拋光墊之噴嘴組件之示意性視圖。

【0041】 第4A圖至第4D圖係根據本揭示內容之至少一個實施例的用於形成先進拋光墊之像素圖之俯視圖。

【0042】 第4E圖係根據本揭示內容之一實施例的網型或捲對捲型拋光墊之示意性俯視圖。

【0043】 第4F圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之一部分之示意性側橫截面視圖。

【0044】 第5A圖係根據本揭示內容之至少一個實施例的用於形成可含有孔之先進拋光墊的像素圖之俯視圖。

【0045】 第5B圖係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊之一部分之示意性側橫截面視圖。

【0046】 第5C圖係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊之一部分之示意性側橫截面視圖。

【0047】 第6A圖說明根據本揭示內容之一實施例的用於形成先進拋光墊的各種墊材料之拋光材料移除速率對材料硬度之曲線圖。

【0048】 第6B圖說明根據本揭示內容之一實施例的拋光基板的拋光材料移除速率對徑向位置之曲線圖。

【0049】 第6C圖說明根據本揭示內容之一實施例的拋光墊的拋光材料移除速率對特徵高度之曲線圖。

【0050】 第6D圖說明根據本揭示內容之一實施例的拋光墊的表面積與體積比對特徵高度之曲線圖。

【0051】 第6E圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之示意性橫截面圖。

【0052】 第6F圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之示意性橫截面圖。

【0053】 第6G圖說明根據本揭示內容之一實施例的在先進拋光墊中形成的第一拋光元件之拋光材料移除速率對接觸面積百分比之曲線圖。

【0054】 第6H圖說明根據本揭示內容之一實施例的在先進拋光墊中形成的第一拋光元件之拋光墊溫度對接觸面積百分比之曲線圖。

【0055】 第7A圖說明根據本揭示內容之一實施例的針對各種材料及先進拋光墊之tan δ對溫度之曲線圖。

【0056】 第7B圖說明根據本揭示內容之一實施例的針對可用於先進拋光墊之材料的應力對應變之曲線圖。

【0057】 第7C圖說明根據本揭示內容之一實施例的針對在拋光系統中經受循環處理之墊材料的儲能模數改變對溫度之曲線圖。

【0058】 第8A圖說明根據本揭示內容之一實施例的針對各種材料及先進拋光墊之tan δ對溫度之曲線圖。

【0059】 第8B圖及第8C圖各自係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊之數個部分之示意性側橫截面視圖。

【0060】 第9圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊之一部分的示意性側橫截面視圖。

【0061】 第10圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊中形成透明區域之拋光墊之示意性側橫截面視圖。

【0062】 第11圖係根據本揭示內容之一實施例的包括支撐發泡體層之拋光墊的示意性透視截面視圖。

【0063】 為了促進理解，若可能，共同用詞用於指示圖式中共同的相同元件。應理解，一個實施例中揭示之元件可有利地用於其他實施例中而不具體詳述。

【實施方式】

【0064】 本揭示內容係關於具有可調諧化學物質、材料及結構特性之先進拋光物件或先進拋光墊，及製造此些拋光墊之新方法。根據本揭示內容之一或多個實施例，已發現具有改良特性之拋光墊可由諸如三維(three-dimensional; 3D)列印製程之積層製程來產生。本揭示內容之實施例提供一種具有離散特徵及幾何形狀、由至少兩種不同材料形成之先進拋光墊，此些不同材料由含有「樹脂前驅物組分」之前驅物或樹脂前驅物組成物形成，該等樹脂前驅物組分包括但不限於官能性聚合物、官能性寡聚物、單體、反應性稀釋劑、流動添加劑、固化劑、光起始劑及固化協合劑。樹脂前驅物組分亦可包括化學活性材料和/或化合物，諸如官能性聚合物、官能性寡聚物、單體及反應性稀釋劑，該等材料可至少為單官能性且可在暴露於自由基、路易斯酸(Lewis acid)及/或電磁輻射時經歷聚合。作為一個實例，先進拋光墊可藉由自動化連續沉積至少一種樹脂前驅物組成物，繼之以至少一個固化步驟而由複數個聚合層形成，其中各層可表示至少一種聚合物組成物及/或不同組成物之區域。在一些實施例中，先進拋光墊之層及/或區域可包括複合材料結構，諸如含有至少一種填充劑（諸如金屬、半金屬氧化物、碳化物、氮化物及/或聚合物粒子）之輻射固化聚合物。在一些實施例中，填充劑可用於增加耐磨性、減少摩擦、抵抗磨損、提高整個墊或墊之某些區域的交聯性及/或熱導性。因此，

包括墊主體與在墊主體上方、墊主體上及墊主體內產生的離散特徵之先進拋光墊可同時由複數種不同材料及/或材料之組成物形成，因此實現墊構造及特性之微米級控制。

【0065】 此外，提供一種在完整拋光製程範圍內包括所需墊拋光特性之拋光墊。典型的拋光墊特性包括拋光墊之靜態與動態特性，其受拋光墊內個別材料及完整拋光墊結構之複合特性影響。先進拋光墊可包括含有複數種離散材料之區域及/或在形成拋光墊內之一或多個方向上含有材料組成梯度之區域。可經調節而形成在拋光製程範圍內具有所需拋光效能之先進拋光墊的一些機械特性之實例包括但不限於儲能模數E'、損耗模數E"、硬度、屈服強度、極限抗張強度、伸長率、熱導率、ζ電勢、質量密度、表面張力、帕松比、斷裂韌度、表面粗糙度(R_a)及其他相關特性。可在先進拋光墊內經調節之一些動態特性的實例可包括但不限於tan δ(tan δ)、儲能模數比（或E'30/E'90比）及其他相關參數，諸如能量損耗因子(energy loss factor; KEL)。能量損耗因子(energy loss factor; KEL)係關於墊材料之彈性回彈及阻尼效應。KEL可由以下方程式定義：$KEL=\tan\delta*10^{12}/[E'*(1+(\tan\delta)^2)]$，其中E'之單位為帕(Pascal)。KEL通常係使用動態機械分析(Dynamic Mechanical Analysis; DMA)在40℃之溫度及1赫茲或1.6赫茲(Hz)之頻率下量測。除非另外規定，否則本文中提供之儲能模數E'、E'30/E'90比及回復率量測均使用在約1赫茲(Hz)頻率及約5℃/min溫度變化

率下執行的DMA測試方法來執行。藉由控制一或多種墊特性，可達成一種改良的拋光製程效能、改良的拋光墊壽命及改良的拋光製程可重複性。將結合本文中論述之一或多個實施例在下文中進一步論述展現一或多種此等特性之墊配置之實例。

【0066】 如下文將更詳細論述，儲能模數E’為確保基板上拋光結果均勻之重要因素，且因此為拋光墊效能之有用量度。儲能模數E’通常由在應力–應變曲線之彈性直線部分上所施加拉張應力除以拉伸應變（例如，斜率或Δy/Δx）計算。類似地，黏性應力與黏性應變之比用於定義損耗模數E”。應注意，儲能模數E’與損耗模數E”為由材料內之分子間與分子內化學鍵結產生的固有材料特性。儲能模數可在所需溫度下使用材料測試技術量測，該技術諸如動態機械分析(dynamic mechanical analysis; DMA)（例如，ASTMD 4065、D4440及D5279）。當比較不同材料之特性時，通常在單一溫度下，在25℃與40℃之間的範圍內，諸如40℃下量測材料之儲能模數E’。

【0067】 拋光墊效能及均勻性之另一相關量度為材料之阻尼能力之量度，諸如拋光墊之壓縮及回彈阻尼特性。量測阻尼之常用方法為在所需溫度下計算材料之tan δ(tan δ)，其中tan δ =損耗模數/儲能模數= E”/E’。當比較不同材料之特性時，通常在諸如40℃之單一溫度下比較材料之tan δ量測值。除非另外規定，否則本文中提供之tan δ量測值使用在1赫茲(Hz)之頻率及約5℃/min之溫度速率

下執行的DMA測試方法來執行。tan δ一般為材料中之「黏性」化學結構相比於材料中之彈簧狀彈性化學結構如何對施加循環應變作出反應（例如，鍵旋轉、聚合物鏈滑動及移動）的量度，諸如當釋放力時回復至較佳低能構造及結構之可撓性及捲繞脂族聚合物鏈。舉例而言，當施加循環負載時，材料彈性愈小，材料之黏性分子段反應將落後於材料之彈性分子段（相移）且產生熱量。基板加工期間拋光墊中所產生之熱量可對拋光製程結果（例如拋光均勻性）具有影響，且因此應受控制及/或由明智選擇墊材料來補償。

【0068】 拋光墊中材料之硬度對拋光後基板上發現的拋光均勻性結果及材料移除速率起作用。材料之硬度，亦經常使用洛氏、球或肖氏硬度標度量測，量測材料之耐壓痕性且提供經驗硬度值，且可追蹤或隨儲能模數E'之增加而增加。墊材料通常使用肖氏硬度標度量測，其通常使用ASTM D2240技術量測。通常，墊材料硬度特性在肖氏A或肖氏D標度上量測，肖氏A或肖氏D標度通常用於較軟或低儲能模數E'聚合材料，諸如聚烯烴。洛氏硬度（例如ASTM D785）測試亦可用於測試「硬」剛性工程聚合材料之硬度，諸如熱塑性及熱固性材料。

拋光墊設備及拋光方法

【0069】 第1A圖係可置放於含有多個拋光台100之較大化學機械拋光(chemical mechanical polishing; CMP)系統內之拋光台100的示意性截面圖。拋光台100包

括平台102。平台102可圍繞中心軸104旋轉。拋光墊106可置放於平台102上。通常，拋光墊106覆蓋平台102之上表面，該平台之尺寸比將在拋光台100中處理之基板110之尺寸（例如基板直徑）大至少一至二倍。在一個實例中，拋光墊106及平台102之直徑在約6吋(150 mm)與約40吋(1,016 mm)之間。拋光墊106包括拋光表面112，經配置以接觸且處理一或多個基板110及置放於平台102之表面上之支撐表面103。平台102支撐拋光墊106且在拋光期間使拋光墊106旋轉。承載頭108固持基板110抵靠拋光墊106之拋光表面112。承載頭108通常包括用於推動基板110抵靠拋光墊106之可撓性隔板111及用於校正拋光製程期間存在於基板表面上之固有非均勻壓力分佈的扣環109。承載頭108可圍繞中心軸114旋轉及/或以橫掃運動移動，從而在基板110與拋光墊106之間產生相對運動。

【0070】 遞送臂118遞送在拋光期間供應至拋光表面112之拋光流體116，諸如磨料漿料。拋光流體116可含有磨料粒子、pH調節劑及/或化學活性組分以實現基板之化學機械拋光。拋光流體116之漿料化學物質經設計來拋光可包括金屬、金屬氧化物及半金屬氧化物之晶圓表面及/或特徵。拋光台100通常亦包括墊調節組件120，其包括調節臂122及致動器124與126，此些致動器經配置以使墊調節盤128（例如鑲金剛石盤）在拋光製程循環期間的不同時間內受推動抵靠且橫掃拋光表面112，從而使拋光墊106之表面112磨損且更新。

【0071】 第1B圖至第1C圖係置放於拋光台100中之承載頭108及習知「硬」或高儲能模數E'模數拋光墊106A之一部分的示意性截面圖。第1D圖至第1E圖係置放於拋光台100中之承載頭108及習知軟或低儲能模數E'拋光墊106B之一部分的示意性截面圖。第1F圖至第1G圖係置放於拋光台100中之承載頭108及下文中進一步描述之先進拋光墊200之一個實施例之一部分的示意性截面圖。出於明確目的，可撓性隔板111及承載頭108之上部在第1B圖至第1G圖中省略。在操作期間，置放可撓性隔板111（第1A圖）以推動基板110抵靠拋光墊106A、106B或先進拋光墊200，且耦接至承載頭108之安裝部分（未圖示）的承載頭致動器（未圖示）經配置以分別推動承載頭108及扣環109抵靠拋光墊106A、106B或先進拋光墊200之表面。如第1C、1E及1F圖中所展示，可撓性隔板111經配置以向基板110之背部施加壓力，由所施加之力F_2說明，且承載頭致動器經配置以向扣環109施加力F_1。

【0072】 第1B圖說明在基板110上執行拋光製程之前基板110中置放於承載頭108內並置放於習知「硬」或高儲能模數E'拋光墊106A之一部分上之邊緣的一部分。基板110包括具有一或多個元件特徵110B（第1H圖）之層110A，此些特徵在隨後CMP製程期間將移除及/或平坦化。第1C圖說明在拋光製程期間使用第1B圖說明之習知「硬」拋光墊106A的基板110。已發現，使用「硬」拋光墊之CMP製程因存在於基板110邊緣之邊緣作用而易於具有非均勻

平坦化結果，此些邊緣作用特定與向扣環109施加力F_1之需要相關，從而補償在CMP製程期間在基板110邊緣發現的較大固有拋光非均勻性。換言之，用於形成「硬」拋光墊之材料的高儲能模數E'、剛性或硬性性質導致在藉由扣環109向「硬」拋光墊106A施加力F_1時形成墊回彈或凸起107A。凸起107A之形成一般因所施加之力F_1而與「硬」拋光墊106A之變形107B相關，而導致基板110邊緣比基板110中心拋光快。基板110邊緣之較高拋光速率導致「整體」CMP平坦化非均勻性（例如，遍及基板之非均勻性）。

【0073】 第1H圖係基板110中使用習知「硬」拋光墊106A拋光之一部分的示意性截面圖。如所展示，基板110包括在層110A內形成且在CMP製程期間移除及/或平坦化之複數個特徵110B。在此實例中，用於形成「硬」拋光墊106A之材料的高儲能模數E'、剛性及/或硬性性質將在藉由可撓性隔板111向基板110施加力F_2時不使其在微觀標度（例如，10 nm至1000 nm特徵間距）內顯著變形。在此情況下，「硬」拋光墊106A一般將以微觀標度遞送可接收量之平坦化及平坦化效率，但因上文論述之原因達成不佳整體平坦化結果。

【0074】 第1D圖說明在基板110上執行拋光製程之前基板110中置放於承載頭108內並置放於習知軟或低儲能模數E'拋光墊106B之一部分上之邊緣的一部分。基板110包括具有一或多個元件特徵110B（第1I圖）之層110A，此些特徵在隨後CMP製程期間將移除及平坦化。第1E圖說

明在拋光製程期間使用第1D圖說明之習知軟或低儲能模數E’拋光墊106B的基板110。已發現，使用軟或低儲能模數E’拋光墊之CMP製程易於具有非均勻平坦化結果，因為在CMP製程期間軟或低儲能模數E’拋光墊在由扣環109產生之所施加的力F_1及由可撓性隔板111產生之所施加的力F_2下相對易於變形。換言之，用於形成軟或低儲能模數E’拋光墊106B之材料的軟、可撓性及低儲能模數E’性質允許由扣環109供應之力F_1最小化之作用，其改良墊補償扣環109下壓力之能力。此低彈性模數材料之壓縮反應允許扣環壓縮之快速回復，且在拋光製程期間在基板中心與邊緣之間可見更一致的拋光速率。因此，使用軟或低儲能模數E’拋光墊將促成更大整體CMP平坦化均勻性。

【0075】 第1I圖係基板中使用習知軟或低儲能模數E’拋光墊106B拋光之一部分的示意性截面圖。在此實例中，用於形成軟或低儲能模數E’拋光墊106B之材料的可撓性或軟或低儲能模數E’性質允許材料在藉由可撓性隔板111向基板110施加力F_2時在微觀標度(例如，10nm至1000nm特徵間距)內變形。如第1I圖中所展示，軟或低儲能模數E’拋光墊106B中之材料能夠變形且隨後接觸並拋光層110A中介於元件特徵110B之間的區域。同時拋光特徵110B之頂部與特徵110B之間的區域之部分的行為將造成平坦化非均勻性及其他平坦化問題。在此情況下，軟或低儲能模數E’拋光墊106B一般將遞送可接收量之整體平坦化，但達成不佳平坦化效率且提供不佳凹陷結果。含低儲能模數

之拋光墊在改良的刮痕效能之微觀標度方面提供益處，因為其允許可置放於墊表面與基板表面之間的硬缺陷在墊矩陣內壓縮及/或接收，而非由較高儲能模數材料受迫抵靠基板表面。

先進拋光墊

【0076】 本揭示內容之實施例一般提供可由使用積層製程形成之先進拋光墊200。先進拋光墊具有通常包括由至少兩種不同材料組成物形成的離散特徵或區域之墊主體。第1F圖至第1G圖係置放於拋光台100中之先進拋光墊200之承載頭108及墊主體202之一部分的示意性截面圖。一般而言，需要形成一種先進拋光墊200，其經配置以使得拋光製程期間施加之負載分佈於拋光主體202中包括兩種或更多種材料組成物之區域上，從而改良先進墊的機械、結構及/或動態特性。在一個實施例中，墊主體202可包括由第一儲能模數E'材料（例如高儲能模數E'材料）形成的至少一個第一拋光元件204，及由第二儲能模數E'材料（例如中或低儲能模數E'材料）形成的第二拋光元件206。在一個配置中，第一拋光元件204距支撐表面203之高度150比第二拋光元件206距支撐表面203之高度151高，因此第一拋光元件204之上表面208在第二拋光元件206上方突出。在一個實例中，如第1G圖中所展示，力F_2藉由可撓性隔板111經由第一拋光元件204遞送至由諸如第1A圖中展示之平台102之支撐部件支撐的第二拋光元件206，從而形成具有所需機械及動態特性之先進拋光墊，此些特性為各

拋光元件中之材料之組合。藉由自低儲能模數型支撐特徵分離較高儲能模數型拋光特徵，先進拋光墊提供改良的整體平坦度之益處，同時維持由較高儲能模數頂部墊提供的改良的模及陣列水準平坦度之益處。

【0077】 第1J圖係根據本揭示內容之一實施例的基板中使用先進拋光墊200拋光之一部分的示意性截面圖。如第1J圖所說明，在一些實施例中，在拋光主體202內形成第一拋光元件204，以使得足夠大而跨越基板110表面上形成的至少兩個或更多個元件特徵110B（例如，積體電路元件）之距離。在一些實施例中，將一或多個第一拋光元件204尺寸化，以使其小於基板之主要尺寸（例如圓形基板之半徑），但大於基板110上發現的最小元件特徵尺寸。在一些實施例中，複數個第一拋光元件204各具有平行於拋光表面之橫向尺寸208L，其尺寸在約250微米與約3毫米之間。在一個實例中，當第一拋光元件204在拋光表面208上具有圓形、正方形、矩形或三角形橫截面時，橫向尺寸（例如，長度208L）可分別為第一拋光元件204之正方形、長方形或三角之直徑或側邊。在另一實例中，當第一拋光元件204在拋光表面208上為螺旋形或弧形時，橫向尺寸（例如寬度214）可為當沿其半徑量測時螺旋管或弧之厚度，或甚至在一些情況下為螺旋管之外直徑。因此，第一拋光元件204與一或多個第二拋光元件206之組合可用於調節先進拋光墊特性及效能，從而改良使用先進拋光墊在基板上執行拋光製程之結果，如下文將進一步論述。

【0078】 在一些實施例中，先進拋光墊200可含有至少一個高儲能模數E’、中儲能模數E’及/或低儲能模數E’拋光元件及/或化學結構特徵。舉例而言，高儲能模數E’材料組成物可為包括芳環及一些脂族鏈之化學基團及/或結構特徵中之至少一者或混合物。在一些情況下，高儲能模數E’材料之交聯密度大於2%。高儲能模數E’組成物可為先進拋光墊中最剛性要素且具有高硬度值且顯示最小伸長率。中儲能模數E’組成物可含有芳環、交聯劑之混合物，但可比高儲能模數E’組成物含有更大含量的脂族鏈、醚片段及/或聚氨酯片段。中儲能模數E’組成物可具有中間剛度、硬度，且比高儲能模數E’材料顯示更大量伸長率。低儲能模數E’組成物可含有脂族鏈、醚片段及/或聚氨酯片段，具有最少量或不具有芳環或交聯劑。低儲能模數E’組成物可為可撓性的、軟的及/或橡膠狀的。

【0079】 表1中概括在30℃溫度下具有所需低、中及/或高儲能模數E’特性之材料(E’30)：

表1

	低模數組成物	中模數組成物	高模數組成物
E’30	5 MPa - 100 MPa	100 MPa - 500 MPa	500 MPa - 3000 MPa

【0080】 在一個實施例中且參考表1，拋光墊主體202可由具有不同儲量模數E’及/或損耗模數E”之至少一種黏彈性材料形成。因此，墊主體可包括具有第一儲能模數E’及損耗模數E”之第一材料或第一材料組成物，及具有與第一儲

能模數E’及損耗模數E”不同的第二儲能模數E’及損耗模數E”之第二材料或第二材料組成物。在一些實施例中，拋光墊表面特徵可包括具有一或多個形狀因子或尺寸之複數個特徵，且為具有不同機械特性、熱特性、界面特性及化學特性之特徵的混合物。舉例而言，諸如溝槽、凹槽及/或突起之安置於墊主體上方、墊主體上及墊主體內之墊表面特徵可包括來源於第一材料或第一材料組成物之較高儲能模數E’特性及來源於比第一材料或第一材料組成物更具彈性之第二材料或第二材料組成物之較低儲能模數E’特性。

【0081】 如本文中使用之術語先進拋光墊200意欲廣泛描述含有上文及下文進一步論述之一或多種屬性、材料、特徵及/或特性的先進拋光墊。先進拋光墊之特定配置將結合第2A圖至第2K圖中圖示之實例來論述。除非另外規定，否則術語第一拋光元件204及第二拋光元件206意欲廣泛描述先進拋光墊200之拋光主體內之部分、區域及/或特徵。第2A圖至第2K圖中展示之不同先進拋光墊配置之特定實例不意欲限制於本文中提供之本揭示內容之範疇，因為其他類似配置可由使用本文中描述之一或多種積層製程形成。

【0082】 先進拋光墊可藉由逐層自動化連續沉積至少種樹脂前驅物組成物，繼之以至少一個固化步驟而形成，其中各層可表示至少一種聚合物組成物及/或不同組成物區域。組成物可包括官能性聚合物、官能性寡聚物、反應性稀釋劑及固化劑。官能性聚合物可包括多官能性丙烯酸酯

前驅物組分。為了形成複數個固體聚合層，可使用一或多個固化步驟，諸如使一或多種組成物暴露於UV輻射及/或熱能。以此方式，整個拋光墊可藉由3D列印由複數個聚合層形成。固化層之厚度可為約0.1微米至約1毫米，諸如5微米至約100微米且諸如25微米至約30微米。

【0083】 根據本揭示內容之拋光墊可在墊主體202上具有不同機械特性，諸如儲能模數E'及損耗模數E"，如由拋光元件之間的至少一種組成梯度反映。拋光墊200上之機械特性可為對稱或非對稱的、均勻或非均勻的，從而達成目標拋光墊特性，此些特性可包括靜態機械特性、動態機械特性及磨損特性。根據在拋光墊上達成包括儲能模數E'及損耗模數E"之目標特性，墊主體202上任一拋光元件204、206之圖案可為放射狀、同心、矩形、螺旋形、分形或任意形。有利地，3D列印製程實現具有所需特性之材料組成物特定地置放於墊之特定墊區域中或置放於墊之較大區域上，因此此些特性經組合且表示特性之更大平均特性或此些特性之「複合特性」。

先進拋光墊配置實例

【0084】 第2A圖係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊200a的示意性透視截面視圖。一或多個第一拋光元件204a可在耦接至一或多個第二拋光元件206a之交互同心環中形成，從而形成圓形墊主體202。在一個實施例中，第一拋光元件204a距支撐表面203之高度210比第二拋光元件206a距支撐表面203之高度212高，因此第一拋光元

件204a之上表面208在第二拋光元件206a上方突出。在一個實施例中，第一拋光元件204安置於第二拋光元件206a之部分212A上方。凹槽218或溝槽在第一拋光元件204a之間形成，且至少包括第二拋光元件206a之部分。在拋光期間，第一拋光元件204a之上表面208形成接觸基板之拋光表面，同時凹槽218保留且引導拋光流體。在一個實施例中，第一拋光元件204a在垂直於與墊主體202之拋光表面或上表面208平行之平面方向（亦即第2A圖中之Z方向）上比第二拋光元件206a厚，因此溝槽或凹槽218在墊主體202之頂表面上形成。

【0085】 在一個實施例中，第一拋光元件204a之寬度214可在約250微米與約5毫米之間。硬第一拋光元件204a之間的間距216可在約0.5毫米與約5毫米之間。各第一拋光元件204a可具有範圍在約250微米與約2毫米之間內的寬度。寬度214及/或間距216可在先進拋光墊200之半徑上變化以定義具有不同硬度之區域。

【0086】 第2B圖係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊200b的示意性部分俯視圖。先進拋光墊200b類似於第2A圖之先進拋光墊200，例外為先進拋光墊200b包括連鎖第一拋光元件204b及第二拋光元件206b。第一拋光元件204b及第二拋光元件206b形成複數個同心環。第一拋光元件204b可包括突出的垂直凸起220，且第二拋光元件206b可包括接收垂直凸起220之垂直凹部222。或者，第二拋光元件206b可包括突出凸起，而第一拋光元件204b

包括凹部。藉由使第二拋光元件206b與第一拋光元件204b連鎖，先進拋光墊200b在涉及所施加的剪切力時將為機械更強的，此些剪切力在CMP製程及/或材料處理期間產生。在一個實施例中，可連鎖第一拋光元件與第二拋光元件以改良拋光墊之強度且改良拋光墊之物理完整性。特徵之連鎖可歸因於物理力及/或化學力。

【0087】 第2C圖係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊200c的示意性透視截面視圖。拋光墊200c包括自基底材料層延伸之複數個第一拋光元件204c，諸如第二拋光元件206c。第一拋光元件204c之上表面208形成在拋光期間用於接觸基板之拋光表面。第一拋光元件204c及第二拋光元件206c具有不同材料及結構特性。舉例而言，第一拋光元件204c可由硬性材料形成，而第二拋光元件206c可由軟或低儲能模數E'材料形成。類似於先進拋光墊200，拋光墊200c由3D列印形成。

【0088】 第一拋光元件204c可實質上具有相同尺寸，或其尺寸可變化以在拋光墊200c上產生不同機械特性，諸如不同儲能模數E'及/或不同損耗模數E"。第一拋光元件204c可均勻地分佈於拋光墊200c上或可呈非均勻圖案排列，從而在先進拋光墊200c中達成目標特性。

【0089】 在第2C圖中，展示第一拋光元件204c為自第二拋光元件206c延伸之圓柱體。或者，第一拋光元件204c可具有任何適合橫截面形狀，例如具有環形、部分環形（例如弧）、橢圓形、正方形、矩形、三角形、多角形或其他

不規則截面形狀或其組合之柱體。在一個實施例中，第一拋光元件204c可具有不同橫截面形狀，從而調諧先進拋光墊200c之硬度、機械強度或其他所需特性。

【0090】 第2D圖係根據本揭示內容之一實施例的先進拋光墊200c之拋光主體202的示意性部分側橫截面視圖。先進拋光墊200d類似於第2A圖至第2C圖之先進拋光墊200a、200b或200c，例外為先進拋光墊200d包括連鎖第一拋光元件204d及第二拋光元件206d。第一拋光元件204d及第二拋光元件206d可包括形成例如第2A圖、第2B圖或第2C圖中圖示之墊主體202之部分的複數個同心環及/或離散元件。在一個實施例中，第一拋光元件204d可包括突出側壁224，而第二拋光元件206d可包括區域225以接收第一拋光元件204d之突出側壁224。或者，第二拋光元件206d可包括突出側壁，而第一拋光元件204d包括經配置以接收突出側壁之區域。藉由連鎖第二拋光元件206c與第一拋光元件204d，先進拋光墊200d可展現增加的拉伸強度、壓縮強度及/或剪切強度。另外，連鎖側壁防止先進拋光墊200d被撕開。

【0091】 在一個實施例中，第一拋光元件204d與第二拋光元件206d之間的邊界包括自至少一種材料組成物至另一材料組成物之黏聚轉變，諸如自用於形成第一拋光元件204d之第一組成物及用於形成第二拋光元件206d之第二組成物之轉變或組成梯度。材料之黏聚性為本文中描述之

積層製程的直接結果，其在逐層積層形成結構中實現微米級控制及兩種或更多種化學組成物之密切混合。

【0092】 第2E圖係根據本揭示內容之一實施例的拋光墊的示意性部分截面視圖。先進拋光墊200e類似於第2D圖之先進拋光墊200d，例外為先進拋光墊200e包括經不同配置之連鎖特徵。先進拋光墊200e可包括第一拋光元件204e及具有複數個同心環及/或離散元件之第二拋光元件206e。在一個實施例中，第一拋光元件204e可包括水平凸起226，而第二拋光元件206e可包括水平凹部227以接收第一拋光元件204e之水平凸起226。或者，第二拋光元件206e可包括水平凸起，而第一拋光元件204e包括水平凹部。在一個實施例中，可組合諸如第2B圖之連鎖特徵的垂直連鎖特徵及諸如第2D圖及第2E圖之連鎖特徵的水平連鎖特徵以形成先進拋光墊。

【0093】 第2F圖至第2K圖係根據本揭示內容之實施例的各種拋光墊設計之示意性平面視圖。第2F圖至第2K圖中之每一者包括具有白色區域（白色像素中之區域）之像素圖，其分別表示用於接觸且拋光基板之第一拋光元件204f-204k；及黑色區域（黑色像素中之區域），其表示第二拋光元件206f-206k。如本文中相似論述，白色區域大體自黑色區域突出，因此溝槽在白色區域之間的黑色區域中形成。在一個實例中，像素圖中之像素排列於矩形圖案（諸如X及Y定向陣列）中，其用於界定各種材料在先進拋光墊之層或層之一部分內的位置。在另一實例中，圖表

圖中之像素排列於六角密排陣列型圖案（例如一個像素由六個最近相鄰像素包圍），其用於界定各種材料在拋光墊之層或層之一部分內的位置。拋光漿料可在拋光期間流經且保留於溝槽中。第2F圖至第2K圖中展示之拋光墊使用積層製程，由沉積複數個材料層形成。此些層中之每一者可包括兩種或更多種材料以形成第一拋光元件204f-204k及第二拋光元件206f-206k。在一個實施例中，第一拋光元件204f-204k可在垂直於與此些材料層之平面的方向上比第二拋光元件206f-206k厚，因此凹槽及/或溝槽在拋光墊之頂表面上形成。

【0094】 第2F圖係具有複數個同心拋光特徵204f之先進拋光墊設計200f的示意性像素圖。拋光特徵204f可為具有相等寬度之同心圓。在一個實施例中，第二拋光元件206f亦可具有相等寬度，因此第一拋光元件204f之間距沿著徑向方向為恆定的。在拋光期間，第一拋光元件204f之間的溝槽保留拋光漿料且防止拋光漿料因由拋光墊圍繞其中心軸（亦即，同心圓之中心）旋轉所產生的離心力而快速損耗。

【0095】 第2G圖係具有排列於同心圓中的複數個分段第一拋光元件204g之拋光墊設計200g的示意性像素圖。在一個實施例中，分段第一拋光元件204g可實質上具有相等長度。分段第一拋光元件204g可形成複數個同心圓。在各圓中，分段第一拋光元件204g可均等分佈於各同心圓內。在一個實施例中，分段第一拋光元件204g可在徑向方向上

具有相等寬度。在一些實施例中，不考慮同心圓之半徑，分段第一拋光元件204g實質上具有相等長度（例如，除拋光墊之中心區外的相等弧長）。在一個實施例中，第二拋光元件206g安置於複數個同心圓之間且具有相等寬度，因此同心圓之間距恆定。在一個實施例中，分段第一拋光元件204g之間的間隙可在圓與圓之間交錯，從而防止拋光漿料在由拋光墊圍繞其中心軸旋轉所產生的離心力下直接流出拋光墊。

【0096】 第2H圖係具有安置於第二拋光元件206h上方的螺旋形第一拋光元件204h之拋光墊設計200h的示意性像素圖。在第2H圖中，拋光墊200h具有自拋光墊中心延伸至拋光墊邊緣之四個螺旋形第一拋光元件204h。即使展示四個螺旋形拋光特徵，但更少或更多數目之螺旋形第一拋光元件204h可以類似方式排列。螺旋形第一拋光元件204h界定螺旋形溝槽218h。在一個實施例中，螺旋形第一拋光元件204h中之每一者具有恆定寬度。在一個實施例中，螺旋形溝槽218h亦具有恆定寬度。在拋光期間，拋光墊可圍繞中心軸以與螺旋形第一拋光元件204h方向相反的方向旋轉，從而將拋光漿料保留於螺旋形溝槽中。舉例而言，在第2H圖中，螺旋形第一拋光元件204h及螺旋形溝槽以逆時針方向形成，且因此在拋光期間拋光墊可順時針旋轉，從而將拋光漿料保留於螺旋形溝槽中及拋光墊上。在一些配置中，各螺旋形溝槽自拋光墊中心至拋光墊邊緣連續。此連續螺旋形溝槽允許拋光漿料連同任何拋光

廢料一起自拋光墊中心流至拋光墊邊緣。在一個實施例中，可藉由使拋光墊以與螺旋形第一拋光元件204h相同的方向（例如，第2H圖中之逆時針方向）旋轉而清潔拋光墊。

【0097】 第2I圖係具有排列於第二拋光元件206i上之螺旋形圖案中的分段第一拋光元件204i之拋光墊設計200i的示意性像素圖。第2I圖中圖示之先進拋光墊類似於第2H圖中之拋光墊，例外為第一拋光元件204i為分段的且第一拋光元件204i之徑向間距不同。在一個實施例中，分段第一拋光元件204i之徑向間距自拋光墊中心至拋光墊邊緣區減小，從而在加工期間調節及/或控制漿料在拋光墊表面之不同區域之上保留。

【0098】 第2J圖係具有形成於第二拋光元件206j中的複數個離散第一拋光元件204j之拋光墊設計200j的示意性像素圖。在一個實施例中，複數個第一拋光元件204j中之每一者可為圓柱型結構，類似於第2C圖中圖示之配置。在一個實施例中，複數個第一拋光元件204j在拋光表面平面上可具有相同尺寸。在一個實施例中，複數個圓柱狀第一拋光元件204j可以同心圓排列。在一個實施例中，複數個圓柱狀第一拋光元件204j可以相對於拋光表面平面之規則2D圖案排列。

【0099】 第2K圖係具有形成於第二拋光元件206k上的複數個離散第一拋光元件204k之拋光墊設計200k的示意性像素圖。第2K圖之拋光墊類似於第2J圖之拋光墊，例外為第2K圖中之一些第一拋光元件204k可經連接以形成一或

多個閉環。一或多個閉環可產生一或多個壩以在拋光期間保留拋光漿料。

【0100】 第2A圖至第2K圖之設計中第一拋光元件204a-204k可由相同材料或相同材料組成物形成。或者，第2A圖至第2K圖之設計中之第一拋光元件204a-204k之材料組成物及/或材料特性可在拋光特徵與拋光特徵之間變化。個別化材料組成物及/或材料特性允許針對特定需要需要定製。

積層製造設備及製程實例

【0101】 第3A圖係根據本揭示內容之一或多個實施例的可用於使用積層製程形成先進拋光墊之積層製造系統350之示意性截面圖。積層製程可包括但不限於諸如聚合物噴射沉積製程、噴墨列印製程、熔融沉積模製製程、黏合劑噴射製程、粉末床融合製程、選擇性雷射燒結製程、立體微影製程、光聚合固化數位光處理、板層壓製程、定向能量沉積製程或其他類似3D沉積製程之製程。

【0102】 積層製造系統350一般包括前驅物遞送區段353、前驅物調配區段354及沉積區段355。沉積區段355將一般包括積層製造裝置或此後稱為列印台300。先進拋光墊200可在列印台300內之載體302上列印。通常，先進拋光墊200使用一或多個滴式噴射印表機306，諸如第3A圖中圖示之印表機306A及印表機306B，由電腦輔助設計(computer-aided design; CAD)程式而逐層形成。印

表機306A、306B及載體302在列印製程期間可相對於彼此移動。

【0103】 滴式噴射印表機306可包括具有用於施配液體前驅物之一或多個噴嘴（例如，噴嘴309-312）的一或多個列印頭308。在第3A圖之實施例中，滴式噴射印表機306A包括具有噴嘴309之列印頭308A及具有噴嘴310之列印頭308B。噴嘴309可經配置以施配第一液體前驅物組成物以形成第一聚合物材料，諸如軟或低儲能模數E'聚合物，而噴嘴310可用於施配第二液體前驅物以形成第二聚合物材料，諸如硬性聚合物或展現高儲能模數E'之聚合物。液體前驅物組成物可在選定位置或區域施配以形成具有所需特性之先進拋光墊。此等選定位置共同形成可作為CAD相容檔案儲存之目標列印圖案，此檔案隨後由控制自滴式噴射印表機306之噴嘴的滴遞送之電子控制器305讀取。

【0104】 控制器305一般用於促進包括列印台300之積層製造系統350內之組分的控制及自動化。控制器305可為例如電腦、可編程邏輯控制器或嵌入控制器。控制器305通常包括中央處理單元(central processing unit; CPU)（未圖示）、記憶體（未圖示）及用於輸入及輸出(I/O)之載體電路（未圖示）。CPU可為用於控制各種系統功能、基板移動、腔室方法及控制載體硬體（例如，感測器、馬達、加熱器等）之工業裝置之任何形式電腦處理器之一，且監視系統中執行的過程。記憶體連接至CPU，且可為一或多個現成非揮發性記憶體，諸如隨機存取記憶體

(random access memory; RAM)、快閃記憶體、唯讀記憶體(read only memory; ROM)、軟碟、硬碟或任何其他形式之數位儲存器、本端或遠端。軟體指令及資料可編碼且儲存於記憶體內以用於指示CPU。載體電路亦連接至CPU，從而以習知方式支援處理器。載體電路可包括快取記憶體、電源、時鐘電路、輸入/輸出電路、子系統及類似物。控制器305易讀取之程式（或電腦指令）決定積層製造系統350中之組件可執行哪項任務。較佳地，程式為控制器305易讀取之軟體，其包括執行與監視、實行及控制自印表機306遞送之滴的遞送及定位，及組分於列印台300內之移動、支撐及/或定位相關的任務以及控制器305中執行的各種製程任務與各種序列之代碼。

【0105】 3D列印之後，先進拋光墊200可藉由使用安置於積層製造系統350之沉積區段355內之固化裝置320凝固。藉由固化裝置320執行之固化製程可藉由將列印拋光墊加熱至固化溫度或使墊暴露於一或多種形式形式之電磁輻射或電子束固化來執行。在一個實例中，固化製程可藉由使列印拋光墊暴露於由電磁輻射源產生之輻射321，諸如可見光源、紫外線光源及X射線源或安置於固化裝置320內之其他類型電磁波源來執行。

【0106】 積層製程提供一種產生具有由不同材料及/或不同材料組成物形成的離散特徵之先進拋光墊之便利及高度可控制製程。在一個實施例中，軟或低儲能模數E'特徵及/或硬或高儲能模數E'特徵可使用積層製程形成。舉例而

言，拋光墊之軟或低儲能模數E’特徵可由自印表機306B之噴嘴312施配之含聚氨酯片段的第一組成物形成，且拋光墊之硬或高儲能模數E’特徵可由自印表機306A之噴嘴310施配之第二組成物滴形成。

【0107】 在另一實施例中，第一拋光元件204及/或第二拋光元件206可各由兩種或更多種組成物之混合物形成。在一個實例中，第一組成物可藉由諸如列印頭308A之第一列印頭以滴形式施配，且第二組成物可藉由諸如印表機306A之列印頭308B之第二列印頭以滴形式施配。形成具有自多個列印頭遞送之滴混合物的第一拋光元件204需要/包括在存在於控制器305中之沉積圖內的預定像素上對準對應於第一拋光元件204之像素。列印頭308A可隨後與對應於待形成第一拋光元件204位置之像素對準，且隨後將滴施配於預定像素上。先進拋光墊可因此由第一材料組成物及第二材料形成，此些第一材料組成物由沉積第一滴組成物之滴形成，而此第二材料包含由沉積第二滴組成物之滴形成的第二材料組成物。

【0108】 第3B圖係在墊製程期間之列印台300及先進拋光墊200之一部分的圖解橫截面視圖。如第3B圖中所展示，列印台300包括用於連續形成先進拋光墊200之一部分的兩台印表機306A及306B。第3B圖中展示之先進拋光墊200之該部分可例如包括最終形成的先進拋光墊200中之第一拋光元件204或第二拋光元件206之部分。在處理期間，印表機306A及306B經配置以分別將滴「A」或「B」

遞送至載體302之第一表面上，且隨後繼而遞送至在逐層製程中安置於載體302上之生長拋光墊之表面上。如第3B圖中所展示，第二層348沉積於已形成於載體302上之第一層346上。在一個實施例中，第二層348形成於已藉由固化裝置320處理之第一層346上，此固化裝置320在墊製程中安置於印表機306A及306B下游。在一些實施例中，第二層348之部分可同時藉由固化裝置320處理，同時一或多台印表機306A及306B將滴「A」及/或「B」沉積至先前形成之層346之表面346A上。在此情況下，當前形成之層可包括安置於固化區域349A之任一側上之處理部分348A及未處理部分348B。未處理部分348B一般包括施配滴(諸如施配滴343及347)之圖案(諸如陣列)，該等施配滴沉積於分別藉由使用印表機306B及306A先前形成的層346之表面346A上。

【0109】 第3C圖係安置於先前形成層346之表面346A上之施配滴343的特寫橫截面視圖。基於施配滴343內材料之特性且歸因於表面346A之表面能量，施配滴將因表面張力而以大於原始施配滴(例如，滴「A」或「B」)尺寸之量在表面上擴散。施配滴之擴散量將隨其自沉積於表面346A上的瞬間時間而變化。然而，在極短時間段(例如< 1秒)之後，滴之擴散將達到平衡尺寸且具有平衡接觸角α。施配滴在表面上之擴散影響將滴置放於生長拋光墊表面上之解析度，且因此影響存在於最終拋光墊之各種區域內之特徵及材料組成物之解析度。

【0110】 在一些實施例中，需要在滴「A」及「B」中之一者或兩者與基板表面接觸一段時間之後使其暴露，從而使各滴在該滴有機會擴散至其未固化平衡尺寸之前以所需尺寸在基板表面上固化或「固定」。在此情況下，調節由固化裝置320及滴材料組成物供應至施配滴上之能量及置放其之表面以控制各施配滴之解析度。因此，在3D列印製程期間控制或調諧之一個重要參數為控制施配滴相對於安置其之表面的表面張力。在一些實施例中，需要向滴配方(droplet's formulation)添加一或多種固化增強組分（例如，光起始劑）以控制固化製程之動力學，防止氧抑制及/或控制滴在沉積其之表面上的接觸角。應注意，固化增強組分將一般包括能夠調節以下之材料：1)在最初暴露於所需量電磁輻射期間出現於施配滴之材料中的整體固化量、2)在最初暴露於所需量電磁輻射期間出現於施配滴之材料中的表面固化量，及3)對施配滴之表面固化區域進行表面特性改質（例如，添加劑）之量。對施配滴之表面固化區域進行表面特性改質之量一般包括調節在施配及至少部分地固化滴之表面發現的固化或部分地固化聚合物之表面能量。

【0111】 已發現，需要部分地固化各施配滴以在列印製程期間「固定」其表面特性及空間尺寸。將滴「固定」在所需尺寸之能力可藉由在積層製程期間將所需量之至少一種固化增強組分添加至滴材料組成物且自固化裝置320遞送足量電磁能來實現。在一些實施例中，在積層層形成製程

期間需要使用能夠在約1毫焦/立方公分(mJ/cm^2)與100 mJ/cm^{2}之間（諸如約10-20 mJ/cm^2）將紫外線(ultraviolet; UV)光遞送至滴之固化裝置320。UV輻射可由任何UV源提供，諸如汞微波弧光燈（例如H燈泡、H+燈泡、D燈泡、Q燈泡及V燈泡型燈）、脈衝氙氣閃光燈、高效UV光發光二極體陣列及UV雷射。UV輻射之波長可在約170 nm與約500 nm之間。

【0112】 在一些實施例中，施配滴「A」、「B」之尺寸可為約10微米至約200微米，諸如約50微米至約70微米。視其上方及其上施配滴之基板或聚合物層之表面能量（達因）而定，未固化滴可以在約10微米與約500微米之間（諸如在約50微米與約200微米之間)的尺寸343A擴散於及擴散遍佈表面。在一個實例中，此類滴之高度可為約5微米至約100微米，視諸如表面能量、濕潤及/或樹脂前驅物組成物之因素而定，此樹脂前驅物組成物可包括其他添加劑，諸如流動劑、增厚劑及界面活性劑。添加劑之一個來源為德國格雷茨里德的BYK-Gardner GmbH。

【0113】 在一些實施例中，一般需要選擇光起始劑、滴組成物中之光起始劑之量及由固化裝置320供應之能量之量以允許施配滴在此施配滴與固定其之表面接觸之後「固定」少於約1秒，諸如少於約0.5秒。由於暴露於遞送固化能量，部分地固化施配滴所花費的實際時間可能比滴在暴露於遞送輻射之前停留於表面上的時間長或短，因為施配滴之固化時間將視自固化源320提供之輻射能量之量及能量波長

而定。在一個實例中，對於約10-15 mJ/cm^{2}之UV輻射之輻射暴露水準，用於部分地固化120微米(μm)施配滴之暴露時間為約0.4微秒(μs)。為了在此較短時框內「固定」滴，必須以距拋光墊之表面短距離置放滴式噴射印表機306之施配噴嘴，諸如在0.1毫米與10毫米(mm)之間或甚至0.5 mm及1 mm，同時先進拋光墊之表面346A暴露於自固化裝置320遞送之輻射321。亦已發現，藉由控制滴組成物，可控制先前形成層之固化量（例如，先前形成層之表面能量）、來自固化裝置320之能量之量及滴組成物中之光起始劑量、滴之接觸角α，從而控制固定滴尺寸(fixed droplet size)且因此列印製程之解析度。在一個實例中，下層固化可為具有約70%丙烯酸酯轉化率之固化。已固定或至少部分地固化之滴在本文中亦稱為固化滴。在一些實施例中，固定滴尺寸(fixed droplet size) 343A在約10微米與約200微米之間。在一些實施例中，對於「固定(fixed)」滴，在本文中亦稱為動態接觸角（例如，非平衡接觸角）之接觸角可期望控制於至少50°之值，諸如大於55°，或甚至大於60°，或甚至大於70°。

【0114】 用於藉由積層製程形成層或層之一部分之像素圖內像素之解析度可由施配滴之平均「固定」尺寸定義。層或層之一部分之材料組成物可因此由「施配滴組成物」定義，其為包括某一滴組成物之滴的層或層之一部分內像素總數目之百分率。在一個實例中，若形成先進拋光墊之層區域定義為具有60%第一施配滴組成物之施配滴組成物，

則此區域內60%之像素將包括固定滴，此固定滴包括第一材料組成物。在其中層之一部分含有多於一種材料組成物之情況下，亦需要將先進拋光墊內之區域之材料組成物定義為具有「材料組成物比」。材料組成物比為具有安置其上之第一材料組成物的像素數目與具有安置其上之第二材料組成物的像素數目之比。在一個實例中，若區域定義為含有1,000個安置於表面區域上之像素，且600個像素含有第一滴組成物之固定滴及400個像素含有第二滴組成物之固定滴，則材料組成物比將包括3:2之第一滴組成物與第二滴組成物比。在其中各像素可含有大於一個固定滴（例如，1.2個滴/像素）之配置中，則材料組成物比將由存在於界定區域內之第一材料之固定滴數目與第二材料之固定滴數目之比定義。在一個實例中，若區域定義為含有1,000個像素，且此區域內存在800個第一滴組成物之固定滴及400個第二滴組成物之固定滴，則此先進拋光墊之區域內之材料組成物比將為2:1。

【0115】 形成下一下層之施配滴之表面的固化量為重要的拋光墊形成製程參數，因為此「最初劑量」中之固化量在積層製程期間影響表面能量，施配滴之隨後層將暴露於此表面能量。最初固化劑量之量亦為重要的，因為其亦將影響各沉積層將最終在形成拋光墊中達成之固化量，因為各沉積層在其上生長時重複暴露於經由隨後沉積層供應之額外透射固化輻射。一般需要防止形成層之過度固化，因為其將影響過度固化材料之材料特性及/或固化層表面對隨

後在隨後步驟中沉積施配滴之可濕性。在一個實例中，為了實現施配滴之10-30微米厚層之聚合，可藉由將各滴施配於表面上，且隨後在過去約0.1秒至約1秒時間段之後，使施配滴暴露於輻射暴露水準在約10 mJ/cm^2與約15 mJ/cm^2之間的UV輻射。然而，在一些實施例中，最初固化劑量期間遞送之輻射水準可逐層地不同。舉例而言，由於不同層中之不同施配滴組成物，因此可調節各最初劑量中之UV輻射暴露量以在當前暴露層以及一或多個下層中提供所需固化水準。

【0116】 在一些實施例中，需要在最初固化步驟期間控制自固化裝置320遞送之滴組成物及能量之量以使層僅部分地固化所需量，此最初固化步驟為其中施配滴之沉積層直接暴露於由固化裝置320提供之能量的步驟。一般而言，相較於整體固化(bulk cure)施配滴，最初固化製程需要顯著表面固化施配滴，因為控制形成層之表面能量對於控制施配滴尺寸很重要。在一個實例中，施配滴經部分地固化之量可由施配滴中材料之化學轉化量定義。在一個實例中，施配滴中存在的用於形成含聚氨酯聚丙烯酸酯之層的丙烯酸酯之轉化率由百分率x定義，其由以下方程式計算：

$$x = 1 - \frac{(A_{C=C}/A_{C=O})_x}{(A_{C=C}/A_{C=O})_0}$$

其中$A_{C=C}$及$A_{C=O}$為使用FT-IR光譜法發現之910 cm^{-1}處之C=C峰值及1700 cm^{-1}處之C=O峰值。在聚合期間，丙烯酸酯內之C=C鍵轉化成C-C鍵，而丙烯酸酯內之C=O不轉化。因此，C=C至C=O之強度指示丙烯酸酯轉化率。

$A_{C=C}/A_{C=O}$比指固化滴內C=C與C=O鍵之相對比，且因此$(A_{C=C}/A_{C=O})_0$表示滴中$A_{C=C}$與$A_{C=O}$之最初比，而$(A_{C=C}/A_{C=O})_x$表示滴固化後基板表面上$A_{C=C}$與$A_{C=O}$之比。在一些實施例中，層最初固化之量可等於或大於施配滴之約70%。在一些配置中，在施配滴最初暴露於約70%至約80%水準之固化能量期間可能需要部分地固化施配滴中之材料，因此可獲得施配滴之目標接觸角。咸信頂表面上之未固化或部分丙烯酸酯材料與隨後的滴共聚，且因此在層之間產生內聚力。

【0117】 在最初層形成步驟期間部分地固化施配滴之製程對於保證隨後沉積層之間因存在殘餘未鍵結基團（諸如殘餘丙烯酸基）而存在一些化學鍵結/黏著性亦可為重要的。因為殘餘未鍵結基團未經聚合，其可涉及與隨後沉積層參與形成化學鍵。層之間形成化學鍵可因此在墊形成製程期間在逐層生長(layer by layer growth)方向（例如，第3B圖中之Z方向）上增加所形成的先進拋光墊之機械強度。如上文所指出，層之間的鍵結可因此由物理力及/或化學力兩者形成。

【0118】 施配滴之混合物或施配滴之定位可在基於逐層方式調節以形成個別具有可調諧特性之層及具有所需墊特性之拋光墊，此些墊特性為形成層特性之複合特性。在一個實例中，如第3B圖中所展示，施配滴之混合物包括50:50比之施配滴343及347（或材料組成物比為1:1），其中施配滴343包括至少一種與施配滴347中存在之材料不同的

材料。在沉積製程期間，可根據由施配滴之定位形成的第一組成物及第二組成物之比及/或分佈來調節或調諧拋光主體202之部分（諸如第一拋光元件204及/或第二拋光元件206）之特性。舉例而言，第一組成物之重量%可為以總組成物重量計約1重量%至以總組成物重量計約100%。以類似方式，第二組成物可為以總組成物重量計約1重量%至以總組成物重量計約100%。視諸如硬度及/或儲能模數之所需材料特性而定，可以不同比混合兩種或更多種材料之組成物以達成所需效果。在一個實施例中，第一拋光元件204及/或第二拋光元件206之組成物係藉由選擇至少一種組成物或組成物之混合物及由一或多台印表機施配之滴的尺寸、位置及/或密度控制。因此，一般調適控制器305以置放噴嘴309-310、311-312，從而在所形成拋光墊之表面上形成具有以所需密度與圖案置放之相互交叉滴之層。在一些配置中，施配滴可以此類方法沉積，以便確保各滴置放於不與其他滴摻合之位置上，且因此各滴在固化前仍為離散材料「島狀物」。在一些配置中，施配滴亦可置放於同一層內先前施配滴之頂部上以增加建構率或摻合材料特性。亦可調節在表面上滴相對於彼此之置放以允許層中各施配滴之部分混合行為。在一些情況下，可能需要將滴置放為更緊湊或更彼此遠離，以分別提供相鄰滴中組分之或多或少混合。已發現，控制滴相對於其他施配滴的置放及各滴之組成物可對所形成的先進拋光墊之機械及拋光特性具有影響。

【0119】 儘管本文中一般地論述了用於形成第一拋光元件204及/或第二拋光元件206的僅兩種組成物，但本揭示內容之實施例涵蓋用經由組成梯度互連之複數種材料在拋光墊上形成特徵結構。在一些配置中，在平行於拋光表面之平面內及/或經由拋光墊厚度調節拋光墊中第一拋光元件204及/或第二拋光元件206之組成物，如下文將進一步論述。

【0120】 在先進拋光墊局部、先進拋光墊內部及先進拋光墊上形成組成梯度之能力及調諧化學含量之能力藉由3D列印技藝中用於形成第3B圖中圖示之滴「A」及/或「B」的「可噴墨」低黏度成分或低黏度「墨水」賦能。低黏度墨水為「預聚合物」組成物且為存在於墊主體202中之所形成的第一拋光元件204及第二拋光元件206的「前驅物」。低黏度墨水賦能藉由習知技術（例如，模製及澆鑄）不可用之廣泛種類化學物質及離散組成物之遞送，且因此賦能在墊主體202之不同區域內形成受控制的組成過渡或梯度。此藉由以下達成：將減黏性反應性稀釋劑添加並混合至高黏度官能性寡聚物以達成適當黏度配方，繼之以在暴露於由固化裝置320遞送之固化能量時使稀釋劑與較高黏度官能性寡聚物共聚合。反應性稀釋劑亦可充當溶劑，因此免除使用在各步驟必須移除之惰性非反應性溶劑或稀釋劑。

【0121】 參考第3A圖之前驅物遞送區段353及前驅物調配區段354，在一個實施例中，第一前驅物356與第二前驅

物357及稀釋劑358混合以形成第一可列印墨水組成物359，其遞送至印表機306B之儲集器304B且用於形成拋光主體202之部分。類似地，第三前驅物366可與第四前驅物367及稀釋劑368混合以形成第二新可列印墨水組成物369，其遞送至印表機306A之儲集器304A且用於形成拋光主體202之另一部分。在一些實施例中，第一前驅物356及第三前驅物366各包含寡聚物，諸如多官能性寡聚物，第二前驅物357及第四前驅物367各包含多官能性單體，且稀釋劑358及稀釋劑368各包含反應性稀釋劑(例如，單體)及/或起始劑（例如，光起始劑）。第一可列印墨水組成物359之一個實例可包括第一前驅物356，其包括包含脂族鏈片段之反應性雙官能性寡聚物，其在25℃下之黏度可為約1000厘泊(cP)至約12,000 cP，其隨後用在25℃下為10 cP的反應性稀釋劑（例如，稀釋劑358）如單丙烯酸酯混合及因此稀釋，從而產生具有新黏度之新組成物。由此獲得之可列印組成物可展現在25℃下約80 cP至約110 cP之黏度，且展現在70℃下約15 cP至約30 cP之黏度，其可有效自3D印表機噴墨噴嘴施配。

【0122】 第4A圖至第4F圖提供在拋光主體之一或多個區域上包括組成梯度之先進拋光墊。在第4A圖至第4D圖中，白色像素標記意欲示意性圖示其中施配第一材料之施配滴的地方，而黑色像素標記圖示其中在一或多個層內用於形成拋光墊之未施配材料的地方。藉由使用此等技術，可在用於形成完整拋光墊之至少部分之列印層中形成固化材料

之組成梯度或由複數個固化滴形成的材料。拋光墊內列印層之定製組成物可用於調節及定製拋光墊之整體機械特性。拋光特徵結構之組成物可以任何適合圖案變化。儘管本文描述之拋光墊被圖示為由兩種材料形成，但此配置不意欲限制本文中提供之本揭示內容之範疇，因為包括三種或更多種材料之拋光墊在本揭示內容之範疇內。應注意，任何拋光墊設計（諸如第2A圖至第2K圖中之拋光墊）中之拋光特徵結構之組成物可以與第4A圖至第4F圖中拋光墊類似的方式不同。

【0123】 第4A圖及第4B圖係反映先進拋光墊內包括第一拋光元件204及第二拋光元件206之部分的列印層之像素圖的黑色及白色位元映像影像。在第4A圖及第4B圖中，白色像素標記係施配第一材料之滴的地方，而黑色像素標記為不施配及固化材料的地方。第4A圖係先進拋光墊200內層之第一部分之像素圖400a，且第4B圖係同一先進拋光墊之第二部分之像素圖400b。第一部分可由第一列印頭根據像素圖400a施配，且第二部分可由第二列印頭根據像素圖400b施配。兩個列印頭使像素圖400a、400b疊加在一起，從而形成含有離散拋光特徵結構之一或多個層。接近拋光墊之邊緣區域的拋光特徵結構包括的第一材料比第二材料多。接近拋光墊之中心區域的拋光特徵結構包括的第二材料比第一材料多。在此實例中，各拋光特徵具有第一材料與第二材料之獨特組合。在一個實例中，第一拋光元件204包括第一材料與第二材料之第一組合，且第二拋光

元件206包括第一材料與第二材料之不同的第二組合。因此，藉由使用像素圖，拋光主體可連續形成，因此在拋光主體之不同部分中達成材料組成物之所需梯度，從而達成先進拋光墊之所需拋光效能。

【0124】 第4C圖及第4D圖係具有特徵結構之拋光墊之示意性像素圖400c、400d。在一些實施例中，第4C圖為拋光墊之第一部分之像素圖400c，且第4D圖為同一拋光墊之第二部分之像素圖400d。根據第4C圖、第4D圖之拋光墊類似於第4A圖、第4B圖之拋光墊，區別為拋光主體之材料組成物之梯度自拋光墊之左側至右側變化。

【0125】 第4E圖係基於腹板之拋光墊400e之示意性視圖，此拋光墊係使用積層製程形成拋光表面208而形成，該拋光表面在拋光表面208（例如，Y方向）上具有材料組成梯度。如第4E圖中所展示，拋光材料可安置於第一捲筒481與第二捲筒482之間的平台102上方。藉由建構具有不同區域之高及低儲能模數之腹板或甚至標準拋光墊，基板可在拋光製程之不同部分期間在拋光墊400e之不同位置上移動，從而在拋光製程之各階段期間提供所需機械特性。一個實例可涉及具有經快速移除之最初表面紋理之基板，其使用具有高彈性模數之拋光墊400e之平坦化部分，且隨後將基板移動至具有較低彈性模數之拋光墊400e之第二部分，從而磨光基板表面且減少刮痕缺陷。

【0126】 第4F圖係先進拋光墊400f之示意性側橫截面視圖，此先進拋光墊係使用積層製程形成在Z方向上具有材料

組成梯度之拋光基底層491而形成。拋光基底層491之堆疊列印層的材料組成及/或材料特性梯度可以一個方向自第一材料至第二材料之高濃度至低濃度變化或反之亦然。在一些情況下，拋光墊內之一或多個區域可包括更複雜濃度梯度，諸如具有不同材料特性之至少兩種材料之高/低/高或低/高/低濃度梯度。在一個實例中，形成濃度梯度之至少兩種材料具有不同儲能模數E’、E”30/E’90比、tan δ或其他類似參數。在一些配置中，先進拋光墊400f可包括拋光元件區域494，其可包括離散區域，此些離散區域包括至少一個第一拋光元件204及第二拋光元件206。在一個實例中，拋光元件區域494可包括含有第2A圖至第2K圖所展示結構中之一或多者的拋光主體202之一部分。

【0127】 在一個實施例中，基底層491包括在基底層491內形成之各層中之兩種或更多種不同材料的均質混合物。在一個實例中，均質混合物可包括用於在基底層491內形成之各層中形成第一拋光元件204及第二拋光元件206之材料的混合物。在一些配置中，需要逐層改變材料之均質混合物之組成物以在層生長方向（例如第3B圖中之Z方向）上形成材料組成梯度。習語均質混合物一般意欲描述已由施配及固化在各層內具有至少兩種不同組成物之列印滴而形成的材料，且其因此可含有各以所需解析度經尺寸化之至少兩種不同組成物之小區域的混合物。拋光基底層491與拋光元件區域494之間的界面可包括存在於拋光基底層491之上表面及拋光元件區域494之下表面之材料的均質

摻合物，或包括離散轉變，其中拋光元件區域494之第一沉積層中之不同材料組成物直接沉積於拋光基底層491之表面上。

【0128】 在拋光元件區域494之一些實施例或更一般化地上文描述之任何拋光主體202中，需要在垂直於拋光墊拋光表面之方向上形成第一拋光元件204及/或第二拋光元件206之材料組成梯度。在一個實例中，需要具有用於在接近拋光墊基底（例如，與拋光表面相對）之列印層中形成軟或低儲能模數E'特徵的較高濃度材料組成物，及用於在接近拋光墊之拋光表面的列印層中形成硬或高儲能模數E'特徵的較高濃度材料組成物。在另一實例中，需要具有在接近拋光墊基底之列印層中形成硬或高儲能模數E'特徵的較高濃度材料組成物，及用於在接近拋光墊之拋光表面的列印層中形成軟或低儲能模數E'特徵的較高濃度材料組成物。使用低儲能模數E'之表面特徵可用於缺陷移除及刮痕減少，且高儲能模數E'特徵可用於提高模及陣列級平坦化。

【0129】 在一個實施例中，需要在垂直於拋光墊之拋光表面的方向上形成用於形成第一及/或第二拋光元件之材料內的材料組成梯度。在一個實例中，需要具有用於在接近拋光墊基底（例如，與拋光表面相對）之列印層中形成第二拋光元件206的較高濃度材料組成物，及用於在接近拋光墊之拋光表面的列印層中形成第一拋光元件204的較高濃度材料組成物。在另一實例中，需要具有用於在接近拋光墊基底之列印層中形成第一拋光元件204的較高濃度材

料組成物，及用於在接近拋光墊之拋光表面的列印層中形成第二拋光元件206的較高濃度材料組成物。舉例而言，第一層可具有1:1之第一列印組成物與第二列印組成物的材料組成物比，第二層可具有2:1之第一列印組成物與第二列印組成物的材料組成物比，且第三層可具有3:1之第一列印組成物與第二列印組成物的材料組成物比。在一個實例中，相比於第二列印組成物，第一列印組成物具有含更高儲能模數E'材料，且第一層、第二層及第三層之連續生長方向遠離先進拋光墊之支撐表面。梯度亦可藉由調節列印滴在沉積層之平面內的位置而在單層之不同部分內形成。

先進拋光墊形成製程實例

【0130】 在一些實施例中，先進拋光墊200之構造以創建拋光墊設計之CAD模型開始。此可經由使用現有的CAD設計軟體實現，諸如Unigraphics或其他類似軟體。隨後將由模型化軟體產生之輸出檔案載入至分析程式，從而確保先進拋光墊設計符合設計要求（例如，水密性、質量密度）。隨後呈現輸出檔案，且隨後將3D模型「切」成一系列2D資料位元映像或像素圖。如上文所指出，2D位元映像或像素圖用於界定其中將建構先進拋光墊中之層的X及Y平面上之位置。在一些積層製程應用中，此等位置將界定雷射將脈動之位置，且在其他應用中界定噴嘴將噴射材料滴之位置。

【0131】 存在於像素圖中之坐標用於使用例如聚合物噴射列印頭來界定將置放未固化聚合物之特定滴之位置。X及Y

位置及給定墊支撐Z台位置之每一坐標將基於像素圖界定。各X、Y及Z位置將包括滴施配或滴非施配條件。列印頭可以X及/或Y方向安裝成陣列中，從而增加建構率或沉積額外類型之材料。在第4A圖至第4D圖中展示之實例中，黑色像素指示噴嘴將不沉積材料之位置，且白色像素指示噴嘴將沉積材料之位置。藉由組合材料圖或像素圖，在各形成層中，具有任何所需形狀或結構配置之拋光墊可藉由將離散滴接近定位於另一個離散滴來列印。

【0132】 諸如3D印表機之積層製造裝置可藉由沉積熱塑性聚合物、沉積及固化感光性樹脂前驅物組成物及/或雷射脈衝型燒結及熔融施配粉末層而用於形成先進拋光墊。在一些實施例中，先進拋光墊形成製程可包括UV敏感材料之聚合物噴射列印方法。在此配置中，前驅物配方（例如，第一可列印墨水組成物359）之滴自滴式噴射印表機306之噴嘴噴射，且樹脂前驅物組成物沉積至建構台上。由於材料自噴嘴陣列沉積，因此可藉由使用滾筒或其他構件將材料水準化，從而平穩滴入平膜層或轉運過度材料。在施配滴時及/或緊接著之後，UV燈或LED輻射源穿過沉積層，從而將施配滴固化或部分地固化成固體聚合物網狀結構。在一些實施例中，使用具有經特定定製的較窄發射波長範圍及/或較窄光點大小之單色光源（例如，LED光源），以實質上或部分地固化一或多個施配滴，且因此不會負面影響所形成的先進拋光墊之其他周圍區域或先前形成的層。在一些實施例中，單色光源經配置以遞送在100 nm

與500 nm之間（諸如在約170 nm與400 nm之間）的範圍內的光波長。在一個實例中，UV LED源經配置以在+/-10 nm帶內以240 nm、254 nm、365 nm、385 nm、395 nm或405 nm波長之中心波長遞送UV光。此製程以層內及層之間的足夠內聚力將一層建構在另一層的頂部以確保墊模型之最終實施例的機械性效能良好。

【0133】 為了更好控制建構過程中之聚合物應力，可在一或多個層形成期間添加熱量。熱量之遞送允許各固化或部分地固化層中形成的聚合物網狀結構鬆弛，且因此減小應力並移除此膜中之應力史。膜中之應力可在拋光墊形成製程期間或之後導致拋光墊之非期望變形。在部分形成拋光墊位於印表機之建構托盤時將其加熱確保經由逐層製程固定最終墊特性，且可達成可預測的墊組成物及拋光結果。除將熱量引入拋光墊形成製程外，可修改圍繞生長拋光墊之區域以減少未固化樹脂暴露於氧。此可藉由使用真空或藉由使建構腔室充滿氮氣(N_2)或其他惰性氣體來實現。在生長墊上減少氧將減小抑制自由基聚合反應，且確保施配滴之更完整的表面固化。

藉由積層製造之孔形成

【0134】 在一些實施例中，所形成的先進拋光墊200包括孔，其以期望分佈或圖案形成於單一墊主體202內，使得例如第一拋光元件或第二拋光元件或整個墊結構內的所形成層之特性將具有期望熱特性及/或機械特性。因此，藉由經由積層製程定製墊主體之各部分內的各種材料及所形成

孔之組成，可控制先進拋光墊之一或多個區的特性。據信在至少所形成墊之表面中形成孔將有助於增加與加載於墊上之漿料及漿料奈米粒子（例如，氧化鈰及二氧化矽）之墊表面相互作用，從而可增大拋光移除速率並減小CMP製程中通常存在之常見的晶圓間移除速率偏差。

【0135】 第5A圖圖示像素圖(pixel chart)之示意性平面圖，根據本揭示內容之一或多個實施方式，該像素圖可用於形成拋光墊之第一拋光元件或第二拋光元件之層522（第5B圖）的區域500，區域500含有成孔區(pore-forming region)。在此實例中，像素圖包括成孔區502之矩形圖案，此等成孔區502藉由將一或多滴成孔劑504（第5B圖）從第一列印頭施配至表面上，隨後用一或多個含結構材料區501至少部分地圍繞成孔區502而形成，此等一或多個含結構材料區501包括藉由從至少第二列印頭施配一或多種樹脂前驅物組成物之滴而形成的材料。成孔劑504可隨後在後處理步驟中或用於在拋光墊之一或多個層中形成孔之拋光製程期間被移除。在一個實例中，成孔劑材料在拋光墊用於CMP拋光製程時從所形成的先進拋光墊200被移除。在此實例中，成孔劑材料可因安置於先進拋光墊中之第一拋光元件或第二拋光元件之表面520的成孔劑與見於安置於第一拋光元件及/或第二拋光元件與正被拋光之基板之間的漿料內之一或多個組分的相互作用而被移除。如第5A圖所示，成孔區502由藉由將樹脂-前驅物配方之滴施配於所形成層522之表面上而形成之含

結構材料區501圍繞。藉由使用本文中描述之各種技術，見於含結構材料區501內之固化結構材料中的組成梯度及/或成孔區502之尺寸及密度梯度可用於形成具有期望機械特性及熱特性之完整拋光墊的至少部分。安置於成孔區502內之成孔材料之組成及成孔區502遍及拋光墊200(亦即，X-Y平面）或在穿過拋光元件之厚度（亦即，Z方向）之分佈及尺寸可在任何適合圖案中變化。儘管本文中描述之拋光墊係圖示為由兩種材料形成，但此配置不意欲限制本文中提供之揭示內容之範圍，因為包括三種或更多種材料之拋光墊在本揭示內容之範圍內。應注意，見於拋光墊（諸如第2A圖至第2K圖所示之拋光墊設計)內之結構材料之組成可以如上文結合第4A圖至第4F圖論述的類似方式變化。因此，在一些實施例中，見於所形成的含結構材料區501內之材料可包括在遍及所形成層之一或多個方向（例如，X及/或Y方向）或在穿過形成層之一或多個方向（例如，Z方向)上變化的兩種或更多種不同材料之混合物。

【0136】 第5B圖係根據本揭示內容之一或多個態樣的第5A圖中圖示之區域500之一部分之側橫截面視圖。第5B圖中所示之部分包括藉由使用本文中描述之積層製程形成於可選基底層521上之複數個層522。為論述清晰起見，第5B圖中所圖示之層安置於兩條虛線之間，然而由於本文中描述之製程，可形成相鄰層之至少含結構材料區501部分，使得所形成拋光墊200中之各層之間無明顯實體區分。層522各自包括夾雜與含結構材料區501之各區域之間

的成孔區502。如上文所指出，由於安置於拋光墊200之表面520（亦即，拋光表面112）處的成孔區502內之成孔劑與安置於拋光區530內之漿料（未圖示）之相互作用，成孔劑504可容易地被移除，在成孔區502內留下未填充空隙，且因此形成孔503。

【0137】 在一個實施例中，用於形成各層522之像素圖包括圖案，其包括以所需圖案遍及所形成層之表面形成的含成孔劑504之成孔區502的陣列。如上文所指出，在一些實施例中，含成孔劑504之成孔區502之圖案可以在X方向及Y方向兩者中具有期望間距之矩形陣列形成。然而，含成孔劑504之成孔區502之圖案可以任何期望圖案形成，包括成孔區502之六角形陣列、成孔區502之方向變化圖案、成孔區502之隨機圖案或成孔區502之其他可用圖案。在一些實施例中，用於形成相鄰層522之像素圖在一或多個方向（例如，X方向、Y方向，或X及Y方向）中相對於彼此移動所需距離525，或以不同相對X-Y圖案形成，使得隨著拋光墊生長，成孔區502不在相鄰放置層中位於彼此頂部。在一個實施例中，相鄰層中之成孔區502的類似配置圖案可在一或多個方向中相對於彼此交錯所需距離，使得成孔區502不在相鄰放置層中位於彼此頂部。

【0138】 第5C圖說明根據本揭示內容之另一個態樣之第5A圖所示區域500之一部分的側橫截面視圖。在一些實施例中，兩個或兩個以上沉積層可相互對準，使得此些層直接形成於彼此頂部。在一個實例中，如第5C圖所示，形成

兩個層522A及522B，使得522A層直接位於層522B之頂部，使得成孔區502的一個位於另一個的頂部。下一或隨後層可隨後相對於層522A-B移動所需距離525，使得隨後層中之成孔區502不位於層522A-B頂部。較大層堆疊內兩層或更多層直接在彼此頂部形成之此配置可在X方向及Y方向中固定滴尺寸解析度大於Z方向中層之厚度的情況下有用。在一個實例中，X方向及Y方向中固定滴尺寸為Z方向中厚度之兩倍，因此在兩層位於彼此頂部時允許列印材料之規則圖案形成於X方向、Y方向及Z方向中。

【0139】 返回參考第5A圖，用於在層內形成成孔區502及圍繞的含結構材料區501之像素圖可用於產生在一或多個方向X、Y或Z中具有一致或不同孔隙度之拋光特徵的部分。在一個實例中，靠近先進拋光墊之邊緣區之拋光特徵可比含成孔劑504之成孔區502包含更多用於在含結構材料區501內形成結構材料之樹脂前驅物配方。靠近拋光墊之中心區之拋光特徵亦可比靠近邊緣區之拋光特徵包括每層更高成孔區502百分比（例如，更高密度）。在此實例中，相同類型（例如，第一拋光元件204），或不同類型（例如，第一拋光元件204及第二拋光元件206）之各拋光特徵具有樹脂前驅物配方、成孔劑及每層或每元件成孔區502密度之獨特組合。在一個實例中，第一拋光元件204包括樹脂前驅物配方及成孔劑之第一組合，且第二拋光元件206包括樹脂前驅物配方及成孔劑之不同第二組合。因此，藉由使用像素圖，可連續形成拋光主體，使得在拋光

主體之不同部分中達成所需孔隙度梯度，從而達成先進拋光墊之所需拋光效能。

【0140】 根據本文中描述之實施方式的形成多孔先進拋光墊之層的方法可包括以下步驟。首先，將一或多滴如本文中描述之樹脂組成物以所需X及Y圖案施配以形成所形成層之結構材料部分。在一個實施方式中，若一或多滴構成第一層，則該一或多滴樹脂組成物施配於支撐件上。在一些實施方式中，該一或多個滴樹脂組成物施配於先前沉積的層上。其次，將一或多個滴含成孔劑504之成孔組成物以所需X圖案及Y圖案施配以在形成層內形成成孔區502。在一個實施方式中，若一或多個滴構成第一層，則一或多個滴成孔組成物施配於支撐件上。在一些實施方式中，一或多個滴成孔組成物施配於先前沉積的層上。第一操作及第二操作之施配製程通常時間上單獨且以不同X-Y坐標進行。隨後或第三，至少部分地固化所施配之一或多個滴可固化樹脂前驅物及所施配之一或多個滴成孔組成物。隨後，在第四步驟中，將所施配之一或多個滴可固化樹脂前驅物及所施配之一或多個滴成孔組成物暴露於退火製程、清洗製程中之至少一者或兩者，從而移除成孔劑。清洗製程可包括用水、另一種溶劑如醇（例如，異丙醇）或兩者清洗。退火製程可包括在低壓下將所沉積墊結構加熱至較低溫度（例如，約100℃）以使成孔劑蒸發。隨後，在第五步驟，對形成層或最終墊進行可選第二固化製程以形成最終墊結構。在一些情況下，可亦連續重複第一處理

步驟、第二處理步驟及第三處理步驟以在完成第四步驟之前形成大量堆疊層。

【0141】 在一些實施例中，成孔劑504可包含具有親水性特性及/或具有可水解特性之材料，諸如水凝膠、聚(乳酸-共-乙醇酸)(lactic-co-glycolic acid; PLGA)及聚乙二醇(Polyethylene glycol; PEG)，其在水溶液存在下降解。在一些配置中，在CMP拋光製程期間，安置於所形成拋光墊內之成孔劑504經配置以降解，諸如溶解入水性漿料（例如，成孔劑可溶於漿料）或在漿料存在下分解，且在先進拋光墊之暴露表面中留下孔（例如，100 nm至1 μm的開口或空隙）。成孔劑504可包括與惰性可溶解組分混合之寡聚物材料及/或聚合物材料。惰性可溶解組分可包括乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇及甘油。惰性可溶解組分亦可包括對應之單烷基醚或二烷基醚，及可包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基或異丁基的烷基。在一個實施例中，成孔劑504包括PEG及約5%至15%之寡聚物材料及/或聚合物材料，諸如丙烯酸酯材料。在一些配置中，可使用基於聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯之水凝膠材料。此些類型之材料可由不溶於大部分樹脂前驅物配方之極性材料製成。水凝膠材料可藉由以約1%至10%之比與二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯交聯而製成成孔材料中。以此方式形成的水凝膠材料仍將具有在水中之可溶性且可用水洗去而生成孔。

【0142】 在一些實施例中，含結構材料區501可包括由本文中揭示之樹脂前驅物組分中之一或多者形成的材料。例如，含結構材料區501可包括藉由使用樹脂前驅物組分形成的材料，此樹脂前驅物組分選自但不限於表3中列出的材料中之至少一者或表3中列出的材料所來自之材料族群。可單獨或與本文中揭示之樹脂前驅物組分中之一或多者組合使用之其他有用的樹脂前驅物組分亦可包括本文中描述之硫醇-烯及硫醇-炔型組分、環氧基組分、邁克爾加成型組分、開環聚合(ring-opening polymerization; ROP)組分及成環聚合或狄耳士-阿德爾反應(Diels-Alder polymerization; DAP)型組分。

【0143】 在一個實施例中，與墊主體202一起形成的孔可藉由在隨後的先進拋光墊形成製程期間使成孔劑504相變，諸如蒸發而形成。在一個實例中，所形成墊內之孔隙度可藉由將電磁輻射遞送至拋光墊之一部分以誘導成孔劑材料之生成相變而產生。在一個實施例中，先進拋光墊預聚物組成物可含有為熱不穩定為且可含有熱不穩定基團之化合物、聚合物或寡聚物。此些致孔劑(porogen)及熱不穩定基團可為環基團，諸如不飽和環有機基團。致孔劑可包含環烴類化合物。一些示例性致孔劑包括但不限於：降冰片二烯（norbornadiene; BCHD，雙環(2.2.1)庚-2,5-二烯）、α-萜品烯(alpha-terpinene; ATP)、乙烯基環己烷(vinylcyclohexane; VCH)、苯乙酸酯、丁二烯、異戊二烯及環己二烯。在一個實施例中，沉積含

有具有共價鍵結致孔劑基團之輻射可固化寡聚物之預聚物層。在暴露於UV輻射及熱之後，可藉由致孔劑基團之流出形成多孔聚合物層。在另一個實施例中，先進拋光墊預聚物組成物可含有與含水化合物混合的化合物、聚合物或寡聚物。在此實例中，複數個多孔層可藉由連續層沉積及隨後驅除含水化合物以形成孔而形成。在其他實施例中，孔可藉由形成氣體副產物的化合物之熱致分解(thermally induced decomposition)而產生，該化合物諸如偶氮(azo)化合物，其分解而形成氮體。

【0144】 或者，在一些實施例中，樹脂前驅物組成物可包括聚合物球體，諸如安置於用於形成先進拋光墊之滴內的直徑尺寸為100 nm至1 μm之聚合物奈米球體或微球體。在一些實施例中，聚合物球體尺寸在100 nm與20 μm之間，諸如尺寸在100 nm與5 μm之間。在一些積層製造實施例中，可能需要從第一噴嘴施配含樹脂前驅物組成物之滴，且從第二噴嘴施配含聚合物球體配方之滴，使得兩種施配滴可混合以形成可隨後部分地固化或完全地固化而形成生長拋光墊之部分的完整滴。在一些配置中，在CMP拋光製程期間，聚合物球體經配置以降解，諸如溶解入水性漿料中或在漿料存在下分解，且在先進拋光墊之暴露表面中留下孔（例如，100 nm至1 μm之孔特徵）。

【0145】 聚合物球體可包含具有期望機械特性、熱特性、磨損特性、降解特性或用於所形成先進拋光墊內之其他有用特性的一或多種固體聚合物材料。或者，聚合物球體可

包括密封液體（例如，水）或氣體材料之固體聚合物外殼，使得聚合物球體將提供期望機械特性、熱特性、磨損特性或所形成先進拋光墊之其他有用特性。聚合物球體亦可用於在固定滴之區內形成孔，此固定滴用於在所形成拋光元件（例如，拋光元件204及/或206）之部分內形成一或多個區域以向所形成先進拋光墊之此些部分提供期望機械特性、熱特性、磨損特性或其他有用特性。聚合物球體可包括具有親水性行為及/或具有可水降解行為(hydro-degradable behavior)之材料，諸如水凝膠及聚(乳酸-共-乙醇酸)、PLGA，其在水溶液存在下降解。在進行積層製程（例如，3D列印）之後，聚合物球體通常均勻分散於滴配方及固化材料中。

【0146】 在一些配置中，可使用基於聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯之水凝膠粒子。此些類型之粒子可由不溶於大部分配方之極性材料製成。水凝膠粒子可藉由以約1%至15%之比與二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯交聯而製成粒子形式。以此方式形成的水凝膠粒子仍將具有水溶性且可用水洗去而生成孔。

配方及材料實例

【0147】 如上文所論述，用於形成墊主體202，諸如第一拋光元件204及第二拋光元件206之部分的材料可各由至少一種可噴墨預聚合物組成物形成以達成先進拋光墊之所需特性，此組成物可為官能性聚合物、官能性寡聚物、反應性稀釋劑及固化劑之混合物。一般而言，預聚合物墨水

或組成物在沉積之後可在具有或不具有固化劑或化學起始劑之情況下藉由使用任何數目之構件處理，包括暴露於或接觸輻射或熱能。一般而言，沉積材料可暴露於電磁輻射，其可包括紫外線輻射(ultraviolet radiation; UV)、γ輻射、X射線輻射、可見光輻射、IR輻射及微波輻射以及可用於起始聚合反應之加速電子及離子束。出於本揭示內容之目的，吾人不限制固化方法或有助於聚合之添加劑的使用，諸如敏化劑、起始劑及/或固化劑，諸如完全固化劑或氧抑制劑。

【0148】 在一個實施例中，單一墊主體202內之兩種或更多種拋光元件，諸如第一及第二拋光元件204及206可由連續沉積及後沉積處理至少一種輻射固化樹脂前驅物組成物而形成，其中組成物含有具有不飽和化學部分或基團之官能性聚合物、官能性寡聚物、單體及/或反應性稀釋劑，此些化學部分或基團包括但不限於：乙烯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、烯丙基及乙炔基。在拋光墊形成製程期間，不飽和基團在諸如自由基產生光起始劑之固化劑（諸如由德國路德維希港的BASF製造之Irgacure®產品）存在下，在暴露於諸如UV輻射之輻射時可經歷自由基聚合。

【0149】 兩類自由基光起始劑可用於本文中提供之本揭示內容之一或多個實施例中。第一類光起始劑（本文中亦稱為整體固化光起始劑）為在暴露於UV輻射後分解，立即產生可起始聚合之自由基的起始劑。第一類光起始劑可助於施配滴之表面固化與完全或整體固化。第一類光起始劑可

選自包括但不限於安息香醚、苯甲基縮酮、乙醯苯酮、烷基苯酮及氧化膦之群組。第二類光起始劑（本文中亦稱為表面固化光起始劑）為藉由UV輻射活化之光起始劑，且其藉由自第二化合物之氫提取而形成自由基，此第二化合物成為實際起始自由基。此第二化合物經常稱作共起始劑或聚合協合劑且可為胺協合劑。胺協合劑用於減少氧抑制，且因此第二類光起始劑可助於快速表面固化。第二類光起始劑可選自包括但不限於二苯基酮化合物及噻噸酮(thioxanthone)化合物之群組。胺協合劑可為具有活性氫之胺，且在一個實施例中，諸如含胺丙烯酸酯之胺協合劑可與樹脂前驅物組成物配方中之二苯基酮光起始劑組合，從而在固化製程中：a)限制氧抑制、b)快速固化滴或層表面，從而固定滴或層層表面之尺寸，及c)增加層穩定性。在一些情況下，為了阻止或防止因二原子氧所致的自由基淬滅（其減緩或抑制自由基固化機制），吾人可選擇氧有限或無氧固化氛圍或環境，諸如惰性氣體氛圍，及乾燥、脫氣及幾乎無氧之化學試劑。

【0150】 已發現，控制列印配方中化學起始劑之量為控制形成先進拋光墊之特性的重要因素，因為形成先進拋光墊時下層重複暴露於固化能量將影響此等下層之特性。換言之，沉積層重複暴露於一定量固化能量（例如，UV光、熱量等）將影響各形成層內之固化程度或使此層表面過度固化。因此，在一些實施例中，需要確保表面固化動力學不比完全固化（整體固化）快，因為表面將首先固化且阻斷

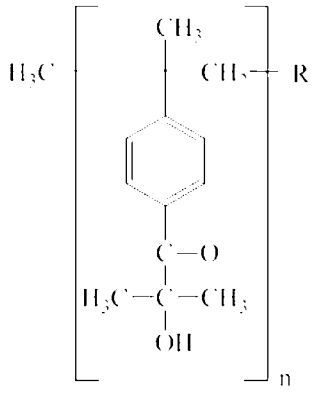
額外UV光到達表面固化區域下方之材料；因此導致整體部分地固化結構「未完全固化」。在一些實施例中，需要減少光起始劑之量以確保適當鏈延長及交聯。一般而言，更高分子量聚合物將藉由較慢受控制聚合形成。咸信若反應產物含有過多自由基，則反應動力學可能進行過快且分子量將較低，其又將降低固化材料之機械特性。

【0151】 在一些實施例中，樹脂前驅物組成物包括聚合式光起始劑(polymeric photoinitiator)及/或寡聚物光起始劑(oligomer photoinitiator)，其具有經選擇使得其在對滴進行固化製程之前、期間或之後在所施配滴之整體區域內相對固定的中等至高分子量。通常選擇中等至高分子量類型之光起始劑，使得其在部分固化滴內不遷移或至少最低限度地遷移。在一個實例中，在UV固化或UV LED固化具有中等至高分子量類型之光起始劑的滴之後，與傳統小分子量光起始劑相比，聚合式光起始劑及寡聚物光起始劑將趨於固定在固化材料之整體區域內並且不遷移至固化材料之表面或界面區或從固化材料之表面或界面區蒸發，此係因為光起始劑的相對高分子量。由於中等分子量至高分子量類型之光起始劑在所形成滴內相對固定，因此整體區域之固化、組成及機械特性，及所施配滴之表面之固化、組成、機械特性及表面特性（例如，親水性）將保持相對均勻及穩定。在一個實例中，中等分子量至高分子量類型之光起始劑可為分子量大於600，諸如大於1000之材料。在一個實例中，中分子量至高分子量類型之光起

始劑可為選自由Industries PL-150及IGM Resins Omnipol 1001、2702、2712、682、910、9210、9220、BP及TX之群組的材料。與小分子光起始劑相比，聚合式光起始劑及寡聚物光起始劑之固定特徵亦將增加用於形成先進拋光墊之積層製程之健康、安全及環境影響。

【0152】 在一些實施例中，可選擇中等分子量至高分子量類型之光起始劑用於滴配方，使得其不顯著改變用於形成施配於生長拋光墊之表面上的滴之最終配方之黏性。傳統地，低分子量光起始劑不期望地改變用於形成滴之配方之黏性。因此，藉由選擇期望的中等分子量至高分子量類型之光起始劑，可將最終液滴配方之黏性調節或維持在可在積層製程（例如，3D列印製程）期間容易地藉由諸如列印頭之沉積硬體施配沉積之等級。期望配方中的一些具有極低黏性（70℃下10-12 cP）。然而，在一些情況下，諸如Connex500列印工具之列印硬體，黏性為70℃下13-17 cP。為增加黏性，必須增加配方中之寡聚物含量。增加寡聚物含量將對所形成層之機械特性產生影響。因此，若添加聚合式光起始劑，則其將自動增加黏性且將對所形成層的機械特性產生較小影響。另外，小分子光起始劑之遷移係一個問題，因為其將影響所形成層之表面疏水性，從而將影響所形成液滴之列印解析度及形成層之接觸角。在一個實例中，光起始劑係基於苯乙烯，其獲自Synasia、IGM Resins及PL Industries。期望類型之

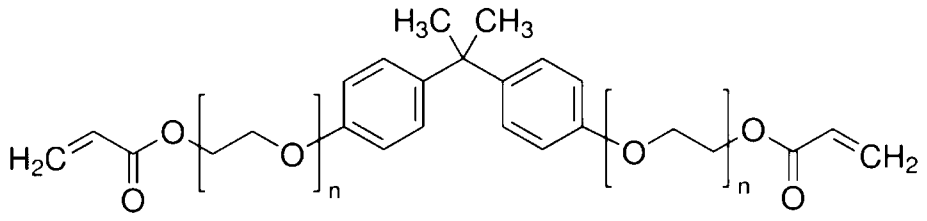
中等分子量至高分子量類型之光起始劑的另一個實例展示於以下化學結構(PI)。



(PI)

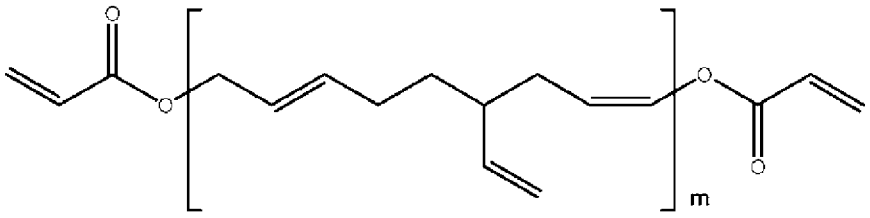
【0153】 在一些實施例中，第一拋光元件204及第二拋光元件206可含有至少一種選自以下之寡聚及/或聚合片段、化合物或材料：聚醯胺、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酮、聚醚、聚甲醛、聚醚碸、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚烯烴、聚矽氧烷、聚碸、聚苯、聚苯硫醚、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酯、三聚氰胺、聚碸、聚乙烯材料、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(acrylonitrile butadiene styrene; ABS)、衍生自苯乙烯之共聚物、衍生自丁二烯之共聚物、鹵化聚合物、嵌段共聚物及其共聚物。用於形成第一拋光元件204及第二拋光元件206之組成物之產生及合成可使用至少一種具有至少一種前述聚合及/或分子片段之UV輻射可固化官能性及反應性寡聚物來達成，諸如化學結構(A)中所展示：

(A.)



【0154】 由化學結構A表示之雙官能性寡聚物即雙酚-A乙氧基化二丙烯酸酯含有可有助於存在於墊主體202中之第一拋光元件204及第二拋光元件206中之材料的低、中及高儲能模數E'特徵的片段。舉例而言，芳族基團可因由苯環賦予的一些局部剛度而向墊主體202賦予增加的剛性。然而，熟習此項技術者將認識到增加醚鏈片段「n」將降低儲能模數E'且因此產生具有增大可撓性之較軟材料。在一個實施例中，橡膠狀反應性寡聚物即聚丁二烯二丙烯酸酯可用於產生具有一些橡膠狀彈性伸長量之較軟及更具彈性的組成物，如化學結構(B)中所展示：

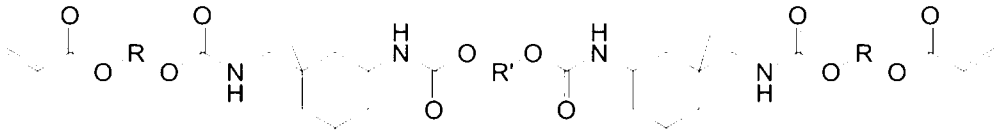
(B.)



【0155】 聚丁二烯二丙烯酸酯包括側接烯丙基官能性（如所展示），其可經歷與其他不飽和未反應位點之交聯反應。在一些實施例中，聚丁二烯片段「m」中之殘餘雙鍵反應，從而產生可促成可逆彈性特性之交聯。在一個實施例中，含組成交聯物之先進拋光墊可具有約5%至約40%之伸長百分率，及約6至約15之E'30:E'90比。一些交聯化學物質之實例包括硫磺硫化（sulfur vulcanization）及過

氧化物，諸如過苯甲酸第三丁酯、過氧化二異丙苯、過氧化苯甲醯、過氧化二第三丁基及類似物。在一個實施例中，3%總配方重量之過氧化苯甲醯與聚丁二烯二丙烯酸酯反應而形成交聯物，以使得交聯密度為至少約2%。

【0156】 化學結構(C)表示另一類型之反應性寡聚物即聚氨酯丙烯酸酯，一種可向先進拋光墊賦予可撓性及伸長量之材料。含有聚氨酯基之丙烯酸酯可為脂族或芳族聚氨酯丙烯酸酯，且此結構中展示之R或R'基團可為脂族的、芳族的、寡聚的，且可含有諸如氧之雜原子。



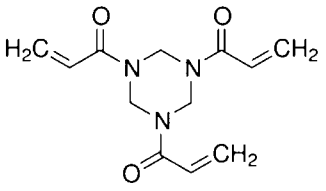
(C.)

【0157】 反應性寡聚物可含有至少一個反應性位點，諸如丙烯酸位點，且可為單官能性、雙官能性、三官能性、四官能性、五官能性及/或六官能性的，且因此充當交聯之焦點。第7B圖係可有助於產生3D可列印墨水組成物之一些固化反應性寡聚物的應力對應變曲線圖。寡聚物可代表「軟」或低儲能模數E'材料，「中軟」或中儲能模數E'材料或「硬」或高儲能模數E'材料（例如，表1）。如所展示，儲能模數E'（例如，傾斜或Δy/Δx）自軟及可撓性及可伸展聚氨酯丙烯酸酯至丙烯酸酯，隨後至聚酯丙烯酸酯，且隨後至系列中的最硬者（硬及高儲能模數E"環氧基丙烯酸酯）增加。第7B圖說明吾人可如何選擇可有助於生產先進拋光墊之儲能模數E'材料，或儲能模數E'材料的範圍或混合物。官

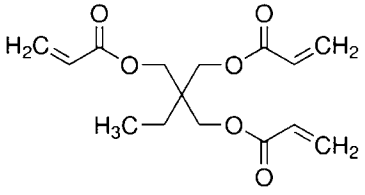
能性寡聚物可獲自各種來源，包括美國賓夕法尼亞州埃克斯頓的Sartomer USA、美國康乃狄克州托靈頓市的Dymax公司及美國喬治亞州阿爾法利塔市的Allnex公司。

【0158】 在本揭示內容之實施例中，多官能性丙烯酸酯(包括二官能性丙烯酸酯、三官能性丙烯酸酯、四官能性丙烯酸酯及更高官能性丙烯酸酯）可用於在用於形成第一拋光元件204及第二拋光元件206之材料內及/或存在於此些拋光元件中之材料之間產生交聯，且因此調節拋光墊特性，包括儲能模數E'、黏性阻尼、回彈、壓縮、彈性、伸長率及玻璃轉變溫度。已發現，藉由控制用於形成第一拋光元件204及第二拋光元件206之各種材料內之交聯程度，可形成所需墊特性。在一些配置中，多官能性丙烯酸酯可有利地用於代替拋光墊配方中之剛性芳族基團，因為材料之低黏度族提供更多種類分子架構，諸如直鏈、分支鏈及/或環狀以及更廣泛範圍分子量，其又拓寬調配及製程窗口。化學結構(D)（1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三嗪）及(E)（三羥甲基丙烷三丙烯酸酯）中展示之多官能性丙烯酸酯之一些實例為：

(D.)



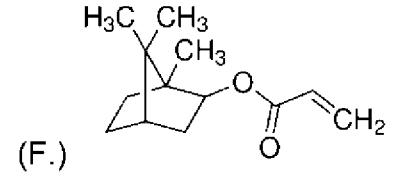
(E.)



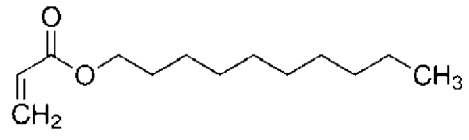
【0159】 形成交聯之類型或交聯劑、化學結構或機制不限於本揭示內容之實施例。舉例而言，含胺寡聚物可與丙烯

酸部分經歷邁克爾加成型反應而形成共價交聯物，或胺基可與環氧基反應而產生共價交聯物。在其他實施例中，交聯可由離子鍵或氫鍵結形成。交聯劑可含有直鏈、分支鏈或環狀分子片段，且可進一步含有寡聚及/或聚合片段，且可含有諸如氮及氧之雜原子。可有助於拋光墊組成物之交聯化學化合物可購自各種來源，包括：美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich、美國賓夕法尼亞州埃克斯頓的Sartomer USA、美國康乃狄克州托靈頓市的Dymax公司，及美國喬治亞州阿爾法利塔市的Allnex公司。

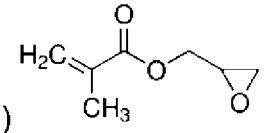
【0160】 如本文中所提及，反應性稀釋劑可用作與高黏度官能性寡聚物混合之減黏性溶劑以達成適當黏度配方，繼之以在暴露於固化能量時使稀釋劑與較高黏度官能性寡聚物共聚合。在一個實施例中，當n為約4時，雙酚A乙氧基化二丙烯酸酯之黏度在25℃下可為約1350厘泊(cP)，此黏度可能太高而無法實現3D列印製程中此類材料之施配。因此，可能需要混合雙酚A乙氧基化二丙烯酸酯與諸如低分子量丙烯酸酯之較低黏度反應性稀釋劑以降低黏度至在25℃下為約1 cP至約100 cP，諸如在25℃下為約1 cP至約20 cP。所使用反應性稀釋劑之量視配方組分及稀釋劑本身之黏度而定。舉例而言，1000 cP之反應性寡聚物可能需要配方重量之至少40%稀釋以達成目標黏度。反應性稀釋劑之實例展示於化學結構(F)（丙烯酸異冰片酯）、(G)（丙烯酸癸酯）及(H)（甲基丙烯酸縮水甘油酯）中：



(F.)



(G.)



(H.)

F-G在25℃下之各別黏度分別為9.5 cP、2.5 cP及2.7 cP。反應性稀釋劑亦可為多官能性的，且因此可經歷交聯反應或產生聚合物網狀結構之其他化學反應。在一個實施例中，甲基丙烯酸縮水甘油酯(H)充當反應性稀釋劑，且與雙官能性脂族聚氨酯丙烯酸酯混合，因此混合物之黏度為約15 cP。近似稀釋因子可為約2:1至約10:1，諸如約5:1。胺丙烯酸酯可添加至此混合物中，諸如甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯，因此其為約配方之10重量%。將此混合物自約25℃加熱至約75℃導致胺與環氧化物之反應，且形成丙烯酸化胺與丙烯酸化環氧化物之加成物。適合自由基光起始劑（諸如Irgacure® 651）可隨後以配方之2重量%添加，且混合物可藉由適合3D印表機施配，因此20微米厚層在基板上形成。隨後，使用強度為約10 mJ/cm^{2}至約50 mJ/cm^{2}之掃描UV二極體雷射，藉由使滴或層暴露於約200 nm至約400 nm之UV光約0.1 μs至約10秒，諸如約0.5秒而使此層固化，從而產生薄聚合物膜。可有助於3D列印拋光墊組成物之反應性稀釋劑化學化合物購自各種來

源，包括美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich、美國賓夕法尼亞州埃克斯頓的Sartomer USA、美國康乃狄克州托靈頓市的Dymax公司及美國喬治亞州阿爾法利塔市的Allnex公司。

【0161】 可有助於生產拋光墊之另一輻射固化方法為藉由UV或低能量電子束起始之陽離子固化。含環氧基材料可為陽離子可固化的，其中可藉由諸如質子及路易斯酸之陽離子起始環氧基之開環聚合(ring opening polymerization; ROP)。環氧基材料可為單體、寡聚物或聚合物，且可具有脂族、芳族、環脂族、芳脂族或雜環結構；且其亦可包括環氧基作為側基或形成脂環族或雜環系統之基團。

【0162】 與自由基光聚合相比，UV起始陽離子光聚合展現幾個優點，包括較低收縮、更好透明度、經由活性聚合之更好完全固化及無氧抑制。UV陽離子聚合涉及致使諸如環氧基之環基團開環之酸催化劑。有時稱為陽離子開環聚合(cationic ring opening polymerization; CROP)，此技術可使重要類別之單體聚合，此些單體無法藉由自由基方法聚合，諸如環氧化物、乙烯基醚、丙烯基醚、矽氧烷、氧呾（oxetane）、環縮醛及甲縮醛、環硫化物、內酯及內醯胺。此等陽離子可聚合單體包括亦可經由如本文中描述之碳碳雙鍵而經歷自由基聚合之不飽和單體，諸如甲基丙烯酸縮水甘油酯(化學結構H)。用UV光(約225 nm至300 nm)或電子束照射時產生光酸之光起始劑包括但不

限於芳基鎓鹽，諸如碘鎓及硫鎓鹽，諸如三芳基硫鎓六氟磷酸鹽，其可獲自德國路德維希港之BASF（Irgacure®產品）。

【0163】 在一個實施例中，用於形成第一拋光元件204及第二拋光元件206及因此單一墊主體202之材料由連續沉積及陽離子固化至少一種輻射固化樹脂前驅物組成物而形成，其中組成物含有具有環氧基之官能性聚合物、官能性寡聚物、單體及/或反應性稀釋劑。混合自由基及陽離子固化系統可用於節省成本及平衡物理特性。在一個實施例中，第一拋光元件204及第二拋光元件206可由連續沉積及陽離子及自由基固化至少一種輻射固化樹脂前驅物組成物而形成，其中組成物含有具有丙烯酸基團及環氧基之官能性聚合物、官能性寡聚物、單體、反應性稀釋劑。在另一實施例中，為了獲得一些陽離子固化系統中固有的透明度及無光吸收之優點，下文進一步論述之觀察窗或CMP端點偵測窗可由藉由陽離子方法固化之組成物形成。在一些實施例中，形成先進拋光墊中之一些層可由使用陽離子固化方法形成，且一些層可由自由基固化方法形成。

加成型聚合物實例

【0164】 除前述丙烯酸自由基及陽離子環氧基聚合之外，其他「加成型」聚合反應及化合物可用於製備具有墊主體202、第一拋光元件204及第二拋光元件206之列印拋光物件，諸如CMP墊。在拋光物件中列印聚合物層之製程中，使用不含固體、液體或氣體副產物之加成型聚合為有利

的。據信，一或多種類型之副產物之產生可引起材料問題、結構問題及環境問題，諸如副產物截留、空隙形成、起泡及潛在有毒物質之釋放。與加成型聚合製程相比，縮合聚合反應可產生至少一種副產物，諸如水或其他化合物，且因此不為形成列印拋光物件之期望合成途徑。除前述丙烯酸自由基及陽離子環氧聚合之外，有用且替代性加成型聚合包括但不限於硫醇-烯及硫醇-炔類型、與胺及/或醇之環氧基反應、邁克爾加成型、開環聚合（ring opening polymerization; ROP）及成環或狄耳士-阿德爾聚合(Diels-Alder polymerization; DAP)類型。一般而言並出於本揭示內容之目的，「加成型」聚合反應可涉及至少一種化合物與另一種化合物之反應及/或使用電磁輻射形成具有期望特性之聚合物材料，但無副產物產生。此外，歷經與另一種化合物之加成聚合反應之化合物亦可在本文中描述為「加成聚合物前驅物組分」，且亦可在涉及至少一種加成聚合物前驅物組分之合成材料形成製程中稱為「部分A」及/或「部分B」。

【0165】 重要地，諸如硫醇-烯及ROP類型之前述加成聚合可調諧及操控在產生列印聚合物層及拋光物件中重要的物理特性，包括但不限於：儲能模數(E’)、損耗模數(E”)、黏性阻尼、回彈、壓縮、彈性、伸長率及玻璃轉變溫度。應注意，本文中先前針對丙烯酸酯材料描述之大多數基本合成配方及/或材料形成方案及化學基礎對於下文論述之加成聚合物反應仍適用。例如，替代加成聚合物可含有有

助於見於墊主體202中第一拋光元件204及第二拋光元件206之材料之低儲能模數、中儲能模數及高儲能模數E’特徵之部分。在一個實例中，芳族基團可因由苯環賦予的一些局部剛度而向墊主體202賦予增加的剛性。亦據信，增加本文中描述之替代加成聚合物之烷基及/或醚鏈段之長度將降低儲能模數E’，且因此產生具有增加可撓性之更軟材料。替代加成聚合物亦可含有為脂族、芳族、寡聚之R基團，且可含有諸如氧之雜原子。替代加成聚合物亦可具有為單官能性、雙官能性、三官能性、四官能性、五官能性及/或六官能性之R基團，且因此充當交聯之焦點，該交聯之操控可產生「軟」或低儲能模數E’材料，「中軟」或中儲能模數E’材料或「硬」或高儲能模數E’材料。

【0166】 另外，加成聚合物及R基團可具有可含有負電荷及/或正電荷之水溶性基團，且可為不帶電荷，包括但不限於：醯胺(amide)、咪唑(imidazole)、乙烯(ethylene)及丙二醇衍生物、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯、羥基及四級銨化合物。可聚合之一些水溶性化合物包括但不限於：1-乙烯基-2-吡咯烷酮(1-vinyl-2-pyrrolidone)、乙烯基咪唑、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯磺酸鈉、Hitenol BC10®、Maxemul 6106®、丙烯酸羥乙酯及[2-(甲基丙烯醯基氧基)乙基三甲銨氯化物、3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙烷磺酸鈉、4-乙烯基苯磺酸鈉、[2-(甲基丙烯醯基氧基)乙基]二甲基-(3-磺丙基)銨氫氧化物、2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-

丙烷磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基三苯基鏻氯化物、(乙烯基苯甲基)三甲銨氯化物、烯丙基三苯基鏻氯化物、(乙烯基苯甲基)三甲銨氯化物、E-SPERSE RS-1618、E-SPERSE RS-1596、甲氧基聚乙二醇單丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇三丙烯酸酯。

【0167】 在一些實施例中，加成聚合物可包括一或多種線性聚合物。此些類型之聚合物之實例可包括但不限於聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-共-丙烯腈)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-丙烯酸乙酯)及聚(甲基丙烯酸苯甲酯)。

【0168】 在一些實施例中，硫醇-烯類型加成反應可用於產生列印聚合物層及諸如CMP墊之拋光物件。硫醇-烯/硫醇-炔反應涉及藉由自由基機制或離子機制在雙鍵或三鍵上添加S-H鍵。硫醇-烯反應可視為矽氫加成反應之硫版本，且亦可用於產生經歷與含不飽和碳碳鍵之化合物之聚合反應的以硫為中心之自由基物質。硫醇-烯加成聚合之優點包括：無氧抑制、聚合效率接近100%、與烯丙基(除丙烯酸之外)反應及高程度大分子結構控制，與習知丙烯酸自由基聚合形成之拋光物件材料相比，此高程度大分子結構控制又提供調諧所形成拋光物件之儲能模數或損耗模數及tan δ特性之能力。另外，可進行涉及具有丙烯酸基團及烯丙基之至少一種化合物之混合物的混合聚合以加寬材料的tan δ並調節其機械特性，諸如可撓性、伸長率及硬度，且節約成本及平衡諸如儲能模數之物理特性。例如，在一

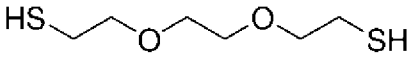
個實施例中，脂族烯丙基醚可在沉積前在單個儲集器中以25:75莫耳比與丙烯酸酯混合。在拋光物件之某些區中，丙烯酸化合物可用於增加固化之後的模數及交聯，並達成低成本/莫耳之單體。

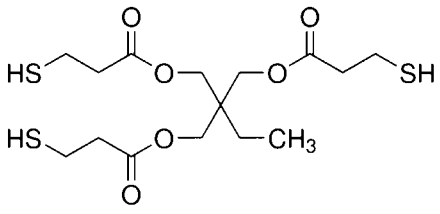
【0169】 第3D圖係根據本揭示內容之一實施例的可用於混合及施配一或多種樹脂前驅物組分之噴嘴組件之示意性視圖，此些樹脂前驅物組分可含有加成聚合物前驅物或化合物，諸如用於硫醇-烯聚合之部分A及部分B。如圖所示，滴式噴射印表機306A可含有噴嘴314及各自遞送至少一種樹脂前驅物組分至混合區318之儲集器315和儲集器316。遞送至混合區318之樹脂前驅物組分在由紊流誘導性元件(turbulence inducing element) 318a使用時混合，以形成含有混合的樹脂前驅物組成物之混合物的一或多個滴319。紊流誘導性元件318a亦可包括混合樹脂前驅物組分之螺旋彎曲路徑。在另一個實施例中，混合物可在單個儲集器中預混合並含在其中。混合之後，滴319被遞送至基板之表面，基板諸如第3A圖至第3B圖及第3D圖中所示之拋光物件。施配混合樹脂前驅物組分之後固化滴。應注意，第3D圖中所示之容積、混合及施配方案可適合於本文中描述之任何下列化學物質，例如用於列印拋光物件之硫醇-烯聚合。

【0170】 硫醇-烯加成聚合反應通常需要UV照射以固化施配滴，UV照射諸如波長在約150 nm至約350 nm之間（諸如254 nm）、具有或無光起始劑（諸如Irgacure

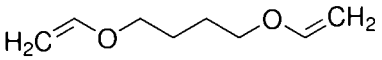
TPO-L®、二苯基酮或二甲氧基苯基苯乙酮）之UV輻射。可用於藉由硫醇-烯化學物質產生3D列印聚合物層的硫醇之實例為：(I.) 1,3-丙二硫醇、(J.) 2,2'-(伸乙二氧基)二乙硫醇及(K.)三羥甲丙烷叁(3-巰基丙酸酯)。

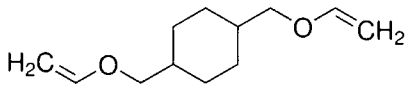
(I.) 

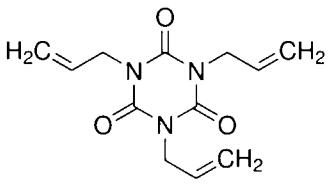
(J.) 

(K.) 

可用於藉由使用硫醇-烯化學物質產生列印聚合物層之不飽和化合物之實例包括：(L.) 1,4-丁二醇二乙烯基醚、(M.) 1,4-環己烷二甲醇二乙烯基醚及(N.) 1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

(L.) 

(M.) 

(N.) 

【0171】 經歷硫醇-烯聚合反應之前述化學化合物充當非限制性說明實例且不意欲限制本揭示內容之態樣或本文中使用之製備硫醇-烯加成聚合物之方法。用於硫醇-烯聚合反應之化學化合物可獲自諸如德國路德維希港的BASF、

美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich及美國賓夕法尼亞州埃克斯頓的Sartomer USA等供應商。

【0172】 胺及醇（親核劑）與缺電子碳中心(electron deficient carbon center)（諸如見於環氧基中之彼等缺電子碳中心）之反應為可用於產生列印聚合物層及諸如CMP墊之拋光物件的另一種類型之加成聚合（例如，熱固性的）。交聯及鏈內鍵之性質之控制向固化環氧基提供許多期望特徵。此些特徵包括對許多基板之極佳黏附性、高強度（可拉伸、壓縮及彎曲）、耐化學性、耐疲勞性及耐腐蝕性。未固化環氧樹脂之特性（諸如黏性）以及固化環氧樹脂之最終特性（諸如強度或耐化學性）可藉由適當選擇環氧基單體及固化劑或催化劑經優化。可改變胺及醇固化劑及環氧化物之化學結構以獲得所需物理特性，諸如儲能模數(E’)、硬度、黏附性、可撓性及伸長率。如先前所述，亦可選擇不同程度之官能度以達成所需交聯密度，且因此調諧所形成材料之物理特性，諸如儲能模數（E’）。

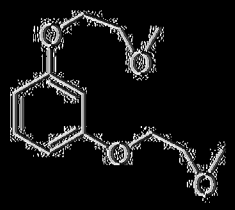
【0173】 在一個實施例中，胺-環氧基類型加成聚合反應可藉由共混合部分A（例如二胺硬化劑）與部分B（例如雙環氧化合物）用於產生列印聚合物層及拋光物件。此舉如先前描述及第3D圖所示而達成。在一個實施例中，在混合及施配一或多種混合滴之後，一或多個胺-環氧基加成聚合物層（大約1-200 μm厚）可隨後藉由使用諸如閃光氙氣燈或IR雷射之熱源將施配滴快速固化至固體狀態而形成。各種熱固化加速劑亦可用於固化環氧基熱固性聚合物層以形

成列印拋光物件，且此些熱固化加速劑包括但不限於：苯脲、三氯化硼、胺複合物、咪唑、脂族雙脲、酚及間苯二酚。在替代實施例中，單組分熱固性配方可用於產生列印聚合物層及CMP墊，其從單個儲集器施配。本文中，至少一種雙環氧化合物或多官能性環氧化合物可在某一溫度（諸如25℃）下含於具有諸如二氰二胺(dicyanodiamide; DICY)之熱潛在起始劑、具有或無諸如4,4'亞甲基雙(苯基二甲基脲)之加速劑的單個儲集器中。此類混合物可穩定一段時間，諸如幾小時(視組分之反應性而定)直至施加熱。如上文所指出，熱可藉由使用閃光氙氣燈或IR雷射施加，其促成DICY化合物之活化且將其固化至固體狀態。

【0174】 環氧基化合物或樹脂可包括雙酚-F縮水甘油醚、雙酚-A縮水甘油醚、環氧化苯酚酚醛清漆樹脂、環氧化甲酚酚醛清漆樹脂、環氧化橡膠、環氧化油、環氧化胺甲酸乙酯(epoxidized urethane)、環氧基醚(epoxy ether)、多環脂族環氧樹脂、多環芳族環氧樹脂及其組合。環氧樹脂可為單體、寡聚物或聚合物。藉由明智選擇環氧樹脂並考慮化學結構及環氧化或環氧基官能化之程度，可構建含模數可在所需範圍值內調節之聚合物層的列印拋光物件。在一個實施例中，環氧基改質聚氨酯或橡膠可與低黏性芳族環氧化合物、間苯二酚縮水甘油醚混合，以達成在約25℃至約200℃（諸如75℃）之溫度下進行胺固化所需之模數。可用於產生列印聚合物層環氧化物之其他實例

為：（O.）間苯二酚縮水甘油醚、（P.）聚（丙二醇）縮水甘油醚及（Q.）4,4'-亞甲基雙（N,N-二縮水甘油基苯胺）。

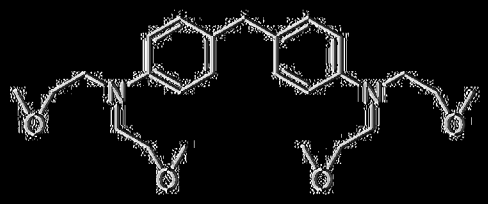
(O.)



(P.)



(Q.)



(01'5)| 同樣，大量胺化合物可用於產生列印聚合物層及CMP墊。胺可呈單體、寡聚物及聚合物形式，且每分子含有至少二個胺基，具有至少二個胺活性氫。適合胺包括但不限於：脂族胺、環脂族胺、聚醚胺、聚乙烯亞胺、樹枝狀胺及芳族胺。可用於產生列印聚合物層之胺之一典實例為：（R.）1,3-環己烷二胺、（S.）間-伸苯基二胺及（T.）Jeffamine D®。

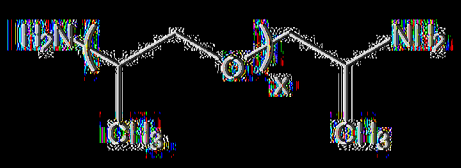
(R.)



(S.)



(T.)

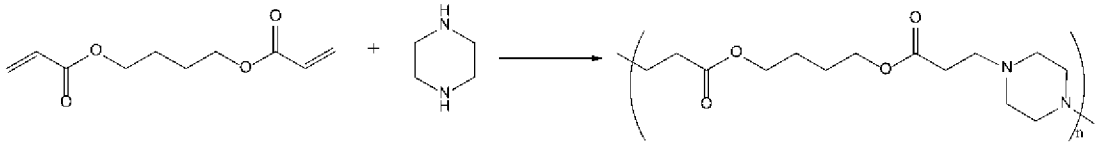


【0176】 可經歷環氧基加成聚合反應之前述環氧基及胺化學化合物充當非限制性說明實例，且不限制本揭示內容之任何態樣或本文中使用之經由列印製程製備聚合物層或拋光物件之方法。可經歷環氧基加成聚合反應之化學化合物可獲自諸如德國路德維希港之BASF、美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich、美國紐澤西州穆爾斯頓的埃默拉爾德高效能材料公司(Emerald Performance Materials)之CVC熱固性特別產品及美國德州伍德蘭市的亨斯邁先進材料公司(Huntsman Advanced Materials)等供應商。

【0177】 諸如二胺之多官能性胺可用於其他加成聚合反應中。一種此類反應稱為邁克爾加成反應(1,4-共軛加成)，其中一級胺或二級胺與電子缺乏雙鍵反應。特定言之，邁克爾加成為親核劑與活化烯烴及炔烴官能團之間的反應，其中親核劑添加於接近於拉電子及共振穩定化活化基團(諸如羰基)之碳碳多鍵。邁克爾加成親核劑稱為「邁克爾供體」，活化親電子烯烴稱為「邁克爾受體」，且兩種組分之反應產物稱為「邁克爾加成物」。邁克爾供體之實例包括但不限於：胺、硫醇、膦、碳陰離子及烷氧化物。邁克爾受體之實例包括但不限於：丙烯酸酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯腈、丙烯醯胺、順丁烯二醯亞胺、氰基丙烯酸酯及乙烯碸、乙烯酮、硝基乙烯、a,b-不飽和醛、乙烯基膦酸酯、丙烯腈、乙烯基吡啶、偶氮化合物、β-酮乙炔及乙炔酯。應進一步注意，任何數目之不同邁克爾受體及/

或混合物可用於獲得或調諧所需物理特性，諸如可撓性、伸長率、硬度、韌度、模數，及物件之疏水性或親水性。例如，邁克爾受體可為單官能性、雙官能性、三官能性及四官能性的，且各基團R可具有不同分子量、鏈長度及分子結構。類似地，邁克爾供體可基於前述特徵選擇或確認。在一個實施例中，列印拋光物件可使用如反應實例1所示之二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯(10.1 mmol)，及二胺哌嗪(10 mmol)而產生。

反應實例1



如第3D圖中所示，在一個實施例中，二丙烯酸酯及二胺可駐留於兩個獨立的儲集器315、316中，且隨後可在彎曲路徑施配噴嘴314之混合區318混合並作為液滴施配，且隨後經氙氣閃光燈熱固化而形成聚合物層。

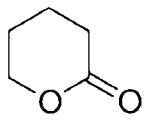
【0178】 存在大量可用於產生邁克爾加成聚合物之有用丙烯酸酯，包括但不限於先前描述之丙烯酸酯A-H。類似地，含有至少兩個一級胺或二級胺基團之胺可包括但不限於先前描述之胺R-T。針對此些化合物之來源包括美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich、美國賓夕法尼亞州埃克斯頓的Sartomer USA、美國康乃狄克州托靈頓市的Dymax公司、美國喬治亞州阿爾法利塔市的Allnex公司、德國路德維希港之BASF及美國德州伍德蘭市的亨斯邁先進材料公司。

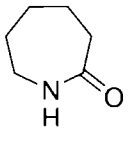
【0179】 在另一個實施例中，列印拋光物件可使用開環聚合(ROP)產生。ROP涉及使環單體開環而產生直鏈、分支鏈及網狀結構聚合物材料。可用於ROP之環單體包括但不限於烯烴、醚、硫醚、胺（例如氮丙啶(aziridine)及噁唑啉(oxazoline)）、硫內酯、二硫化物、硫化物、酸酐、碳酸酯、聚矽氧、磷腈及亞膦酸環氧化物、縮醛及甲縮醛、內酯及內醯胺。環ROP起始材料或起始試劑可為多官能性、單體、寡聚物、聚合物及分支的，且可藉由任何數目之機制開環，包括：自由基ROP (radical ROP; RROP)、陽離子ROP (cationic ROP; CROP)、陰離子ROP (anionic ROP; AROP)及開環置換聚合(ring-opening metathesis polymerization; ROMP)。

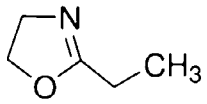
【0180】 在大多數情況下，ROP聚合不產生諸如水之不良副產物，且可向正常產生水副產物之聚合物提供「乾(dry)」路徑，諸如習知可產生聚碳酸脂之縮合聚合。例如，烯酮縮醛(ketene acetal)之ROP可產生不含水副產物之有用聚酯。如上文所提及，另一種實例為涉及帶正電荷中間體或陽離子中間體（陽離子ROP或CROP）的ROP，其可產生聚合物，包括聚縮醛(polyacetal)、1,3,5-三噁烷(1,3,5-trioxane)與環氧烷(oxirane)或1,3,5-三噁烷與1,3-二噁茂烷(1,3-dioxolane)之共聚物、聚四氫呋喃、四氫呋喃與環氧烷之共聚物、聚(3,3-雙(氯-甲基)氧咀)(poly (3,3-bis(chloro-methyl)oxetane))、聚

矽氧烷、次乙亞胺(ethyleneimine)與聚磷腈(polyphosphazene)之聚合物。由ROP產生之有用包括但不限於：聚環辛烯、聚碳酸酯、聚降冰片烯、聚氧化乙烯、聚矽氧烷、聚次乙亞胺、聚乙交酯及聚乳酸。

【0181】 藉由明智選擇環ROP前驅物化學結構，諸如環尺寸、側基取代基以及官能化之程度，可調諧列印拋光物件之物理特性，諸如可撓性、伸長率、硬度及韌度、儲能模數(E')及形成物件之疏水性或親水性。可用於產生列印拋光物件之ROP環單體之實例包括：(U.)產生聚酯之δ-戊內酯、(V.)產生聚醯胺之ε-己內醯胺及(W.)產生聚噁唑啉之2-乙基-2-噁唑啉。

(U.) 

(V.) 

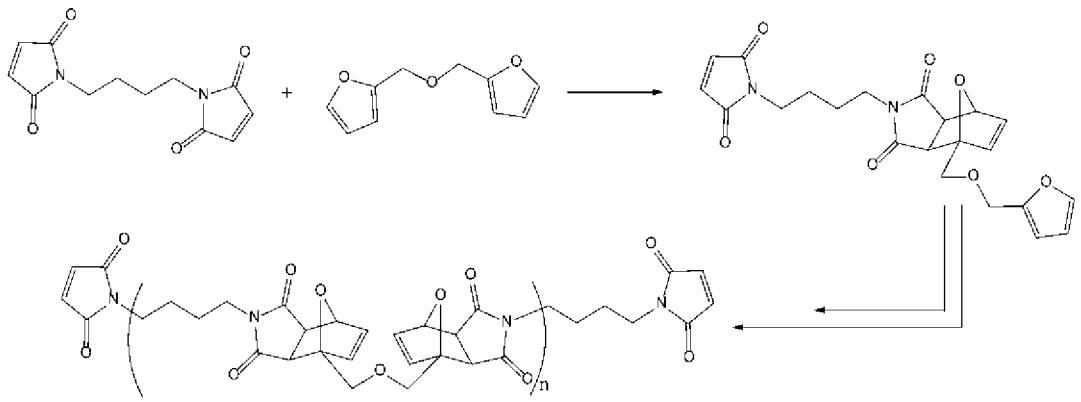
(W.) 

【0182】 在本揭示內容之另一實施例中，狄耳士-阿德爾(Diels-Alder, DA)反應可用於產生列印拋光物件(printed polishing article)。經典DA反應為共軛二烯與第二組分(「親二烯體(dienophile)」)之間的[4+2]環加成(cycloaddition)反應，得到穩定的環己烯衍生物(「加成物(adduct)」)。二烯及親二烯體之選擇可包括含複雜官能基及/或受保護或潛在官能基之環、雜環及高度取代材料。二烯可理解為其中兩個雙鍵由一個單鍵隔開之任何共軛二烯，且親二烯體可為具有較佳接近拉電子基團(electron withdrawing group)之雙鍵之化合物。二烯前驅物可由含共軛二烯之任何5員至8員環構成，共軛二

烯中所有環成員為共軛二烯系統中的碳原子或碳原子與選自氮、氧、硫及其混合之雜原子之混合物。環原子可未經取代或含有供電子取代基（例如，烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、胺基、烷基取代胺基、芳基取代胺基、烷氧基取代胺基及其類似基團）。親二烯體可由能夠歷經DA反應之任何不飽和基團構成。如所提及，親二烯體可為未經取代或經拉電子基團取代，拉電子基團諸如氰基、醯胺基、羧基、羧基酯、硝基或含拉電子基團之芳族環。或者，親二烯體可為與一或多個拉電子基團共軛之環結構內之雙鍵。DA反應亦可顯示熱可逆特徵，其允許藉由增加溫度使加成物去耦合。出於本揭示內容之目的，適合二烯及親二烯體可為能夠參與在典型使用者環境中可能遇到的溫度（諸如見於拋光製程期間之溫度）下不可能經歷逆向或「反轉(retro)」DA反應之DA反應之任何此類材料。在一個實施例中，拋光物件可在遠高於拋光製程期間可見的溫度下循環回單體。

【0183】 在一個實施例中，狄耳士-阿德爾反應可用於產生列印聚合物層及諸如CMP墊之拋光物件。如反應實例2所例示，雙順丁烯二醯亞胺化合物可與二呋喃化合物反應而形成聚合物：

反應實例2

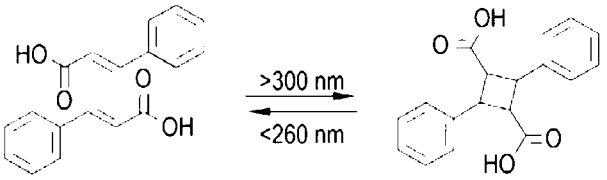


對於聚合，二烯及親二烯體分子之要求為其分別含有由一或多個連接基團隔開的至少兩個二烯或親二烯體反應性位點。而且，DA聚合反應產物可涵蓋直鏈共聚合物、分支鏈聚合物或共聚合物、嵌段共聚合物，星形或樹枝狀聚合物。二烯及親二烯體化合物之一個來源為美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich。

【0184】 在本揭示內容之一實施例中，含光響應基團(photoresponsive group)之芳族化合物可用於產生聚合物層及列印拋光物件。當暴露於UV光時，光響應基團可參與聚合及/或聚合物之部分及/或更大聚合物網狀結構的鍵結。此類型之反應可由在應用適當波長之光（若需要）後可逆轉之[4π + 4π]或[2π + 2π]環加成機制進行。在[4π + 4π]或[2π + 2π]環加成反應之情況下，兩種烯之間可發生光二聚合而形成環丁烷二聚體。有用的光響應單體、寡聚物及聚合物可含有光響應基團，包括但不限於：蒽(anthracene)、肉桂酸、香豆素、胸腺嘧啶(thymine)及二苯乙烯基團，其可由[4π + 4π]或[2π + 2π]環加成機制反應。一個說明性實例為反應實例3，其中肉桂酸歷經

[2π + 2π]環加成反應而產生環丁烷基。應注意，當暴露於UV光源或其他形式之適當波長輻射時，使用經歷[4π + 4π]或[2π + 2π]環加成反應之多官能性單體及寡聚物，此類鍵形成反應可用於產生聚合物材料。[4π + 4π]或[2π + 2π]環加成反應之一個實例可包括反應實例3：

反應實例3

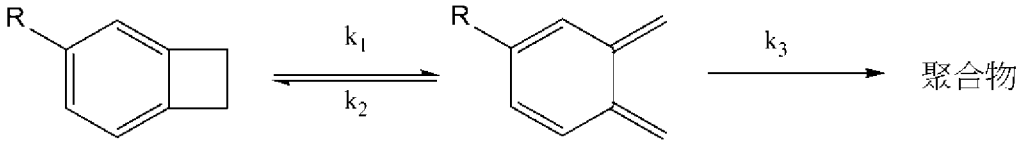


【0185】 一般而言，[4π + 4π]或[2π + 2π]環加成反應或聚合將以約0.1 J/cm^{2}與約500 J/cm^{2}之間的輻射暴露位準於UV輻射波長下起始，歷經約0.1秒與約100秒之時間段。可調節UV輻射量及強度以達成所需轉換位準，此可視膜厚度及其他因素而定。UV輻射可由任何UV來源提供，諸如汞微波弧燈（例如，H燈泡、H+燈泡、D燈泡、Q燈泡及V燈泡類型燈）、脈衝氙氣閃光燈、高效UV光發光二極體陣列及UV雷射。若需要，可使用適合的光學元件以促成輻射或限制只暴露於所需區域。UV輻射可具有約170 nm與約500 nm之間的波長。用於光反應之有用溫度範圍可為約-25℃至約25℃。此些化合物之來源包括美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich。

【0186】 在本揭示內容之另一個實施例中，苯環丁烯(benzocyclobutene; BCB)化合物可用於產生列印拋光物件，諸如CMP墊。苯環丁烯化合物為每分子含有至少

一個BCB基團之熱可聚合單體。如反應實例4所示，第一平衡步驟涉及BCB四員環之熱活化開環，以得到高度反應性鄰伸荏基(k_1/k_2)。此反應性中間體隨後容易地歷經[2π+4π]DA反應(k_3)而形成聚合物。

反應實例4



視其官能性而定，BCB可經聚合而產生熱固性或熱塑性材料，且可在液滴施配之後，使用諸如氙氣閃光燈或IR雷射之任何適合方法固化。聚合物通常在見於拋光製程之溫度下展現優良熱穩定性及機械特性之保持。熟習此項技術者將瞭解可改變BCB之化學結構以獲得所需物理特性，諸如最適於拋光物件之儲能模數(E')、硬度、黏附性、可撓性及伸長率。BCB化合物之來源包括美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich及美國密西根州米德蘭市的Dow Chemical公司（Cyclotene®）。

【0187】 通常，當在先進拋光墊之正常使用期間應用負載時，用於在先進拋光墊內形成更剛性材料之配方形成通常不具有所需位準之伸長率之材料。在一些實施例中，為解決此問題，可能需要將彈性體材料引入配方且因此引入固化材料中，使得可增加形成材料之伸長率，同時維持所需拉伸強度。在一些情況下，此些改良材料可藉由使用基於聚氨酯寡聚物甲基丙烯酸酯之材料與丙烯酸單體組合來達

成。為防止固化施配新配方之能力的任何降級，可使用放熱型材料。

互穿型聚合物網狀結構

【0188】 如上文所論述，本文中描述之積層製程能夠使具有所需特性之材料組成物特定放置於先進拋光墊之特定墊區域，使得可組合所沉積組成物之特性以產生特性為單獨材料之平均特性或特性之「複合(composite)」之拋光墊。在本揭示內容之另一態樣中，已發現平均特性或特性之「複合」可藉由明智選擇選自但不限於表3中之彼等材料的樹脂前驅物組分或本文中描述之其他相關樹脂前驅物組分，藉由在層內及/或逐層地產生或製出材料之「互穿型聚合物網狀結構(interpenetrating polymer network)」，而在層內及/或逐層地進行獨特調諧或調節。

【0189】 互穿型聚合物網狀結構(IPN)可定義為網狀結構中兩種或更多種聚合物與在另一種聚合物存在下合成的聚合物中之至少一者的摻合物。此可產生「實體交聯(physically crosslinked)」網狀結構，其中一種聚合物之聚合物鏈與另一種聚合物形成之網狀結構纏結及/或穿透另一種聚合物形成之網狀結構。各單獨網狀結構保持其單獨特性，使得可達成包括E’30、E’90、E’30/E’90、強度、韌度、壓縮及伸長率之特性的協同改良。IPN可區別於聚合物摻合物之處為IPN可膨脹，但無法溶解於溶劑中，且其中材料潛變及流動被抑制。在一些情況下，由於密切的聚合物纏結及/或網狀結構結構，IPN可稱為

「聚合物合金(polymer alloy)」，藉由IPN可將聚合物摻合物製成化學相容及/或極佳地混合的，以達成所需相形態及相關特性。IPN可經由其多連續結構而區別於其他多種系統或網狀結構，此多連續結構理想地由實體纏結或交錯密切實體接觸但彼此可化學鍵結或不化學鍵結之至少兩種聚合物形成。

【0190】 在本揭示內容之實施例中，IPN用於調諧及調節拋光墊之特性，以在層內及/或逐層地產生所需複合特性，諸如包括E’30、E’90、E’30/E’90、強度、韌度、壓縮及伸長率之彼等特性。在一些實施例中，聚合物可以約1重量%至約50重量%之間、諸如約5重量%至約25重量%之間及約10重量%添加至配方混合物或樹脂前驅物組分之混合物。重要地，聚合物之分子量、鏈長度及分支因包括聚合物可混溶性(miscibility)及混合物黏性之因素而可在聚合物之重量百分比中起作用。例如，直鏈聚合物可比分支聚合物產生更黏性之混合物。在一些實施例中，預固化混合物中之聚合物可對UV光具有惰性，且可不參與與諸如單體或寡聚物之其他官能性樹脂前驅物組分之聚合。在其他實施例中，添加聚合物可含有化學官能性或基團，諸如丙烯酸基及環氧基，其可參與與諸如單體或寡聚物之樹脂前驅物組分之聚合。在本揭示內容中，吾人不限制IPN合成之方法，亦不限制用於產生IPN之樹脂前驅物組分或聚合物之類型。

【0191】 在本揭示內容之其他實施例中，可產生IPN，其中直鏈聚合物可捕獲於可產自諸如單體或寡聚物之樹脂前驅物組分之UV光聚合的生長中交聯網狀結構中。在一種情況下，在亦含有可具有低伸長率之硬交聯材料材料之IPN內可維持直鏈聚合物之特性（例如伸長率），從而產生整體特性之「複合」特性或平均特性。視IPN中的軟、中硬或硬相(hard phase)或材料之連續性、分佈及重量百分比或莫耳百分比而定，IPN可展現寬廣範圍之特性，諸如增強橡膠樣特性至硬高衝擊塑膠特性。在本揭示內容之一些實施例中，可產生具有高可撓性、伸長率（例如100%至400%）及韌度（≧2 Mpa）之含IPN之拋光墊。在一些實施例中，產生含有諸如聚(甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯)（表3之A3）之聚合物的IPN，此聚合物可用於增加拋光墊之伸長率，同時維持適當拉伸強度。表8中呈現表示此些實施例之一些實驗。表8之項目1充當無A3聚合物之實驗對照（非-IPN），項目2-3表示在涉及增加IPN中A3之重量百分比之不同條件下產生的IPN。結果表明在拋光墊中使用IPN之效用。此表中所示之拉伸-伸長率結果係根據ASTM D638拉伸測試方法。

表8

項目編號	材料組成物（見表 3參考名稱）	配方組成 (wt %)	黏性(cP) 70℃	拉伸強度 (Mpa)	伸長率 (%)	彈性回復
1	O8:A3:M2:P5	10:0:90:2	4.5	0.60	~100	是

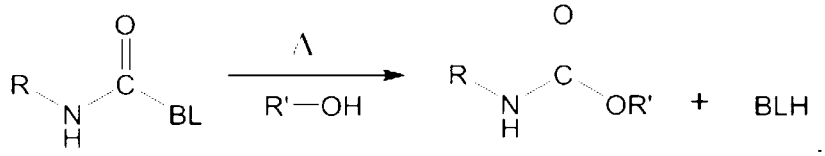
2	O8:A3:M2:P5	10:5:85:2	9.4	1.5 - 1.9	162-211	是
3	O8:A3:M2:P5	10:10:80:2	25.5	1.5-2.0	283-350	是

【0192】 在本揭示內容之其他實施例中，IPN可使用形成墊主體202之各部分之兩種或更多種聚合物材料形成，諸如包括胺甲酸乙酯(urethane)、酯、硫醇-烯及環氧基聚合物之摻合材料。咸信胺聚氨酯丙烯酸酯與含小於5%環氧基之環氧基聚合物之混合物將產生其中環氧基聚合物用作針對聚氨酯丙烯酸酯網狀結構之可塑劑的材料。然而，咸信胺甲酸乙酯與含大於5%環氧基之環氧基聚合物將產生一種材料，其中環氧基聚合物將與影響所形成材料之機械特性（諸如伸長率%、硬度及極限拉伸強度）的聚氨酯丙烯酸酯網狀結構交錯。可用於形成IPN之材料之其他實例包括聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸異丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚(苯乙烯-共-α-甲基苯乙烯)、聚(丙烯酸第三丁酯-共-丙烯酸乙酯-共-甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸苯甲酯)。

【0193】 在一些實施例中，配方混合物或樹脂前驅物組分之混合物可含有約5%與約50%之間的完全溶解入在積層製程（例如，3D列印製程）期間藉由沉積硬體（諸如列印頭）施配之配方中的熱塑性聚合物。咸信在光固化之後含熱塑性聚合物配方將易於形成與熱塑性聚合物交錯而形成互穿型聚合物網狀結構之聚合物。在一個實例中，用於形

成IPN之熱塑性聚合物包括直鏈聚合物，諸如聚氨酯、聚酯、聚醚、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯、聚丙烯、PEEK、PEKK。添加熱塑性聚合物以形成IPN將易於改良固化材料之機械效能，包括儲能模數、損耗模數、拉伸強度、伸長率及可撓性。由於UV固化期間甲基丙烯酸酯聚合物鏈與甲基丙烯酸酯單體之合併為極其困難，因此預聚合甲基丙烯酸酯單體可藉由此直鏈聚合物之溶解而容易地引入滴配方中。

【0194】 在一些實施例中，積層製程可替代性地或亦可包括使用可噴射樹脂前驅物組成物，其包括20-70%光可固化寡聚物/單體及30-80%列印後熱可固化（例如，退火）寡聚物/單體。光可固化部分主要為基於丙烯酸酯（聚酯/聚醚）之配方，且熱可固化部分包括具有二醇之封閉型異氰酸酯，其允許基團在異氰酸酯與二醇之反應中所得之升高退火溫度下解封閉，以形成胺甲酸乙酯，諸如以下反應實例中的情況：



解封閉基團之實例包括分別具有170℃、140℃及170℃解封閉溫度之酚、肟及己內醯胺。封閉異氰酸酯之其他實例包括經苯酚或二乙肟封閉之(甲基)丙烯酸異氰酸根合乙酯，其自(甲基)丙烯酸異氰酸根合乙酯加成苯酚或二乙肟而製備。咸信此些類型之樹脂前驅物組成物將允許高選擇性網狀結構形成，不同於當前大多數選擇性基於電磁輻射

（例如，UV光）遞送提供之能量預算之光可固化墨水。因此，藉由控制所需配方組成物，可更好控制或定製使用此些樹脂前驅物組成物之所形成材料之機械特性，以滿足先進拋光墊內組分之所需需求。

【0195】 在一個實施例中，3D列印聚合物層可含有用於提高存在於形成先進拋光墊200中之選定材料層之一或多個墊特性的無機及/或有機粒子。由於3D列印製程涉及每層至少一種組成物之逐層連續沉積，因此亦可能需要另外沉積安置於墊層上或墊層內之無機或有機粒子以獲得某一墊特性及/或執行某一功能。無機或有機粒子之尺寸可在1奈米(nm)至100微米(μm)範圍內，且可在藉由滴式噴射印表機306施配之前以1重量%與約50重量%之間的比添加至前驅物材料中或添加至未固化列印層中。無機或有機粒子可在先進拋光墊形成製程期間添加以改良極限抗張強度、改良屈服強度、改良一定溫度範圍內之儲能模數的穩定性、改良熱量轉移、調節表面ζ電勢及/或調節表面之表面能量。粒子類型、化學組成物或尺寸及所添加粒子可因應用或待達成之所需效應而改變。在一些實施例中，粒子可包括金屬間化合物、陶瓷、金屬、聚合物及/或金屬氧化物，諸如二氧化鈰、氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、氮化物、碳化物或其組合。在一個實例中，安置於墊上、墊上方或墊內之無機或有機粒子可包括高效能聚合物之粒子，諸如PEEK、PEK、PPS及改良先進拋光墊之機械特性及/或熱導性之其他類似材料。在3D列印拋光墊中經整合之粒子亦

可充當交聯焦點，視裝載重量百分比而定，其可產生更高儲能模數E'。在另一實例中，含諸如二氧化鈰之極性粒子之聚合物組成物可在墊表面具有對極性材料及液體（諸如CMP漿料）之進一步親和力。

先進拋光墊特性

【0196】 形成具有包括至少一個第一拋光元件204及第二拋光元件206之墊主體202之先進拋光墊200的優點為能夠形成具有在由單一材料組成物形成的墊主體中不存在之機械、結構及動態特性的結構。在一些實施例中，需要形成包括至少一個區域之拋光主體202，在此區域中第一拋光元件204安置於第二拋光元件206之一部分（例如，第2A圖中之部分212A）上方且由其支撐。在此配置中，兩種材料及結構配置之特性組合可用於形成具有所需機械、結構及動態特性之先進拋光墊，且改良習知拋光墊設計之拋光效能。

【0197】 可選擇第一拋光元件204及/或第二拋光元件206中之材料的材料及化學結構以藉由使用前述化學物質達成「調諧」主體材料。由此「調諧」主體材料形成的先進拋光墊200具有各種優點，諸如改良的拋光結果、降低的製造成本及延長的墊壽命。在一個實施例中，當作為整體量測時，先進拋光墊200之硬度可在約25肖氏A與約75肖氏D之間，抗張強度在5 MPa與約75 MPa之間，斷裂伸長率在約5%與約350%之間，剪切強度高於約10 MPa且儲能模數E'模數在約5 MPa與約3000 MPa之間。

【0198】 如上文所論述，可選擇用於第一拋光元件204及/或第二拋光元件206中之具有不同機械特性的材料以在拋光基板上達成改良的拋光結果。可藉由選擇拋光元件形成製程期間使用的不同材料、材料組成物及/或挑選不同後沉積處理步驟（例如，固化製程）可產生存在於形成第一拋光元件204及/或第二拋光元件206中之材料的機械特性，諸如儲能模數E’。在一個實施例中，第二拋光元件206可具有較低硬度值及較低儲能模數E’值，而第一拋光元件204可具有較高硬度值及較高儲能模數E’值。在另一實施例中，可在各拋光元件204、206內及/或拋光墊之拋光表面之各種不同位置上調節儲能模數E’。在一個實施例中，第一拋光元件204之硬度可為約40肖氏D標度至約90肖氏D標度。第二拋光元件206之硬度值可在約26肖氏A標度與約95肖氏A標度之間。第一拋光元件204及第二拋光元件206在單一墊主體202內之多個邊界上可各包括共同混合及化學結合在一起的不同化學組成物。

【0199】 在一些實施例中，用於形成第一拋光元件204及第二拋光元件206之材料的硬度、儲能模數E’及/或損耗模數E”各自經配置以改良拋光墊之一或多個拋光製程參數及/或壽命。在一些配置中，用於在先進拋光墊內形成第一拋光元件204及第二拋光元件206之材料的硬度、儲能模數E’及/或損耗模數E”經配置以提供改良的拋光速率及拋光均勻性（例如，WiW均勻性、WtW均勻性）。已發現，藉由控制第二拋光元件206之硬度非常有助於改良所形成

先進拋光墊之拋光均勻性及拋光速率，所述第二拋光元件206大體上如第1F圖至第1G圖、第2A圖以及第2C圖所示般置放，以支撐第一拋光元件。第6A圖至第6B圖一般性說明結構類似於第2A圖所示之先進拋光墊構造之先進拋光墊（亦即，樣本1、樣本2及樣本3）內的拋光元件之不同材料硬度的影響。第6A圖說明先進拋光墊（樣本1、樣本2及樣本3）之類似配置的第二拋光元件之拋光速率對比不同材料硬度的影響之曲線圖。應注意，各樣本中用於收集所示資料之先進拋光墊結構包括類似配置的第一拋光元件204（例如，材料及結構形狀），同時第二拋光元件206之材料特性（例如，硬度）藉由調節第二拋光元件206內硬材料配方之滴與軟材料配方之滴之材料組成物比而改變。在此些實例中，形成用於各樣本之第一拋光元件204，使得其硬度大於第二拋光元件206之硬度，且其具有的肖氏D硬度為約80且儲能模數在1700 MPa與2000 MPa之間。如第6A圖所示，應注意樣本2及樣本3（分別具有80肖氏A硬度及70肖氏A硬度，13 MPa儲能模數及5 MPa儲能模數）相比於具有90肖氏A硬度及43 MPa儲能模數之樣本1具有相對較高平均材料移除速率。然而，如第6B圖所示，相比於樣本1及樣本2，樣本3具有最高拋光速率均勻性。展現高拋光速率非均勻性之先進拋光墊，諸如相比於樣本3之樣本1及樣本2將使基板上之最終拋光結果非均勻。因此，在一些實施例中，需要調節第二拋光元件206內一或多個層之材料組成物比以達成小於90肖氏A硬度之

硬度。在一些配置中，調節第二拋光元件206內一或多個層之材料組成物比，以達成小於80肖氏A硬度之硬度，諸如小於70肖氏A硬度或小於60肖氏A硬度，或小於50肖氏A硬度，或甚至小於40肖氏A硬度。在一些配置中，調節第二拋光元件206內一或多個層之材料組成物比，以達成10肖氏A硬度與80肖氏A硬度之間的硬度，諸如10肖氏A硬度與70肖氏A硬度之間，或甚至20肖氏A硬度與60肖氏A硬度之間。在一些替代實施例中，可期望改變用於形成第二拋光元件206之該等配方中至少一者的樹脂前驅物組成物，以便調節形成第二拋光元件206之材料的硬度。

【0200】 出於本揭示內容之目的且不意欲限制本文中提供之本揭示內容之範疇，表2中概括用於先進拋光墊200中第一拋光元件204及第二拋光元件206的在30℃及90℃下具有所需低、中及/或高儲能模數E'特性(E'30)及(E'90)之材料：

表2

	低儲能模數組成物	中儲能模數組成物	高儲能模數組成物
E'30	5 MPa - 100 MPa	100 MPa - 500 MPa	500 MPa - 3000 MPa
E'90	<17 MPa	<83 MPa	<500 MPa

【0201】 在先進拋光墊200之一個實施例中，複數個第一拋光元件204經配置以在一或多個第二拋光元件206上突出，因此在拋光製程期間使用第一拋光元件204之拋光表面208拋光基板110之表面。在一個實施例中，為了在主體

材料拋光步驟期間保證所需平坦度、拋光效率及減少的凹陷，需要形成第一拋光元件204，其在拋光製程期間使具有諸如表2中定義之高儲能模數E'的材料與基板表面接觸。然而，在一個實施例中，為了在磨亮或殘餘材料清潔步驟期間保證所需平坦度、拋光效率及減少的凹陷，可能需要形成第一拋光元件204，其在拋光製程期間使具有低或中儲能模數E'之材料與基板表面接觸。

【0202】 在一些實施例中，調節第一拋光元件204之儲能模數以使墊上光之效應最小化，墊上光在不進行所使用拋光墊之光滑表面之拋光製程（亦即，墊調節）下使得拋光製程移除率隨時間減少。咸信墊上光由接觸基板表面之材料之塑性變形而引起，其與剪切模數(G')成反比，因為墊表面上之剪切力引起接觸材料之「冷流動」或塑性變形。對於等向性固體，剪切模數一般藉由以下方程式與儲能模數相關：$G' = E'/2(1+\nu)$，其中ν為帕松比。因此，用於形成具有低剪切模數且因此儲能模數之第一拋光元件204之材料將具有較快塑性變形速率且因此較快上光區域之形成速率。因此，亦需要形成材料具有如上文所定義之高儲能模數E'及/或硬度之第一拋光元件204。

【0203】 為了保證可藉由使用墊調節製程而使拋光墊之上光表面更新，亦需要用於形成第一拋光元件204之材料具有所需抗張強度及斷裂伸長百分率。在一些實施例中，用於形成第一拋光元件204之材料的極限抗張強度(ultimate tensile strength; UTS)在約250 psi與

9,000 psi之間。據信用於形成第一拋光元件204之材料的UTS愈高，執行墊調節製程之前、期間或之後拋光墊材料愈耐久且微粒子形成傾向愈小。在一個實例中，用於形成第一拋光元件204之材料的UTS在約5,000 psi與9,000 psi之間。在一些實施例中，用於形成第一拋光元件204之材料的斷裂伸長率在約5%與200%之間。據信用於形成第一拋光元件204之材料的斷裂伸長率愈低，材料將愈少變形，且因此愈容易維持允許磨料捕獲之物捕獲及漿料運送之表面微小紋理或粗糙。在一個實施例中，在約5%與約40%之間調節用於形成經配置以觸碰基板拋光表面之第一拋光元件204之材料的斷裂伸長率。

【0204】 亦需要提供具有所需阻尼特性之拋光墊以減少拋光期間的墊之彈性回彈，其可在處理期間引起凹陷及與墊之環狀變形相關的其他負面屬性。因此，為了補償高儲能模數E'材料在拋光期間接觸基板表面之需要，置放以支撐第一拋光元件204之第二拋光元件206由具有較低儲能模數E'之材料形成。

【0205】 在一個實例中，先進拋光墊200可包括第7A圖中圖示之tan δ特性。第7A圖包括第一拋光墊材料（例如，曲線791）、第二拋光墊材料（例如，曲線792）及先進拋光墊配置（例如，曲線793）的tan δ資料（1 Hz，速率5℃/min），此先進拋光墊配置含有包括第一拋光墊材料（例如，軟材料）或第二拋光墊材料（例如，硬材料）中之任一者。如所說明，tan δ資料含有針對第一及第二材料之獨

立及離散tan δ峰，如曲線791及792所展示。相比而言，先進拋光墊材料之tan δ峰（曲線793）變寬且合併，其指示諸如存在於第二拋光元件206中之第一拋光墊材料與諸如存在於第一拋光元件204中之第二拋光墊材料之間的分子級混合、鏈纏結(chain entanglement)、化學鍵結及/或組成梯度。已發現，在30℃與90℃之間的溫度下，在約0.1與約3之間的tan δ最大值有助於使得凹陷量、平坦化效率及其他相關拋光非均勻性最小化。

【0206】 為了進一步控制製程可重複性，在先進拋光墊中可控制的另一參數為墊材料之「回復率」。第7C圖說明隨溫度變化之儲能模數E'曲線圖，其獲自可形成第一拋光元件204或第二拋光元件206之部分的材料之大量模擬拋光循環。曲線圖780包括複數個曲線，其在各拋光循環期間量測當拋光墊自約30℃之起始溫度加熱至約90℃之最終穩定狀態拋光溫度（例如，儲能模數值788）時且當墊自約90℃冷卻至約30℃之最終溫度時儲能模數E'自最初起始儲能模數值776之下降數。出於說明目的且為清楚論述，第7C圖中之曲線圖說明三個拋光循環之資料，其包括第一拋光循環，包括曲線782及783；第二拋光循環，包括曲線784及785；及第三拋光循環，包括曲線786及787。如第7C圖中所展示，在各循環777-779結束時，所量測儲能模數因存在於拋光墊材料及/或聚合的材料之鍵結結構之至少部分的重新配置中之鬆弛而下降，當在拋光製程期間施加較高負載時其可能出現於較高拋光溫度下。大量連

續循環之後材料回復之程度稱為材料之「回復」能力。回復通常量測為自起始點776至穩定平衡點779之材料特性（例如，儲能模數）量值之下降百分率，其在拋光循環中之同一點上量測。回復率可藉由量測結束值789與起始值790之比乘以一百計算。為了保證拋光製程穩定性，一般需要拋光墊中之材料回復率儘可能大，且因此咸信回復率需為至少大於50%，或甚至大於或等於約70%，此些值使用經配置以模擬CMP製程之動態機械分析(dynamic mechanical analysis; DMA)測試獲得。在一個實例中，DMA測試時長在約5-10分鐘之間，諸如時長約8分鐘，且最大溫度變化率為約5℃/min，其意欲模擬標準CMP製程。DMA測試用於仿真因基板、漿料、扣環及拋光墊之間的摩擦而發生於拋光器上之加熱。熱量傾向於在拋光進行時積聚，且隨後在基板處理步驟之間因正常流體對流或熱量遠離墊傳導而驟冷。在一些實施例中，為了保證拋光墊具有所需回復率且因此保證拋光製程穩定，需要調節前驅物配方之組成物及/或固化製程參數，從而控制形成層中之應力及/或交聯程度。在一些實施例中，亦可需要熱處理、電漿處理、化學處理先進拋光墊之表面及/或將其暴露於電磁輻射，以在用於拋光製程之前改良表面及/或整體材料特性。在實例中，可需要熱處理先進拋光墊之部分，諸如在形成各部分固化層或形成多個部分固化層之後，或甚至在形成整個先進拋光墊之後熱處理先進拋光墊之至少一部分。

【0207】 參考第6E圖至第6F圖，已發現第一拋光元件204相對於第二拋光元件206之結構配置亦可用於控件控制拋光製程可重複性並改良拋光製程之拋光速率。一種此類結構配置係關於所形成先進拋光墊中第一拋光元件204相對於第二拋光元件206之實體佈置，且在本文中稱為所形成先進拋光墊內第一拋光元件204之總暴露表面積與體積比(surface area to volume ratio; SAVR)。咸信，藉由控制第一拋光元件204相對於第二拋光元件206之相對實體佈置及用於形成第一拋光元件204及/或第二拋光元件206之材料的機械特性（例如，熱導性、硬度、損耗模數、拋光接觸面積等）來調節總暴露表面積與體積比，可極大改良拋光製程可重複性及基板拋光速率以及其他拋光參數。在一個實例中，第一拋光元件204內材料之機械特性包括小於約6.0 E-6 m^2/s，諸如在約1.0E-7 m^2/s與6.0E-6 m^2/s之間的熱擴散率(m^2/s)。

【0208】 第6E圖說明由第二拋光元件206支撐之兩個第一拋光元件204_{A1}及204_{A2}，使得第一拋光元件204_{A1}及204_{A2}中每一者之一部分嵌入第二拋光元件206之一部分內。第二拋光元件206具有由拋光工具中（未圖示）之組件支撐之底部表面2061。第一拋光元件之嵌入區在本文中一般描述為未暴露部分2041，且未嵌入第二拋光元件206內之第一拋光元件之部分在本文中稱為暴露部分2040。第一拋光元件204_{A1}及204_{A2}中每一者具有自第二拋光元件206之表面2060延伸至各第一拋光元件204之頂表面

2011之特徵高度2021。在第一拋光元件組內形成之第一拋光元件204_{A1}及204_{A2}具有間距2020，視先進拋光墊之配置而定，該間距可恆定或在X-Y平面內變化。在一些實施例中，如第2A圖及第2F-2K圖所示，陣列內之間距2020可以徑向方向（例如，X-Y平面）定向及圓弧方向（例如，X-Y平面）定向，且如上文所論述，該間距可恆定或在此些方向中之一或多者中變化。

【0209】 結構上，第一拋光元件204_{A1}、204_{A2}各自具有包括位於第二拋光元件206之表面2060上方之側邊2010之部分及拋光期間放置基板之頂表面2011。在一個實例中，第一拋光元件（其類似於第2A圖中所示之第一拋光元件配置）具有視各第一拋光元件之徑向位置（例如，不同直徑之同心環）而變化之總表面面積。然而，在另一實例中，對於類似於第2C圖中所示之第一拋光元件配置之第一拋光元件，各第一拋光元件之總暴露表面積可能不會在兩個第一拋光元件之間變化。一般而言，各第一拋光元件204之總暴露表面積(total exposed surface area; TESA)包括基板接觸面積(substrate contact area; SCA)，其為頂表面2011之面積，及第一拋光元件之總暴露側壁面積，其為各側2010之暴露部分之面積總和。應注意，總表面接觸面積（一般為拋光基板時接觸之面積）為先進拋光墊中所有第一拋光元件204之所有頂表面2011面積之總和。然而，接觸面積百分比為第一拋光元件204之總接觸面積除以拋光墊之總墊表面面積（例如，π

$D^2/4$，其中D係襯墊之外徑）。第一拋光元件之體積(V)一般為第一拋光元件204之總內體積，諸如第2C圖中所示之第一拋光元件204之圓柱體之體積。然而，具有類似橫截面形狀（諸如具有相同徑向寬度（例如，第2A圖中之寬度214）或特徵尺寸（例如，第2C圖中之長度208L)、在第二拋光元件206內之嵌入深度及拋光元件高度）之第一拋光元件204的總暴露表面積與體積比(SAVR)（例如，SAVR = TESA/V）一般將對於用於形成先進拋光墊之陣列中的各第一拋光元件204具有相同的總暴露表面積與體積比。

【0210】 第6F圖說明各由獨立的第二拋光元件206支撐且具有不同特徵高度2021_{B1}、2021_{B2}之兩個第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}。在拋光製程期間，第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}中每一者之頂表面與相應基板之間產生之摩擦產生遠離各第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}之頂表面傳導之熱通量2071或熱通量2072。一般而言，若針對各此些配置而言，頂表面2011之表面特性及用於拋光基板之拋光參數保持相同，則熱通量2071、2072將為類似的。然而，已發現第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}之暴露表面面積及體積對拋光製程結果具有影響，其部分由正常拋光期間不同配置之第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}中達成的溫度差造成。製程溫度增加一般將導致用於形成不同配置之第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}中每一者的含聚合物材料之機械特性的減弱。而且，應注意更高拋光溫度一般增加拋光製程之拋

光速率，且兩個基板之間的拋光製程條件之變化一般對大多數拋光製程不合需要。

【0211】 參考第6F圖，由拋光漿料相對於第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}之暴露表面移動而產生之對流熱轉移將移除拋光製程期間產生的熱之至少一部分。在拋光期間，拋光漿料之溫度通常低於第一拋光元件204_{B1}及204_{B2}之頂表面（例如，接觸表面）之正常溫度。因此，至少由於：1)暴露表面積的差，其影響不同配置之第一拋光元件與漿料進行熱交換之能力，2)因特徵高度差造成的第二拋光材料206之絕緣效果差異，及3)第一拋光元件之質量（例如，體積）差，第一拋光元件204_{B1}及第一拋光元件204_{B2}之拋光製程結果將不同。第6C圖說明標準拋光製程期間第一拋光元件之特徵高度2021對移除速率之影響。如第6F圖所示，材料移除速率將隨特徵高度減少而增加。第6D圖說明特徵高度2021對總暴露表面積與體積比之影響。據信，由所形成第一拋光元件之總暴露表面積與體積比產生的結構及熱影響導致第6C圖中所示的不同配置之各第一拋光元件（例如，不同特徵高度2021）之拋光製程結果差異。

【0212】 應注意，由於「墊調節(pad condition)」含聚合物拋光墊之需要，打磨第一拋光元件之頂表面2011之動作將在拋光墊之整個壽命期減小特徵高度2021。然而，在先進拋光墊藉由墊調節製程打磨時，特徵高度2021之變化將使總暴露表面積與體積比變化，且因此使拋光製程結果變化。因此，已發現需要在先進拋光墊中配置第一拋光元

件204，使總暴露表面積與體積比在拋光墊之整個壽命期間保持穩定。在一些實施例中，設計部分嵌入第二拋光元件206內之第一拋光元件204之總暴露表面積與體積比以具有小於20/毫米(mm^{-1})之總暴露表面積與體積比。在另一實例中，總暴露表面積與體積比小於15 mm^{-1}，諸如小於10 mm^{-1}，或甚至小於8 mm^{-1}。

【0213】 在一些實施例中，設計先進拋光墊中之第一拋光元件204，使得總暴露表面積與體積比在穩定區間內，例如SAVR小於20 mm^{-1}，且增加及/或控制第一拋光元件204之孔隙度，使得頂表面2011處之漿料滯留以所需方式維持。已發現，將多孔特徵添加至第一拋光元件204之表面亦可用於使所形成第一拋光元件204中晶圓之間的溫度變化穩定化，如類似於藉由調節總暴露表面積與體積比所發現的。在一個實例中，形成所形成第一拋光元件之孔隙度，使得材料之熱擴散率(m^2/s)在約1.0E-7 m^2/s與6.0E-6 m^2/s之間。第一拋光元件204內之孔之平均孔尺寸可為約50 nm或以上，諸如約1 μm至約150 μm，且其空隙體積分數為約1%至約50%。

【0214】 可用於控制拋光製程可重複性並改良拋光製程之拋光速率之另一種先進拋光墊結構配置包括所形成先進拋光墊中之第一拋光元件204之基板接觸面積(substrate contact area; SCA)。一般而言，基板接觸面積（為拋光基板時接觸之面積）為先進拋光墊中所有第一拋光元件204之所有頂表面2011之面積的總和。然而，接觸面積百

分比為第一拋光元件204之總表面接觸面積除以拋光墊之總墊表面積（例如，$\pi D^2/4$，其中D係襯墊之外徑）。第6G圖說明形成於先進拋光墊中之第一拋光元件（樣本4及樣本5）之拋光材料移除速率對接觸面積百分比之曲線圖。第6H圖說明形成於先進拋光墊中之第一拋光元件（樣本4及樣本5）之平均拋光製程溫度對接觸面積百分比之曲線圖。如第6G圖所示，藉由將先進拋光墊之接觸面積百分率自50%變為40%，可將中度材料移除速率自約3000埃/分變為約3300埃/分，或材料移除速率增加10%。如第6H圖所示，藉由將先進拋光墊之接觸面積百分率自50%變為40%，可將中度處理溫度自約53℃變為約56℃，或製程溫度增加6%。因此，在一些配置中，調節第一拋光元件204之接觸面積百分比，以達成小於40%，諸如小於35%，或小於30%，或小於25%，或甚至小於20%之接觸面積百分比。在一些配置中，調節第一拋光元件204之接觸面積百分比，以使其在1%與40%之間，諸如在10%與40%之間，或在10%與30%之間，或在10%與20%之間。

【0215】 亦咸信，為了維持基板上最佳拋光均勻性及拋光效能，應按需要控制且調節墊材料之E’30:E’90。為此，在一個實施例中，一或多個形成墊材料（例如，用於形成第一拋光元件204之材料）及/或整體先進拋光墊200的E’30:E’90比可大於或等於6，諸如在約6與約15之間。拋光墊可在約25℃至約90℃之溫度範圍內具有穩定的儲能模數E’，以使得E’30/E’90儲能模數E’比落入約6與約

30之間的範圍內，其中E'30為30℃下之儲能模數E’且E’90為90℃下之儲能模數E’。E’30:E’90比為6或更高之拋光墊有助於減少在低於正常處理期間可見的穩定狀態處理溫度下使用高儲能模數E’材料時經常產生的刮痕型缺陷。換言之，隨著在處理期間與基板接觸之材料中溫度升高，此些材料將比具有較低E’30:E’90比之材料易於較大程度地變軟，其將因此易於減小刮擦基板表面之可能性。拋光製程期間的材料軟化可以不利方式影響製程之基板與基板穩定性。然而，高E’30:E’90比材料可能在拋光製程之最初部分（例如，10-40秒）期間需要高儲能模數拋光表面材料中為有用的，且隨後當溫度持續增加至拋光表面材料變柔性之程度時，拋光表面材料以減少磨光或刮痕模式完成拋光製程。

【0216】 在一些實施例中，需要控制先進拋光墊之各個區段之熱導率以允許控制一或多個拋光製程。在一個實施例中，需要在拋光表面之方向（諸如第1A圖至第2K圖中之Z方向）上增加整體先進拋光墊之熱導率。在此實例中，在Z方向上優於傳統拋光墊配方之熱導率增加允許拋光墊表面溫度維持在低溫下，因為能夠更易於將處理期間拋光墊表面上產生的熱量傳導至大熱質量及/或置放先進拋光墊之經常冷卻拋光平台上。降低的拋光製程溫度將減少在拋光一批基板之第一基板與此批之最後基板（例如，第25個基板）時經常可見的拋光製程變化性，且減弱經常存在於此批基板中聚合材料中之材料特性（例如，儲能模數E’、E’

比等）之退化。或者，在一些實施例中，需要在垂直於拋光表面之方向（諸如第1A圖中之Z方向）上減小整體先進拋光墊之熱導率。在此情況下，在Z方向上優於傳統拋光墊配方之熱導性減弱允許拋光墊表面溫度在拋光期間快速上升至平衡處理溫度，因為拋光墊將處理期間拋光墊表面上產生的熱量傳導至置放先進拋光墊之拋光平台上的能力減弱。經常較高但更穩定的拋光製程溫度亦可用於減少在拋光一批基板之第一基板與此批之最後基板（例如，第25個基板）時經常可見的拋光製程變化性。

【0217】 因此，在一些實施例中，在形成製程期間需要將一或多種填充劑、粒子或其他材料添加至第一拋光元件204及/或第二拋光元件206中，從而藉由使用本文中描述之一或多個積層製程在拋光墊內之任何方向（例如，X、Y或Z方向）上調節先進拋光墊200之熱導率。已藉由添加包括石墨、碳黑、碳纖維及氮化物之導熱填充劑而以傳統方式加強聚合物之熱導性，因此拋光墊配方及組成物可含有諸如金屬氮化物材料，諸如氮化硼(BN)或氮化鋁(AlN)之導熱粒子及化合物，從而增加拋光墊之熱導率。舉例而言，不具有導熱填充劑之習知拋光墊之熱導率在25℃下可為約0.1 W/m•K至約0.5 W/m•K。在一個實施例中，以配方計約10 wt%將熱導率為約250 W/m•K之氮化硼添加至拋光墊中。含氮化硼層可在接觸經拋光基板且因拋光期間產生的摩擦拋光力而可能經受最多加熱之墊表面上及/或附近沉積。在一個實施例中，額外氮化硼粒子將拋光墊

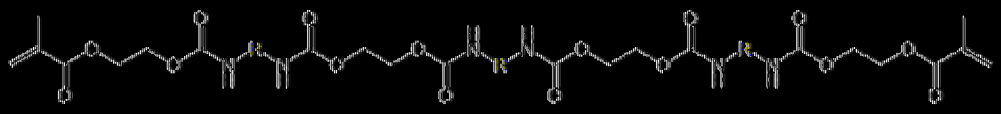
之熱導率自約10%增加至約25%，且因此增加拋光墊壽命約兩倍。在另一實施例中，諸如第一拋光元件204之拋光表面上或附近的聚合物層可含有有助於移除基板金屬及/或金屬氧化物之粒子。

【0218】 在一個實施例中，表面層中二氧化矽粒子之重量百分比可為配方之約0.1重量%至約30重量%，諸如10重量%，且其可增加此類塗層之肖氏硬度及模數約10%至約50%。在一個實施例中，粒子表面可經化學改質，因此粒子可在3D拋光墊墨水中良好混合及/或懸浮，且因此更容易施配而無相分離。化學改質包括界面活性劑類分子藉由諸如矽烷偶合劑之「偶合劑」化學結合至粒子之極性表面。可能有用的其他偶合劑包括鈦酸鹽及鋯酸鹽。偶合劑化學結合、偶合或附接至粒子可藉由諸如水解及縮合之化學反應進行。本文中描述之偶合劑及相關化學化合物購自大量來源，包括美國賓夕法尼亞州莫里斯維爾的Gelest股份有限公司及美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich化學公司。

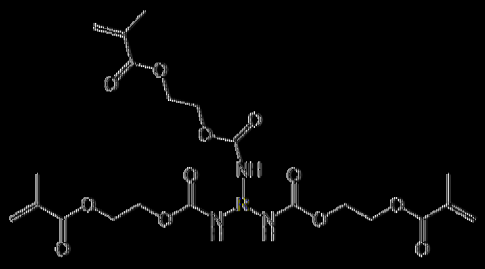
【0219】 控制及/或調諧所形成先進拋光墊材料之機械效能（諸如模數、拉伸強度、伸長率、可撓性及壓縮性）之製程亦將視積層製程之光固化動力學控制及操控而定，包括調控寡聚物/單體立體阻礙及氧濃度。光固化（光聚合）之動力學對於先進拋光墊之積層製造具有重要性。聚合動力學可受以下劇烈影響：1)墨水寡聚物及單體之分子立體阻礙及2）氧抑制喚醒自由基活性。

(0220) 對於立體阻礙(steric hindrance)，強立體阻礙減弱光固化動力學，且因此減弱積層製程期間形成之材料之可固化性，從而可允許調諧機械效能。在一些情況下，樹脂前驅物組成物含有用於增加立體阻礙而改良所形成材料之機械效能之寡聚物及單體，諸如藉由摻合基於甲基丙烯酸酯之寡聚物及/或單體與基於丙烯酸酯之寡聚物及/或單體。換言之，藉由積層製程形成之材料之伸長率可藉由管理基於甲基丙烯酸酯之寡聚物及/或單體與基於丙烯酸酯之寡聚物及/或單體之比率而得以控制。基於甲基丙烯酸酯之寡聚物之實例展示如下，其包括雙官能性寡聚物甲基丙烯酸酯(X1)及三官能性寡聚物甲基丙烯酸酯(X2)。

(X1.)

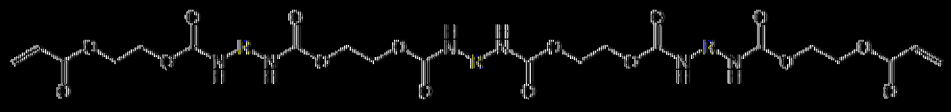


(X2.)

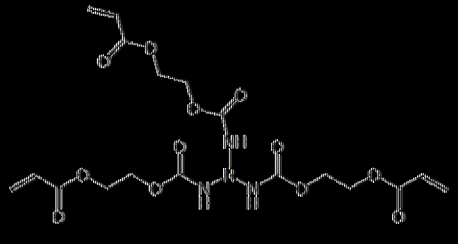


基於丙烯酸酯之寡聚物之實例展示如下，其包括雙官能性寡聚物丙烯酸酯(Y1)及三官能性寡聚物丙烯酸酯(Y2)。

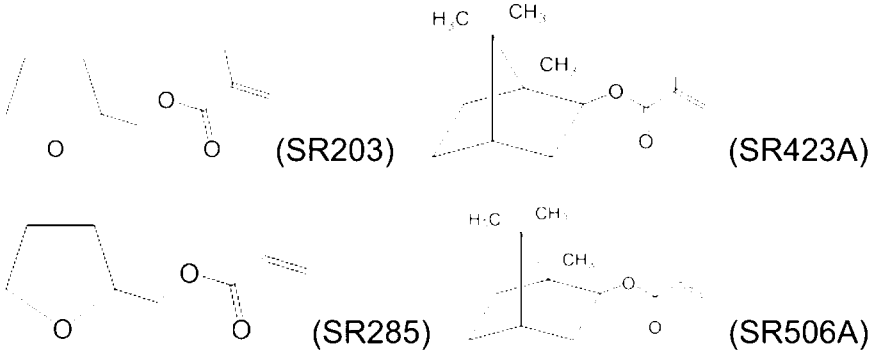
(Y1.)



(Y2.)



【0221】 而且，基於丙烯酸酯之寡聚物及單體，及基於甲基丙烯酸酯之寡聚物及單體之特定實例可包括基於甲基丙烯酸酯之材料SR203及SR423A，及基於丙烯酸酯之材料SR285及SR506A，可購自Sartomer。



甲基丙烯酸酯寡聚物之典型實例包括CN1963及CN1964，其亦可購自Sartomer。增強的材料機械特性在拋光製程期間向先進拋光墊之機械效能提供益處。例如，增強的伸長率可促進先進拋光墊之移除速率、晶圓間拋光非均勻性(wafer-to-wafer polishing non-uniformity; WTWNU)、晶圓內非均勻性(with-in-wafer non-uniformity; WIWNU)及極化效率。

【0222】 關於所形成材料之機械特性之氧效應，積層製造環境中反應性氣體濃度（例如，氧氣）之操控亦可有助於調諧所形成材料之表面特性（例如，親水性、滴之所形成動態接觸角）及機械特性。如上文所指出，藉由移除各種大氣污染物（例如，空氣）來控制積層製造工具內環境之組成，可控制積層製造工具內進行之製程以改良製程可重複性、製程產率並改良所形成層之特性。在一些實施例中，

藉由使惰性氣體流過而控制圍繞列印頭308A-B及所形成層之表面之環境中的氣體組成物。惰性氣體之實例可包括氮氣(N_2)及氬氣(Ar)，其以形成實質上層流流經製程環境之流速提供。藉由遞送惰性氣體穿過製程環境，可控制氧濃度，以控制沉積材料之可固化性。在一個實例中，基於一丙烯酸酯系樣本(acrylate based sample)的傅立葉轉換紅外光譜學(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)特徵化（見下表A），發現在標準大氣環境（亦即，環境條件）中使用UV LED照射源時產生之表面固化百分率為約44%，而用氮氣掃吹相同環境時，表面固化等級為約88%。在另一實例中，基於另一丙烯酸酯系樣本的FT-IR特徵化，發現在標準大氣環境（亦即，環境條件）中使用標準UV照射來源時產生之表面固化百分率為約52%，而用氮氣掃吹相同環境時，表面固化等級為約96%。UV及UV LED下之動態接觸角自在無氮氣掃吹之情況下的30°-50°變為在氮氣掃吹環境下的60°-80°。

表A

樣本	源	層厚度 (μm)	輻射能 (mJ/cm^2)	表面固化% (環境)	底部固化% (環境)	表面固化% (N_2毯覆)	底部固化% (N_2毯覆)
1	UV	125	12	52	84	96	88
2	UV-LED	125	12	44	80	88	88

先進拋光配方實例

【0223】 如上所述，在一些實施例中，用於形成兩個或兩個以上拋光元件（諸如第一拋光元件204及第二拋光元件206）之至少一個的一或多種材料由連續沉積及後沉積處理至少一種固化樹脂前驅物組成物而形成。一般而言，在積層製造系統350之前驅物遞送區段353中執行的前驅物調配製程期間混合的固化樹脂前驅物組成物將包括含有官能性寡聚物、反應性稀釋劑及固化組分（諸如起始劑）之樹脂前驅物組成物的配方。表3中列出一些此等組分之實例。

表3

參考名稱	材料資訊	官能度	Tg (℃)	UTS (psi)	伸長率 %
O1	脂族聚氨酯丙烯酸酯寡聚物	2	27	5378	79
O2	脂族六官能性聚氨酯丙烯酸酯	6	145	11,000	1
O3	低黏度二丙烯酸酯寡聚物	2	26	1,600	10
O4	脂族六官能性丙烯酸酯	6	120		
O5	多官能性聚氨酯丙烯酸酯寡聚物	3.4	46	3045	2
O6	脂族聚氨酯二丙烯酸酯寡聚物 1	2	不適用	不適用	不適用
O7	脂族聚氨酯丙烯酸酯寡聚物 2	不適用	不適用	不適用	不適用
O8	脂族聚酯聚氨酯二丙烯酸酯與脂族二丙烯酸酯之摻合物	2+2	不適用	不適用	不適用
O9	丙烯酸寡聚物	不適用	不適用	不適用	不適用
M1	二丙二醇二丙烯酸酯	2	104	2938	5
M2	2-丙烯酸、2-苯氧基乙酯	1	5	19	236
M3	丙烯酸第三丁酯 (Tertiary-butyl cyclohexanol acrylate ; TBCHA)	1	41		
M4	聚醚改質聚二甲基矽氧烷				

M5	CTFA 2 醚	1	32	-	-
M6	EOEO-EA	1	-54	-	-
M7	2-(((丁基胺基)羰基)氧基)乙酯	1	-3		
M8	丙烯酸四氫呋喃酯	1	-12		
M9	四官能性聚醚丙烯酸酯	4	不適用	不適用	不適用
M10	丙烯酸異冰片酯	1	不適用	不適用	不適用
M11	2-[[(丁基胺基)羰基]氧基]丙烯酸乙酯	1	不適用	不適用	不適用
P1	2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮	不適用	不適用	不適用	不適用
P2	4-苯基二苯基酮(4-Phenylbenzophenone)	不適用	不適用	不適用	不適用
P3	醯基膦氧化物	不適用	不適用	不適用	不適用
P4	雙苯甲醯基醯基膦氧化物	不適用	不適用	不適用	不適用
P5	P1 與 P3 之摻合物	不適用	不適用	不適用	不適用
A1	丙烯酸化胺協合劑	<1	不適用	不適用	不適用
A2	聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸銨非遷移界面活性劑				
A3	甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯共聚物		52		

官能性寡聚物之實例可見於表3中項目O1-O9。官能性反應性稀釋劑及其他添加劑之實例可見於表3中項目

M1-M11。固化組分之實例見於表3中項目P1-P5。見於表3中之項目O1-O3、O7-O9、M1-M3、M5-M6及M8-M10購自Sartomer USA，M11購自美國IGM Resins，項目O4購自南韓Miwon Specialty Chemicals股份有限公司，項目O5-O6購自美國喬治亞州阿爾法利塔市的Allnex公司，項目M4購自德國BYK-Gardner GmbH，項目M7購自Rahn USA股份有限公司且項目P1-P5及A1購自Ciba Specialty Chemicals股份有限公司及Rahn USA股份有限公司。A2購自奧克拉荷馬州土爾沙市的Montello股份有限公司。共聚物A3購自美國密蘇里州聖路易市的Sigma-Aldrich化學公司。

【0224】 本文中描述之積層製程之一個優點包括能夠形成具有可基於墊主體結構內所使用之各種材料之材料組成物及結構配置調節之特性的先進拋光墊。下文資訊提供一些材料配方之一些實例及在此些配方及/或處理技術中改變各種組分對形成先進拋光墊所需之一些特性的影響，此先進拋光墊將達成優於習知拋光墊設計之改良拋光結果。此等實例中提供之資訊可用於形成先進拋光墊200之至少一部分，諸如第一拋光元件204、第二拋光元件206或第一拋光元件204與第二拋光元件206之部分。本文中提供之實例不意欲限制本文中提供之本揭示內容範疇，因為其他類似化學配方及處理技術可用於調節本文中描述的一些特性。上文及下文描述之固化樹脂前驅物組成物組分的實例意欲

作為比較實例，且熟習此項技術者可自各種來源發現其他適合單體/寡聚物以達成所需特性。反應性稀釋劑之一些實例為丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛基癸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛丙烯酸酯、己內酯丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯(isobornylacrylate; IBOA)及烷氧基化甲基丙烯酸十二烷基酯。前述材料購自Sigma-Aldrich，且亦可獲自Sartomer USA及/或Rahn AG USA（SR系列203、217、238、242、306、339、355、368、420、484、502、506A、508、SR 531、550、585、495B、256、257、285、611、506、833S及9003B；CD系列421A、535、545、553、590、730及9075；Genomer系列1116、1117、1119、1121、1122、5142、5161、5275、6058、7151及7210；Genocure系列，BP、PBZ、PMP、DETX、ITX、LBC、LBP、TPO及TPO-L；及Miramer系列，M120、M130、M140、M164、M166及M170）。Photomer 4184可獲自美國IGM Resins。雙官能性交聯劑之一些實例為雙酚A甘油酯二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯及1,4-丁二醇二丙烯酸酯，其可獲自Sigma-Aldrich。寡聚物之一些實例可包括脂族寡聚物（CN系列131、131B、132、152、508、549、2910、3100及3105，購自Sartomer USA）；聚酯丙烯酸酯寡聚物（CN系列292、293、294E、299、704、2200、2203、2207、2261、2261LV、2262、

2264、2267、2270、2271E、2273、2279、2282、2283、2285及2303，購自Sartomer USA）；及脂族聚氨酯寡聚物（CN系列929、959、961H81、962、969、964A85、965、968、980、986、989、991、992、996、2921、9001、9007、9013、9178及9783，購自SartomerUSA）。試劑或添加劑可供應自BYK，諸如3550、3560、307、378、1791、1794、9077、A515、A535、JET9510、JET9511、P9908、UV3500、UV3535、DISPERBYK168及DISPERBYK2008。第一類光起始劑可來自BASF，諸如Irgacure系列184、2022、2100、250、270、295、369、379、500、651、TPO、TPO-L、754、784、819、907、1173或4265。其他官能性寡聚物及樹脂前驅物組成物組分可購自Allnex公司，諸如Ebecryl系列(EB)：40、53、80、81、83、110、114、130、140、150、152、154、168、170、180、220、230、242、246、264、265、270、271、284、303、350、411、436、438、450、452、524、571、600、605、608、657、745、809、810、811、812、830、860、870、871、885、888、889、893、1258、1290、1291、1300、1360、1710、3200、3201、3411、3415、3418、3500、3600、3700、3701、3720、4265、4827、4833、4849、4858、4883、5129、7100、8100、8296、8301、8311、8402、8405、8411、8412、8413、8414、8465、8501、8602、8701、

8702、8804、8807、8808及8810。諸如三乙醇胺(triethanol amine; TEA)及Hitenol及Maxemul商標材料之無及非遷移（可聚合）界面活性劑獲自美國奧克拉荷馬州土爾沙市的Sigma-Aldrich、Montello股份有限公司及美國德拉瓦州紐卡斯爾市的的Croda股份有限公司。

實例1-儲能模數E’及E’30:E’90比對照實例

【0225】 藉由使用積層製程在先進拋光墊之所需區域中具有所需儲能模數E'及E'30:E'90比之材料的選擇、調配及/或形成為確保由先進拋光墊達成的拋光結果在基板上均勻之重要因素。應注意，儲能模數E'為形成材料之固有材料特性，其由固化聚合材料內之化學鍵結引起。可使用動態機械分析(dynamic mechanical analysis; DMA)技術在諸如30℃及90℃之所需溫度下量測儲能模數。下表4中說明含有不同儲能模數之配方的實例。

表4

項目編號	材料組成物（參見表3參考名稱）	配方組成物(wt%)	E’30 (MPa)	E’90 (MPa)	E’30/E’90
1	O1:M3	45:55	404	3.6	113.6
2	O1:M1	45:55	1595	169.5	9.4
3	O1:M3:M1:M2	45:22:22:11	680	10.4	65.3
4	O4:O1: M3:M1:M2	30:15:22:22:11	925	385.4	2.4
5	O4:O1:O3:M3:M1:M2:M4:P1	22.5:22.5:0.6:22:11:22:0.2:2	1536		8.9
6	O1:O3:M8:M7:M4:P1	42.5:0.6:34.5:23:0.2:2	4.4		1.3
7	O1:O2:M1:M3:P3:P2	11.65:5.826:8.54	1700-	100-300	

	:A1	4:12.816:0.776:0.098:0.292	2300		
8	O6:M9:M10:O3:M4:P3:P2:A1	3.799:5.698:9.497:0.038:0.019:0.38:0.142:0.427	900-1400	20-80	
9	O1:M3:M1:O2:P4:P2:A1:A2:O3:M4	24.10:26.51:24.65:12.05:1.61:0.20:0.60:9.97:0.20:0.10			

【0226】 參考表3及表4中之項目1及2，產生含有官能度比其他樹脂前驅物組分高的樹脂前驅物組分（例如，單體、寡聚物、反應性稀釋劑及含有化學活性官能基或片段之其他材料）導致不同溫度下儲能模數增加，同時可降低形成材料之E’30:E’90比。在配方中將樹脂前驅物組分自官能度為1之類型M3改成官能度為2之樹脂前驅物組分類型M1在30℃下增加儲能模數E'接近400%，同時E’30:E’90比跌至其原始值之約8%。類似地，比較表4中之項目3與4，吾人將注意藉由將多官能性寡聚物添加至儲能模數在不同溫度下可適度增加之配方中，同時可極大降低所形成材料之E’30:E’90比。因此，藉由將官能度為6之多官能性寡聚物O4添加至配方，30℃下之儲能模數E’僅增加136%，同時E’30:E’90比跌至其原始值之約4%。儘管不意欲受理論束縛，但咸信由於將組分添加至具有增加的官能度之滴配方中，增加形成聚合物材料內之交聯程度在較高溫度（例如，90℃）下對儲能模數E’具有顯著影響且因此對E’30:E’90比具有顯著影響。因此，在本揭示內容之一些實施例中，官能度為2或更大之前驅物組分在用於形成先進

拋光墊200中較硬材料區域（例如，第一拋光元件204）之配方中使用。以相同方式，先進拋光墊200之較軟區域可由使用官能度比拋光墊中較硬區域小之配方而形成。因此，在本揭示內容之一些實施例中，官能度為2或更小之前驅物組分在用於形成先進拋光墊200中較軟材料區域（例如，第二拋光元件206）之配方中使用。

【0227】 在本揭示內容之其他實施例中，可產生較大40 kg批之高模數配方，諸如表4中項目7及項目8所示例之彼等者。在此些及其他實施例中，可增加多官能性樹脂前驅物組分之量，使達成高程度之交聯，同時亦確保配方具有允許其使用如本文中描述之積層製程施配之黏性（例如，70℃下5 cP至30 cP）。例如，來源於項目7之材料含有六官能性聚氨酯丙烯酸酯O1並顯示高模數及穩定E’30:E’90模數比。類似之剛性高模數拋光墊材料可自項目8配方產生，此項目8配方含有四官能性丙烯酸酯稀釋劑（項目M9）。顯著地，利用項目8配方產生之拋光墊顯示在約2500埃/分至約3500埃/分之間的有利的高氧化物移除速率（使用基於鈰之拋光漿料），中值移除速率為約3000埃/分。項目8配方在多個拋光實驗之過程中亦顯示「熱穩定性(thermal stability)」範圍，其中墊溫度僅自約27℃變至約31℃，中值溫度為約30℃。

【0228】 在本揭示內容之其他實施例中，已發現可調諧或改質包括但不限於表4之項目7之配方，以產生新的親水性或「喜水性(water loving)」拋光墊材料及/或墊表面，

其具有增強的墊拋光特性，諸如在典型拋光製程溫度下之高基板移除速率。特定言之，具有高移除速率之新的親水性拋光墊可藉由在配方中添加可聚合界面活性劑產生，諸如表4之項目9所示之配方。在此實例中，適當量之可聚合界面活化劑可添加至配方以藉由使用本文中描述之積層製程產生親水性而非疏水性的新拋光墊材料。在一些情況下，可聚合界面活性劑亦可稱為非遷移界面活性劑(non-migratory surfactant; NMS)或「表面農夫(surfamer)」。NMS材料不遷移入或遷移出或擴散或擴散出材料，因為其共價鍵結至配方中之其他聚合樹脂前驅物組分，諸如寡聚物及單體，或與其共聚合。NMS官能性及/或共聚合機制不限於本揭示內容，且因此NMS可含有引起此類共聚合之任何適合官能基，諸如雙鍵或另一不飽和位點，其可藉由自由基機制共聚合，諸如藉由與丙烯酸酯及/或諸如本文中揭示之彼等的任何適合樹脂前驅物組分之自由基反應。一般而言，NMS可含有可參與任何化學反應、轉變或相互作用之化學官能性，包括但不限於：合成、分解、單置換、雙置換、氧化/還原、酸/鹼、親核取代、親電子取代及自由取代及加成/消除反應。

【0229】 NMS材料及界面活性劑一般有利於產生活性表面塗層及材料分散體或凝膠，因為其可形成穩定膠束，其中界面活化劑之親水性部分與水性溶劑或介質相互作用，而分子之疏水性部分可使膠束內之粒子或凝膠穩定化。習知介面活性劑及NMS介面活性劑可包括但不限於：陰離子

及/或非離子化合物或其部分，諸如鹼金屬或烷基、芳基或烷基芳基之銨鹽、硫酸鹽、磺酸鹽、磷酸鹽或磷酸酯、烷基磺酸、磺基丁二酸鹽、脂肪酸及乙氧基化醇或乙氧基化酚。通常用於典型製程之NMS或介面活化劑之量可以粒子、流體、單體及/或樹脂前驅物組分之重量計在約0.1重量%至6重量%之間。

【0230】 拋光漿料亦通常使用界面活性劑以使磨料粒子及其他組分穩定化並懸浮。咸信，一些水性漿料乳液將不與習知拋光墊表面相互作用，因為墊表面具有相斥或疏水性特徵。有利地，本文中提供之本揭示內容之實施例利用NMS材料以形成親水性拋光墊配方，從而產生具有一表面的拋光墊，該表面具有將允許其與大多數習知拋光漿料（諸如水基拋光漿料）相互作用之表面能量。特定言之，咸信含有共價鍵結NMS材料之新的拋光墊及/或新的拋光墊表面提供界面活性劑樣墊表面（例如，動態接觸角小於60°），其在拋光墊-漿料-基板界面與拋光漿料化學反應且因此使拋光漿料穩定化。咸信，由於漿料藉由暴露墊表面之親水性而順利地維持於墊表面與基板之間，因此使用含NMS配方形成之墊表面提供增加的基板材料移除速率。可為有用的非遷移界面活性劑包括Hitenol、Maxemul及E-Sperse商標材料，其分別購自美國奧克拉荷馬州土爾沙市的Montello股份有限公司及美國德拉瓦州紐卡斯爾市的Croda股份有限公司及美國南卡羅來納州格林維爾縣的Ethox Chemicals有限責任公司。

【0231】 預期藉由NMS材料改質之拋光墊在與水性拋光漿料接觸時顯示增加的表面可濕性及減小的接觸角。此係因為親水性墊表面能(hydrophilic pad surface energy)(單位達因(Dyne))與漿料或漿料滴之親水性墊表面能更接近匹配，使滴與墊表面相互作用並擴散出疏水性表面。在一些實施例中，親水性墊材料可展現在墊表面上增加的漿料相互作用及漿料輸送，咸信其係由於NMS改質表面與漿料之相互作用造成。此類材料可顯示約60度之水墊表面動態接觸角，諸如在約10度至約60度之間，及在約20度至約60度之間，及在約30度至約60度之間，及在約40度至約60度之間，及在約50度至約60度之間。

【0232】 在一個實施例中，為疏水性配方之項目7可藉由添加可聚合界面活化劑及其他適當材料改質，以產生由表4之項目9表示之新的親水性配方。與使用項目7配方形成之疏水性對照樣本相比，使用項目9配方形成之親水性拋光墊在拋光期間顯示增加的氧化矽移除速率。在一個實施例中，來源於項目9親水性配方之襯墊展現比項目7疏水性墊材料大約1.5倍之移除速率。例如，藉由項目9配方形成之墊材料展現在約2200埃/分至約2400埃/分之間的移除速率，中值速率為約2350埃/分。相比而言，來源於疏水性項目7配方之拋光墊展現在約1470埃/分至約1685埃/分之間的移除速率，中值速率為約1590埃/分。

【0233】 由於基板表面打磨而產生之摩擦，材料之移除速率一般易於隨拋光製程溫度增加而增加。此反映於拋光製

程之一個實施例中，其中項目9之親水性墊展現在約26℃至約29℃之間的製程溫度，中值溫度為約28℃。相比而言，來源於疏水性項目7配方之疏水性襯墊之溫度展現在約20℃至約23℃之間的顯著較低製程溫度，中值溫度為約22℃。在本揭示內容之另一個實施例中，在拋光製程期間觀察到類似加熱行為，其中項目9之親水性墊展現在約44℃至約49℃之間的製程溫度，中值溫度為約48℃。相比而言，來源於疏水性項目7配方之疏水性墊之溫度展現在約37℃至約42℃之間的顯著較低製程溫度，中值溫度為約40℃。

實例2–儲能模數E'及回復率對照實例

【0234】 下表5中說明可用於調節用於先進拋光墊中之材料的儲能模數E'及回復率(%)之不同配方的實例。

表5

項目編號	材料組成物（參見表3參考名稱）	配方組成物(wt%)	E'30 (MPa)	UTS (MPa)	E'30/E'90	斷裂伸長率%	回復率%
1	O1:O2:M3:M1:M2	40:5:10:10:35	347	9.8	19	38.5	40
2	O1:O2:M3:M1:M2	25:5:10:50:10	1930	19.5	11	1.9	86

【0235】 參考表5中之項目1及2，吾人將注意藉由調節配方中各種組分之量可達成較低溫度（例如，30℃）下之儲

能模數E’增加，回復率(%)增加及斷裂伸長百分率減小。咸信，30℃下儲能模數E'、回復率(%)及斷裂伸長率特性之顯著變化主要歸因於具有高玻璃轉變溫度(glass transition temperature; Tg)之化學組分百分率增加。吾人將注意諸如樹脂前驅物組分M2之具有低玻璃轉變溫度（例如，Tg = 5℃）之材料將易於在室溫下較軟，而諸如樹脂前驅物組分M1之具有高玻璃轉變溫度（例如，Tg = 104℃）之材料將易於在接近室溫之溫度下較硬且更易碎。在此實例中吾人將注意，儘管官能度為2之多官能性寡聚物O1之百分率略微降低，且官能度亦為2之樹脂前驅物組分M1之百分率顯著增加，但E’30:E’90比之變化僅適度改變。因此，咸信由表5中項目1及2之組成物形成的聚合物材料之交聯密度很可能類似，其受兩種材料之E’30:E’90比之十分適度變化支援。因此，在一些實施例中，可在配方中增加具有高玻璃轉變溫度之前驅物組分以形成具有較高儲能模數E’、更大硬度、處理期間的更大恢復百分率及更小斷裂伸長率之材料。類似地，在一些實施例中，可增加配方中具有低玻璃轉變溫度之前驅物組分以形成具有較低儲能模數E’、較低硬度及更大斷裂伸長率之材料。

【0236】 在一些實施例中，需要在用於形成低儲能模數E’材料之滴配方中調節各種組分，以使得玻璃轉變溫度(Tg)小於或等於40℃之組分的量大於玻璃轉變溫度(Tg)大於40℃之組分的量。類似地，在一些實施例中，需要在用於

形成高儲能模數E’材料之滴配方中調節各種組分，以使得玻璃轉變溫度(Tg)大於40℃之組分的量大於玻璃轉變溫度(Tg)小於或等於約40℃之組分的量。在一些實施例中，用於形成先進拋光墊中之低儲能模數E’材料之滴配方中的一或多種樹脂前驅物組分材料之玻璃轉變溫度(Tg)小於或等於40℃，且用於形成同一先進拋光墊種之較高儲能模數E’材料之滴配方中的一或多種樹脂前驅物組分材料之玻璃轉變溫度(Tg)大於或等於40℃。

【0237】 在一些實施例中，先進拋光墊中之所形成低儲能模數E’材料具有玻璃轉變溫度(Tg)，使得所形成材料之tan δ在25℃與90℃之間的溫度範圍內大於0.25。在一些實施例中，滴配方中之一或多種樹脂前驅物組分材料用於在先進拋光墊中形成低儲能模數E’材料。

【0238】 **實例3**–接觸角對照實例

【0239】 如上文結合第3C圖所論述，下表6中說明可用於調節滴之接觸角之沉積於表面上的不同配方之實例。如上文所指出，已發現藉由至少控制以下：1)積層製程期間施配滴中組分之組成物、2)先前形成層之固化量、3)來自固化裝置之能量之量、4)安置施配滴之表面上之組成物及5)滴組成物中固化劑（例如，光起始劑）之量，可控制施配滴之接觸角α以改良控制由本文中描述之積層製程形成的特徵之解析度。

表6

項	材料組成物(參見	配方組成物	E’30	接觸角	E’30/E’90	回復率

目編號	表3參考名稱）	(wt%)	(MPa)	(°)		(%)
1	O1:O2:M1:M2: P1	22:18:30:30:<1	2078	30	9.4	85
2	O1:O2:M1:M2: O3:M4:P1:P2: A1	22.5:22.5:30:2 5:0.06:0.02:<1: <1:<1	1353	60	4	82
3	O1:O2:M1:M2: O3:M4:P1:P2: A1	27.5:17.5:30:2 5:0.06:0.02:<1: <1:<1	2632	90	4.4	79

【0240】 參考表6中之項目1、2及3，吾人將注意藉由調節配方中各種組分之量，可調節固化滴或「固定」滴在由同一或類似滴配方形成的表面上之接觸角。咸信接觸角之顯著變化可藉由調節施配滴之配方中官能性單體（例如，項目M1-M2及M4）及光起始劑組分（例如，項目P1、P2及A1）之類型及量來達成。

【0241】 滴配方之接觸角可經由以下而改良：1)確保可達成至少部分地固化滴之機械特性的完全或整體固化光起始劑（例如，第一類光起始劑）、2)使用諸如二苯基酮之第二類光起始劑及胺協合劑，其實現藉由減弱O_2在環境中淬滅經由UV暴露產生的自由基（例如，第二類光起始劑）之能力而快速表面固化及3)易於使施配滴表面或多或少極性之表面改質劑。可例如使用表面改質劑，以使得當親水性

未固化樹脂滴沉積於疏水性表面上時，可改變施配滴之表面能量。此將導致較大接觸角，且因此確保滴不使表面「濕潤(wet)」。防止表面濕潤將允許隨後沉積之滴垂直積累（例如，Z方向）。當滴逐一水平接近彼此定位時，需要防止表面之水平濕潤，因此垂直形成特徵之側壁將相對於斜坡形狀而垂直形成。此接觸角改良確保在一個沉積於另一個之頂部時列印特徵之側壁為垂直或具有平緩斜坡。此解析度在先進拋光墊中很重要，因為貫穿各拋光製程拋光特徵之基板接觸區域需要維持在一致接觸區域下，及/或因為貫穿墊之壽命墊拋光材料需藉由拋光或墊調節來移除。

【0242】 **實例4**–低儲能模數E'調諧實例

【0243】 當與較高儲能模數E'組合時，在先進拋光墊之各種區域中具有所需低儲能模數E'及所需E'30:E'90比之材料的選擇、配方及/或形成可為確保可調節先進拋光墊之靜態及動態相關機械特性以達成所需拋光結果之重要因素。下表7中說明含有不同儲能模數E'之配方實例。

表7

項目編號	材料組成物（參見表3參考名稱）	配方組成物(wt%)	E'30 (MPa)	E'90 (MPa)	E'30/E'90
1	O1:O5:M3:M5:M6:P1	25:25:21.4:14.3:14.3:<1	88	20	4.4
2	O8:M8:O9:O3:M4:P5	27:40:33:0.3:0.1:2	25.2	5.2	4.8
3	O1: M3:M2	45:27.5:27.5:<1	17.9	3.1	5.9

【0244】 參考表7中之項目1及3，如上文實例1中類似指出，吾人將注意藉由產生含有官能度為2或更大且具有不同玻璃轉變溫度(Tg)之多官能性寡聚物的配方，可調節不同溫度下之儲能模數E’，同時所形成材料之E’30:E’90比可保持恆定。舉例而言，藉由將官能度為3.4之多官能性寡聚物O5添加至配方，30℃下儲能模數E’可增加接近500%，同時E’30:E’90比僅跌至其原始值之約75%。儘管不意欲受理論束縛，但咸信當與具有相對較低玻璃轉變溫度Tg之樹脂前驅物組分組合使用時，由於將多官能性寡聚物O5組分添加至滴配方中而增加所形成聚合物材料內之交聯程度在較低溫度（例如，30℃）下對儲能模數E’具有顯著影響。因此，在本揭示內容之一些實施例中，官能度為2或更大的樹脂前驅物組分可與具有相對較低玻璃轉變溫度Tg之樹脂前驅物組分組合使用，從而在先進拋光墊200中形成更軟材料區域（例如，第二拋光元件206）。此外，在本揭示內容之一些實施例中，官能度為2或更小之前驅物組分及官能性寡聚物在用於形成先進拋光墊200中更軟材料區域（例如，第二拋光元件206）之配方中使用。吾人進一步注意到，比率調節及樹脂前驅物組分識別可有利地產生呈所需E’30:E’90比之高伸長率材料，如表7之項目2所例示，其中材料展現約82%至約114%之伸長率及約4.8之E’30:E’90。在本揭示內容之另一個實施例中，產生展現約80%至約195%伸長率之高伸長率材料，其中樹脂前驅物組分O7:M10:M11:P5之重量%比可為約15:10:75:2。

類似地，可以以下比率：O1:M7:M8:O3:M4:P1組合樹脂前驅物組分而產生穩定E’30:E’90材料，且其中當相對重量%比(kg)為約16.537:8.949:13.424:0.233:0.078:0.778時可產生40 kg批料。按照上述實施例及實例，可藉由明智選擇樹脂前驅物組分及其比例，同時亦確保配方具有允許其使用本文中描述之積層製程而施配之黏性（例如，70℃下15 cP至30 cP），可平衡硬度及伸長率。

【0245】 在一些實施例中，期望藉由控制在樹脂前驅物組成物中之寡聚物對單體的相對量(或亦在本文中稱為控制寡聚物-單體比)，以便控制由樹脂前驅物組成物形成之固化材料之交聯量，從而控制先進拋光墊中一或多個拋光元件204、206之特性。藉由控制樹脂前驅物組成物中之寡聚物-單體比，可進一步控制所形成材料之特性（例如，機械效能、動態效能、拋光效能等）。在一些配置中，單體之分子量小於600。在一些配置中，寡聚物之分子量為600或以上，諸如分子量大於1000。在一些配置中，寡聚物-單體比定義為寡聚物組分與單體組分之重量比，且通常選擇此寡聚物-單體比以達成所需強度及模數。在一些實施方式中，寡聚物-單體比為約3:1至約1:19。在一些實施方式中，寡聚物-單體比在約3:1至約1:3範圍內（例如，比為2:1至1:2；比為1:1至1:3；比為3:1至1:1）。在一個實例中，1:1之寡聚物-單體比可用於達成期望韌度特性，諸如伸長率及儲能模數E’，同時維持形成配方之可列印性。

在一些實施例中，需要選擇大於1:1比之寡聚物-單體比，且因此含有更大量之寡聚物與單體重量比。寡聚物-單體比大於1:1之樹脂前驅物組成物可用於在先進拋光墊200中形成更具韌性或更具彈性之材料區（例如，第一拋光元件204）。在一些實施例中，需要選擇小於1:1比之寡聚物-單體比，且因此含有更大量之寡聚物與單體重量比。寡聚物-單體比小於1:1之樹脂前驅物組成物可用於在先進拋光墊200中形成更具韌性更具彈性之材料區（例如，第二拋光元件206）。

【0246】 **實例5**–先進拋光墊特性實例

【0247】 如上文所論述，本文中描述之積層製程能夠使具有所需特性之材料組成物特定放置於先進拋光墊之特定墊區域，使得可組合所沉積組成物之特性以產生特性為單獨材料之平均特性或特性之「複合」的拋光墊。在一個實例中，可形成先進拋光墊，因此以使其在所需溫度範圍內具有所需平均損耗角正切(tan δ)特性。第8A圖中之曲線821-823、曲線831-833及曲線841說明不同配置及/或裝載先進拋光墊隨溫度變化之平均tan δ特性。

【0248】 第8B圖及第8C圖為用於產生第8A圖中展示之tan δ與溫度資料的先進拋光墊之兩種基本配置的側橫截面視圖。見於第8A圖之曲線821-823中之tan δ對溫度資料係使用DMA技術收集的，此技術使第8B圖中所展示類型之先進拋光墊樣本在Z方向上裝載懸臂樣本之測試設備中循環。見於第8A圖之曲線831-833中之tan δ對溫度資

料係使用DMA技術收集的，此技術使第8B圖中所展示類型之先進拋光墊樣本在X方向（例如，平行於形成層）上裝載懸臂樣本之測試設備中循環。見於第8A圖之曲線841中之tan δ對溫度資料係使用DMA技術收集的，此技術使第8C圖中所展示類型之先進拋光墊樣本在Z方向上裝載懸臂測試樣本之測試設備中循環。在所有測試期間，以5℃/min之變化率將先進拋光墊樣本自-81℃之溫度加熱至95℃之溫度。

【0249】 第8B圖說明先進拋光墊200之一部分，其含有使用本文中描述之積層製程形成的第一拋光墊材料801及第二拋光墊材料802之離散層，因此形成層平行於X-Y平面對準且在Z方向上堆疊。第一拋光墊材料801包括具有低玻璃轉變溫度(Tg)之低儲能模數聚氨酯丙烯酸酯材料，且第二拋光墊材料802包括具有高玻璃轉變溫度(Tg)之高儲能模數聚氨酯丙烯酸酯材料。第一拋光墊材料801及第二拋光墊材料802之層在Z方向上各分別具有厚度810及811。

【0250】 再參考第8A圖，所標繪資料含有針對第一拋光墊材料801及第二拋光墊材料802之獨立及離散tan δ峰，如曲線801C及802C所展示。由曲線821-823及曲線831-833說明在第8B圖中展示之先進拋光墊配置上執行的DMA測試之tan δ資料，且由曲線841說明在第8C圖中展示之先進拋光墊配置上執行的DMA測試之tan δ資料。

【0251】 曲線821、822及823說明在測試期間當裝載於Z方向上時改變第8B圖中展示的各層之厚度及相對間距之

影響。曲線821說明第8B圖中展示之先進拋光墊結構之tanδ隨溫度變化的曲線圖，其具有第一拋光墊材料801與第二拋光墊材料802之50:50組成物，且因此具有在Z方向上各層之相等厚度810及811。第一樣本中之厚度810及811均為0.16 mm（0.006吋）。曲線822說明用於產生曲線821之相同普遍先進拋光墊結構之tan δ隨溫度變化的曲線圖，例外為第一材料801及第二材料802之層的厚度810及811均大兩倍。類似地，曲線823說明用於產生曲線821之相同普遍先進拋光墊結構之tan δ隨溫度變化的曲線圖，例外為第一拋光墊材料801及第二拋光墊材料802之層的厚度810及811均大三倍。吾人將注意曲線821、822及823均展示存在於個別材料801及802中之摻合或平均特性，如藉由兩個清晰的峰（例如，峰825及826）及tanδ資料中各峰量值之降低可見。見於曲線821、822及823中之兩個峰可指示第一拋光墊材料與第二拋光墊材料之間形成的分子級混合、鏈纏結(chain entanglement)及/或化學鍵結。因此，在一些實施例中，分子級混合、鏈纏結及/或化學鍵結可合需要地在先進拋光墊內形成於第一拋光元件中之第一材料組成物與第二拋光元件中之第二材料組成物之間，其可有助於改良所形成先進拋光墊之特性（例如，tan δ、E’30:E’90比、E’30等）。

【0252】 曲線831、832及833說明在測試期間當裝載於X方向上時改變第8B圖中展示的各層之厚度及相對間距之影響。曲線831說明第8B圖中展示之先進拋光墊結構之

tanδ隨溫度變化的曲線圖，其具有第一拋光墊材料801與第二拋光墊材料802之50:50組成物，且因此具有在Z方向上各層之相等厚度810及811。第一樣本中之厚度810及811均為0.16 mm（0.006吋）。曲線832說明用於產生曲線831之相同普遍先進拋光墊結構之tan δ隨溫度變化的曲線圖，例外為第一材料801及第二材料802之層的厚度810及811大兩倍。類似地，曲線833說明用於產生曲線831之相同普遍先進拋光墊結構之tan δ隨溫度變化的曲線圖，例外為第一拋光墊材料801及第二拋光墊材料802之層的厚度810及811均大三倍。吾人將注意曲線931展示存在於個別材料801及802中之摻合或平均特性，如藉由兩個清晰的峰（例如，峰835及836）及tanδ資料中各峰量值之降低可見。同時曲線932及833僅展示存在於個別材料801及802中之特性的較小摻合或平均，如藉由不具有兩個清晰的峰可見。

【0253】 第8C圖說明含有亦使用積層製程形成之第一拋光墊特徵815及基底層816之先進拋光墊800的一部分，因此第一拋光墊特徵815由基底層816支撐，且在Z方向（例如，第2A圖中之項目204a）上對準。在此配置中，基底層816包括第一拋光墊材料801之固定滴與第二拋光墊材料802之固定滴之50:50「摻合物」（亦即，1:1材料組成物比）。第一拋光墊特徵815及基底層816之厚度各分別具有在X方向上對準之寬度818及819。曲線841說明在先進拋光墊200之平均或「複合」特性上形成組成「摻合」拋

光墊元件之影響。吾人將注意曲線841展示存在於基底層816之個別材料801及802中之特性的摻合或平均，如藉由兩個清晰的峰（例如，峰845及846）及tan δ資料中各峰量值之降低可見。見於曲線841中之兩個峰可指示基底層816內第一拋光墊材料與第二拋光墊材料之間形成的分子級混合、鏈纏結及/或化學鍵結。

【0254】 見於第8A圖中之tan δ與溫度資料說明關於裝載方向（例如，曲線821及841）上之層之結構間距或厚度可對先進拋光墊內tan δ平均特性具有極大影響。參考曲線831、832及833，吾人將注意，隨著較硬及較軟材料層之間的間距增加，當在平行於形成層定向之定向（例如，X方向）上裝載時，更多較硬材料之特性易於主導所形成拋光墊之特性。然而，參考曲線821、822及823，吾人將注意較硬及較軟材料層之間的間距對配置有在垂直於裝載方向之定向上對準的拋光特徵之所形成先進拋光墊的特性幾乎無影響，因為所量測tan δ對溫度不隨特徵厚度增加而顯著改變。因此，藉由控制一或多個層相對於裝載方向之結構定向及先進拋光墊內「硬」層及「軟」層之相對間距，可調節一或多種墊特性（例如，tan δ），從而更好控制先進拋光墊之拋光製程效能。

替代性墊結構設計

【0255】 第9圖係根據本揭示內容之一個實施例的拋光墊900之示意性透視截面視圖。拋光墊900包括類似於列印拋光墊之第二拋光元件206的軟或低儲能模數E’材料之第二

拋光元件902。類似於第二拋光元件206，第二拋光元件902可由可包括聚氨酯及脂族片段之一或多個彈性聚合物組成物形成。拋光墊900包括自第二拋光元件902延伸之複數個表面特徵906。表面特徵906之外表面908可由軟或低E'材料，或軟或低儲能模數E'材料組成物形成。在一個實施例中，表面特徵906之外表面908可由與第二拋光元件902相同的材料或相同的材料組成物形成。表面特徵906亦可包括嵌入其中之硬特徵904。硬或高儲能模數E'特徵904可由比表面特徵906硬之材料或材料組成物形成。硬或高儲能模數E'特徵904可由類似於先進拋光墊之硬或高儲能模數E'特徵204之材料形成，包括交聯聚合物組成物及含芳族基團組成物。所嵌入硬特徵904改變表面特徵906之有效硬度，且因此提供拋光所需之目標墊硬度。外表面908之軟或低儲能模數E'聚合層可用於減少經拋光基板上之缺陷且改良平坦度。或者，軟或低儲能模數E'聚合物材料可列印於本揭示內容之提供相同益處之其他拋光墊的表面上。

【0256】 第10圖係具有一或多個觀察窗1010之拋光墊1000之示意性透視截面視圖。拋光墊1000可具有墊主體1002。墊主體1002可包括一或多個軟或低儲能模數E'特徵1006及自第二拋光元件1006延伸之複數個第一拋光元件1004以用於拋光。第二拋光元件1006及第一拋光元件1004可由類似於先進拋光墊200之第二拋光元件206及第

一拋光元件204的材料形成。第一拋光元件1004可以根據本揭示內容之任何適合圖案排列。

【0257】 一或多個觀察窗1010可由透明材料或組成物形成以允許觀察經拋光之基板。觀察窗1010可完全由及/或大約部分由第二拋光元件1006或第一拋光元件1004形成。在一些實施例中，觀察窗1010可由實質上透明之材料形成，且因此能夠傳輸自用於CMP光學端點偵測系統中之雷射及/或白光源發射之光。光學透明度應足夠高以在由端點偵測系統之光學偵測器使用的光束之波長範圍內提供至少約25%（例如，至少約50%、至少約80%、至少約90%、至少約95%）光透射率。典型光學端點偵測波長範圍包括可見光光譜（例如，約400 nm至約800 nm）、紫外(ultraviolet; UV)光譜（例如，約300 nm至約400 nm）及/或紅外光譜（例如，約800 nm至約1550 nm）。在一個實施例中，觀察窗1010由在280-800 nm之間波長處透射率> 35%之材料形成。在一個實施例中，觀察窗1010由在280-399 nm之間波長處透射率> 35%，且在400-800 nm之間波長處透射率> 70%之材料形成。在一些實施例中，觀察窗1010由具有與拋光漿料大約相同低折射率且具有高光學透明度之材料形成，從而減少自空氣/窗/水界面之反射且改良經由觀察窗1010而往返於基板之光的透射率。

【0258】 在一個實施例中，觀察窗1010可由包括聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate; PMMA)之透明

列印材料形成。在另一實施例中，使用含有環氧基之透明聚合組成物形成此窗，其中此些組成物可使用陽離子固化來固化且可提供額外透明度及更少收縮。在類似實施例中，此窗可由經歷陽離子固化與自由基固化之組成物的混合物形成。在另一實施例中，此窗可藉由另一製程產生，且可以機械方式插入由3D製程形成的拋光墊中之預成形開口中。

【0259】 第11圖係包括背托層1106之拋光墊1100的示意性透視截面視圖。拋光墊1100包括第二拋光元件1104及自第二拋光元件1104突出之複數個第一拋光元件1102。拋光墊1100可類似於上文描述之拋光墊200、900、1000中之任一者，例外為背托層1106附接至第二拋光元件1104。背托層1106可向拋光墊800提供所需可壓縮性。背托層1106亦可用於改變拋光墊1100之整體機械特性以達成所需硬度及/或具有所需儲能模數E'及損耗模數E"。背托層1106之硬度值可小於80肖氏A標度。在一個實施例中，背托層1106可由諸如聚氨酯或聚矽氧烷（聚矽氧）之開孔或閉孔發泡體形成，因此在壓力下此些孔瓦解且背托層1106壓縮。在另一實施例中，背托層1106可由天然橡膠、EPDM橡膠（乙烯丙烯二烯單體）、腈或氯丁橡膠（聚氯丁二烯）形成。

【0260】 在一個實施例中，第一拋光元件204及第二拋光元件206之材料對來自拋光漿料之襲擊具有化學抵抗性。在另一實施例中，第一拋光元件204及第二拋光元件206

之材料為親水性的。拋光墊之親水性及疏水性可由熟習此項技術者明智選擇配方化學物質來調節。

【0261】 儘管本文中描述之拋光墊形狀為圓形，但根據本揭示內容之拋光粒子可包括任何適合形狀，諸如經配置以在拋光期間直線移動之拋光腹板。

【0262】 與傳統拋光墊相比，本文中揭示之先進拋光墊具有幾個製造及成本相關優點。舉例而言，傳統拋光墊一般包括受由諸如發泡體之軟或低儲能模數E'材料形成的副墊支撐之經加工及紋理化拋光表面，從而獲得針對拋光基板之目標硬度及/或儲能模數E'。然而，藉由選擇具有各種機械特性之材料及調節先進拋光墊上形成的不同特徵之尺寸及排列，可在先進拋光墊之墊主體中達成相同特性而無需副墊。因此，先進拋光墊藉由免除副墊需要而降低使用者之所有權成本。

【0263】 拋光下一代IC元件將所需之拋光墊設計之增加的複雜性極大增加此等拋光墊之製造複雜性。存在可用於製造此等複雜墊設計之一些態樣的非積層製造型製程及/或減除製程。此等製程可包括多材料射出成形及/或連續步驟UV澆鑄而由單一離散材料形成材料層。隨後，此等形成步驟通常繼之以使用拋光、碾磨或雷射切除操作或其他減除技術之加工及後處理。

【0264】 儘管前述關於本揭示內容之實施例，但在不背離其基本範疇之情況下可設計本揭示內容之其他及進一步實施例，且其範疇由以下申請專利範圍確定。

【符號說明】

【0265】

100：拋光台

102：平台

103：支撐表面

104：中心軸

106A：硬拋光墊

106B：低儲能模數E拋光墊

106：拋光墊

107A：凸起

107B：變形

108：承載頭

109：扣環

110A：層

110B：元件特徵

110：基板

111：可撓性隔板

112：拋光表面

114：中心軸

116：拋光流體

118：遞送臂

120：墊調節組件

122：調節臂

124：致動器

126：致動器

128：墊調節盤

150：高度

151：高度

200：先進拋光墊

200a：先進拋光墊

200b：先進拋光墊

200c：先進拋光墊

200d：先進拋光墊

200e：先進拋光墊

200f：先進拋光墊設計

200g：拋光墊設計

200h：拋光墊

200i：拋光墊設計

200j：拋光墊設計

200k：拋光墊設計

202：墊主體

203：支撐表面

204：第一拋光元件

204a：第一拋光元件

204b：第一拋光元件

204c：第一拋光元件

204d：第一拋光元件

204e：第一拋光元件

204f：同心拋光特徵

204g：分段第一拋光元件

204h：螺旋形第一拋光元件

204i：第一拋光元件

204j：第一拋光元件

204k：第一拋光元件

206：拋光元件

206a：第二拋光元件

206b：第二拋光元件

206c：第二拋光元件

206d：第二拋光元件

206e：第二拋光元件

208L：橫向尺寸

208：拋光表面

210：高度

212A：部分

212：高度

214：寬度

216：間距

218：凹槽

218h：螺旋形溝槽

220：突出的垂直凸起

222：垂直凹部

224：突出側壁

225：區域

226：水平凸起

227：水平凹部

300：列印台

302：支撐件

304A：儲集器

304B：儲集器

305：控制器

306A：印表機

306B：印表機

306：印表機

308A：列印頭

308B：列印頭

308：列印頭

309：噴嘴

310：噴嘴

312：噴嘴

314：噴嘴

315：儲集器

316：儲集器

318：混合區

318a：紊流誘導性元件

319：滴

320：固化裝置

321：輻射

343A：滴尺寸

343：適配滴

346A：表面

346：第一層

347：適配滴

348A：處理部分

348B：未處理部分

348：第二層

349A：固化區

350：基層製造系統

353：前驅物遞送區段

354：前驅物調配區段

355：沉積區段

356：第一前驅物

357：第二前驅物

358：稀釋劑

359：第一可列印墨水組成物

366：第三前驅物

367：第四前驅物

368：稀釋劑

369：第二可列印墨水組成物

400a：像素圖

400b：像素圖

400c：像素圖

400d：像素圖

400e：拋光墊

400f：先進拋光墊

481：第一捲筒

482：第二捲筒

491：基底層

494：拋光元件區

500：區域

501：區域

502：成孔區

503：孔

504：孔形成劑

520：表面

521：基底層

522A：層

522B：層

522：相鄰層

525：距離

530：拋光區

776：起始儲能模數值

777：循環

779：穩定平衡點

780：曲線圖

782：曲線

783：曲線

784：曲線

785：曲線

786：曲線

787：曲線

788：儲能模數值

789：結束值

790：起始值

791：曲線

792：曲線

793：曲線

801C：曲線

801：第一拋光墊材料

802C：曲線

802：第二拋光墊材料

810：厚度

811：厚度

815：第一拋光墊特徵

816：基底層

818：寬度

819：寬度

821：曲線

822：曲線

823：曲線

825：峰

826：峰

831：曲線

832：曲線

833：曲線

835：峰

836：峰

841：曲線

845：峰

846：峰

900：拋光墊

902：第二拋光元件

904：硬特徵

906：表面特徵

908：外表面

1000：拋光墊

1002：墊主體

1004：第一拋光元件

1006：低儲能模數E特徵

1010：觀察窗

1100：拋光墊

1102：第一拋光元件

1104:第二拋光元件

1106:背托層

2010:側

2011:頂表面

2020:間距

2021:特徵高度

2040:暴露部分

2041:未暴露部分

2060:表面

2061:底部表面

2071:熱通量

2072:熱通量

204A1:第一拋光元件

204A2:第一拋光元件

204B1:第一拋光元件

204B2:第一拋光元件

2021B1:特徵高度

2021B2:特徵高度

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種拋光物件，包括：

一第一拋光元件，由複數個依序形成的層所形成，其中該複數個依序形成的層包括：

一第一層，包括：

多個含成孔劑（porosity-forming agent）區的一第一圖案，安置在上面形成該第一層的一表面上；及

一第一含結構材料區，其中該第一含結構材料區安置於該表面上並位於該第一圖案的鄰近放置的含成孔劑區之間；及

一第二層，安置在該第一層的一表面上，該第二層包括：

多個含成孔劑區的一第二圖案，安置在該第一層的該表面上；及

一第二含結構材料區，其中該第二含結構材料區安置於該第一層的該表面上並位於該第二圖案的鄰近放置的含成孔劑區之間，且其中該第一含結構材料區、該第二含結構材料區、或該第一含結構材料區與該第二含結構材料區二者包括一材料，該材料藉由部分地固化一第一前驅物配方而形成，該第一前驅物配方包括一聚酯。

【請求項2】 如請求項1所述之拋光物件，其中該第一含結構材料區包括藉由部分地固化包含該聚酯的該第一前

驅物配方而形成的該材料。

【請求項3】 如請求項1所述之拋光物件，其中該第二含結構材料區包括藉由部分地固化包含該聚酯的該第一前驅物配方而形成的該材料。

【請求項4】 如請求項1所述之拋光物件，其中該聚酯是一聚酯單體或一聚酯丙烯酸酯寡聚物。

【請求項5】 如請求項1所述之拋光物件，其中該第一前驅物配方進一步包括一或多種反應性稀釋劑和一固化劑。

【請求項6】 如請求項1所述之拋光物件，其中該含成孔劑區的該第一圖案及該第二圖案之各者包括一成孔劑材料，該成孔劑材料在暴露於一水溶液時降解。

【請求項7】 如請求項6所述之拋光物件，其中該成孔劑材料進一步包括一丙烯酸酯。

【請求項8】 如請求項1所述之拋光物件，其中該第一含結構材料區和該第二含結構材料區之各者包括一材料，該材料包括一丙烯酸酯。

【請求項9】 如請求項1所述之拋光物件，其中在該第一含結構材料區內形成的一結構材料具有在材料組成上的梯度，該梯度是在與上面形成該第一層的該表面平行的至少一個方向上。

【請求項10】如請求項9所述之拋光物件，其中在該第二含結構材料區內形成的一結構材料具有在材料組成上的梯度，該梯度是在與該第一層的該表面平行的至少一個

方向上。

【請求項11】如請求項1所述之拋光物件，其中該含成孔劑區的該第一圖案與該含成孔劑區的該第二圖案在平行於該第一層的該表面的一方向上錯開一距離。

【請求項12】如請求項1所述之拋光物件，其中

該第一含結構材料區域是透過施配及固化複數個滴（droplet）而形成，該複數個滴安置在上面形成該第一層的該表面上，

固化的該等滴具有相對於該表面呈大於或等於50度的一接觸角，

該第二含結構材料區是透過施配及固化複數個滴而形成，該複數個滴安置在該第一層的該表面上，且

其中固化的該等滴具有相對於該表面呈大於或等於50度的一接觸角。

【請求項13】如請求項1所述之拋光物件，進一步包括：一或多個第二拋光元件，該第二拋光元件各者包括複數個聚合物層，該複數個聚合物層具有與該第一層及該第二層不同的材料組成，其中該一或多個第二拋光元件之各者的至少一區域安置在該第一拋光元件與該拋光物件的一支撐表面之間。

【請求項14】一種拋光物件，包括：

一第一拋光元件，由複數個依序形成的層所形成，其中該複數個依序形成的層包括：

一第一層，包括：

多個含成孔劑區的一第一圖案，安置在上面形成該第一層的一表面上；及

一第一含結構材料區，其中該第一含結構材料區安置於該表面上並位於該第一圖案的鄰近放置的含成孔劑區之間，且其中該第一含結構材料區包括一第一材料，該第一材料藉由部分地固化一第一前驅物配方而形成，該第一前驅物配方包括一第一聚酯；及

一第二層，安置在該第一層的一表面上，該第二層包括：

多個含成孔劑區的一第二圖案，安置在該第一層的該表面上；及

一第二含結構材料區，其中該第二含結構材料區安置於該第一層的該表面上並位於該第二圖案的鄰近放置的含成孔劑區之間，且其中該第二含結構材料區包括一第二材料，該第二材料藉由部分地固化一第二前驅物配方而形成，該第二前驅物配方包括一第二聚酯。

【請求項15】如請求項14所述之拋光物件，該第一聚酯是一聚酯單體或一聚酯丙烯酸酯寡聚物。

【請求項16】如請求項14所述之拋光物件，該第二聚酯是一聚酯單體或一聚酯丙烯酸酯寡聚物。

【請求項17】如請求項14所述之拋光物件，其中該含成孔劑區的該第一圖案及該第二圖案之各者包括一成孔劑

材料，該成孔劑材料在暴露於一水溶液時降解，且其中該成孔劑材料進一步包括一丙烯酸酯。

【請求項18】如請求項14所述之拋光物件，其中在該第一含結構材料區內形成的一結構材料具有在材料組成上的梯度，該梯度是在與上面形成該第一層的該表面平行的至少一個方向上。

【請求項19】如請求項18所述之拋光物件，其中在該第二含結構材料區內形成的一結構材料具有在材料組成上的梯度，該梯度是在與該第一層的該表面平行的至少一個方向上。

【請求項20】一種拋光物件，包括：

一第一拋光元件，由複數個依序形成的層所形成，其中該複數個依序形成的層包括：

一第一層，包括：

多個含成孔劑區的一第一圖案，安置在上面形成該第一層的一表面上；及

一第一含結構材料區，其中該第一含結構材料區安置於該表面上並位於該第一圖案的鄰近放置的含成孔劑區之間；及

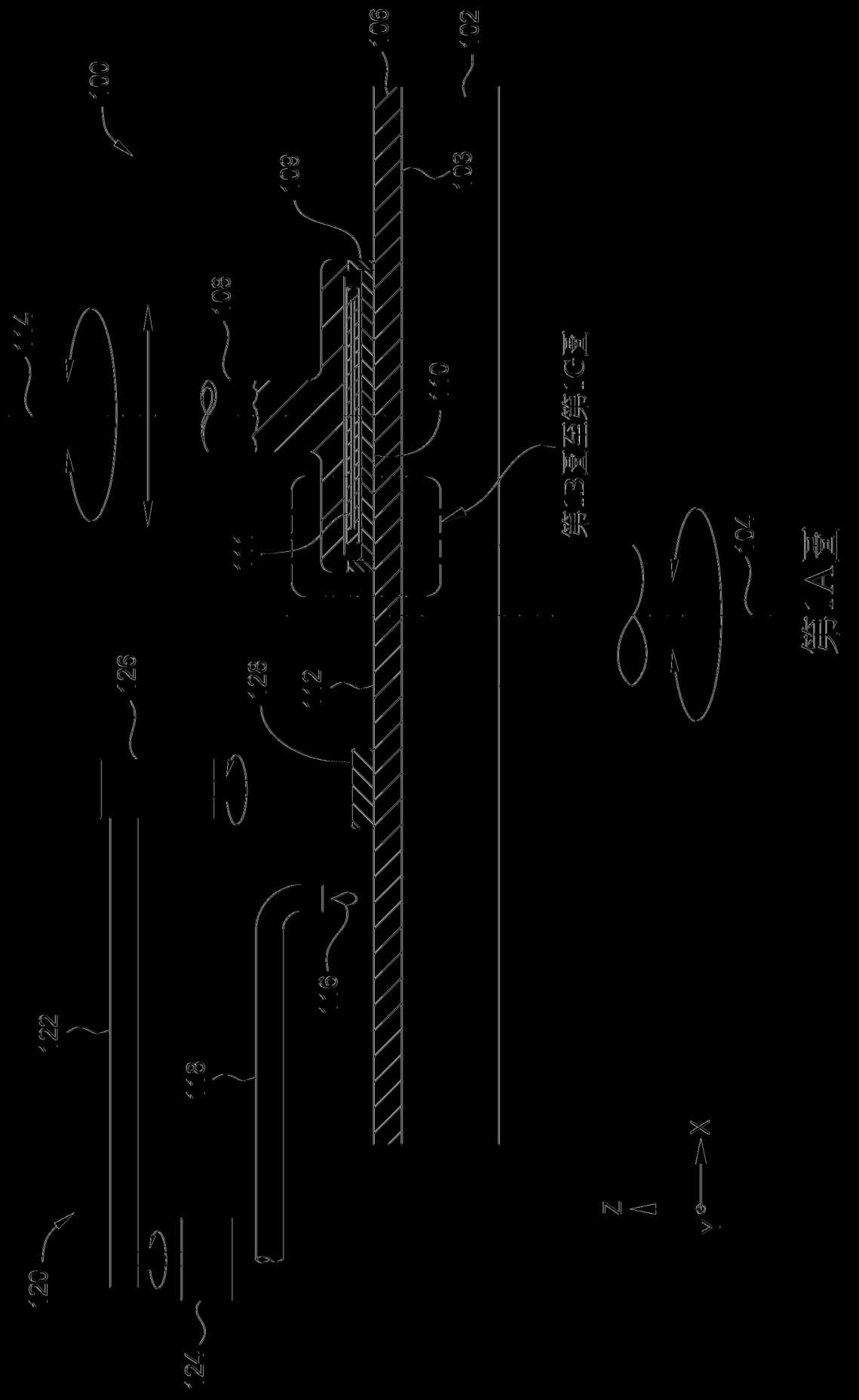
一第二層，安置在該第一層的一表面上，該第二層包括：

多個含成孔劑區的一第二圖案，安置在該第一層的該表面上；及

一第二含結構材料區，其中該第二含結構材料區

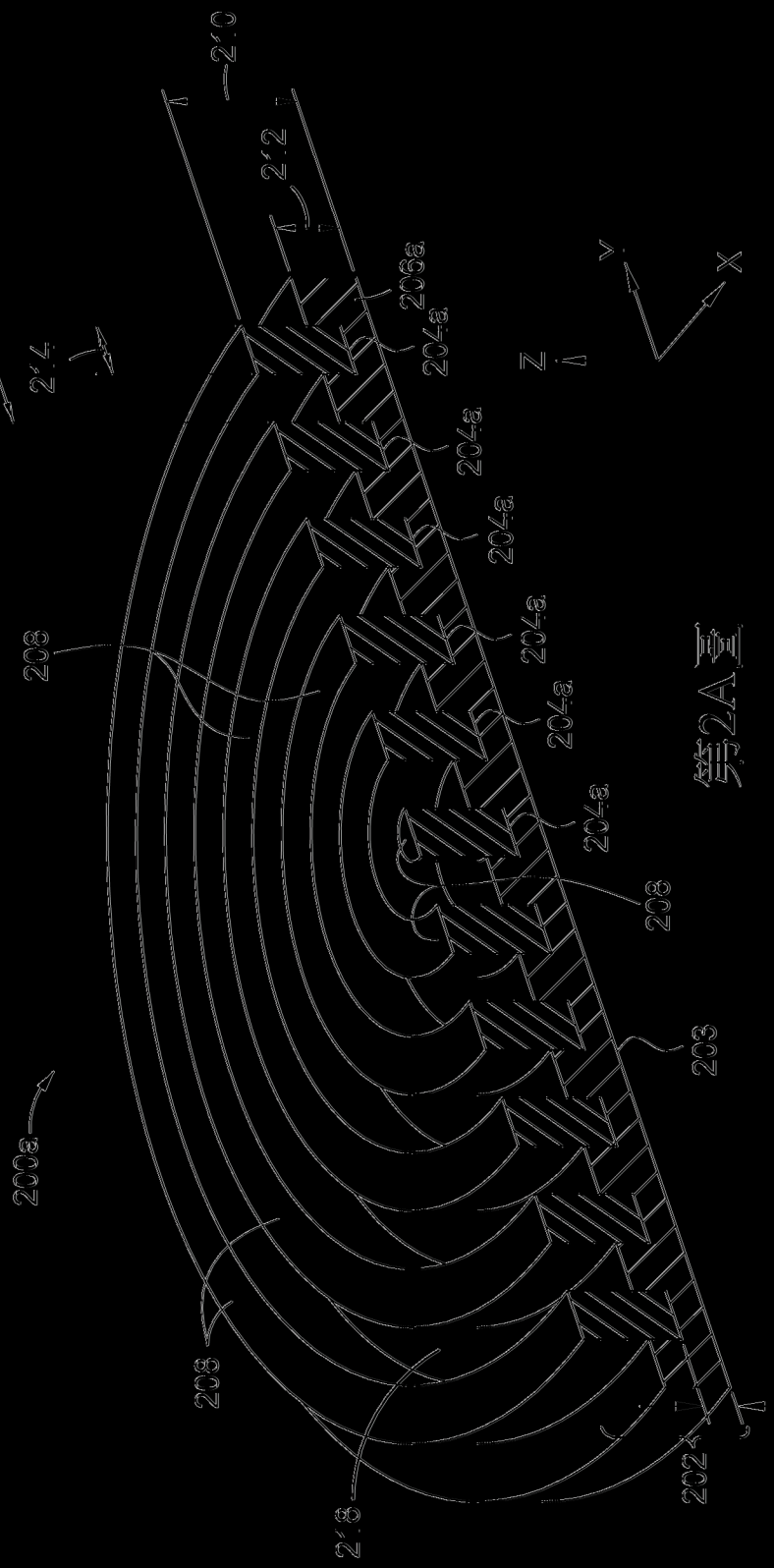
安置於該第一層的該表面上並位於該第二圖案的鄰近放置的含成孔劑區之間，且其中該第一含結構材料區與該第二含結構材料區各者包括一材料，該材料藉由部分地固化一第一前驅物配方而形成，該第一前驅物配方包括一聚酯單體或一聚酯丙烯酸酯寡聚物。

圖1(發明圖式)

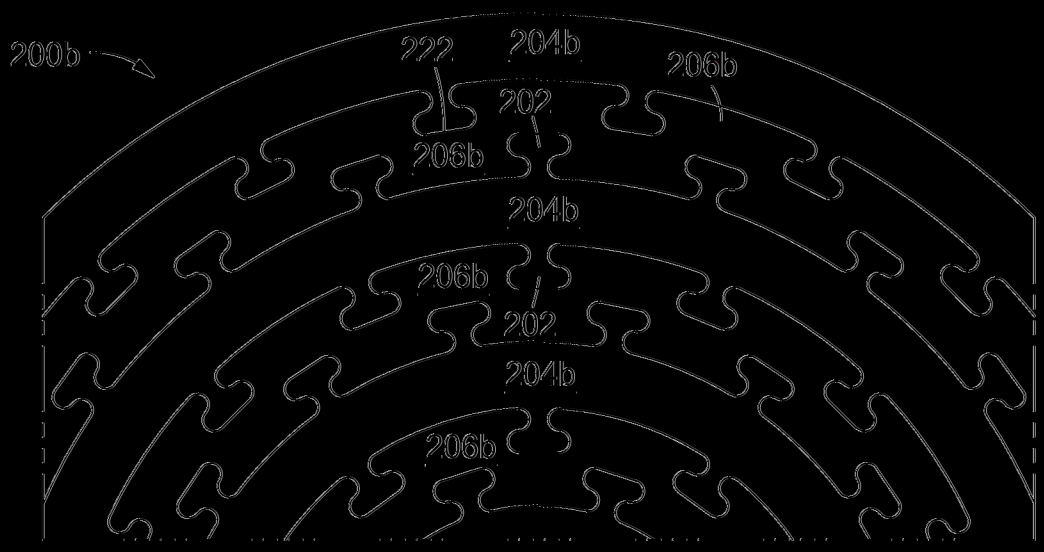

100
102
104
106
108
110
112
114
116
118
120
122
124
126
128
第3圖區域C
第A圖
Y
X
Z

第1C圖
(先前技術)
第1D圖
(先前技術)
第1E圖
(先前技術)
第1F圖
(先前技術)
第1G圖
(先前技術)
108
110
110A
106
106A
103
107
107A
105
105A
202
203
204
206
208
208_1
200

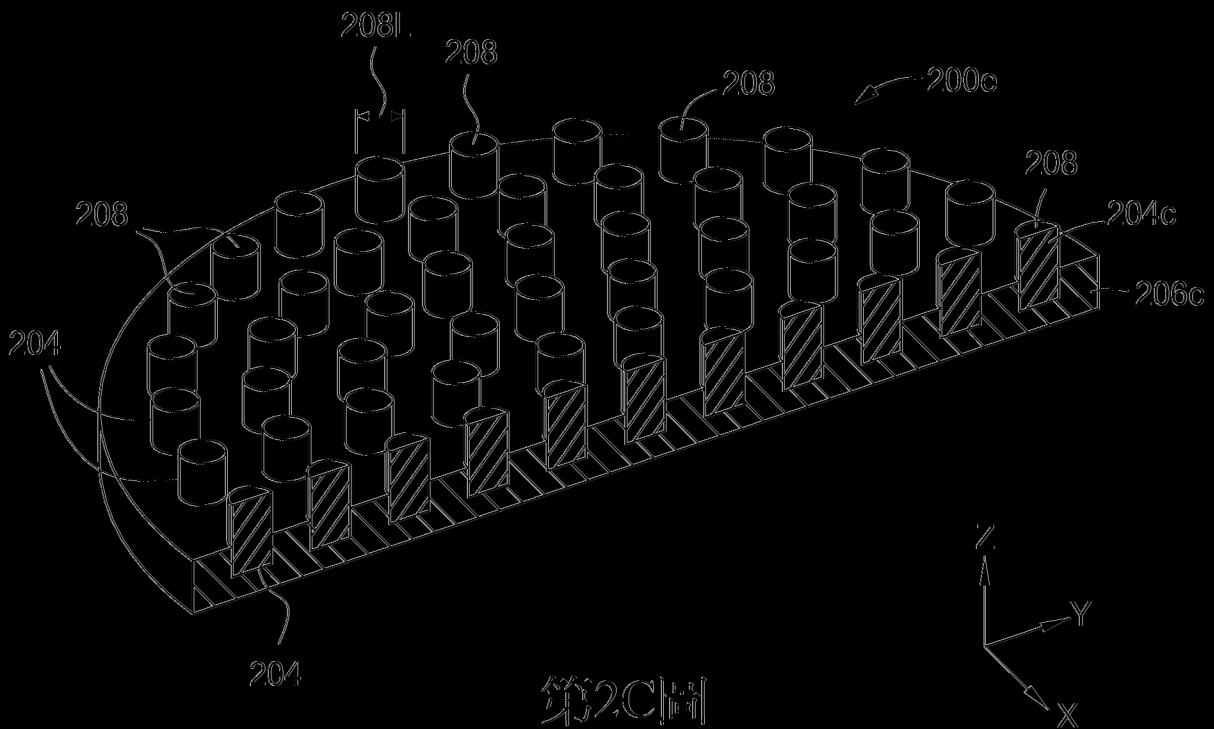
100A
102
103
106A
(完整版)
100A
102
103
103
106A
(完整版)
100A
102
103
103
106A
(完整版)


2'0
2'2
2'6
2'4
206a
204a
Z
Y
X
204b
204c
204d
204e
208
208
203
200a
208
2'6a
202'
2'2A

第2A圖

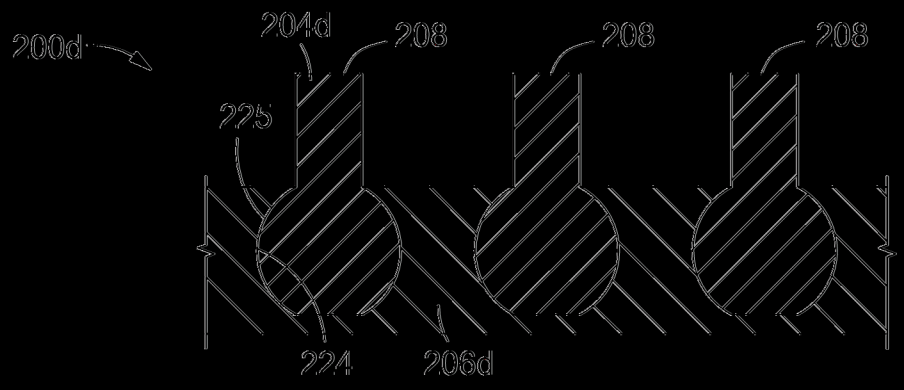

200b
222
204b
206b
202
206b
204b
206b
202
204b
206b

第2B圖

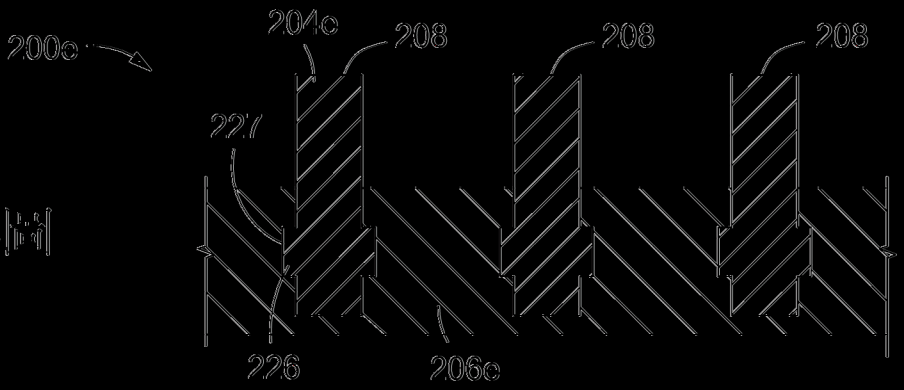

208l
208
208
200c
208
208
204c
206c
204
204
Z
Y
X

第2C圖

第2D圖


200d
204d
208
208
208
225
224
206d

第2E圖


200e
204c
208
208
208
227
226
206c

第2I圖 第2K圖 第2G圖 第2J圖 第2F圖

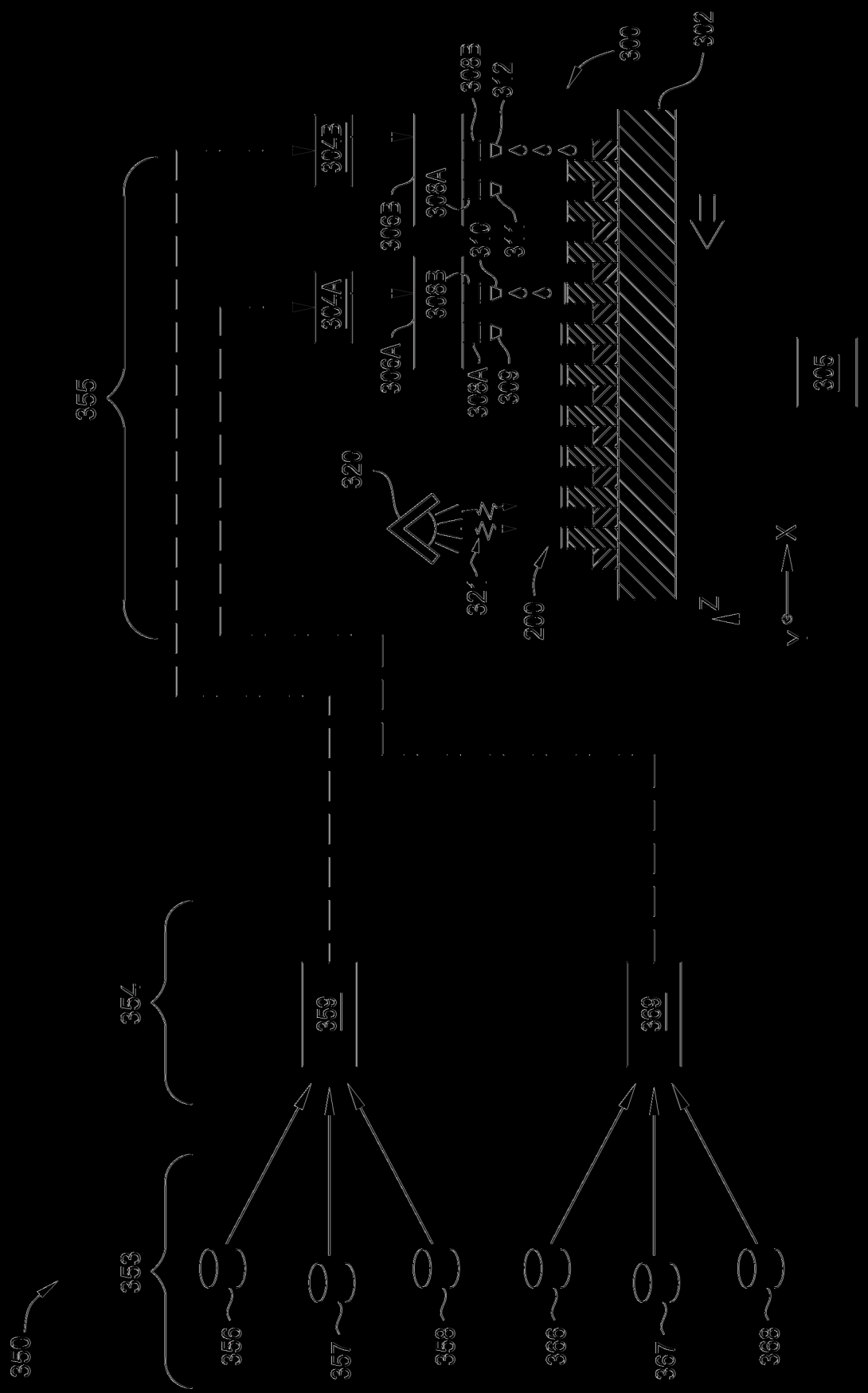
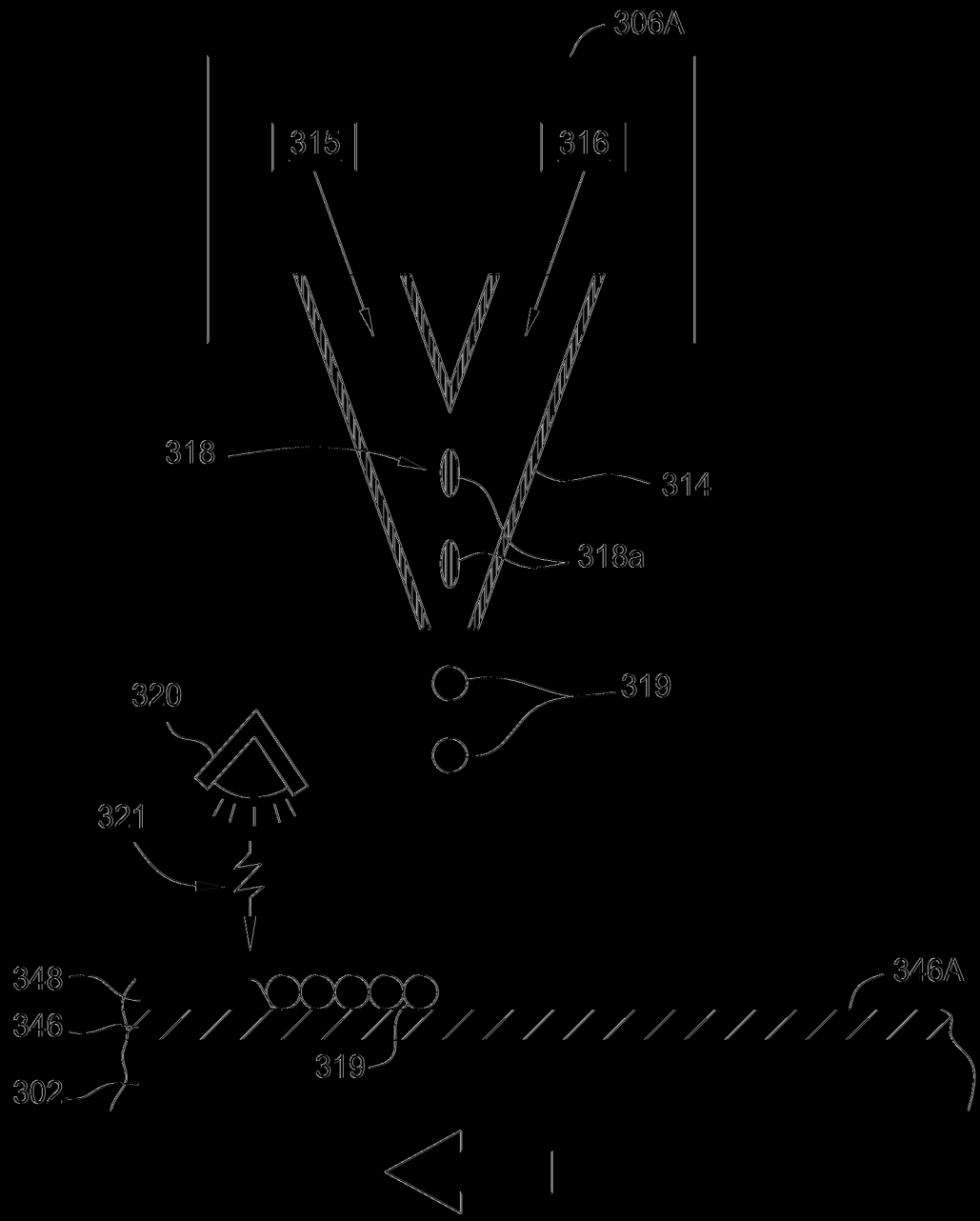

350
353
356
357
358
364
367
369
354
359
368
355
304A
306A
308A
308B
303
304B
306B
308B
312
310
314
300
302
305
320
322
200
Z
X
Y

圖3A

346A
343
FIG. 3C
343
347
348B
349A
346A
320
321
348B
346A
343
343A
α
32
346A
346
200
348
346
302
Z
X
Y

第3B圖

第3C圖



第3D圖

400a
206
204
圖7A
400b
206
204
圖7B
400c
204
206
圖7C
400d
206
204
圖7D

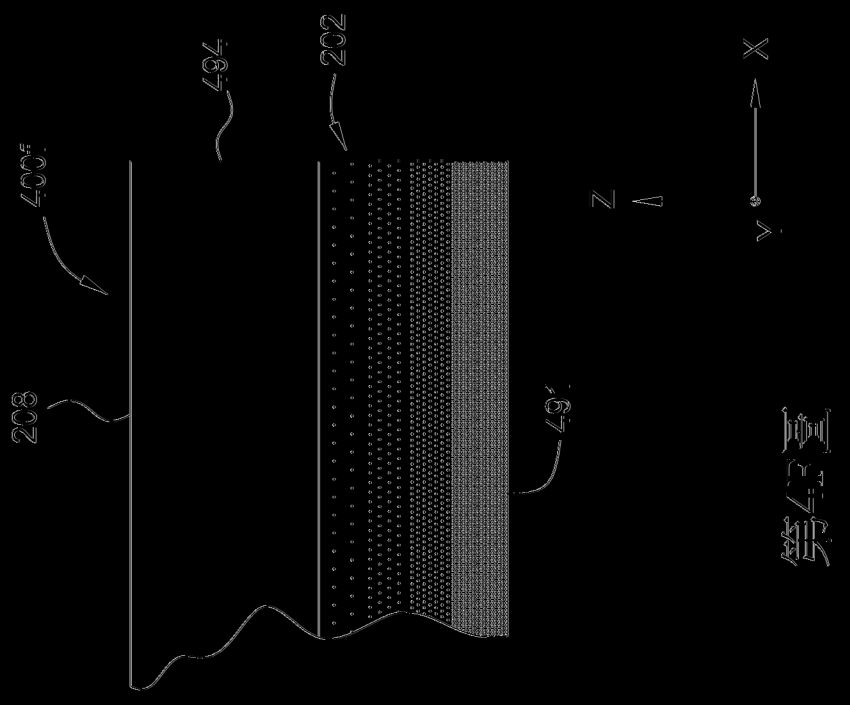


圖4F

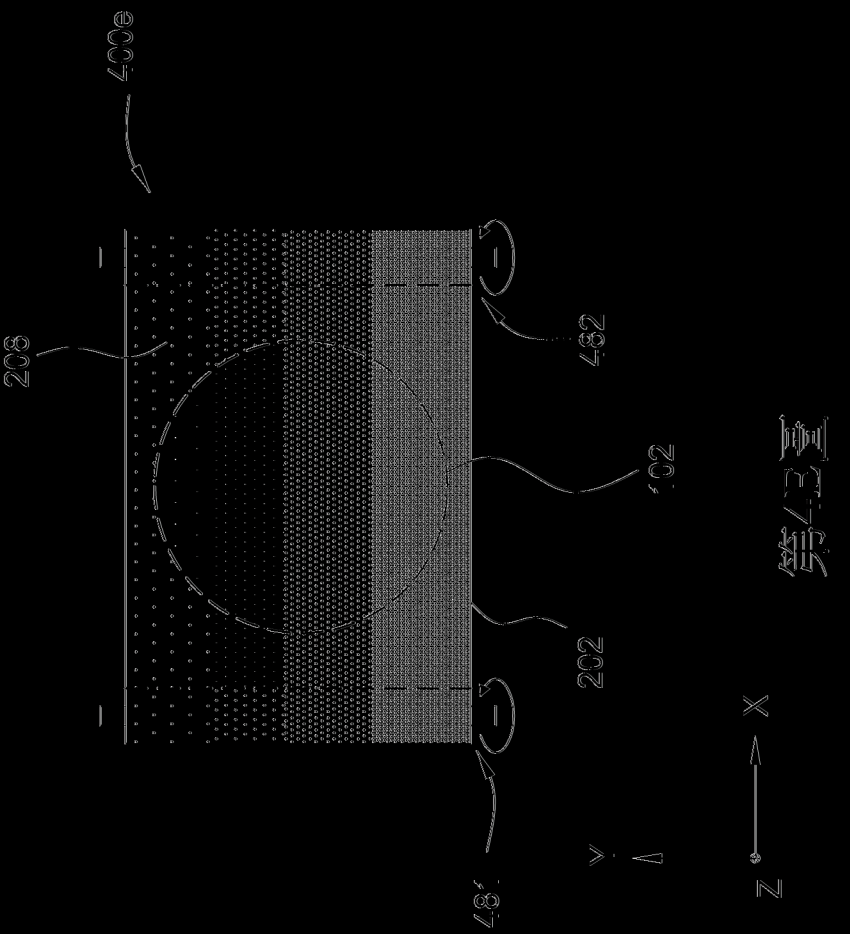


圖4G

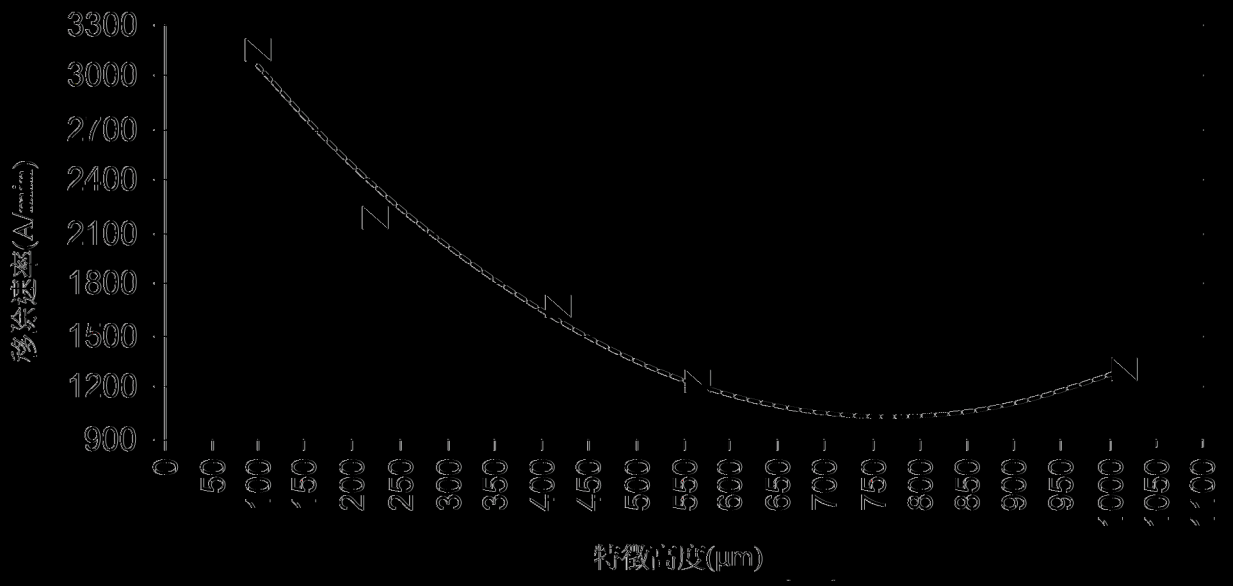
第5B圖

第5C圖

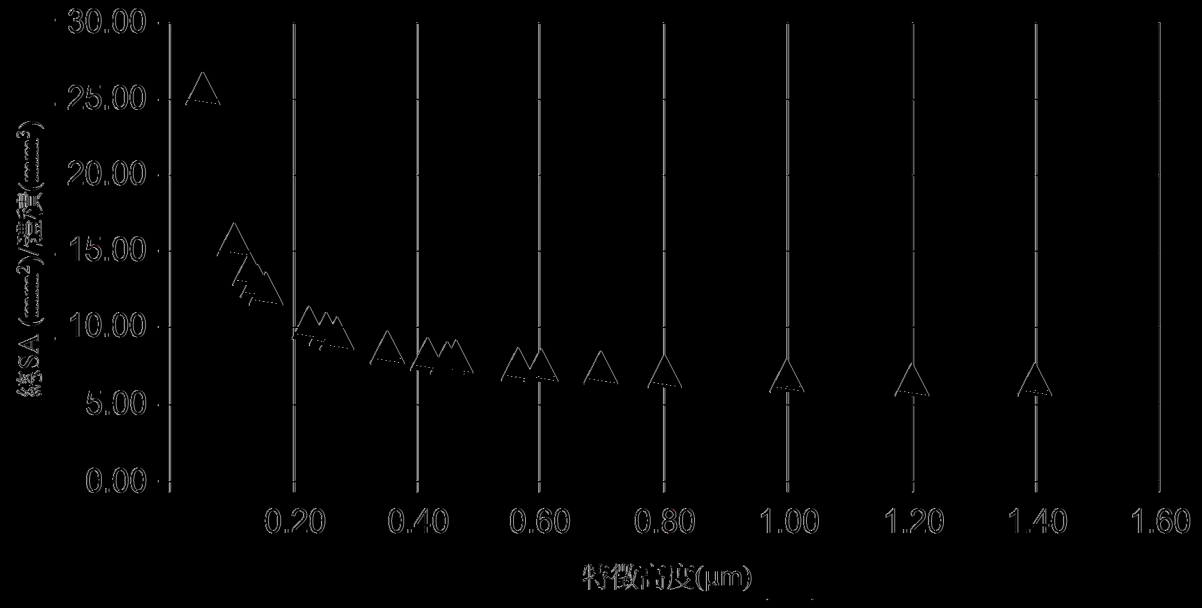
第5A圖

圖6A
移除強度(N/mm)
3400
3200
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
樣本1
（光硬度A為90）
樣本2
（光硬度A為80）
樣本3
（光硬度A為70）

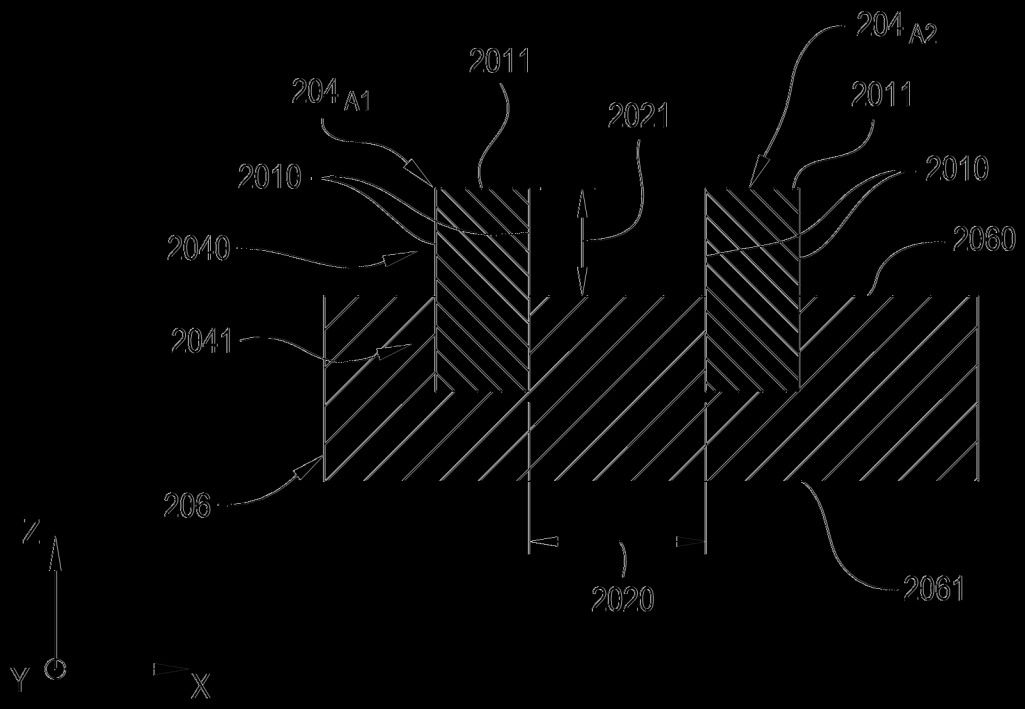
圖6B
移除強度(N/mm)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
0
20
40
60
80
100
120
140
160
重量(mg)
樣本1
（光硬度A為90）
樣本2
（光硬度A為80）
樣本3
（光硬度A為70）


3300
3000
2700
2400
2100
1800
1500
1200
900
特徵高度(μm)

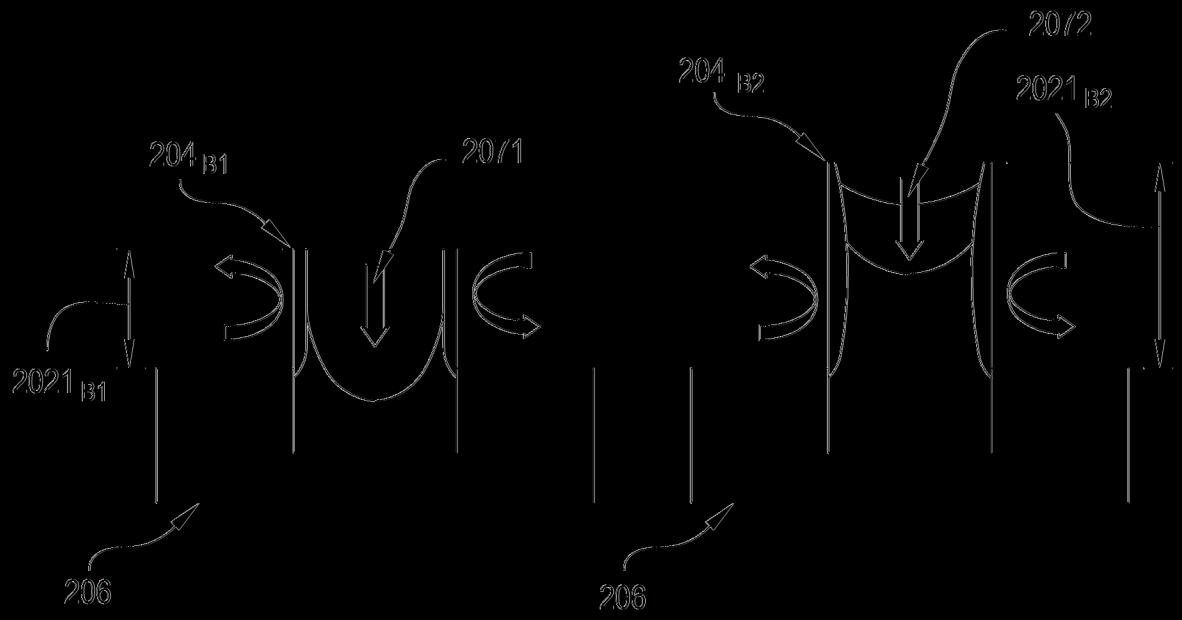
第6C圖


30.00
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
1.20
1.40
1.60
特徵高度(μm)

第6D圖


204 A2
2011
204 A1
2011
2021
2010
2010
2040
2060
2041
206
Z
Y
O
X
2020
2061

第6E圖


20/2
204 B2
2021 B2
204 B1
20/1
2021 B1
206
206

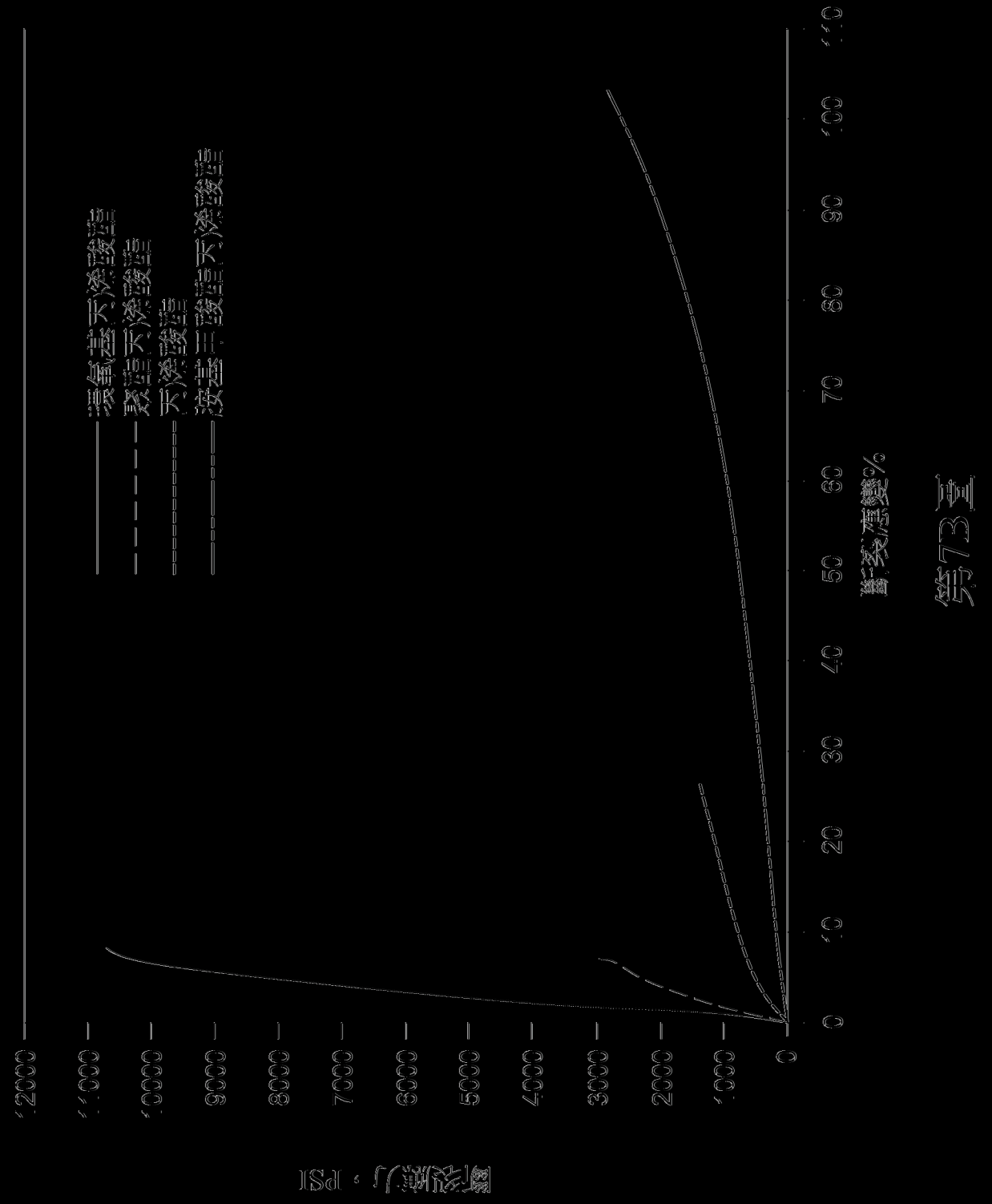
第6F圖

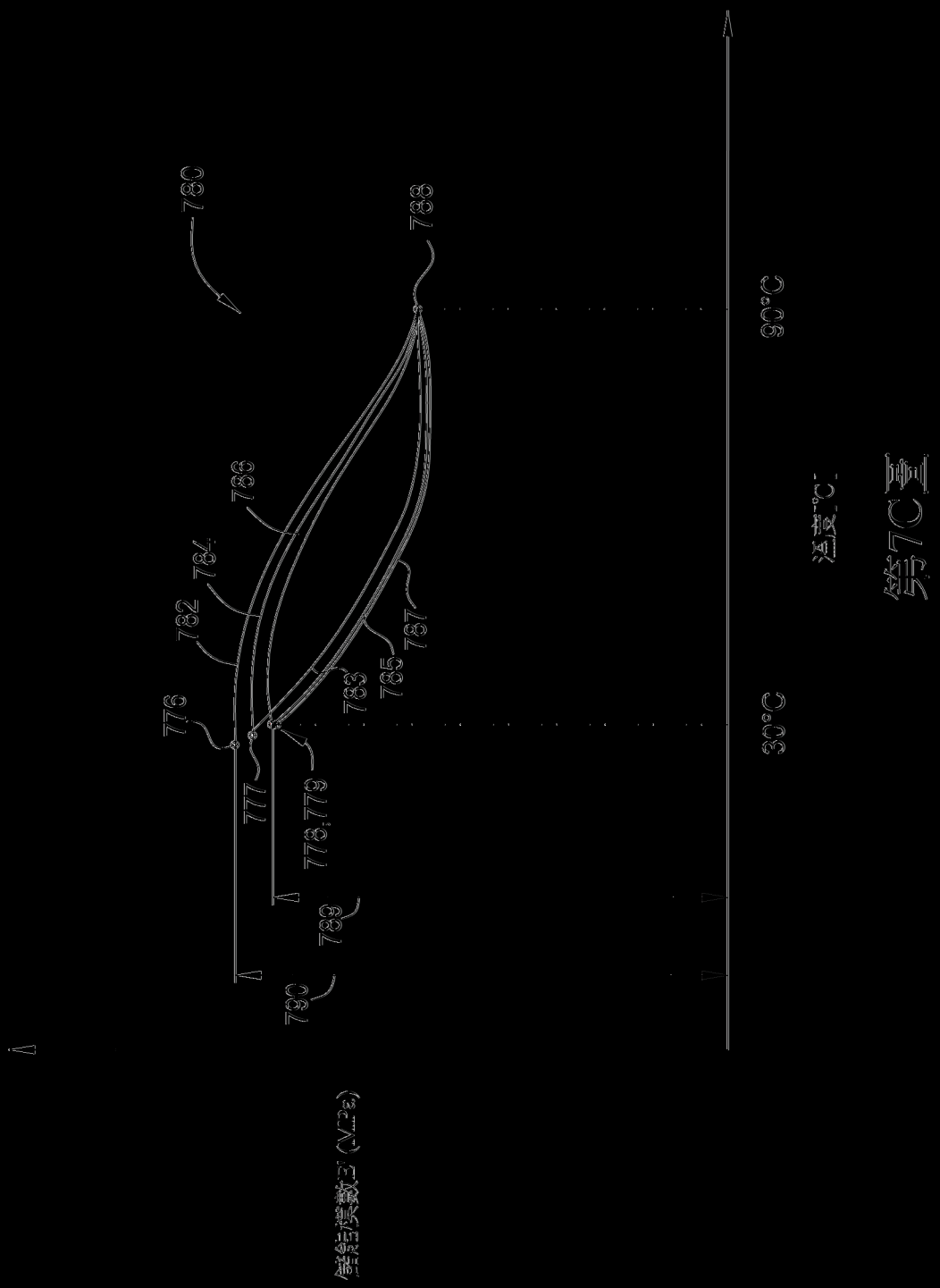
圖3-1
實施例5
(50%結晶型)
實施例7
(47%結晶型)
溫度(°C)
37
63
52
57
63
69

圖3-2
實施例5
(50%結晶型)
實施例7
(47%結晶型)
移除速率(Å/min)
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
2400

tan δ
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
溫度(°C)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
782
784
786

圖7A

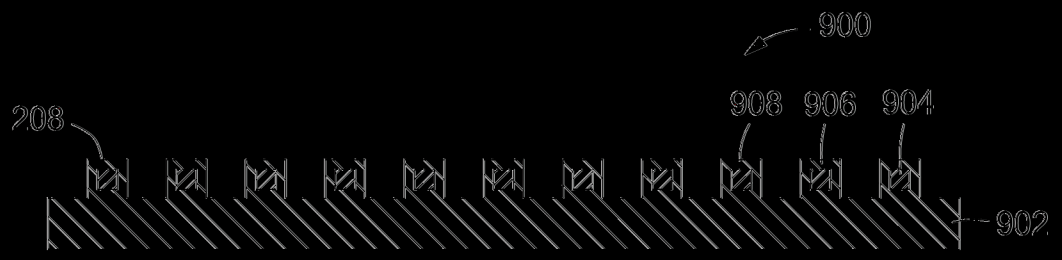

圖3B
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
11000
12000
孔隙率%
壓縮應力，psi
高強度低模量
高強度中模量
高強度高模量
高強度超高模量



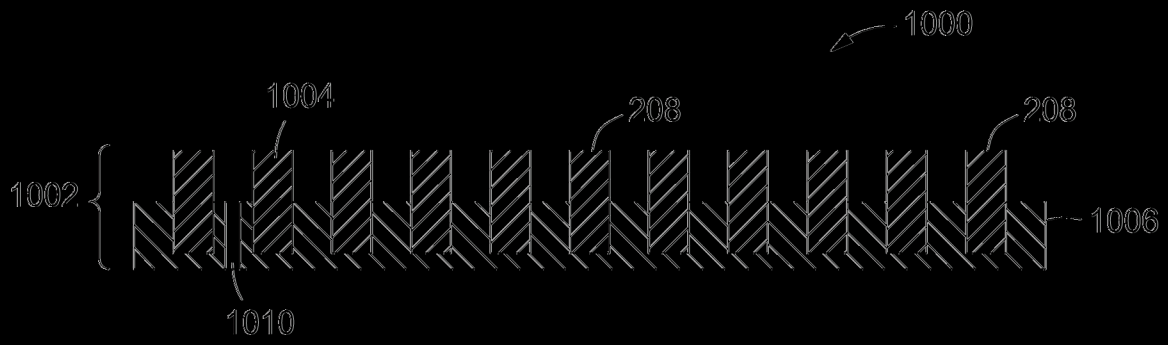
第 2011 頁，共 2211 頁(發明)

200
80'
82'
80'
82'
80'
82'
80'
X
Z
Y
圖8B
200
208
84'
84'
84'
84'
84'
84'
84'
X
Z
Y
圖8C
溫度,°C
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0.6
0.4
0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
80'
82'
822
823
825
84'
835
845
833
832
836
822C
826
846
823
圖8A

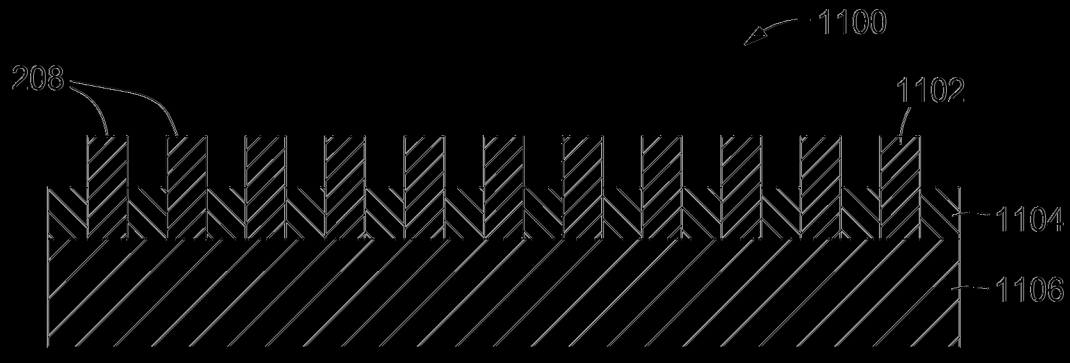
圖 8



第9圖



第10圖



第11圖