

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96149593

※ 申請日期：96.12.21

※IPC 分類：B24B 37/04 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

具奈米粒狀填充物之研磨物件及製造與使用彼等之方法

ABRASIVE ARTICLES WITH NANOPARTICULATE FILLERS AND  
METHOD FOR MAKING AND USING THEM

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

## 三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

傑佛瑞 史考特 克洛吉

KOLLODGE, JEFFREY SCOTT

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年12月22日；60/871,720

2. 美國；2007年02月05日；11/671,037

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本揭示案係關於包括奈米粒狀填充物之固定研磨物件及製造與使用此等物件之方法。本揭示案進一步係關於可用於化學機械平坦化(CMP)處理晶圓之固定研磨物件。

### 【先前技術】

研磨物件頻繁用於微修整應用，諸如，半導體晶圓拋光、微機電(MEM)裝置構造、硬碟機之基板之修整、光纖及連接器之拋光及其類似者。舉例而言，在積體電路製造期間，半導體晶圓通常經受眾多處理步驟，包括沈積金屬及介電層、圖案化該等層及蝕刻。在每一處理步驟中，可能有必要或需要改質或精製晶圓之所暴露之表面以使其對後續構造或製造步驟作好準備。表面改質處理大體可用於改質所沈積之導體(例如，金屬)、半導體及/或介電材料。表面改質處理亦可用於在具有導電材料、介電材料或一組合之所暴露之區域的晶圓上形成平坦之所暴露的外表面。

一改質或精製結構化晶圓的所暴露之表面的新近方法用固定研磨物件來處理晶圓表面。在使用中，固定研磨物件可與半導體晶圓表面接觸(經常在存在工作液體之情況下)，其中一運動經調適以改質晶圓上之材料層並提供平坦均一之晶圓表面。可將工作液體塗覆至晶圓之表面以化學改質或另外有助於材料在研磨物件之作用下自晶圓之表面移除。

### 【發明內容】

大體而言，本揭示案係關於用於在化學機械平坦化(CMP)處理中拋光諸如晶圓之工件的固定研磨物件。本發明者發現對在用於CMP處理中時展現較長壽命及其他效能增強的經改良之固定研磨物件的需要。出於描述本發明之目的，將描述研磨物件之非限制性實例，該等研磨物件適用於處理可用於構造電子裝置過程中的呈半導體晶圓之形式的工件。熟習此項技術者將瞭解，可使用其他工件。舉例而言，MEMS裝置、用於硬碟機之基板及其類似物可由本發明之物件研磨。在一些實施例中，本發明之研磨物件及方法尤其良好適用於微修整應用。

在一態樣中，本揭示案提供一種包括複數個三維研磨複合物之固定研磨物件。該等研磨複合物包括分散於基質材料中的具有小於500奈米之體積平均直徑的複數個研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於200奈米之體積平均直徑的複數個分散無機填充物粒子。

在另一態樣中，本揭示案提供一種包括固定至研磨物件之複數個三維研磨複合物之固定研磨物件，其中該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中之複數個非二氧化鈣研磨粒子，其中該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的無機填充物粒子，且其中以體積計之基質材料之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為至少2。在特定實施例中，以體積計之非二氧化鈣研磨粒子之量與無機填充物粒子之量的比為至多3:1，且以體積計之聚合黏合劑之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為

至少 2:1。

在一額外態樣中，本揭示案提供一種包括固定至研磨物件之複數個三維研磨複合物之固定研磨物件，其中該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中之複數個非二氧化鈣研磨粒子，其中該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於 1,000 nm 之體積平均直徑之無機填充物粒子，且其中以體積計之非二氧化鈣研磨粒子之量與無機填充物之量的比不大於 3。在特定實施例中，體積計之基質材料之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為至少 2:1，且以體積計之聚合黏合劑之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為至少 2:1。

在另一態樣中，本揭示案提供製造諸如上述固定研磨物件的固定研磨物件之方法。在製造固定研磨物件之方法的一例示性實施例中，形成複數個三維研磨複合物，且該等研磨複合物包括分散於基質材料中的具有小於 500 奈米之體積平均直徑的複數個研磨粒子。該基質材料包括聚合黏合劑及具有不大於 200 奈米之體積平均直徑的複數個分散之無機填充物粒子。

在製造固定研磨物件之方法的另一例示性實施例中，形成複數個三維研磨複合物，且該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中之複數個非二氧化鈣研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於 1,000 nm 之體積平均直徑的複數個分散之無機填充物粒子。在一些實施例中，以體積計之基質材料之量與非二氧化鈣研磨粒子之量

的比為至少2。在其他實施例中，以體積計之非二氧化鈾研磨粒子之量與無機填充物之量的比不大於3。

在一額外態樣中，本揭示案提供使用根據上述方法製成之固定研磨物件之方法。在一些實施例中，本揭示案提供用於在CMP中使用固定研磨物件之方法。在各種實施例中，該方法包括提供晶圓，使晶圓與包含複數個三維研磨複合物之固定研磨物件接觸，及相對移動晶圓及固定研磨物件(視情況，在存在液體介質的情況下)。在一例示性實施例中，該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中的具有小於500奈米之體積平均直徑的複數個研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於200奈米之體積平均直徑的複數個分散之無機填充物粒子。

在另一例示性實施例中，該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中的複數個非二氧化鈾研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的無機填充物粒子，且以體積計之基質材料之量與非二氧化鈾研磨粒子之量的比為至少2。在一替代性例示性實施例中，以體積計之非二氧化鈾研磨粒子之量與無機填充物之量的比不大於3。

本揭示案之一或多個實施例之優勢可在於製造用於CMP處理中的經改良之固定研磨物件。在一些例示性實施例中，該等固定研磨物件可用於研磨介電材料。在其他例示性實施例中，該等固定研磨物件可用於拋光沈積於晶圓上之金屬層，例如，銅、鋁或鎢層。在特定例示性實施例

中，此等固定研磨物件可具較長使用壽命，例如，該研磨物件可能能夠處理至少5至20且甚至30或更多的晶圓。在一些實施例中，該等研磨物件亦可提供良好的介電材料移除速率。另外，在特定實施例中，該等研磨物件可能能夠產生具有可接受之平坦性、表面修整及最小表面凹陷的半導體晶圓。

上文概述不欲描述本揭示案之每一所說明之實施例或每一實施。以下實施方式更特定地例示使用本文中所揭示之原理的特定較佳實施例。

### 【實施方式】

貫穿本揭示案，以下定義適用：

"固定研磨物件"為一種整體研磨物件，其除可能在研磨處理期間釋放之粒子外大體上無未附著之研磨粒子。

"三維研磨物件"為一種研磨物件，其具有貫穿其厚度之至少一部分而延伸之眾多研磨粒子，使得在研磨處理期間移除粒子中之一些會暴露能夠執行研磨功能的額外研磨粒子。

"紋理化研磨物件"為一種研磨物件，其具有凸起部分及凹陷部分，其中至少該等凸起部分含有研磨粒子及聚合黏合劑。

"可蝕研磨物件"為一種研磨物件，其以受控方式在使用條件下崩潰。

"研磨複合物"指代共同提供一包含研磨粒子及聚合黏合劑的紋理化、三維研磨物件的複數個成形體中之一者。

"精確成形之研磨複合物"指代一種研磨複合物，其具有可在該複合物已自模具移除之後保持的模製形狀，該形狀大體上為模穴之相反形狀。在特定實施例中，該複合物可能在使用研磨物件之前大體上無突出超出該形狀之所暴露之表面的研磨粒子，例如，如美國專利第5,152,917號(Pieper等人)中所述。

"基質材料"指代研磨粒子分散之材料。如本文中所使用，基質材料包含聚合黏合劑及分散於聚合黏合劑內之該複數個奈米粒狀無機填充物粒子。

"溶膠"指代分散於液體介質中之非聚集膠狀粒子的集合。

"膠狀金屬氧化物粒子"指代一種金屬氧化物粒子，其形狀較佳為球狀，具有不大於1,000奈米之體積平均直徑。

"陶瓷聚合體"指代一種包含分散於聚合黏合劑前驅體中之大體上非聚集之膠狀金屬氧化物粒子的組合物。

已在此項技術中描述用於在製造半導體裝置期間之修整操作的固定研磨物件。其提供關於所得結果(諸如，平面度)及關於處理材料(諸如廢研磨漿料)之沈積的益處。此外，其大體用於產生在晶圓表面上剩餘之較少碎屑的處理。此碎屑可需要延伸之清潔操作且可能導致較低裝置產量(尤其在特徵大小被減小時)。

關於CMP之固定研磨物件之上文論述，申請人已發現，藉由用相等體積之奈米粒狀無機填充物粒子來替換研磨粒子之一部分，此項技術中所描述之固定研磨物件之研磨效

能可大體上得以維持，同時增強整體物件壽命。此替換與此項技術之教示相反，其教示研磨粒子與聚合黏合劑之比的最佳化以便具有所要研磨率，且接著視情況引入增塑劑、微粒狀填充物(亦即，具有大於1微米或1,000奈米之體積平均粒徑的填充物)及其他試劑以改質研磨複合物之可蝕性。

此項技術教示：研磨物件之顯著可蝕度對於替換研磨物件之表面處之磨損研磨粒子以便防止晶圓介電材料移除速率隨著所暴露之研磨粒子被鈍化而降低係必要的。進一步教示：增大可蝕度會產生研磨物件之有用壽命之相應減小。因此，增大固定研磨物件之耐久性的努力導致材料移除速率隨著研磨粒子被鈍化而相應降低。或者，增大固定研磨物件之材料移除速率的努力不可避免地導致物件之有用壽命之不良減小。

雖然不希望受特定理論限定，但申請人已發現，用分散於形成固定研磨物件之研磨複合物之基質材料內的奈米粒狀無機填充物粒子來替換研磨粒子起作用以大體上維持研磨複合物之材料移除速率，同時增大固定研磨物件之耐久性及壽命。因此，在特定實施例中，用奈米粒狀無機填充物來替換研磨粒子之一部分可能導致研磨物件之整體壽命的意外增加，同時維持類似於且在一些情況下大於單獨含有研磨粒子(以相當之體積分數)之研磨物件的材料移除速率的高於預期之材料移除速率。

該等實施例可採用各種修改及更改而不脫離本揭示案之

精神及範疇。因此，應理解，本揭示案不限於下文所述之實施例，但由申請專利範圍及其任何等效物中所闡述之限制控制。詳言之，本文中所述之所有數值及範圍意欲由術語"約"修飾，除非另有規定。由端點進行的對數值範圍之引用包括此範圍內所包括之所有數字(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。現將描述本揭示案之各種實施例。

### 固定研磨物件

在根據本揭示案之一些例示性實施例中，製造包含複數個三維研磨複合物的固定研磨物件。在製造固定研磨物件之一例示性方法中，形成複數個三維研磨複合物。該等研磨複合物包括分散於基質材料中的具有小於500奈米之體積平均直徑的複數個研磨粒子。該基質材料進一步包括聚合黏合劑及具有不大於約200奈米之體積平均直徑的複數個分散之無機填充物粒子。

在另一例示性方法中，形成複數個三維研磨複合物，且該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中的複數個非二氧化鈣研磨粒子。該基質材料進一步包括聚合黏合劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的無機填充物粒子，且以體積計之基質材料之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為至少2。

在一替代性例示性方法中，形成複數個三維研磨複合物，且該複數個研磨複合物包括分散於基質材料中的複數個非二氧化鈣研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合

劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的無機填充物粒子，且以體積計之非二氧化鉀研磨粒子之量與無機填充物之量的比不大於3。

在本文中所描述之固定研磨物件之一些實施例中，該等研磨複合物為"三維"的，使得貫穿研磨物件之厚度之至少一部分存在眾多研磨粒子。該研磨物件亦可具有與其相關聯之"紋理"，亦即，其可為"紋理化"研磨物件。此情形可參考Culler等人(美國專利第5,942, 015號)之圖3中所說明之研磨物件而瞭解，其中錐狀複合物為凸起部分且其中錐之間的低谷為凹陷部分。

凹陷部分可充當幫助在整個晶圓表面上分布工作液體的通道。凹陷部分亦可充當幫助自晶圓與研磨物件界面移除磨損研磨粒子及其他碎屑以最小化不良刻劃的通道。凹陷部分亦可最小化此項技術中稱為"黏滯力"的現象。若研磨表面過於平滑而非紋理化，則研磨物件可能傾向於黏附至晶圓表面或積存於晶圓表面上。最終，凹陷部分可能允許研磨物件之凸起部分上之較高單位壓力及剪力，且因此幫助自研磨表面排除經鈍化之研磨粒子並暴露新的研磨粒子。

另外，在特定實施例中，研磨物件可呈緊固至子襯墊之研磨層的形式。可藉由塗佈、擠壓或熟習此項技術者已知之其他方法來形成研磨層。子襯墊可具有正表面及背表面，且研磨層可能存在於子襯墊之正表面及/或背表面上。可將研磨層施加至襯底之正表面。可將黏著劑(例

如，壓敏黏著劑)塗覆至襯底之相對表面。襯底之背表面可用黏著劑來附著至子襯墊以便將研磨物件固定至子襯墊。適當子襯墊描述於(例如)美國專利第5,692,950號及第6,007,407號中。

在一些實施例中，本揭示案之研磨物件之形狀可能大體上為圓形，例如，呈研磨盤之形式。圓形研磨盤之外邊緣較佳為平滑的，或可為圓齒狀的。研磨物件亦可能呈橢圓形或任何多邊形之形式，諸如，三角形、正方形、矩形及其類似者。或者，在另一實施例中，研磨物件可呈帶之形式。研磨物件可能以卷筒之形式(在研磨技術中通常被稱為研磨帶卷筒)被提供。大體而言，研磨帶卷筒可能在CMP處理期間被連續指引或移動。研磨物件可能為多孔的，以提供穿過研磨塗層及/或襯底之開口以便准許液體介質在使用之前、期間及/或之後通過。

在特定例示性實施例中，研磨物件可能具較長使用壽命，例如，研磨物件可能能夠處理至少兩個、較佳至少5個、更佳至少20個且最佳至少30個晶圓。在一些例示性實施例中，固定研磨物件可用於研磨及/或拋光沈積於晶圓上之金屬層，例如，銅、鋁或鎢層。在一些實施例中，該研磨物件亦可提供良好的介電材料移除速率。另外，在特定實施例中，該研磨物件可能能夠產生具有可接受之平坦性、表面修整及最小表面凹陷的半導體晶圓。在一些實施例中，晶圓之材料組份、結構及特徵大小可能影響研磨物件之組份及結構的選擇。用於製造研磨物件之材料、所要

紋理及/或處理可能影響是否符合此等準則。

在其他例示性實施例中，固定研磨物件可為三維固定研磨物件，其包含具有第一主表面及第二主表面之襯底(如下所述)及分布於該襯底之第一主表面上之複數個研磨複合物。

### 研磨粒子

根據本揭示案之研磨複合物包含分散於基質材料中之研磨粒子，該基質材料包含聚合黏合劑及奈米粒狀填充物。研磨粒子可均質地或異質地分散於聚合黏合劑中。術語"分散"指代研磨粒子及/或奈米粒狀填充物粒子遍及聚合黏合劑而分布。可能大體較佳的是，研磨粒子及/或奈米粒狀填充物粒子被均質分散，使得所得研磨塗層提供更一致之研磨處理。

研磨粒子可為在所暴露之晶圓表面上提供所要特性之任何適當研磨粒子，且特定研磨粒子可用於特定類型之材料。所要特性可包括所暴露之晶圓表面的材料移除速率、表面修整及平坦性。可視晶圓表面之特定材料來選擇研磨粒子。舉例而言，對於銅晶圓表面，較佳研磨粒子包括 $\alpha$ 氧化鋁粒子。或者，對於鋁晶圓表面，較佳研磨粒子包括 $\alpha$ 及 $\chi$ 氧化鋁。在特定例示性實施例中，研磨粒子包括氧化鋁、二氧化鈾、二氧化矽、氧化鋯、碳化硼、氮化矽、立方氮化硼、金剛石或其組合。

在其他例示性實施例中，研磨粒子經特定選擇以降低其在材料移除處理中之化學活性。舉例而言，在二氧化鈾研

磨粒子用於拋光導電材料之特定實施例中，二氧化鈣之化學活性可能負面影響整體拋光效能。因此，在一些例示性實施例中，研磨粒子被選為除氧化鈣(亦即，二氧化鈣)外之粒子。在此等例示性實施例中之某些中，研磨粒子被選為氧化鋁研磨粒子。適當氧化鋁研磨粒子之實例包括熔融氧化鋁(亦即，氧化鋁)、經熱處理之氧化鋁、白熔融氧化鋁、多孔氧化鋁、過渡金屬浸漬氧化鋁、熔融氧化鋁-氧化鋇或基於氧化鋁之溶膠凝膠衍生研磨粒子。氧化鋁研磨粒子亦可能含有金屬氧化物改質劑。可在美國專利第4,314,827號；第4,623,364號；第4,744,802號；第4,770,671號；及第4,881,951號中找到有用基於氧化鋁之溶膠凝膠衍生研磨粒子的實例。

在一些實施例中，研磨粒子可作為研磨集塊而提供。可在美國專利第6,551,366號及第6,645,624號中找到研磨集塊之實例。

可部分基於工件之特定組份(例如，晶圓組份及結構)及在研磨處理期間所使用之可選工作液體之選擇來選擇研磨粒子的大小。在幾乎所有情況下，將存在研磨粒子大小之範圍或分布。在一些例項中，可能較佳的是，粒子大小分布被緊密控制，使得所得研磨物件在晶圓上提供非常一致之表面修整。出於本揭示案之目的，研磨粒子大小被稱為體積平均粒徑，其係(例如)使用雷射光散射來判定。

研磨粒子之平均粒子大小(亦即，體積平均粒徑)之範圍大體為約0.001至約40微米，但更通常為0.01至10微米之

間。為了改質或精製晶圓表面，精細研磨粒子為較佳的。大體而言，具有不大於約5微米(5,000奈米，nm)之體積平均粒徑的研磨粒子尤其可用於實踐本揭示案。在一些實施例中，較佳研磨粒子展現不大於1.0微米(1,000 nm)的體積平均粒子大小。在特定例示性實施例中，研磨粒子經選擇以展現不大於0.5微米(500 nm)的體積平均粒徑。在一些例項中，研磨粒子之體積平均粒徑可選擇為0.35微米或更小。

### 奈米粒狀無機填充物

固定研磨物件進一步包含無機填充物粒子。出於本揭示案之目的，無機填充物粒子可包含非有機粒狀材料，其相對於由研磨粒子產生之研磨不會研磨晶圓表面達任何顯著程度。因此，粒狀材料是否為無機填充物粒子將視材料之化學組份、研磨粒子之組份及大小、經研磨之基板之組份(例如，晶圓之組份)及可選工作液體之組份而定。一材料在一晶圓表面之情形下有可能充當無機填充物粒子且在不同晶圓表面之情形下充當研磨粒子。有用之無機填充物粒子包括無機氧化物填充物粒子，例如，無機氧化物填充物粒子包含氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、玻璃或其組合。無機填充物粒子可呈粉末、凝膠或溶膠之形式。

本發明之尤其有用之無機填充物粒子可為奈米粒狀無機填充物，其在本文中被定義為具有不大於1微米(亦即，1,000奈米)之體積平均直徑的無機粒子。因此，在一些實施例中，奈米粒狀填充物粒子之較佳體積平均直徑可被選

為不大於約1,000 nm、更佳不大於約500 nm且又更佳不大於約100 nm。在特定當前較佳實施例中，填充物粒子展現小於約50 nm、最佳小於約25 nm之體積平均直徑。用於實踐本揭示案之較佳奈米粒狀無機填充物包括二氧化矽(亦即，氧化矽)、氧化鋯(亦即，氧化鋯)及氧化鋁(亦即，氧化鋁)。呈膠狀金屬氧化物粒子之形式的奈米粒狀無機填充物可為較佳的。

尤其可用於本發明中之膠狀金屬氧化物粒子為作為溶膠而分散且具有約5至不大於1,000奈米、較佳約10至約100奈米且更佳約10至約50奈米之平均粒徑的非聚集金屬氧化物粒子。此等大小範圍在將金屬氧化物粒子分散於聚合黏合劑中之簡易性及研磨物件之壽命之改良的基礎上係較佳的。

膠狀金屬氧化物粒子可由呈任何氧化態之任何金屬氧化物形成。較佳金屬氧化物之實例包括二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈮、氧化鈦，其中二氧化矽為最佳。

將奈米粒狀無機填充物分散於聚合黏合劑中對於增加本發明之研磨物件之使用壽命而言可為重要的。將奈米粒狀無機填充物併入聚合黏合劑中之較佳方法為組合聚合黏合劑與溶膠。更佳為組合聚合黏合劑前驅體與溶膠。在自聚合黏合劑前驅體-溶膠混合物移除溶膠之液體介質的實質部分後，較佳形成陶瓷聚合體，亦即，包含奈米粒狀無機填充物之膠狀金屬氧化物粒子為大體上非聚集的。陶瓷聚合體較佳可大體上無溶膠之液體介質。更佳地，陶瓷聚合

體含有少於5%重量之溶膠之液體介質，最佳地少於1%重量之溶膠之液體介質。

適合用作膠狀金屬氧化物粒子之分散劑的液體介質之代表性實例包括水、醇之水溶液、低碳脂族醇、甲苯、乙二醇、二甲基乙醯胺、甲醯胺及其組合。較佳液體介質為水。當膠狀金屬氧化物粒子分散於水中時，粒子由於在每一粒子之表面上之傾向於促進分散而非集塊的共同電荷而穩定化。相似帶電粒子互相排斥，藉此防止聚集。

可藉由此項技術中熟知之方法來製備可用於製備陶瓷聚合體之溶膠。作為溶膠分散於水溶液中之膠狀二氧化矽亦可在諸如 "LUDOX" (E.I. duPont de Nemours and Co., Inc. Wilmington, Del.)、"NYACOL" (Nyacol Co., Ashland, Mass.) 及 "NALCO" (Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill.) 之商標下購得。無水二氧化矽溶膠 (亦被稱為二氧化矽有機溶膠) 亦可在諸如 "NALCO 1057" (於2-丙氧基乙醇中之二氧化矽溶膠, Nalco Chemical Co., Oak Brook, Ill.)、及 "MAST"、"IP-ST" 及 "EG-ST" (Nissan Chemical Industries, Tokyo, Japan) 的商標下購得。其他氧化物之溶膠亦可購得，例如，"NALCO ISJ-614" 及 "NALCO ISJ-613" 氧化鋁溶膠及 "NYACOL 10/50" 氧化鋇溶膠。

在其他實施例中，無機填充物可具備包含一或多個表面處理劑之表面處理。適當表面處理劑之實例包括矽烷、鈦酸酯、鋇酸酯、有機磷酸酯及有機磺酸酯。當使用奈米粒狀無機填充物時，較佳表面處理劑包含矽烷化合物。表面

處理劑可與金屬氧化物溶膠混合以增強金屬氧化物粒子於聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體中之可分散性。較佳表面處理劑為可水解之矽烷化合物。適用於本發明之矽烷表面處理劑的實例包括辛基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、三-[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]異三聚氰酸酯、乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)矽烷、 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\beta$ -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三乙氧基矽烷、 $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- $\beta$ -(胺乙基)- $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、雙-( $\gamma$ -三甲氧基矽烷基丙基)胺、N-苯基- $\gamma$ -胺丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -脲基丙基三烷氧基矽烷、 $\gamma$ -脲基丙基三甲氧基矽烷、丙烯醯氧基烷基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基烷基三甲氧基矽烷、苯基三氯矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、A1230專屬非離子矽烷分散劑(可自 OSI Specialties, Inc., Danbury, CT 購得)及其混合物。可購得之表面處理劑之實例包括 "A174" 及 "A1230" (可自 OSI Specialties, Inc., Danbury, CT 購得)。

奈米粒狀無機填充物於特定聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體中之可分散性可視表面處理劑之選擇而定。經常，可能較佳的是，具有產生所要分散度之兩個或兩個以上表面處理劑之混合物。大體上非聚集之奈米粒狀無機填充物在

聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體中之分散可為較佳的。

在其他實施例中，奈米粒狀無機填充物可具有由在聚合黏合劑及/或聚合黏合劑前驅體中之一或多者與奈米粒狀無機填充物粒子之表面之間提供關聯橋接之表面處理劑形成的表面處理。當需要時，可結合表面處理劑之化學組份來選擇聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體與奈米粒狀無機填充物粒子之表面的化學組份以有助於此橋接。在一些實施例中，可經由聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體與表面處理劑之間的固有吸引力(例如，凡得瓦爾(Van der Waals)力)；及表面處理劑與奈米粒狀填充物粒子之表面之間的固有吸引力來達成橋接。在其他實施例中，可藉由包含聚合黏合劑、聚合黏合劑前驅體、表面處理劑及奈米粒狀填充物粒子之表面中之一或多者的官能基之間之化學反應來達成橋接，其中包括酸-鹼反應及離子相互作用。

奈米粒狀無機填充物可更改研磨物件之可蝕性。在一些例項匯總，使用適當之奈米粒狀無機填充物及量，奈米粒狀無機填充物可降低研磨物件之可蝕性。奈米粒狀無機填充物亦可經選擇以降低研磨物件之成本，更改聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體之流變性質及/或更改研磨物件之研磨特徵。

### 基質材料及黏合劑

在根據本揭示案之固定研磨物件中，研磨複合物係由基質材料形成，該基質材料可在研磨物件中固定研磨粒子，使得研磨粒子在研磨處理期間不容易與研磨物件脫離關

聯。在特定實施例中，基質材料包括聚合黏合劑及分散於聚合黏合劑內之複數個奈米粒狀填充物粒子。舉例而言，聚合黏合劑可包含聚合物或聚合黏合劑前驅體。在特定實施例中，聚合黏合劑為預先形成之聚合物。

或者，在一些實施例中，研磨物件之聚合黏合劑可由有機聚合黏合劑前驅體原位形成。聚合黏合劑前驅體較佳可能能夠充分流動以便可塗佈，且接著凝固。可藉由固化(例如，聚合及/或交聯)及/或藉由乾燥或僅基於冷卻來達成凝固。聚合黏合劑前驅體可為有機溶劑媒介、水媒介或100%固體(亦即，大體上無溶劑)之組合物。熱塑性或熱固性聚合物或材料以及其組合可用作聚合黏合劑前驅體。

在特定實施例中，固定研磨物件可包括分散於聚合黏合劑中之複數個研磨粒子。在一些實施例中，聚合黏合劑之特定化學及機械特性對於研磨物件之效能而言可為重要的。因此，聚合黏合劑可經選擇以提供研磨物件之所要特徵。

在特定實施例中，較佳聚合黏合劑為自由基可固化聚合黏合劑前驅體。此等聚合黏合劑前驅體能夠在暴露至熱能或輻射能後即快速聚合。自由基可固化聚合黏合劑前驅體之一較佳子集包括烯系不飽和聚合黏合劑前驅體。此等烯系不飽和聚合黏合劑前驅體之實例包括具有側位 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和羰基之胺基樹脂單體或寡聚物、烯系不飽和單體(例如，丙烯酸酯)或烯系不飽和寡聚物、丙烯酸酯化異三聚氰酸酯單體、丙烯酸酯化胺基甲酸酯寡聚物、丙烯酸酯化

環氧樹脂單體或寡聚物、或稀釋劑、丙烯酸酯，及其混合物。術語"丙烯酸酯"包括丙烯酸酯及丙烯酸甲酯。

在一些例項中，研磨複合物可由一漿料形成，該漿料包含至少一研磨材料、奈米粒狀無機填充物，及聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體。在一些實施例中，無機填充物粒子及研磨粒子包含(以體積計)不多於約70%之研磨複合物、較佳不多於約50%之研磨複合物。在一些實施例中，研磨粒子之體積分數與研磨複合物中之研磨粒子及填充物粒子之體積分數的比不大於約0.90、較佳不大於0.75。在一些實施例中，以體積計，聚合黏合劑或聚合黏合劑前驅體包含至少約30%之研磨複合物、較佳至少約50%之研磨複合物。

聚合黏合劑前驅體可較佳為可固化有機材料(亦即，能夠在暴露至熱及/或諸如電子束、紫外線、可見光等之其他能量源後或隨著時間流逝在化學觸媒、水分或使得聚合物固化或聚合之其他試劑的添加後即聚合及/或交聯的聚合物或材料)。黏合劑前驅體實例包括環氧樹脂聚合物、胺基聚合物或胺基樹脂聚合物(諸如，烷化尿素-甲醛聚合物、三聚氰胺-甲醛聚合物及烷化苯代三聚氰胺-甲醛聚合物)、丙烯酸酯聚合物(包括丙烯酸酯及丙烯酸甲酯，諸如，丙烯酸乙烯酯、丙烯酸酯化環氧樹脂、丙烯酸酯化胺基甲酸酯、丙烯酸酯化聚酯、丙烯酸酯化聚醚、乙烯醚、丙烯酸酯化油及丙烯酸酯化聚矽氧)、酸醇樹脂聚合物(諸如，胺基甲酸酯酸醇樹脂聚合物)、聚酯聚合物、反應性

胺基甲酸酯聚合物、酚系聚合物(諸如，可溶酚醛樹脂及酚醛清漆樹脂聚合物)、酚系/乳膠聚合物、環氧樹脂聚合物(諸如，雙酚環氧樹脂聚合物)、異氰酸酯、異三聚氰酸酯、聚矽氧烷聚合物(包括烷基烷氧基矽烷聚合物)或反應性乙烯聚合物。聚合物可呈單體、寡聚物、聚合物或其組合之形式。在頒予Kaisaki等人之美國專利第6,194,317號中描述適當聚合黏合劑及聚合黏合劑前驅體。

除熱固性聚合黏合劑外，亦可使用熱塑性聚合黏合劑。適當熱塑性聚合黏合劑之實例包括聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚醚醯亞胺、聚砜、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、縮醛聚合物、聚氯乙烯及其組合。可使用視情況與熱固性樹脂摻合之水可溶聚合黏合劑前驅體。水可溶聚合黏合劑前驅體之實例包括聚乙烯醇、皮膠或水可溶纖維素醚，諸如，羥基丙基甲基纖維素、甲基纖維素或羥基乙基甲基纖維素。

基質材料及聚合黏合劑可包括其他添加劑，諸如，研磨粒子表面改質添加劑、分散劑、鈍化劑、水可溶添加劑、水敏試劑、耦合劑、膨脹劑、纖維、抗靜電劑、反應性稀釋劑、引發劑、懸浮劑、潤滑劑、濕潤劑、界面活性劑、染料、UV穩定劑、錯合劑、鏈轉移劑、促進劑、觸媒或活化劑。為達成計算體積比之目的，將此等化合物視為聚合黏合劑及基質材料體積之部分。此等添加劑之量可容易

由受本揭示案指導之熟習此項技術者選擇以提供所要特性。

### 可選襯底

在特定實施例中，研磨物件可進一步包括襯底。多種襯底材料適用於此目的，包括可撓性襯底及更具剛性之襯底。襯底可選自己先前用於研磨物件之材料群，例如，紙張、非編織材料、布、經處理之布、聚合薄膜、上底漆(primed)之聚合薄膜、金屬箔、其經處理之型式，及其組合。一較佳類型之襯底可為聚合薄膜。此等聚合薄膜之實例包括聚酯薄膜、共聚酯薄膜、微孔化聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚乙烯醇薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜及其類似物。在一當前較佳實施例中，襯底可為上底漆之聚酯薄膜。

聚合薄膜襯底之厚度大體可為自約20微米、較佳自約50微米、最佳自約60微米；且可達約1,000微米、更佳達約500微米且最佳達約200微米。襯底之至少一表面可塗佈有基質材料及研磨粒子。在特定實施例中，襯底之厚度可為均一的。若襯底之厚度並非充分均一的，則晶圓拋光均一性之較大可變性可導致CMP處理。

大體而言，當研磨物件包括襯底時，研磨粒子可分散於包括聚合黏合劑及奈米粒狀無機填充物粒子的基質材料中以形成三維研磨複合物，該等複合物固定、黏附或接合至襯底。

用以將研磨複合物接合至可選襯底之聚合黏合劑可相同

於或不同於用以形成研磨複合物的聚合黏合劑。在一些實施例中，用以接合或形成研磨複合物之聚合黏合劑可為熱塑性聚合黏合劑或熱固性聚合黏合劑。若聚合黏合劑為熱固性聚合黏合劑，則聚合黏合劑可較佳由聚合黏合劑前驅體形成。特定言之，在未固化狀態下，適當聚合黏合劑前驅體為可流動的。當製造研磨物件時，可將聚合黏合劑前驅體暴露至幫助引發聚合黏合劑前驅體之固化或聚合之條件(通常為能量源)。在此聚合或固化步驟期間，聚合黏合劑前驅體可凝固且轉化成聚合黏合劑。在本發明中，可能較佳的是，聚合黏合劑前驅體包含自由基可固化聚合物。在暴露至諸如輻射能量之能量源後，自由基可固化聚合物即可能鏈延伸及/或交聯以形成聚合黏合劑。一些較佳自由基可固化聚合物之實例包括丙烯酸酯單體、丙烯酸酯寡聚物或丙烯酸酯單體與寡聚物之組合。

在特定額外實施例中，固定研磨物件包括適用於將固定研磨物件附著至拋光機之黏著劑。視情況，黏著劑可為壓敏黏著劑。較佳地，黏著劑被提供於襯底之背表面上，亦即，與塗佈有分散於基質材料中之研磨粒子以形成三維研磨複合物之主要側表面相對的主要側表面。在一些實施例中，固定研磨物件與可選襯底可附著至子襯墊或與其結合而使用。較佳子襯墊包括剛性及/或彈性元件。在美國專利第5,692,950號及第6,007,407號中描述適當子襯墊。

### 研磨複合物組態

個別研磨複合物形狀可具有多種幾何體中之任一者之形

式。較佳研磨複合物可被精確成形(如上所定義)或不規則成形，其中經精確成形之複合物為較佳的。通常，研磨複合物經形成以使得研磨複合物之基底(例如，與襯底接觸之研磨複合物之彼部分)具有大於遠離基底或襯底之研磨複合物之彼部分的表面積。複合物之形狀可選自多個幾何體，諸如，立方體、圓柱體、稜柱體、矩形錐體、截頭錐體、圓錐體、半球體、截頭圓錐體、十字體或具有末端之柱狀橫截面。複合錐體可具有四條邊、五條邊或六條邊。研磨複合物亦可具有不同形狀之混合。研磨複合物可以列配置、以同心圓配置、以螺旋配置、或以晶格型式配置，或可被隨機置放。

形成研磨複合物之面可相對於襯底而垂直、相對於襯底而傾斜或以減小之寬度朝向末端漸縮。若該等面係漸縮的，則可能較易於自模具或生產工具之空腔移除研磨複合物。漸縮角之範圍可為在低端約1度、較佳約2度、更佳約3度且最佳約5度；至高端上之約75度、較佳至約50度、更佳至約35度且最佳至約15度。較小角度係較佳的，因為此情形將導致隨著複合物磨損的一致標稱接觸面積。因此，大體而言，漸縮角可在大得足以有助於研磨複合物自模具或生產工具移除的角度與小得足以形成均一橫截面積的角度之間折衷。亦可使用橫截面可在末端處大於在襯底處的研磨複合物，但構造可能需要除簡單模製外之方法。

每一研磨複合物之高度可較佳為相同的，但可能有可能在單一研磨物件中具有變化高度之複合物。複合物相對於

襯底或相對於複合物之間的平臺之高度大體可小於約2,000微米，且更特定言之在約25微米至約200微米之範圍內。個別研磨複合物之基底尺寸可為約5,000微米或更小、較佳約1,000微米或更小、更佳小於500微米。個別研磨複合物之基底尺寸較佳大於約50微米、更佳大於約100微米。研磨複合物之基底可彼此鄰接，或可彼此分離某指定距離。

在一些實施例中，鄰近研磨複合物之間的實體接觸涉及不多於33%之每一接觸複合物之垂直高度尺寸。更佳地，鄰接複合物之間的實體接觸之量可在約1%至約25%之每一接觸複合物之垂直高度的範圍內。鄰接之此定義亦涵蓋以下配置：其中鄰近複合物共用接觸並在複合物之面對側壁之間延伸的共同研磨複合物平臺或橋狀結構。較佳地，平臺結構具有不大於約33%之每一鄰近複合物之垂直高度尺寸。研磨複合物平臺可由用以形成研磨複合物之相同漿料形成。複合物在以下意義上係"鄰近"的：無介入複合物可位於複合物之中心之間的直接假想線上。可能較佳的是，研磨複合物之至少部分彼此分離以便提供在複合物之凸起部分之間的凹陷區域。

研磨複合物之線性間距之範圍可為約1研磨複合物/線性公分至約200研磨複合物/線性公分。線性間距可變化，使得複合物之濃度在一位置中可大於在另一位置中。舉例而言，濃度可在研磨物件之中心為最大的。在一些實施例中，複合物之區域密度之範圍可為約1複合物/平方公分至

約40,000複合物/平方公分。以下亦可能為可行的：具有所暴露之襯底之區域，亦即，研磨塗層並未覆蓋襯底之整個表面區域。在美國專利第5,014,468號(Ravipati等人)中進一步描述此類型之配置。

研磨複合物較佳以預定圖案布置於襯底上或在預定位置布置於襯底上。舉例而言，在藉由於襯底與裏面具有空腔之生產工具之間提供漿料而製成的研磨物件中，複合物之預定圖案將對應於生產工具上之空腔的圖案。圖案可因此在物件間再生。

在預定圖案之一實施例中，研磨複合物處於一陣列或配置中，藉此可意謂，複合物處於規則陣列中，諸如，經對準之列及行或交替偏移之列及行中。所需要，則一系列研磨複合物可直接在第二列研磨複合物前面對準。較佳地，一系列研磨複合物可自第二列研磨複合物偏移。

在另一實施例中，研磨複合物可以"隨機"陣列或圖案布置。藉此，其可意謂：複合物並不處於如上所述之規則陣列之列及行中。舉例而言，研磨複合物可以下列文獻中所描述之方式而布置：1995年3月23日公開之WO PCT 95/07797(Hoopman等人)及1995年8月24日公開之WO PCT 95/22436(Hoopman等人)。然而，應理解，此"隨機"陣列可為預定圖案，因為複合物在研磨物件上之位置可為預定的且對應於空腔在用以製造研磨物件之生產工具中的位置。

三維、紋理化研磨物件亦可具有可變研磨塗層組份。舉

例而言，研磨盤之中心可含有可能不同於(例如，較軟、較硬、或者或多或少可蝕)研磨盤之外區的研磨塗層。類似地，塗層組份可跨越研磨腹板而變化。此變化可為連續的或其可以離散步階發生。

### 在CMP中使用固定研磨劑之方法

在一些實施例中，本揭示案提供用於在CMP中使用固定研磨物件之方法。在各種實施例中，該方法包括提供晶圓，使晶圓與包含複數個三維研磨複合物之固定研磨物件接觸，及相對移動晶圓及固定研磨物件(視情況，在存在液體介質的情況下)。在一例示性實施例中，該複數個研磨複合物包含分散於基質材料中的具有小於500奈米之體積平均直徑的複數個研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合劑及在特定實施例中具有不大於200奈米之體積平均直徑的複數個分散之無機填充物粒子。

在另一例示性實施例中，該複數個研磨複合物包含分散於基質材料中之複數個非二氧化鈣研磨粒子。該基質材料進一步包含聚合黏合劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的無機填充物粒子，且在一些實施例中，以體積計之基質材料之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為至少2。在一替代性例示性實施例中，以體積計之非二氧化鈣研磨粒子之量與無機填充物之量的比不大於3。

### CMP處理操作條件

在一些例示性實施例中，本揭示案之固定研磨物件可用於研磨及/或拋光沈積於晶圓上之金屬層，例如，銅、鋁

或鎢層。在其他例示性實施例中，固定研磨物件可用於研磨及/或拋光沈積於晶圓上之介電材料及/或晶圓自身。影響晶圓拋光速率及特徵之變數包括(例如)晶圓表面與研磨物件之間的適當接觸壓力之選擇、液體介質之類型、晶圓表面與研磨物件之間的相對速度及相對運動，及液體介質之流動速率。此等變數係相依的，且基於經處理之個別晶圓表面來選擇。

大體而言，因為可存在單一半導體晶圓之眾多處理步驟，因此半導體構造工業預期處理將提供材料之相對較高的移除速率。在一些實施例中，材料移除速率可為至少100埃/分鐘( $\text{\AA}/\text{min}$ )、較佳至少500  $\text{\AA}/\text{min}$ 、更佳至少1,000  $\text{\AA}/\text{min}$ 且最佳至少1500  $\text{\AA}/\text{min}$ 。在一些例項中，可能需要導電材料移除速率為至少2,000  $\text{\AA}/\text{min}$ ，或在特定實施例中，為3,000  $\text{\AA}/\text{min}$ 或甚至4,000  $\text{\AA}/\text{min}$ 。以特定研磨物件獲得之材料移除速率可視機器條件及經處理之晶圓表面之類型而變化。然而，雖然大體可能需要具有高導體或介電材料移除速率，但導體或介電材料移除速率可經選擇以使得其並不損壞晶圓表面之所要表面修整及/或構形。

大體而言，大體上無劃痕及缺陷之晶圓表面修整係較佳的。可藉由已知方法來評估晶圓之表面修整。一較佳方法可為量測晶圓表面之 $R_t$ 值，其提供粗糙度之量測，且可指示劃痕或其他表面缺陷。晶圓表面可較佳經改質以產生不大於約4,000埃( $\text{\AA}$ )、更佳不大於約2,000  $\text{\AA}$ 且甚至更佳不大於約500  $\text{\AA}$ 的 $R_t$ 值。 $R_t$ 通常係使用諸如Wyko RST PLUS干

涉儀(Wyko Corp., Tucson, AZ)之干涉儀或TENCOR表面輪廓儀(KLA-TENCOR Corp., San Jose, CA)來量測。亦可能藉由暗視野顯微法來量測劃痕偵測。可藉由原子力顯微法來量測劃痕深度。

申請人已發現，根據本揭示案之固定研磨物件在用於根據本揭示案之方法時以經例示之界面壓力提供良好的導體材料移除速率。又，可使用在平坦化處理內之兩個或兩個以上處理條件。舉例而言，第一處理段可包含高於第二處理段之界面壓力。晶圓及/或研磨物件之旋轉及平移速度亦可在研磨處理期間變化。在一些實施例中，研磨物件可用於多步驟研磨處理中。舉例而言，在一些例示性多步驟研磨處理中，固定研磨劑可用於第一步驟中、用於一或多個後續步驟中或用於所有步驟中。在其他例示性實施例中，該等步驟中之一或多者可包括與固定研磨物件一起使用或在不存在固定研磨物件之情況下使用的研磨漿料。

可在存在工作液體之情況下進行晶圓表面處理，可基於晶圓表面之組份來選擇該工作液體。在一些應用中，工作液體通常包含水。工作液體可貫穿化學機械拋光處理與研磨物件組合而輔助處理。在拋光之化學部分期間，工作液體可與晶圓外表面或所暴露之晶圓表面反應。接著，在處理之機械部分期間，研磨物件可移除此反應產物。在金屬表面之處理期間，可能較佳的是，工作液體可為包括諸如氧化材料或試劑之化學蝕刻劑的水溶液。

舉例而言，可在工作液體中之氧化劑與銅反應以形成氧

化銅之表面層時發生銅的化學拋光。在研磨物件自晶圓表面移除此金屬氧化物時發生機械處理。或者，金屬可首先被機械移除且接著與工作流體中之成份反應。在Kaisaki等人(美國專利第6,194,317號)中描述適當工作液體。

其他有用化學蝕刻劑包括錯合劑。此等錯合劑可以類似於先前描述之氧化劑的方式起作用，因為錯合劑與晶圓表面之間的化學相互作用形成可更容易由研磨複合物之機械作用移除的層。

一適當工作液體包含呈水溶液之螯合劑、氧化劑、離子緩衝劑及鈍化劑。一此例示性工作液體可包含(例如)( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、過氧化氫、檸檬酸銨、1-H-苯并三唑及水。通常，溶液可用於拋光銅晶圓。另一適當工作液體包含呈水溶液之氧化劑、酸及鈍化劑。一此例示性工作溶液可包含(例如)過氧化氫、磷酸、1-H-苯并三唑及水。

工作液體之量可能較佳足以輔助自表面移除金屬或金屬氧化物沈積物。在許多例項中，自基本工作液體及/或化學蝕刻劑，可能存在充足液體。然而，在一些例項中，可能較佳除具有第一工作液體之外還具有在平坦化界面處存在之第二液體。此第二液體可與第一液體相同，或其可能不同。

### 實例

以下例示性但非限制性之實例將用以說明本發明之實施例。

#### 方法1：氧化鋁研磨漿料製備

氧化鋁研磨漿料係藉由組合以下成份來製備：45.0 g SR 339 2-苯氧基乙基丙烯酸酯 (Sartomer Company, Inc., Exton, PA)、30.0 g SR 9003丙氧基化之新戊二醇二丙烯酸酯 (Sartomer Company, Inc., Exton, PA)、2.16 g Sipomer™  $\beta$ -CEA羧基乙基丙烯酸酯 (Rhodia Inc., Cranbury, NJ)、5.00 g Disperbyk™ 111磷酸酯化之聚酯立體障礙基 (BYK Chemie, Wallingford, CT)、216.4 g Tizox™ 8109氧化鋁 (Ferro Electronic Materials, Penn Yan, NY)、0.80 g Irgacure™ 819雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基膦氧化物 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)，以形成研磨漿料。在添加 Sipomer™  $\beta$ -CEA及 Disperbyk™ 111之前混合丙烯酸酯5分鐘。在添加 Sipomer™  $\beta$ -CEA及 Disperbyk™ 111之後繼續混合歷時5分鐘。在添加氧化鋁之後，用高剪力混合機混合漿料歷時1小時，接著將 Irgacure™ 819添加至進一步混合30分鐘之組合物。

#### 方法2：奈米二氧化矽樹脂漿料製備

可藉由組合以下成份來製備前驅體溶液：300.0 g Nalco™ 2327膠狀二氧化矽 (Nalco Chemical Company, Naperville, IL)、345.0 g 1-甲氧基-2-丙醇 (Sigma-Aldrich, Inc. St. Louis, MO)、7.44 g A1230專屬非離子矽烷分散劑 (Union Carbide Corp., Danbury, CT)、14.78 g A174  $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷 (Union Carbide Corp., Danbury, CT)。首先將A1230及A174添加至1-甲氧基-2-丙醇，接著將此溶液逐滴添加至Nalco 2327膠狀二氧化矽。

將前驅體溶液置放於玻璃容器中，密封，在80℃下置放於烘箱中歷時約20小時，自烘箱移除且允許其冷卻至室溫。

奈米二氧化矽樹脂漿料係藉由將以下成份組合至1000 mL燒瓶中來製備：606.1 g前驅體溶液、45.0 g SR339 2-苯氧基乙基丙烯酸酯及30.0 g SR 9003丙氧基化之新戊二醇二丙烯酸酯。燒瓶連接至Buchi™ RE121旋轉式蒸發器(來自Buchi Labortechnik AG, Switzerland)，其裝備有具有水溫50至60℃之Buchi™ 461水浴並以120轉/分鐘(rpm)旋轉。使用吸氣機，將約27 mm Hg之真空施加至燒瓶，混合物之揮發性組份開始蒸發，且經由收集燒瓶而自溶液移除。在15分鐘後，升高水浴之設定點，使得獲得約90℃之最終浴溫。在水浴設定點上升後，繼續約28 mm Hg之真空歷時約2小時。自旋轉式蒸發器移除組合物且允許其冷卻至室溫。將0.75 g Irgacure™ 819添加至191.7 g上述奈米二氧化矽組合物且混合奈米二氧化矽樹脂漿料歷時30分鐘。

### 方法3：氧化鋁研磨劑-奈米二氧化矽樹脂漿料製備

氧化鋁研磨劑-奈米二氧化矽樹脂漿料係藉由將適當量之如方法1所述之氧化鋁研磨漿料及如方法2所述之奈米二氧化矽樹脂漿料混合在一起歷時約15分鐘之時段來製備。在低rpm下使用高剪力混合刀片。製備以下混合物：

混合物1：30.0 g奈米二氧化矽樹脂漿料及60.0 g氧化鋁研磨漿料。

混合物2：45.0 g奈米二氧化矽樹脂漿料及45.0 g氧化鋁研磨漿料。

混合物3：60.0 g奈米二氧化矽樹脂漿料及30.0 g氧化鋁研磨漿料。

混合物4：92.3 g奈米二氧化矽樹脂漿料及10.8 g氧化鋁研磨漿料。

#### 方法4：固定研磨物件之製備

提供約50 cm乘50 cm(20英吋乘20英吋)之聚丙烯生產工具，其包含以預定陣列配置之一系列空腔，該預定陣列具有三邊錐體之指定尺寸，該錐體具有63  $\mu\text{m}$ 之高度，及(雖然並非等同)具有約125  $\mu\text{m}$ 之寬度的每一邊，及55.5度、59度及55.5度的頂角。生產工具基本上為研磨複合物之所要形狀、尺寸及配置的倒轉。生產工具係使用遮罩型壓敏膠帶而緊固至金屬載板。使用橡膠刮漿板將研磨漿料塗佈至生產工具之空腔中，使得研磨漿料完全填充該等空腔。接著，使0.127毫米(5密耳)厚之上底漆之聚酯(PET)襯底與生產工具之空腔中所含有的研磨漿料接觸。襯底、研磨漿料及緊固至金屬載板之生產工具通過來自 Chem Instruments的台上型實驗室疊合機(型號#001998)。物件以約210至420 Pa(30至60 psi)之壓力及約1 cm/sec之速度在兩個橡膠滾筒之間連續饋送。

視塗層之大體品質而進行壓力調整。約6.3 mm(1/4英吋)厚之石英板接著被置放於襯底之頂部上，從而覆蓋整個襯底。藉由使金屬載板、工具、研磨漿料、襯底及石英板在兩個紫外光燈("V"燈泡，可自Fusion Systems Inc.購得)下通過而使物件固化，該等燈以約157.5瓦/公分(400瓦/英吋)

操作。輻射通過石英板及PET襯底。速度為約4.4米/分鐘(15英呎/分鐘)且使樣本在等同處理條件下在燈下通過兩次。藉由輕緩地拉動PET襯底而將研磨物件自生產工具移除。

使用方法4，製備研磨物件之以下四個實例及兩個比較實例：

自混合物1製備之實例1

自混合物2製備之實例2

自混合物3製備之實例3

自混合物4製備之實例4

自方法1之氧化鋁研磨漿料製備之比較實例1。

自方法2之奈米二氧化矽樹脂漿料製備之比較實例2。

在表1中概述實例及比較實例之粒子大小及體積組成比。

表1：粒子大小及體積組成比

| 固定研磨物件 | 研磨粒子體積平均直徑(nm) | 填充物粒子體積平均直徑(nm) | 基質/研磨劑體積比 | 黏合劑/研磨劑體積比 | 研磨劑/填充物體積比 |
|--------|----------------|-----------------|-----------|------------|------------|
| 實例1    | 300            | 20              | 2.69      | 2.26       | 2.32       |
| 實例2    | 300            | 20              | 3.96      | 3.10       | 1.16       |
| 實例3    | 300            | 20              | 6.49      | 4.76       | 0.58       |
| 實例4    | 300            | 20              | 23.08     | 15.70      | 0.14       |
| 比較實例1  | 300            | None            | 1.43      | 1.43       | -          |
| 比較實例2  | None           | 20              | -         | -          | 0          |

使用3M 442 DL壓敏黏著劑(可自3M Company, St. Paul, MN購得)用手將研磨物件疊合至子襯墊之剛性組件。生產製造之子襯墊包含聚碳酸酯之剛性組件、疊合至彈性組件

的來自 GE Polymers (Mount Vernon, IN) 之 8010MC Lexan 聚碳酸酯 (PC) 薄片、來自 Voltek (Sekisui America Corp., Lawrence, MA 之分公司) 的 12 磅 / 立方英尺之 VOLTEC VOLARA Type EO 發泡體與 3M 9671 壓敏黏著劑 (可自 3M Company, St. Paul, MN 購得)。附著至襯墊之研磨物件接著被刀模切割為適用於 CMP 拋光試驗中的 30 cm (12 英吋) 直徑之圓形襯墊。

### 方法 5：晶圓拋光

銅塗佈之毯覆式晶圓係由具有 100 mm 之直徑及約 0.5 mm 之厚度的單晶矽基底單元製成；該單晶矽基底單元購自皆位於 San Jose, CA 的 WaferNet 或 Silicon Valley Microelectronics。在沈積金屬層之前，約 5,000  $\mu\text{m}$  厚之二氧化矽層、TEOS 沈積於矽晶圓上。在金屬沈積之前，鈦黏著 / 障壁層沈積於二氧化矽層上。Ti 之厚度通常為 200  $\mu\text{m}$ ，但可在 100  $\mu\text{m}$  至 300  $\mu\text{m}$  之範圍內。Cu 之均一層接著使用物理氣相沈積 (PVD) 而沈積於矽基底上。金屬層之厚度通常在 11,000  $\mu\text{m}$  與 12,000  $\mu\text{m}$  之間。四英吋直徑 (100 mm) 之 Cu 盤係自 Goodfellow Corp., Berwin, PA 獲得。

無殺生物劑之 Cu CMP 溶液 CPS-11 係自 3M Company 獲得。在拋光之前將過氧化氫水溶液 (30% 重量之過氧化氫) 添加至 CPS-11。CPS-11/30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  重量比為 945/55。此溶液用於所有拋光試驗中。

裝備有能夠固持 100 mm (3.94 英吋) 之直徑晶圓或盤之載體的 Strausbaugh 型號 6Y-1 拋光設備用於晶圓拋光。以 40

rpm之壓板速度、40 rpm之載體速度、20.7 kPa(3.0 psi)之向下力及40 mL/min之對襯墊之拋光溶液流動速率來進行拋光。拋光設備係自R. H. Howard Strausbaugh, Inc., Long Beach, CA獲得。使用表2中所描繪之拋光序列。

表2：拋光序列

| 基板          | 拋光時間 (min) | 累計拋光時間 (min) |
|-------------|------------|--------------|
| 毯覆式 Cu 晶圓 1 | 1          | 1            |
| Cu 盤        | 5          | 6            |
| 毯覆式 Cu 晶圓 2 | 1          | 7            |
| Cu 盤        | 5          | 12           |
| Cu 盤        | 5          | 17           |
| 毯覆式 Cu 晶圓 3 | 1          | 18           |
| Cu 盤        | 5          | 23           |
| Cu 盤        | 5          | 28           |
| Cu 盤        | 5          | 34           |
| Cu 盤        | 5          | 38           |
| 毯覆式 Cu 晶圓 4 | 1          | 39           |
| Cu 盤        | 5          | 44           |
| Cu 盤        | 5          | 49           |
| Cu 盤        | 5          | 54           |
| Cu 盤        | 5          | 59           |
| 毯覆式 Cu 晶圓 5 | 1          | 60           |
| Cu 盤        | 5          | 65           |
| Cu 盤        | 5          | 70           |
| Cu 盤        | 5          | 75           |
| Cu 盤        | 5          | 80           |
| 毯覆式 Cu 晶圓 6 | 1          | 81           |

藉由測定經拋光之層自初始(亦即，在拋光之前)厚度至最終(亦即，在拋光之後)厚度的厚度變化來計算移除速率。使用來自 Tencor Instruments, Prometrix Division, Santa Clara, CA之Tencor OmniMap NC110非接觸式金屬監測系統( Non-Contacting Metals Monitoring System來進行厚度量測。對每一晶圓量測五個點，一個點在晶圓之中

心，且四個點在與晶圓之中心相距約8.9 cm(3.5英吋)的晶圓之外徑附近以90度間隔隔開。給定固定研磨物件之最終移除速率值可為如表2中所界定的被拋光之最後5個毯覆式晶圓的平均值。

在拋光之後，經由光學顯微法藉由比較研磨物件之三角形接觸表面的平均大小與三角形基底的已知大小來量測襯墊的表觀%支承面積(%BA)。對每一襯墊檢查四個位點，其相隔約90°且自襯墊中心向外約75毫米(3英吋)。對每一位點量測十個三角形(包含研磨物件之表面的部分)且取平均值，接著，取四個位點之平均值以作為表觀%支承面積的最終值。

在拋光測試期間移除的固定研磨物件之體積隨表觀%支承面積以 $3/2$ 冪增減。

基於表觀%支承面積，可如下計算相對磨損體積的值：

$$\text{相對磨損體積} = [(\%BA)^{3/2}] / [(\%BA \text{ 比較實例 } 1)^{3/2}]$$

所有研磨物件之相對磨損體積係以比較實例1之%BA位於上述等式之分母來計算。在表3中展示每一固定研磨物件之相對磨損體積以及與針對比較實例1與2之相對磨損體積之間的線性內插值而預期的相對磨損體積之偏差(以百分比計)。在表4中展示Cu移除速率及與針對比較實例1與2之Cu移除速率之間的線性內插值而預期的移除速率之偏差(以百分比計)。如表4中所示之氧化鋁之體積分數為氧化鋁之體積與氧化鋁加無機填充物之體積的比。

表 3：相對磨損體積及與線性之偏差

| 固定研磨物件 | 氧化鋁之體積分數 | 相對磨損體積 | 與線性之偏差<br>(%) |
|--------|----------|--------|---------------|
| 實例 1   | 0.70     | 0.57   | -28           |
| 實例 2   | 0.54     | 0.50   | -27           |
| 實例 3   | 0.37     | 0.28   | -51           |
| 實例 4   | 0.12     | 0.16   | -60           |
| 比較實例 1 | 1.00     | 1.00   | NA            |
| 比較實例 2 | 0.00     | 0.32   | NA            |

表 4：相對 Cu 移除速率及與線性之偏差

| 固定研磨物件 | 氧化鋁之體積分數 | Cu 移除速率<br>(Å/min) | 與線性之偏差<br>(%) |
|--------|----------|--------------------|---------------|
| 實例 1   | 0.70     | 5,484              | 0             |
| 實例 2   | 0.54     | 5,674              | 9             |
| 實例 3   | 0.37     | 5,593              | 16            |
| 實例 4   | 0.12     | 4,596              | 6             |
| 比較實例 1 | 1.00     | 6,116              | NA            |
| 比較實例 2 | 0.00     | 4,085              | NA            |

熟習此項技術者自上文描述應顯而易見，可進行各種修改而不脫離本揭示案之範疇及原理，且應理解，本揭示案不會不當地限於上文中所闡述之說明性實施例。已描述本揭示案之各種實施例。此等及其他實施例在以下申請專利範圍之範疇內。

## 五、中文發明摘要：

本揭示案係關於具有複數個三維研磨複合物之固定研磨物件，該等複合物包括分散於一基質材料中之研磨粒子，該基質材料包括一聚合黏合劑及具有不大於1000奈米(nm)之體積平均直徑之複數個奈米粒狀無機填充物粒子。在一些實施例中，該等研磨粒子之體積平均直徑小於500 nm，且該等無機填充物粒子之體積平均直徑不大於200 nm。在使用非二氧化鈾研磨粒子之其他實施例中，以體積計之基質材料之量與非二氧化鈾研磨粒子之量的比為至少2。在使用非二氧化鈾研磨粒子之替代實施例中，以體積計之非二氧化鈾研磨粒子之量與無機填充物粒子之量的比不大於3。亦提供製造及使用根據本揭示案之固定研磨物件之方法。

## 六、英文發明摘要：

The disclosure relates to fixed abrasive articles having a plurality of three-dimensional abrasive composites including abrasive particles dispersed in a matrix material including a polymeric binder and a plurality of nanoparticulate inorganic filler particles having a volume mean diameter no greater than 1000 nanometers (nm). In some embodiments, the volume mean diameter of the abrasive particles is less than 500 nm, and the volume mean diameter of the inorganic filler particles is no greater than 200 nm. In other embodiments using non-ceria abrasive particles, the ratio of the amount of matrix material to the amount of non-ceria abrasive particles on a volumetric basis is at least 2. In alternate embodiments using non-ceria abrasive particles, the ratio of the amount of non-ceria abrasive particles to the amount of inorganic filler particles on a volumetric basis is no greater than 3. Also provided are methods of making and using fixed abrasive articles according to the disclosure.

## 十、申請專利範圍：

### 1. 一種固定研磨物件，其包含：

固定至該研磨物件之複數個三維研磨複合物，其中該等研磨複合物包含存於一基質材料中具有小於500奈米(nm)之體積平均直徑的複數個研磨粒子，該基質材料包含一聚合黏合劑及具有不大於200奈米之體積平均直徑的複數個無機填充物粒子。

### 2. 如請求項1之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子具有不大於25 nm之體積平均直徑。

### 3. 如請求項1之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子具有一選自矽烷、鈦酸酯、鋁酸酯、有機磷酸酯、有機磺酸酯及其組合的表面處理。

### 4. 如請求項1之固定研磨物件，其中該等研磨粒子包含氧化鋁、二氧化鈮、二氧化矽、氧化鋁、碳化硼、氮化矽、立方氮化硼、金剛石或其一組合。

### 5. 如請求項1之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子包含二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋁、玻璃或其一組合。

### 6. 如請求項1之固定研磨物件，其進一步包含一襯底、一黏著劑及一子襯墊中之一或多者。

### 7. 一種製造如請求項1之固定研磨物件之方法，其包含：

將具有不大於200奈米之體積平均直徑的無機填充物粒子分散於一聚合黏合劑中以形成基質材料；

將具有小於500 nm之體積平均直徑的研磨粒子分散於

該基質材料中；及

形成包含分散於該基質材料中之該等研磨粒子的複數個三維研磨複合物。

8. 一種使用如請求項1之固定研磨物件之方法，其包含：

提供一工件；

使該工件與如請求項1之該固定研磨物件接觸；及

視情況在存在一液體介質之情況下，相對移動該工件及該固定研磨物件。

9. 一種固定研磨物件，其包含：

固定至該研磨物件之複數個三維研磨複合物，其中該等研磨複合物包含存於一基質材料中的複數個非二氧化鈣研磨粒子，其中該基質材料進一步包含一聚合黏合劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的複數個無機填充物粒子，且其中以體積計之基質材料之量與非二氧化鈣研磨粒子之量的比為至少2:1。

10. 如請求項9之固定研磨物件，其中以體積計之非二氧化鈣研磨粒子之該量與無機填充物粒子之量的比為至多3:1，且其中以體積計之聚合黏合劑之量與非二氧化鈣研磨粒子之該量的比為至少2:1。

11. 如請求項9之固定研磨物件，其中該等非二氧化鈣研磨粒子具有至多40微米之體積平均直徑。

12. 如請求項9之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子具有不大於200 nm之體積平均直徑。

13. 如請求項9之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子

具有一選自矽烷、鈦酸酯、鋁酸酯、有機磷酸酯、有機磺酸酯及其組合的表面處理。

14. 如請求項9之固定研磨物件，其中該等非二氧化鈰研磨粒子包含氧化鋁、二氧化矽、氧化鋁、碳化硼、氮化矽、立方氮化硼、金剛石或其一組合。

15. 如請求項9之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子包含二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋁、玻璃或其一組合。

16. 如請求項9之固定研磨物件，其進一步包含一襯底、一黏著劑及一子襯墊中之一或多者。

17. 一種製造如請求項9之固定研磨物件之方法，其包含：

將具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的無機填充物粒子分散於聚合黏合劑中以形成基質材料；

將非二氧化鈰研磨粒子分散於該基質材料中，其中以體積計之基質材料之量與非二氧化鈰研磨粒子之量的比為至少2:1；及

形成包含分散於該基質材料中之該等非二氧化鈰研磨粒子的複數個三維研磨複合物。

18. 一種使用如請求項9之固定研磨物件之方法，其包含：

提供一工件；

使該工件與如請求項9之該固定研磨物件接觸；及

視情況在存在一液體介質之情況下，相對移動該工件及該固定研磨物件。

19. 一種固定研磨物件，其包含：

固定至該研磨物件之複數個三維研磨複合物，其中該等研磨複合物包含存於一基質材料中的複數個非二氧化鈾研磨粒子，其中該基質材料進一步包含一聚合黏合劑及具有不大於1,000 nm之體積平均直徑的複數個無機填充物粒子，且其中以體積計之非二氧化鈾研磨粒子之量與無機填充物粒子之量的比不大於3:1。

20. 如請求項19之固定研磨物件，其中以體積計之基質材料之量與非二氧化鈾研磨粒子之該量的比為至少2:1，且其中以體積計之聚合黏合劑之量與非二氧化鈾研磨粒子之該量的比為至少2:1。
21. 如請求項19之固定研磨物件，其中該等非二氧化鈾研磨粒子具有不大於1,000 nm之體積平均直徑。
22. 如請求項19之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子具有不大於200 nm之體積平均直徑。
23. 如請求項19之固定研磨物件，其中該等非二氧化鈾研磨粒子包含氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、碳化硼、氮化矽、立方氮化硼、金剛石或其一組合。
24. 如請求項19之固定研磨物件，其中該等無機填充物粒子包含二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、玻璃或其一組合。
25. 如請求項19之固定研磨物件，其進一步包含一襯底、一黏著劑及一子襯墊中之一或多者。
26. 一種製造如請求項19之固定研磨物件之方法，其包含：  
將具有不大於1000奈米之體積平均直徑的無機填充物

粒子分散於聚合黏合劑中以形成基質材料；

將非二氧化鈾研磨粒子分散於該基質材料中，其中以體積計之非二氧化鈾研磨粒子之量與無機填充物之量的比不大於3:1；及

形成包含分散於該基質材料中之該等非二氧化鈾研磨粒子的複數個三維研磨複合物。

27. 一種使用如請求項19之固定研磨物件之方法，其包含：

提供一工件；

使該工件與一如請求項19之固定研磨物件接觸；及

視情況在存在一液體介質之情況下，相對移動該工件及該固定研磨物件。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：( 無 )

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)