



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102463531 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201110371460. 1

CN 1082567 A, 1994. 02. 23,

(22) 申请日 2011. 11. 11

CN 1096471 A, 1994. 12. 21,

(30) 优先权数据

12/945, 504 2010. 11. 12 US

周国安等. CMP 中抛光垫的性质研究. 《微纳电子技术》. 2008, (第 08 期),

张朝辉等. 抛光垫特性对抛光中流体运动的影响分析. 《润滑与密封》. 2007, (第 11 期),

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份有限公司

审查员 赵远征

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 D·M·奥尔登 A·R·旺克

R·加焦尼 M·E·加泽 J·K·搜

D·德罗普 S·利雷 M·T·班赫

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡嘉倩

(51) Int. Cl.

B24D 18/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002/0176931 A1, 2008. 11. 28,

US 2003/0109209 A1, 2003. 06. 12,

CN 101106905 A, 2008. 01. 16,

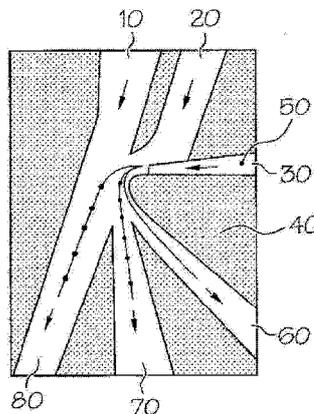
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

形成硅酸盐抛光垫的方法

(57) 摘要

本发明方法提供了一种制备含硅酸盐的抛光垫的方法,所述方法包括向气体喷嘴中引入气体填充的聚合物微元件的进料物流。将气体喷射流中气体填充的微元件通入柯安达 (Coanda) 块附近。分隔粗聚合物微元件与柯安达块的弯曲壁,以清洁所述聚合物微元件。收集的聚合物微元件包含总量小于 0.1 重量%的聚合物微元件,所述聚合物微元件与特定组分结合。向聚合物基质中插入清洁的聚合物微元件,形成抛光垫。



1. 一种制备含硅酸盐的抛光垫的方法,所述抛光垫用于对半导体基片、磁性基片和光学基片中的至少一种进行抛光,所述方法包括:

a. 向气体喷射流中引入气体填充的聚合物微元件的进料物流,所述聚合物微元件具有变化的密度、变化的壁厚度和变化的粒度,所述聚合物微元件具有分布在聚合物微元件的外表面上的含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域被分隔开,从而覆盖所述聚合物微元件 1-40% 的外表面;并且与以下组分总量超过 0.1 重量%的组分相结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\mu\text{m}$;

b. 将气体喷射流中气体填充的微元件通入柯安达块附近,所述柯安达块具有弯曲壁,通过柯安达效应、惯性和气流阻力来分隔所述聚合物微元件;

c. 将粗聚合物微元件与柯安达块的弯曲壁分离,以清洁所述聚合物微元件;

d. 收集聚合物微元件,小于所述聚合物微元件总量的 0.1 重量%的聚合物微元件与以下组分相结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\mu\text{m}$;和

e. 向聚合物基质中插入所述聚合物微元件,形成抛光垫。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物微元件包括硅酸盐细粒,所述方法包括将所述聚合物微元件与柯安达块壁分离的额外步骤。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述硅酸盐细粒和粗聚合物微元件的分离在单个步骤中进行。

4. 如权利要求 1 所述的方法,所述方法包括向聚合物微元件中导入两种另外的气体物流,以促进所述聚合物微元件与所述粗聚合物微元件分离的额外步骤。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述向聚合物基质中插入聚合物微元件包括将聚合物微元件与液体聚合物基质混合。

6. 一种制备含硅酸盐的抛光垫的方法,所述抛光垫用于对半导体基片、磁性基片和光学基片中的至少一种进行抛光,所述方法包括:

a. 向气体喷射流中引入气体填充的聚合物微元件的进料物流,所述聚合物微元件具有变化的密度、变化的壁厚度和变化的粒度,所述聚合物微元件具有分布在聚合物微元件的外表面上的含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域被分隔开,以覆盖所述聚合物微元件小于 50% 的外表面;并且与以下组分总量超过 0.2 重量%的组分相结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\mu\text{m}$;

b. 将气体喷射流中气体填充的微元件通入柯安达块附近,所述柯安达块具有弯曲壁,通过柯安达效应、惯性和气流阻力来分隔所述聚合物微元件;

c. 将粗聚合物微元件与柯安达块的弯曲壁分离,以清洁所述聚合物微元件;

d. 收集聚合物微元件,小于聚合物微元件总量的 0.1 重量%的聚合物微元件与以下组分相结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含

硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面 ; 和 iii) 聚合物微元件, 所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120 \mu\text{m}$; 和

e. 向聚合物基质中插入所述聚合物微元件, 形成抛光垫。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述聚合物微元件包括硅酸盐细粒, 所述方法包括将所述聚合物微元件与柯安达块壁分离的额外步骤。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述硅酸盐细粒和粗聚合物微元件的分离在单个步骤中进行。

9. 如权利要求 6 所述的方法, 所述方法包括向聚合物微元件中导入两种另外的气体物流, 以促进所述聚合物微元件与所述粗聚合物微元件分离的额外步骤。

10. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述向聚合物基质中插入聚合物微元件包括将聚合物微元件与液体聚合物基质混合。

形成硅酸盐抛光垫的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于化学机械抛光 (CMP) 的抛光垫,具体涉及适用于对半导体基片、磁性基片或光学基片中的至少一种基片进行抛光的聚合物复合抛光垫。

背景技术

[0002] 其上装配有集成电路的半导体晶片必须进行抛光,以提供极光滑和平坦的表面,该表面在特定平面内的变化必须在微米的范围内。此抛光通常在化学机械抛光 (CMP) 操作中完成。这些“CMP”操作使用化学活性浆液,通过抛光垫磨光晶片表面。化学活性浆液和抛光垫的组合结合起来抛光晶片表面或使晶片表面平面化。

[0003] CMP 操作产生的一个问题是晶片划痕。某些抛光垫可能包含外来物质,使晶片产生沟槽或划痕。例如,外来物质可能导致硬材料,如 TEOS 介电质中产生颤痕。对本说明书来说,TEOS 表示由四乙氧基硅酸盐分解形成的硬玻璃状介电质。对介电质的这种损坏会导致晶片缺陷和较低的晶片产率。外来物质导致的另一个划痕问题是破坏非铁金属的互连,例如铜互连。如果抛光垫划擦得太深,进入互连连接线,连接线的电阻将增加到半导体不能正常运作的数值。在极端情况下,这些外来物质会产生上百万的划痕,导致划伤整个晶片。

[0004] 美国专利第 5,578,362 号 (Reinhardt 等) 描述了一种抛光垫,该抛光垫用空心的聚合物微元件代替玻璃球,在聚合物基质中产生孔隙。此设计的优点包括均匀抛光、低缺陷度和增加的去速率。Reinhardt 等设计的 IC1000™ 抛光垫优于之前用于划擦的 IC60 抛光垫,IC60 抛光垫用聚合物壳代替陶瓷玻璃相。此外,Reinhardt 等发现用较软的聚合物微球代替硬玻璃球会使抛光速率意想不到的增加。Reinhardt 等的抛光垫长期用作 CMP 抛光的工业标准,并在 CMP 的高级应用中继续起重要的作用。

[0005] CMP 操作的另一个问题是垫和垫之间的差异,例如密度变化和垫内的变化。为了解决这些问题,抛光垫的制造依赖于仔细的浇铸 (casting) 技术,同时控制固化循环。这些努力集中在抛光垫的宏观性质上,但未解决与抛光垫材料相关的微抛光方面的问题。

[0006] 存在对于抛光垫的下述工业需求,即该抛光垫能提供改进的平面化、去速率和划痕的组合性质。此外,仍需要这样的一种抛光垫,该抛光垫能提供这些性质,并且该抛光垫中垫和垫之间差异较小。

发明内容

[0007] 本发明的一个方面包括一种制备含硅酸盐的抛光垫的方法,所述抛光垫用于抛光半导体基片、磁性基片和光学基片中的至少一种,所述方法包括:向气体喷射流 (jet) 中引入气体填充的聚合物微元件的进料物流,所述聚合物微元件具有变化的密度、变化的壁厚度和变化的 (varied) 粒度,所述聚合物微元件具有分布在聚合物微元件的外表面上的含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域被分隔开,以覆盖所述聚合物微元件的 1-40% 的外表面;并且与以下组分的总量超过 0.1 重量%的组分相结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过

50%的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\ \mu\text{m}$;将气体喷射流中气体填充的微元件通入柯安达块 (Coanda block) 附近,所述柯安达块具有弯曲壁,通过柯安达效应、惯性和气流阻力来分隔所述聚合物微元件;将粗聚合物微元件与柯安达块的弯曲壁隔开,以清洁聚合物微元件;收集聚合物微元件,小于聚合物微元件总量的 0.1 重量%的聚合物微元件与以下组分结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\ \mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50%的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\ \mu\text{m}$;以及将所述聚合物微元件插入聚合物基质中,形成抛光垫。

[0008] 本发明的另一个方面包括一种制备含硅酸盐的抛光垫的方法,所述抛光垫用于抛光半导体基片、磁性基片和光学基片中的至少一种,所述方法包括:向气体喷射流中引入气体填充的聚合物微元件的进料物流,所述聚合物微元件具有变化的密度、变化的壁厚度和变化的粒度,所述聚合物微元件具有分布在聚合物微元件的外表面上的含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域被分隔开,以覆盖所述聚合物微元件小于 50%的外表面;并且与以下组分的总量超过 0.2 重量%的组分相结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\ \mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50%的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\ \mu\text{m}$;将气体喷射流中气体填充的微元件通入柯安达块附近,所述柯安达块具有弯曲壁,通过柯安达效应、惯性和气流阻力来分隔所述聚合物微元件;将粗聚合物微元件与柯安达块的弯曲壁隔开,以清洁聚合物微元件;收集聚合物微元件,小于聚合物微元件总量的 0.1 重量%的聚合物微元件与以下组分结合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\ \mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50%的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\ \mu\text{m}$;以及将所述聚合物微元件插入聚合物基质中,形成抛光垫。

附图说明

[0009] 图 1A 显示柯安达块空气分级器 (classifier) 的截面侧视示意图。

[0010] 图 1B 显示柯安达块空气分级器的截面前视示意图。

[0011] 图 2 显示用柯安达块空气分级器分离的含硅酸盐的细颗粒的 SEM 显微照片。

[0012] 图 3 显示用柯安达块空气分级器分离的含硅酸盐的粗颗粒的 SEM 显微照片。

[0013] 图 4 显示嵌入有硅酸盐颗粒并经柯安达块空气分级器分离的清洁的空心聚合物微元件的 SEM 显微照片。

[0014] 图 5 显示从含硅酸盐的细颗粒中水分离的残余物的 SEM 显微照片,所述含硅酸盐的细颗粒用柯安达块空气分级器分离。

[0015] 图 6 显示从含硅酸盐的粗颗粒中水分离的残余物的 SEM 显微照片,所述含硅酸盐的粗颗粒用柯安达块空气分级器分离。

[0016] 图 7 显示从清洁的空心聚合微元件中水分离的残余物的 SEM 显微照片,所述清洁的空心聚合物微元件嵌入有硅酸盐颗粒并经柯安达块空气分级器分离。

具体实施方式

[0017] 本发明提供一种用于抛光半导体基片的复合硅酸盐抛光垫。所述抛光垫包括聚合物基质、空心 (hollow) 聚合物微元件和嵌入在所述聚合物微元件中的硅酸盐颗粒。令人惊讶的是,这些硅酸盐颗粒分级为与聚合物微元件结合的特定结构时,不易在高级 CMP 应用中导致过度的划痕或沟槽。尽管聚合物基质包含硅酸盐颗粒,在其抛光表面仅产生这种有限的沟槽和划痕。

[0018] 典型的聚合物抛光垫基质材料包括聚碳酸酯、聚砜、尼龙、乙烯共聚物、聚醚、聚酯、聚醚-聚酯共聚物、丙烯酸类聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯共聚物、聚丁二烯、聚乙烯亚胺、聚氨酯、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酮、环氧化物、硅酮、它们的共聚物和它们的混合物。优选地,所述聚合物材料是聚氨酯;可以是交联的或未交联的聚氨酯。在本说明书中,“聚氨酯”是衍生自二官能或多官能异氰酸酯的产物,例如聚醚脲、聚异氰脲酸酯、聚氨酯、聚脲、聚氨酯脲、它们的共聚物和它们的混合物。

[0019] 优选地,所述聚合物材料是嵌段或链段 (segmented) 共聚物,能分离成富含一种或多种共聚物的嵌段或链段的相。更优选地,所述聚合物材料是聚氨酯。浇铸 (cast) 聚氨酯基质材料特别适用于对半导体基片、光学基片和磁性基片进行平坦化。控制垫的抛光性质的一个方法是改变其化学组成。此外,选择原材料和制造方法能影响用于制造抛光垫的材料的聚合物形态和最终性质。

[0020] 优选地,氨基甲酸酯的生产涉及由多官能芳族异氰酸酯和预聚物多元醇制备异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。对本说明书来说,术语预聚物多元醇包括二醇、多元醇、多元醇-二醇、它们的共聚物和它们的混合物。优选地,所述预聚物多元醇选自聚四亚甲基醚二醇 [PTMEG]、聚亚丙基醚二醇 [PPG]、酯基多元醇 (例如己二酸乙二酯或己二酸丁二酯)、它们的共聚物和它们的混合物。多官能芳族异氰酸酯的例子包括 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、萘-1,5- 二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯和它们的混合物。所述多官能芳族异氰酸酯包含小于 20 重量%的脂族异氰酸酯,例如 4,4'- 二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和环己烷二异氰酸酯。较佳的是,所述多官能芳族异氰酸酯包含小于 15 重量%的脂族异氰酸酯,更优选包含小于 12 重量%的脂族异氰酸酯。

[0021] 预聚物多元醇的例子包括聚醚多元醇,例如聚 (氧基 (oxy) 四亚甲基) 二醇、聚 (氧基亚丙基) 二醇及其混合物,聚碳酸酯多元醇,聚酯多元醇,聚己内酯多元醇和它们的混合物。多元醇可以与低分子量多元醇混合,例子包括乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、2- 甲基-1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇、1,5- 戊二醇、3- 甲基-1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、二甘醇、双丙甘醇、三丙二醇和它们的混合物。

[0022] 优选地,所述预聚物多元醇选自聚四亚甲基醚二醇、聚酯多元醇、聚亚丙基醚二醇、聚己内酯多元醇、它们的共聚物和它们的混合物。如果所述预聚物多元醇是 PTMEG,其共聚物或混合物,那么异氰酸酯封端的反应产物中未反应的 NCO 的重量百分比优选为 8.0-20.0 重量%。对于由 PTMEG 或 PTMEG 掺混 PPG 形成的聚氨酯,NCO 优选的重量百分比为 8.75-12.0;更优选为 8.75-10.0。PTMEG 家族多元醇的具体例子如下:购自英威斯塔公司 (Invista) 的 Terathane[®] 2900,2000,1800,1400,1000,650 和 250;购自利恩戴尔公司 (Lyondell) 的 Polymeg[®] 2900,2000,1000,650;购自巴斯夫公司 (BASF) 的 PolyTHF[®] 650,1000,2000 和较低分子量的物质,如 1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇和 1,4- 丁二醇。如

果所述预聚物多元醇是 PPG, 其共聚物或混合物, 那么异氰酸酯封端的反应产物中未反应的 NCO 的重量百分比最优选为 7.9-15.0 重量%。PPG 多元醇的具体例子如下: 购自拜尔公司 (Bayer) 的 **Arcol**[®] PPG-425, 725, 1000, 1025, 2000, 2025, 3025 和 4000; 购自陶氏公司 (Dow) 的 **Voranol**[®] 1010L, 2000L 和 P400; 均购自拜尔公司生产线的 **Desmophen**[®] 1110BD, **Acclaim**[®] 多元醇 12200, 8200, 6300, 4200, 2200。如果所述预聚物多元醇是酯, 其共聚物或混合物, 那么异氰酸酯封端的反应产物中未反应的 NCO 的重量百分比最优选为 6.5-13.0 重量%。酯多元醇的具体例子如下: 购自聚氨酯特制品有限公司 (Polyurethane Specialties Company, Inc.) 的 Millester 1, 11, 2, 23, 132, 231, 272, 4, 5, 510, 51, 7, 8, 9, 10, 16, 253; 购自拜尔公司的 **Desmophen**[®] 1700, 1800, 2000, 2001KS, 2001K², 2500, 2501, 2505, 2601, PE65B; 购自拜尔公司的 Rucoflex S-1021-70, S-1043-46, S-1043-55。

[0023] 通常, 所述预聚物反应产物与以下物质反应, 或使用以下的物质固化: 固化多元醇、多胺、醇胺或其混合物。在本说明书中, 多胺包括二胺和其它的多官能胺。示例性的固化多胺包括芳族二胺或多胺, 例如 4,4'-亚甲基-二邻氯苯胺 [MBCA]、4,4'-亚甲基-二-(3-氯-2,6-二乙基苯胺) (MCDEA); 二甲硫基甲苯二胺; 二对氨基苯甲酸-1,3-丙二酯; 聚环氧丁烷二对氨基苯甲酸酯; 聚环氧丁烷单对氨基苯甲酸酯; 聚环氧丙烷二对氨基苯甲酸酯; 聚环氧丙烷单对氨基苯甲酸酯; 1,2-二(2-氨基苯硫基)乙烷; 4,4'-亚甲基-二苯胺; 二乙基甲苯二胺; 5-叔丁基-2,4-和 3-叔丁基-2,6-甲苯二胺; 5-叔戊基-2,4-和 3-叔戊基-2,6-甲苯二胺和氯代甲苯二胺。可以任选地以单独的混合步骤制造用于抛光垫的氨基甲酸酯聚合物, 避免使用预聚物。

[0024] 优选对用来制备所述抛光垫的聚合物的组分进行选择, 使得制得的抛光垫具有稳定的形貌, 而且可以很容易地重现。例如, 当将 4,4'-亚甲基-二-邻氯代苯胺 [MBCA] 与二异氰酸酯混合起来形成聚氨酯聚合物的时候, 经常宜控制单胺、二胺和三胺的含量。控制单胺、二胺和三胺的比例有利于将化学比和所得的聚合物分子量保持在稳定的范围内。另外, 控制抗氧化剂之类的添加剂以及水之类的杂质对于生产的稳定性来说常常是很重要的。例如, 由于水与异氰酸酯反应生成气态二氧化碳, 所以控制水的浓度可以影响能在聚合物基质中形成孔隙的二氧化碳气泡的浓度。异氰酸酯与外来的水的反应也会减少可以与增链剂反应的异氰酸酯, 因此改变化学计量比、交联 (如果存在过量的异氰酸酯基) 的程度以及所得的聚合物分子量。

[0025] 所述聚氨酯聚合物材料优选由甲苯二异氰酸酯和聚四亚甲基醚二醇的预聚物反应产物与芳族二胺形成。最优选的芳族二胺是 4,4'-亚甲基-二-邻氯代苯胺或 4,4'-亚甲基-二-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)。优选地, 所述预聚物反应产物中含有 6.5-15.0 重量%未反应的 NCO。该未反应的 NCO 范围内合适的预聚物的例子包括: 由空气产品和化学品公司 (Air Products and Chemicals, Inc.) 生产的 **Airthane**[®] 预聚物 PET-70D、PHP-70D、PET-75D、PHP-75D、PPT-75D、PHP-80D 和由驰姆特公司 (Chemtura) 生产的 **Adiprene**[®] 预聚物 LFG740D、LF700D、LF750D、LF751D、LF753D、L325。此外, 除以上所列的预聚物之外, 可以使用其它预聚物的掺混物来达到未反应 NCO 的合适的百分比水平作为掺混的结果。许多以上列出的预聚物, 例如 LFG740D、LF700D、LF750D、LF751D 和 LF753D 是低含量游离异氰酸酯预聚物, 其包含小于 0.1 重量%的游离 TDI 单体, 其预聚物分子量分布比常规的预聚物更加一致 (consistent), 因此有助于形成具有优良抛光特性的抛光垫。这种改进的预聚物分

子量一致性和低含量游离异氰酸酯单体得到更规则的聚合物结构,并且有利于改善抛光垫的一致性(consistency)。对于大部分预聚物,低含量游离异氰酸酯单体优选低于0.5重量%。此外,通常反应程度较高(即,超过一种多元醇在其各自端部被二异氰酸酯封端)和具有更高水平的游离甲苯二异氰酸酯预聚物的“常规”预聚物能得到类似的结果。此外,例如二甘醇、丁二醇和三丙二醇之类的低分子量多元醇添加剂有利于控制预聚物反应产物的未反应NCO的重量百分比。

[0026] 除了控制未反应的NCO的重量百分比以外,所述固化剂和预聚物反应产物中的OH或NH₂与未反应的NCO的化学计量比通常为85-115%,优选为90-110%;最优选是,其中OH或NH₂与未反应的NCO的化学计量比为95-109%。例如,由101-108%的未反应的NCO形成的聚氨酯似乎能提供极佳的结果。所述化学计量关系可以通过提供化学计量含量的原料直接获得,或者通过有意使NCO与水反应或使其接触外来水分,反应掉一部分的NCO,从而间接地获得。

[0027] 聚合物基质包含分布在聚合物基质中和在聚合物基质的抛光表面的聚合物微元件。所述聚合物微元件具有外表面并且被流体填充从而在抛光表面产生纹理。填充基质的流体可以是液体或气体。如果所述流体是液体,那么优选的流体是水,例如仅包含附带杂质的蒸馏水。如果所述流体是气体,那么优选空气、氮气、氩气、二氧化碳或其组合。对于一些微元件,所述气体可以是有机气体,例如异丁烷。气体填充的聚合物微元件的平均尺寸通常为5-200微米。优选地,所述气体填充的聚合物微元件的平均尺寸通常为10-100微米。最优选地,所述气体填充的聚合物微元件的平均尺寸通常为10-80微米。所述聚合物微元件优选是球形或呈微球状,虽然这不是必须的。因此,当所述微元件是球形时,平均尺寸范围也表示直径范围。例如,平均直径范围为5-200微米,优选10-100微米,更优选10-80微米。

[0028] 所述抛光垫包含分布在各聚合物微元件中的含硅酸盐的区域。这些硅酸盐区域可以是颗粒或具有伸长的(elongated)硅酸盐结构。通常,所述硅酸盐区域表示嵌入聚合物微元件或附着在聚合物微元件上的颗粒。所述硅酸盐的平均粒度通常为0.01-3 μ m。优选地,所述硅酸盐的平均粒度通常为0.01-2 μ m。这些含硅酸盐的区域被隔开,覆盖聚合物微元件小于50%的外表面。优选地,所述含硅酸盐的区域覆盖聚合物微元件1-40%的面积。最优选地,所述含硅酸盐的区域覆盖聚合物微元件2-30%的面积。所述含硅酸盐的微元件的密度为5克/升-200克/升。通常,所述含硅酸盐的微元件的密度为10克/升-100克/升。

[0029] 为了避免增加划痕或沟槽,应避免使用结构或形态较差的硅酸盐颗粒。这些较差的硅酸盐总体上应小于聚合物微元件总量的0.1重量%。优选地,这些较差的硅酸盐总体上应小于聚合物微元件总量的0.05重量%。第一种较差的硅酸盐是粒度大于5 μ m的硅酸盐颗粒。已知这些硅酸盐颗粒会在TEOS上产生颤痕缺陷和在铜上产生划痕和沟槽缺陷。第二种较差的硅酸盐是覆盖超过聚合物微元件50%外表面的含硅酸盐的区域。这些包含大的硅酸盐表面积微元件也能用微元件划伤晶片或移位(dislodge),从而在TEOS上产生颤痕缺陷和在铜上产生划痕和沟槽缺陷。第三种较差的硅酸盐是团聚体。具体地,聚合物微元件能与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于120 μ m。120 μ m团聚尺寸对平均直径约为40 μ m的微元件是典型的。较大的微元件将形成较大的团聚体。具有这种形态的硅酸盐会在灵敏抛光操作中得到可视缺陷和划痕缺陷。

[0030] 空气分级 (classification) 可以用来制备其中含较差的硅酸盐物质最少的含硅酸盐聚合物微元件的复合物。不幸的是,含硅酸盐的聚合物微元件通常具有可变的密度、可变的壁厚度和可变的粒度。此外,聚合物微元件具有分布在其外表面上的变化的含硅酸盐区域。因此,分离具有不同壁厚度、粒度和密度的聚合物微元件面临多重挑战并需要进行多种尝试,因为离心空气分级和颗粒筛选都失败了。这些方法最多能用来从原料(例如细粒)中去除一种较差的成分。例如,由于多数载有硅酸盐的微球的尺寸与所需的硅酸盐复合物相同,使用筛选方法难以将其分离。但是,本发明已发现利用惯性、气体或空气流阻力和柯安达效应的组合操作分离器能提供有效的结果。柯安达效应指出如果在喷嘴的一侧放置壁的话,那么射流将趋向于沿着所述壁流动。具体地,使气体喷嘴中气体填充的微元件邻近柯安达块的弯曲壁通过来分离聚合物微元件。将粗聚合物微元件与柯安达块的弯曲壁分离 (coarse from),以双向分离的方式清洁聚合物微元件。当原料包括硅酸盐细粒时,所述方法可以包括用紧接着柯安达块的细粒将聚合物微元件与柯安达块的壁分离的额外步骤。在三向分离中,粗粒与柯安达块分隔出最大的距离,中粒或清洁的切块分隔出中间距离,细粒紧接着柯安达块。松本公司 (Matsubo Corporation) 生产的弯管式-喷嘴空气分级器能利用这些特征进行有效的颗粒分离。除了原料喷射之外,松本分离器提供了向聚合物微元件中导入两种另外的气流来促进聚合物微元件与粗聚合物微元件分离的额外步骤。

[0031] 硅酸盐细粒与粗聚合物微元件的分离较佳地在单个步骤中进行。虽然单程 (single pass) 对同时去除粗粒和细粒材料是有效的,但也可以各种次序(例如先粗程、再粗程,然后先细程、再细程)重复进行分离。但通常最清洁的结果是双向或三向分离得到的。额外的三向分离的缺点是产量和成本。原料通常包含超过 0.1 重量%的较差的硅酸盐微元件。此外,本发明对含超过 0.2 重量%和超过 1 重量%的较差硅酸盐的原料也是有效的。

[0032] 在分离出或清洁所述聚合物微元件之后,向液体聚合物基质中插入所述聚合物微元件形成抛光垫。向垫中插入聚合物微元件的常规手段包括浇铸法、挤出法、水性溶剂取代法和水性聚合物法。混合能改善聚合物微元件在液体聚合物基质中的分布。混合之后,干燥或固化所述聚合物基质形成适合进行开槽、穿孔或其他抛光垫精整操作的抛光垫。

[0033] 参照图 1A 和 1B,弯管式喷嘴空气分级器具有两侧壁之间的宽度“w”。空气或其他合适的气体,如二氧化碳、氮气或氩气流过开口 10、20 和 30,在柯安达块 40 周围产生喷射流。用进料器 50(如泵或振动进料器)注入聚合物微元件,将聚合物微元件放置在喷射物流中,启动分级过程。在喷射物流中,惯性力、拖力(或气流阻力)和柯安达效应结合,将颗粒分离为三类。细粒 60 紧接着柯安达块。中等尺寸的含硅酸盐颗粒具有足够的惯性来克服柯安达效应,收集为清洁产物 70。最后,粗颗粒 80 移动经过最长的距离,与中等颗粒分离。所述粗颗粒包含以下组分的组合:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\mu\text{m}$;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50%的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\mu\text{m}$ 。这些粗颗粒容易对晶片抛光产生负面影响,特别是对用于高级节点的图案化晶片抛光产生负面影响。分离器的间隔或宽度决定了分离为各种类别的部分。另外,可以关闭细粒收集器,将聚合物微元件分为两部分,即粗粒部分和清洁的部分。

[0034] 实施例

[0035] 实施例 1

[0036] 使用购自松本公司 (Matsubo Corporation) 的弯管式喷嘴型拉波空气分离器 (Elbow-Jet Model Labo air classifier) 将平均直径为 40 微米, 密度为 42 克/升的异丁烷填充的聚丙烯腈和聚偏二氯乙烯的共聚物的样品进行分离。这些空心微球包含嵌入共聚物中的硅酸盐和硅酸镁颗粒。该硅酸盐覆盖所述微球大约 10-20% 的外表面积。此外, 所述样品包含与以下组分结合的共聚物微球: i) 硅酸盐颗粒, 所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\ \mu\text{m}$; ii) 含硅酸盐的区域, 所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面; 和 iii) 聚合物微元件, 所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\ \mu\text{m}$ 。弯管式喷嘴型拉波空气分离器包括柯安达块和如图 1A 和 1B 所示的结构。通过振动进料器向气体喷嘴加入聚合物微球, 结果如表 1 所示。

[0037] 表 1

[0038]

运行 编号	喷射器	进料	进料	进料	边缘位置		空气流:	中等:M产率	粗粒:G产率
	空气	时间	设定	速率	FAR[毫米]	MAR[毫米]		(克)	(克)
	压力	[分钟]	[-]	[磅/小时]	[立方米/分钟]	[立方米/分钟]	(立方米/分钟)	(%)	(%)
1			VF	1.3	关闭	25.0		2560	8
	0.30	270	6.25	0.6	0.05	0.85	0.56	94.0%	0.3%
2			VF	2.0	关闭	25.0		3058	6
	0.30	210	6.25	0.9	0.05	0.85	0.56	97.4%	0.2%
3			VF	2.0	关闭	25.0		3212	6
	0.30	215	6.25	0.9	0.05	0.85	0.56	98.4%	0.2%

[0039] 表 1 的数据显示有效地去除 0.2-0.3 重量%的粗材料。所述粗材料包含与以下组分结合的共聚物微球: i) 硅酸盐颗粒, 所述硅酸盐颗粒的粒度大于 $5\ \mu\text{m}$; ii) 含硅酸盐的区域, 所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面; 和 iii) 聚合物微元件, 所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 $120\ \mu\text{m}$ 。

[0040] 使用弯管式喷嘴型 15-3S 空气分级器对实施例 1 的另一批硅酸盐共聚物进行分离。对于该测试系列, 完全关闭细粒收集器。通过泵进料器向气体喷嘴加入聚合物微球, 结果如表 2 所示。

[0041] 表 2

[0042]

运行 编号	边缘类型	喷射器	进料 速率 千克/小时	边缘位置		产率		
		空气 压力		F Δ R	M Δ R	F [g]	M [g]	G [g]
		[兆帕]		[毫米]	[毫米]	[%]	[%]	[%]
4	LE 50G	0.3	15.12	0	25	0 0.0%	3,005 99.4%	18 0.6%
5	LE 50G	0.3	14.89	0	25	0.0% 0.0%	2,957 99.3%	20 0.7%

[0043] 该批材料分离得到 0.6-0.7 重量%的粗材料。如上所述,所述粗材料包含与以下组分结合的共聚物微球:i) 硅酸盐颗粒,所述硅酸盐颗粒的粒度大于 5 μ m;ii) 含硅酸盐的区域,所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50%的外表面;和 iii) 聚合物微元件,所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 120 μ m。

[0044] 使用弯管式喷嘴型 15-3S 空气分级器对实施例 1 中另外的硅酸盐共聚物进行分离。对于该测试系列,打开细粒收集器来去除细粒(运行编号 6-8)或关闭细粒收集器来保留细粒(运行编号 9-11)。通过泵向气体喷嘴加入聚合物微球,得到的结果如表 3 所示。

[0045] 表 3

[0046]

编号	进料	喷射器	边缘位置		产率			
	速率	空气压力	FΔR	MΔR	F [g]	M [g]	G [g]	总量[g]
	[q/h]	[MPa]	[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
6	13.5	0.30	9.0	25.0	39.5	860.0	2.1	901.6
					4.4%	95.4%	0.2%	100.0%
7	14.2	0.30	12.0	25.0	196.6	750	1.1	947.7
					20.7%	79.1%	0.1%	100.0%
8	14.2	0.30	10.5	25.0	95.1	850	1.7	946.8
					10.0%	89.8%	0.2%	100.0%
9	13.5	0.30	0.00	25.0	0.0	3310	17.9	3327.9
					0.0%	99.5%	0.5%	100.0%
10	13.2	0.30	0.00	25.0	0.0	3070	21.5	3091.5
					0.0%	99.3%	0.7%	100.0%
11	12.4	0.30	0.00	25.0	0.0	3000	37.3	3037.3
					0.0%	98.8%	1.2%	100.0%

[0047] 这些数据显示空气分级器能容易地在分类为两部分或三部分之间进行转换。参照图 2-4, 图 2 示出细粒 [F], 图 3 示出粗粒 [G], 图 4 示出清洁的硅酸盐聚合物微球 [M]。细粒似乎具有这样的尺寸分布: 其仅包含很小部分的中等尺寸的聚合物微元件。粗粒切块包含可视的微元件团聚体和含硅酸盐区域覆盖超过其外表面 50% 的聚合物微元件。[尺寸超过 $5\mu\text{m}$ 的硅酸盐颗粒在较高放大倍数下是可视的, 如图 6 所示。] 中等切块表现为不含大部分细聚合物微元件和粗聚合物微元件。这些 SEM 照片示出分类为三部分得到的显著差异。

[0048] 实施例 2

[0049] 以下测试对燃烧后的残余物进行测量。

[0050] 将切块、中切块和细切块样品放置在经过称重的 Vicor 陶瓷坩埚中。再将坩埚加热至 150°C , 含硅酸盐的聚合物组合物开始分解。在 130°C , 聚合物微球容易塌陷并释放出其中包含的发泡剂。中粒切块和细粒切块的行为正如所料, 在 30 分钟后它们的体积明显降低。但相反, 粗切块膨胀至超过其初始体积的 6 倍, 显示很少的分解迹象。这些观察到的现象表明有两种差异之处。第一, 粗切块中的二次膨胀程度表明在粗切块中发泡剂的相对重量百分比必须大大超过其它两种切块。第二, 富含硅酸盐的聚合物组成可以明显不同, 这是由于它不在同样的温度条件下分解。

[0051] 表 4 中的原始数据显示粗切块具有最低的残余物含量。该结果的差异是由发泡剂含量或异丁烷填充颗粒的较大差异造成的。调节异丁烷含量相对于二次膨胀程度的比, 得到粗切块中存在的残余物的百分比较高。

[0052] 表 4

[0053]

	样品重量 (g)	气体重量 (g)	150°C 后膨胀体积		样品-气体重量 (g)	残余物重量 (g)	残余物 (%)	扣除气体的残余物 (%)
中切块	0.97	0.12125	1.4X	理论值	0.84875	0.0354	3.65	4.17
细切块	1.35	0.16875	1.4X	理论值	1.18125	0.091	6.74	7.70
粗切块	1.147	0.143375	1.4X	理论值	1.003625	0.0323	2.82	3.22
校正的粗粒	1.147	0.716875	6.0X	*观察值	0.430125	0.0323	2.82	7.51

[0054] * 表示 5X-6X 较高的初始气体重量

[0055] 消除易于膨胀的粗粒部分有利于以受控的比重和较小的垫和垫的差异进行浇铸抛光垫。

[0056] 实施例 3

[0057] 用弯管式喷嘴装置进行分类之后,将三份 0.25 克含微元件的经加工的硅酸盐聚合物切块浸没在 40 毫升超纯水中。将样品充分混合并使其沉淀三天。粗切块在几分钟之后可观察到沉淀,细切块在几小时之后可观察到沉淀,中切块在 24 小时之后显示沉淀。将漂浮的聚合物微元件和水去除,留下沉淀块和少量水。将样品干燥过夜。干燥后,将容器和沉淀称重,去除沉淀,将容器进行清洗、干燥和再称重,确定沉淀重量。图 5-7 示出通过分级技术得到的硅酸盐尺寸和形态之间的显著差异。图 5 显示收集沉淀过程中沉降的细聚合物和硅酸盐颗粒。图 6 显示大的硅酸盐颗粒 (超过 $5\mu\text{m}$) 和其超过 50% 的外表面覆盖有硅酸盐颗粒的聚合物微元件。图 7 对其它显微照片进行约 10 倍的放大,显示细硅酸盐颗粒和断裂的聚合物微元件。断裂的聚合物微元件具有包状形状,在沉淀过程中沉降。

[0058] 最终称重结果如下:

[0059] 粗粒 :0.018g

[0060] 清洁粒 (中粒) :0.001g

[0061] 细粒 :0.014g

[0062] 该实施例证明柯安达块空气分级器超过 30 : 1 的分离效率。具体地,粗粒部分包括一定百分比含量的大硅酸盐颗粒,例如球形、半球形和多面体形的颗粒。中等或清洁的部分包含最小量的硅酸盐,同时包括大的 (平均尺寸超过 $3\mu\text{m}$) 和小的 (平均尺寸小于 $1\mu\text{m}$)。细粒包含最大量的硅酸盐颗粒,但这些颗粒的平均尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

[0063] 实施例 4

[0064] 制备一系列的三种浇铸抛光垫,用来进行铜抛光比较。

[0065] 表 5 提供了三种浇铸聚氨酯抛光垫的概括。

[0066] 表 5

说明	比重(g/cm ³)	聚合物微元件 (重量%)	硬度 (肖氏D)
[0067] 标称的	0.782	1.9	55
清洁的	0.787	1.9	55
有齿的(Spiked) (粗的)	0.788	2.1	54

[0068] 与实施例 1 相同, 标称抛光垫包含平均直径为 40 微米, 密度为 42 克 / 升的异丁烷填充的聚丙烯腈和聚偏二氯乙烯的共聚物。这些空心微球包含嵌入共聚物中的硅酸铝和硅酸镁颗粒。该硅酸盐覆盖所述微球大约 10-20% 的外表面积。此外, 所述样品包含与以下组分结合的共聚物微球: i) 硅酸盐颗粒, 所述硅酸盐颗粒的粒度大于 5 μm; ii) 含硅酸盐的区域, 所述含硅酸盐的区域覆盖所述聚合物微元件超过 50% 的外表面; 和 iii) 聚合物微元件, 所述聚合物微元件与硅酸盐颗粒团聚至平均簇尺寸大于 120 μm。在用弯管式喷嘴型 15-3S 空气分级器进行空气分级之后, 清洁的垫包含小于 0.1 重量% 的上述 i)-iii) 项组分。最后, 有齿的垫包含 1.5 重量% 的上述 i)-iii) 项组分粗材料, 余量为标称材料。

[0069] 用购自陶氏电子材料公司 (Dow Electronic Materials) 的不含磨料的抛光溶液 RL 3200 在空白铜晶片上抛光所述垫, 基于沟槽和缺陷提供比较抛光数据。抛光条件是在 Applied Mirra 工具上的 200mm 晶片, 使用 61rpm 的板速和 59rpm 的载体速度。以下表 6 提供了比较抛光数据。

[0070] 表 6

抛光垫	晶片数	沟槽 (%缺陷)	划痕 (%缺陷)	总量 (%缺陷)
[0071] 标称的	84	16	49	65
标称的	110	19	NA	NA
清洁的	84	5	6	11
清洁的	110	9	1	10
有齿的	84	10	2	12
有齿的	110	19	13	32

[0072] NA = 未获得

[0073] 表 6 的数据显示对于包含均匀硅酸盐的聚合物, 抛光改善了沟槽缺陷百分比。此外, 这些数据还显示对铜划痕的改善, 但必须进行更多的抛光才能看出。

[0074] 本发明的抛光垫包括以恒定且均匀的结构分布的硅酸盐, 从而降低抛光缺陷。具体地, 本发明要求保护的硅酸盐结构能降低用浇铸聚氨酯抛光垫进行铜抛光的沟槽和划痕缺陷。此外, 所述空气分级器能提供具有较低的密度和垫内差异的更稳定的产品。

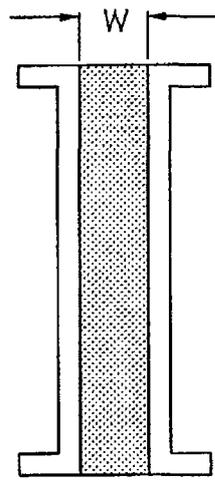


图 1A

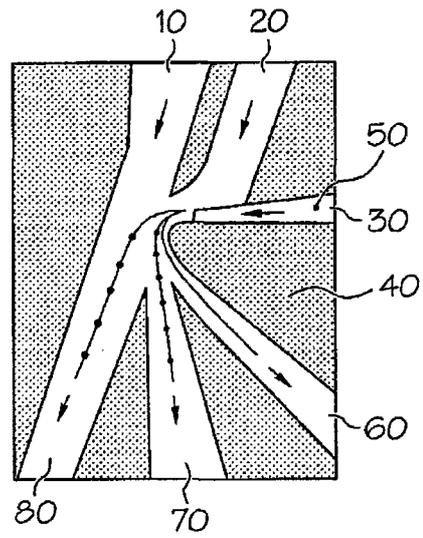


图 1B

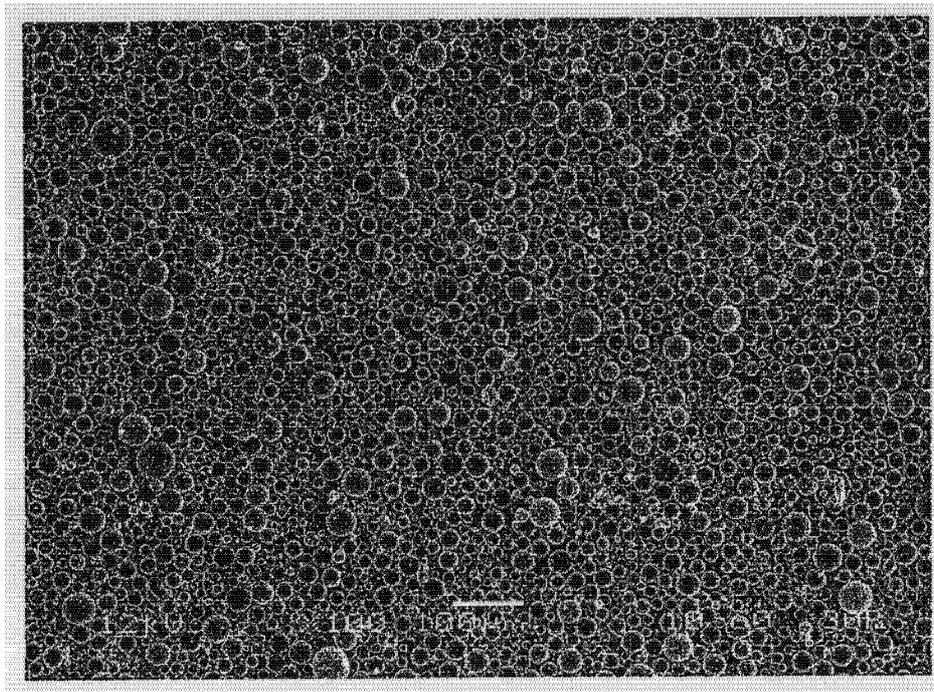


图 2

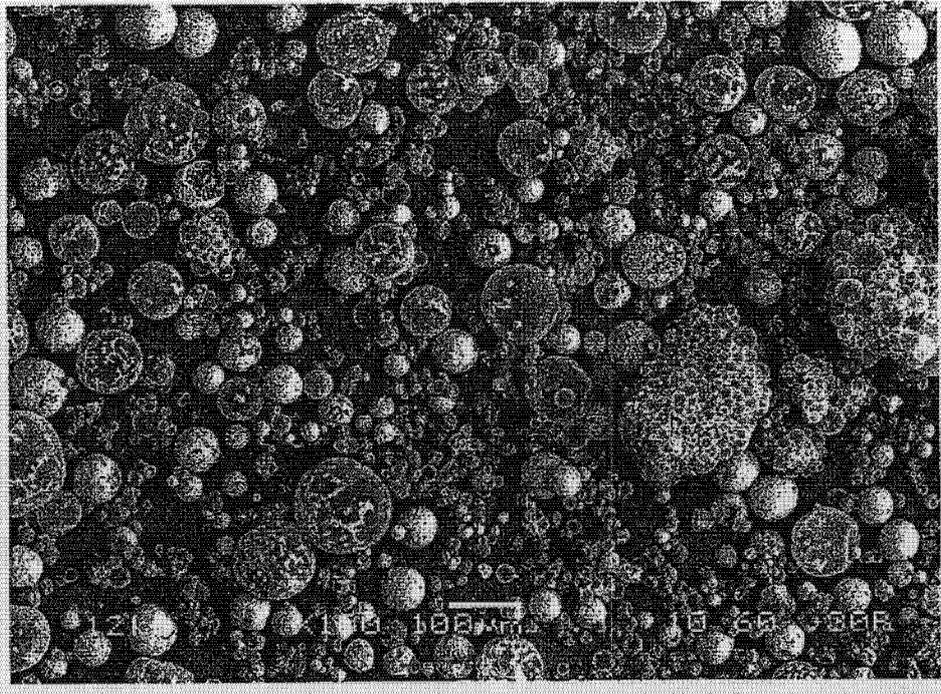


图 3

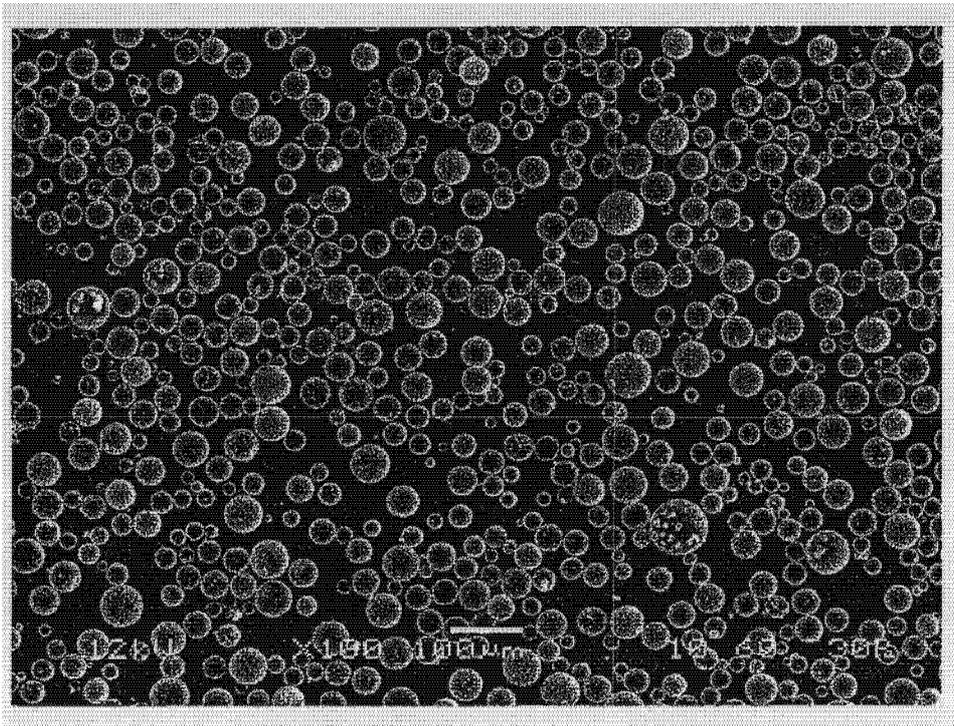


图 4

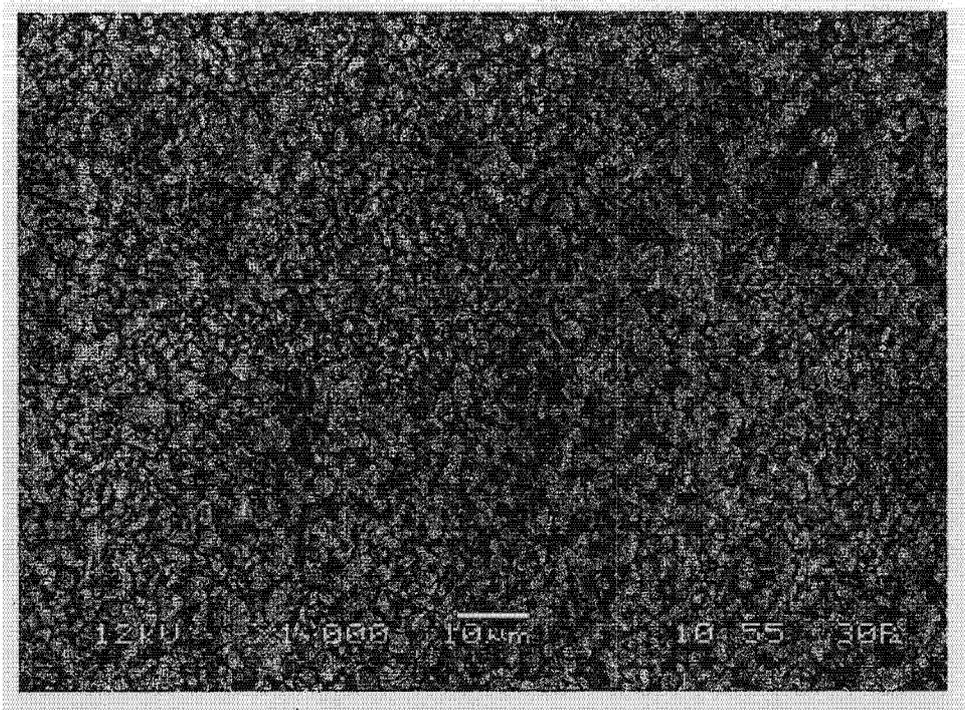


图 5



图 6



图 7