



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103802018 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201310757251.X

B24D 18/00(2006.01)

(22)申请日 2013.11.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103802018 A

CN 1914241 A, 2007.02.14, 说明书第2页第3段, 第3页第2段, 第4页第4段, 第5页第4段, 第6页第1-2段, 第7页第3-4段, 第12页倒数第1段.

(43)申请公布日 2014.05.21

CN 101583464 A, 2009.11.18, 说明书第11页倒数第2段, 第12页第5段, 第14页第6段, 第15页第1段、第3段, 第26页第3段、第5段.

(30)优先权数据

13/666,514 2012.11.01 US

US 5245790 A, 1993.09.21, 全文.

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料CMP控股股份有限公司

US 20080242755 A1, 2008.10.02, 全文.

地址 美国特拉华州

CN 101961854 A, 2011.02.02, 全文.

(72)发明人 钱百年 D·B·詹姆斯

CN 1316939 A, 2001.10.10, 全文.

J·穆奈恩 叶逢蓊 M·德格鲁特

CN 101306517 A, 2008.11.19, 全文.

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

EP 2025455 A2, 2009.02.18, 全文.

代理人 陈哲锋

CN 101722463 A, 2010.06.09, 全文.

CN 101642897 A, 2010.02.10, 全文.

CN 1082567 A, 1994.02.23, 全文.

(51)Int.Cl.

审查员 李江

B24B 37/24(2012.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

柔软可修整的化学机械抛光垫

(57)摘要

柔软可修整的化学机械抛光垫。本发明提供了用于抛光基材的含有抛光层的化学机械抛光垫,所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种,其中,抛光层包含原材料组分(包括:多官能异氰酸酯和固化剂组合物)的反应产物;其中,固化剂组合物包含胺引发的多元醇固化剂、高分子量的多元醇固化剂和任选的双官能固化剂;其中,所述抛光层的密度大于0.6g/cm³,邵氏D硬度为5-40,断裂伸长率为100-450%,以及,切削速率为25-150μm/hr;以及,其中抛光层具有适于抛光基材的抛光表面。本发明还提供了该化学机械抛光垫的制造和使用方法。

1. 一种用于抛光基材的化学机械抛光垫,所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种;所述化学机械抛光垫包含抛光层,其中,抛光层包含原材料组分的反应产物,原材料组分包括:

多官能异氰酸酯,以及

固化剂组合物,包含:

至少5wt%胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子;其中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;

25-95wt%高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量的多元醇固化剂的数均分子量 M_N 为2,500-100,000;以及,其中,高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有5-7个羟基;以及,

0-70wt%双官能固化剂;

其中,所述抛光层的密度大于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$,邵氏D硬度为5-40,断裂伸长率为100-450%,以及,切削速率为 $25-150\mu\text{m}/\text{hr}$;以及,其中,抛光层具有适于抛光基材的抛光表面。

2. 权利要求1的化学机械抛光垫,其中,所述固化剂组合物中的活性氢基团与所述多官能异氰酸酯中的未反应异氰酸酯基团的化学计量比为0.85-1.15。

3. 权利要求2的化学机械抛光垫,其中,所述多官能异氰酸酯选自脂肪族多官能异氰酸酯、芳香族多官能异氰酸酯及其混合物。

4. 权利要求3的化学机械抛光垫,其中,所述双官能固化剂选自二醇固化剂和二胺固化剂。

5. 权利要求3的化学机械抛光垫,其中,所述多官能异氰酸酯为具有2-12wt%的未反应NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

6. 权利要求5的化学机械抛光垫,其中,所述固化剂组合物包含:

5-20wt%胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子含有两个氮原子;其中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有4个羟基;以及,其中,胺引发的多元醇固化剂的数均分子量 M_N 为200-400;

50-75wt%高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量的多元醇固化剂的数均分子量 M_N 为10,000-12,000;以及,其中,高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有6个羟基;

10-30wt%双官能固化剂,其中,双官能固化剂为二胺固化剂,选自4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)(MBOCA)、4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)及其异构体;

其中,所述固化剂组合物中的活性氢基团与所述多官能异氰酸酯中的未反应异氰酸酯基团的化学计量比为0.95-1.05;

其中,抛光层的密度为 $0.75-1.0\text{g}/\text{cm}^3$,邵氏D硬度为5-20,断裂伸长率为150-300%,以及,切削速率为 $30-60\mu\text{m}/\text{hr}$ 。

7. 权利要求6的化学机械抛光垫,其中,所述异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物具有5-7wt%的未反应NCO基团;以及,其中,所述异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的数均分子量 M_N 为400-2,500。

8. 权利要求7的化学机械抛光垫,其中,所述抛光表面中形成螺旋形沟槽图案。

9. 权利要求1的化学机械抛光垫,其中,所述高分子量多元醇固化剂的数均分子量 M_N 为7,500-25,000。

10. 权利要求1的化学机械抛光垫,其中,所述抛光层还包括多个空心聚合物材料。

11. 权利要求10的化学机械抛光垫, 其中, 所述多个空心聚合物材料嵌入抛光层, 孔隙率为10-25体积%。

12. 一种权利要求1所述化学机械抛光垫的制备方法, 包括:

提供多官能异氰酸酯;

提供固化剂组合物, 包括:

(i) 提供至少5wt%胺引发的多元醇固化剂, 其中, 胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子; 其中, 胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;

(ii) 提供25-95wt%高分子量的多元醇固化剂, 其中, 高分子量的多元醇固化剂的数均分子量 M_N 为2,500-100,000; 以及, 其中, 高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有5-7个羟基; 以及

(iii) 提供0-70wt%双官能固化剂;

混合所述多官能异氰酸酯和所述固化剂组合物, 形成混合物;

以及

使所述混合物反应, 形成抛光层。

13. 一种抛光基材的方法, 包括:

提供一种基材, 所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种;

提供权利要求1所述的化学机械抛光垫;

在抛光层的抛光表面和基材之间形成动态接触, 从而抛光基材的表面; 以及

用磨料修整器修整抛光表面。

柔软可修整的化学机械抛光垫

技术领域

[0001] 本发明涉及化学机械抛光垫及其制造方法和使用方法。更特别地,本发明涉及含有抛光层的化学机械垫,其中,所述抛光层的密度大于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$,邵氏D硬度为5-40,断裂伸长率为100-450%,以及,切削速率为 $25\text{-}150\mu\text{m}/\text{hr}$;以及,其中抛光层具有适于抛光基材的抛光表面。

背景技术

[0002] 在集成电路和其它电子设备的制造中,需将多层导电材料、半导体材料和介电材料沉积到半导体晶片的表面上以及从半导体晶片的表面上去除。可以使用多种沉积技术沉积导电材料、半导体材料和介电材料的薄层。现代晶片加工中常规的沉积技术包括物理气相沉积(PVD)(也称为溅射)、化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)和电化学沉积,以及其它技术。常规的去层技术包括湿式和干式各向同性和各向异性蚀刻,以及其它技术。

[0003] 随着材料层依次沉积和去除,晶片最上端的表面成为非平面的。由于随后的半导体加工(例如金属化)需要晶片具有平坦表面,因此晶片需要平坦化。平坦化适用于去除不期望的表面形貌和表面缺陷,例如粗糙表面、团聚材料、晶格损伤、划伤和污染层或材料。

[0004] 化学机械平坦化或者化学机械抛光(CMP)是用于平坦化或抛光工件例如半导体晶片的一种常规技术。在常规CMP中,晶片载体或抛光头安装在载体组件中。抛光头夹持晶片并且使晶片位于与抛光垫的抛光层相接触的位置,抛光垫安装在CMP装置中的工作台或台板上。载体组件在晶片和抛光垫之间提供可控制的压力。同时,抛光介质(例如,浆料)被配送到抛光垫上并且被吸入晶片和抛光层之间的空隙中。为实现抛光,抛光垫和晶片通常彼此相对旋转。当抛光垫在晶片下方旋转时,晶片扫出一个通常为环形的抛光轨迹或抛光区域,其中,晶片的表面直接对着抛光层。通过抛光层和表面上的抛光介质的化学和机械作用,晶片表面被抛光并且变得平坦。

[0005] 垫表面“修整”或“磨削”对于稳定的抛光性能而保持一致的抛光表面是关键。经过一定时间后,抛光垫的抛光表面磨损,磨平抛光表面的微观结构——这一现象称为“磨光”。抛光垫修整通常可以通过使用修整盘机械地研磨抛光表面实现。修整盘具有粗糙的修整表面,通常由嵌入的金刚石点构成。在CMP过程的间歇期,即抛光暂停时(“离线”),或者,在CMP过程进行时(“在线”),使修整盘与抛光表面相接触。通常,修整盘在按照抛光垫的旋转轴而固定的位置上进行旋转,并且在抛光垫旋转时,扫出环形修整区域。所述修整过程将微观沟槽雕入垫表面,研磨并且犁沟垫材料,更新抛光结构。

[0006] 半导体器件正变得越来越复杂,具有更精细的结构元件以及更多的金属化层。这种趋势需要抛光耗材改善性能,以保持平整度和限制抛光缺陷。后者能够导致导线电路断路或短路,这将导致半导体器件不工作。众所周知,一种降低抛光缺陷(例如微-划伤或震痕)的方法是使用较软的抛光垫。

[0007] James等在US专利No.7,074,115中公开了一系列软聚氨酯抛光层。James等公开了

一种包含异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和芳族二胺或多胺固化剂的反应产物的抛光垫,其中,反应产物的孔隙率至少为0.1体积百分比,在40℃和1转/秒条件下,KEL能量损失因子为385-7501/Pa,以及在40℃和1转/秒条件下,模数E'为100-400MPa。

[0008] 如上所述,为了获得最佳抛光性能,用金刚石修整化学机械抛光垫的表面从而产生有利的微观织构是必要的。然而,难以在常规的抛光层材料上(例如James等所述的)产生这类织构,因为这些材料具有高的延展性(用断裂伸长率数值来衡量)。结果表明,当这些材料用金刚石修整盘进行修整时,修整盘中的金刚石在不切削情况下仅仅将垫材料推开,而不是将沟槽雕入垫的表面。因此,用金刚石修整盘修整的结果是,这些常规材料表面几乎没有织构形成。

[0009] 在垫表面中形成宏观沟槽图案的加工过程中,产生了另一个与这类常规化学机械抛光垫材料相关的问题。常规的化学机械抛光垫通常具有切入抛光表面的沟槽图案,从而促进浆料流动以及从垫-晶片界面去除抛光碎片。这种沟槽通常使用车床或CNC铣床在抛光垫的抛光表面上切入。然而,对于软垫材料来说,存在与金刚石修整相似的问题,从而导致,在钻头经过后,垫材料仅仅回弹并且所形成的沟槽自我封闭。因此,沟槽的质量差,并且更难成功地用这类软材料制造出商业上可接受的垫。随着垫材料硬度降低,这种问题越来越严重。

[0010] 因此,持续需要能够提供与低缺陷配方良好匹配的物理性能曲线,同时还可以赋予抛光层增强的可修整性(即,切削速率为25-150 $\mu\text{m/hr}$)的化学机械抛光垫。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种用于抛光基材的化学机械抛光垫,所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种;所述化学机械抛光垫包含抛光层,其中该抛光层包含原材料组分的反应产物,原材料组分包括:多官能异氰酸酯,以及固化剂组合物,所述固化剂组合物包含:至少5wt%胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子;其中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;25-95wt%高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量的多元醇固化剂的数均分子量 M_n 为2,500-100,000;以及,其中,高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有3-10个羟基;以及,0-70wt%双官能固化剂;其中,所述抛光层的密度大于0.6g/cm³,邵氏D硬度为5-40,断裂伸长率为100-450%,以及,切削速率为25-150 $\mu\text{m/hr}$;以及,其中,抛光层具有适于抛光基材的抛光表面。

[0012] 本发明提供了一种用于抛光基材的化学机械抛光垫,所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种;所述化学机械抛光垫包含抛光层,其中该抛光层包含原材料组分的反应产物,原材料组分包括:多官能异氰酸酯,以及固化剂组合物,所述固化剂组合物包含:5-20wt%胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子含有两个氮原子;其中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有4个羟基;以及,其中,胺引发的多元醇固化剂的数均分子量 M_n 为200-400;50-75wt%的高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量的多元醇固化剂的数均分子量 M_n 为10,000-12,000;以及,其中,高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有6个羟基;以及10-30wt%的双官能固化剂,其中,双官能固化剂为二胺固化剂,选自4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)(MBOCA)、4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA)及其异构体;其中,所述固化剂组合物中的活性氢基团(即,氨基(NH₂)和羟基

(OH)的总 和)与所述多官能异氰酸酯中的未反应异氰酸酯基团(即, NCO基团)的化学计量比为0.95-1.05;其中,抛光层的密度为0.75-1.0g/cm³,邵氏D硬度为5-20,断裂伸长率为150-300%,以及,切削速率为30-60μm/hr。

[0013] 本发明还提供了一种本发明所述化学机械抛光垫的制备方法,包括:提供多官能异氰酸酯;提供固化剂组合物,包括:(i)提供至少5wt%胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子;其中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基;(ii)提供25-95wt%高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量的多元醇固化剂的数均分子量M_n为2,500-100,000;以及,其中,高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有3-10个羟基;以及(iii)提供0-70wt%双官能固化剂;混合所述多官能异氰酸酯和所述固化剂组合物,形成混合物;以及使所述混合物反应,形成抛光层。

[0014] 本发明提供一种抛光基材的方法,所述方法包括:提供一种基材,所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种;提供权利要求1所述的化学机械抛光垫;在抛光层的抛光表面和基材之间形成动态接触,从而抛光基材的表面;以及用磨料修整器修整抛光表面。

具体实施方式

[0015] 本发明的化学机械抛光垫具有抛光层,抛光层显示出以下性能的独特组合,具有低硬度(即,邵氏D硬度≤40),以便提供低缺陷的抛光性能,以及低的拉伸伸长率(即,断裂伸长率≤450%),同时提供使用金刚石修整盘的可加工性,其有利于在抛光层上形成沟槽,以及可修整性,其有利于形成微观织构。此外,本发明的抛光层带来的性能平衡可以提供以下能力,例如,抛光半导体晶片,但是不形成可能损害半导体器件电学完整性的微划伤缺陷而损坏晶片表面。

[0016] 本发明的用于抛光基材(所述基材选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种)的化学机械抛光垫包含抛光层,其中,抛光层包含原材料组分的反应产物,原材料组分包括:多官能异氰酸酯,以及,固化剂组合物,所述固化剂组合物包含:至少5wt%(优选5-30wt%,更优选5-25wt%,最优选5-20wt%)胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子(优选地,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子含有1-4个氮原子;更优选地,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子含有2-4个氮原子;最优选地,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子含有2个氮原子);其中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基(优选3-6个羟基;更优选3-5个羟基;最优选4个羟基);(优选,其中胺引发的多元醇固化剂的数均分子量≤700;更优选150-650;更进一步优选200-500;最优选250-300);25-95wt%(优选35-90wt%;更优选50-75wt%;最优选60-75wt%)高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量多元醇固化剂的数均分子量M_n为2,500-100,000(优选5,000-50,000;更优选7,500-25,000;最优选10,000-12,000);以及,其中,高分子量的多元醇固化剂平均每分子具有3-10个羟基(优选4-8个羟基;更优选5-7个羟基;最优选6个羟基);以及0-70wt%(优选5-60wt%;更优选10-50wt%;更进一步优选10-30wt%;最优选10-20wt%)双官能固化剂;其中,抛光层的密度≥0.6g/cm³(优选地,0.6-1.2g/cm³;更优选0.7-1.1g/cm³;最优选0.75-1.0g/cm³),邵氏D硬度为5-40(优选5-30;更优选5-20;最优选5-15),断裂伸长率为100-450%(优选125-425%;更优选150-300%;最优选150-200%);以及,切削速

率为25-150 $\mu\text{m/hr}$ (优选30-125 $\mu\text{m/hr}$;更优选30-100 $\mu\text{m/hr}$;最优选30-60 $\mu\text{m/hr}$);以及,其中抛光层具有适于抛光基材的抛光表面。

[0017] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的多官能异氰酸酯包含两个活性异氰酸酯基团(即,NCO)。

[0018] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的多官能异氰酸酯选自脂肪族多官能异氰酸酯、芳香族多官能异氰酸酯及它们的混合物。更优选,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的多官能异氰酸酯是二异氰酸酯,选自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、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯以及它们的混合物。更进一步优选,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的多官能异氰酸酯是由二异氰酸酯与预聚物多元醇反应形成的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0019] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物含有2-12wt%的未反应异氰酸酯(NCO)基团。更优选,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物含有2-10wt%(更进一步优选4-8wt%;最优选5-7wt%)的未反应异氰酸酯(NCO)基团。

[0020] 优选地,用于形成多官能异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的预聚物多元醇选自二醇、多元醇(polyol)、多羟基二醇(polyol diol)、它们的共聚物和它们的混合物。更优选,预聚物多元醇选自聚醚多元醇(例如,聚(氧化四亚甲基)二醇、聚(氧化丙烯)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;以及它们的混合物,以及,它们与一种或多种低分子量多元醇的混合物,低分子量多元醇选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇以及三丙二醇。更优选,预聚物多元醇选自聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、基于酯的多元醇(例如,己二酸乙二醇酯、己二酸丁二醇酯)、聚丙烯醚二醇(PPG)、聚己内酯多元醇、它们的共聚物以及它们的混合物。最优选地,预聚物多元醇选自PTMEG和PPG。

[0021] 优选地,当预聚物多元醇是PTMEG时,异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的未反应异氰酸酯(NCO)的浓度为2-10wt%(更优选4-8wt%;最优选6-7wt%)。市售的基于PTMEG的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的例子包括Imuthane®预聚物(来自COIM USA, Inc.公司,例如PET-80A、PET-85A、PET-90A、PET-93A、PET-95A、PET-60D、PET-70D、PET-75D);Adiprene®预聚物(来自Chemtura公司,例如LF800A、LF900A、LF910A、LF930A、LF931A、LF939A、LF950A、LF952A、LF600D、LF601D、LF650D、LF667D、LF700D、LF750D、LF751D、LF752D、LF753D和L325)、Andur®预聚物(来自Anderson Development公司,例如70APLF、80APLF、85APLF、90APLF、95APLF、60DPLF、70APLF、75APLF)。

[0022] 优选地,当预聚物多元醇是PPG时,异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的未反应异氰酸酯(NCO)的浓度为3-9wt%(更优选4-8wt%;最优选5-6wt%)。市售的基于PPG的异氰酸酯封端氨基甲酸酯预聚物的例子包括 Imuthane®预聚物(来自COIM USA, Inc.公司,例如PPT-80A、PPT-90A、PPT-95A、PPT-65D、PPT-75D)、Adiprene®预聚物(来自于Chemtura公司,例如LFG963A、LFG964A、LFG740D)、和Andur®预聚物(来自于Anderson Development公司,

例如8000APLF、9500APLF、6500DPLF、7501DPLF)。

[0023] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物是具有小于0.1wt%游离甲苯二异氰酸酯(TDI)单体含量的低度游离的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0024] 还可以使用基于非-TDI的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。例如,包括通过4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和多元醇例如聚四亚甲基二醇(PTMEG)与可选的二醇例如1,4-丁二醇(BDO)反应形成的预聚物在内的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物是可以接受的。当使用这类异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物时,未反应异氰酸酯(NCO)的浓度优选为4-10wt%(更优选4-8wt%;最优选5-7wt%)。这种类型的市售的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的例子包括Imuthane®预聚物(来自于COIM USA, Inc.公司,例如27-85A、27-90A、27-95A); Andur®预聚物(来自于Anderson Development公司,例如IE75AP、IE80AP、IE85AP、IE90AP、IE95AP、IE98AP);和Vibrathane®预聚物(来自于Chemtura公司,例如B625、B635、B821)。

[0025] 用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的固化剂组合物优选包含:至少5wt%(优选5-30wt%;更优选5-25wt%;最优选5-20wt%)胺引发的多元醇固化剂;25-95wt%(优选35-90wt%;更优选50-75wt%;最优选60-75wt%)高分子量的多元醇固化剂;和0-70wt%(优选5-60wt%;更优选10-50wt%;更进一步优选10-30wt%;最优选10-20wt%)的双官能固化剂。

[0026] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子。更优选,所用胺引发的多元醇固化剂每分子含有1-4个(更进一步优选2-4个,最优选2个)氮原子。

[0027] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基。更优选,所用胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有3-6个(更进一步优选3-5个;最优选4个)羟基。

[0028] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的胺引发的多元醇固化剂的数均分子量 $M_N \leq 700$ 。更优选,所用胺引发的多元醇固化剂的数均分子量 M_N 为150-650(更进一步优选200-500;最优选250-300)。

[0029] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的胺引发的多元醇固化剂具有350-1,200mg KOH/g的羟值(按ASTM测试方法D4274-11测定)。更优选,所用胺引发的多元醇固化剂具有400-1,000mg KOH/g(最优选 600-850mg KOH/g)的羟值。

[0030] 市售的胺引发的多元醇固化剂的例子包括Voranol®系列胺引发的多元醇(来自Dow Chemical Company公司);Quadrol®特制多元醇(N,N,N',N'-四(2-羟丙基乙二胺))(来自BASF公司);Pluracol®基于胺的多元醇(来自BASF公司);Multranol®基于胺的多元醇(来自Bayer MaterialScience LLC公司);三异丙醇胺(TIPA)(来自Dow Chemical Company公司);和三乙醇胺(TEA)(来自于Mallinckrodt Baker Inc.公司)。表1中列出了多种优选的胺引发的多元醇固化剂。

[0031] 表1

[0032]

胺引发的多元醇固化剂	每分子 OH 基团数目	M _N	羟值 (mg KOH/g)
三乙醇胺	3	149	1130
三异丙醇胺	3	192	877
MULTRANOL® 9138 多元醇	3	240	700
MULTRANOL® 9170 多元醇	3	481	350
VORANOL® 391 多元醇	4	568	391
VORANOL® 640 多元醇	4	352	638
VORANOL® 800 多元醇	4	280	801
QUADROL® 多元醇	4	292	770
MULTRANOL® 4050 多元醇	4	356	630
MULTRANOL® 4063 多元醇	4	488	460
MULTRANOL® 8114 多元醇	4	568	395
MULTRANOL® 8120 多元醇	4	623	360
MULTRANOL® 9181 多元醇	4	291	770
VORANOL® 202 多元醇	5	590	475

[0033] 不期望受到理论限制,除了促进由此制造的抛光层的物理性能的平衡之外,人们相信固化剂组合物中所使用的胺引发的多元醇固化剂的浓度还可以自催化自身以及固化剂组合物中任意双官能固化剂与多官能二异氰酸酯中存在的未反应异氰酸酯(NCO)基团的反应。

[0034] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的高分子量多元醇固化剂的数均分子量M_N为2,500-100,000。更优选,所用高分子量多元醇固化剂的数均分子量M_N为5,000-50,000(更进一步优选7,500-25,000;最优选10,000-12,000)。

[0035] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的高分子量多元醇固化剂平均每分子具有3-10个羟基。更优选,所用高分子量多元醇固化剂平均每分子具有4-8个(更进一步优选5-7个;最优选6个)羟基。

[0036] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的高分子量多元醇固化剂的分子量大于固化剂组合物中所用的胺引发的多元醇固化剂的分子量;以及,其羟值低于固化剂组合物中所用的胺引发的多元醇固化剂的羟值。

[0037] 市售的高分子量多元醇固化剂的例子包括Specflex®多元醇、Voranol®多元醇和Voralux®多元醇(来自Dow Chemical Company公司; Multranol®特制多元醇和Ultracel®柔性多元醇(来自Bayer MaterialScience LLC公司);和Pluracol®多元醇(来自BASF)。表2中列出了多种优选的高分子量多元醇固化剂。

[0038] 表2

[0039]

高分子量多元醇固化剂	每分子 OH 基团数目	M _N	羟值 (mg KOH/g)
Multranol® 3901 多元醇	3.0	6,000	28
Pluracol® 1385 多元醇	3.0	3,200	50
Pluracol® 380 多元醇	3.0	6,500	25
Pluracol® 1123 多元醇	3.0	7,000	24
ULTRACEL® 3000 多元醇	4.0	7,500	30
SPECFLEX® NC630 多元醇	4.2	7,602	31
SPECFLEX® NC632 多元醇	4.7	8,225	32
VORALUX® HF505 多元醇	6.0	11,400	30
MULTRANOL® 9185 多元醇	6.0	3,366	100
VORANOL® 4053 多元醇	6.9	12,420	31

[0040] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的双官能固化剂选自二醇和二胺。更优选,所用双官能固化剂是二胺,选自伯胺和仲胺。更进一步优选,所用双官能固化剂选自二乙基甲苯二胺(DETDA);3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺及其异构体;3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺及其异构体(例如,3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺);4,4'-双-(仲丁基氨基)-二苯甲烷;1,4-双-(仲丁基氨基)-苯;4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺);4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙苯胺)(MCDEA);聚氧化四亚甲基-二-对氨基苯甲酸酯;N,N'-二烷基二氨基二苯甲烷;p,p'-亚甲基双苯胺(MDA);间苯二胺(MPDA);4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺)(MBOCA);4,4'-亚甲基-二-(2,6-二乙基苯胺)(MDEA);4,4'-亚甲基-二-(2,3-二氯苯胺)(MDCA);4,4'-二氨基-3,3'-二乙基-5,5'-二甲基二苯甲烷;2,2',3,3'-四氯二氨基二苯甲烷;丙二醇二-对氨基苯甲酸酯及其混合物。最优选,所用二胺固化剂选自4,4'-亚甲基-双-(2-氯苯胺);4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙苯胺)(MCDEA)及其异构体。

[0041] 优选地,固化剂组合物组分中的活性氢基团(即,氨基(NH₂)和羟基(OH)的总和)与多官能异氰酸酯中的未反应异氰酸酯(NCO)基团的化学计量比为0.85-1.15(更优选0.90-1.10;最优选0.95-1.05)。

[0042] 本发明的化学机械抛光垫的抛光层还任选地包括多个微型元件。优选地,多个微型元件均匀地分布在整個抛光层上。优选地,多个微型元件选自夹带的气泡、空心聚合物材料、液体填充的空心聚合物材料、水溶性材料和不溶性相材料(例如,矿物油)。更优选,多个微型元件选自均匀地分布在整個抛光层上的夹带的气泡和空心聚合物材料。优选地,多个微型元件的重均直径小于150μm(更优选小于50μm;最优选10-50μm)。优选地,多个微型元件包括具有聚丙烯腈或聚丙烯腈共聚物(例如,来自Akzo Nobel公司的Expancel®)外壳壁的聚合物微球。优选地,多个微型元件嵌入抛光层,孔隙率为0-35体积%(更优选孔隙率为10-25体积%)。

[0043] 本发明的化学机械抛光垫的抛光层可以是多孔或非多孔(即,未填充的)结构。优

选地,本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照ASTM D1622测定的密度 $\geq 0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。更优选,本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照ASTMD1622测定的密度为 $0.6\text{--}1.2\text{g}/\text{cm}^3$ (更进一步优选 $0.7\text{--}1.1\text{g}/\text{cm}^3$;最优选 $0.75\text{--}1.0\text{g}/\text{cm}^3$)。

[0044] 优选地,本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照ASTMD2240测定的邵氏D硬度为5-40。更优选,本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照ASTMD2240测定的邵氏D硬度为5-30(更进一步优选5-20;最优选5-15)。

[0045] 邵氏D硬度小于40的抛光层通常具有非常高的断裂伸长率(即, $>600\%$)。在进行机械加工时,具有如此高断裂伸长率的材料可逆地变形,导致不能接受的差的沟槽形成以及在金刚石修整时无法足够形成纹理。用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层的独特的固化剂组合物提供低硬度,同时具有按照ASTM D412测定的 $100\text{--}450\%$ 的断裂伸长率。优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照ASTM D412测定的断裂伸长率为 $125\text{--}425\%$ (更进一步优选 $150\text{--}300\%$;最优选 $150\text{--}200\%$)。

[0046] 优选地,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照本说明书实施例所述方法测定的切削速率为 $25\text{--}150\mu\text{m}/\text{hr}$ 。更优选,用于形成本发明的化学机械抛光垫的抛光层按照本说明书实施例所述方法测定的切削速率为 $30\text{--}125\mu\text{m}/\text{hr}$ (更进一步优选 $30\text{--}100\mu\text{m}/\text{hr}$;最优选 $30\text{--}60\mu\text{m}/\text{hr}$)。

[0047] 本发明的化学机械抛光垫还任选地包括至少一个与抛光层相接触的附加层。优选地,化学机械抛光垫还任选地包括粘附于抛光层的可压缩基底层。优选地,可压缩基底层改善了抛光层与待抛光基材表面的一致性。

[0048] 本发明的化学机械抛光垫的抛光层具有适于抛光基材的抛光表面。优选地,抛光表面具有宏观结构,选自穿孔和沟槽的至少一种。穿孔可以从抛光层表面层延伸,部分穿过或全部穿过抛光层的厚度。优选地,沟槽设置在抛光表面上,这样,在抛光时,随着化学机械抛光垫旋转,至少一个沟槽扫过待抛光基材的表面。优选地,抛光表面具有包括至少一个沟槽的宏观结构,选自曲线沟槽、直线沟槽及其组合组成的组合。

[0049] 优选地,本发明的化学机械抛光垫的抛光层具有适于抛光基材的抛光表面,其中,抛光表面具有宏观结构,所述宏观结构包括形成在表面中的沟槽图案。优选地,沟槽图案包含多个沟槽。更优选,沟槽图案选自沟槽设计。优选地,沟槽设计选自同心圆沟槽(可以是环状或螺旋状的)、曲线沟槽、网格线沟槽(例如在垫表面上设置为X-Y网格)、其它规则的设计(例如,六边形、三角形)、轮胎面型图案、不规则的设计(例如,分形图案)及其组合。更优选,沟槽设计选自随机沟槽、同心圆沟槽、螺旋沟槽、网格线沟槽、X-Y网格沟槽、六边形沟槽、三角形沟槽、分形沟槽及其组合。最优选,抛光表面具有在表面中形成的螺旋沟槽。沟槽的侧面优选选自具有直侧壁的矩形或者沟槽横截面可以是“V”形、“U”形、锯齿形及其组合。

[0050] 优选地,用于本发明的化学机械抛光垫的抛光层的平均厚度为 $20\text{--}150$ 密耳。更优选,所用抛光层的平均厚度为 $30\text{--}125$ 密耳(进一步优选 $40\text{--}120$ 密耳;最优选 $50\text{--}100$ 密耳)。

[0051] 优选地,本发明的化学机械抛光垫的制备方法包括:提供多官能异氰酸酯;提供固化剂组合物,包括:(i)提供至少 $5\text{wt}\%$ (优选 $5\text{--}30\text{wt}\%$,更优选 $5\text{--}25\text{wt}\%$,最优选 $5\text{--}20\text{wt}\%$)胺引发的多元醇固化剂,其中,胺引发的多元醇固化剂每分子至少含有一个氮原子(优选,其中胺引发的多元醇固化剂每分子含有 $1\text{--}4$ 个氮原子;更优选,其中胺引发的多元醇固化剂每分子含有 $2\text{--}4$ 个氮原子;最优选,其中胺引发的多元醇固化剂每分子含有 2 个氮原子);其

中,胺引发的多元醇固化剂平均每分子具有至少三个羟基(优选3-6个羟基;更优选3-5个羟基;最优选4个羟基);(优选,其中胺引发的多元醇固化剂的数均分子量 ≤ 700 ;更优选150-650;更进一步优选200-500;最优选250-300);(ii)提供25-95wt%(优选35-90wt%;更优选50-75wt%;最优选60-75wt%)高分子量的多元醇固化剂,其中,高分子量多元醇固化剂的数均分子量 M_n 为2,500-100,000(优选5,000-50,000;更优选7,500-25,000;最优选10,000-12,000);以及,其中,高分子量多元醇固化剂平均每分子具有3-10个羟基(优选4-8个羟基;更优选5-7个;最优选6个);(iii)提供0-70wt%(优选5-60wt%;更优选10-50wt%;更进一步优选10-30wt%;最优选10-20wt%)双官能固化剂;混合所述多官能异氰酸酯和所述固化剂组合物,形成混合物;以及使所述混合物反应,形成抛光层。

[0052] 制造本发明的化学机械抛光垫的方法,可选择地,还包括:提供模具;将混合物倾注于模具中;以及,使所述混合物在模具中反应,形成固化的饼(cake);其中,抛光层来自固化的饼。优选地,将一个固化的饼切成薄片以形成多个抛光层。可选地,方法还包括加热固化的饼以利于切片加工。优选地,在将固化的饼切成多个抛光层的切片加工期间,使用红外线加热灯加热固化的饼。

[0053] 优选地,本发明抛光基材的方法包括:提供一种基材,选自磁性基材、光学基材和半导体基材的至少一种(优选半导体基材;更优选,半导体基材,其中半导体基材为半导体晶片);提供本发明所述的化学机械抛光垫;在抛光层的抛光表面和基材之间形成动态接触,从而抛光基材的表面;以及用磨料修整器修整抛光表面。

[0054] 现在,在下列实施例中详细介绍本发明的一些具体实施方式。

[0055] 对比例A-B和实施例1-19

[0056] 按照表3中提供的配方制备抛光层。特别地,在51℃条件下通过控制异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物(即,对比例A和实施例1-9中所用的 **Adiprene®**LF667;和对比例B和实施例10-19中所用的 **Adiprene®**LFG963A;两者均来自Chemtura Corporation公司)与固化剂组合物组分的混合来制备聚氨基甲酸酯饼。在将胺引发的多元醇固化剂(即,来自Dow Chemical Company公司的 **Voranol®**800)和高分子量多元醇固化剂(即,来自于Dow Chemical Company公司的 **Voralux®**HF505)混入其它原材料之前进行预混合。除了MBOCA之外,所有原料保持在51℃的预混合温度下。MBOCA保持在116℃的预混合温度下。设定异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物与固化剂组合物的比例,从而使化学计量比如表3所记载(按照固化剂中活性氢基团(即,-OH基团和-NH₂基团的总和)与异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物中的未反应异氰酸酯(NCO)基团的比值确定)。

[0057] 在与固化剂组合物混合之前,通过向异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物中加入 **Expancel®**微球,将孔隙率引入抛光层中,从而获得期望的孔隙率和垫密度。

[0058] 使用高剪切混合头,将具有任意混入的 **Expancel®**微球的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和固化剂组合物进行混合。在排出混合头之后,混合物在5分钟内配送到直径86.4cm(34英寸)的圆形模具中,总浇注厚度大约为10cm(4英寸)。在模具放入固化炉之前,使配送的混合物胶凝15分钟。然后模具在固化炉中使用下列流程进行固化:30分钟从环境温度倾斜升温到104℃的设定点,然后在104℃下保温15.5小时,然后2小时从104℃倾斜降温到21℃。

[0059] 然后,从模具中移出固化的聚氨基甲酸酯饼,并且在30-80℃下切成(使用转动叶片切削)大约40份分开的2.0mm(80密耳)厚的薄片。从每个饼的顶部开始切片。丢弃任何不完整的薄片。

[0060] 需要注意的是,实施例中所使用的Adiprene[®]LF667是基于PTMEG 的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物,包括来自Chemtura公司的Adiprene[®]LF950A和Adiprene[®]LF600D按50/50重量百分比的混合物。还要注意的, Adiprene[®]LF963A是基于PPG的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物,来自Chemtura公司的。

[0061]

表 3

实施例	异氰酸酯基封端的氨基甲酸酯预聚物	预聚物 (%NCO)	固化剂组合物 (wt%)			化学计量比 (活性 H/NCO)	Expanded [®] 孔 成型剂	孔成型剂 (wt%)	孔隙率 (体积%)
			MBOCA	Voranol [®] 800	Voralux [®] HF505				
A	Adiprene [®] LF667	6.7	100	0	0	0.85	551DE4042	1.8	35
B	Adiprene [®] LFC963A	5.8	100	0	0	0.9	551DE4042	1.3	23
1	Adiprene [®] LF667	6.7	0	25	75	0.97	920DE40430	1.3	34
2	Adiprene [®] LF667	6.7	67	8	25	0.97	920DE40430	1.3	34
3	Adiprene [®] LF667	6.7	0	14	86	1.0	551DE4042	1.4	29
4	Adiprene [®] LF667	6.7	14	12	74	1.0	551DE4042	1.4	29
5	Adiprene [®] LF667	6.7	25	11	64	1.0	551DE4042	1.4	28
6	Adiprene [®] LF667	6.7	25	11	64	1.0	551DE4042	0.6	15
7	Adiprene [®] LF667	6.7	40	9	51	1.0	551DE4042	1.4	28
8	Adiprene [®] LF667	6.7	50	7	43	1.0	551DE4042	1.6	32
9	Adiprene [®] LF667	6.7	50	7	43	1.0	551DE4042	0.7	18
10	Adiprene [®] LFC963A	5.8	14	12	74	1.0	551DE20460	2.0	28
11	Adiprene [®] LFC963A	5.8	33	10	57	1.0	551DE20460	2.0	28
12	Adiprene [®] LFC963A	5.8	14	12	74	1.0	551DE20460	1.4	22
13	Adiprene [®] LFC963A	5.8	33	10	57	1.0	551DE20460	1.5	23
14	Adiprene [®] LFC963A	5.8	41	8	51	1.0	551DE20460	1.4	22
15	Adiprene [®] LFC963A	5.8	33	10	57	1.0	—	—	—
16	Adiprene [®] LFC963A	5.8	0	25	75	1.0	551DE20460	2.0	28
17	Adiprene [®] LFC963A	5.8	0	14	86	1.0	551DE20460	1.8	26
18	Adiprene [®] LFC963A	5.8	25	19	56	1.0	551DE4042	1.6	32
19	Adiprene [®] LFC963A	5.8	25	19	56	1.0	551DE4042	0.7	17

[0062] 分析从对比例A-B和实施例1-19分别得到的无沟槽抛光层材料,从而测定它们的物理性能,记录在表4中。需要注意的是,记录的密度数据是按照ASTM D1622测定的;记录的邵氏D硬度数据是按照ASTM D2240测定的;记录的邵氏A硬度数据是按照ASTM D2240测定的;以及,记录的断裂伸长率是按照ASTMD412测定的。

[0063] 表4所记录的切削速率数据是使用来自Applied Materials公司的200mm的Mirra[®]抛光工具测定的。抛光工具被设计用来容纳通称直径为51cm(20英寸)的圆形化学机械抛光垫。如实施例所述,准备具有圆形横截面的抛光层。然后,在这些抛光层上机械开槽以在抛光表面上提供沟槽图案,沟槽图案包括多个尺寸为间距120密耳(3.05mm)、宽20密耳(0.51mm)、深30密耳(0.76mm)的同心圆沟槽。然后,将抛光层层压到泡沫亚衬垫层(来自Rohm and Hass Electronic Materials CMP Inc.公司的SP2310)上。

[0064] 使用金刚石修整盘(Kinik Company公司制造的DiaGrid[®]AD3CL-150840-3垫修整器)按照下列工艺操作条件研磨开槽的抛光层的抛光表面:在2小时内,在100rpm的载盘速度、150cm³/min的去离子水流速和48.3kPa(7psi)的修整盘下压力条件下,金刚石修整盘持续研磨抛光层的抛光表面。随着时间推移,通过测量平均沟槽深度的变化测定切削速率。使用安装在Zaber Technologies电动滑块上的MTI Instruments MicrotrackII型激光三角测距传感器从中心到外边缘扫描每个抛光层的抛光表面来测量沟槽深度(μm /小时)。滑块上传感器的扫描速度为0.732mm/s以及传感器的采样速度(测量点/扫描的mm)为6.34点/mm。表4中所记录的切削速率是沟槽深度随时间减少的算术平均值,以收集的在抛光层的抛光表面上>2000点测定的厚度测量值作为基准。

[0065]

表 4

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