



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107695903 B

(45)授权公告日 2020.02.28

(21)申请号 201610464131.4

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(22)申请日 2016.06.23

司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 胡嘉倩 陈哲锋

申请公布号 CN 107695903 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2018.02.16

B24D 18/00(2006.01)

(30)优先权数据

B24B 37/20(2012.01)

14/751328 2015.06.26 US

(56)对比文件

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

WO 2015094595 A1, 2015.06.25,

地址 美国密歇根州

CN 1765423 A, 2006.05.03,

专利权人 罗门哈斯电子材料CMP控股股份
有限公司

审查员 蓝力沄

(72)发明人 Y·童 A·旺克 D·卢戈

权利要求书1页 说明书15页 附图13页

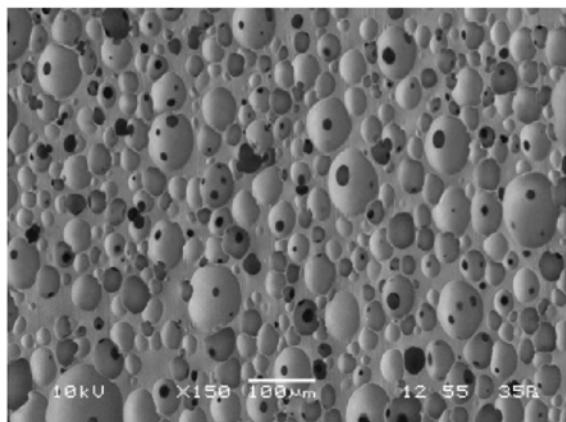
M·R·斯塔克 D·M·韦内齐亚莱
M·W·德格鲁特 G·C·雅各布
J·B·米勒

(54)发明名称

孔隙度受控的抛光垫形成法

(57)摘要

本发明为一种制造适合于对半导体、光学和磁性衬底中的至少一种进行平坦化的抛光垫的方法。所述方法包括将液体聚合物液滴紧靠衬底涂覆以形成多个孔隙。液体聚合物含有非离子表面活性剂和离子表面活性剂，所述非离子表面活性剂具有足以促进液体聚合物内孔隙生长的浓度，所述离子表面活性剂具有足以限制液体聚合物内孔隙生长的浓度。使所述固体聚合物固化形成所述多个孔隙的最终尺寸由非离子表面活性剂和离子表面活性剂的浓度控制的抛光垫。



1. 一种制造适用于对半导体、光学和磁性衬底中的至少一种进行平坦化的抛光垫的方法, 所述方法包含以下:

- a. 将液体聚合物液滴紧靠衬底涂覆以在所述液体聚合物中形成多个孔隙, 所述液体聚合物含有非离子表面活性剂和离子表面活性剂, 所述非离子表面活性剂具有足以促进所述液体聚合物内孔隙生长的浓度, 所述离子表面活性剂具有足以限制所述液体聚合物内所述孔隙生长的浓度;
- b. 使所述液体聚合物液滴紧靠所述衬底固化成含有多个孔隙的固体聚合物;
- c. 重复所述液滴涂覆和所述液体聚合物液滴的所述固化多次以增加所述固体衬底的厚度;
- d. 减少阳离子表面活性剂的量以增加孔径并形成子垫; 以及
- e. 使所述固体聚合物固化成所述多个孔隙的最终尺寸由非离子表面活性剂和离子表面活性剂的浓度控制的抛光垫。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述液滴冲击模具以在所述抛光垫中形成凹槽图案。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂是硅酮表面活性剂并且所述离子表面活性剂是阳离子表面活性剂。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述固化形成密度为0.3到0.9g/cm³的抛光垫。

5. 一种制造适用于对半导体、光学和磁性衬底中的至少一种进行平坦化的抛光垫的方法, 所述方法包含以下:

- a. 将液体聚合物液滴紧靠衬底涂覆以在所述液体聚合物中形成多个孔隙, 所述液体聚合物含有非离子表面活性剂和离子表面活性剂, 所述非离子表面活性剂具有足以促进所述液体聚合物内孔隙生长的浓度, 所述离子表面活性剂具有足以限制所述液体聚合物内所述孔隙生长的浓度;
 - b. 将相邻孔隙连接以在所述液体聚合物中形成互连孔隙网;
 - c. 使所述液体聚合物液滴紧靠所述衬底固化成含有多个孔隙的固体聚合物;
 - d. 重复所述液滴涂覆、将相邻孔隙连接和所述液体聚合物液滴的所述固化多次, 以增加所述固体衬底的厚度;
 - e. 减少阳离子表面活性剂的量以增加孔径并形成子垫; 以及
 - f. 使所述固体聚合物固化成所述多个孔隙的最终尺寸由非离子表面活性剂和离子表面活性剂的浓度控制的抛光垫。
6. 根据权利要求5所述的方法, 其中所述液滴冲击模具以在所述抛光垫中形成凹槽图案。
7. 根据权利要求5所述的方法, 其中所述非离子表面活性剂是硅酮表面活性剂并且所述离子表面活性剂是阳离子表面活性剂。
8. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述固化形成密度为0.3到0.7g/cm³的抛光垫。

孔隙度受控的抛光垫形成法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种形成化学机械抛光垫的方法。更确切地说，本发明涉及一种使用表面活性剂形成化学机械抛光垫的方法。

背景技术

[0002] 在集成电路和其它电子装置的制造中，多个导电、半导电和介电材料层沉积到半导体晶片的表面上并且从其去除。薄的导电、半导电和介电材料层可使用多种沉积技术沉积。现代晶片加工中常见的沉积技术尤其包括又称为溅镀的物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)、等离子体增强的化学气相沉积 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 和电化学电镀。常见的去除技术尤其包括湿式和干式各向同性和各向异性蚀刻。

[0003] 因为材料层依序沉积和去除，所以晶片的最上表面变得不平坦。因为后续半导体加工 (例如金属化) 需要晶片具有平坦表面，所以晶片需要平坦化。平坦化可用于去除非所期望的表面形状和表面缺陷，如粗糙表面、聚结材料、晶格损坏、刮痕和被污染的层或材料。

[0004] 化学机械平坦化或化学机械抛光 (CMP) 是一项用以平坦化或抛光如半导体晶片等工件的常见技术。在常规CMP中，晶片载具或抛光头安装在载具组件上。抛光头固持晶片并且将晶片定位成与安装在CMP设备内的台子或压板上的抛光垫的抛光层接触。载具组件在晶片与抛光垫之间提供可控压力。同时，将抛光介质 (例如浆料) 分配到抛光垫上并且抽取到晶片与抛光层之间的间隙中。为了实现抛光，抛光垫和晶片典型地相对于彼此旋转。随着抛光垫在晶片下面旋转，晶片扫除典型环形的抛光轨迹或抛光区域，其中晶片的表面直接面对抛光层。通过抛光层和表面上的抛光介质的化学和机械作用，对晶片表面进行抛光并且使其成平坦。

[0005] 在美国专利第8,314,029号中希罗斯 (Hirose) 等人公开了一种制备抛光层的方法。具体地说，希罗斯等人公开了一种用于制造含大体上球形孔并具有高厚度精确性的抛光垫的方法，其包括通过机械发泡方法制备孔分散的氨基甲酸酯组合物；从单个排出口不断地将孔分散的氨基甲酸酯组合物排出到在面材A的宽度方向上大体上中心部分，同时馈送面材A；在孔分散的氨基甲酸酯组合物上层压面材B；然后通过厚度调节构件均匀地调节孔分散的氨基甲酸酯组合物的厚度；固化厚度在前述步骤中调节的孔分散的氨基甲酸酯组合物，而不需施加任何附加负荷到所述组合物，从而形成包括聚氨酯泡沫的抛光片材；以及切割所述抛光片材。此工艺在控制孔径和孔径分配上可有困难。并且，所述复杂的工艺可产生积垢问题，这些问题可降低制造功效。

[0006] 尽管如此，仍然持续需要改良的制造抛光层用于化学机械抛光垫的方法，其对孔径和孔径分配具有更好的控制。尤其需要减少所需工艺步骤的总数并提高完成的抛光垫的质量的方法。因此，需要一种改良的提供抛光层用于化学机械抛光垫的方法，其具有增强的抛光性能和可制造性。

发明内容

[0007] 本发明的一方面提供一种制造适合于对半导体、光学和磁性衬底中的至少一种进行平坦化的抛光垫的方法,所述方法包含以下:将液体聚合物液滴紧靠衬底涂覆以在所述液体聚合物中形成多个孔隙,所述液体聚合物含有非离子表面活性剂和离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂具有足以促进所述液体聚合物内孔隙生长的浓度,所述离子表面活性剂具有足以限制所述液体聚合物内孔隙生长的浓度;使紧靠所述衬底的液体聚合物液滴固化成含有多个孔隙的固体聚合物;重复液滴涂覆和液体聚合物液滴固化多次以增加固体衬底的厚度;以及使固体聚合物固化成多个孔隙的最终尺寸由非离子表面活性剂和离子表面活性剂的浓度控制的抛光垫。

[0008] 本发明的另一方面提供一种制造适合于对半导体、光学和磁性衬底中的至少一种进行平坦化的抛光垫的方法,所述方法包含以下:将液体聚合物液滴紧靠衬底涂覆以在所述液体聚合物中形成多个孔隙,所述液体聚合物含有非离子表面活性剂和离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂具有足以促进所述液体聚合物内孔隙生长的浓度,所述离子表面活性剂具有足以限制所述液体聚合物内孔隙生长的浓度;将相邻孔隙连接以在所述液体聚合物中形成互连孔隙网;使紧靠所述衬底的液体聚合物液滴固化成含有多个孔隙的固体聚合物;重复液滴涂覆、相邻孔隙连接和液体聚合物液滴固化多次以增加固体衬底的厚度;以及使固体聚合物固化成多个孔隙的最终尺寸由非离子表面活性剂和离子表面活性剂的浓度控制的抛光垫。

附图说明

- [0009] 图1是用于本发明的方法中的模具的透视图的描绘。
- [0010] 图2是用于本发明的方法中的轴向混合装置的侧面正视图的描绘。
- [0011] 图3是沿着图2中的线A-A获取的截面视图。
- [0012] 图4是在本发明的模具中形成的化学机械抛光垫抛光层的侧面正视图的描绘。
- [0013] 图5是本发明的化学机械抛光垫抛光层的透视图的描绘。
- [0014] 图6是在化学机械抛光垫抛光层的抛光表面上形成的凹槽图案的俯视图的描绘。
- [0015] 图7是在化学机械抛光垫抛光层的抛光表面上形成的凹槽图案的俯视图的描绘。
- [0016] 图8是沿着图7中的线C-C获取的截面视图。
- [0017] 图9是在化学机械抛光垫抛光层的抛光表面上形成的凹槽图案的俯视图的描绘。
- [0018] 图10是在化学机械抛光垫抛光层的抛光表面上形成的凹槽图案的俯视图的描绘。
- [0019] 图11是沿着图2中的线B-B获取的截面视图。
- [0020] 图12是用本发明的非离子与阳离子表面活性剂的组合形成的抛光垫的SEM截面视图。
- [0021] 图13是用本发明的非离子和阳离子表面活性剂的组合形成的抛光垫的SEM截面视图。
- [0022] 图14是用非离子表面活性剂形成的抛光垫的SEM横截视图。
- [0023] 图15是用本发明的非离子和阳离子表面活性剂的组合形成的抛光垫的SEM截面视图。

具体实施方式

[0024] 用于形成化学机械抛光层的各种常规工艺,例如浇铸工艺(即,形成饼状物以切削成多个抛光层)和起泡工艺,需要足够长的胶凝时间来帮助加工。起泡与浇铸工艺都需要最终凹槽图案机械加工到所形成的抛光层的表面中。本发明的方法大大增强了在抛光层的抛光表面中形成的凹槽图案的质量,并且消除了许多常规的抛光层制造方法所需的将凹槽图案机械加工到完成的抛光层中的需要。本发明的方法还能够实现比适合于常规的抛光层制造方法(假定常规技术中固有限制,即胶凝时间限制)宽的组成窗口。

[0025] 如本文中和所附权利要求书中关于模具空腔(20)所用的术语“大体上圆形截面”意指从模具空腔的中心轴C_轴(22)到周围壁(15)的垂直内部边界(18)的模具空腔(20)投射到x-y平面(30)上的最长半径r_c比从模具空腔的中心轴C_轴(22)到垂直内部边界(18)的模具空腔(20)投射到x-y平面(30)上的最短半径r_c长不到20%。(参见图1)。

[0026] 如本文中和所附权利要求书中所用的术语“模具空腔”是指由基底(12)和周围壁(15)的垂直内部边界(18)界定的体积。(参见图1和4)。

[0027] 如本文中和所附权利要求书中关于第一特征(例如水平内部边界;垂直内部边界)相对于第二特征(例如轴、x-y平面)所用的术语“大体上垂直”意指第一特征相对于第二特征成80°到100°的角度。

[0028] 如本文中和所附权利要求书中关于第一特征(例如水平内部边界;垂直内部边界)相对于第二特征(例如轴、x-y平面)所用的术语“基本上垂直”意指第一特征相对于第二特征成85°到95°的角度。

[0029] 如本文中和所附权利要求书中关于具有抛光表面(95)的化学机械抛光垫抛光层(90)所用的术语“平均厚度,T_{p-平均}”意指在与抛光表面(95)正交的方向上从抛光表面(95)到化学机械抛光垫抛光层(90)的底表面(92)的平均厚度T_p。(参见图5)。

[0030] 如本文中和所附权利要求书中关于化学机械抛光垫抛光层(90)所用的术语“大体上圆形截面”意指从化学机械抛光垫抛光层(90)的中心轴(98)到化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)的外周(110)的截面的最长半径r_p比从中心轴(98)到抛光表面(95)的外周(110)的截面的最短半径r_p长不到20%。(参见图5)。

[0031] 本发明的化学机械抛光垫抛光层(90)优选适合于绕中心轴(98)旋转。(参见图5)。优选地,化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)处于与中心轴(98)垂直的平面(99)中。优选地,化学机械抛光垫抛光层(90)适合于在相对于中心轴(98)成85°到95°、优选相对于中心轴(98)成90°的角度的平面(99)中旋转。优选地,化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)具有与中心轴(98)垂直的大体上圆形截面。优选地,与中心轴(98)垂直的抛光表面(95)的截面的半径r_p对于所述截面来说变化≤20%,更优选对于所述截面来说≤10%。

[0032] 如本文中和所附权利要求书中关于在本发明的轴向混合装置中形成的多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分的组合所用的术语“胶凝时间”意指使用根据ASTM D3795-00a的标准测试方法(重新核准2006)(《转矩流变仪对可浇注的热固性材料的热流动、固化和行为特性的标准测试方法(Standard Test Method for Thermal Flow,Cure, and Behavior Properties of Pourable Thermosetting Materials by Torque Rheometer)》)测定的所述组合的总固化时间。

[0033] 如本文中和所附权利要求书中所用的术语“聚(氨基甲酸酯)”涵盖(a)由(i)异氰

酸酯和 (ii) 多元醇 (包括二醇) 反应形成的聚氨酯; 以及 (b) 由 (i) 异氰酸酯与 (ii) 多元醇 (包括二醇) 和 (iii) 水、胺或水和胺的组合反应形成的聚 (氨基甲酸酯)。

[0034] 优选地, 本发明的形成化学机械抛光垫抛光层的方法包含: 提供具有基底 (12) 的模具 (10), 其中模具 (10) 的基底 (12) 具有其中形成凹槽图案 (100) 的底片 (14); 提供多侧 (P) 液体组分, 其包含 (P) 侧多元醇、(P) 侧多元胺和 (P) 侧氨基醇中的至少一种; 提供异侧 (I) 液体组分, 其包含至少一种多官能异氰酸酯; 提供加压气体; 提供具有内部圆柱形腔室 (65) 的轴向混合装置 (60); 其中内部圆柱形腔室 (65) 具有封闭端 (62)、开口端 (68)、对称轴 (70)、至少一个通向内部圆柱形腔室 (65) 的 (P) 侧液体进料口 (75)、至少一个通向内部圆柱形腔室 (65) 的 (I) 侧液体进料口 (80) 和至少一个 (优选地, 至少两个) 通向内部圆柱形腔室 (65) 的切向加压气体进料口 (85); 其中封闭端 (62) 和开口端 (68) 垂直于内部圆柱形腔室 (65) 的对称轴 (70); 其中至少一个 (P) 侧液体进料口 (75) 和至少一个 (I) 侧液体进料口 (80) 沿着内部圆柱形腔室 (65) 的周边 (67) 布置在封闭端 (62) 附近; 其中至少一个 (优选地, 至少两个) 切向加压气体进料口 (85) 沿着内部圆柱形腔室 (65) 的周边 (67) 布置在从封闭端 (62) 起, 至少一个 (P) 侧液体进料口 (75) 和至少一个 (I) 侧液体进料口 (80) 的下游; 其中多侧 (P) 液体组分通过至少一个 (P) 侧液体进料口 (75) 在 6,895 到 27,600 kPa 的 (P) 侧装料压力下引入内部圆柱形腔室 (65) 中; 其中异侧 (I) 液体组分通过至少一个 (I) 侧液体进料口 (80) 在 6,895 到 27,600 kPa 的 (I) 侧装料压力下引入内部圆柱形腔室 (65) 中; 其中多侧 (P) 液体组分与异侧 (I) 液体组分到内部圆柱形腔室 (65) 的组合质量流率是 6 到 500 g/s (优选地, 6 到 250 g/s; 更优选地, 6 到 100 g/s; 最优选地, 6 到 25 g/s); 其中多侧 (P) 液体组分、异侧 (I) 液体组分和加压气体在内部圆柱形腔室 (65) 内互混以形成组合; 其中加压气体通过至少一个 (优选地, 至少两个) 切向加压气体进料口 (85) 在 150 到 1,500 kPa 的供应压力下引入内部圆柱形腔室 (65) 中; 其中加压气体到内部圆柱形腔室 (65) 的入口速度是 90 到 600 m/s; 将所述组合以 10 到 300 m/s 的速度从内部圆柱形腔室 (65) 的开口端 (68) 排放到模具 (10) 的基底 (12); 使所述组合固化成饼状物; 将所述饼状物从模具 (10) 分离; 以及从所述饼状物得到化学机械抛光垫抛光层 (90), 其中化学机械抛光垫抛光层 (90) 的抛光表面 (95) 具有形成于抛光表面 (95) 中的凹槽图案 (100), 并且其中抛光表面 (95) 适合于抛光衬底。

[0035] 优选地, 本发明的方法中使用的模具 (10) 的基底 (12) 界定凹槽图案的底片 (14); 其中凹槽图案 (100) 转印到化学机械抛光垫抛光层 (90) 的抛光表面 (95)。优选地, 模具 (10) 的基底 (12) 具有大体上圆形截面, 其具有平均半径 r_c (优选地, 其中 r_c 为 20 到 100 cm; 更优选地, 其中 r_c 为 25 到 65 cm; 最优选地, 其中 r_c 为 40 到 60 cm)。(参见图1和4)。

[0036] 优选地, 本发明的方法中使用的模具 (10) 可具有周围壁 (15)。优选地, 周围壁界定与 x-y 平面 (30) 大体上垂直的模具空腔 (20) 的垂直内部边界 (18)。更优选地, 周围壁界定与 x-y 平面 (30) 基本上垂直的模具空腔 (20) 的垂直内部边界 (18)。(参见图1和4)。

[0037] 优选地, 模具空腔 (20) 具有中心轴 $C_{\text{轴}}$ (22), 其与 z 轴一致并且与模具 (10) 的基底 (12) 的水平内部边界 (14) 相交在中心点 (21) 处。优选地, 中心点 (21) 位于模具空腔 (20) 投射到 x-y 平面 (30) 上的截面 $C_{x-\text{sect}}$ (24) 的几何中心处。(参见图1)。

[0038] 优选地, 模具空腔投射到 x-y 平面 (30) 上的截面 $C_{x-\text{sect}}$ (24) 可为任何规则或不规则的二维形状。优选地, 模具空腔的截面 $C_{x-\text{sect}}$ (24) 选自多边形和椭圆。更优选地, 模具空腔的截面 $C_{x-\text{sect}}$ (24) 具有大体上圆形截面, 其具有平均半径 r_c (优选地, 其中 r_c 为 20 到 100 cm; 更优

选地,其中 r_c 为25到65cm;最优选地,其中 r_c 为40到60cm)。最优选地,模具空腔(20)近似为具有大体上圆形截面 C_{x-sect} 的正圆柱形区域;其中模具空腔的对称轴 C_{x-sym} (25)与模具空腔的中心轴 $C_{轴}$ (22)一致;其中正圆柱形区域具有如下定义的截面面积 C_{x-area} :

$$[0039] C_{x-area} = \pi r_c^2,$$

[0040] 其中 r_c 是投射到x-y平面(30)上的模具空腔的截面面积 C_{x-area} 的平均半径;并且其中 r_c 为20到100cm(更优选地,25到65cm;最优选地,40到60cm)。(参见图1和4)。

[0041] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有内部圆柱形腔室(65)。优选地,内部圆柱形腔室(65)具有封闭端(62)和开口端(68)。优选地,封闭端(62)和开口端(68)各与内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)大体上垂直。更优选地,封闭端(62)和开口端(68)各与内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)基本上垂直。最优选地,封闭端(62)和开口端(68)各与内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)垂直。(参见图2-3和11)。

[0042] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有具对称轴(70)的内部圆柱形腔室(65),其中开口端(68)具有圆形开口(69)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有具对称轴(70)的内部圆柱形腔室(65);其中开口端(68)具有圆形开口(69);并且其中圆形开口(69)与内部圆柱形腔室(65)同心。最优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有具对称轴(70)的内部圆柱形腔室(65);其中开口端(68)具有圆形开口(69);其中圆形开口(69)与内部圆柱形腔室(65)同心;并且其中圆形开口(69)与内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)垂直。优选地,圆形开口(69)具有1到10mm(更优选地,1.5到7.5mm;更优选地,2到6mm;最优选地,2.5到3.5mm)的直径。(参见图2-3和11)。

[0043] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)。优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)时,至少两个(P)侧液体进料口(75)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围。更优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)时,至少两个(P)侧液体进料口(75)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围并且离内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。优选地,至少一个(P)侧液体进料口通过具有0.05到3mm(优选地,0.1到0.1mm;更优选地,0.15到0.5mm)的内径的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个(P)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。更优选地,至少一个(P)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并基本上垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。最优选地,至少一个(P)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。

[0044] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)。优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,至少两个(I)侧液体进料口(80)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围。更优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)

的(I)侧液体进料口(80)时,至少两个(I)侧液体进料口(80)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围并且离内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。优选地,至少一个(I)侧液体进料口通过具有0.05到3mm(优选地,0.1到0.1mm;更优选地,0.15到0.5mm)的内径的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个(I)侧液体进料口通过具有0.05到1mm(优选地,0.1到0.75mm;更优选地,0.15到0.5mm)的内径的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个(I)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。更优选地,至少一个(I)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并基本上垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。最优选地,至少一个(I)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。

[0045] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80);其中至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80);其中至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围并且与内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。

[0046] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)。优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,至少两个(P)侧液体进料口(75)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围,并且至少两个(I)侧液体进料口(80)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围。优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,(P)侧液体进料口(75)和(I)侧液体进料口(80)交替在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围。更优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,(P)侧液体进料口(75)和(I)侧液体进料口(80)交替在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围并且均匀间隔。最优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,(P)侧液体进料口(75)和(I)侧液体进料口(80)交替在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围并且均匀间隔;并且(P)侧液体进料口(75)和(I)侧液体进料口(80)离内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离都相同。

[0047] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85);其中至少一个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的周边布置在从封闭端(62)起,至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)下游。更优选地,本发明的方法中

使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85)；其中至少两个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的周边布置在从封闭端(62)起，至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)下游。又更优选地，本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85)；其中至少两个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的周边布置在从封闭端(62)起，至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)下游；并且其中至少两个切向加压气体进料口(85)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围。最优选地，本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85)；其中至少两个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的周边布置在从封闭端(62)起，至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)下游；并且其中至少两个切向加压气体进料口(85)均匀布置在内部圆柱形腔室(65)的周边(67)周围并且离内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。优选地，至少一个切向加压气体进料口通过具有0.1到5mm(优选地，0.3到3mm；更优选地，0.5到2mm)的临界尺寸的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地，至少一个切向加压气体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并沿着内部圆柱形腔室(65)的内部周边沿切线方向指向。更优选地，至少一个切向加压气体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并沿着内部圆柱形腔室的内部周边沿切线方向指向，并且在基本上垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)的平面上。最优选地，至少一个切向加压气体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并沿着内部圆柱形腔室的内部周边沿切线方向指向，并且在垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)的平面上。

[0048] 优选地，在本发明的方法中，多侧(P)液体组分包含(P)侧多元醇、(P)侧氨基化合物中的至少一种作为固化剂或增链剂，还包括具有氨基与羟基官能团的化合物。

[0049] 优选地，(P)侧多元醇选自由以下组成的群组：二醇、三醇、多官能多元醇、其共聚物和其混合物。更优选地，(P)侧多元醇选自由以下组成的群组：聚醚多元醇(例如聚(氧基四亚甲基)二醇、聚(氧丙烯)二醇和其混合物)；聚碳酸酯多元醇；聚酯多元醇；其混合物；以及其与一种或多种选自由以下组成的群组的低分子量多元醇的混合物：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。更优选地，至少一种(P)侧多元醇选自由以下组成的群组：聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)；酯类多元醇(例如聚(己二酸亚乙酯)、聚(己二酸亚丁酯)多元醇)；聚亚丙基醚二醇(PPG)；聚己内酯多元醇；聚碳酸酯多元醇、其共聚物；以及其混合物。

[0050] 优选地，在本发明的方法中，使用的多侧(P)液体组分含有至少一种(P)侧多元醇；其中至少一种(P)侧多元醇包括数目平均分子量 M_N 为2,500到100,000的高分子量多元醇。更优选地，使用的高分子量多元醇的数目平均分子量 M_N 是5,000至50,000(更优选地，7,500至25,000；最优选地，10,000至12,000)。

[0051] 优选地，在本发明的方法中，使用的多侧(P)液体组分含有至少一种(P)侧多元醇；其中至少一种(P)侧多元醇包括每分子平均具有三到十个羟基的高分子量多元醇。更优选地，使用的高分子量多元醇每分子平均具有四到八个(更优选地五到七个；最优选地六个)羟基。

[0052] 市售高分子量多元醇的实例包括Specflex®多元醇、Voranol®多元醇和Voralux®多元醇(可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company))；Multranol®专用多元醇和Ultracel®柔性多元醇(可购自拜耳材料科技有限公司(Bayer MaterialScience LLC))；以及Pluracol®多元醇(可购自巴斯夫(BASF))。多种优选的高分子量多元醇在表1中列出。

[0053] 表1

高分子量多元醇	每分子 OH 基团的数量	M _N	羟基数 (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® HF 505 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

[0054]

[0055] 优选地，(P) 侧氨基化合物选自由二胺和其它多官能胺组成的群组。更优选地，(P) 侧氨基化合物选自由以下组成的群组：芳香族二胺和其它多官能芳香族胺；如例如4,4'-亚甲基-双-邻氯苯胺(“MbOCA”)；4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(“MCDEA”)；二甲基硫代甲苯二胺；丙二醇二-对氨基苯甲酸酯；聚氧化四亚甲基二-对氨基苯甲酸酯；聚氧化四亚甲基单-对氨基苯甲酸酯；聚氧化丙烯二-对氨基苯甲酸酯；聚氧化丙烯单-对氨基苯甲酸酯；1,2-双(2-氨基苯硫基)乙烷；4,4'-亚甲基-双-苯胺；二乙基甲苯二胺；5-叔丁基-2,4-甲苯二胺；3-叔丁基-2,6-甲苯二胺；5-叔戊基-2,4-甲苯二胺；以及3-叔戊基-2,6-甲苯二胺和氯甲苯二胺。

[0056] 在多数情况下，含有氨基与羟基的化合物可用于提供具有独特特性的化学机械抛光垫。优选地，(P) 侧氨基醇胺选自由胺起始的多元醇组成的群组。更优选地，(P) 侧氨基醇选自由每分子含有一个到四个(更优选地，两个到四个；最优选地，两个)氮原子的胺起始的多元醇组成的群组。优选地，(P) 侧氨基醇选自由每分子平均具有至少三个羟基的胺起始的多元醇组成的群组。更优选地，(P) 侧氨基醇选自由每分子平均具有三个到六个(更优选地，三个到五个；最优选地，四个)羟基的胺起始的多元醇组成的群组。尤其优选的胺起始的多元醇的数目平均分子量M_N≤700(优选地，150到650；更优选地，200到500；最优选地，250到300)并且羟基数(如通过ASTM测试方法D4274-11所测定)是350到1,200mg KOH/g。更优选地，使用的胺起始的多元醇的羟基数是400到1,000mg KOH/g(最优选地，600至850mg KOH/g)。市售胺起始的多元醇固化剂的实例包括Voranol®家族的胺起始的多元醇(可购自陶氏化学公司)；Quadrol®专用多元醇(N,N,N',N'-四(2-羟丙基乙二胺))(可购自巴斯夫)；Pluracol®胺类多元醇(可购自巴斯夫)；Multranol®胺类多元醇(可购自拜耳材料科技有限公司)；三异丙醇胺(TIPA)(可购自陶氏化学公司)；乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺和三乙醇胺(TEA)(可购自马林克罗特贝克公司(Mallinckrodt Baker Inc.))。多种优选的胺起始的多元醇

在表2中列出。

[0057] 表2

胺起始的多元醇	每分子OH基团的数量	M _N	羟基数 (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
[0058]	MULTRANOL® 8114 多元醇	4	568
	MULTRANOL® 8120 多元醇	4	623
	MULTRANOL® 9181 多元醇	4	291
	VORANOL® 202 多元醇	5	590
[0059]			395
			360
			770
			475

[0060] 优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口(75)在6,895到27,600kPa的(P)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。更优选地,多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口(75)在8,000到20,000kPa的(P)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。最优选地,多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口(75)在10,000到17,000kPa的(P)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。

[0061] 优选地,在本发明的方法中,异侧(I)液体组分包含至少一种多官能异氰酸酯。优选地,至少一种多官能异氰酸酯含有两个反应性异氰酸酯基(即NCO)。

[0062] 优选地,至少一种多官能异氰酸酯选自由脂肪族多官能异氰酸酯、芳香族多官能异氰酸酯和其混合物组成的群组。更优选地,多官能异氰酸酯是选自由以下组成的群组的二异氰酸酯: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;亚二甲苯二异氰酸酯;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;以及其混合物。更优选地,至少一种多官能异氰酸酯为通过二异氰酸酯与预聚物多元醇的反应形成的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0063] 优选地,至少一种多官能异氰酸酯为异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物;其中异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物具有2wt%到12wt%未反应的异氰酸酯(NCO)基团。更优选地,本发明的方法中使用的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物具有2wt%至10wt%(再更优选地,4wt%到8wt%;最优选地,5wt%至7wt%)未反应的异氰酸酯(NCO)基团。

[0064] 优选地,使用的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物是二异氰酸酯与预聚物多元醇的反应产物;其中预聚物多元醇选自由二醇、三醇、多元醇、多元醇二醇、其共聚物和其混合物组成的群组。更优选地,预聚物多元醇选自由以下组成的群组:聚醚多元醇(例如聚(氨基四亚甲基)二醇、聚(氨基丙烯)二醇和其混合物);聚碳酸酯多元醇;聚酯多元醇;聚己内酯多元醇;其混合物;以及其与一种或多种选自由以下组成的群组的低分子量多元醇的混合物:

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。更优选地，预聚物多元醇选自由以下组成的群组：聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)；酯类多元醇(例如聚(己二酸亚乙酯)、聚(己二酸亚丁酯)多元醇)；聚亚丙基醚二醇(PPG)；聚乙烯醚二醇、聚己内酯多元醇；其共聚物；以及其混合物。最优选地，预聚物多元醇选自由PTMEG和PPG组成的群组。

[0065] 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的异氰酸酯(NCO)浓度是2wt%到10wt% (更优选地，4wt%到8wt%；最优选地，6wt%到7wt%)。市售PTMEG类异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括Imuthane®预聚物(可购自美国科意公司(COIM USA, Inc.)，如PET-80A、PET-85A、PET-90A、PET-93A、PET-95A、PET-60D、PET-70D、PET-75D)；Adiprene®预聚物(可购自科聚亚(Chemtura)，如LF 800A、LF 900A、LF 910A、LF 930A、LF 931A、LF 939A、LF 950A、LF 952A、LF 600D、LF 601D、LF 650D、LF 667、LF 700D、LF750D、LF751D、LF752D、LF753D和L325)；Andur®预聚物(可购自安德森研发公司(Anderson Development Company)，如70APLF、80APLF、85APLF、90APLF、95APLF、60DPLF、70APLF、75APLF)。

[0066] 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的异氰酸酯(NCO)浓度是3wt%到9wt% (更优选地，4wt%到8wt%；最优选地，5wt%到6wt%)。市售PPG类异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括Imuthane®预聚物(可购自美国科意公司，如PPT-80A、PPT-90A、PPT-95A、PPT-65D、PPT-75D)；Adiprene®预聚物(可购自科聚亚，如LFG 963A、LFG 964A、LFG 740D)；以及Andur®预聚物(可购自安德森研发公司，如8000APLF、9500APLF、6500DPLF、7501DPLF)。

[0067] 优选地，本发明的方法中使用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)单体含量的低游离异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0068] 非TDI类异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物也可用于本发明的方法中。举例来说，异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物包括通过4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与例如聚丁二醇(PTMEG)多元醇形成的预聚物，其中例如1,4-丁二醇(BDO)等任选二醇为可接受的。当使用此类异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物时，未反应的异氰酸酯(NCO)浓度优选为4wt%到10wt% (更优选地，4wt%到8wt%，最优选地，5wt%到7wt%)。此类别的市售异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括Imuthane®预聚物(可购自美国科意公司，如27-85A、27-90A、27-95A)；Andur®预聚物(可购自安德森研发公司，如IE75AP、IE80AP、IE85AP、IE90AP、IE95AP、IE98AP)；Vibrathane®预聚物(可购自科聚亚，如B625、B635、B821)；Isonate®改性预聚物(可购自陶氏化学公司，如具有18.7%NCO的Isonate® 240、具有23%NCO的Isonate® 181、具有29.2%NCO的Isonate® 143L)；以及聚合物MDI(可购自陶氏化学公司，如PAPI® 20、27、94、95、580N、901)。

[0069] 优选地，在本发明的方法中，异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)在6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。更优选地，异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)在8,000到20,000kPa的(I)侧装料压力下

引入内部圆柱形腔室(65)中。最优选地，异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)在10,000到17,000kPa的(I)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。

[0070] 优选地，在本发明的方法中，多侧(P)液体组分与异侧(I)液体组分中的至少一种可任选地含有其他液体物质。举例来说，多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分中的至少一种可含有选自由以下组成的群组的液体物质：发泡剂(例如氨基甲酸酯发泡剂，如可购自陶氏化学公司的SpecflexTM NR 556CO₂/脂肪族胺加合物)；催化剂(例如叔胺催化剂，如可购自空气产品公司(Air Products, Inc.)的Dabco[®] 33LV催化剂；以及表面活性剂(如来自迈图(Momentive)的Niax硅氧烷-聚醚表面活性剂；以及来自赢创(Evonik)的Tegostab[®]硅酮表面活性剂)。优选地，在本发明的方法中，异侧(I)液体组分含有其他液体物质。更优选地，在本发明的方法中，异侧(I)液体组分含有其他液体物质；其中其他液体物质为催化剂和表面活性剂中的至少一种。最优选地，在本发明的方法中，异侧(I)液体组分含有催化剂和非离子表面活性剂并且多侧(P)液体含有离子表面活性剂。非离子表面活性剂增加孔径；并且其通过催促孔生长来提高孔分配。离子表面活性剂限制孔生长，以控制孔隙度。均衡非离子与离子表面活性剂含量控制化学机械抛光垫中的孔径和孔结构。

[0071] 优选地，非离子表面活性剂为选自以下的至少一种：聚氧乙二醇烷基醚、聚氧丙二醇烷基醚、聚氧乙二醇辛基酚醚；聚氧乙二醇烷基酚醚；聚氧乙二醇脱水山梨糖醇烷基酯；聚乙二醇与聚丙二醇的嵌段共聚物；葡萄糖苷烷基醚；丙三醇烷基酯；硅氧烷-聚醚共聚物。最优选地，非离子表面活性剂为硅氧烷-聚醚表面活性剂。优选地，硅氧烷-聚醚表面活性剂为来自空气产品的Dabco DC192、Dabco DC 193、Dabco DC_2525、Dabco DC 2584、Dabco DC 3042、Dabco DC 5098、Dabco DC 5105、Dabco DC 5987；来自赢创的Tegostab B8155、Tegostab B8245、Tegostab B8239、Tegostab B8244；来自迈图的Niax L-580、Niax L-5345、Niax L-6915、Niax L-6638、Niax L-6895。

[0072] 离子表面活性剂可为阴离子或阳离子。阴离子表面活性剂的优选实例包括选自以下的至少一种：月桂基硫酸钠；磺基琥珀酸钠二辛酯；全氟辛磺酸盐；全氟丁烷磺酸盐和直链烷基苯磺酸盐。优选的阳离子表面活性剂包括选自以下的至少一种：溴化十六烷基三甲基铵；溴化十六基三甲基铵；氯化十六烷基三甲基铵；氯化十六烷基吡啶；氯化苯甲烃铵；氯化苄乙氧铵；氯化二甲基二(十八烷基)铵；溴化二(十八烷基)二甲基铵。最优选地，阳离子表面活性剂为来自先导化学公司的Maquat MC 5815、Maquat MC 1416、Maquat MC 1412、Maquat MQ 624M、Maquat PQ 230和Maquat[®] SL-5。

[0073] 所述方法将液体聚合物液滴紧靠衬底涂覆以在液体聚合物中形成多个孔隙。液体聚合物含有浓度足以促进液体聚合物内孔隙生长的非离子表面活性剂。最优选地，将相邻孔隙连接以在液体聚合物中形成互连孔隙网。优选地，非离子表面活性剂具有0.01重量%到10重量%的浓度。最优选地，非离子表面活性剂具有0.05重量%到5重量%的浓度。离子表面活性剂具有足以限制液体聚合物内孔隙生长的浓度。优选地，离子表面活性剂具有0.01重量%到10重量%的浓度。最优选地，离子表面活性剂具有0.05重量%到5重量%的浓度。最优选地，离子表面活性剂为阳离子。

[0074] 液体聚合物液滴紧靠表面固化到含有多个孔隙的固体衬底中。优选地，液滴冲击模具以在抛光垫中形成凹槽图案。接着重复液滴涂覆和液体聚合物液滴固化多次，构建多个层，从而增加多孔固体聚合物的厚度。接着固化多孔固体聚合物形成多个孔隙的最终尺

寸由非离子表面活性剂和离子表面活性剂的浓度控制的抛光垫。优选地，抛光垫具有0.3到0.9g/cm³的密度。最优选地，抛光垫具有0.3到0.7g/cm³的密度。

[0075] 优选地，所述方法包括减少阳离子表面活性剂的量以增加孔径进行涂覆并且直接在抛光垫上形成子垫的额外步骤。接着在同时步骤中固化抛光垫和子垫形成最终产物。优选地，垫和子垫包括相同聚合物，但孔隙体积不同。

[0076] 优选地，在本发明的方法中，使用的加压气体选自由二氧化碳、氮气、空气和氩气组成的群组。更优选地，使用的加压气体选自由二氧化碳、氮气和空气组成的群组。更优选地，使用的加压气体选自由氮气和空气组成的群组。最优选地，使用的加压气体是空气。

[0077] 优选地，在本发明的方法中，使用的加压气体的水含量≤10ppm。更优选地，使用的加压气体的水含量≤1ppm。更优选地，使用的加压气体的水含量≤0.1ppm。最优选地，使用的加压气体的水含量≤0.01ppm。

[0078] 优选地，在本发明的方法中，加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)在入口速度下引入内部圆柱形腔室(65)中，其中入口速度为90到600m/s，在20℃和1atm压力下基于理想气体条件计算。不希望受理论束缚，应注意当入口速度过低时，在模具中沉积的抛光层出现不期望的裂纹的可能性增加。

[0079] 优选地，在本发明的方法中，加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)在150到1,500kPa的供应压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。更优选地，加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)以350到1,000kPa的供应压力引入内部圆柱形腔室(65)中。最优选地，加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)以550到830kPa的供应压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。

[0080] 优选地，形成本发明的化学机械抛光垫抛光层的方法包含：提供多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分；其中多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分以多侧(P)液体组分的组分中反应性氨基团(即，胺(NH₂)基团与羟基(OH)基团的总和)与异侧(I)液体组分中未反应的异氰酸酯(NCO)基团的化学计量比为0.85到1.15(更优选0.90到1.10；最优选地，0.95到1.05)提供。

[0081] 优选地，在本发明的方法中，多侧(P)液体组分与异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室(65)的组合质量流率为6到500g/s(优选地，6到250g/s；更优选地，6到100g/s；最优选地，6到25g/s)。

[0082] 优选地，在本发明的方法中，在轴向混合装置(60)中形成的组合以10到300m/s的速度从内部圆柱形腔室(65)的开口端(68)排出到模具(10)的基底(12)。更优选地，组合以在平行于z轴(Z)的方向上z-分量为10到300m/s的速度从轴向混合装置(60)的开口端(68)的开口(69)排出到模具(10)的基底(12)。

[0083] 优选地，在本发明的方法中，组合从轴向混合装置(60)的开口端(68)，沿着z方向，从在模具(10)中形成的化学机械抛光垫抛光层(90)的底表面(92)排出一段距离D。更优选地，组合从轴向混合装置(60)的开口端(68)，沿着z方向，从在模具(10)中形成的化学机械抛光垫抛光层(90)的底表面(92)排出一段距离D；其中平均距离D平均为2.5到125cm(更优选地，7.5到75cm；最优选地，12.5到50cm)。

[0084] 优选地，在本发明的方法中，在轴向混合装置中形成的组合具有5到900秒的胶凝时间。更优选地，在轴向混合装置中形成的组合具有10到600秒的胶凝时间。最优选地，在轴

向混合装置中形成的组合具有15到120秒的胶凝时间。

[0085] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层可与至少一个额外层接合以形成化学机械抛光垫。优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层与可压缩的子垫(未显示)接合;其中可压缩的子垫与抛光层(90)使用堆叠胶粘剂接合;其中堆叠胶粘剂插入抛光层(90)的底表面(92)与可压缩的子垫之间。子垫优选提高抛光层与被抛光的衬底的表面的一致性。优选地,使用的堆叠胶粘剂是选自由压敏胶粘剂、反应性热熔胶、接触胶粘剂以及其组合组成的群组的胶粘剂。更优选地,使用的堆叠胶粘剂选自由反应性热熔胶和压敏胶粘剂组成的群组。最优选地,使用的堆叠胶粘剂是反应性热熔胶。

[0086] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层并入化学机械抛光垫中,其中化学机械抛光垫适合于与抛光机的压板接合。优选地,化学机械抛光垫适合于使用真空与压敏性压板胶粘剂中的至少一种与压板接合。

[0087] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层适合于抛光衬底;其中衬底是磁性衬底、光学衬底和半导体衬底中的至少一种。更优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层适合于抛光衬底;其中衬底是半导体衬底。最优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层适合于抛光衬底;其中衬底是半导体晶片。

[0088] 优选地,在本发明的方法中,获自饼状物的化学机械抛光垫抛光层具有在抛光表面(95)中形成凹槽图案(100)的抛光表面。优选地,凹槽图案包含一个或多个凹槽,所述一个或多个凹槽布置在抛光表面上,使得在抛光期间旋转化学机械抛光垫抛光层时一个或多个凹槽扫过被抛光的衬底的表面。优选地,一个或多个凹槽由弯曲凹槽、直线凹槽以及其组合组成。

[0089] 优选地,凹槽图案包含多个凹槽。更优选地,凹槽图案选自凹槽设计。优选地,凹槽设计选自由以下组成的群组:同心凹槽(其可以是圆形或螺旋形的)、径向凹槽、弯曲凹槽、交叉影线凹槽(例如布置为跨越垫表面的X-Y网格)、其它规则设计(例如六角形、三角形)、轮胎面型图案、不规则设计(例如不规则碎片图案)以及其组合。更优选地,凹槽设计选自由以下组成的群组:随机凹槽、同心凹槽、径向凹槽、螺旋形凹槽、交叉影线凹槽、X-Y网格凹槽、六角形凹槽、三角形凹槽、不规则碎片凹槽以及其组合。最优选地,抛光表面具有在其中形成的组合径向加圆形凹槽图案。凹槽剖面优选地选自具有笔直侧壁的矩形或凹槽截面可以是“V”形、“U”形、锯齿以及其组合。

[0090] 优选地,凹槽图案(100)包含多个在化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)中形成的凹槽,其中多个凹槽为弯曲凹槽(120)。(参见图6)。

[0091] 优选地,凹槽图案(100)包含多个在化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)中形成的凹槽,其中多个凹槽是同心圆形凹槽(130)。(参见图7-8)。

[0092] 优选地,凹槽图案(100)包含多个在化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)中形成的凹槽,其中多个凹槽是直线X-Y凹槽(140)。(参见图9)。

[0093] 优选地,凹槽图案(100)包含多个在化学机械抛光垫抛光层(90)的抛光表面(95)中形成的凹槽,其中多个凹槽包含同心圆形凹槽(130)和直线X-Y凹槽(140)。(参见图10)。

[0094] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层(90)具有20到150密耳的平均厚度 $T_{P-平均}$ 。更优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫抛光层(90)具有30到125密耳(更优选地,40到120密耳;最优选地,50到100密耳)的平均厚度。(参见图5)。

[0095] 实例

[0096] 实例1(高浓度阳离子表面活性剂)

[0097] 在双组分工艺管线中,罐A(异侧)含有98.04重量份异氰酸酯IsonateTM181亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)预聚物(45wt%到55wt%亚甲基二苯基二异氰酸酯、二丙二醇、三丙二醇共聚物以及45wt%到55wt%4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯异构体)。另外,罐A含有1.96重量份表面活性剂Niax L5345非离子硅酮表面活性剂的其余部分。所述表面活性剂含有聚氧化烯甲基硅氧烷共聚物的共聚物;并且共聚物具有30wt%到50wt%聚氧化烯和0.1wt%到1wt%八甲基环四硅氧烷。将物质搅拌并加热到120°F (48.9°C)。

[0098] 罐B(多侧)中,13.95重量份Ethacure 300胺固化剂(80wt%4-甲基-2,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺和20wt%2-甲基-4,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺)与81.77重量份PolyTHF 650(数目平均分子量为650)聚醚(≥99.5wt%)混合。另外,罐B含有1.95重量份表面活性剂Dabco 5103(35wt%硅氧烷和65wt%具有羟基端盖的环氧乙烷的硅氧烷化聚醚乙氧化接枝聚合物);1.95重量份阳离子表面活性剂Maquat SL-5(聚(氧基-1,2-乙二基) α,α' -[(9Z,12Z)-(2,3-二羟丙基)-9,12-十八碳二烯-1-基亚氨基二-2,1-乙二基]双[ω -羟基-]氯化物,38-42wt%,并且其余为水)和0.39重量份催化剂Dabco 33LV(二丙二醇67wt%和三亚乙基二胺(TEDA)33wt%)。

[0099] 将物质搅拌并加热到120°F (48.9°C)。罐A与罐B的流出速率比率为0.99。液体聚合物的气压是110psi (758kPa)。来自所述工艺的片材在室温下固化2分钟,接着在100°C下固化16小时。所获得的垫具有0.48g/cm³的密度和36.5的肖氏D硬度。参看图12,SEM图像展示存在许多互连孔隙和封闭孔隙。孔隙具有均匀的分配,大部分这些孔隙具有卵形形状。

[0100] 实例2(低浓度阳离子表面活性剂)

[0101] 在双组分工艺管线中,罐A(异侧)含有98.04重量份异氰酸酯IsonateTM181亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)预聚物(45wt%到55wt%亚甲基二苯基二异氰酸酯、二丙二醇、三丙二醇共聚物以及45wt%到55wt%4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯异构体)。另外,罐A含有1.96重量份表面活性剂Niax L5345非离子硅酮表面活性剂的其余部分。所述表面活性剂含有聚氧化烯甲基硅氧烷共聚物的共聚物;并且共聚物具有30wt%到50wt%聚氧化烯和0.1wt%到1wt%八甲基环四硅氧烷。将物质搅拌并加热到120°F (48.9°C)。

[0102] 罐B(多侧)中,16.43重量份Ethacure 300胺固化剂(80wt%4-甲基-2,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺和20wt%2-甲基-4,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺)与80.78重量份PolyTHF 650聚醚(≥99.5wt%)混合。另外,罐B含有以下其余部分:1.95重量份表面活性剂Dabco 5103(35wt%硅氧烷和65wt%具有羟基端盖的环氧乙烷的硅氧烷化聚醚乙氧化接枝聚合物);0.48重量份阳离子表面活性剂Maquat SL-5(聚(氧基-1,2-乙二基) α,α' -[(9Z,12Z)-(2,3-二羟丙基)-9,12-十八碳二烯-1-基亚氨基二-2,1-乙二基]双[ω -羟基-]氯化物,38-42wt%,并且其余为水)和0.37重量份催化剂Dabco 33LV(二丙二醇67wt%和三亚乙基二胺(TEDA)33wt%)。

[0103] 将物质搅拌并加热到120°F (48.9°C)。按体积计罐A与罐B的流出速率比率为0.84。液体聚合物的气压是110psi (758kPa)。来自所述工艺的片材在室温下固化2分钟,接着在100°C下固化16小时。固化垫具有0.70g/cm³的密度和22.3的肖氏D硬度。参看图13,SEM图像展示存在若干互连孔隙和封闭孔隙。孔隙具有均匀的分配,大部分这些孔隙具有卵形形状。

[0104] 实例3(无阳离子表面活性剂)

[0105] 在双组分工艺管线中,罐A(异侧)含有98.04重量份异氰酸酯Isonate 181亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)预聚物(45wt%到55wt%亚甲基二苯基二异氰酸酯、二丙二醇、三丙二醇共聚物以及45wt%到55wt%4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯异构体)。另外,罐A含有1.96重量份表面活性剂Niax L5345非离子硅酮表面活性剂的其余部分。所述表面活性剂含有聚氧化烯甲基硅氧烷的共聚物;并且共聚物具有30wt%到50wt%聚氧化烯和0.1wt%到1wt%八甲基环四硅氧烷。将物质搅拌并加热到120°F(48.9°C)。

[0106] 罐B(多侧)中,10.19重量份Ethacure 300胺固化剂(80wt%4-甲基-2,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺和20wt%2-甲基-4,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺)与87.05重量份PolyTHF 650聚醚(≥99.5wt%)、1.95重量份表面活性剂Dabco 5103(35wt%硅氧烷和65wt%具有羟基端盖的环氧乙烷的硅氧烷化聚醚乙氧化接枝聚合物)混合。另外,罐B含有1.95重量份表面活性剂Dabco 5103(35wt%硅氧烷和65wt%具有羟基端盖的环氧乙烷的硅氧烷化聚醚乙氧化接枝聚合物),其余为0.46重量份去离子水和0.35重量份催化剂Dabco 33LV(二丙二醇67wt%和三亚乙基二胺(TEDA)33wt%)。

[0107] 将物质搅拌并加热到120°F(48.9°C)。按体积计罐A与罐B的流出速率比率为0.79。液体聚合物的气压是110psi(758kPa)。来自所述工艺的片材在室温下固化2分钟,接着在100°C下固化16小时。固化垫具有0.71g/cm³的密度;16.8的肖氏D硬度。参看图14,SEM图像展示大部分孔隙具有圆形形状,但孔径分配大于实例1和2,尺寸分配不均匀。

[0108] 实例4(高浓度阳离子表面活性剂和TDI预聚物)

[0109] 在双组分工艺管线中,罐A(异侧)含有98.04份来自科聚亚的异氰酸酯预聚物LF 750 D氨基甲酸酯预聚物(二异氰酸甲苯酯(TDI)与聚四亚甲基醚乙二醇(PTMEG)的预聚物掺合物,NCO wt%为8.75-9.05wt%)。另外,罐A含有1.96重量份表面活性剂Niax L5345非离子硅酮表面活性剂的其余部分。所述表面活性剂含有聚氧化烯甲基硅氧烷的共聚物;并且共聚物具有30wt%到50wt%聚氧化烯和0.1wt%到1wt%八甲基环四硅氧烷。将物质搅拌并加热到135°F(57.2°C)。

[0110] 罐B(多侧)中,86.72份Ethacure 300胺固化剂(80wt%4-甲基-2,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺和20wt%2-甲基-4,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺)与1.95重量份表面活性剂Dabco 5103(35wt%硅氧烷和65wt%具有羟基端盖的环氧乙烷的硅氧烷化聚醚乙氧化接枝聚合物)和11.03重量份阳离子表面活性剂Maquat SL-5(聚(氨基-1,2-乙二基)α,α'-(9Z,12Z)-(2,3-二羟丙基)-9,12-十八碳二烯-1-基亚氨基二-2,1-乙二基]双[ω-羟基-]氯化物,38-42wt%,并且其余为水)和0.30重量份催化剂Dabco 33LV(二丙二醇67wt%和三亚乙基二胺(TEDA)33wt%)混合。将物质搅拌并加热到75°F(23.9°C)。按体积计罐A与罐B的流出速率比率为8.88。液体聚合物的气压是110psi(758kPa)。来自所述工艺的片材在室温下固化10分钟,接着在100°C下固化16小时。固化垫具有0.43g/cm³的密度和17.5的肖氏D硬度。参看图15,SEM图像展示大部分孔隙具有卵形形状,分配均匀。

[0111] 本发明有效形成用于化学机械平坦化应用的多孔抛光垫。具体来说,调整非离子表面活性剂浓度与离子表面活性剂浓度组合可微调孔径。另外,可进一步调整表面活性剂浓度以形成具有孔径不同的相邻固体聚合物结构的子垫。此孔径改变允许整个垫偏斜以容纳晶片并允许调整以减少边缘效应。

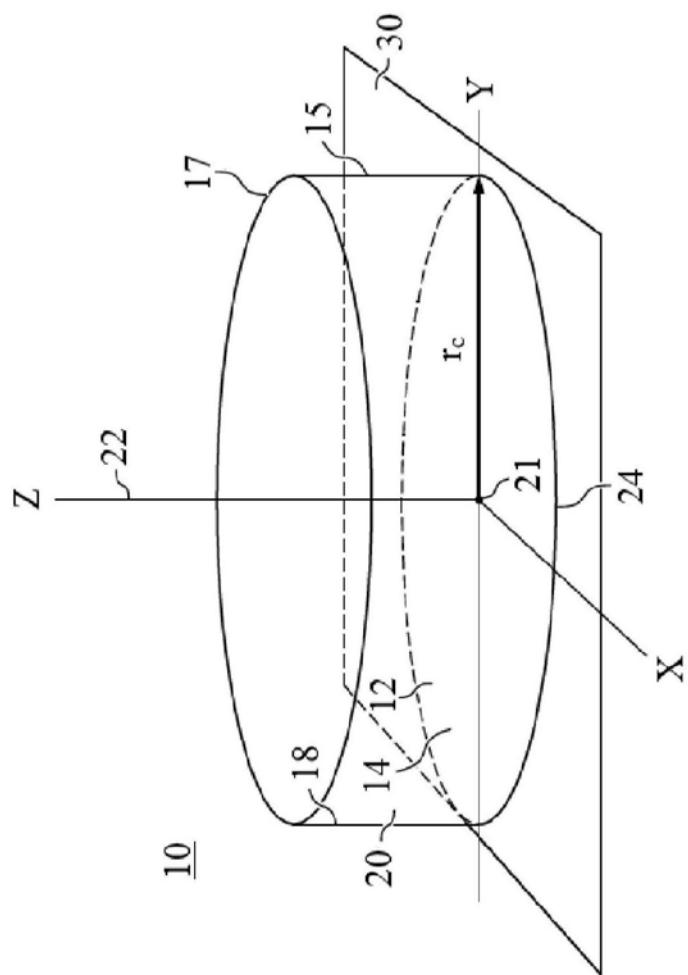


图1

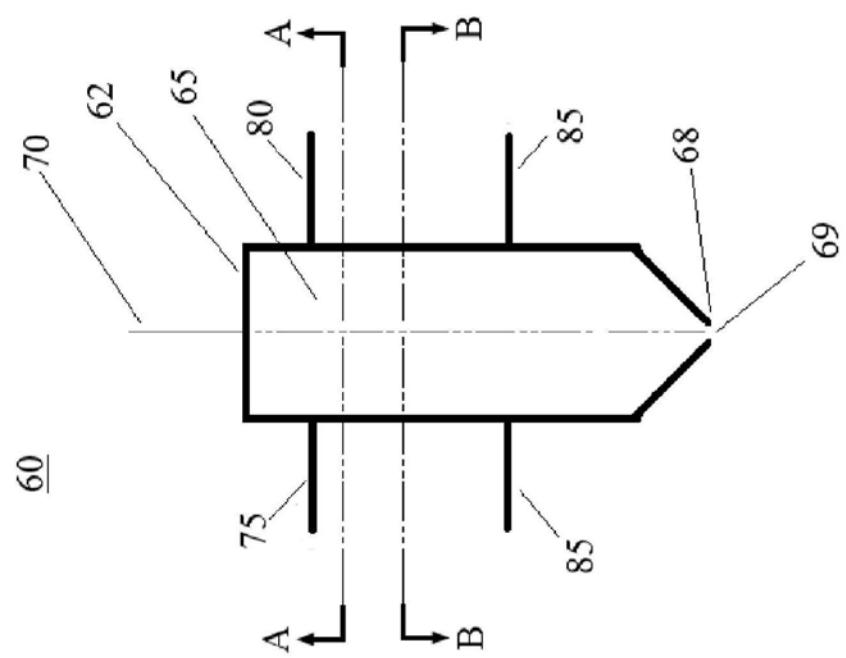


图2

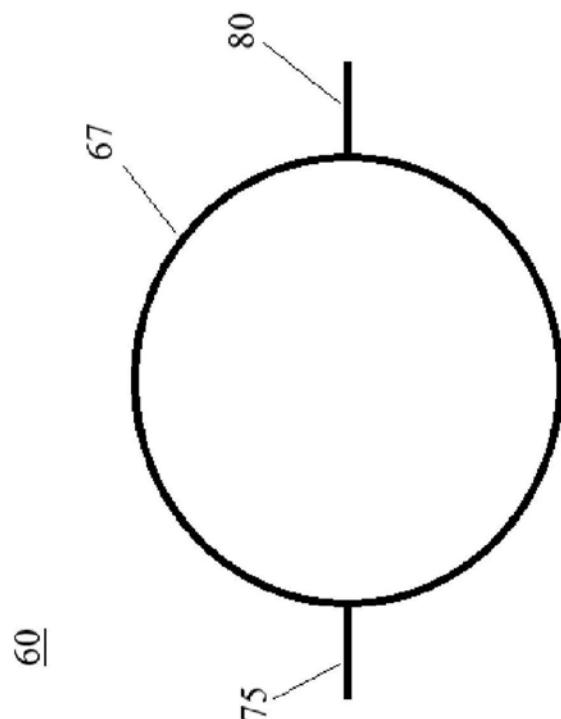


图3

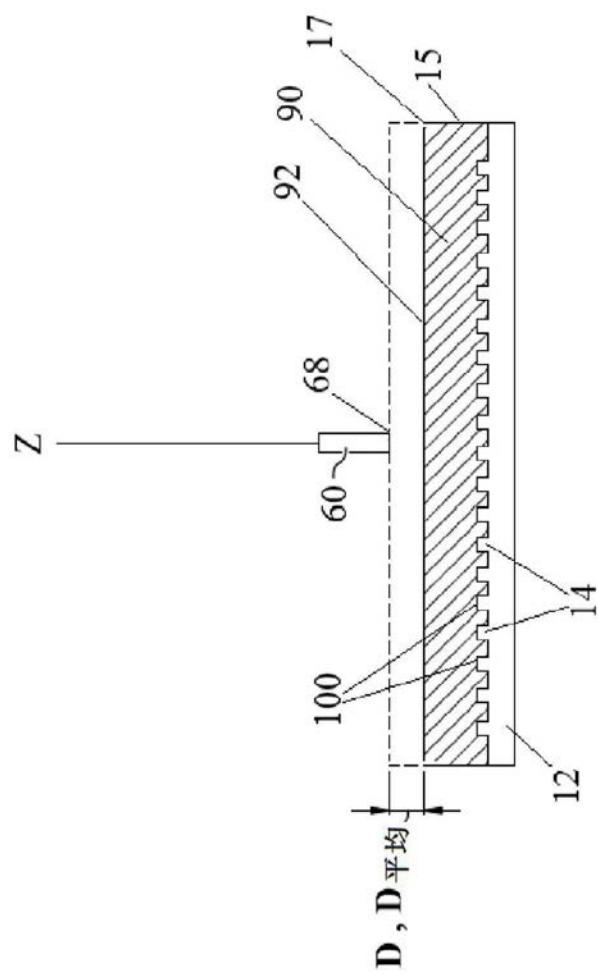


图4

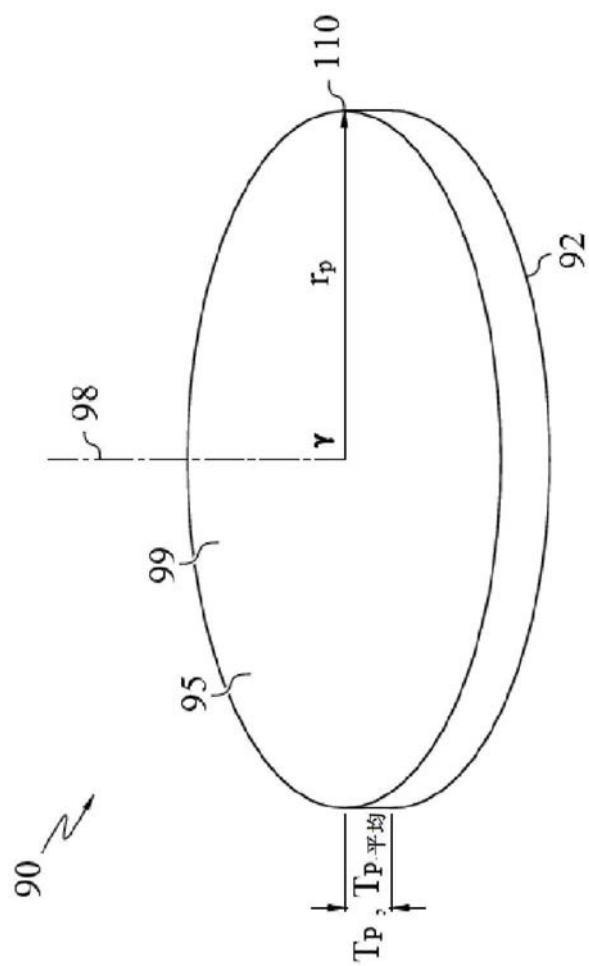


图5

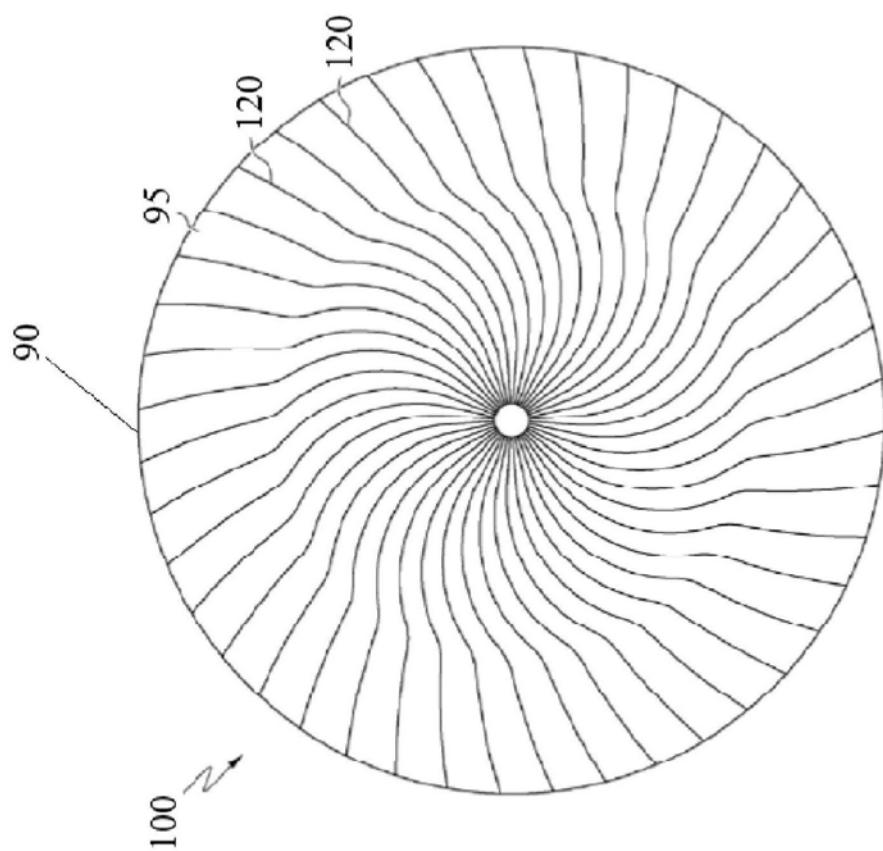


图6

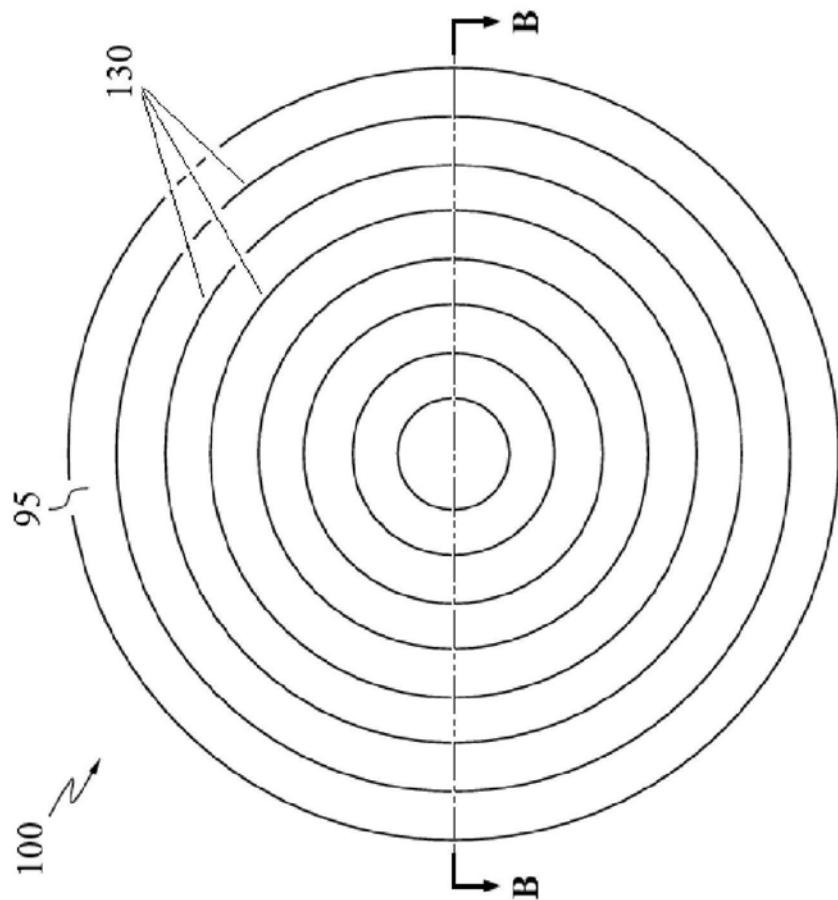


图7

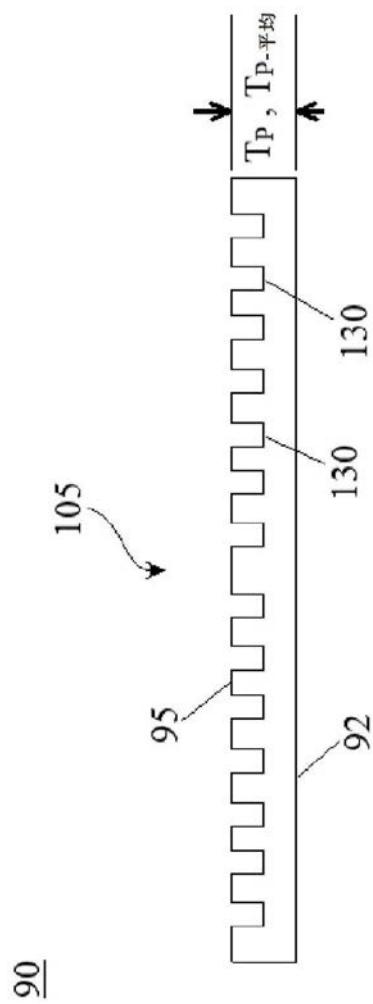


图8

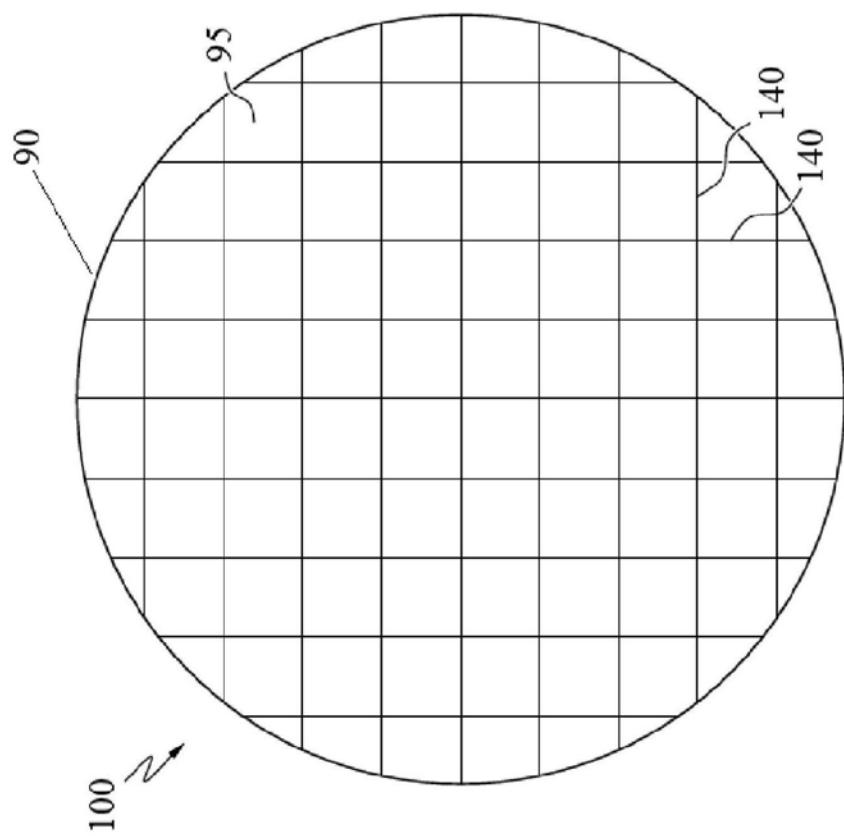


图9

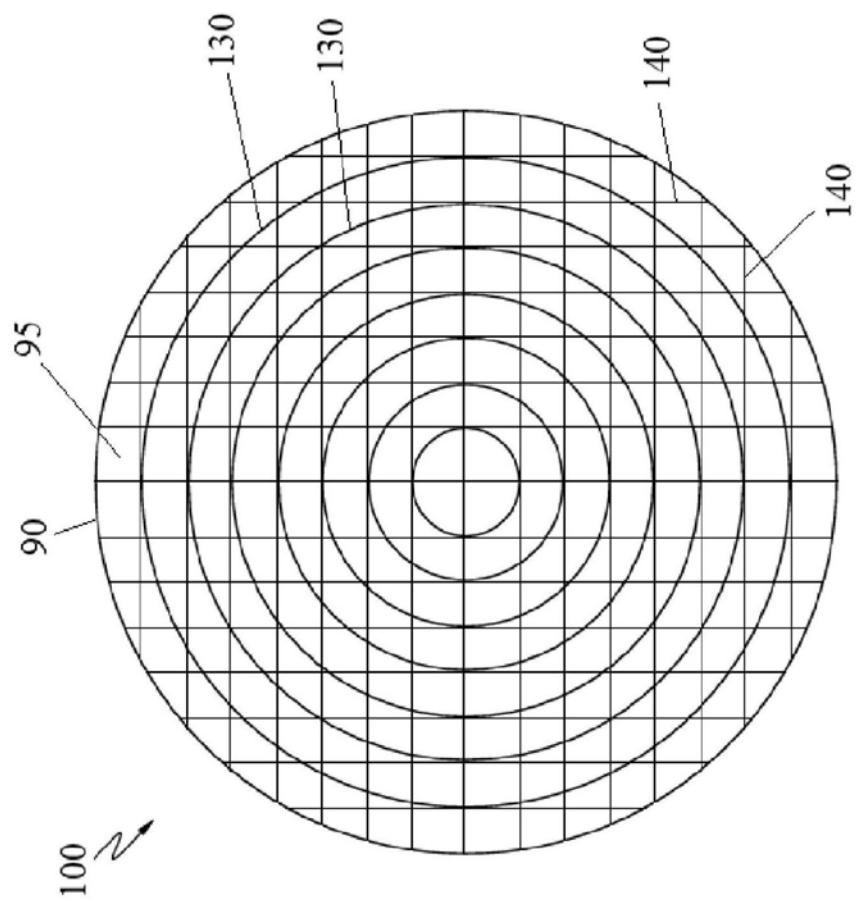


图10

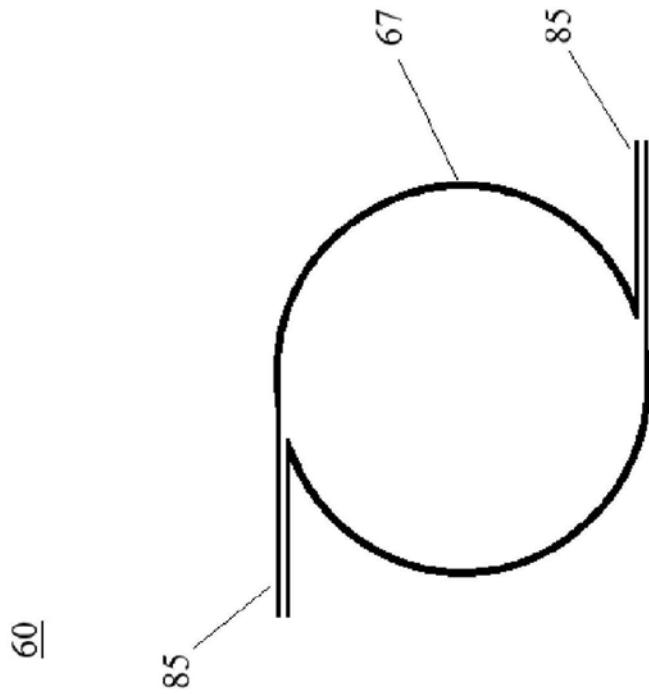


图11

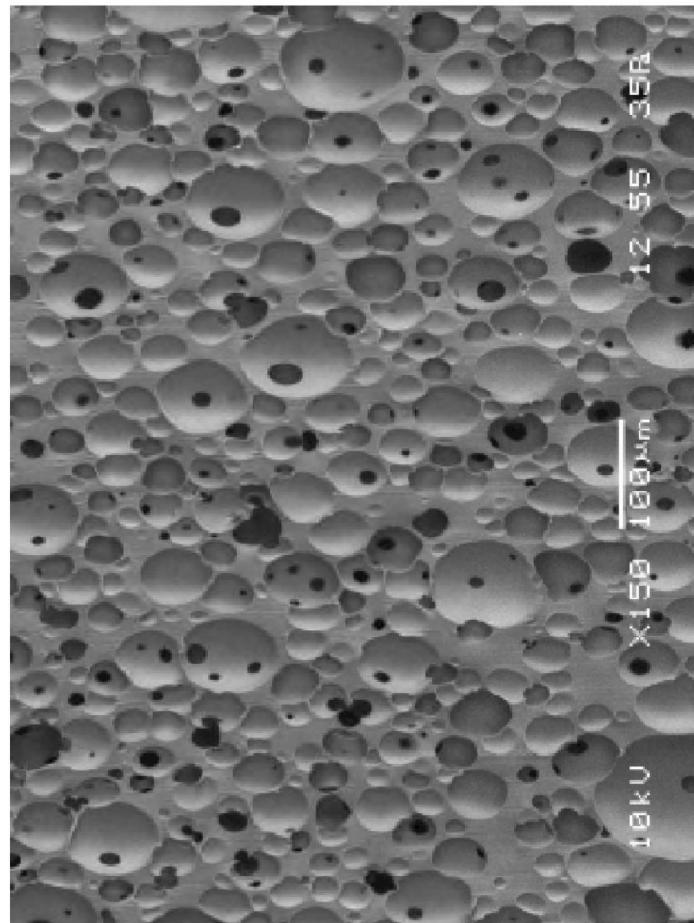


图12

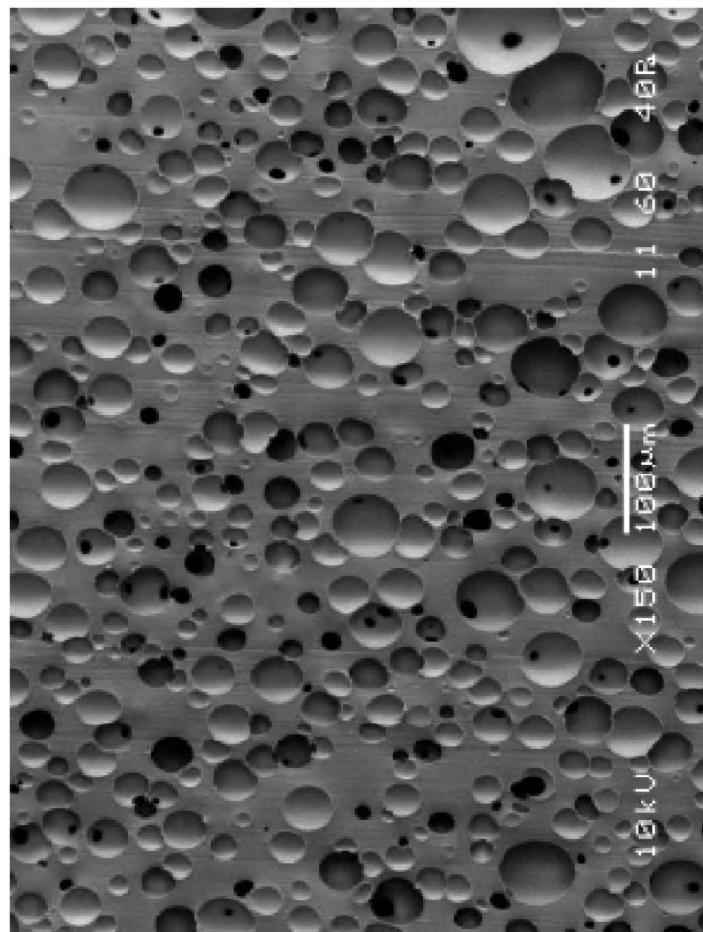


图13

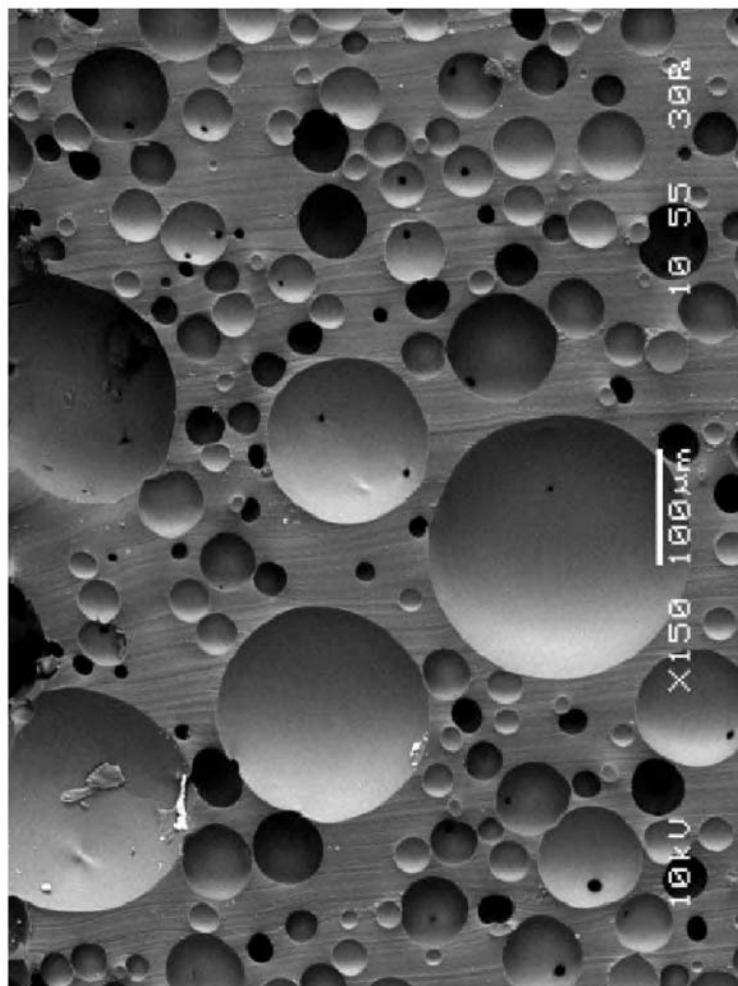


图14

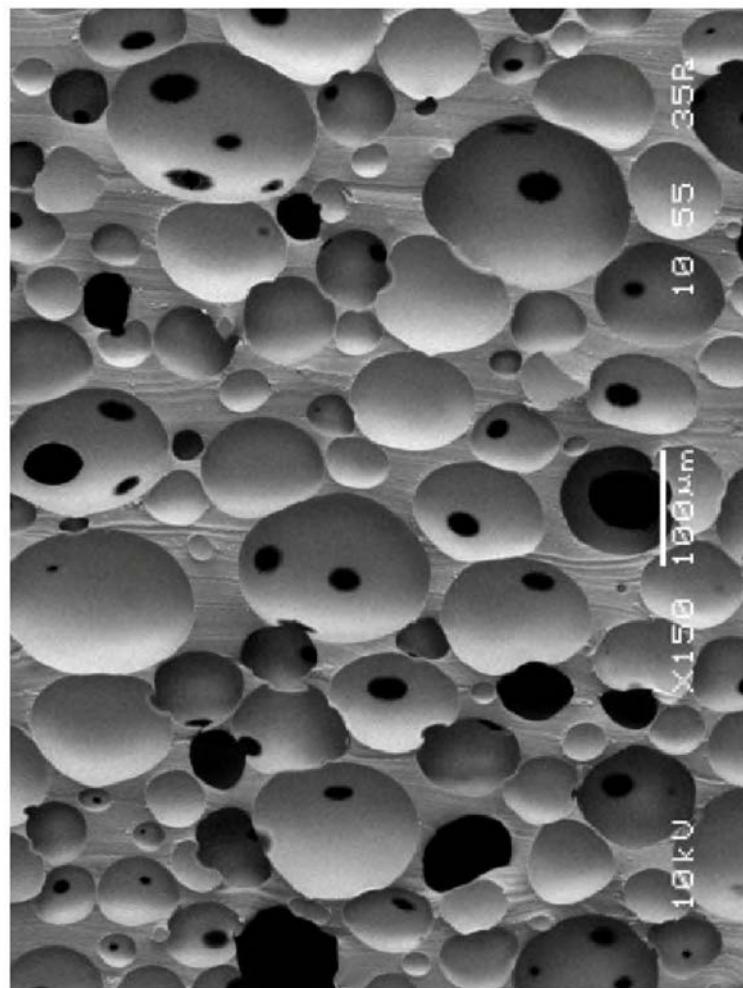


图15