



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112045557 A

(43) 申请公布日 2020.12.08

(21) 申请号 202010963904.X

(22) 申请日 2016.10.06

(30) 优先权数据

14/885,950 2015.10.16 US

14/887,240 2015.10.19 US

14/920,801 2015.10.22 US

62/280,537 2016.01.19 US

15/002,384 2016.01.20 US

62/304,134 2016.03.04 US

62/323,599 2016.04.15 US

62/331,234 2016.05.03 US

62/339,807 2016.05.21 US

62/380,015 2016.08.26 US

62/380,334 2016.08.26 US

(62) 分案原申请数据

201680060117.6 2016.10.06

(71) 申请人 应用材料公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 S·嘎纳帕西亚潘 傅博诣

A·乔卡林甘 D·莱德菲尔德

R·巴贾杰 M·C·奥里拉尔

H·T·黄 J·G·方 M·山村

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 杨学春 侯颖嫒

(51) Int.Cl.

B24B 37/22 (2012.01)

B24B 37/24 (2012.01)

B24B 37/26 (2012.01)

B24D 3/28 (2006.01)

B24D 11/00 (2006.01)

B24D 11/04 (2006.01)

B24D 18/00 (2006.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

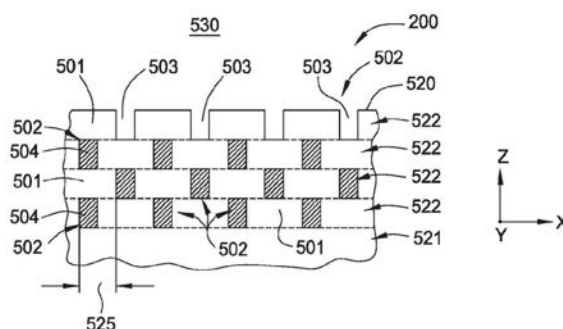
权利要求书3页 说明书64页 附图30页

(54) 发明名称

使用增材制造工艺形成先进抛光垫的方法和设备

(57) 摘要

本公开涉及使用增材制造工艺形成先进抛光垫的方法和设备。根据本公开的一或多个实施例,已发现具有改良特性的抛光垫可由诸如三维(3D)打印工艺之类的增材制造工艺来产生。因此,本公开的实施例可提供具有离散特征及几何形状、由至少两种不同材料形成的先进抛光垫,该等不同材料包括官能性聚合物、官能性寡聚物、反应性稀释剂、加成聚合物前体化合物、催化剂及固化剂。举例而言,该先进抛光垫可通过自动化连续沉积至少一种聚合物前体组成物,继之以至少一个固化步骤而由多个聚合层形成,其中各层可表示至少一种聚合物组成物和/或不同组成物的区域。本公开的实施例进一步提供一种具有可以是互穿型聚合物网状结构的聚合层的抛光垫。



1. 一种通过顺序地形成多个聚合物层来形成抛光制品的方法,包括:  
在表面上形成第一层,其中形成所述第一层包括:  
以在第一方向上对准的第一图案将多个第一滴分配在所述表面上,其中所述第一滴各自具有第一体积并且包含第一树脂前体组成物;以及  
固化所分配的第一滴,其中当在所述第一方向上进行测量时,固化的第一滴各自具有第一尺寸,其中所述第一图案的固化的第一滴在所述第一方向上的间距等于或大于所述固化的第一滴的所述第一尺寸;以及  
在所述第一层的表面上形成第二层,其中形成所述第二层包括:  
在所述第一层中的第一滴的每一个上分配包含所述第一树脂前体组成物的第一滴;以及  
固化所述第二层中的所分配的第一滴。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一树脂前体组成物包含脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯,所述脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯具有大于或等于2的官能度。
3. 如权利要求1所述的方法,其中所述固化的第一滴的所述第一尺寸小于安置在所述表面上的第一滴的未固化平衡尺寸,其中第一滴的所述未固化平衡尺寸在所述第一方向上被测量。
4. 如权利要求1所述的方法,进一步包括:  
以在所述第一方向上对准的第二图案将多个第二滴分配在所述表面上,其中所述第二滴各自具有第二体积并且包含第二树脂前体组成物;以及  
固化所分配的第二滴,其中当在所述第一方向上进行测量时,固化的第二滴各自具有第二尺寸,  
其中所述第二图案的固化的第二滴的间距等于或大于所述固化的第二滴的所述第二尺寸。
5. 如权利要求4所述的方法,其中所述第一滴与第二滴在所述第一层中的第一比在与所述第一方向成一角度的第二方向上变化。
6. 如权利要求4所述的方法,其中  
所述第一树脂前体组成物包含第一量的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯、第一量的第二树脂前体组分和第一量的第一固化剂;以及  
所述第二树脂前体组成物包含第二量的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯和第一量的第三树脂前体组分。
7. 如权利要求4所述的方法,其中所述第一体积和所述第二体积相等。
8. 如权利要求1所述的方法,其中固化所分配的第一滴包括使所述第一滴暴露于电磁辐射达第一时间段以仅部分地固化所述第一滴。
9. 如权利要求8所述的方法,其中部分地固化的第一滴各自具有相对于形成所述第一层的所述表面大于或等于50度的接触角。
10. 一种通过顺序地形成多个聚合物层来形成抛光制品的方法,包括:  
在表面上形成第一层,其中形成所述第一层包括:  
以在第一方向上对准的第一图案将多个第一滴分配在表面上,其中  
所述第一滴包含第一树脂前体组成物,以及

所述第一滴在所述第一方向上的间距等于或小于安置在所述表面上的第一滴的平衡尺寸;以及

以在所述第一方向上对准的第二图案将多个第二滴分配在所述表面上,其中所述第二滴包含第二树脂前体组成物;以及

在所述第一层的表面上形成第二层,其中形成所述第二层包括:在所述第一层中的第一滴的每一个上分配包含所述第一树脂前体组成物的第一滴。

11.如权利要求10所述的方法,其中所述第一滴与第二滴在所述第一层中的第一比在与所述第一方向成一角度的第二方向上变化。

12.如权利要求10所述的方法,其中所述第一树脂前体组成物包含脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯,所述脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯具有大于或等于2的官能度。

13.如权利要求10所述的方法,其中所述形成所述第一层包括:

在形成所述第二层之前,使所述多个第一滴和所述多个第二滴暴露于电磁辐射达第一时间段以仅部分地固化所述多个第一滴和所述多个第二滴。

14.如权利要求13所述的方法,其中

部分地固化的第一滴和部分地固化的第二滴各自具有相对于形成所述第一层的所述表面大于或等于50度的接触角。

15.如权利要求10所述的方法,其中

所述第一树脂前体组成物包含第一量的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯、第一量的第二树脂前体组分和第一量的第一固化剂;以及

所述第二树脂前体组成物包含第二量的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯和第一量的第三树脂前体组分。

16.如权利要求10所述的方法,其中

所述第一滴组成物包含玻璃转变温度小于或等于约40℃的树脂前体组成物,以及  
所述第二滴组成物包含玻璃转变温度大于约40℃的树脂前体组成物。

17.如权利要求10所述的方法,其中一个或多个第二滴在所述第一方向上的间距等于或大于所分配的第二滴的尺寸。

18.一种形成抛光垫的方法,包括:

使用逐层增材制造工艺形成多个重复的第一层和第二层,其中形成各个所述第一层包括:

将第一前体组成物的滴分配到第二层的表面上,其中所述第一前体的滴中的至少一些彼此间隔开;

在安置在所述第一前体组成物的滴中的至少一些之间的空间中分配第二前体组成物的滴;以及

至少部分地固化所述第一前体组成物和所述第二前体组成物的所分配的滴,其中

所述第一前体组成物和所述第二前体组成物中的一者或二者包含官能性脂族丙烯酸酯。

19.如权利要求18所述的方法,其中所述官能性脂族丙烯酸酯选自由以下项组成的群组:脂族单官能性聚氨酯丙烯酸酯、脂族单官能性丙烯酸酯、脂族二官能性丙烯酸酯、以及具有大于或等于2的官能度的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯。

20. 如权利要求18所述的方法, 其中所述第一前体组成物和所述第二前体组成物中的一者或二者包含官能性脂族丙烯酸酯。

21. 如权利要求20所述的方法, 其中所述官能性脂族丙烯酸酯是脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯, 所述脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯具有大于或等于2的官能度。

22. 如权利要求18所述的方法, 其中形成所述第二层中的每一个包括:

将所述第一前体组成物的滴分配到第一层的表面上, 其中所述第一前体的各个滴中的至少一些彼此间隔开;

在安置在所述第一前体组成物的滴中的至少一些之间的空间中分配所述第二前体组成物的滴; 以及

至少部分地固化所述第一前体组成物和所述第二前体组成物的所分配的滴。

23. 如权利要求22所述的方法, 其中形成所述第一层和所述第二层中的一个或多个的一部分包括: 将所述第一前体组成物的至少一些滴分配到先前形成的层的表面的一部分上, 所述一部分包括所述第二前体组成物的至少部分地固化的滴。

24. 如权利要求22所述的方法, 其中在所述第一前体组成物和所述第二前体组成物中的一者或二者的滴达到平衡尺寸之前, 至少部分地固化所述滴。

25. 如权利要求21所述的方法, 其中所述第一前体组成物和所述第二前体组成物中的一者或二者包含具有2或更大的官能度的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯和具有芳族基团的化学组分的混合物。

26. 如权利要求25所述的方法, 其中具有所述芳族基团的所述化学组分是丙烯酸酯。

27. 一种通过顺序地形成多个第一和第二聚合物层堆栈来形成抛光制品的方法, 包括:

在先前形成的第二聚合物层上形成第一聚合物层, 其中形成所述第一聚合物层包括:

以在第一方向上对准的第一图案将多个第一滴分配在所述先前形成的第二聚合物层的表面上, 其中所述第一滴中的至少一些彼此间隔开;

以在所述第一方向上对准的第二图案将多个第二滴分配在所述第二层的所述表面上, 其中所述第二滴包含第二树脂前体组成物, 并且所述第二滴被分配到安置在所述第一滴之间的空间中; 以及

至少部分地固化所分配的第一滴和第二滴; 以及

在所述第一聚合物层的表面上形成第二聚合物层, 其中形成所述第二聚合物层包括将多个第一滴分配到由所述第一层中的至少部分地固化的第二滴形成的表面上。

28. 如权利要求27所述的方法, 其中所述第一滴包含丙烯酸酯。

29. 如权利要求28所述的方法, 其中所述丙烯酸酯包含芳族基团。

30. 如权利要求27所述的方法, 其中形成所述第二聚合物层的一部分进一步包括将多个第二滴分配到由至少部分地固化的第一滴形成的表面上。

31. 如权利要求29所述的方法, 其中所述丙烯酸酯是脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯, 所述脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯具有大于或等于2的官能度。

32. 如权利要求28所述的方法, 其中所述丙烯酸酯选自由以下项组成的群组: 脂族单官能性聚氨酯丙烯酸酯、脂族单官能性丙烯酸酯、脂族二官能性丙烯酸酯、以及具有大于或等于2的官能度的脂族多官能性聚氨酯丙烯酸酯。

33. 如权利要求32所述的方法, 其中所述第一滴进一步包含具有芳族基团的化学组分。

## 使用增材制造工艺形成先进抛光垫的方法和设备

本申请是申请日为2016年10月6日、申请号为201680060117.6、名称为“使用增材制造工艺形成先进抛光垫的方法和设备”的中国专利申请(PCT申请号为PCT/US2016/055793)的分案申请。

### 技术领域

[0001] 本文中公开的实施例一般是关于抛光制品及制造用于抛光工艺的抛光制品的方法。更具体而言,本文中公开的实施例是关于通过产生改良的抛光垫特性及性能(包括可调谐性能)的工艺产生的抛光垫。

### 背景技术

[0002] 化学机械抛光(Chemical mechanical polishing;CMP)是已在许多不同行业中用于平坦化基板表面的常规工艺。在半导体行业中,抛光与平坦化的均匀性已随着器件特征尺寸持续缩小而变得日益重要。在CMP工艺期间,诸如硅晶片之类的基板安装于承载头上,其中器件表面抵靠着旋转抛光垫置放。承载头在基板上提供可控制的负载以推动器件表面抵靠抛光垫。通常向移动抛光垫的表面及抛光头供应诸如具有磨料颗粒的浆料之类的抛光液体。抛光垫及抛光头向基板施加机械能,同时垫亦帮助控制在抛光工艺期间与基板相互作用的浆料的运送。由于抛光垫通常由黏弹性聚合材料制成,因此抛光垫的机械特性(例如弹性、回弹、硬度及刚度)及CMP处理条件在IC晶粒(die)等级(微观/纳米观)与晶片或全局等级(宏观)方面对CMP抛光性能具有重要影响。举例而言,CMP工艺力及条件(诸如垫压缩、垫回弹、摩擦及处理期间的温度变化)及磨料水性浆料化学物质将影响抛光垫特性并因此影响CMP性能。

[0003] 在抛光系统中执行的化学机械抛光工艺将通常包括执行整个抛光工艺的不同部分的多个抛光垫。抛光系统通常包括安置于第一平台上的第一抛光垫,其在基板表面上产生第一材料移除速率及第一表面光洁度与第一平坦度。第一抛光步骤通常称为粗糙抛光步骤,且通常以高抛光速率执行。系统亦将通常包括安置于至少一额外平台上的至少一个额外抛光垫,其在基板表面上产生第二材料移除速率及第二表面光洁度与平坦度。第二抛光步骤通常称为精细抛光步骤,其一般以比粗糙抛光步骤低的速率执行。在一些配置中,系统亦可包括安置于第三平台上的第三抛光垫,其在基板表面上产生第三材料移除速率及第三表面光洁度与平坦度。第三抛光步骤通常称为材料清洁或磨光(buffing)步骤。多垫抛光工艺可用于多步骤工艺中,此工艺中垫具有不同抛光性质且基板经受渐进性更精细抛光或抛光性质经调节以补偿抛光期间遇到的不同层,例如氧化物表面下的金属线。

[0004] 在各CMP处理步骤期间,使抛光垫暴露于压缩与回弹循环、加热与冷却循环及磨料浆料化学物质。最终,抛光垫在抛光一定数目基板之后变得磨损或“上光(glaze)”,且随后需要更换或修整。

[0005] 常规抛光垫通常通过模制、铸造或烧结包括聚氨酯材料的聚合材料制成。在模制的情况下,抛光垫可例如通过注射模制一次制成一个。在铸造的情况下,将液体前体铸造并

固化成饼状物,随后将其切成独立垫片。可随后将这些垫片加工成最终厚度。包括有助于浆料运送的凹槽的垫表面特征可加工到抛光表面中,或作为注射模制工艺的部分而形成。这些制造抛光垫的方法是昂贵及耗时的,且经常因生产及控制垫表面特征尺寸的困难而产生不均匀抛光结果。不均匀性已随着IC晶粒及特征尺寸持续缩减而变得日益重要。

[0006] 当前垫材料及生产该等垫材料的方法限制操控并精细控制主体垫特性,诸如储能模量( $E'$ )及损耗模量( $E''$ ),其在垫性能中起关键作用。因此,均匀CMP需要垫材料及表面特征,诸如凹槽及沟槽,该等特征具有储能模量 $E'$ 及损耗模量 $E''$ 的可预测及精细控制的平衡,该等模量在例如约30℃至约90℃的CMP处理温度范围内进一步维持。不幸地,经由传统整体聚合及铸造与模制技术的常规垫生产仅提供少量垫特性(例如模量)控制,因为垫是经受分子内部排斥力与引力及多变聚合物链缠结的相分离大分子域的随机混合物。举例而言,主体垫中存在相分离微观及宏观结构域可导致非线性材料反应的相加组合,诸如储能模量 $E'$ 在多次加热与冷却循环中的磁滞现象,此多次加热与冷却循环通常发生于多批基板的CMP处理期间,可导致不同批基板的抛光非均匀性及不可预测的性能。

[0007] 由于与常规抛光垫及其制造方法相关的缺点,因此需要新抛光垫材料,以及提供对垫特征几何形状的控制及对垫的材料、化学及物理特性的精细控制的制造抛光垫的新方法。预期这些改良在微观水平与宏观水平两方面(诸如在整个基板上)产生改良的抛光均匀性。

## 发明内容

[0008] 本公开的实施例可提供一种抛光制品,其包括第一抛光元件,第一抛光元件包含多个连续形成层。连续形成层可包括第一层,其包括安置于形成有第一层的表面上的含成孔剂区的第一图案,及含第一结构材料区,其中该含第一结构材料区安置于该表面上并位于第一图案的邻近放置的含成孔剂区之间。连续形成层亦可包括安置于第一层的表面上的第二层,其中该第二层包括安置于第一层的表面上的含成孔剂区的第二图案,及含第二结构材料区,其中该含第二结构材料区安置于第一层的表面上并位于第二图案的邻近放置的含成孔剂区之间。含成孔剂区的第一图案及第二图案可各自进一步包括当暴露于水性溶液时降解的成孔剂材料,且成孔剂材料可进一步包括丙烯酸酯。

[0009] 本公开的实施例可进一步提供一种形成抛光制品的方法,包括连续形成多个聚合物层。该方法可包括:形成抛光制品的多个第一抛光元件的第一层,其中形成第一层包括在形成有第一层的表面上形成含成孔剂区的第一图案,及形成含第一结构材料区,其中含第一结构材料区安置于该表面上并位于第一图案的邻近放置的含成孔剂区之间。随后,形成多个第一抛光元件的第二层,其中形成第二层安置于第一层的表面上且包括在第一层的表面上形成含成孔剂区的第二图案,及形成含第二结构材料区,其中含第二结构材料区安置于第一层的表面上并位于第二图案的邻近放置的含成孔剂区之间。

[0010] 本公开的实施例可提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光垫,此抛光垫包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及各自包括多个第二聚合物层的一或多个第二抛光元件,其中此一或多个第二抛光元件中的每一者的至少一区域安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光垫的支撑表面之间。在一些配置中,此多个第一聚合物层包括第一聚合物组

成物,且此多个第二聚合物层包括第二聚合物组成物。第一聚合物组成物可由第一滴组成物(droplet composition)形成且第二聚合物组成物可由第二滴组成物形成。在一些实施例中,第二滴组成物可比第一滴组成物包含更大量的树脂前体组成物材料,且树脂前体组成物材料的玻璃转变温度可小于或等于约40℃,如小于或等于30℃。在一些实施例中,第一滴比第二滴组成物包含更大量的寡聚物及树脂前体组成物材料,其中寡聚物及树脂前体组成物材料的官能度大于或等于2。在一些实施例中,第一滴组成物包含官能度大于或等于2的寡聚物及树脂前体组成物材料,且第二滴组成物包含官能度小于或等于2的树脂前体组成物材料。

[0011] 本公开的实施例可进一步提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光垫,其包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,第一聚合物层包含第一聚合物材料,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光垫的支撑表面之间的基底区,其中基底区包括多个层,该多个层各自包括第一树脂前体组成物材料的多个固化滴(cured droplet)及第二树脂前体组成物材料的多个固化滴。

[0012] 本公开的实施例可进一步提供一种形成抛光制品的方法,其包括形成多个聚氨酯丙烯酸酯聚合物层,其中形成此多个聚氨酯丙烯酸酯聚合物层包括:将第一前体配方的多个滴以第一图案分配于包含第一材料组成物的抛光主体的表面上,其中第一前体配方包含第一多官能性聚氨酯丙烯酸酯寡聚物、第一量的第一多官能性丙烯酸酯前体及第一量的第一固化剂;将第二前体配方的多个滴以第二图案分配于抛光主体的表面上,其中第二前体配方包含第一多官能性聚氨酯丙烯酸酯寡聚物和/或第一多官能性丙烯酸酯前体;以及使第一前体配方的分配滴(dispensed droplet)及第二前体配方的分配滴暴露于电磁辐射持续第一时间段,以仅部分地固化第一前体配方的滴及第二前体配方的滴。

[0013] 本公开的实施例可提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光制品,其包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及各自包括多个第二聚合物层的一或多个第二抛光元件,其中此一或多个第二抛光元件中的每一者的至少一区域安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光制品的支撑表面之间,其中多个第一聚合物层包含第一聚合物组成物且多个第二聚合物层包含第二聚合物组成物,多个第一抛光元件各自具有暴露部分及未暴露部分,第一抛光元件的未暴露部分安置于一或多个第二抛光元件的一部分内,暴露部分具有包括抛光表面的暴露表面积及暴露表面积与体积比,且该暴露表面积与体积比小于约 $20\text{mm}^{-1}$ 。在一些配置中,暴露表面积与体积比小于约 $15\text{mm}^{-1}$ ,或小于约 $10\text{mm}^{-1}$ 。

[0014] 本公开的实施例可进一步提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光制品,其包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及各自包括多个第二聚合物层的一或多个第二抛光元件,其中此一或多个第二抛光元件中的每一者的至少一区域安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光制品的支撑表面之间,其中多个第一聚合物层包含第一聚合物组成物且多个第二聚合物层包含第二聚合物组成物,且其中抛光表面处的至少一个第一聚合物层具有小于约 $60^\circ$ 的动态接触角(dynamic contact angle)。

[0015] 本公开的实施例可进一步提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛

光制品,其包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及各自包括多个第二聚合物层的一或多个第二抛光元件,其中此一或多个第二抛光元件中的每一者的至少一区域安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光制品的支撑表面之间,其中多个第一聚合物层包含第一聚合物组成物且多个第二聚合物层包含第二聚合物组成物;且其中第二聚合物层具有小于90的肖氏A硬度。

[0016] 本公开的实施例可进一步提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光制品,其包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及各自包括多个第二聚合物层的一或多个第二抛光元件,其中此一或多个第二抛光元件中的每一者的至少一区域安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光制品的支撑表面之间,其中多个第一聚合物层包含第一聚合物组成物且多个第二聚合物层包含第二聚合物组成物,且其中第一聚合物层的热扩散率小于约 $6\text{E-}6\text{m}^2/\text{s}$ 。

[0017] 本公开的实施例可进一步提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光制品,其包括:各自包括多个第一聚合物层的多个第一抛光元件,其中此多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面;及各自包括多个第二聚合物层的一或多个第二抛光元件,其中此一或多个第二抛光元件中的每一者的至少一区域安置于此多个第一抛光元件中的至少一者与抛光制品的支撑表面之间,其中多个第一聚合物层包含第一聚合物组成物且多个第二聚合物层包含第二聚合物组成物;且其中第二聚合物层中的一或多者在 $25^\circ\text{C}$ 与 $90^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有至少0.25的 $\tan\delta$ 。

[0018] 本公开的实施例可进一步提供一种形成抛光制品的方法,其包括连续形成多个聚合物层,其中形成多个聚合物层包括:(a)通过使用增材制造工艺将一定量的第一加成聚合物前体配方分配于表面的第一区上,其中第一加成聚合物前体配方包含一定量的第一加成聚合物前体组分及第二量的第二加成聚合物前体组分,此第二加成聚合物前体组分具有使第一加成聚合物前体配方能够使用增材制造工艺进行分配的黏度;(b)通过使用增材制造工艺将一定量的第二加成聚合物前体配方分配于表面的第二区上,其中第二加成聚合物前体配方包含第三量的第三加成聚合物前体组分及第四量的第四加成聚合物前体组分,此第四加成聚合物前体组分具有使第二加成聚合物前体配方能够使用增材制造工艺进行分配的黏度;(c)将分配量的第一加成聚合物前体配方及分配量的第二加成聚合物前体配方暴露于电磁辐射达第一时间段以仅部分地固化第一量的第一加成聚合物前体配方及第二量的第二加成聚合物前体配方;及(d)重复(a)-(c)以形成多个第一抛光元件,其中第一抛光元件各自具有暴露部分,此暴露部分具有包括抛光表面的暴露表面积及小于约 $20\text{mm}^{-1}$ 的暴露表面积与体积比。

[0019] 本公开的实施例可进一步提供一种形成抛光制品的方法,包括连续形成多个聚合物层,其中形成多个聚合物层包括:形成多个第一抛光元件,包括:(a)通过使用增材制造工艺将第一量的第一加成聚合物前体配方分配于表面的第一区上,其中第一加成聚合物前体配方包含一定量的第一加成聚合物前体组分及第二量的第二加成聚合物前体组分,此第二加成聚合物前体组分具有使第一加成聚合物前体配方能够使用增材制造工艺进行分配的黏度;(b)通过使用增材制造工艺将第二量的第二加成聚合物前体配方分配于表面的第二区上,其中第二加成聚合物前体配方包含第三量的第三加成聚合物前体组分及第四量的第



四加成聚合物前体组分,此第四加成聚合物前体组分具有使第二加成聚合物前体配方能够使用增材制造工艺进行分配的黏度;(c)将分配的第一量的第一加成聚合物前体配方及分配的第二量的第二加成聚合物前体配方暴露于电磁辐射达第一时间段以仅部分地固化第一量的第一加成聚合物前体配方及第二量的第二加成聚合物前体配方;及(d)重复(a)-(c);及形成第二抛光元件,包括:(e)通过使用增材制造工艺将第三量的第一加成聚合物前体配方分配于表面的第三区上;(f)通过使用增材制造工艺将第四量的第二加成聚合物前体配方分配于表面的第四区上;(g)将分配的第三量的第一加成聚合物前体配方及分配的第四量的第二加成聚合物前体配方暴露于电磁辐射达第二时间段以仅部分地固化第三量的第一加成聚合物前体配方及第四量的第二加成聚合物前体配方;及(h)重复(e)-(g);且其中所形成的第一抛光元件各自具有暴露部分,该暴露部分具有包括抛光表面的暴露表面积。

[0020] 本公开的实施例可进一步提供一种形成抛光制品的方法,包括将第一液体的第一滴分配于抛光主体的一部分的表面上,其中表面包含第一材料,此第一材料通过以下步骤形成:固化一定量第一液体;及将分配的第一液体的第一滴暴露于电磁辐射达第一时间段以仅部分地固化第一滴内的材料,其中暴露分配的第一液体的第一滴在第二时间段已逝去之后进行,且此第二时间开始于将第一滴安置于表面上时。第一滴可包含聚氨酯丙烯酸酯、表面固化光引发剂及整体固化光引发剂,其中整体固化光引发剂包含选自由安息香醚、苯甲基缩酮、乙酰苯酮、烷基苯酮及氧化膦组成的群组的材料,且表面固化光引发剂包含选自由二苯甲酮化合物及噻吨酮(thioxanthone)化合物组成的群组的材料。

[0021] 本公开的实施例可进一步提供一种具有经配置以抛光基板表面的抛光表面的抛光垫,其包括:以相对于抛光表面的图案安置的多个第一抛光元件,其中每一第一抛光元件包括多个第一聚合物层,第一聚合物层包含第一聚合物材料,且第一抛光元件的每一者中的多个第一聚合物层中的至少一者形成抛光表面的一部分;及安置于多个第一抛光元件中的每一者与抛光垫的支撑表面之间的基底区,且基底区包含第二聚合物材料。第一聚合物材料可具有第一 $E'_{30/E'_{90}}$ 比,且第二聚合物材料可具有不同于第一 $E'_{30/E'_{90}}$ 比的第二 $E'_{30/E'_{90}}$ 比。基底区可包括各自包含第一聚合物材料的多个固化滴(cured droplet)及第二聚合物材料的多个固化滴的多个层。第一聚合物材料的第一聚合物层中的每一者可包含第一滴组成物的多个固化滴。在一些配置中,第一聚合物材料具有大于6的第一 $E'_{30/E'_{90}}$ 比。抛光垫中的第一聚合物材料可具有第一储能模量,且第二聚合物材料可具有第二储能模量,其中第一储能模量大于第二储能模量,且基底区可进一步包含更大的第二聚合物材料对比第一聚合物材料体积百分比。在一些实施例中,第一抛光元件可进一步包括更大的第一聚合物材料对比第二聚合物材料体积百分比。

## 附图说明

[0022] 为了能够详细理解本公开的上述特征的方式,可通过参考实施例具有上文简述的本公开的更具体描述,其中一些实施例示出于随附附图中。然而,应注意,随附附图仅示出本公开的典型实施例,且因此不认为限制其范围,因为本公开可允许其他等效实施例。

[0023] 图1A是抛光站的示意性截面图。

[0024] 图1B至图1E是置放于图1A中图示的抛光站中的抛光头及抛光垫配置的一部分的

示意性截面图。

[0025] 图1F至图1G是根据本公开的实施例的置放于图1A中图示的抛光站中的抛光头及抛光垫配置的一部分的示意性截面图。

[0026] 图1H是基板中使用图1B至图1C中示出的抛光站配置抛光的一部分的示意性截面图。

[0027] 图1I是基板中使用图1D至图1E中示出的抛光站配置抛光的一部分的示意性截面图。

[0028] 图1J是根据本公开的实施例的基板中使用图1F至图1G中示出的抛光站配置抛光的一部分的示意性截面图。

[0029] 图2A是根据本公开的实施例的抛光垫的示意性等距及横截面视图。

[0030] 图2B是根据本公开的实施例的抛光垫的示意性部分俯视图。

[0031] 图2C是根据本公开的实施例的抛光垫的示意性等距及横截面视图。

[0032] 图2D是根据本公开的实施例的抛光垫的一部分的示意性侧横截面视图。

[0033] 图2E是根据本公开的实施例的抛光垫的一部分的示意性侧横截面视图。

[0034] 图2F至图2K是根据本公开的实施例的抛光垫设计的俯视图。

[0035] 图3A是根据本公开的实施例的制造先进抛光垫的系统的示意性视图。

[0036] 图3B是根据本公开的实施例的图3A中示出的系统的一部分的示意性视图。

[0037] 图3C是根据本公开的实施例的安置于图3B中图示的先进抛光垫的区域的表面上的分配滴的示意性视图。

[0038] 图3D是根据本公开的实施例的在用于制造先进抛光垫的系统中使用的喷嘴组件的示意性视图。

[0039] 图4A至图4D是根据本公开的至少一个实施例的用于形成先进抛光垫的像素图的俯视图。

[0040] 图4E是根据本公开的实施例的腹板(web)型或滚筒到滚筒型抛光垫的示意性俯视图。

[0041] 图4F是根据本公开的实施例的抛光垫的一部分的示意性侧横截面视图。

[0042] 图5A是根据本公开的至少一个实施例的用于形成可含有孔的先进抛光垫的像素图的俯视图。

[0043] 图5B是根据本公开的实施例的先进抛光垫的一部分的示意性侧横截面视图。

[0044] 图5C是根据本公开的实施例的先进抛光垫的一部分的示意性侧横截面视图。

[0045] 图6A示出根据本公开的实施例的用于形成先进抛光垫的各种垫材料的抛光材料移除速率对比材料硬度的曲线图。

[0046] 图6B示出根据本公开的实施例的抛光材料移除速率对比被抛光基板的径向位置的曲线图。

[0047] 图6C示出根据本公开的实施例的抛光垫的抛光材料移除速率对比特征高度的曲线图。

[0048] 图6D示出根据本公开的实施例的抛光垫的表面积与体积比对比特征高度的曲线图。

[0049] 图6E是根据本公开的实施例的抛光垫的示意性横截面图。

[0050] 图6F是根据本公开的实施例的抛光垫的示意性横截面图。

[0051] 图6G示出根据本公开的实施例的在先进抛光垫中形成的第一抛光元件的抛光材料移除速率对比接触面积百分比的曲线图。

[0052] 图6H示出根据本公开的实施例的在先进抛光垫中形成的第一抛光元件的抛光垫温度对比接触面积百分比的曲线图。

[0053] 图7A示出根据本公开的实施例的针对各种材料及先进抛光垫的 $\tan\delta$ 对比温度的曲线图。

[0054] 图7B示出根据本公开的实施例的针对可用于先进抛光垫的材料的应力对比应变的曲线图。

[0055] 图7C示出根据本公开的实施例的针对在抛光系统中经受循环处理的垫材料的储能模量改变对比温度的曲线图。

[0056] 图8A示出根据本公开的实施例的针对各种材料及先进抛光垫的 $\tan\delta$ 对比温度的曲线图。

[0057] 图8B及图8C各自是根据本公开的实施例的先进抛光垫的部分的示意性侧横截面视图。

[0058] 图9是根据本公开的实施例的抛光垫的一部分的示意性侧横截面视图。

[0059] 图10是根据本公开的实施例的抛光垫中形成透明区域的抛光垫的示意性侧横截面视图。

[0060] 图11是根据本公开的实施例的包括支撑发泡体层的抛光垫的示意性透视截面视图。

[0061] 为了促进理解,若可能,已使用共同用词指示附图中共同的相同要素。应理解,一个实施例中公开的要素可有利地用于其他实施例中而不具体详述。

## 具体实施方式

[0062] 本公开是关于具有可调谐化学特性、材料特性及结构特性的先进抛光制品或先进抛光垫,及制造此类先进抛光制品或先进抛光垫的新方法。根据本公开的一或多个实施例,已发现具有改良特性的抛光垫可由诸如三维(three-dimensional;3D)打印工艺之类的增材制造工艺来产生。本公开的实施例提供一种具有离散特征及几何形状、由至少两种不同材料形成的先进抛光垫,这些不同材料由含有“树脂前体组分”的前体或树脂前体组成物形成,该等树脂前体组分包括但不限于官能性聚合物、官能性寡聚物、单体、反应性稀释剂、流动添加剂、固化剂、光引发剂及固化协合剂。树脂前体组分亦可包括化学活性材料和/或化合物,诸如官能性聚合物、官能性寡聚物、单体及反应性稀释剂,该等材料和/或化合物可至少为单官能性且可在暴露于自由基、路易斯酸(Lewis acid)和/或电磁辐射时经历聚合。作为一个示例,先进抛光垫可通过自动化连续沉积至少一种树脂前体组成物,继之以至少一个固化步骤而由多个聚合层形成,其中各层可表示至少一种聚合物组成物和/或不同组成物的区域。在一些实施例中,先进抛光垫的层和/或区域可包括复合材料结构,诸如含有至少一种填充剂(诸如金属、半金属氧化物、碳化物、氮化物和/或聚合物颗粒)的辐射固化聚合物。在一些实施例中,填充剂可用于增加耐磨性、减少摩擦、抵抗磨损、提高整个垫或垫的某些区域的交联性和/或热导率。因此,包括垫主体与在垫主体上方、垫主体上及垫主体内

产生的离散特征的先进抛光垫可同时由多种不同材料和/或材料的组成物形成,因此实现垫构造及特性的微米级控制。

[0063] 此外,提供一种在完整抛光工艺范围内包括所需垫抛光特性的抛光垫。典型的抛光垫特性包括抛光垫的静态特性与动态特性二者,其受抛光垫内的个别材料及完整抛光垫结构的复合特性影响。先进抛光垫可包括含有多种离散材料的区域和/或在所形成的抛光垫内的一或多个方向上含有材料组成梯度的区域。可经调节而形成在抛光工艺范围内具有所需抛光性能的先进抛光垫的一些机械特性的示例包括但不限于储能模量 $E'$ 、损耗模量 $E''$ 、硬度、屈服强度、极限抗张强度、伸长率、热导率、 $\zeta$ 电势、质量密度、表面张力、帕松比(Poisson's ratio)、断裂韧度、表面粗糙度( $R_a$ )及其他相关特性。可在先进抛光垫内进行调节的一些动态特性的示例可包括但不限于 $\tan\delta$ 德耳塔( $\tan\delta$ )、储能模量比(或 $E'_{30}/E'_{90}$ 比)及其他相关参数,诸如能量损耗因子(energy loss factor;KEL)。能量损耗因子(energy loss factor;KEL)是关于垫材料的弹性回弹及阻尼效应。KEL可由以下方程定义: $KEL = \tan\delta * 10^{12} / [E' * (1 + (\tan\delta)^2)]$ ,其中 $E'$ 的单位为帕(Pascal)。KEL通常是使用动态机械分析(Dynamic Mechanical Analysis;DMA)方法在40℃的温度及1赫兹或1.6赫兹(Hz)的频率下进行测量。除非另外规定,否则本文中提供的储能模量 $E'$ 、 $E'_{30}/E'_{90}$ 比及回复率测量均使用在约1赫兹(Hz)的频率及约5℃/分钟的温度变化速率下执行的DMA测试方法来执行。通过控制一或多种垫特性,可达成改良的抛光工艺性能、改良的抛光垫寿命及改良的抛光工艺可重复性。将结合本文中论述的一或多个实施例在下文中进一步论述展现一或多种这些特性的垫配置的示例。

[0064] 如下文将更详细论述,储能模量 $E'$ 为确保基板上抛光结果均匀的重要因素,且因此为抛光垫性能的有用度量。储能模量 $E'$ 通常通过在应力-应变曲线的弹性线性部分上所施加拉张应力除以拉伸应变(例如,斜率或 $\Delta y / \Delta x$ )来计算。类似地,黏性应力与黏性应变的比用于定义损耗模量 $E''$ 。应注意,储能模量 $E'$ 与损耗模量 $E''$ 二者均为由材料内的分子间与分子内两种化学键结产生的固有材料特性。储能模量可在所需温度下使用材料测试技术测量,该技术诸如动态机械分析(dynamic mechanical analysis;DMA)(例如,ASTMD 4065、D4440及D5279)。当比较不同材料的特性时,通常在单一温度下,在25℃与40℃之间的范围内,诸如40℃下测量材料的储能模量 $E'$ 。

[0065] 抛光垫性能及均匀性的另一相关度量为材料的阻尼能力的度量,诸如抛光垫的压缩及回弹阻尼特性。测量阻尼的常用方法为计算材料在所需温度下的 $\tan\delta$ 德耳塔( $\tan\delta$ ),其中 $\tan\delta = \text{损耗模量} / \text{储能模量} = E'' / E'$ 。当比较不同材料的特性时,通常在诸如40℃的单一温度下比较材料的 $\tan\delta$ 测量值。除非另外规定,否则本文中提供的 $\tan\delta$ 测量值使用在1赫兹(Hz)的频率及约5℃/分钟的温度变化速率下执行的DMA测试方法来执行。 $\tan\delta$ 一般是材料中的“黏性”化学结构相比于材料中的弹簧状弹性化学结构如何对所施加的循环应变作出反应(例如,键旋转、聚合物链滑动及移动)的度量,诸如当释放力时回复至较佳低能构造及结构的柔性及卷绕脂族聚合物链。举例而言,当施加循环负载时,材料弹性愈小,材料的黏性分子段的反应将落后于材料的弹性分子段(相移)并且热量产生。基板加工期间抛光垫中所产生的热量可对抛光工艺结果(例如抛光均匀性)具有影响,且因此应受控制和/或通过垫材料的明智选择来补偿。

[0066] 抛光垫中材料的硬度对抛光后基板上发现的抛光均匀性结果及材料移除速率起

作用。材料的硬度(亦经常使用洛氏硬度、球硬度或肖氏硬度标度来测量)测量材料的耐压痕性且提供经验硬度值,且可追踪或随储能模量 $E'$ 的增加而增加。垫材料通常使用肖氏硬度标度测量,其通常使用ASTM D2240技术测量。通常,垫材料硬度特性在肖氏A或肖氏D标度上测量,肖氏A或肖氏D标度通常用于较软或低储能模量 $E'$  聚合材料,诸如聚烯烃类。洛氏硬度(例如ASTM D785)测试亦可用于测试“硬”刚性工程聚合材料的硬度,诸如热塑性及热固性材料。

#### 抛光垫设备及抛光方法

[0067] 图1A是可置放于含有多个抛光站100的较大化学机械抛光(chemical mechanical polishing;CMP)系统内的抛光站100的示意性截面图。抛光站100包括平台102。平台102可围绕中心轴104旋转。抛光垫106可置放于平台102上。通常,抛光垫106覆盖平台102的上表面,该平台的尺寸比将在抛光站100中处理的基板110的尺寸(例如基板直径)大至少一至二倍。在一个示例中,抛光垫106及平台102的直径在约6英寸(150mm)与约40英寸(1,016mm)之间。抛光垫106包括抛光表面112,抛光表面112经配置以接触且处理一或多个基板110及置放于平台102的表面的支撑表面103。平台102支撑抛光垫106且在抛光期间使抛光垫106旋转。承载头108固持基板110抵靠抛光垫106的抛光表面112。承载头108通常包括用于推动基板110抵靠抛光垫106的柔性隔板111及用于校正抛光工艺期间存在于基板表面上的固有非均匀压力分布的扣环109。承载头108可围绕中心轴114旋转和/或以横扫运动移动,从而在基板110与抛光垫106之间产生相对运动。

[0068] 递送臂118递送在抛光期间供应至抛光表面112的抛光流体116,诸如磨料浆料。抛光流体116可含有磨料颗粒、pH调节剂和/或化学活性组分以实现基板的化学机械抛光。抛光流体116的浆料化学物质经设计来抛光可包括金属、金属氧化物及半金属氧化物的晶片表面和/或特征。抛光站100通常亦包括垫调节组件120,其包括调节臂122及致动器124与126,这些致动器经配置以使垫调节盘128(例如镶金刚石盘)在抛光工艺循环期间的不同时间被推动抵靠且横扫抛光表面112,从而打磨并更新抛光垫106的表面112。

[0069] 图1B至图1C是置放于抛光站100中的承载头108及常规的“硬”或高储能模量 $E'$ 的模量抛光垫106A的一部分的示意性截面图。图1D至图1E是置放于抛光站100中的承载头108及常规的软或低储能模量 $E'$ 的抛光垫106B的一部分的示意性截面图。图1F至图1G是置放于抛光站100中的承载头108及下文中进一步描述的先进抛光垫200的一个实施例的一部分的示意性截面图。为清楚起见,柔性隔板111及承载头108的上部在图1B至图1G中已省略。在操作期间,置放柔性隔板111(图1A)以推动基板110抵靠抛光垫106A、106B或先进抛光垫200,且耦接至承载头108的安装部分(未图示)的承载头致动器(未示出)经配置以分别推动承载头108及扣环109抵靠抛光垫106A、106B或先进抛光垫200的表面。如图1C、1E及1F中所展示,柔性隔板111经配置以向基板110的背部施加压力,由所施加的力 $F_2$ 示出,且承载头致动器经配置以向扣环109施加力 $F_1$ 。

[0070] 图1B示出在基板110上执行抛光工艺之前基板110中置放于承载头108内并置放于常规的“硬”或高储能模量 $E'$ 的抛光垫106A的一部分上的边缘的一部分。基板110包括具有一或多个器件特征110B(图1H)的层110A,这些特征在随后CMP工艺期间将被移除和/或平坦化。图1C示出在使用图1B示出的常规的“硬”抛光垫106A的抛光工艺期间的基板110。已发现,使用“硬”抛光垫的CMP工艺因存在于基板110边缘的边缘效应而易于具有非均匀平坦化

结果,这些边缘效应具体与向扣环109施加力 $F_1$ 的需要相关,从而补偿在CMP工艺期间在基板110边缘处发现的较大的固有抛光非均匀性。换言之,用于形成“硬”抛光垫106A的材料的高储能模量 $E'$ 、刚性或硬性性质导致在通过扣环109向“硬”抛光垫106A施加力 $F_1$ 时形成垫回弹或脊107A。脊107A的形成一般与因所施加的力 $F_1$ 造成的“硬”抛光垫106A的变形107B相关,这导致基板110的边缘比基板110的中心抛光快。基板110的边缘处的较高抛光速率导致“全局”CMP平坦化的非均匀性(例如,遍及基板的非均匀性)。

[0071] 图1H是基板110中使用常规“硬”抛光垫106A抛光的一部分的示意性截面图。如所展示,基板110包括在层110A内形成且在CMP工艺期间移除和/或平坦化的多个特征110B。在此示例中,用于形成“硬”抛光垫106A的材料的高储能模量 $E'$ 、刚性和/或硬性性质将在通过柔性隔板111向基板110施加力 $F_2$ 时不使其在微观标度(例如,10nm至1000nm特征间距)上显著变形。在此情况下,“硬”抛光垫106A一般将以微观标度递送可接收量的平坦化及平坦化效率,但因上文论述的原因达成不佳的全局平坦化结果。

[0072] 图1D示出在基板110上执行抛光工艺之前基板110中置放于承载头108内并置放于常规软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B的一部分上的边缘的一部分。基板110包括具有一或多个器件特征110B(图1I)的层110A,这些特征在随后CMP工艺期间将移除及平坦化。图1E示出在抛光工艺期间使用图1D示出的常规软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B的基板110。已发现,使用软或低储能模量 $E'$ 抛光垫的CMP工艺易于具有非均匀平坦化结果,因为在CMP工艺期间软或低储能模量 $E'$ 抛光垫在由扣环109产生的所施加的力 $F_1$ 及由柔性隔板111产生的所施加的力 $F_2$ 下相对易于变形。换言之,用于形成软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B的材料软、柔性及低储能模量 $E'$ 性质允许由扣环109供应的力 $F_1$ 最小化的作用,其改良了垫补偿扣环109下压力的能力。此低弹性模量材料的压缩反应允许扣环压缩的快速回复,且在抛光工艺期间在基板的中心与边缘之间可见更一致的抛光速率。因此,使用软或低储能模量 $E'$ 抛光垫将促成更全局的CMP平坦化均匀性。

[0073] 图1I是基板中使用常规软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B抛光的一部分的示意性截面图。在此示例中,用于形成软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B的材料柔性或软或低储能模量 $E'$ 性质允许材料在通过柔性隔板111向基板110施加力 $F_2$ 时在微观标度(例如,10nm至1000nm特征间距)上变形。如图1I中所展示,软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B中的材料能够变形且随后接触并抛光层110A中介于器件特征110B之间的区域。同时抛光特征110B的顶部与特征110B之间的区域的部分的行为将造成平坦化非均匀性及其他平坦化问题。在此情况下,软或低储能模量 $E'$ 抛光垫106B一般将递送可接收量的全局平坦化,但达成不佳的平坦化效率且提供不佳的凹陷结果。含低储能模量的抛光垫在改良的刮痕性能的微观标度方面提供益处,因为其允许可置放于垫表面与基板表面之间的硬缺陷在垫矩阵内压缩和/或接收,而非被较高储能模量材料迫使抵靠基板表面。

#### 先进抛光垫

[0074] 本公开的实施例一般提供可通过使用增材制造工艺形成的先进抛光垫200。先进抛光垫具有通常包括由至少两种不同材料组成物形成的离散特征或区域的垫主体。图1F至图1G是置放于抛光站100中的先进抛光垫200的承载头108及垫主体202的一部分的示意性截面图。一般而言,需要形成一种先进抛光垫200,其经配置以使得抛光工艺期间施加的负载分布于抛光主体202中包括两种或更多种材料组成物的区域上,从而改良先进垫的机械、

结构和/或动态特性。在一个实施例中,垫主体202可包括由第一储能模量 $E'$ 材料(例如高储能模量 $E'$ 材料)形成的至少一个第一抛光元件204,及由第二储能模量 $E'$ 材料(例如中或低储能模量 $E'$ 材料)形成的第二抛光元件206。在一个配置中,第一抛光元件204距支撑表面203的高度150比第二抛光元件206距支撑表面203的高度151高,因此第一抛光元件204的上表面208突出于第二抛光元件206上方。在一个示例中,如图1G中所展示,力 $F_2$ 通过柔性隔板111经由第一抛光元件204递送至由诸如图1A中展示的平台102之类的支撑部件支撑的第二抛光元件206,从而形成具有所需机械及动态特性的先进抛光垫,这些特性为各抛光元件中的材料的组合。通过自低储能模量型支撑特征分离较高储能模量型抛光特征,先进抛光垫提供改良的全局平坦度的益处,同时维持由较高储能模量顶部垫提供的改良的模及阵列水平平坦度的益处。

[0075] 图1J是根据本公开的实施例的基板110中使用先进抛光垫200抛光的一部分的示意性截面图。如图1J所示出,在一些实施例中,在抛光主体202内形成第一抛光元件204,使得其足够大而跨越基板110表面上形成的至少两个或更多个器件特征110B(例如,集成电路器件)的距离。在一些实施例中,一或多个第一抛光元件204经设置尺寸以使其小于基板的主要尺寸(例如圆形基板的半径),但大于基板110上发现的最小器件特征尺寸。在一些实施例中,多个第一抛光元件204各自具有平行于抛光表面的横向尺寸208L,其尺寸在约250微米与约3毫米之间。在一个示例中,当第一抛光元件204在抛光表面208处具有圆形、正方形、矩形或三角形横截面时,横向尺寸(例如,长度208L)可分别为第一抛光元件204的正方形、长方形或三角形的直径或侧边。在另一示例中,当第一抛光元件204在抛光表面208处为螺旋形或弧形时,横向尺寸(例如宽度214)可以是当沿其半径测量时螺旋形或弧形的厚度,或甚至在一些情况下为螺旋形的外径。因此,第一抛光元件204与一或多个第二抛光元件206的组合可用于调节先进抛光垫特性及性能,从而改良使用先进抛光垫在基板上执行的抛光工艺的结果,如下文将进一步论述。

[0076] 在一些实施例中,先进抛光垫200可含有至少一个高储能模量 $E'$ 、中储能模量 $E'$ 和/或低储能模量 $E'$ 抛光元件和/或化学结构特征。举例而言,高储能模量 $E'$ 材料组成物可以是包括芳环及一些脂族链的化学基团和/或结构特征中的至少一者或其混合物。在一些情况下,高储能模量 $E'$ 材料的交联密度大于2%。高储能模量 $E'$ 组成物可以是先进抛光垫中最刚性的要素且具有高硬度值,且显示最小伸长率。中储能模量 $E'$ 组成物可含有芳环、交联剂的混合物,但可比高储能模量 $E'$ 组成物含有更大含量的脂族链、醚片段和/或聚氨酯片段。中储能模量 $E'$ 组成物可具有中间刚度、硬度,且显示比高储能模量 $E'$ 材料更大量伸长率。低储能模量 $E'$ 组成物可含有脂族链、醚片段和/或聚氨酯片段,具有最少量或不具有芳环或交联剂。低储能模量 $E'$ 组成物可以是柔性的、软的和/或橡胶状的。

[0077] 表1中概括了在30℃的温度下具有所需的低、中和/或高储能模量 $E'$ 特性的材料( $E'_{30}$ ):

表1

	低模量组成物	中模量组成物	高模量组成物
$E'_{30}$	5MPa-100MPa	100MPa-500MPa	500MPa-3000MPa

[0078] 在一个实施例中且参考表1,抛光垫主体202可由具有不同储能模量 $E'$ 和/或损耗模量 $E''$ 的至少一种黏弹性材料形成。因此,垫主体可包括具有第一储能模量 $E'$ 及损耗模量

E”的第一材料或第一材料组成物,及具有与第一储能模量E'及损耗模量E”不同的第二储能模量E'及损耗模量E”的第二材料或第二材料组成物。在一些实施例中,抛光垫表面特征可包括具有一或多个形状因子或尺寸的多个特征,且为具有不同机械特性、热特性、界面特性及化学特性的特征的混合物。举例而言,诸如沟槽、凹槽和/或突起之类安置于垫主体上方、垫主体上及垫主体内的垫表面特征可包括来源于第一材料或第一材料组成物的较高储能模量E'特性及来源于比第一材料或第一材料组成物更具弹性的第二材料或第二材料组成物的一些较低储能模量E'特性。

[0079] 如本文中使用的术语先进抛光垫200意欲广泛描述含有上文及下文进一步论述的属性、材料、特征和/或特性中的一或多种属性、材料、特征和/或特性的先进抛光垫。先进抛光垫的特定配置将结合图2A至图2K中示出的示例来论述。除非另外规定,否则术语第一抛光元件204及第二抛光元件206意欲广泛描述先进抛光垫200的抛光主体内的部分、区域和/或特征。图2A至图2K中展示的不同先进抛光垫配置的特定示例不意欲限制于本文中提供的本公开的范围,因为其他类似配置可通过使用本文中描述的增材制造工艺中的一或多种来形成。

[0080] 先进抛光垫可通过逐层自动化连续沉积至少一种树脂前体组成物,继之以至少一个固化步骤而形成,其中各层可表示至少一种聚合物组成物和/或不同组成物的区域。组成物可包括官能性聚合物、官能性寡聚物、反应性稀释剂及固化剂。官能性聚合物可包括多官能性丙烯酸酯前体组分。为了形成多个固体聚合层,可使用一或多个固化步骤,诸如使一或多个组成物暴露于UV辐射和/或热能。以此方式,整个抛光垫可通过3D打印由多个聚合层形成。固化层的厚度可以是约0.1微米至约1毫米,诸如5微米至约100微米以及诸如25微米至约30微米。

[0081] 根据本公开的抛光垫可在垫主体202上具有不同机械特性,诸如储能模量E'及损耗模量E”,如由抛光元件与抛光元件之间的至少一种组成梯度反映。抛光垫200上的机械特性可以是对称或非对称的、均匀或非均匀的,从而达成目标抛光垫特性,这些特性可包括静态机械特性、动态机械特性及磨损特性。根据在抛光垫上达成包括储能模量E'及损耗模量E”的目标特性,垫主体202上的抛光元件204、206中的任一者的图案可以是放射状、同心、矩形、螺旋形、分形或随机的。有利地,3D打印工艺使得能够将具有所需特性的材料组成物特定地置放于垫的特定垫区域中或置放于垫的较大区域上,从而这些特性经组合且表现出特性的更大平均或特性的“复合”。

#### 先进抛光垫配置示例

[0082] 图2A是根据本公开的一实施例的先进抛光垫200a的示意性透视截面视图。一或多个第一抛光元件204a可在耦接至一或多个第二抛光元件206a的交替同心环中形成,从而形成圆形垫主体202。在一个实施例中,第一抛光元件204a距支撑表面203的高度210比第二抛光元件206a距支撑表面203的高度212高,因此第一抛光元件204a的上表面208突出于第二抛光元件206a上方。在一个实施例中,第一抛光元件204安置于第二抛光元件206a的部分212A上方。凹槽218或沟槽在第一抛光元件204a之间形成,且至少包括第二抛光元件206a的部分。在抛光期间,第一抛光元件204a的上表面208形成接触基板的抛光表面,同时凹槽218保留且引导抛光流体。在一个实施例中,第一抛光元件204a在垂直于与垫主体202的抛光表面或上表面208平行的平面的方向(即图2A中的Z方向)上比第二抛光元件206a厚,使得沟槽



或凹槽218在垫主体202的顶表面上形成。

[0083] 在一个实施例中,第一抛光元件204a的宽度214可在约250微米与约5毫米之间。硬的第一抛光元件204a之间的间距216可在约0.5毫米与约5毫米之间。各第一抛光元件204a可具有在约250微米与约2毫米之间的范围内的宽度。宽度214和/或间距216可在先进抛光垫200的半径上变化以定义具有不同硬度的区域。

[0084] 图2B是根据本公开的实施例的先进抛光垫200b的示意性部分俯视图。先进抛光垫200b类似于图2A的先进抛光垫200,例外为先进抛光垫200b包括连锁的第一抛光元件204b及第二抛光元件206b。第一抛光元件204b及第二抛光元件206b形成多个同心环。第一抛光元件204b可包括突出的垂直脊220,且第二抛光元件206b可包括用于接收垂直脊220的垂直凹部222。或者,第二抛光元件206b可包括突出脊,而第一抛光元件204b包括凹部。通过使第二抛光元件206b与第一抛光元件204b连锁,先进抛光垫200b在涉及所施加的剪切力时将为机械更强的,这些剪切力在CMP工艺和/或材料处理期间产生。在一个实施例中,可连锁第一抛光元件与第二抛光元件以改良抛光垫的强度且改良抛光垫的物理完整性。特征的连锁可归因于物理力和/或化学力。

[0085] 图2C是根据本公开的实施例的先进抛光垫200c的示意性透视截面视图。抛光垫200c包括自基底材料层(诸如第二抛光元件206c)延伸的多个第一抛光元件204c。第一抛光元件204c的上表面208形成在抛光期间用于接触基板的抛光表面。第一抛光元件204c及第二抛光元件206c具有不同的材料及结构特性。举例而言,第一抛光元件204c可由硬性材料形成,而第二抛光元件206c可由软或低储能模量 $E'$ 材料形成。类似于先进抛光垫200,抛光垫200c通过3D打印形成。

[0086] 第一抛光元件204c可具有实质上相同的尺寸,或其尺寸可变化以在抛光垫200c上产生不同的机械特性,诸如不同的储能模量 $E'$ 和/或不同的损耗模量 $E''$ 。第一抛光元件204c可均匀地分布于抛光垫200c上或可以非均匀图案排列,从而在先进抛光垫200c中达成目标特性。

[0087] 在图2C中,展示第一抛光元件204c为自第二抛光元件206c延伸的圆柱体。或者,第一抛光元件204c可具有任何适合横截面形状,例如具有环形、部分环形(例如弧)、椭圆形、正方形、矩形、三角形、多边形或其他不规则截面形状或其组合的柱体。在一个实施例中,第一抛光元件204c可具有不同横截面形状,从而调谐先进抛光垫200c的硬度、机械强度或其他所需特性。

[0088] 图2D是根据本公开的实施例的先进抛光垫200c的抛光主体202的示意性部分侧横截面视图。先进抛光垫200d类似于图2A至图2C的先进抛光垫200a、200b或200c,例外为先进抛光垫200d包括连锁的第一抛光元件204d及第二抛光元件206d。第一抛光元件204d及第二抛光元件206d可包括形成例如图2A、图2B或图2C中图示的垫主体202的部分的多个同心环和/或离散元件。在一个实施例中,第一抛光元件204d可包括突出侧壁224,而第二抛光元件206d可包括区域225以接收第一抛光元件204d的突出侧壁224。或者,第二抛光元件206d可包括突出侧壁,而第一抛光元件204d包括经配置以接收突出侧壁的区域。通过连锁第二抛光元件206c与第一抛光元件204d,先进抛光垫200d可展现增加的拉伸强度、压缩强度和/或剪切强度。另外,连锁的侧壁防止先进抛光垫200d被撕开。

[0089] 在一个实施例中,第一抛光元件204d与第二抛光元件206d之间的边界包括自至少

一种材料组成物至另一材料组成物的黏聚转变,诸如来自用于形成第一抛光元件204d的第一组成物及用于形成第二抛光元件206d的第二组成物的转变或组成梯度。材料的黏聚性为本文中描述的增材制造工艺的直接结果,其在逐层增材形成的结构中实现微米级控制及两种或更多种化学组成物的密切混合。

[0090] 图2E是根据本公开的实施例的抛光垫的示意性部分截面视图。先进抛光垫200e类似于图2D的先进抛光垫200d,例外为先进抛光垫200e包括经不同配置的连锁特征。先进抛光垫200e可包括第一抛光元件204e及具有多个同心环和/或离散元件的第二抛光元件206e。在一个实施例中,第一抛光元件204e可包括水平脊226,而第二抛光元件206e可包括水平凹部227以接收第一抛光元件204e的水平脊226。或者,第二抛光元件206e可包括水平脊,而第一抛光元件204e包括水平凹部。在一个实施例中,可组合诸如图2B的连锁特征之类的垂直连锁特征及诸如图2D及图2E的连锁特征之类的水平连锁特征以形成先进抛光垫。

[0091] 图2F至图2K是根据本公开的实施例的各种抛光垫设计的示意性平面视图。图2F至图2K中的每一者包括具有白色区域(白色像素中的区域)及黑色区域(黑色像素中的区域)的像素图,白色区域分别表示用于接触且抛光基板的第一抛光元件204f-204k,黑色区域表示第二抛光元件206f-206k。如本文中相似论述,白色区域通常突出于黑色区域上方,使得沟槽在白色区域之间的黑色区域中形成。在一个示例中,像素图中的像素排列于矩形图案(诸如X及Y定向阵列)中,其用于限定各种材料在先进抛光垫的层或层的一部分内的位置。在另一示例中,像素图中的像素排列于六角密排阵列型图案(例如一个像素由六个最近的相邻像素包围)中,其用于限定各种材料在抛光垫的层或层的一部分内的位置。抛光浆料可在抛光期间流经且保留于沟槽中。图2F至图2K中展示的抛光垫通过使用增材制造工艺沉积多个材料层而形成。该多个层中的每一者可包括两种或更多种材料以形成第一抛光元件204f-204k及第二抛光元件206f-206k。在一个实施例中,第一抛光元件204f-204k可在垂直于与该多个材料层平行的平面的方向上比第二抛光元件206f-206k厚,使得凹槽和/或沟槽在抛光垫的顶表面上形成。

[0092] 图2F是具有多个同心抛光特征204f的先进抛光垫设计200f的示意性像素图。抛光特征204f可以是具有相等宽度的同心圆。在一个实施例中,第二抛光元件206f亦可具有相等宽度,使得第一抛光元件204f的间距沿着径向方向为恒定的。在抛光期间,第一抛光元件204f之间的沟槽保留抛光浆料且防止抛光浆料因由抛光垫围绕其中心轴(即,同心圆的中心)旋转所产生的离心力而快速损耗。

[0093] 图2G是具有排列于同心圆中的多个分段第一抛光元件204g的抛光垫设计200g的示意性像素图。在一个实施例中,分段第一抛光元件204g可具有实质上相等的长度。分段第一抛光元件204g可形成多个同心圆。在各圆中,分段第一抛光元件204g可均等分布于各同心圆内。在一个实施例中,分段第一抛光元件204g可在径向方向上具有相等宽度。在一些实施例中,不考虑同心圆的半径,分段第一抛光元件204g具有实质上相等的长度(例如,除抛光垫的中心区外的相等弧长)。在一个实施例中,第二抛光元件206g安置于多个同心圆之间且具有相等宽度,因此同心圆的间距恒定。在一个实施例中,分段第一抛光元件204g之间的间隙可在圆与圆之间错开,从而防止抛光浆料在由抛光垫围绕其中心轴旋转所产生的离心力下直接流出抛光垫。

[0094] 图2H是具有安置于第二抛光元件206h上方的螺旋形第一抛光元件204h的抛光垫

设计200h的示意性像素图。在图2H中,抛光垫200h具有从抛光垫中心延伸至抛光垫边缘的四个螺旋形第一抛光元件204h。即使展示四个螺旋形抛光特征,但更少或更多数目的螺旋形第一抛光元件204h可以类似方式排列。螺旋形第一抛光元件204h限定螺旋形沟槽218h。在一个实施例中,螺旋形第一抛光元件204h中的每一者具有恒定宽度。在一个实施例中,螺旋形沟槽218h亦具有恒定宽度。在抛光期间,抛光垫可围绕中心轴以与螺旋形第一抛光元件204h的方向相反的方向旋转,从而将抛光浆料保留于螺旋形沟槽中。举例而言,在图2H中,螺旋形第一抛光元件204h及螺旋形沟槽以逆时针方向形成,且因此在抛光期间抛光垫可顺时针旋转,从而将抛光浆料保留于螺旋形沟槽中及抛光垫上。在一些配置中,螺旋形沟槽中的每一个自抛光垫中心至抛光垫边缘是连续的。此连续的螺旋形沟槽允许抛光浆料连同任何抛光废料一起自抛光垫中心流至抛光垫边缘。在一个实施例中,可通过使抛光垫以与螺旋形第一抛光元件204h相同的方向(例如,图2H中的逆时针方向)旋转而清洁抛光垫。

[0095] 图2I是具有排列于第二抛光元件206i上的螺旋形图案中的分段第一抛光元件204i的抛光垫设计200i的示意性像素图。图2I中图示的先进抛光垫类似于图2H中的抛光垫,例外为第一抛光元件204i为分段的且第一抛光元件204i的径向间距不同。在一个实施例中,分段第一抛光元件204i的径向间距自抛光垫中心至抛光垫边缘区减小,从而在加工期间调节和/或控制浆料在抛光垫表面的不同区域上的保留。

[0096] 图2J是具有形成于第二抛光元件206j中的多个离散第一抛光元件204j的抛光垫设计200j的示意性像素图。在一个实施例中,多个第一抛光元件204j中的每一者可以是圆柱型结构,类似于图2C中示出的配置。在一个实施例中,多个第一抛光元件204j在抛光表面的平面中可具有相同尺寸。在一个实施例中,多个圆柱状第一抛光元件204j可以同心圆排列。在一个实施例中,多个圆柱状第一抛光元件204j可以相对于抛光表面平面的规则的2D图案排列。

[0097] 图2K是具有形成于第二抛光元件206k上的多个离散第一抛光元件204k的抛光垫设计200k的示意性像素图。图2K的抛光垫类似于图2J的抛光垫,例外为图2K中的一些第一抛光元件204k可经连接以形成一或多个闭环。一或多个闭环可产生一或多个坝以在抛光期间保留抛光浆料。

[0098] 图2A至图2K的设计中的第一抛光元件204a-204k可由相同材料或相同材料组成物形成。或者,图2A至图2K的设计中的第一抛光元件204a-204k的材料组成物和/或材料特性可在抛光特征与抛光特征之间变化。个别化材料组成物和/或材料特性允许针对特定需要定制抛光垫。

#### 增材制造设备及工艺示例

[0099] 图3A是根据本公开的一或多个实施例的可用于使用增材制造工艺形成先进抛光垫的增材制造系统350的示意性截面图。增材制造工艺可包括但不限于诸如聚合物喷射沉积工艺、喷墨打印工艺、熔融沉积模制工艺、黏合剂喷射工艺、粉末床熔合工艺、选择性激光烧结工艺、立体光刻工艺、光聚合固化数字光处理、片材层压工艺、定向能量沉积工艺或其他类似3D沉积工艺之类的工艺。

[0100] 增材制造系统350一般包括前体递送区段353、前体调配区段354及沉积区段355。沉积区段355将一般包括增材制造装置或此后称为打印站300。先进抛光垫200可在打印站300内的支撑件302上打印。通常,使用诸如图3A中示出的打印机306A及打印机306B之类的

一或多个滴喷射打印机306由计算机辅助设计 (computer-aided design; CAD) 程序来逐层地形成先进抛光垫200。打印机306A、306B及支撑件302在打印工艺期间可相对于彼此移动。

[0101] 滴喷射打印机306可包括具有用于分配液体前体的一或多个喷嘴 (例如, 喷嘴309-312) 的一或多个打印头308。在图3A的实施例中, 滴喷射打印机306A包括具有喷嘴309的打印头308A及具有喷嘴310的打印头308B。喷嘴309可经配置以分配第一液体前体组成物以形成第一聚合物材料, 诸如软或低储能模量 $E'$  聚合物, 而喷嘴310可用于分配第二液体前体以形成第二聚合物材料, 诸如硬性聚合物或展现高储能模量 $E'$  的聚合物。液体前体组成物可被分配在选定位置或区域以形成具有所需特性的先进抛光垫。这些选定位置共同形成可作为CAD兼容文档存储的目标打印图案, 此文档随后由控制自滴喷射打印机306的喷嘴的滴递送电子控制器305读取。

[0102] 控制器305一般用于促进包括打印站300的增材制造系统350内的部件的控制及自动化。控制器305可以是例如计算机、可编程逻辑控制器或嵌入式控制器。控制器305通常包括中央处理单元 (central processing unit; CPU) (未示出)、存储器 (未示出) 及用于输入及输出 (I/O) 的支持电路 (未示出)。CPU可以是用于控制各种系统功能、基板移动、腔室工艺及控制支持硬件 (例如, 传感器、电机、加热器等) 的工业装置中的任何形式的计算机处理器的一种, 且监视系统中执行的工艺。存储器连接至CPU, 且可以是一或多个现成的非易失性存储器, 诸如随机存取存储器 (random access memory; RAM)、闪存、只读存储器 (read only memory; ROM)、软盘、硬盘或任何其他形式的数字存储器, 本地的或远程的。软件指令及数据可经编码且存储于存储器内以用于指示CPU。支持电路亦连接至CPU, 用于以常规方式支持处理器。支持电路可包括高速缓存、电源、时钟电路、输入/输出电路、子系统及类似物。控制器305可读的程序 (或计算机指令) 决定由增材制造系统350中的部件可执行哪些任务。较佳地, 程序为控制器305可读的软件, 其包括执行与监视、实行及控制自打印机306递送的滴的递送及定位, 及打印站300内的部件的移动、支撑和/或定位相关的任务以及控制器305中执行的各种工艺任务与各种序列的代码。

[0103] 3D打印之后, 先进抛光垫200可通过使用安置于增材制造系统350的沉积区段355内的固化装置320来硬化。通过固化装置320执行的固化工艺可通过将打印的抛光垫加热至固化温度或使垫暴露于一或多种形式的电磁辐射或电子束固化来执行。在一个示例中, 固化工艺可通过使打印的抛光垫暴露于由电磁辐射源产生的辐射321, 诸如可见光源、紫外线光源及X射线源或安置于固化装置320内的其他类型电磁波源来执行。

[0104] 增材制造工艺提供一种用于产生具有由不同材料和/或不同材料组成物形成的离散特征的先进抛光垫的便利及高度可控的工艺。在一个实施例中, 软或低储能模量 $E'$  特征和/或硬或高储能模量 $E'$  特征可使用增材制造工艺形成。举例而言, 抛光垫的软或低储能模量 $E'$  特征可由自打印机306B的喷嘴312分配的含聚氨酯片段的第一组成物形成, 且抛光垫的硬或高储能模量 $E'$  特征可由自打印机306A的喷嘴310分配的第二组成物滴形成。

[0105] 在另一实施例中, 第一抛光元件204和/或第二抛光元件206可各由两种或更多种组成物的混合物形成。在一个示例中, 第一组成物可通过诸如打印头308A的第一打印头以滴形式分配, 且第二组成物可通过诸如打印机306A的打印头308B的第二打印头以滴形式分配。形成具有自多个打印头递送的滴的混合物的第一抛光元件204需要/包括将存在于控制器305中的沉积图内的预定像素对准对应于第一抛光元件204的像素。打印头308A可随后与

对应于待形成第一抛光元件204的位置的像素对准,且随后将滴分配于预定像素上。先进抛光垫可因此由第一材料组成物及第二材料形成,第一材料组成物通过沉积第一滴组成物的滴形成,第二材料包含通过沉积第二滴组成物的滴形成的第二材料组成物。

[0106] 图3B是在垫制造工艺期间的打印站300及先进抛光垫200的一部分的示意性横截面视图。如图3B中所展示,打印站300包括用于连续形成先进抛光垫200的一部分的两台打印机306A及306B。图3B中展示的先进抛光垫200的该部分可例如包括最终形成的先进抛光垫200中的第一抛光元件204或第二抛光元件206的部分。在处理期间,打印机306A及306B经配置以分别将滴“A”或“B”递送至支撑件302的第一表面,且随后继而递送至在逐层工艺中安置于支撑件302上的生长中的抛光垫的表面。如图3B中所展示,第二层348沉积于已形成于支撑件302上的第一层346上。在一个实施例中,第二层348形成于已通过固化装置320处理的第一层346上,此固化装置320在垫制造工艺中安置于打印机306A及306B下游。在一些实施例中,第二层348的部分可同时通过固化装置320处理,同时打印机306A及306B中的一或多者将滴“A”和/或“B”沉积至先前形成的层346的表面346A上。在此情况下,当前正在形成的层可包括安置于固化区域349A的任一侧上的处理部分348A及未处理部分348B。未处理部分348B一般包括分配滴(诸如分配滴343及347)的图案(诸如阵列),该等分配滴沉积于分别通过使用打印机306B及306A而先前形成的层346的表面346A上。

[0107] 图3C是安置于先前形成的层346的表面346A上的分配滴343的特写横截面视图。基于分配滴343内材料的特性且归因于表面346A的表面能量,分配滴将因表面张力而以大于原始分配滴(例如,滴“A”或“B”)的尺寸的量在表面上扩散。分配滴的扩散量将随其被沉积于表面346A上的瞬间时间而变化。然而,在极短时间段(例如<1秒)之后,滴的扩散将达到平衡尺寸且具有平衡接触角 $\alpha$ 。分配滴在表面上的扩散影响将滴置放于生长中的抛光垫的表面上的分辨率,且因此影响存在于最终抛光垫的各种区域内的特征及材料组成物的分辨率。

[0108] 在一些实施例中,需要在滴“A”及“B”中的一者或两者已与基板表面接触一段时间之后使其暴露,从而使各滴在该滴有机会扩散至其未固化平衡尺寸之前以所需尺寸固化或“固定”在基板表面上。在此情况下,调节由固化装置320供应至分配滴及置放其的表面的能量及滴材料组成物以控制各分配滴的分辨率。因此,在3D打印工艺期间用于控制或调谐的一个重要参数为对分配滴相对于安置其的表面的表面张力的控制。在一些实施例中,需要向滴配方(droplet's formulation)添加一或多种固化增强组分(例如,光引发剂)以控制固化工艺的动力学,防止氧抑制和/或控制滴在沉积其的表面上的接触角。应注意,固化增强组分将一般包括能够调节以下的材料:1)在最初暴露于所需量的电磁辐射期间出现于分配滴的材料中的整体固化的量、2)在最初暴露于所需量的电磁辐射期间出现于分配滴的材料中的表面固化的量,及3)对分配滴的表面固化区域进行表面特性修改(例如,添加剂)的量。对分配滴的表面固化区域进行表面特性修改的量一般包括对在分配及至少部分地固化滴的表面处发现的固化或部分地固化聚合物的表面能量的调节。

[0109] 已发现,需要部分地固化各分配滴以在打印工艺期间“固定”其表面特性及空间尺寸。将滴“固定”在所需尺寸的能力可通过在增材制造工艺期间将所需量的至少一种固化增强组分添加至滴材料组成物且自固化装置320递送足量电磁能来实现。在一些实施例中,在增材层形成工艺期间需要使用能够将约1毫焦/平方厘米( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )与 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之间(诸如约

10-20mJ/cm<sup>2</sup>)的紫外 (ultraviolet;UV) 光递送至滴的固化装置320。UV辐射可由任何UV源提供,诸如汞微波弧光灯 (例如H灯泡、H+灯泡、D灯泡、Q灯泡及V灯泡型灯)、脉冲氙气闪光灯、高效UV光发光二极管阵列及UV激光器。UV辐射的波长可在约170nm与约500nm之间。

[0110] 在一些实施例中,分配滴“A”、“B”的尺寸可以从约10微米至约200微米,诸如约50微米至约70微米。视其上方及其上分配滴的基板或聚合物层的表面能量(达因)而定,未固化滴可以在约10微米与约500微米之间 (诸如在约50微米与约200微米之间) 的尺寸343A扩散于及扩散遍布表面。在一个示例中,此类滴的高度可以从约5微米至约100微米,视诸如表面能量、湿润和/或树脂前体组成物之类的因素而定,此树脂前体组成物可包括其他添加剂,诸如流动剂、增厚剂及表面活性剂。添加剂的一个来源为德国格雷茨里德的BYK-Gardner GmbH。

[0111] 在一些实施例中,一般需要选择光引发剂、滴组成物中的光引发剂的量及由固化装置320供应的能量的量以允许分配滴在此分配滴已与固定其的表面接触之后“固定”少于约1秒,诸如少于约0.5秒。由于暴露于所递送的固化能量,部分地固化分配滴所花费的实际时间可能比滴在其暴露于所递送的辐射之前停留于表面上的时间长或短,因为分配滴的固化时间将视自固化源320提供的辐射能量的量及能量的波长而定。在一个示例中,对于约10-15mJ/cm<sup>2</sup>的UV辐射的辐射暴露水平,用于部分地固化120微米(μm) 分配滴的暴露时间为约0.4微秒(μs)。为了在此短时框内“固定”滴,必须将滴喷射打印机306的分配喷嘴置放于距抛光垫的表面短距离,诸如在0.1毫米与10毫米(mm) 之间或甚至0.5mm与1mm之间,同时先进抛光垫的表面346A暴露于自固化装置320递送的辐射321。亦已发现,通过控制滴组成物,可控制先前形成层的固化的量(例如,先前形成层的表面能量)、来自固化装置320的能量的量及滴组成物中的光引发剂的量、滴的接触角α,从而控制固定滴尺寸(fixed droplet size)且因此控制打印工艺的分辨率。在一个示例中,下层固化可以是具有约70%丙烯酸酯转化率的固化。已固定或至少部分地固化的滴在本文中亦称为固定滴。在一些实施例中,固定滴尺寸(fixed droplet size) 343A在约10微米与约200微米之间。在一些实施例中,对于“固定(fixed)”滴,在本文中亦称为动态接触角(例如,非平衡接触角)的接触角可期望控制于至少50°的值,诸如大于55°,或甚至大于60°,或甚至大于70°。

[0112] 用于通过增材制造工艺形成层或层的一部分的像素图内像素的分辨率可由分配滴的平均“固定”尺寸定义。层或层的一部分的材料组成物可因此由“分配滴组成物”定义,其为包括某种滴组成物的滴的层或层的一部分内的像素总数目的百分率。在一个示例中,若形成的先进抛光垫的层的一区域定义为具有60%第一分配滴组成物的分配滴组成物,则此区域内60%的像素将包括包含第一材料组成物的固定滴。在其中层的一部分含有多于一种材料组成物的情况下,亦需要将先进抛光垫内的区域的材料组成物定义为具有“材料组成物比”。材料组成物比为其上安置第一材料组成物的像素的数目与其上安置第二材料组成物的像素的数目的比。在一个示例中,若区域定义为含有1,000个安置于表面区域上的像素,且这些像素中的600个含有第一滴组成物的固定滴而这些像素中的400个含有第二滴组成物的固定滴,则材料组成物比将包括3:2的第一滴组成物与第二滴组成物比。在其中各像素可含有大于一个固定滴(例如,1.2个滴/像素)的配置中,则材料组成物比将由存在于限定区域内的第一材料的固定滴数目与第二材料的固定滴数目的比定义。在一个示例中,若区域定义为含有1,000个像素,且此区域内存在800个第一滴组成物的固定滴及400个第二

滴组成物的固定滴,则先进抛光垫的此区域的材料组成物比将为2:1。

[0113] 形成下一层的分配滴的表面的固化量为重要的抛光垫形成工艺参数,因为此“最初剂量”中的固化量在增材制造工艺期间影响表面能量,分配滴的随后层将暴露于此表面能量。最初固化剂量的量亦为重要的,因为其亦将影响各沉积层由于各沉积层在其上生长时重复暴露于穿过随后沉积的层供应的额外透射固化辐射而将最终在形成的抛光垫中达成的固化量。一般需要防止形成层的过度固化,因为其将影响过度固化材料的材料特性和/或固化层表面对随后在随后步骤中沉积的分配滴的可湿性。在一个示例中,实现分配滴的10-30微米厚的层的聚合可通过将各滴分配于表面上,且随后在已过去约0.1秒至约1秒的时间段之后使分配滴暴露于辐射暴露水平在约10mJ/cm<sup>2</sup>与约15mJ/cm<sup>2</sup>之间的UV辐射。然而,在一些实施例中,最初固化剂量期间递送的辐射水平可逐层地不同。举例而言,由于不同层中的分配滴组成物不同,因此可调节各最初剂量中的UV辐射暴露量以在当前暴露层以及一或多个下层中提供所需固化水平。

[0114] 在一些实施例中,需要在最初固化步骤期间控制自固化装置320递送的滴组成物及能量的量以使层仅部分地固化所需量,此最初固化步骤为其中分配滴的沉积层直接暴露于由固化装置320提供的能量的步骤。一般而言,相较于整体固化(bulk cure)分配滴,最初固化工艺期望主要表面固化分配滴,因为控制形成层的表面能量对于控制分配滴尺寸是重要的。在一个示例中,分配滴被部分地固化的量可由分配滴中材料的化学转化量定义。在一个示例中,分配滴中存在的用于形成含聚氨酯聚丙烯酸酯的层的丙烯酸酯的转化率由百分率x定义,百分率x通过以下方程计算:

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

其中 $A_{C=C}$ 及 $A_{C=O}$ 为使用FT-IR光谱法发现的910cm<sup>-1</sup>处的C=C峰值及1700cm<sup>-1</sup>处的C=O峰值。在聚合期间,丙烯酸酯内的C=C键转化成C-C键,而丙烯酸酯内的C=O不转化。因此,C=C至C=O的强度指示丙烯酸酯转化率。 $A_{C=C}/A_{C=O}$ 比是指固化滴内C=C键与C=O键的相对比,且因此 $(A_{C=C}/A_{C=O})_0$ 表示滴中 $A_{C=C}$ 与 $A_{C=O}$ 的最初比,而 $(A_{C=C}/A_{C=O})_x$ 表示滴固化后基板表面上 $A_{C=C}$ 与 $A_{C=O}$ 的比。在一些实施例中,层最初固化的量可等于或大于分配滴的约70%。在一些配置中,在分配滴最初暴露于约70%至约80%水平的固化能量期间可能需要部分地固化分配滴中的材料,使得可获得分配滴的目标接触角。相信顶表面上的未固化或部分丙烯酸酯材料与随后的滴共聚,且因此在层之间产生内聚力。

[0115] 在最初层形成步骤期间部分地固化分配滴的工艺对于保证随后沉积的层之间因存在残余未键结基团(诸如残余丙烯酸基)而存在一些化学键结/黏着性亦可以是重要的。因为残余未键结基团未经聚合,所以其可涉及与随后沉积的层形成化学键。层之间形成化学键可因此在垫形成工艺期间在逐层生长(layer by layer growth)方向(例如,图3B中的Z方向)上增加所形成的先进抛光垫的机械强度。如上文所指出,层之间的键结可因此由物理力和/或化学力两者形成。

[0116] 分配滴的混合物或分配滴的定位可基于逐层方式调节以形成个别具有可调谐特性的层及具有所需垫特性的抛光垫,这些垫特性为形成层的复合。在一个示例中,如图3B中所展示,分配滴的混合物包括50:50比的分配滴343及347(或材料组成物比为1:1),其中分配滴343包括至少一种与分配滴347中存在的材料不同的材料。在沉积工艺期间,可根据由



分配滴的定位形成的第一组成物及第二组成物的比和/或分布来调节或调谐抛光主体202的部分(诸如第一抛光元件204和/或第二抛光元件206)的特性。举例而言,第一组成物的重量%可以是以总组成物重量计约1重量%至以总组成物重量计约100%。以类似方式,第二组成物可以是以总组成物重量计约1重量%至以总组成物重量计约100%。视诸如硬度和/或储能模量之类的所需的材料特性而定,可以不同比混合两种或更多种材料的组成物以达成所需效果。在一个实施例中,第一抛光元件204和/或第二抛光元件206的组成物通过选择至少一种组成物或组成物的混合物及由一或多台打印机分配的滴的尺寸、位置和/或密度来控制。因此,一般调适控制器305以置放喷嘴309-310、311-312,从而在正被形成的抛光垫的表面上形成具有以所需密度与图案置放的相互交叉的滴的层。在一些配置中,分配滴可以此类方法沉积,以便确保各滴置放于不与其他滴掺合的位置上,且因此各滴在固化前仍为离散材料“岛状物”。在一些配置中,分配滴亦可置放于同一层内先前的分配滴的顶部上以增加建构速率或掺合材料特性。亦可调节在表面上滴相对于彼此的置放以允许层中各分配滴的部分混合行为。在一些情况下,可能需要将滴置放为更紧凑或更彼此远离,以分别提供相邻滴中组分的或多或少混合。已发现,控制滴相对于其他分配滴的置放及各滴的组成物可对所形成的先进抛光垫的机械及抛光特性具有影响。

[0117] 尽管本文中一般地论述了用于形成第一抛光元件204和/或第二抛光元件206的仅两种组成物,但本公开的实施例涵盖用经由组成梯度互连的多种材料在抛光垫上形成特征。在一些配置中,在平行于抛光表面的平面内和/或穿过抛光垫厚度来调节抛光垫中第一抛光元件204和/或第二抛光元件206的组成物,如下文将进一步论述。

[0118] 在先进抛光垫局部、先进抛光垫内部及先进抛光垫上形成组成梯度的能力及调谐化学含量的能力通过3D打印领域中用于形成图3B中图示的滴“A”和/或“B”的“可喷墨”低黏度组成物或低黏度“墨水”来实现。低黏度墨水为“预聚物”组成物且为存在于垫主体202中的所形成的第一抛光元件204及第二抛光元件206的“前体”。低黏度墨水实现通过常规技术(例如,模制及浇铸)不能获得的广泛种类的化学物质及离散组成物的递送,且因此实现在垫主体202的不同区域内形成的受控制的组成过渡或梯度。此通过以下达成:将减黏度反应性稀释剂添加并混合至高黏度官能性寡聚物以达成适当黏度配方,继之以在暴露于由固化装置320递送的固化能量时使稀释剂与较高黏度官能性寡聚物共聚合。反应性稀释剂亦可充当溶剂,因此免除使用在各步骤必须移除的惰性非反应性溶剂或稀释剂。

[0119] 参考图3A的前体递送区段353及前体调配区段354,在一个实施例中,第一前体356与第二前体357及稀释剂358混合以形成第一可打印墨水组成物359,其递送至打印机306B的储集器304B且用于形成抛光主体202的部分。类似地,第三前体366可与第四前体367及稀释剂368混合以形成第二新可打印墨水组成物369,其递送至打印机306A的储集器304A且用于形成抛光主体202的另一部分。在一些实施例中,第一前体356及第三前体366各包含寡聚物,诸如多官能性寡聚物,第二前体357及第四前体367各包含多官能性单体,且稀释剂358及稀释剂368各包含反应性稀释剂(例如,单体)和/或引发剂(例如,光引发剂)。第一可打印墨水组成物359的一个示例可包括第一前体356,其包括包含脂族链片段的反应性双官能性寡聚物,其在25℃下的黏度可以是约1000厘泊(cP)至约12,000cP,其随后与在25℃下为10cP的反应性稀释剂(例如,稀释剂358),诸如单丙烯酸酯,混合并因此被稀释,从而产生具有新黏度的新组成物。由此获得的可打印组成物可展现在25℃下约80cP至约110cP的黏度,



且展现在70℃下约15cP至约30cP的黏度,其可有效地自3D打印机喷墨喷嘴分配。

[0120] 图4A至图4F提供在抛光主体的一或多个区域上包括组成梯度的先进抛光垫的示例。在图4A至图4D中,白色像素标记意欲示意性示出在用于形成抛光垫的一或多个层内分配了第一材料的分配滴的地方,而黑色像素标记示出未分配材料的地方。通过使用这些技术,可在用于形成完整抛光垫的至少部分的打印层中形成固化材料或由多个固化滴形成的材料中的组成梯度。抛光垫内打印层的定制组成物可用于调节及定制抛光垫的整体机械特性。抛光特征的组成物可以任何适合图案变化。尽管本文描述的抛光垫被图示为由两种材料形成,但此配置不意欲限制本文中提供的本公开的范围,因为包括三种或更多种材料的抛光垫在本公开的范围。应注意,任何抛光垫设计(诸如图2A至图2K中的抛光垫)中的抛光特征的组成物可以与图4A至图4F中抛光垫类似的方式变化。

[0121] 图4A及图4B是反映先进抛光垫内包括第一抛光元件204及第二抛光元件206的部分的打印层的像素图的黑白位图图像。在图4A及图4B中,白色像素标记是分配第一材料的滴的地方,而黑色像素标记为不分配并固化材料的地方。图4A是先进抛光垫200内层的第一部分的像素图400a,且图4B是同一先进抛光垫的第二部分的像素图400b。第一部分可由第一打印头根据像素图400a分配,且第二部分可由第二打印头根据像素图400b分配。两个打印头使像素图400a、400b迭加在一起,从而形成含有离散抛光特征的一或多个层。接近抛光垫的边缘区域的抛光特征包括的第一材料比第二材料多。接近抛光垫的中心区的抛光特征包括的第二材料比第一材料多。在此示例中,各抛光特征具有第一材料与第二材料的独特组合。在一个示例中,第一抛光元件204包括第一材料与第二材料的第一组合,且第二抛光元件206包括第一材料与第二材料的不同的第二组合。因此,通过使用像素图,抛光主体可连续形成,使得在抛光主体的不同部分中达成材料组成物的所需梯度,从而达成先进抛光垫的所需抛光性能。

[0122] 图4C及图4D是具有特征的抛光垫的示意性像素图400c、400d。在一些实施例中,图4C为抛光垫的第一部分的像素图400c,且图4D为同一抛光垫的第二部分的像素图400d。根据图4C、图4D的抛光垫类似于图4A、图4B的抛光垫,区别为抛光主体的材料组成物的梯度在抛光垫上从左至右变化。

[0123] 图4E是基于腹板的抛光垫400e的示意性视图,此抛光垫是使用增材制造工艺形成抛光表面208而形成的,该抛光表面横跨抛光表面208(例如,Y方向)具有材料组成梯度。如图4E中所展示,抛光材料可安置于第一滚筒481与第二滚筒482之间的平台102上方。通过建构具有高及低储能模量的不同区域的腹板或甚至标准抛光垫,基板可在抛光工艺的不同部分期间在抛光垫400e上的不同位置上方移动,从而在抛光工艺的各阶段期间提供所需机械特性。一个示例可涉及具有最初表面纹理的基板,使用抛光垫400e的具有高弹性模量的平坦化部分来快速移除该最初表面纹理,且随后将基板移动至抛光垫400e的具有较低弹性模量的第二部分以磨光基板表面且减少刮痕缺陷。

[0124] 图4F是先进抛光垫400f的示意性侧横截面视图,此先进抛光垫是使用增材制造工艺形成在Z方向上具有材料组成梯度的抛光基底层491而形成。抛光基底层491的堆栈打印层的材料组成和/或材料特性的梯度可在一个方向上自第一材料至第二材料的高浓度至低浓度变化或反之亦然。在一些情况下,抛光垫内的一或多个区域可包括更复杂的浓度梯度,诸如具有不同材料特性的至少两种材料的高/低/高或低/高/低浓度梯度。在一个示例中,

形成浓度梯度的至少两种材料具有不同储能模量 $E'$ 、 $E''$  30/ $E'$  90比、 $\tan\delta$ 或其他类似参数。在一些配置中,先进抛光垫400f可包括抛光元件区域494,其可包括离散区域,这些离散区域包括至少一个第一抛光元件204及第二抛光元件206。在一个示例中,抛光元件区域494可包括含有图2A至图2K所展示结构中的一或多者的抛光主体202的一部分。

[0125] 在一个实施例中,基底层491包括在基底层491内形成的各层中的两种或更多种不同材料的均质混合物。在一个示例中,均质混合物可包括用于在基底层491内形成的各层中形成第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料的混合物。在一些配置中,需要逐层改变材料的均质混合物的组成物以在层生长方向(例如图3B中的Z方向)上形成材料组成梯度。短语均质混合物一般意欲描述已通过分配及固化在各层内具有至少两种不同组成物的打印滴而形成的材料,且其因此可含有各以所需分辨率尺寸化的至少两种不同组成物的小区区域的混合物。抛光基底层491与抛光元件区域494之间的界面可包括存在于抛光基底层491的上表面及抛光元件区域494的下表面处的材料的均质掺合物,或包括离散转变,其中抛光元件区域494的第一沉积层中的不同材料组成物直接沉积于抛光基底层491的表面上。

[0126] 在抛光元件区域494或更一般化地上文描述的任何抛光主体202的一些实施例中,需要在垂直于抛光垫抛光表面的方向上形成第一抛光元件204和/或第二抛光元件206中的材料组成梯度。在一个示例中,需要具有用于在接近抛光垫基底(例如,与抛光表面相对)的打印层中形成软或低储能模量 $E'$ 特征的材料组成物的较高浓度,及用于在接近抛光垫抛光表面的打印层中形成硬或高储能模量 $E'$ 特征的材料组成物的较高浓度。在另一示例中,需要具有在接近抛光垫基底的打印层中形成硬或高储能模量 $E'$ 特征的材料组成物的较高浓度,及用于在接近抛光垫抛光表面的打印层中形成软或低储能模量 $E'$ 特征的材料组成物的较高浓度。使用低储能模量 $E'$ 的表面特征可用于缺陷移除及刮痕减少,且高储能模量 $E'$ 特征可用于提高晶粒及阵列级平坦化。

[0127] 在一个实施例中,需要在垂直于抛光垫抛光表面的方向上形成在用于形成第一和/或第二抛光元件的材料内的材料组成梯度。在一个示例中,需要具有用于在接近抛光垫基底(例如,与抛光表面相对)的打印层中形成第二抛光元件206的材料组成物的较高浓度,及用于在接近抛光垫抛光表面的打印层中形成第一抛光元件204的材料组成物的较高浓度。在另一示例中,需要具有用于在接近抛光垫基底的打印层中形成第一抛光元件204的材料组成物的较高浓度,及用于在接近抛光垫的抛光表面的打印层中形成第二抛光元件206的材料组成物的较高浓度。举例而言,第一层可具有1:1的第一打印组成物与第二打印组成物的材料组成物比,第二层可具有2:1的第一打印组成物与第二打印组成物的材料组成物比,且第三层可具有3:1的第一打印组成物与第二打印组成物的材料组成物比。在一个示例中,相比于第二打印组成物,第一打印组成物具有含更高储能模量 $E'$ 材料,且第一层、第二层及第三层的连续生长方向远离先进抛光垫的支撑表面。梯度亦可通过调节打印滴在沉积层的平面内的位置而在单层的不同部分内形成。

#### 先进抛光垫形成工艺示例

[0128] 在一些实施例中,先进抛光垫200的构造以创建抛光垫设计的CAD模型开始。此可经由使用现有的CAD设计软件来完成,诸如Unigraphics或其他类似软件。随后将通过模型化软件产生的输出档案加载至分析程序,从而确保先进抛光垫设计符合设计要求(例如,水密性、质量密度)。随后渲染输出档案,且随后将3D模型“切”成一系列2D数据位图或像素图。

如上文所指出,2D位图或像素图用于限定其中将建构先进抛光垫中的层的X及Y平面上的位置。在一些增材制造工艺应用中,这些位置将限定激光将脉动的位置,且在其他应用中限定喷嘴将喷射材料滴的位置。

[0129] 存在于像素图中的坐标用于限定将使用例如聚合物喷射打印头置放未固化聚合物的特定滴的位置。X及Y位置及给定垫支撑Z台位置的每一坐标将基于像素图限定。各X、Y及Z位置将包括滴分配或滴不分配条件。打印头可在X和/或Y方向上安装成阵列,从而增加建构速率或沉积额外类型的材料。在图4A至图4D中展示的示例中,黑色像素指示喷嘴将不沉积材料的位置,且白色像素指示喷嘴将沉积材料的位置。通过组合材料图或像素图,在各形成层中,具有任何所需形状或结构配置的抛光垫可通过将离散滴接近于另一个离散滴定位来打印。

[0130] 诸如3D打印机之类的增材制造装置可用于通过沉积热塑性聚合物、沉积及固化光敏树脂前体组成物和/或激光脉冲型烧结及熔融分配粉末层而形成先进抛光垫。在一些实施例中,先进抛光垫形成工艺可包括UV敏感材料的聚合物喷射打印方法。在此配置中,前体配方(例如,第一可打印墨水组成物359)的滴自滴喷射打印机306的喷嘴喷射,且树脂前体组成物沉积至建构台上。由于材料自喷嘴阵列沉积,因此可通过使用滚筒或其他构件将材料水平化,从而使滴平滑进入平坦的膜层或转移掉多余材料。在分配滴时和/或紧接着之后,UV灯或LED辐射源穿过沉积层,从而将分配滴固化或部分地固化成固体聚合物网状结构。在一些实施例中,使用具有经特定定制的窄发射波长范围和/或窄光点大小的单色光源(例如,LED光源),以实质上或部分地固化一或多个分配滴,且因此不会负面影响所形成的先进抛光垫的其他周围区域或先前形成的层。在一些实施例中,单色光源经配置以递送在100nm与500nm之间(诸如在约170nm与400nm之间)的范围内的光波长。在一个示例中,UV LED源经配置以在 $\pm 10$ nm带内以240nm、254nm、365nm、385nm、395nm或405nm波长的中心波长递送UV光。此工艺以层内及层间的足够内聚力将一层建构在另一层的顶部以确保垫模型的最后实施例的机械性能良好。

[0131] 为了更好控制建构过程中的聚合物应力,可在一或多个层形成期间添加热量。热量的递送允许各固化或部分地固化的层中形成的聚合物网状结构松弛,且因此减小应力并移除此膜中的应力史。膜中的应力可在抛光垫形成工艺期间或之后导致抛光垫的非期望变形。在部分形成的抛光垫位于打印机的建构托盘时将其加热确保最终垫特性经由逐层工艺确立,且可达成可预测的垫组成物及抛光结果。除将热量引入抛光垫形成工艺外,可使围绕生长中的抛光垫的区域改性以减少未固化树脂暴露于氧。此可通过使用真空或通过使建构腔室充满氮气( $N_2$ )或其他惰性气体来完成。在生长中的垫上减少氧将减小对自由基聚合反应的抑制,且确保分配滴的更完整的表面固化。

#### 通过增材制造的孔形成

[0132] 在一些实施例中,所形成的先进抛光垫200包括孔,其以期望分布或图案形成于单一垫主体202内,使得例如第一抛光元件或第二抛光元件或整个垫结构内的所形成的层的特性将具有期望热特性和/或机械特性。因此,通过经由增材制造工艺定制垫主体的各部分内的各种材料及所形成孔的组成,可控制先进抛光垫的一或多个区的特性。据信在至少所形成垫的表面中形成孔将有助于增加垫表面与加载于垫上的浆料及浆料纳米颗粒(例如,氧化铈及二氧化硅)的相互作用,从而可增大抛光移除速率并减小CMP工艺中通常存在的常

见的晶片间移除速率偏差。

[0133] 图5A图示根据本公开的一或多个实施例的像素图(pixel chart)的示意性平面图,该像素图用于形成抛光垫的第一抛光元件或第二抛光元件的层522(图5B)的区域500,区域500含有成孔区(pore-forming region)。在此示例中,像素图包括矩形图案的成孔区502,这些成孔区502通过将一或多滴成孔剂504(图5B)从第一打印头分配至表面上,随后用一或多个含结构材料区501至少部分地围绕成孔区502而形成,这些一或多个含结构材料区501包括通过从至少第二打印头分配一或多种树脂前体组成物的滴而形成的材料。成孔剂504可随后在后处理步骤中或在抛光工艺期间被移除,以在抛光垫的一或多个层中形成孔。在一个示例中,成孔剂材料在抛光垫用于CMP抛光工艺时从所形成的先进抛光垫200移除。在此示例中,成孔剂材料可因安置于先进抛光垫中的第一抛光元件或第二抛光元件的表面520处的成孔剂与见于安置于第一抛光元件和/或第二抛光元件与正被抛光的基板之间的浆料内的一或多个组分的相互作用而被移除。如图5A所示,成孔区502由通过将树脂-前体配方的滴分配于其上形成层522的表面上而形成的含结构材料区501围绕。通过使用本文中描述的各种技术,见于含结构材料区501内的固化结构材料中的组成梯度和/或成孔区502的尺寸及密度的梯度可用于形成具有期望机械特性及热特性的完整抛光垫的至少部分。安置于成孔区502内的成孔材料的组成物及成孔区502遍及抛光垫200(即,X-Y平面)或在穿过抛光元件的厚度(即,Z方向)的分布及尺寸可在任何适合图案中变化。尽管本文中描述的抛光垫图示为由两种材料形成,但此配置不意欲限制本文中提供的本公开的范围,因为包括三种或更多种材料的抛光垫在本公开的范围。应注意,见于抛光垫(诸如图2A至图2K所示的抛光垫设计)内的结构材料的组成可以如上文结合图4A至图4F论述的类似方式变化。因此,在一些实施例中,见于所形成的含结构材料区501内的材料可包括在遍及所形成层的一或多个方向(例如,X和/或Y方向)或在穿过形成层的一或多个方向(例如,Z方向)上变化的两种或更多种不同材料的混合物。

[0134] 图5B是根据本公开的一或多个方面的图5A中示出的区域500的一部分的侧横截面视图。图5B中所示的部分包括通过使用本文中描述的增材制造工艺形成于可选基底521上的多个层522。为论述清晰起见,图5B中所图示的层安置于两条虚线之间,然而由于本文中描述的工艺,可形成相邻层的至少含结构材料区501部分,使得所形成抛光垫200中的各层之间无明显物理区分。层522各自包括散布在含结构材料区501的各区域之间的成孔区502。如上文所指出,由于安置于抛光垫200的表面520(即,抛光表面112)处的成孔区502内的成孔剂与安置于抛光区530内的浆料(未图示)的相互作用,成孔剂504可容易地被移除,从而在成孔区502内留下未填充空隙,且因此形成孔503。

[0135] 在一个实施例中,用于形成各层522的像素图包括图案,其包括以所需图案遍及所形成层的表面形成的含成孔剂504的成孔区502的阵列。如上文所指出,在一些实施例中,含成孔剂504的成孔区502的图案可以在X方向及Y方向两者中具有期望间距的矩形阵列形成。然而,含成孔剂504的成孔区502的图案可以任何期望图案形成,包括成孔区502的六角形阵列、成孔区502的方向变化图案、成孔区502的随机图案或成孔区502的其他有用图案。在一些实施例中,用于形成相邻层522的像素图在一或多个方向(例如,X方向、Y方向,或X及Y方向)中相对于彼此移动所需距离525,或以不同的相对X-Y图案形成,使得随着抛光垫形成,成孔区502在相邻放置层中不位于彼此顶部。在一个实施例中,相邻层中的成孔区502的类

似配置图案可在一或多个方向中相对于彼此错开所需距离,使得成孔区502在相邻放置层中不位于彼此顶部。

[0136] 图5C示出根据本公开的另一个方面的图5A所示区域500的一部分的侧横截面视图。在一些实施例中,两个或两个以上沉积层可相互对准,使得这些层直接形成于彼此顶部。在一个示例中,如图5C所示,形成两个层522A及522B,使得522A层直接位于层522B的顶部,使得成孔区502的一个位于另一个的顶部。下一或随后层可随后相对于层522A-B移动所需距离525,使得随后层中的成孔区502不位于层522A-B顶部。较大层堆栈内两层或更多层直接在彼此顶部形成的此配置可在X方向及Y方向中的固定滴尺寸分辨率可大于Z方向中的层厚度的情况下有用。在一个示例中,X方向及Y方向中的固定滴尺寸为Z方向中的厚度的两倍,因此当两层位于彼此顶部时允许打印材料的规则图案形成于X方向、Y方向及Z方向中。

[0137] 返回参考图5A,用于在层内形成成孔区502及围绕的含结构材料区501的像素图可用于产生在一或多个方向X、Y或Z中具有一致或不同的孔隙度的抛光特征的部分。在一个示例中,靠近先进抛光垫的边缘区的抛光特征可比含成孔剂504的成孔区502包含更多用于在含结构材料区501内形成结构材料的树脂前体配方。靠近抛光垫的中心区的抛光特征亦可比靠近边缘区的抛光特征包括每层更高成孔区502百分比(例如,更高密度)。在此示例中,相同类型(例如,第一抛光元件204),或不同类型(例如,第一抛光元件204及第二抛光元件206)的各抛光特征具有树脂前体配方、成孔剂及每层和/或每抛光元件的成孔区502密度的独特组合。在一个示例中,第一抛光元件204包括树脂前体配方及成孔剂的第一组合,且第二抛光元件206包括树脂前体配方及成孔剂的不同第二组合。因此,通过使用像素图,可连续形成抛光主体,使得在抛光主体的不同部分中达成所需孔隙度梯度,从而达成先进抛光垫的所需抛光性能。

[0138] 根据本文中描述的实施例的形成多孔先进抛光垫的层的方法可包括以下步骤。首先,将一或多滴如本文中描述的树脂组成物以所需X及Y图案分配以形成所形成的层的结构材料部分。在一个实施例中,若一或多滴树脂组成物构成第一层,则该一或多滴树脂组成物分配于支撑件上。在一些实施例中,该一或多滴树脂组成物分配于先前沉积的层(例如,第二层等)上。第二,将一或多滴含成孔剂504的成孔组成物以所需X及Y图案分配以在所形成的层内形成成孔区502。在一个实施例中,若一或多滴成孔组成物构成第一层,则一或多滴成孔组成物分配于支撑件上。在一些实施例中,一或多滴成孔组成物分配于先前沉积的层上。第一操作及第二操作的分配工艺通常在时间上分开且以不同X-Y坐标执行。随后或第三,至少部分地固化所分配的一或多滴的可固化树脂前体及所分配的一或多滴的成孔组成物。随后,在任选的第四步骤中,将所分配的一或多滴的可固化树脂前体及所分配的一或多滴的成孔组成物暴露于退火工艺、清洗工艺中的至少一者或两者,从而移除成孔剂。清洗工艺可包括用水、另一种溶剂诸如醇(例如,异丙醇)或两者进行清洗。退火工艺可包括在低压下将所沉积垫结构加热至低温(例如,约100°C)以使成孔剂蒸发。随后,在第五步骤,对形成层或最终垫执行可选第二固化工艺以形成最终垫结构。在一些情况下,还可以任何所需顺序连续重复第一处理步骤、第二处理步骤、第三处理步骤及第五步骤以在完成第四步骤之前形成大量堆栈层。

[0139] 在一些实施例中,成孔剂504可包含具有亲水性性能和/或具有可水解性能的材料,诸如水凝胶、聚(乳酸-共-乙醇酸)(lactic-co-glycolic acid;PLGA)及聚乙二醇

(Polyethylene glycol; PEG), 其在水性溶液存在下降解。在一些配置中, 在CMP抛光工艺期间, 安置于所形成抛光垫内的成孔剂504经配置以降, 诸如溶解入水性浆料(例如, 成孔剂可溶于浆料中)或在浆料存在下分解, 且在先进抛光垫的暴露表面中留下孔(例如, 100nm至1 $\mu$ m的开口或空隙)。成孔剂504可包括与惰性可溶解组分混合的寡聚材料和/或聚合材料。惰性可溶解组分可包括乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇及甘油。惰性可溶解组分亦可包括对应的单烷基醚或二烷基醚, 及可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基或异丁基的烷基。在一个实施例中, 成孔剂504包括PEG及约5%至15%的寡聚材料和/或聚合材料, 诸如丙烯酸酯材料。在一些配置中, 可使用基于聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯的水凝胶材料。这些类型的材料可由不溶于大部分树脂前体配方的极性材料制成。水凝胶材料可通过以约1%至10%的比与二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯交联而制成成孔材料。以此方式形成的水凝胶材料仍将具有水溶性且可用水洗去而生成孔。

[0140] 在一些实施例中, 含结构材料区501可包括由本文中公开的树脂前体组分中的一或多者形成的材料。例如, 含结构材料区501可包括通过使用树脂前体组分形成的材料, 此树脂前体组分选自但不限于表3中列出的材料或表3中列出的材料所来自的材料族群中的至少一者。可单独或与本文中公开的树脂前体组分中的一或多者组合使用的其他有用的树脂前体组分亦可包括本文中描述的硫醇-烯及硫醇-炔型组分、环氧基组分、迈克尔加成型组分、开环聚合(ring-opening polymerization; ROP)组分及成环聚合或狄耳士-阿德尔聚合(Diels-Alder polymerization; DAP)型组分。

[0141] 在一个实施例中, 与垫主体202一起形成的孔可通过在随后的先进抛光垫形成工艺期间使成孔剂504相变, 诸如蒸发而形成。在一个示例中, 所形成垫内的孔隙度可通过将电磁辐射递送至抛光垫的一部分以诱导成孔剂材料的生成相变而产生。在一个实施例中, 先进抛光垫预聚物组成物可含有是热不稳定的且可含有热不稳定基团的化合物、聚合物或寡聚物。这些致孔剂(porogen)及热不稳定基团可以是环基团, 诸如不饱和环有机基团。致孔剂可包含环烃类化合物。一些示例性致孔剂包括但不限于: 降冰片二烯(norbornadiene; BCHD, 双环(2.2.1)庚-2,5-二烯)、 $\alpha$ -萜品烯(alpha-terpinene; ATP)、乙烯基环己烷(vinylcyclohexane; VCH)、苯乙酸酯、丁二烯、异戊二烯及环己二烯。在一个实施例中, 沉积含有具有共价键结致孔剂基团的辐射可固化寡聚物的预聚物层。在暴露于UV辐射及热之后, 可通过致孔剂基团的流出形成多孔聚合物层。在另一个实施例中, 先进抛光垫预聚物组成物可含有与含水化合物混合的化合物、聚合物或寡聚物。在此示例中, 多个多孔层可通过连续层沉积及随后驱除含水化合物以形成孔而形成。在其他实施例中, 孔可通过形成气体副产物的化合物的热致分解(thermally induced decomposition)而产生, 该化合物诸如偶氮(azo)化合物, 其分解而形成氮气。

[0142] 或者, 在一些实施例中, 树脂前体组成物可包括聚合物球体, 诸如安置于用于形成先进抛光垫的滴内的直径尺寸为100nm至1 $\mu$ m的聚合物纳米球体或微球体。在一些实施例中, 聚合物球体尺寸在100nm与20 $\mu$ m之间, 诸如尺寸在100nm与5 $\mu$ m之间。在一些增材制造实施例中, 可能需要从第一喷嘴分配含树脂前体组成物的滴, 且从第二喷嘴分配含聚合物球体配方的滴, 使得两种分配滴可混合以形成可随后部分地固化或完全地固化而形成生长中的抛光垫的部分的完整滴。在一些配置中, 在CMP抛光工艺期间, 聚合物球体经配置以降, 诸如溶解入水性浆料(例如, 成孔剂可溶于浆料中)或在浆料存在下分解, 且在先进抛光垫的暴露表面中留下孔(例如, 100nm至1 $\mu$ m的开口或空隙)。

诸如溶解入水性浆料中或在浆料存在下分解,且在先进抛光垫的暴露表面中留下孔(例如,100nm至1 $\mu$ m的孔特征)。

[0143] 聚合物球体可包含具有期望机械特性、热特性、磨损特性、降解特性或用于所形成先进抛光垫内的其他有用特性的一或多种固体聚合物材料。或者,聚合物球体可包括围封液体(例如,水)或气体材料的固体聚合物外壳,使得聚合物球体将提供期望机械特性、热特性、磨损特性或所形成先进抛光垫的其他有用特性。聚合物球体亦可用于在固定滴的区内形成孔,此固定滴用于在所形成抛光元件(例如,抛光元件204和/或206)的部分内形成一或多个区域以向所形成先进抛光垫的这些部分提供期望机械特性、热特性、磨损特性或其他有用特性。聚合物球体可包括具有亲水性性能和/或具有可水降解性能(hydro-degradable behavior)的材料,诸如水凝胶及聚(乳酸-共-乙醇酸)、PLGA,其在水性溶液存在下降解。在执行增材制造工艺(例如,3D打印)之后,聚合物球体通常均匀分散于滴配方及固化材料中。

[0144] 在一些配置中,可使用基于聚乙二醇丙烯酸酯或聚乙二醇甲基丙烯酸酯的水凝胶颗粒。这些类型的颗粒可由不溶于大部分配方的极性材料制成。水凝胶颗粒可通过以约1%至15%的比与二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯交联而制成颗粒形式。以此方式形成的水凝胶颗粒仍将具有水溶性且可用水洗去而生成孔。

#### 配方及材料示例

[0145] 如上文所论述,用于形成垫主体202的部分,诸如第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料可各自由至少一种可喷墨预聚物组成物形成以达成先进抛光垫的所需特性,此组成物可以是官能性聚合物、官能性寡聚物、反应性稀释剂及固化剂的混合物。一般而言,预聚物墨水或组成物在沉积之后可在具有或不具有固化剂或化学引发剂的情况下通过使用任何数目的构件处理,包括暴露于或接触辐射或热能。一般而言,沉积材料可暴露于电磁辐射,其可包括紫外线辐射(ultraviolet radiation;UV)、 $\gamma$ 辐射、X射线辐射、可见光辐射、IR辐射及微波辐射,以及此外,加速电子及离子束可用于发起聚合反应。出于本公开的目的,人们不限制固化方法或有助于聚合的添加剂的使用,诸如敏化剂、引发剂和/或固化剂,诸如完全固化剂或氧抑制剂。

[0146] 在一个实施例中,单一垫主体202内的两种或更多种抛光元件,诸如第一及第二抛光元件204及206可由连续沉积及后沉积处理至少一种辐射可固化树脂前体组成物而形成,其中组成物含有具有不饱和化学部分或基团的官能性聚合物、官能性寡聚物、单体和/或反应性稀释剂,这些化学部分或基团包括但不限于:乙烯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、烯丙基及乙炔基。在抛光垫形成工艺期间,不饱和基团在诸如自由基产生光引发剂之类的固化剂(诸如由德国路德维希港的BASF制造的Irgacure<sup>®</sup>产品)存在下,在暴露于诸如UV辐射之类的辐射时可经历自由基聚合。

[0147] 两类自由基光引发剂可用于本文中提供的本公开的一或多个实施例中。第一类光引发剂(本文中亦称为整体固化光引发剂)是在暴露于UV辐射后分解,立即产生可发起聚合的自由基的引发剂。第一类光引发剂可有助于分配滴的表面固化与完全或整体固化。第一类光引发剂可选自包括但不限于安息香醚、苯甲基缩酮、乙酰苯酮、烷基苯酮及氧化膦的群组。第二类光引发剂(本文中亦称为表面固化光引发剂)是通过UV辐射活化的光引发剂,且其通过自第二化合物的氢提取而形成自由基,此第二化合物成为实际起始自由基。此第二化合物经常称作共引发剂或聚合协合剂且可以是胺协合剂。胺协合剂用于减少氧抑制,且



因此第二类光引发剂可有助于快速表面固化。第二类光引发剂可选自包括但不限于二苯甲酮化合物及噻吨酮(thioxanthone)化合物的群组。胺协合剂可以是具有活性氢的胺,且在一个实施例中,诸如含胺丙烯酸酯之类的胺协合剂可与树脂前体组成物配方中的二苯甲酮光引发剂组合,从而在固化工艺中:a)限制氧抑制、b)快速固化滴或层表面,从而固定滴或层层表面的尺寸,及c)增加层稳定性。在一些情况下,为了阻止或防止因二原子氧所致的自由基淬灭(其减缓或抑制自由基固化机制),人们可选择氧有限或无氧的固化氛围或环境,诸如惰性气体氛围,及干燥、脱气且几乎无氧的化学试剂。

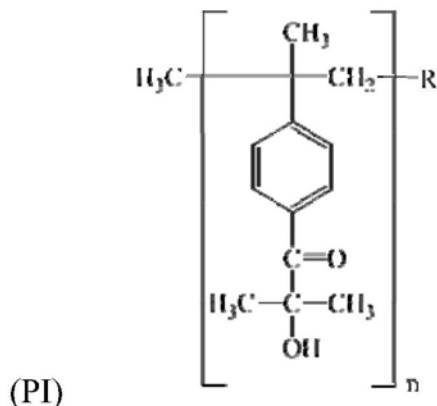
[0148] 已发现,控制打印配方中化学引发剂的量是控制所形成先进抛光垫的特性的的重要因素,因为形成先进抛光垫时下层重复暴露于固化能量将影响这些下层的特性。换言之,沉积层重复暴露于相同量的固化能量(例如,UV光、热等)将影响各形成层内的固化程度或使此层表面过度固化。因此,在一些实施例中,需要确保表面固化动力学不比完全固化(整体固化)快,因为表面将首先固化且阻断额外UV光到达表面固化区域下方的材料;因此导致整个部分地固化的结构“未完全固化”。在一些实施例中,需要减少光引发剂的量以确保适当链延长及交联。一般而言,较高分子量聚合物将通过较慢受控制聚合形成。相信若反应产物含有过多自由基,则反应动力学可能进行过快且分子量将是低的,其又将降低固化材料的机械特性。

[0149] 在一些实施例中,树脂前体组成物包括聚合式光引发剂(polymeric photoinitiator)和/或寡聚物光引发剂(oligomer photoinitiator),其具有经选择使得其在对滴执行固化工艺之前、期间或之后在分配滴的整体区域内相对固定的中等至高分子量。通常选择中等至高分子量类型的光引发剂,使得其在部分固化的滴内不迁移或至少最低限度地迁移。在一个示例中,在UV固化或UV LED固化具有中等至高分子量类型的光引发剂的滴之后,与传统小分子量光引发剂相比,聚合式光引发剂及寡聚物光引发剂将趋于固定在固化材料的整体区域内并且不迁移至固化材料的表面或界面区或从固化材料的表面或界面区蒸发,此是因为光引发剂的相对高分子量。由于中等至高分子量类型的光引发剂在所形成的滴内相对固定,因此整体区域的固化、组成及机械特性,及所分配滴的表面的固化、组成、机械特性及表面特性(例如,亲水性)将保持相对均匀及稳定。在一个示例中,中等至高分子量类型的光引发剂可以是分子量大于600,诸如大于1000的材料。在一个示例中,中等至高分子量类型的光引发剂可以是选自由PL Industries PL-150及IGM Resins Omnipol 1001、2702、2712、682、910、9210、9220、BP及TX组成的群组的材料。与小分子光引发剂相比,聚合式光引发剂及寡聚物光引发剂的固定特征亦将增加用于形成先进抛光垫的增材制造工艺的健康、安全及环境影响。

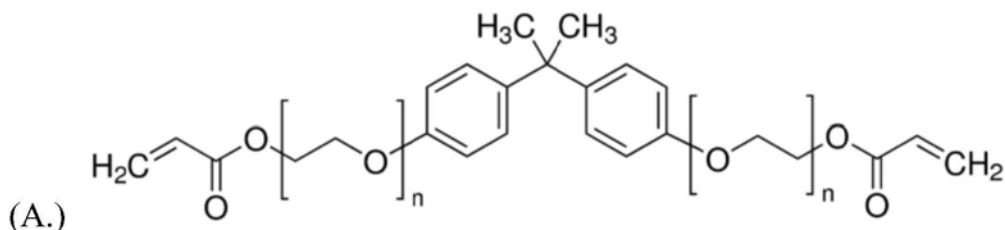
[0150] 在一些实施例中,可选择中等至高分子量类型的光引发剂用于滴配方,使得其不显著改变用于形成分配于生长中的抛光垫的表面上的滴的最终配方的黏度。传统地,较低分子量的光引发剂不期望地改变用于形成滴的配方的黏度。因此,通过选择期望的中等至高分子量类型的光引发剂,可将最终滴配方的黏度调节或维持在可在增材制造工艺(例如,3D打印工艺)期间容易地通过诸如打印头之类的沉积硬件进行分配的水平。期望配方中的一些具有极低黏度(70℃下10-12cP)。然而,在一些情况下,诸如Connex500打印工具之类的打印硬件,黏度必须为70℃下13-17cP。为增加黏度,必须增加配方中的寡聚物含量。增加寡聚物含量将对所形成层的机械特性产生影响。因此,若添加聚合式光引发剂,则其将自动增



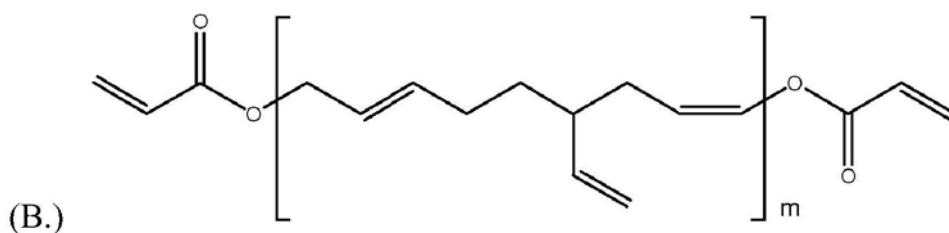
加黏度且将对所形成层的机械特性产生较小影响。另外,小分子光引发剂的迁移是一个问题,因为其将影响形成层的表面疏水性,从而将影响所形成的滴的打印分辨率及形成层的接触角。在一个示例中,光引发剂是基于苯乙烯的,其获自Synasia、IGM Resins及PL Industries。期望类型的中等至高分子量类型的光引发剂的另一个示例展示于以下化学结构(PI)中。



[0151] 在一些实施例中,第一抛光元件204及第二抛光元件206可含有至少一种选自以下的寡聚和/或聚合片段、化合物或材料:聚酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酮、聚醚、聚甲醛、聚醚砜、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚硅氧烷、聚砜、聚苯、聚苯硫醚、聚氨酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚酯、三聚氰胺、聚砜、聚乙烯材料、丙烯腈丁二烯苯乙烯(acrylonitrile butadiene styrene;ABS)、衍生自苯乙烯的共聚物、衍生自丁二烯的共聚物、卤化聚合物、嵌段共聚物及其共聚物。用于形成第一抛光元件204及第二抛光元件206的组成物的产生及合成可使用至少一种具有至少一种前述聚合和/或分子片段的UV辐射可固化官能性及反应性寡聚物来达成,诸如化学结构(A)中所展示:

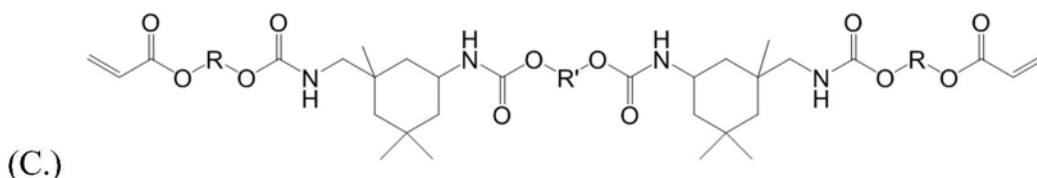


[0152] 由化学结构A表示的双官能性寡聚物,双酚-A乙氧基化二丙烯酸酯,含有可有助于存在于垫主体202中的第一抛光元件204及第二抛光元件206中的材料的低、中及高储能模量E'特征的片段。举例而言,芳族基团可因由苯环赋予的一些局部刚度而向垫主体202赋予增加的刚性。然而,本领域技术人员将认识到增加醚链片段“n”将降低储能模量E'且因此产生具有增大的柔性的较软材料。在一个实施例中,橡胶状反应性寡聚物,聚丁二烯二丙烯酸酯,可用于产生具有一些橡胶状弹性伸长量的较软且更具弹性的组成物,如化学结构(B)中所展示:



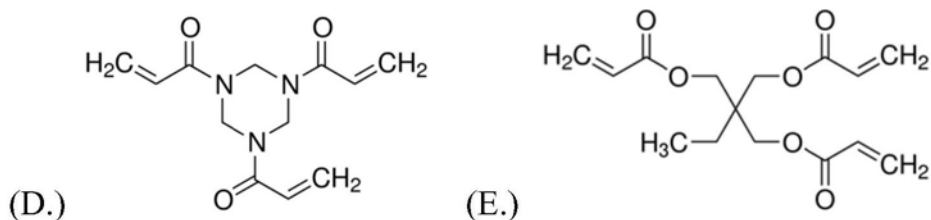
[0153] 聚丁二烯二丙烯酸酯包括侧接烯丙基官能性(如所展示),其可经历与其他不饱和未反应位点的交联反应。在一些实施例中,聚丁二烯片段“m”中的残余双键反应,从而产生可促成可逆弹性特性的交联。在一个实施例中,含组成交联物的先进抛光垫可具有约5%至约40%的伸长百分率,及约6至约15的E' 30:E' 90比。一些交联化学物质的示例包括硫磺硫化(sulfur vulcanization)及过氧化物,诸如过苯甲酸第三丁酯、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化二第三丁基及类似物。在一个实施例中,3%总配方重量的过氧化苯甲酰与聚丁二烯二丙烯酸酯反应而形成交联物,以使得交联密度为至少约2%。

[0154] 化学结构 (C) 表示另一类型的反应性寡聚物, 聚氨酯丙烯酸酯, 其是一种可向先进抛光垫赋予柔性及伸长量的材料。含有聚氨酯基的丙烯酸酯可以是脂族或芳族聚氨酯丙烯酸酯, 且此结构中展示的 R 或 R' 基团可以是脂族的、芳族的、寡聚的, 且可含有诸如氧之类的杂原子。



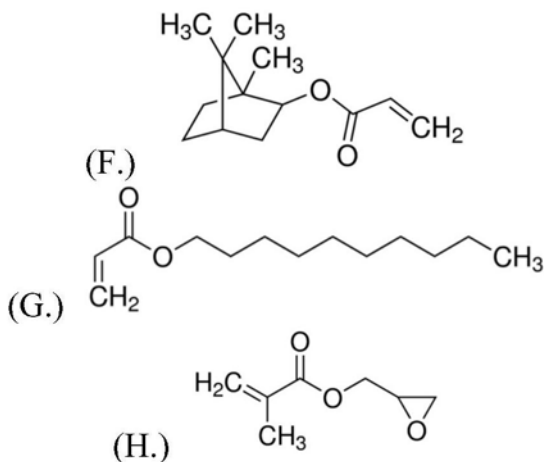
[0155] 反应性寡聚物可含有至少一个反应性位点,诸如丙烯酸位点,且可以是单官能性、双官能性、三官能性、四官能性、五官能性和/或六官能性的,且因此充当交联的焦点。图7B是可有助于产生3D可打印墨水组成物的一些固化反应性寡聚物的应力对比应变的曲线图。寡聚物可代表“软”或低储能模量E'材料、“中软”或中储能模量E'材料或“硬”或高储能模量E'材料(例如,表1)。如所展示,储能模量E' (例如,斜率或  $\Delta y / \Delta x$ ) 自软及柔性及可伸展聚氨酯丙烯酸酯至丙烯酸酯,随后至聚酯丙烯酸酯,且随后至该系列中的最硬者——硬及高储能模量E'环氧丙烯酸酯而增加。图7B示出人们可如何选择可有助于生产先进抛光垫的储能模量E'材料,或储能模量E'材料的范围或混合物。官能性寡聚物可获自各种来源,包括美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的Sartomer USA、美国康乃狄克州托灵顿市的Dymax公司及美国乔治亚州阿尔法利塔市的Allnex公司。

[0156] 在本公开的实施例中,多官能性丙烯酸酯(包括二官能性丙烯酸酯、三官能性丙烯酸酯、四官能性丙烯酸酯及更高官能性丙烯酸酯)可用于在用于形成第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料内和/或存在于这些抛光元件中的材料之间产生交联,且因此调节抛光垫特性,包括储能模量E'、黏性阻尼、回弹、压缩、弹性、伸长率及玻璃转变温度。已发现,通过控制用于形成第一抛光元件204及第二抛光元件206的各种材料内的交联程度,可形成所需垫特性。在一些配置中,多官能性丙烯酸酯可有利地用于代替抛光垫配方中的刚性芳族基团,因为材料的低黏度族提供更多种类分子架构,诸如线性链、分支链和/或环状以及更广泛范围分子量,其又拓宽调配及工艺窗口。多官能性丙烯酸酯的一些示例展示于化学结构(D)(1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪)及(E)(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)中:



[0157] 形成交联的类型或交联剂、化学结构或机制不限于本公开的实施例。举例而言,含胺寡聚物可与丙烯酸部分经历迈克尔加成型反应而形成共价交联物,或胺基可与环氧基反应而产生共价交联物。在其他实施例中,交联可由离子键或氢键结形成。交联剂可含有线性链、分支链或环状分子片段,且可进一步含有寡聚和/或聚合片段,且可含有诸如氮及氧的杂原子。可有助于抛光垫组成物的交联化学化合物可购自各种来源,包括:美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich、美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的Sartomer USA、美国康乃狄克州托灵顿市的Dymax公司,及美国乔治亚州阿尔法利塔市的Allnex公司。

[0158] 如本文中所提及,反应性稀释剂可用作与高黏度官能性寡聚物混合的减黏度溶剂以达成适当黏度配方,继之以在暴露于固化能量时使稀释剂与较高黏度官能性寡聚物共聚合。在一个实施例中,当n为约4时,双酚A乙氧基化二丙烯酸酯的黏度在25℃下可以是约1350厘泊(cP),此黏度可能太高而无法实现3D打印工艺中此类材料的分配。因此,可能需要混合双酚A乙氧基化二丙烯酸酯与诸如低分子量丙烯酸酯之类的较低黏度反应性稀释剂以降低黏度至在25℃下为约1cP至约100cP,诸如在25℃下为约1cP至约20cP。所使用的反应性稀释剂的量视配方组分及稀释剂本身的黏度而定。举例而言,1000cP的反应性寡聚物可能需要配方重量的至少40%稀释以达成目标黏度。反应性稀释剂的示例展示于化学结构(F)(丙烯酸异冰片酯)、(G)(丙烯酸癸酯)及(H)(甲基丙烯酸缩水甘油酯)中:



F-G在25℃下的相应黏度分别为9.5cP、2.5cP及2.7cP。反应性稀释剂亦可以是多官能性的,且因此可经历交联反应或产生聚合物网状结构的其他化学反应。在一个实施例中,甲基丙烯酸缩水甘油酯(H)充当反应性稀释剂,且与双官能性脂族聚氨酯丙烯酸酯混合,因此混合物的黏度为约15cP。近似稀释因子可以从约2:1至约10:1,诸如约5:1。胺丙烯酸酯可添加至此混合物中,诸如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯,使得其为约配方的10重量%。将此混合物自约25℃加热至约75℃导致胺与环氧化物的反应,且形成丙烯酸化胺与丙烯酸化环氧化物的加成物。适合的自由基光引发剂(诸如Irgacure<sup>®</sup> 651)可随后以配方的2重量%添加,且混合物可通过适合的3D打印机分配,使得在基板上形成20微米厚的层。随后,使用强度为

约10mJ/cm<sup>2</sup>至约50mJ/cm<sup>2</sup>的扫描UV二极管激光,通过使滴或层暴露于约200nm至约400nm的UV光约0.1μs至约10秒,诸如约0.5秒而使此层固化,从而产生薄聚合物膜。可有助于3D打印抛光垫组成物的反应性稀释剂化学化合物可购自各种来源,包括美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich、美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的Sartomer USA、美国康乃狄克州托灵顿市的Dymax公司及美国乔治亚州阿尔法利塔市的Allnex公司。

[0159] 可有助于生产抛光垫的另一辐射固化方法为通过UV或低能量电子束发起的阳离子固化。含环氧基材料可以是阳离子可固化的,其中可通过诸如质子及路易斯酸之类的阳离子发起环氧基的开环聚合(ring opening polymerization;ROP)。环氧基材料可以是单体、寡聚物或聚合物,且可具有脂族、芳族、环脂族、芳脂族或杂环结构;且其亦可包括环氧基作为侧基或形成脂环族或杂环系统的基团。

[0160] 与自由基光聚合相比,UV发起阳离子光聚合展现几个优点,包括较低收缩、更好透明度、经由活性聚合的更好完全固化及无氧抑制。UV阳离子聚合涉及致使诸如环氧基之类的环基团开环的酸催化剂。有时称为阳离子开环聚合(cationic ring opening polymerization;CROP),此技术可使重要类别的单体聚合,这些单体无法通过自由基方法聚合,诸如环氧化物、乙烯基醚、丙烯基醚、硅氧烷、氧杂环丁烷(oxetane)、环缩醛及甲缩醛、环硫化物、内酯及内酰胺。这些阳离子可聚合单体包括亦可经由如本文中描述的碳碳双键而经历自由基聚合的不饱和单体,诸如甲基丙烯酸缩水甘油酯(化学结构H)。用UV光(约225nm至300nm)或电子束照射时产生光酸的光引发剂包括但不限于芳基鎓盐,诸如碘鎓盐及硫鎓盐,诸如三芳基硫鎓六氟磷酸盐,其可获自德国路德维希港的BASF(Irgacure<sup>®</sup>产品)。

[0161] 在一个实施例中,用于形成第一抛光元件204及第二抛光元件206及因此单一垫主体202的材料通过连续沉积及阳离子固化至少一种辐射可固化树脂前体组成物而形成,其中组成物含有具有环氧基的官能性聚合物、官能性寡聚物、单体和/或反应性稀释剂。混合自由基及阳离子固化系统可用于节省成本及平衡物理特性。在一个实施例中,第一抛光元件204及第二抛光元件206可通过连续沉积及阳离子及自由基固化至少一种辐射可固化树脂前体组成物而形成,其中组成物含有具有丙烯酸基团及环氧基的官能性聚合物、官能性寡聚物、单体、反应性稀释剂。在另一实施例中,为了获得一些阳离子固化系统中固有的透明度及无光吸收的优点,下文进一步论述的观察窗或CMP端点检测窗可由通过阳离子方法固化的组成物形成。在一些实施例中,所形成先进抛光垫中的一些层可通过使用阳离子固化方法而形成,而一些层可通过自由基固化方法而形成。

#### 加成型聚合物示例

[0162] 除前述丙烯酸自由基及阳离子环氧基聚合之外,其他“加成型”聚合反应及化合物可用于制备具有垫主体202、第一抛光元件204及第二抛光元件206的打印抛光制品,诸如CMP垫。在打印抛光制品中的聚合物层的工艺中,使用不含固体、液体或气体副产物的加成型聚合为有利的。据信,一或多种类型的副产物的产生可引起材料问题、结构问题及环境问题,诸如副产物截留、空隙形成、起泡及潜在有毒物质的释放。与加成型聚合工艺相比,缩合聚合反应可产生至少一种副产物,诸如水或其他化合物,且因此不为形成打印抛光制品的期望合成途径。除前述丙烯酸自由基及阳离子环氧聚合之外,有用且替代性加成型聚合包括但不限于硫醇-烯及硫醇-炔类型、与胺和/或醇的环氧基反应、迈克尔加成型、开环聚合(ring opening polymerization;ROP)及成环或狄耳士-阿德尔聚合(Diels-Alder

polymerization;DAP) 类型。一般而言并出于本公开的目的,“加成型”聚合反应可涉及至少一种化合物与另一种化合物的反应和/或使用电磁辐射形成具有期望特性的聚合物材料,但无副产物产生。此外,历经与另一种化合物的加成聚合反应的化合物在本文中亦可描述为“加成聚合物前体组分”,且亦可在涉及至少一种加成聚合物前体组分的合成材料形成工艺中称为“部分A”和/或“部分B”。

[0163] 重要地,诸如硫醇-烯及ROP类型之类的前述加成聚合可实现调谐及操控在产生打印聚合物层及抛光制品中重要的物理特性,包括但不限于:储能模量( $E'$ )、损耗模量( $E''$ )、黏性阻尼、回弹、压缩、弹性、伸长率及玻璃转变温度。应注意,本文中先前针对丙烯酸酯材料描述的许多基本合成配方和/或材料形成方案及化学基础对于下文论述的加成聚合物反应仍适用。例如,替代加成聚合物可含有有助于见于垫主体202中第一抛光元件204及第二抛光元件206中的材料的低储能模量、中储能模量及高储能模量 $E'$  特征的片段。在一个示例中,芳族基团可因由苯环赋予的一些局部刚度而向垫主体202赋予增加的刚性。亦据信,增加本文中描述的替代加成聚合物的烷基和/或醚链片段的长度将降低储能模量 $E'$ ,且因此产生具有增大的柔性的较软材料。替代加成聚合物亦可含有为脂族、芳族、寡聚的且可含有诸如氧之类的杂原子的R基团。替代加成聚合物亦可具有为单官能性、双官能性、三官能性、四官能性、五官能性和/或六官能性的R基团,且因此充当交联的焦点,该交联的操控可产生“软”或低储能模量 $E'$  材料,“中软”或中储能模量 $E'$  材料或“硬”或高储能模量 $E'$  材料。

[0164] 另外,加成聚合物及R基团可具有可含有负电荷和/或正电荷或可以是不带电荷的水溶性基团,包括但不限于:酰胺(amide)、咪唑(imidazole)、乙烯(ethylene)及丙二醇衍生物、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、磷酸酯、羟基及四级铵化合物。可聚合的一些水溶性化合物包括但不限于:1-乙烯基-2-吡咯烷酮(1-vinyl-2-pyrrolidone)、乙烯基咪唑、聚乙二醇二丙烯酸酯、丙烯酸、苯乙烯磺酸钠、Hitenol BC10<sup>®</sup>、Maxemul 6106<sup>®</sup>、丙烯酸羟乙酯及[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基三甲铵氯化物、3-烯丙氧基-2-羟基-1-丙烷磺酸钠、4-乙烯基苯磺酸钠、[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺丙基)铵氢氧化物、2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸、乙烯基膦酸、烯丙基三苯基磷氯化物、(乙烯基苯甲基)三甲铵氯化物、烯丙基三苯基磷氯化物、(乙烯基苯甲基)三甲铵氯化物、E-SPERSE RS-1618、E-SPERSE RS-1596、甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇三丙烯酸酯。

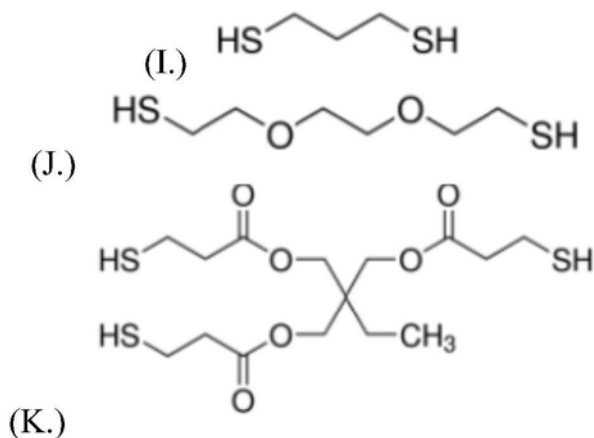
[0165] 在一些实施例中,加成聚合物可包括一或多种线性聚合物。这些类型的聚合物的示例可包括但不限于聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-共-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-共-丙烯腈)、聚(甲基丙烯酸甲酯-共-丙烯酸乙酯)及聚(甲基丙烯酸苯甲酯)。

[0166] 在一些实施例中,硫醇-烯类型加成反应可用于产生打印聚合物层及诸如CMP垫之类的抛光制品。硫醇-烯/硫醇-炔反应涉及通过自由基机制或离子机制在双键或三键上添加S-H键。硫醇-烯反应可视为硅氢加成反应的硫版本,且亦可用于产生经历与含不饱和碳碳键的化合物的聚合反应的以硫为中心的自由基物质。硫醇-烯加成聚合的优点包括:无氧抑制、聚合效率接近100%、与烯丙基(在丙烯酸之外)反应及高程度大分子结构控制,与常规丙烯酸自由基聚合形成的抛光制品材料相比,此高程度大分子结构控制又提供调谐所形成抛光制品的储能模量或损耗模量及 $\tan\delta$ 特性的能力。另外,可执行涉及具有丙烯酸基团及烯丙基的至少一种化合物的混合物的混合聚合以加宽材料的 $\tan\delta$ 并调节其机械特性,诸

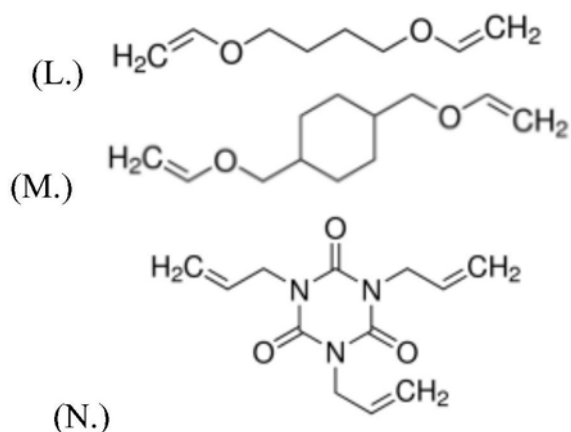
如柔性、伸长率及硬度,且节约成本及平衡诸如储能模量之类的物理特性。例如,在一个实施例中,脂族烯丙基醚可在沉积前在单个储集器中以25:75摩尔比与丙烯酸酯混合。在抛光制品的某些区中,丙烯酸化合物可用于增加固化之后的模量及交联,并达成低成本/摩尔的单体。

[0167] 图3D是根据本公开的实施例的可用于混合及分配一或多种树脂前体组分的喷嘴组件的示意性视图,这些树脂前体组分可含有加成聚合物前体或化合物,诸如用于硫醇-烯聚合的部分A及部分B。如图所示,滴喷射打印机306A可含有喷嘴314及各自递送至少一种树脂前体组分至混合区318的储集器315和储集器316。递送至混合区318的树脂前体组分在由紊流诱导性元件(turbulence inducing element)318a使用时混合,以形成含有混合的树脂前体组成物的混合物的一或多个滴319。紊流诱导性元件318a亦可包括混合树脂前体组分的螺旋弯曲路径。在另一个实施例中,混合物可在单个储集器中预混合并含在其中。混合之后,滴319被递送至基板的表面,诸如图3A至图3B及图3D中所示的抛光制品。在分配混合树脂前体组分之后,固化滴。应注意,图3D中所示的包含、混合及分配方案可适合于本文中描述的任何下列化学物质,例如,诸如用于打印抛光制品的硫醇-烯聚合。

[0168] 硫醇-烯加成聚合反应通常需要UV照射以固化分配滴,诸如波长在约150nm至约350nm之间(诸如254nm)、具有或不具有光引发剂(诸如Irgacure TPO-L<sup>®</sup>、二苯甲酮或二甲氧基苯基苯乙酮)的UV辐射。可用于通过硫醇-烯化学物质产生3D打印聚合物层的硫醇的示例为:(I.) 1,3-丙二硫醇、(J.) 2,2'-(伸乙二氧基)二乙硫醇及(K.) 三羟甲丙烷叁(3-巯基丙酸酯)。



可用于通过使用硫醇-烯化学物质产生打印聚合物层的不饱和化合物的示例包括:(L.) 1,4-丁二醇二乙烯基醚、(M.) 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚及(N.) 1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。



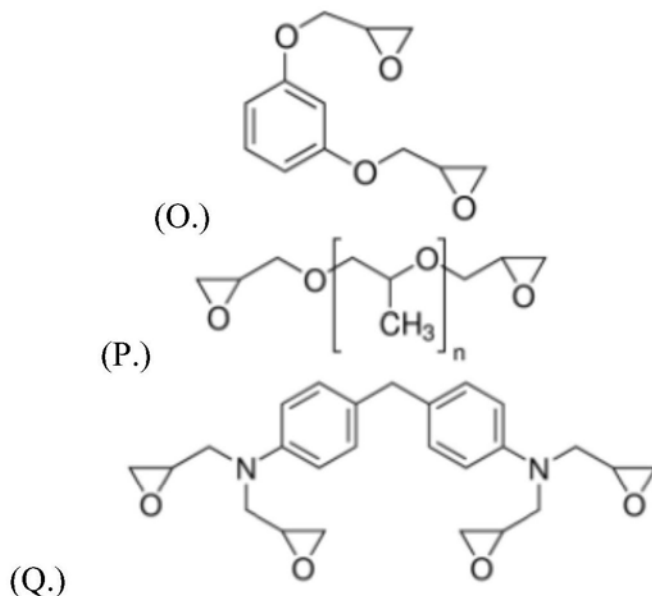
[0169] 经历硫醇-烯聚合反应的前述化学化合物充当非限制性说明示例且不意欲限制本公开的方面或本文中使用的制备硫醇-烯加成聚合物的方法。用于硫醇-烯聚合反应的化学化合物可获自诸如德国路德维希港的BASF、美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich及美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的Sartomer USA等供货商。

[0170] 胺及醇(亲核剂)与缺电子碳中心(electron deficient carbon center)(诸如见于环氧基中的那些缺电子碳中心)的反应是可用于产生打印聚合物层及诸如CMP垫之类的抛光制品的另一种类型的加成聚合(例如,热固性的)。对交联及链间键性质的控制向固化环氧基提供许多期望特征。这些特征包括对许多基板的极佳黏附性、高强度(可拉伸、压缩及弯曲)、耐化学性、耐疲劳性及耐腐蚀性。在处理中重要的未固化环氧树脂的特性(诸如黏度)以及固化环氧树脂的最终特性(诸如强度或耐化学性)可通过适当选择环氧基单体及固化剂或催化剂而优化。可改变胺及醇固化剂及环氧化物的化学结构以获得所需物理特性,诸如储能模量( $E'$ )、硬度、黏附性、柔性及伸长率。如先前所述,亦可选择不同程度的官能度以达成所需交联密度,且因此调谐所形成材料的物理特性,诸如储能模量( $E'$ )。

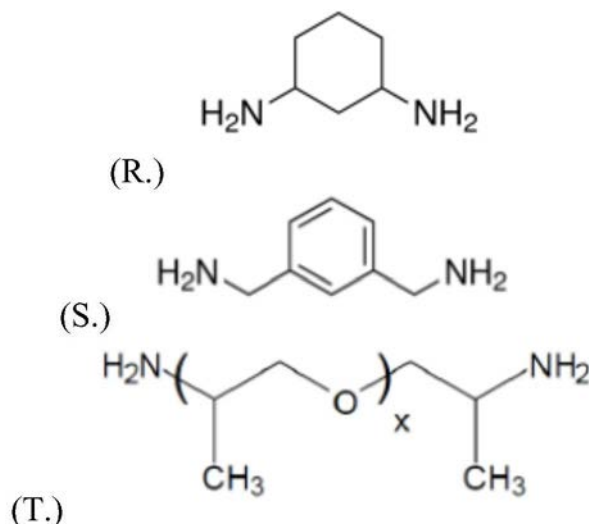
[0171] 在一个实施例中,胺-环氧基类型加成聚合反应可用于通过共混合部分A(例如二胺硬化剂)与部分B(例如双环氧化合物)而产生打印聚合物层及抛光制品。此举如先前描述及图3D所示而达成。在一个实施例中,在混合及分配一或多个混合滴之后,一或多个胺-环氧基加成聚合物层(大约1-200 $\mu\text{m}$ 厚)可随后通过使用诸如闪光氙气灯或IR激光器之类的热源将分配滴快速固化至固体状态而形成。各种热固化加速剂亦可用于固化环氧基热固性聚合物层以形成打印抛光制品,且这些热固化加速剂包括但不限于:苯脲、三氯化硼、胺复合物、咪唑、脂族双脲、酚及间苯二酚。在替代实施例中,单组分热固性配方可用于产生打印聚合物层及CMP垫,其从单个储集器分配。本文中,至少一种双环氧化合物或多官能性环氧化合物可在某一温度(诸如25 $^{\circ}\text{C}$ )下含于具有诸如二氰二胺(dicyanodiamide; DICY)之类的热潜在引发剂、具有或不具有诸如4,4'亚甲基双(苯基二甲基脲)之类的加速剂的单个储集器中。此类混合物可稳定一段时间,诸如几小时(视组分的反应性而定)直至施加热。如上文所指出,热可通过使用闪光氙气灯或IR激光器施加,其促成DICY化合物的活化且将其固化至固体状态。

[0172] 环氧基化合物或树脂可包括双酚-F缩水甘油醚、双酚-A缩水甘油醚、环氧化苯酚酚醛清漆树脂、环氧化甲酚酚醛清漆树脂、环氧化橡胶、环氧化油、环氧化胺甲酸乙酯(epoxidized urethane)、环氧基醚(epoxy ether)、多环脂族环氧树脂、多环芳族环氧树脂及其组合。环氧树脂可以是单体的、寡聚物的或聚合物的。通过明智选择环氧树脂并考虑化

学结构及环氧化或环氧基官能化的程度,可构建含模量可在所需的值范围内调节的聚合物层的打印抛光制品。在一个实施例中,环氧基改性聚氨酯或橡胶可与低黏度芳族环氧化合物、间苯二酚缩水甘油醚混合,以达成在从约25℃至约200℃(诸如75℃)的温度下在胺固化时所需的模量。可用于产生打印聚合物层环氧化物的进一步示例为:(O.)间苯二酚缩水甘油醚、(P.)聚(丙二醇)缩水甘油醚及(Q.)4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)。



[0173] 同样,大量胺化合物可用于产生打印聚合物层及CMP垫。胺可呈单体、寡聚物及聚合物形式,且每分子含有至少一个胺基,具有至少一个胺活性氢。适合胺包括但不限于:脂族胺、环脂族胺、聚醚胺、聚乙烯亚胺、树枝状胺及芳族胺。可用于产生打印聚合物层的胺的一些示例为:(R.)1,3-环己烷二胺、(S.)间-苯二甲胺及(T.)JeffamineD®。

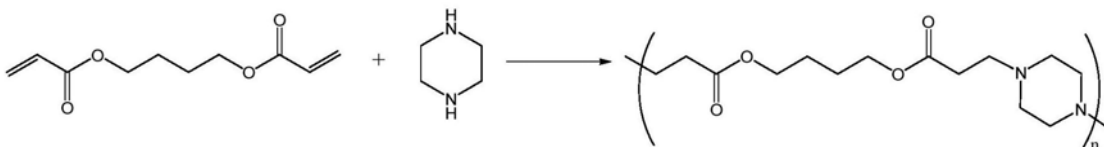


[0174] 可经历环氧基加成聚合反应的前述环氧基及胺化学化合物充当非限制性说明示例,且不限本公开的任何方面或本文中使用的经由打印工艺制备聚合物层或抛光制品的方法。可经历环氧基加成聚合反应的化学化合物可获自诸如德国路德维希港的BASF、美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich、美国纽泽西州穆尔斯顿的埃默拉尔德高性能材料公司(Emerald Performance Materials)的CVC热固性特别产品及美国德州伍德兰市的亨斯迈先进材料公司(Huntsman Advanced Materials)等供货商。



[0175] 诸如二胺之类的多官能性胺可用于其他加成聚合反应中。一种此类反应称为迈克尔加成反应(1,4-共轭加成),其中一级胺或二级胺与电子缺乏双键反应。具体而言,迈克尔加成为亲核剂与活化烯烃及炔烃官能团之间的反应,其中亲核剂添加于接近于拉电子及共振稳定化活化基团(诸如羰基)的碳碳多键。迈克尔加成亲核剂称为“迈克尔供体”,活化亲电子烯烃称为“迈克尔受体”,且两种组分的反应产物称为“迈克尔加成物”。迈克尔供体的示例包括但不限于:胺、硫醇、膦、碳阴离子及烷氧化物。迈克尔受体的示例包括但不限于:丙烯酸酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯腈、丙烯酰胺、顺丁烯二酰亚胺、氰基丙烯酸酯及乙烯砜、乙烯酮、硝基乙烯、 $\alpha,\beta$ -不饱和醛、乙烯基膦酸酯、丙烯腈、乙烯基吡啶、偶氮化合物、 $\beta$ -酮乙炔及乙炔酯。应进一步注意,任何数目的不同迈克尔受体和/或混合物可用于获得或调谐所需物理特性,诸如柔性、伸长率、硬度、韧度、模量,及制品的疏水性或亲水性。例如,迈克尔受体可以是单官能性、双官能性、三官能性及四官能性的,且各基团R可具有不同分子量、链长度及分子结构。类似地,迈克尔供体可基于前述特征选择或识别。在一个实施例中,打印抛光制品可使用如反应示例1所示的二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯(10.1mmol),及二胺哌嗪(10mmol)产生。

反应示例1.



如图3D中所示,在一个实施例中,二丙烯酸酯及二胺可驻留于两个独立的储集器315、316中,且随后可在弯曲路径分配喷嘴314的混合区318混合并作为滴进行分配,且随后用氩气闪光灯热固化而形成聚合物层。

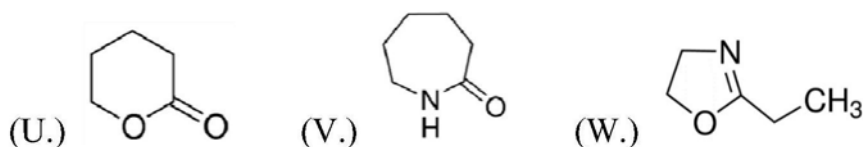
[0176] 存在大量可用于产生迈克尔加成聚合物的有用丙烯酸酯,包括但不限于先前描述的丙烯酸酯A-H。类似地,含有至少两个一级胺或二级胺基团的胺可包括但不限于先前描述的胺R-T。这些化合物的来源包括美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich、美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的Sartomer USA、美国康乃狄克州托灵顿市的Dymax公司、美国乔治亚州阿尔法利塔市的Allnex公司、德国路德维希港的BASF及美国德州伍德兰市的亨斯迈先进材料公司。

[0177] 在另一个实施例中,打印抛光制品可使用开环聚合(ROP)产生。ROP涉及使环单体开环而产生线性链、分支链及网状结构聚合物材料。可用于ROP的环单体包括但不限于烯炔、醚、硫醚、胺(例如氮丙啶(aziridine)及恶唑啉(oxazoline))、硫内酯、二硫化物、硫化物、酸酐、碳酸酯、硅树脂、磷腈及亚膦酸环氧化物、缩醛及甲缩醛、内酯及内酰胺。环ROP起始材料或起始试剂可以是多官能性、单体、寡聚物、聚合物及分支的,且可通过任何数目的机制开环,包括:自由基ROP(radical ROP;RROP)、阳离子ROP(cationic ROP;CROP)、阴离子ROP(anionic ROP;AROP)及开环易位聚合(ring-opening metathesis polymerization;ROMP)。

[0178] 在大多数情况下,ROP聚合不产生诸如水之类的不良副产物,且可向正常产生水副产物的聚合物提供“干(dry)”路径,诸如常规可产生聚碳酸酯的缩合聚合。例如,烯酮缩醛(ketene acetal)的ROP可产生不含水副产物的有用聚酯。如上文所提及,另一种示例为涉

及带正电荷中间体或阳离子中间体(阳离子ROP或CROP)的ROP,其可产生聚合物,包括聚缩醛(polyacetal)、1,3,5-三恶烷(1,3,5-trioxane)与环氧烷(oxirane)或1,3,5-三恶烷与1,3-二恶茂烷(1,3-dioxolane)的共聚物、聚四氢呋喃、四氢呋喃与环氧烷的共聚物、聚(3,3-双(氯-甲基)氧杂环丁烷)(poly(3,3-bis(chloro-methyl) oxetane))、聚硅氧烷、次乙亚胺(ethyleneimine)与聚磷腈(polyphosphazene)的聚合物。由ROP产生的其他有用聚合物包括但不限于:聚环辛烯、聚碳酸酯、聚降冰片烯、聚氧化乙烯、聚硅氧烷、聚次乙亚胺、聚乙交酯及聚乳酸。

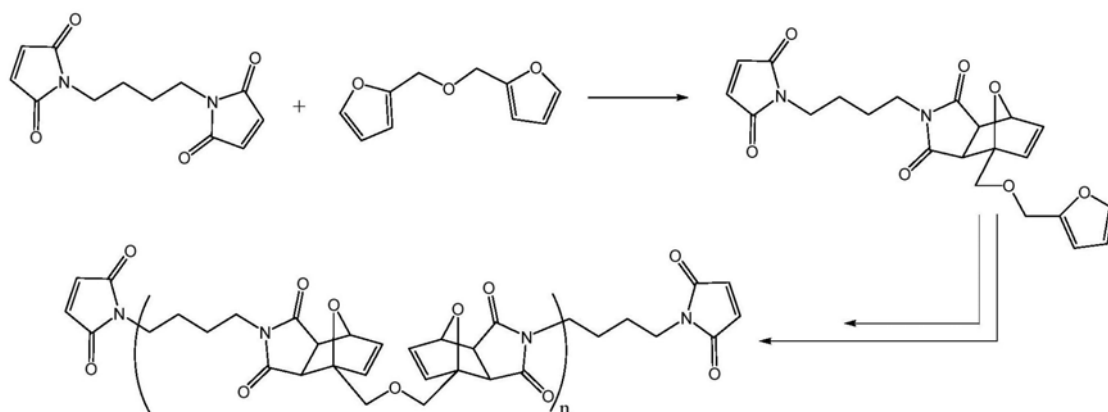
[0179] 通过明智选择环ROP前体化学结构,诸如环尺寸、侧基取代基以及官能化的程度,可调谐打印抛光制品的物理特性,诸如柔性、伸长率、硬度及韧度、储能模量( $E'$ )及所形成制品的疏水性或亲水性。可用于产生打印抛光制品的ROP环单体的示例包括:(U.)产生聚酯的 $\delta$ -戊内酯、(V.)产生聚酰胺的 $\epsilon$ -己内酰胺及(W.)产生聚恶唑啉的2-乙基-2-恶唑啉。



[0180] 在本公开的进一步实施例中,狄耳士-阿德尔(Diels-Alder, DA)反应可用于产生打印抛光制品(printed polishing article)。经典DA反应为共轭二烯与第二组分(“亲二烯体(dienophile)”)之间的[4+2]环加成(cycloaddition)反应,得到稳定的环己烯衍生物(“加成物(adduct)”)。二烯及亲二烯体的选择可包括含复杂官能团和/或受保护或潜在官能团的环、杂环及高度取代材料。二烯可理解为其中两个双键由一个单键隔开的任何共轭二烯,且亲二烯体可以是具有较佳接近拉电子基团(electron withdrawing group)的双键的化合物。二烯前体可由含共轭二烯的任何5员至8员环构成,共轭二烯中所有环成员为共轭二烯系统中的碳原子或碳原子与选自氮、氧、硫及其混合的杂原子的混合物。环原子可未经取代或含有供电子取代基(例如,烷基、芳基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、胺基、烷基取代胺基、芳基取代胺基、烷氧基取代胺基及类似基团)。亲二烯体可由能够历经DA反应的任何不饱和基团构成。如所提及,亲二烯体可以未经取代或经拉电子基团取代,拉电子基团诸如氰基、酰氨基、羧基、羧基酯、硝基或含拉电子基团的芳族环。或者,亲二烯体可以是与一或多个拉电子基团共轭的环结构内的双键。DA反应亦可显示热可逆特征,其允许通过提高温度而发生加成物的去耦合。出于本公开的目的,适合的二烯及亲二烯体可以是能够参与在典型使用者环境中可能遇到的温度(诸如见于抛光工艺期间的温度)下不可能经历逆向或“反转(retro)”DA反应的DA反应的任何此类材料。在一个实施例中,抛光制品可在远高于抛光工艺期间可见的温度的温度下循环回单体。

[0181] 在一个实施例中,狄耳士-阿德尔反应可用于产生打印聚合物层及诸如CMP垫之类的抛光制品。如反应示例2所例示,双顺丁烯二酰亚胺化合物可与二呋喃化合物反应而形成聚合物:

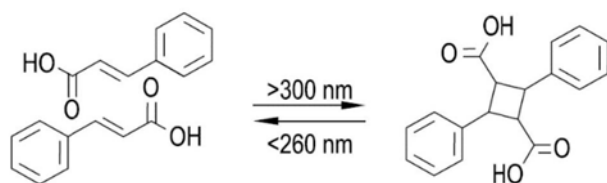
反应示例2:



对于聚合,二烯及亲二烯体分子的要求为其分别含有由一或多个连接基团隔开的至少两个二烯或亲二烯体反应性位点。而且,DA聚合反应产物可涵盖线性链共聚合物、分支链聚合物或共聚合物、嵌段共聚合物,星形或树枝状聚合物。二烯及亲二烯体化合物的一个来源为美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich。

[0182] 在本公开的实施例中,含光响应基团(photoresponsive group)的芳族化合物可用于产生聚合物层及打印抛光制品。当暴露于UV光时,光响应基团可参与聚合和/或聚合物的部分和/或更大聚合物网状结构的键结。此类型的反应可由在应用适当波长的光(若需要)后可逆转的 $[4\pi+4\pi]$ 或 $[2\pi+2\pi]$ 环加成机制进行。在 $[4\pi+4\pi]$ 或 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应的情况下,两种烯之间可发生光二聚合而形成环丁烷二聚体。有用的光响应单体、寡聚物及聚合物可含有光响应基团,包括但不限于:蒽(anthracene)、肉桂酸、香豆素、胸腺嘧啶(thymine)及二苯乙烯基团,其可通过 $[4\pi+4\pi]$ 或 $[2\pi+2\pi]$ 环加成机制反应。一个说明性示例为反应示例3,其中肉桂酸历经 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应而产生环丁烷基。应注意,当暴露于UV光源或其他形式的适当波长辐射时,使用经历 $[4\pi+4\pi]$ 或 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应的多官能性单体及寡聚物,此类键形成反应可用于产生聚合物材料。 $[4\pi+4\pi]$ 或 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应的一个示例可包括反应示例3:

反应示例3:

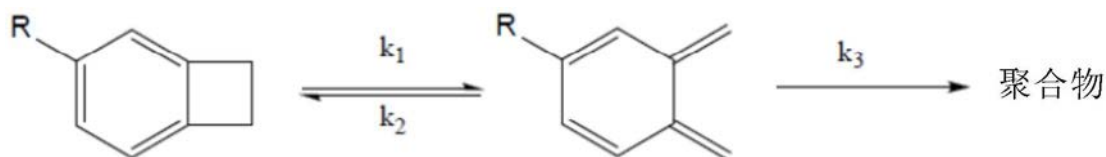


[0183] 一般而言, $[4\pi+4\pi]$ 或 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应或聚合将以约 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$ 与约 $500\text{J}/\text{cm}^2$ 之间的辐射暴露水平于UV辐射波长下发起,历经约0.1秒与约100秒之间的时间段。可调节UV辐射剂量及强度以达成所需转换水平,此可视膜厚度及其他因素而定。UV辐射可由任何UV源提供,诸如汞微波弧灯(例如,H灯泡、H+灯泡、D灯泡、Q灯泡及V灯泡类型的灯)、脉冲氙气闪光灯、高效UV光发光二极管阵列及UV激光器。若需要,可使用适合的光学元件以将辐射图案化至或将暴露约束至仅所需区域。UV辐射可具有约170nm与约500nm之间的波长。用于光反应的有用温度范围可以从约 $-25^\circ\text{C}$ 至约 $25^\circ\text{C}$ 。这些化合物的来源包括美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich。

[0184] 在本公开的另一个实施例中,苯环丁烯(benzocyclobutene;BCB)化合物可用于产生打印抛光制品,诸如CMP垫。苯环丁烯化合物为每分子含有至少一个BCB基团的热可聚合

单体。如反应示例4所示,第一平衡步骤涉及BCB四员环的热活化开环,以提供高度反应性邻苯二甲基( $k_1/k_2$ )。此反应性中间体随后容易历经 $[2\pi+4\pi]$ DA反应( $k_3$ )而形成聚合物。

反应示例4:



视其官能性而定,BCB可经聚合而产生热固性或热塑性材料,且可在滴分配之后,使用诸如氙气闪光灯或IR激光器之类的任何适合方法固化。聚合物通常在见于抛光工艺的温度下展现优良热稳定性及机械特性的保持。本领域技术人员将了解可改变BCB的化学结构以获得所需物理特性,诸如最适于抛光制品的储能模量( $E'$ )、硬度、黏附性、柔性及伸长率。BCB化合物的来源包括美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich及美国密执安州米德兰市的Dow Chemical公司(Cyclotene<sup>®</sup>)。

[0185] 通常,当在先进抛光垫的正常使用期间施加负载时,用于在先进抛光垫内形成更刚性材料的配方形成通常不具有所需水平的伸长率的材料。在一些实施例中,为解决此问题,可能需要将弹性体材料引入配方且因此引入固化材料中,使得可增加所形成材料的伸长率,同时维持所需拉伸强度。在一些情况下,这些改良材料可通过使用基于聚氨酯寡聚物甲基丙烯酸酯的材料与丙烯酸单体组合来达成。为防止固化所分配的新配方的能力的任何降级,可使用放热型材料。

#### 互穿型聚合物网状结构

[0186] 如上文所述,本文中描述的增材制造工艺能够使具有所需特性的材料组成物特定放置于先进抛光垫的特定垫区域中,使得可组合所沉积组成物的特性以产生特性为个别材料的特性的平均或特性的“复合(composite)”的抛光垫。在本公开的另一方面中,已发现特性的平均或特性的“复合”可通过明智选择选自但不限于表3中的那些材料的树脂前体组分或本文中描述的其他相关树脂前体组分,通过在层内和/或逐层地产生或制出材料的“互穿型聚合物网状结构(interpenetrating polymer network)”,而在层内和/或逐层地进行独特调谐或调节。

[0187] 互穿型聚合物网状结构(IPN)可定义为网状结构中两种或更多种聚合物与在另一种聚合物存在下合成的聚合物中的至少一者的掺合物。此可产生“物理交联(physically crosslinked)”网状结构,其中一种聚合物的聚合物链与另一种聚合物形成的网状结构缠结和/或穿透另一种聚合物形成的网状结构。各个体网状结构保持其个体特性,使得可达成包括 $E' 30$ 、 $E' 90$ 、 $E' 30/E' 90$ 、强度、韧度、压缩及伸长率的特性的协同改良。IPN可区别于聚合物掺合物之处为IPN可膨胀,但无法溶解于溶剂中,且其中材料潜变及流动被抑制。在一些情况下,由于密切的聚合物缠结和/或网状结构结构,IPN可称为“聚合物合金(polymer alloy)”,通过IPN可将聚合物掺合物制成化学兼容和/或极佳地混合的,以达成所需相形态及相关特性。IPN可通过其多连续结构而区别于其他多种系统或网状结构,此多连续结构理想地通过物理缠结或使密切物理接触但彼此可化学键结或不化学键结的至少两种聚合物交错而形成。

[0188] 在本公开的实施例中,IPN用于调谐及调节抛光垫的特性,以在层内和/或逐层地

产生特性的所需复合,诸如包括E' 30、E' 90、E' 30/E' 90、强度、韧度、压缩及伸长率的那些特性。在一些实施例中,聚合物可以约1重量%至约50重量%之间,诸如约5重量%至约25重量%之间及约10重量%,添加至配方混合物或树脂前体组分的混合物。重要地,聚合物的分子量、链长度及分支因包括聚合物可混溶性(miscibility)及混合物黏度的此类因素而可在聚合物的重量百分比中起作用。例如,线性聚合物可比分支聚合物产生更黏性的混合物。在一些实施例中,预固化混合物中的聚合物可对UV光具有惰性,且可不参与与诸如单体或寡聚物之类的其他官能性树脂前体组分的聚合。在其他实施例中,所添加的聚合物可含有化学官能性或基团,诸如丙烯酸基及环氧基,其可参与与诸如单体或寡聚物之类的树脂前体组分的聚合。在本公开中,人们不限制IPN合成的方法,亦不限制用于产生IPN的树脂前体组分或聚合物的类型。

[0189] 在本公开的进一步实施例中,可产生IPN,其中线性聚合物可捕获于可产自诸如单体或寡聚物之类的树脂前体组分的UV光聚合的生长中的交联网状结构中。在一种情况下,在亦含有可具有低伸长率的硬交联材料材料的IPN内可维持线性聚合物的特性(例如伸长率),从而产生整体特性的“复合”特性或平均。视IPN中的软、中硬或硬的相或材料的连续性、分布及重量百分比或摩尔百分比而定,IPN可展现宽广范围的特性,诸如增强的橡胶样特性至硬高冲击塑料特性。在本公开的一些实施例中,可产生具有高柔性、伸长率(例如100%至400%)及韧度( $\geq 2\text{Mpa}$ )的含IPN的抛光垫。在一些实施例中,产生含有诸如聚(甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯)(表3的A3)的聚合物的IPN,此聚合物可用于增加抛光垫的伸长率,同时维持适当拉伸强度。表8中呈现表示这些实施例的一些实验。表8的项目1充当无A3聚合物的实验对照(非-IPN),项目2-3表示在涉及增加IPN中A3的重量百分比的不同条件下产生的IPN。结果表明在抛光垫中使用IPN的效用。此表中所示的拉伸-伸长率结果是根据ASTM D638拉伸测试方法的。

表8

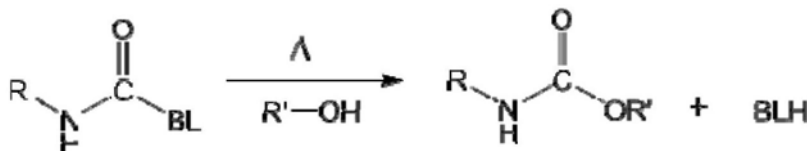
项目 编号	材料组成物(见 表 3 参考名称)	配方组成 (wt %)	黏度 (cP) 70°C	拉伸强 度(Mpa)	伸 长 率 (%)	弹性 回复
1	O8:A3:M2:P5	10:0:90:2	4.5	0.60	~100	是
2	O8:A3:M2:P5	10:5:85:2	9.4	1.5 - 1.9	162-211	是
3	O8:A3:M2:P5	10:10:80:2	25.5	1.5-2.0	283-350	是

[0190] 在本公开的进一步实施例中,IPN可使用形成垫主体202的各部分的两种或更多种聚合物材料形成,诸如包括胺甲酸乙酯(urethane)、酯、硫醇-烯及环氧基聚合物的掺合材料。相信聚氨酯丙烯酸酯与含小于5%环氧基的环氧基聚合物的混合物将产生其中环氧基聚合物用作针对聚氨酯丙烯酸酯网状结构的可塑剂的材料。然而,相信胺甲酸乙酯与含大于5%环氧基的环氧基聚合物将产生一种材料,其中环氧基聚合物将与影响所形成材料的机械特性(诸如伸长率%、硬度及极限拉伸强度)的聚氨酯丙烯酸酯网状结构交错。可用于形成IPN的材料的其他示例包括聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯)、聚(甲基丙烯酸异丁酯)、聚(甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯、聚(苯乙烯-共- $\alpha$ -甲基苯

乙烯)、聚(丙烯酸第三丁酯-共-丙烯酸乙酯-共-甲基丙烯酸)、聚(甲基丙烯酸苯甲酯)。

[0191] 在一些实施例中,配方混合物或树脂前体组分的混合物可含有约5%与约50%之间的完全溶解入在增材制造工艺(例如,3D打印工艺)期间通过沉积硬件(诸如打印头)分配的配方中的热塑性聚合物。相信在光固化之后含热塑性聚合物配方将易于形成与热塑性聚合物交错而形成互穿型聚合物网状结构的聚合物。在一个示例中,用于形成IPN的热塑性聚合物包括线性链聚合物,诸如聚氨酯、聚酯、聚醚、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯、聚丙烯、PEEK、PEKK。添加热塑性聚合物以形成IPN将易于改良固化材料的机械性能,包括储能模量、损耗模量、拉伸强度、伸长率及柔性。由于UV固化期间甲基丙烯酸酯聚合物链与甲基丙烯酸酯单体的合并为极其困难,因此预聚合甲基丙烯酸酯单体可通过此线性链聚合物的溶解而容易地引入滴配方中。

[0192] 在一些实施例中,增材制造工艺可替代性地或亦可包括使用可喷射树脂前体组成物,其包括20-70%光可固化寡聚物/单体及30-80%打印后热可固化(例如,退火)寡聚物/单体。光可固化部分主要为基于丙烯酸酯(聚酯/聚醚)的配方,且热可固化部分包括具有二醇的封闭型异氰酸酯,其允许基团在异氰酸酯与二醇的反应中所得的升高退火温度下解封闭,以形成胺甲酸乙酯,诸如以下反应示例中的情况:



解封闭基团的示例包括分别具有170℃、140℃及170℃解封闭温度的酚、肟及己内酰胺。封闭异氰酸酯的其他示例包括用苯酚或二乙肟封闭的(甲基)丙烯酸异氰酸根合乙酯,其由(甲基)丙烯酸异氰酸根合乙酯加成苯酚或二乙肟而制备。相信这些类型的树脂前体组成物将允许高选择性网状结构形成,不同于当前大多数的具有基于由电磁辐射(例如,UV光)的递送提供的能量预算的选择性的光可固化墨水。因此,通过控制所需配方组成物,可更好控制或定制使用这些树脂前体组成物的所形成材料的机械特性,以满足先进抛光垫内组分的所需需求。

[0193] 在一个实施例中,打印聚合物层可含有用于提高存在于形成先进抛光垫200中的选定材料层的一或多个垫特性的无机和/或有机颗粒。由于3D打印工艺涉及每层至少一种组成物的逐层连续沉积,因此亦可能需要另外沉积安置于垫层上或垫层内的无机或有机颗粒以获得某一垫特性和/或执行某一功能。无机或有机颗粒的尺寸可在1纳米(nm)至100微米(μm)范围内,且可在通过滴喷射打印机306分配之前以1重量%与约50重量%(wt%)之间的比添加至前体材料中或添加至未固化打印层中。无机或有机颗粒可在先进抛光垫形成工艺期间添加以改良极限抗张强度、改良屈服强度、改良一定温度范围内的储能模量的稳定性、改良热传递、调节表面ζ电势和/或调节表面的表面能量。颗粒类型、化学组成物或尺寸及所添加颗粒可因应用或待达成的所需效果而改变。在一些实施例中,颗粒可包括金属间化合物、陶瓷、金属、聚合物和/或金属氧化物(诸如二氧化铈、氧化铝)、二氧化硅、氧化锆、氮化物、碳化物或其组合。在一个示例中,安置于垫上、垫上方或垫内的无机或有机颗粒可包括高性能聚合物的颗粒,诸如PEEK、PEK、PPS及改良先进抛光垫的机械特性和/或热导率的其他类似材料。在3D打印抛光垫中整合的颗粒亦可充当交联的焦点,视装载重量百分比

而定,其可产生更高储能模量 $E'$ 。在另一示例中,含诸如二氧化铈之类的极性颗粒的聚合物组成物可在垫表面处具有对极性材料及液体(诸如CMP浆料)的进一步亲和力。

#### 先进抛光垫特性

[0194] 形成具有包括至少一个第一抛光元件204及第二抛光元件206的垫主体202的先进抛光垫200的优点为能够形成具有在由单一材料组成物形成的垫主体中不存在的机械、结构及动态特性的结构。在一些实施例中,需要形成包括至少一个区域的抛光主体202,在此区域中第一抛光元件204安置于第二抛光元件206的一部分(例如,图2A中的部分212A)上方且由其支撑。在此配置中,两种材料及结构配置的特性组合可用于形成具有所需机械、结构及动态特性及相对常规抛光垫设计改良的抛光性能的先进抛光垫。

[0195] 可选择第一抛光元件204和/或第二抛光元件206中的材料及材料的化学结构以通过使用前述化学物质达成“调谐的”主体材料。用此“调谐的”主体材料形成的先进抛光垫200具有各种优点,诸如改良的抛光结果、降低的制造成本及延长的垫寿命。在一个实施例中,当作为整体进行测量时,先进抛光垫200的硬度可在约25肖氏A与约75肖氏D之间,抗张强度在5MPa与约75MPa之间,断裂伸长率在约5%与约350%之间,剪切强度高于约10MPa且储能模量 $E'$ 模量在约5MPa与约3000MPa之间。

[0196] 如上文所论述,可选择用于第一抛光元件204和/或第二抛光元件206中的具有不同机械特性的材料以在抛光基板上达成改良的抛光结果。可通过选择抛光元件形成工艺期间使用的不同材料、材料组成物和/或挑选不同后沉积处理步骤(例如,固化工艺)来产生存在于所形成的第一抛光元件204和/或第二抛光元件206中的材料的机械特性,诸如储能模量 $E'$ 。在一个实施例中,第二抛光元件206可具有较低硬度值及较低储能模量 $E'$ 值,而第一抛光元件204可具有较高硬度值及较高储能模量 $E'$ 值。在另一实施例中,可在各抛光元件204、206内和/或在抛光垫的抛光表面上的各种不同位置处调节储能模量 $E'$ 。在一个实施例中,第一抛光元件204的硬度可以是约40肖氏D标度至约90肖氏D标度。第二抛光元件206的硬度值可在约26肖氏A标度与约95肖氏A标度之间。第一抛光元件204及第二抛光元件206可各自包括在单一垫主体202内的多个边界处共同混合及化学结合在一起的不同化学组成物。

[0197] 在一些实施例中,用于形成第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料的硬度、储能模量 $E'$ 和/或损耗模量 $E''$ 各自经配置以改良抛光垫的一或多个抛光工艺参数和/或寿命。在一些配置中,用于形成先进抛光垫内的第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料的硬度、储能模量 $E'$ 和/或损耗模量 $E''$ 经配置以提供改良的抛光速率及抛光均匀性(例如,WiW均匀性、WtW均匀性)。已发现,通过控制第二抛光元件206的硬度非常有助于改良所形成的先进抛光垫的抛光均匀性及抛光速率,所述第二抛光元件206大体上如图1F至图1G、图2A以及图2C所示般置放,以支撑第一抛光元件。图6A至图6B总体上示出结构类似于图2A所示的先进抛光垫构造的先进抛光垫(即,样本1、样本2及样本3)内的抛光元件的不同材料硬度的影响。图6A示出先进抛光垫(例如,样本1、样本2及样本3)的被类似配置的第二抛光元件的抛光速率对比不同材料硬度的影响的曲线图。应注意,在各样本中,用于收集所示数据的先进抛光垫结构包括被类似配置的第一抛光元件204(例如,材料及结构形状),同时第二抛光元件206的材料特性(例如,硬度)通过调节第二抛光元件206内硬材料配方的滴与软材料配方的滴的材料组成物比而改变。在这些示例中,形成用于各样本的第一抛光元件204,使



得其硬度大于第二抛光元件206的硬度,且其具有的肖氏D硬度为约80且储能模量在1700MPa与2000MPa之间。如图6A所示,应注意样本2及样本3(分别具有80肖氏A硬度及70肖氏A硬度,13MPa储能模量及5MPa储能模量)相比于具有90肖氏A硬度及43MPa储能模量的样本1具有相对较高的平均材料移除速率。然而,如图6B所示,相比于样本1及样本2,样本3具有最高抛光速率均匀性。展现高抛光速率非均匀性的先进抛光垫,诸如相比于样本3的样本1及样本2,将使基板上的最终抛光结果非均匀。因此,在一些实施例中,需要调节第二抛光元件206内一或多个层中的材料组成物比以达成小于90肖氏A硬度的硬度。在一些配置中,调节第二抛光元件206内一或多个层中的材料组成物比,以达成小于80肖氏A硬度的硬度,诸如小于70肖氏A硬度、或小于60肖氏A硬度、或小于50肖氏A硬度、或甚至小于40肖氏A硬度的硬度。在一些配置中,调节第二抛光元件206内一或多个层中的材料组成物比,以达成10肖氏A硬度与80肖氏A硬度之间的硬度,诸如10肖氏A硬度与70肖氏A硬度之间、或甚至20肖氏A硬度与60肖氏A硬度之间的硬度。在一些替代实施例中,可期望改变用于形成第二抛光元件206的配方中的至少一个配方的树脂前体组成物,以便调节形成第二抛光元件206的材料硬度。

[0198] 出于本公开的目的且不意欲限制本文中提供的本公开的范围,表2中概括了用于先进抛光垫200中第一抛光元件204及第二抛光元件206的在30℃及90℃下具有所需低、中和/或高储能模量 $E'$ 特性( $E'$  30)及( $E'$  90)的材料:

表2

	低储能模量组成物	中储能模量组成物	高储能模量组成物
$E'$ 30	5MPa-100MPa	100MPa-500MPa	500MPa-3000MPa
$E'$ 90	<17MPa	<83MPa	<500MPa

[0199] 在先进抛光垫200的一个实施例中,多个第一抛光元件204经配置以突出于一或多个第二抛光元件206上方,使得在抛光工艺期间使用第一抛光元件204的抛光表面208抛光基板110的表面。在一个实施例中,为了在主体材料抛光步骤期间保证所需的平坦度、抛光效率及减少的凹陷,需要形成第一抛光元件204,其在抛光工艺期间使基板的表面与具有诸如表2中定义的高储能模量 $E'$ 的材料接触。然而,在一个实施例中,为了在磨光或残余材料清洁步骤期间保证所需的平坦度、抛光效率及减少的凹陷,可能需要形成第一抛光元件204,其在抛光工艺期间使基板的表面与具有低或中储能模量 $E'$ 的材料接触。

[0200] 在一些实施例中,调节第一抛光元件204的储能模量以使垫上光(pad glazing)的效应最小化,垫上光使得在不对所使用的抛光垫的上光表面进行打磨工艺(即,垫调节)的情况下,抛光工艺的移除速率随时间降低。相信垫上光由接触基板表面的材料的塑性变形而引起,其与剪切模量( $G'$ )成反比,因为垫表面上的剪切力引起接触材料的“冷流动”或塑性变形。对于各向同性固体,剪切模量一般通过以下方程与储能模量相关: $G' = E' / 2(1+\nu)$ ,其中 $\nu$ 为泊松比。因此,用于形成具有低剪切模量且因此具有低储能模量的第一抛光元件204的材料将具有较快塑性变形速率且因此具较快上光区域形成速率。因此,亦需要形成材料具有如上文所定义的高储能模量 $E'$ 和/或硬度的第一抛光元件204。

[0201] 为了保证可通过使用垫调节工艺而使抛光垫的上光表面更新,亦需要用于形成第一抛光元件204的材料具有所需抗张强度及断裂伸长百分率。在一些实施例中,用于形成第一抛光元件204的材料的极限抗张强度(ultimate tensile strength;UTS)在约250psi与

9,000psi之间。据信用于形成第一抛光元件204的材料的UTS愈高,执行垫调节工艺之前、期间或之后抛光垫材料愈耐久且微粒形成倾向愈小。在一个示例中,用于形成第一抛光元件204的材料的UTS在约5,000psi与9,000psi之间。在一些实施例中,用于形成第一抛光元件204的材料的断裂伸长率在约5%与200%之间。据信用于形成第一抛光元件204的材料的断裂伸长率愈低,材料将愈少变形,且因此愈容易维持允许磨料捕获及浆料运送的表面微小纹理或粗糙。在一个实施例中,在约5%与约40%之间调节用于形成经配置以触碰基板抛光表面的第一抛光元件204的材料的断裂伸长率。

[0202] 亦需要提供具有所需阻尼特性的抛光垫以减少抛光期间的垫的弹性回弹,弹性回弹可在处理期间引起凹陷及与垫的环状变形相关的其他负面属性。因此,为了补偿高储能模量 $E'$ 材料在抛光期间接触基板表面的需要,置放来支撑第一抛光元件204的第二抛光元件206由具有较低储能模量 $E'$ 的材料形成。

[0203] 在一个示例中,先进抛光垫200可包括图7A中图示的 $\tan\delta$ 特性。图7A包括第一抛光垫材料(例如,曲线791)、第二抛光垫材料(例如,曲线792)及先进抛光垫配置(例如,曲线793)的 $\tan\delta$ 数据(1Hz,变化速率5°C/分钟),此先进抛光垫配置含有包括第一抛光垫材料(例如,软材料)或第二抛光垫材料(例如,硬材料)中的任一者的区域。如图所示, $\tan\delta$ 数据含有针对第一及第二材料的独立且离散的 $\tan\delta$ 峰,如曲线791及792所展示。相比而言,针对先进抛光垫材料的 $\tan\delta$ 峰(曲线793)变宽且合并,其指示诸如存在于第二抛光元件206中的第一抛光垫材料与诸如存在于第一抛光元件204中的第二抛光垫材料之间的分子级混合、链缠结(chain entanglement)、化学键结和/或组成梯度。已发现,在30°C与90°C之间的温度下,在约0.1与约3之间的 $\tan\delta$ 最大值有助于使得凹陷量、平坦化效率及其他相关抛光非均匀性最小化。

[0204] 为了进一步控制工艺可重复性,在先进抛光垫中可控制的另一参数为垫材料的“回复率”。图7C示出随温度变化的储能模量 $E'$ 曲线图,其获自可形成第一抛光元件204或第二抛光元件206的部分的材料的大量模拟抛光循环。曲线图780包括多个曲线,其在各抛光循环期间测量在抛光垫自约30°C的起始温度加热至约90°C的最终稳定状态抛光温度(例如,储能模量值788)时以及在垫自约90°C冷却至约30°C的最终温度时储能模量 $E'$ 自最初起始储能模量值776的下降。出于说明目的且为清楚论述,图7C中的曲线图示出三个抛光循环的数据,其包括第一抛光循环,包括曲线782及783;第二抛光循环,包括曲线784及785;及第三抛光循环,包括曲线786及787。如图7C中所展示,在各循环777-779结束时,所测量储能模量因存在于抛光垫材料和/或聚合物材料键结结构的至少部分的重新配置中的松弛而下降,当在抛光工艺期间施加较高负载时其可能出现于较高抛光温度下。大量连续循环之后材料回复的程度称为材料的“回复”能力。回复通常测量为自起始点776至稳定平衡点779的材料特性(例如,储能模量)量值的下降百分率,其在抛光循环中的同一点上测量。回复率可通过测量结束值789与起始值790的比乘以一百来计算。为了保证抛光工艺稳定性,一般需要抛光垫中的材料回复率尽可能大,且因此相信回复率需为至少大于50%,或甚至大于或等于约70%,这些值使用经配置以模拟CMP工艺的动态机械分析(dynamic mechanical analysis;DMA)测试获得。在一个示例中,DMA测试时长在约5-10分钟之间,诸如时长约8分钟,且最大温度变化速率为约5°C/分钟,其意欲模拟标准CMP工艺。DMA测试用于仿真因基板、浆料、扣环及抛光垫之间的摩擦而发生于抛光器上的垫加热。热量倾向于在抛光进行时

积聚,且随后在基板处理步骤之间因正常流体对流或热量远离垫的传导而骤冷。在一些实施例中,为了保证抛光垫具有所需回复率且因此保证抛光工艺稳定,需要调节前体配方的组成物和/或固化工艺参数,从而控制所形成的层中的应力和/或交联程度。在一些实施例中,亦可需要热处理、等离子体处理、化学处理先进抛光垫的表面和/或将其暴露于电磁辐射,以在用于抛光工艺之前改良表面和/或整体材料特性。在示例中,可需要热处理先进抛光垫的部分,诸如在形成各个部分固化层或形成多个部分固化层之后,或甚至在形成整个先进抛光垫之后热处理先进抛光垫的至少一部分。

[0205] 参考图6E至图6F,已发现第一抛光元件204相对于第二抛光元件206的结构配置亦可用于控制抛光工艺可重复性并改良抛光工艺的抛光速率。一种此类结构配置涉及所形成的先进抛光垫中第一抛光元件204与第二抛光元件206的相对物理布局,且在本文中称为所形成的先进抛光垫内第一抛光元件204的总暴露表面积与体积比(surface area to volume ratio;SAVR)。相信,通过控制第一抛光元件204相对于第二抛光元件206的相对物理布局及用于形成第一抛光元件204和/或第二抛光元件206的材料的机械特性(例如,热导率、硬度、损耗模量、抛光接触面积等)来调节总暴露表面积与体积比,可极大改良抛光工艺可重复性及基板抛光速率以及其他抛光参数。在一个示例中,第一抛光元件204内材料的机械特性包括小于约 $6.0\text{E}-6\text{m}^2/\text{s}$ ,诸如在约 $1.0\text{E}-7\text{m}^2/\text{s}$ 与 $6.0\text{E}-6\text{m}^2/\text{s}$ 之间的热扩散率( $\text{m}^2/\text{s}$ )。

[0206] 图6E示出由第二抛光元件206支撑的两个第一抛光元件204<sub>A1</sub>及204<sub>A2</sub>,使得第一抛光元件204<sub>A1</sub>及204<sub>A2</sub>中的每一者的一部分嵌入第二抛光元件206的一部分内。第二抛光元件206具有由抛光工具(未示出)中的部件支撑的底部表面2061。第一抛光元件的嵌入区在本文中一般描述为未暴露部分2041,且第一抛光元件的未嵌入第二抛光元件206内的部分在本文中称为暴露部分2040。第一抛光元件204<sub>A1</sub>及204<sub>A2</sub>中的每一者具有自第二抛光元件206的表面2060延伸至各第一抛光元件204的顶表面2011的特征高度2021。在第一抛光元件阵列内形成的第一抛光元件204<sub>A1</sub>及204<sub>A2</sub>具有间距2020,根据先进抛光垫的配置,该间距可以是恒定的或在X-Y平面内变化。在一些实施例中,如图2A及图2F-2K所示,阵列内的间距2020可以在径向方向(例如,X-Y平面)上定向及在圆弧方向(例如,X-Y平面)上定向,且如上文所论述,该间距可以是恒定的或在这些方向中的一或多者上变化。

[0207] 结构上,第一抛光元件204<sub>A1</sub>、204<sub>A2</sub>各自具有暴露表面,该暴露表面包括位于第二抛光元件206的表面2060上方的侧边2010的部分及抛光期间放置基板的顶表面2011。在一个示例中,第一抛光元件(其类似于图2A中所示的第一抛光元件而配置)具有视各第一抛光元件的径向位置(例如,不同直径的同心环)而变化的总表面面积。然而,在另一示例中,对于类似于图2C中所示的第一抛光元件而配置的第一抛光元件,各第一抛光元件的总暴露表面积可能不会在一个第一抛光元件与下一个第一抛光元件之间变化。一般而言,各第一抛光元件204的总暴露表面积(total exposed surface area;TESA)包括基板接触面积(substrate contact area;SCA)及第一抛光元件的总暴露侧壁面积,基板接触面积为顶表面2011的面积,总暴露侧壁面积为各侧2010的暴露部分的面积总和。应注意,总表面接触面积(一般为抛光基板时基板所接触的面积)为先进抛光垫中所有第一抛光元件204的所有顶表面2011的面积总和。然而,接触面积百分比为第一抛光元件204的总接触面积除以抛光垫的总垫表面面积(例如, $\pi D^2/4$ ,其中D是垫的外径)。第一抛光元件的体积(V)一般为第一抛光元件204的总内体积,诸如,例如图2C中所示的第一抛光元件204的圆柱体的体积。然

而,具有类似横截面形状(诸如具有相同的径向宽度(例如,图2A中的宽度214)或特征尺寸(例如,图2C中的长度208L)、在第二抛光元件206内的嵌入深度及抛光元件高度)的第一抛光元件204的总暴露表面积与体积比(SAVR)(例如, $SAVR = TESA/V$ )一般将对于用于形成先进抛光垫的阵列中的各第一抛光元件204具有相同的总暴露表面积与体积比。

[0208] 图6F示出各自由独立的第二抛光元件206支撑且具有不同的特征高度2021<sub>B1</sub>、2021<sub>B2</sub>的两个第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>。在抛光工艺期间,第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>中的每一者的顶表面与相应基板之间产生的摩擦产生远离各第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>的顶表面传导的热通量2071或热通量2072。一般而言,若针对这些配置中的每一者,顶表面2011的表面特性及用于抛光基板的抛光参数保持相同,则热通量2071、2072将是类似的。然而,已发现第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>的暴露表面面积及体积对抛光工艺结果具有影响,这部分地由正常抛光期间不同配置的第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>中达成的温度差造成。工艺温度增加一般将导致用于形成不同配置的第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>中的每一者的含聚合物的材料的机械特性的减弱。而且,应注意更高抛光温度一般增加抛光工艺的抛光速率,且一个基板与下一个基板之间的抛光工艺条件的变化一般是大多数抛光工艺不希望的。

[0209] 参考图6F,由抛光浆料相对于第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>的暴露表面移动而产生的对流热传递将移除抛光工艺期间产生的热的至少一部分。在抛光期间,抛光浆料的温度通常低于第一抛光元件204<sub>B1</sub>及204<sub>B2</sub>的顶表面(例如,接触表面)的正常温度。因此,至少由于:1)暴露表面面积的差异,其影响不同配置的第一抛光元件与浆料进行热交换的能力,2)因特征高度差造成的第二抛光材料206的绝缘效果差异,及3)第一抛光元件的质量(例如,体积)的差异,第一抛光元件204<sub>B1</sub>与第一抛光元件204<sub>B2</sub>的抛光工艺结果将不同。图6C示出标准抛光工艺期间第一抛光元件的特征高度2021对移除速率的影响。如图6F所示,材料移除速率将随特征高度减少而增加。图6D示出特征高度2021对总暴露表面积与体积比的影响。据信,由所形成第一抛光元件的总暴露表面积与体积比的差异产生的结构及热效应导致图6C中所示的不同配置的各第一抛光元件(例如,不同特征高度2021)的抛光工艺结果的差异。

[0210] 应注意,由于对“垫调节(pad condition)”含聚合物抛光垫的需要,打磨第一抛光元件的顶表面2011的动作将在抛光垫的整个寿命期减小特征高度2021。然而,在先进抛光垫通过垫调节工艺进行打磨时,特征高度2021的变化将使总暴露表面积与体积比变化,且因此使抛光工艺结果变化。因此,已发现需要在先进抛光垫中配置第一抛光元件204,使得总暴露表面积与体积比在抛光垫的整个寿命期间保持稳定。在一些实施例中,将部分嵌入第二抛光元件206内的第一抛光元件204的总暴露表面积与体积比设计成具有小于20/毫米( $\text{mm}^{-1}$ )的总暴露表面积与体积比。在另一示例中,总暴露表面积与体积比小于 $15\text{mm}^{-1}$ ,诸如小于 $10\text{mm}^{-1}$ ,或甚至小于 $8\text{mm}^{-1}$ 。

[0211] 在一些实施例中,设计先进抛光垫中的第一抛光元件204,使得总暴露表面积与体积比在稳定区间内,例如SAVR小于 $20\text{mm}^{-1}$ ,且增加和/或控制第一抛光元件204的孔隙度,使得顶表面2011处的浆料保留以所需方式维持。已发现,将多孔特征添加至第一抛光元件204的表面亦可用于使所形成的第一抛光元件204中的温度变化在晶片与晶片之间稳定化,如类似于通过调节总暴露表面积与体积比所发现的。在一个示例中,形成所形成的第一抛光元件的孔隙度,使得材料的热扩散率( $\text{m}^2/\text{s}$ )在约 $1.0\text{E}-7\text{m}^2/\text{s}$ 与 $6.0\text{E}-6\text{m}^2/\text{s}$ 之间。第一抛光元

件204内的孔的平均孔尺寸可以是约50nm或以上,诸如约1 $\mu$ m至约150 $\mu$ m,且其空隙体积分数为约1%至约50%。

[0212] 可用于控制抛光工艺可重复性并改良抛光工艺的抛光速率的另一种先进抛光垫结构配置包括所形成的先进抛光垫中的第一抛光元件204的基板接触面积(substrate contact area;SCA)。一般而言,基板接触面积为抛光基板时基板所接触的面积,为先进抛光垫中所有第一抛光元件204的所有顶表面2011的面积的和。然而,接触面积百分比为第一抛光元件204的总表面接触面积除以抛光垫的总垫表面积(例如, $\pi D^2/4$ ,其中D是垫的外径)。图6G示出形成于先进抛光垫中的第一抛光元件(样本4及样本5)的抛光材料移除速率对比接触面积百分比的曲线图。图6H示出形成于先进抛光垫中的第一抛光元件(样本4及样本5)的平均抛光工艺温度对比接触面积百分比的曲线图。如图6G所示,通过将先进抛光垫的接触面积百分率自50%变为40%,可将中值材料移除速率自约3000埃/分钟变为约3300埃/分钟,或材料移除速率增加10%。如图6H所示,通过将先进抛光垫的接触面积百分率自50%变为40%,可将中值处理温度自约53℃变为约56℃,或工艺温度增加6%。因此,在一些配置中,调节第一抛光元件204的接触面积百分比,以达成小于40%,诸如小于35%,或小于30%,或小于25%,或甚至小于20%的接触面积百分比。在一些配置中,调节第一抛光元件204的接触面积百分比,以使其在1%与40%之间,诸如在10%与40%之间,或在10%与30%之间,或在10%与20%之间。

[0213] 亦相信,为了维持基板上最佳抛光均匀性及抛光性能,应按需要控制且调节垫材料的E' 30:E' 90。为此,在一个实施例中,一或多种形成的垫材料(例如,用于形成第一抛光元件204的材料)和/或整体先进抛光垫200的E' 30:E' 90比可大于或等于6,诸如在约6与约15之间。抛光垫可在约25℃至约90℃的温度范围内具有稳定的储能模量E',以使得E' 30/E' 90储能模量E'比落入约6与约30之间的范围内,其中E' 30为30℃下的储能模量E'且E' 90为90℃下的储能模量E'。E' 30:E' 90比为6或更高的抛光垫有助于减少在低于正常处理期间可见的稳定状态处理温度下使用高储能模量E'材料时经常产生的刮痕型缺陷。换言之,随着在处理期间与基板接触的材料中温度升高,这些材料将比具有较低E' 30:E' 90比的材料易于较大程度地变软,其将因此易于减小刮擦基板表面的可能性。抛光工艺期间的材料软化可以不利方式影响工艺的基板与基板之间稳定性。然而,高E' 30:E' 90比材料可能在抛光工艺的最初部分(例如,10-40秒)期间需要高储能模量抛光表面材料的情况中为有用的,且随后在温度持续增加至抛光表面材料变柔顺的水平时,抛光表面材料以减少磨光或刮痕模式完成抛光工艺。

[0214] 在一些实施例中,需要控制先进抛光垫的各个区段的热导率以允许控制抛光工艺的一或多个方面。在一个实施例中,需要在与抛光表面垂直的方向(诸如图1A至图2K中的Z方向)上增加整个先进抛光垫的热导率。在此示例中,在Z方向上优于传统抛光垫配方的增加的热导率允许抛光垫表面温度维持在较低温下,因为能够更易于将处理期间抛光垫表面上产生的热量传导至大的热质量和/或置放先进抛光垫的经常冷却的抛光平台上。降低的抛光工艺温度将减少在抛光一批基板的第一基板与此批的最后一个基板(例如,第25个基板)时经常可见的抛光工艺变化性,且减少经常存在于此批基板中的聚合材料中的材料特性(例如,储能模量E'、E'比等)的退化。或者,在一些实施例中,需要在垂直于抛光表面的方向(诸如图1A中的Z方向)上减小整个先进抛光垫的热导率。在此情况下,在Z方向上优于传

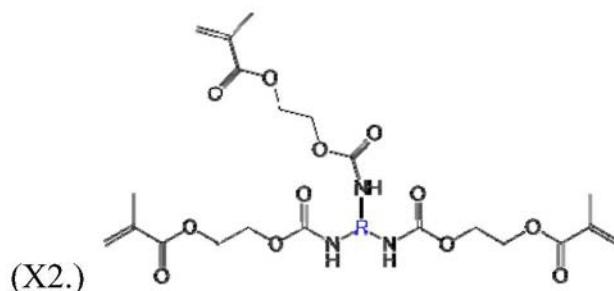
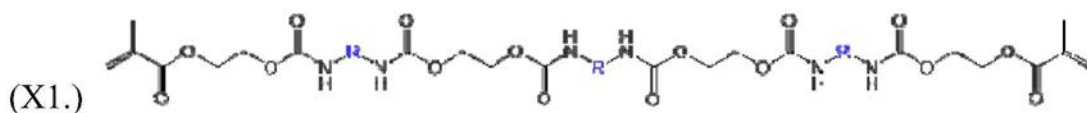
统抛光垫配方的减小的热导率允许抛光垫表面温度在抛光期间快速上升至平衡处理温度，因为抛光垫将处理期间在抛光垫表面上产生的热量传导至置放先进抛光垫的抛光平台的能力减弱。经常较高但更稳定的抛光工艺温度亦可用于减少在抛光一批基板的第一基板与此批的最后一个基板（例如，第25个基板）时经常可见的抛光工艺变化性。

[0215] 因此，在一些实施例中，在形成工艺期间需要将一或多种填充剂、颗粒或其他材料添加至第一抛光元件204和/或第二抛光元件206中，从而通过使用本文中描述的一或多个增材制造工艺在抛光垫内的任何方向（例如，X、Y或Z方向）上调节先进抛光垫200的热导率。已通过添加包括石墨、碳黑、碳纤维及氮化物的导热填充剂而以传统方式增强聚合物的热导率，因此抛光垫配方及组成物可含有诸如金属氮化物材料（诸如氮化硼（BN）或氮化铝（AlN））的导热颗粒及化合物，从而增加抛光垫的热导率。举例而言，不具有导热填充剂的常规抛光垫的热导率在25℃下可以是约0.1W/m·K至约0.5W/m·K。在一个实施例中，将热导率为约250W/m·K的氮化硼添加，以配方计约10wt%，至抛光垫。可在接触正被抛光的基板的且因抛光期间产生的摩擦抛光力而可能经受最多加热的垫表面上和/或附近沉积含氮化硼的层。在一个实施例中，额外的氮化硼颗粒将抛光垫的热导率自约10%增加至约25%，且因此将抛光垫寿命增加约两倍。在另一实施例中，诸如第一抛光元件204的抛光表面上或附近的聚合物层可含有有助于移除基板金属和/或金属氧化物的颗粒。

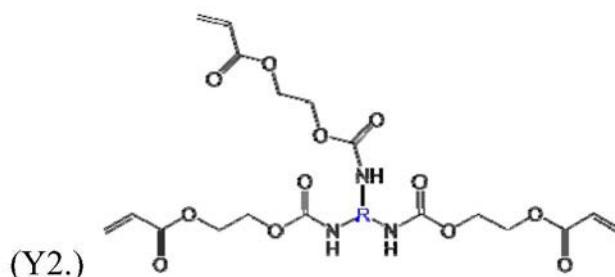
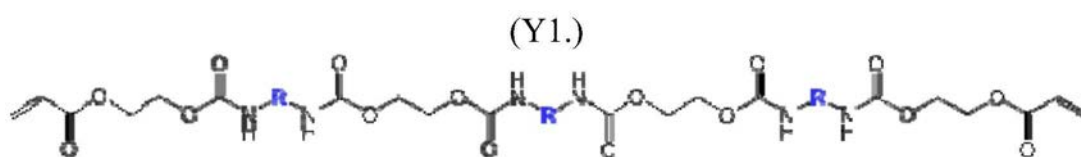
[0216] 在一个实施例中，表面层中二氧化硅颗粒的重量百分比可以是配方的约0.1重量%至约30重量%，诸如10重量%，且其可将此类涂层的肖氏硬度及模量自约10%增加至约50%。在一个实施例中，颗粒表面可经化学改性，使得颗粒可在3D抛光垫墨水中良好混合和/或悬浮，且因此更容易分配而无相分离。化学改性包括表面活性剂类分子通过诸如硅烷偶合剂之类的“偶合剂”化学结合至颗粒的极性表面。可能有用的其他偶合剂包括钛酸盐及锆酸盐。偶合剂化学结合、偶合或附接至颗粒可通过诸如水解及缩合之类的化学反应而发生。本文中描述的偶合剂及相关化学化合物可购自大量来源，包括美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的Gelest股份有限公司及美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich化学公司。

[0217] 控制和/或调谐所形成的先进抛光垫材料的机械性能（诸如模量、拉伸强度、伸长率、柔性及压缩性）的工艺亦将视增材制造工艺的光固化动力学控制及操控而定，包括调控寡聚物/单体立体阻碍（steric hindrance）及氧浓度。光固化（光聚合）的动力学对于先进抛光垫的增材制造具有重要性。聚合动力学可受以下项剧烈影响：1) 墨水寡聚物及单体的分子立体阻碍及2) 氧抑制唤醒自由基活性。

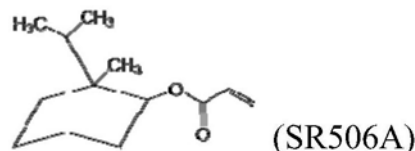
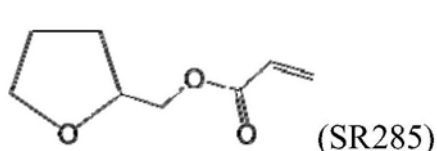
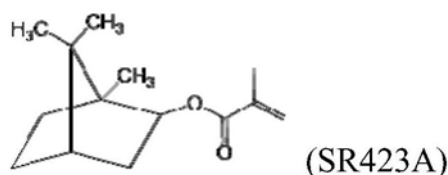
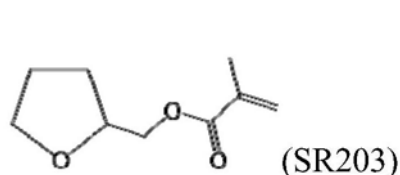
[0218] 对于立体阻碍，强立体阻碍减弱光固化动力学，且因此减弱增材制造工艺期间形成的材料的可固化性，从而可允许调谐机械性能。在一些情况下，树脂前体组成物含有用于增加立体阻碍而改良所形成材料的机械性能的寡聚物及单体，诸如通过掺合基于甲基丙烯酸酯的寡聚物和/或单体与基于丙烯酸酯的寡聚物和/或单体。换言之，通过增材制造工艺形成的材料的伸长率可通过管理基于甲基丙烯酸酯的寡聚物和/或单体与基于丙烯酸酯的寡聚物和/或单体的比率而得以控制。基于甲基丙烯酸酯的寡聚物的示例展示如下，其包括双官能性寡聚物甲基丙烯酸酯（X1）及三官能性寡聚物甲基丙烯酸酯（X2）。



基于丙烯酸酯的寡聚物的示例展示如下,其包括双官能性寡聚物丙烯酸酯 (Y1) 及三官能性寡聚物丙烯酸酯 (Y2)。



[0219] 而且,基于丙烯酸酯的寡聚物及单体,及基于甲基丙烯酸酯的寡聚物及单体的特定示例可包括基于甲基丙烯酸酯的材料SR203及SR423A,及基于丙烯酸酯的材料SR285及SR506A,可购自Sartomer。



甲基丙烯酸酯寡聚物的典型示例包括CN1963及CN1964,其亦可购自Sartomer。增强的材料机械特性在抛光工艺期间向先进抛光垫的机械性能提供益处。例如,增强的伸长率可促进先进抛光垫的移除速率、晶片间抛光非均匀性 (wafer-to-wafer polishing non-uniformity;WTWNU)、晶片内非均匀性 (with-in-wafer non-uniformity;WIWNU) 及极化效率。



[0220] 关于所形成材料的机械特性的氧效应,增材制造环境中反应性气体浓度(例如,氧气)的操控亦可有助于调谐所形成材料的表面特性(例如,亲水性、滴的所形成的动态接触角)及机械特性。如上文所指出,通过移置各种大气污染物(例如,空气)来控制增材制造工具内环境的组成,可控制增材制造工具内执行的工艺以改良工艺可重复性、工艺产率并改良所形成层的特性。在一些实施例中,通过使惰性气体流过而控制围绕打印头308A-B及所形成层的表面的环境中的气体组成物。惰性气体的示例可包括氮气(N<sub>2</sub>)及氩气(Ar),其以形成穿过工艺环境的实质上层流的流速提供。通过递送惰性气体穿过工艺环境,可控制氧浓度,以控制沉积材料的可固化性。在一个示例中,根据一基于丙烯酸酯的样本(acrylate based sample)的傅立叶变换红外光谱学(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)特征化(见下表A),发现在标准大气环境(即,环境条件)中使用UV LED照射源时产生的表面固化百分率为约44%,而用氮气扫吹相同环境时,表面固化水平为约88%。在另一示例中,根据另一基于丙烯酸酯的样本的FT-IR特征化,发现在标准大气环境(即,环境条件)中使用标准UV照射源时产生的表面固化百分率为约52%,而用氮气扫吹相同环境时,表面固化水平为约96%。UV及UV LED下的动态接触角自在无氮气扫吹的情况下的30°-50°变为在氮气扫吹环境下的60°-80°。

表A

样本	源	层厚度 ( $\mu\text{m}$ )	辐射能 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	表面 固化% (环境)	底部 固化% (环境)	表面固 化% (N <sub>2</sub> 毯 覆)	底部固 化% (N <sub>2</sub> 毯 覆)
1	UV	125	12	52	84	96	88
2	UV- LED	125	12	44	80	88	88

先进抛光配方示例

[0221] 如上所述,在一些实施例中,用于形成两种或两种以上抛光元件(诸如第一抛光元件204及第二抛光元件206)中的至少一种抛光元件的一或多种材料通过连续沉积及后沉积处理至少一种可固化树脂前体组成物而形成。一般而言,在增材制造系统350的前体递送区段353中执行的前体调配工艺期间混合的可固化树脂前体组成物将包括含有官能性寡聚物、反应性稀释剂及固化组分(诸如引发剂)的树脂前体组成物的配方。表3中列出这些组分的一些示例。

表3

参考名称	材料信息	官能度	Tg (°C)	UTS (psi)	伸长率 %
O1	脂族聚氨酯丙烯酸酯寡聚物	2	27	5378	79
O2	脂族六官能性聚氨酯丙烯酸酯	6	145	11,000	1
O3	低黏度二丙烯酸酯寡聚物	2	26	1,600	10
O4	脂族六官能性丙烯酸酯	6	120		
O5	多官能性聚氨酯丙烯酸酯寡聚物	3.4	46	3045	2
	聚物				
O6	脂族聚氨酯二丙烯酸酯寡聚物 1	2	不适用	不适用	不适用
O7	脂族聚氨酯丙烯酸酯寡聚物 2	不适用	不适用	不适用	不适用
O8	脂族聚酯聚氨酯二丙烯酸酯与脂族二丙烯酸酯的掺合物	2+2	不适用	不适用	不适用
O9	丙烯酸寡聚物	不适用	不适用	不适用	不适用
M1	二丙二醇二丙烯酸酯	2	104	2938	5
M2	2-丙烯酸、2-苯氧基乙基酯	1	5	19	236
M3	叔丁基环己醇丙烯酸酯 (Tertiary-butyl cyclohexanol acrylate ; TBCHA)	1	41		
M4	聚醚改性聚二甲基硅氧烷				
M5	CTFA 2 醚	1	32	-	-
M6	EOEO-EA	1	-54	-	-
M7	2-(((丁基胺基)羰基)氧基)乙酯	1	-3		
M8	丙烯酸四氢呋喃酯	1	-12		
M9	四官能性聚醚丙烯酸酯	4	不适用	不适用	不适用
M10	丙烯酸异冰片酯	1	不适用	不适用	不适用
M11	2-[[[(丁基胺基)羰基]氧基]丙烯酸乙酯	1	不适用	不适用	不适用
P1	2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮	不适用	不适用	不适用	不适用

P2	4- 苯 基 二 苯 甲 酮 (4-Phenylbenzophenone)	不适用	不适用	不适用	不适用
P3	酰基膦氧化物	不适用	不适用	不适用	不适用
P4	双苯甲酰基酰基膦氧化物	不适用	不适用	不适用	不适用
P5	P1 与 P3 的掺合物	不适用	不适用	不适用	不适用
A1	丙烯酸化胺协合剂	<1	不适用	不适用	不适用
A2	聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸铵 非迁移表面活性剂				
A3	甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸 酸甲酯共聚物		52		

官能性寡聚物的示例可见于表3中的项目01-09。官能性反应性稀释剂及其他添加剂的示例可见于表3中的项目M1-M11。固化组分的示例见于表3中的项目P1-P5。见于表3中的项目01-03、07-09、M1-M3、M5-M6及M8-M10可购自Sartomer USA, M11可购自美国IGM Resins, 项目04可购自韩国Miwon Specialty Chemicals股份有限公司, 项目05-06可购自美国乔治亚州阿尔法利塔市的Allnex公司, 项目M4可购自德国BYK-Gardner GmbH, 项目M7可购自Rahn USA股份有限公司且项目P1-P5及A1可购自Ciba Specialty Chemicals股份有限公司及Rahn USA股份有限公司。A2可购自俄克拉何马州土尔沙市的Montello股份有限公司。共聚物A3可购自美国密苏里州圣路易市的Sigma-Aldrich化学公司。

[0222] 本文中描述的增材制造工艺的一个优点包括能够形成具有可基于垫主体结构内所使用的各种材料的材料组成物及结构配置调节的特性的先进抛光垫。下文的信息提供一些材料配方的一些示例及在这些配方和/或处理技术中改变各种组分对形成先进抛光垫所需的一些特性的影响, 此先进抛光垫将达成优于常规抛光垫设计的改良的抛光结果。这些示例中提供的信息可用于形成先进抛光垫200的至少一部分, 诸如第一抛光元件204的部分、第二抛光元件206的部分或第一抛光元件204与第二抛光元件206二者的部分。本文中提供的示例不意欲限制本文中提供的本公开的范围, 因为其他类似化学配方及处理技术可用于调节本文中描述的一些特性。上文及下文描述的可固化树脂前体组成物组分的示例意欲作为比较示例, 且本领域技术人员可自各种来源发现其他适合单体/寡聚物以达成所需特性。反应性稀释剂的一些示例为丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛基癸酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯、己内酯丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯(isobornyl acrylate; IBOA) 及烷氧基化甲基丙烯酸十二烷基酯。前述材料购自Sigma-Aldrich, 且亦可获自Sartomer USA和/或Rahn AG USA (SR系列203、217、238、242、306、339、355、368、420、484、502、506A、508、SR 531、550、585、495B、256、257、285、611、506、833S及9003B; CD系列421A、535、545、553、590、730及9075; Genomer系列1116、1117、1119、1121、1122、5142、5161、5275、6058、7151及7210; Genocure系列, BP、PBZ、PMP、DETX、ITX、LBC、LBP、TP0及TP0-L; 及Miramer系列, M120、M130、M140、M164、M166及M170)。Photomer 4184可获自美国IGM Resins。双官能性交联剂的一些

示例为双酚A甘油酯二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯及1,4-丁二醇二丙烯酸酯,其可获自Sigma-Aldrich。寡聚物的一些示例可包括脂族寡聚物(来自Sartomer USA的CN系列131、131B、132、152、508、549、2910、3100及3105);聚酯丙烯酸酯寡聚物(来自Sartomer USA的CN系列292、293、294E、299、704、2200、2203、2207、2261、2261LV、2262、2264、2267、2270、2271E、2273、2279、2282、2283、2285及2303);及脂族聚氨酯寡聚物(来自Sartomer USA的CN系列929、959、961H81、962、969、964A85、965、968、980、986、989、991、992、996、2921、9001、9007、9013、9178及9783)。试剂或添加剂可自BYK供应,诸如3550、3560、307、378、1791、1794、9077、A515、A535、JET9510、JET9511、P9908、UV3500、UV3535、DISPERBYK168及DISPERBYK2008。第一类光引发剂可来自BASF,诸如Irgacure系列184、2022、2100、250、270、295、369、379、500、651、TP0、TP0-L、754、784、819、907、1173或4265。其他官能性寡聚物及树脂前体组成物组分可选购自Allnex公司,诸如Ebecryl系列(EB):40、53、80、81、83、110、114、130、140、150、152、154、168、170、180、220、230、242、246、264、265、270、271、284、303、350、411、436、438、450、452、524、571、600、605、608、657、745、809、810、811、812、830、860、870、871、885、888、889、893、1258、1290、1291、1300、1360、1710、3200、3201、3411、3415、3418、3500、3600、3700、3701、3720、4265、4827、4833、4849、4858、4883、5129、7100、8100、8296、8301、8311、8402、8405、8411、8412、8413、8414、8465、8501、8602、8701、8702、8804、8807、8808及8810。诸如三乙醇胺(triethanol amine;TEA)及Hitenol及Maxemul商标下的材料之类的无及非迁移(可聚合)表面活性剂可获自美国俄克拉何马州土尔沙市的Sigma-Aldrich、Montello股份有限公司及美国德拉瓦州纽卡斯尔市的Croda股份有限公司。

#### 示例1-储能模量E'及E' 30:E' 90比对照示例

[0223] 通过使用增材制造工艺在先进抛光垫的所需区域中具有所需储能模量E'及E' 30:E' 90比的材料的选择、调配和/或形成是确保由先进抛光垫达成的抛光结果在基板上均匀的重要因素。应注意,储能模量E'是所形成的材料的固有材料特性,其由固化的聚合材料内的化学键结引起。可使用动态机械分析(dynamic mechanical analysis;DMA)技术在诸如30℃及90℃的所需温度下测量储能模量。下表4中说明含有不同储能模量的配方的示例。

表4

项目 编号	材料组成物 (参见表 3 参考名称)	配方组成物 (wt%)	E'30 (MPa)	E'90 (MPa)	E'30/E'90
1	O1:M3	45:55	404	3.6	113.6
2	O1:M1	45:55	1595	169.5	9.4
3	O1:M3:M1:M2	45:22:22:11	680	10.4	65.3
4	O4:O1: M3:M1:M2	30:15:22:22:11	925	385.4	2.4
5	O4:O1:O3:M3:M1:M2: M4:P1	22.5:22.5:0.6:22:11 :22:0.2:2	1536		8.9
6	O1:O3:M8:M7:M4:P1	42.5:0.6:34.5:23: 0.2:2	4.4		1.3
7	O1:O2:M1:M3:P3:P2: A1	11.65:5.826:8.544: 12.816:0.776:0.098 :0.292	1700- 2300	100-300	
8	O6:M9:M10:O3:M4:P3 :P2:A1	3.799:5.698:9.497: 0.038:0.019:0.38:0. 142:0.427	900- 1400	20-80	
9	O1:M3:M1:O2:P4:P2: A1:A2:O3:M4	24.10:26.51:24.65: 12.05:1.61:0.20:0.6 0:9.97:0.20:0.10			

[0224] 参考表3及表4中的项目1及2,产生含有官能度比其他树脂前体组分高的树脂前体组分(例如,单体、寡聚物、反应性稀释剂及含有化学活性官能团或片段的其他材料)的配方导致不同温度下储能模量增加,同时可降低所形成材料的E' 30:E' 90比。在配方中将树脂前体组分自官能度为1的类型M3改成官能度为2的树脂前体组分类型M1在30℃下将储能模量E' 增加接近400%,同时E' 30:E' 90比跌至其原始值的约8%。类似地,比较表4中的项目3与4,人们将注意到通过将多官能性寡聚物添加至配方,储能模量E' 在不同温度下可适度增加,同时可极大降低所形成材料的E' 30:E' 90比。因此,通过将官能度为6的多官能性寡聚物O4添加至配方,30℃下的储能模量E' 仅增加136%,同时E' 30:E' 90比跌至其原始值的约4%。尽管不意欲受理论束缚,但相信由于将组分添加至具有增加的官能度的滴配方,增加所形成的聚合物材料内的交联程度在较高温度(例如,90℃)下对储能模量E' 具有显著影响且因此对E' 30:E' 90比具有显著影响。因此,在本公开的一些实施例中,官能度为2或更大的前体组分在用于形成先进抛光垫200中较硬材料区域(例如,第一抛光元件204)的配方中使用。以相同方式,先进抛光垫200的较软区域可通过使用官能度比抛光垫中较硬区域小的配方而形成。因此,在本公开的一些实施例中,官能度为2或更小的前体组分在用于形成先进

抛光垫200中较软材料区域(例如,第二抛光元件206)的配方中使用。

[0225] 在本公开的其他实施例中,可产生较大40kg批料的高模量配方,诸如表4中的项目7及项目8所例示的那些。在这些及其他实施例中,可增加多官能性树脂前体组分的量,使得达成高程度的交联,同时亦确保配方具有允许其使用如本文中描述的增材制造工艺进行分配的黏度(例如,70℃下5cP至30cP)。例如,来源于项目7的材料含有六官能性聚氨酯丙烯酸酯01并显示高模量及稳定的E' 30:E' 90模量比。类似的刚性高模量抛光垫材料可由项目8配方产生,此项目8配方含有四官能性丙烯酸酯稀释剂(项目M9)。显著地,利用项目8配方产生的抛光垫显示在约2500埃/分钟至约3500埃/分钟之间的有利的高氧化物移除速率(使用基于铈的抛光浆料),中值移除速率为约3000埃/分钟。项目8配方在多个抛光实验的过程中亦显示“热稳定性(thermal stability)”范围,其中垫温度仅自约27℃变至约31℃,中值温度为约30℃。

[0226] 在本公开的其他实施例中,已发现可调谐或修改包括但不限于表4的项目7的配方,以产生新的亲水性或“喜水性(water loving)”抛光垫材料和/或垫表面,其具有增强的垫抛光特性,诸如在典型抛光工艺温度下的高基板移除速率。具体而言,具有高移除速率的新的亲水性抛光垫可通过在配方中添加可聚合表面活性剂而产生,诸如表4中的项目9所示的配方。在此示例中,适当量的可聚合表面活性剂可添加至配方以通过使用本文中描述的增材制造工艺产生亲水性而非疏水性的新抛光垫材料。在一些情况下,可聚合表面活性剂亦可称为非迁移表面活性剂(non-migratory surfactant;NMS)或“表面农夫(surfamer)”。NMS材料不迁移入或迁移出或扩散入或扩散出材料,因为其共价键结至配方中的其他聚合树脂前体组分,诸如寡聚物及单体,和/或与配方中的其他聚合树脂前体组分共聚合。NMS官能性和/或共聚合机制不限于本公开,且因此NMS可含有引起此类共聚合的任何适合官能团,诸如双键或另一不饱和位点,其可通过自由基机制共聚合,诸如通过与丙烯酸酯和/或诸如本文中公开的那些的任何适合树脂前体组分的自由基反应。一般而言,NMS可含有可参与任何化学反应、转变或相互作用的化学官能性,包括但不限于:合成、分解、单置换和双置换、氧化/还原、酸/碱、亲核取代、亲电子取代及自由取代及加成/消除反应。

[0227] NMS材料及表面活性剂一般有利于产生活性表面涂层及材料分散体或凝胶,因为其可形成稳定胶束,其中表面活性剂的亲水性部分与水性溶剂或介质相互作用,而分子的疏水性部分可使胶束内的颗粒或凝胶稳定化。常规表面活性剂及NMS表面活性剂可包括但不限于:阴离子和/或非离子化合物或其部分,诸如碱金属或烷基、芳基或烷基芳基的铵盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐或磷酸酯、烷基磺酸、磺基丁二酸盐、脂肪酸及乙氧基化醇或乙氧基化酚。通常用于典型工艺的NMS或表面活性剂的量可以颗粒、流体、单体和/或树脂前体组分的重量计在约0.1重量%至6重量%之间。

[0228] 抛光浆料亦通常使用表面活性剂以使磨料颗粒及其他组分稳定化并悬浮。相信,一些水性浆料乳液将不与常规抛光垫表面相互作用,因为垫表面具有相斥或疏水性特征。有利地,本文中提供的本公开的实施例利用NMS材料来形成亲水性抛光垫配方,从而产生具有一表面的抛光垫,该表面具有将允许其与大多数常规抛光浆料(诸如水基抛光浆料)相互作用的表面能量。具体而言,相信含有共价键结NMS材料的新的抛光垫和/或新的抛光垫表面提供表面活性剂样垫表面(例如,动态接触角小于60°),其在抛光垫-浆料-基板界面与抛光浆料化学反应且因此使抛光浆料稳定化。相信,由于浆料通过暴露的垫表面的亲水性而

顺利地维持于垫表面与基板之间,因此使用含NMS的配方形成的垫表面提供增加的基板材料移除速率。可以是有用的非迁移表面活性剂包括Hitenol、Maxemul及E-Sperse商标下的材料,其分别可购自美国俄克拉何马州土尔沙市的Montello股份有限公司及美国德拉瓦州纽卡斯尔市的Croda股份有限公司及美国南卡罗来纳州格林维尔县的Ethox Chemicals有限责任公司。

[0229] 预期通过NMS材料改性的抛光垫在与水性抛光浆料接触时显示增加的表面可湿性及减小的接触角。这是因为亲水性垫表面能量(hydrophilic pad surface energy)(单位达因(Dyne))与浆料或浆料滴的表面能量更接近匹配,使滴与垫表面相互作用并对比疏水性表面扩散开。在一些实施例,亲水性垫材料可展现出在垫表面上增加的浆料相互作用及浆料输送,相信其是由于NMS改性表面与浆料的相互作用造成。此类材料可显示约60度的水垫表面动态接触角,诸如在约10度至约60度之间,及在约20度至约60度之间,及在约30度至约60度之间,及在约40度至约60度之间,及在约50度至约60度之间。

[0230] 在一个实施例中,为疏水性配方的项目7可通过添加可聚合表面活性剂及其他适当材料而改性,以产生由表4的项目9表示的新的亲水性配方。与使用项目7配方形成的疏水性对照样本相比,使用项目9配方形成的亲水性抛光垫在抛光期间显示增加的氧化硅移除速率。在一个实施例中,来源于项目9亲水性配方的垫展现的移除速率是项目7疏水性垫材料的约1.5倍。例如,通过项目9配方形成的垫材料展现在约2200埃/分钟至约2400埃/分钟之间的移除速率,中值速率为约2350埃/分钟。相比而言,来源于疏水性项目7配方的抛光垫展现在约1470埃/分钟至约1685埃/分钟之间的移除速率,中值速率为约1590埃/分钟。

[0231] 材料的移除速率一般趋于随由于基板表面打磨而产生的摩擦造成的抛光工艺温度增加而增加。这反映于抛光工艺的一个实施例中,其中项目9的亲水性垫展现在约26℃至约29℃之间的工艺温度,中值温度为约28℃。相比而言,来源于疏水性项目7配方的疏水性垫的温度展现在约20℃至约23℃之间的显著较低工艺温度,中值温度为约22℃。在本公开的另一个实施例中,在抛光工艺期间观察到类似加热行为,其中项目9的亲水性垫展现在约44℃至约49℃之间的工艺温度,中值温度为约48℃。相比而言,来源于疏水性项目7配方的疏水性垫的温度展现在约37℃至约42℃之间的显著较低工艺温度,中值温度为约40℃。

示例2-储能模量E'及回复率对照示例

[0232] 下表5中说明可用于调节用于先进抛光垫中的材料的储能模量E'及回复率(%)的不同配方的示例。

表5

项目 编号	材料组成物 (参见表3 参考名称)	配方组成 物(wt%)	E'30 (MPa)	UTS (MPa)	E'30/E'90	断裂伸 长率%	回复率 %
1	O1:O2:M3: M1:M2	40:5:10:10: 35	347	9.8	19	38.5	40
2	O1:O2:M3: M1:M2	25:5:10:50: 10	1930	19.5	11	1.9	86



[0233] 参考表5中的项目1及2,人们将注意到通过调节配方中各种组分的量可达成较低温度(例如,30℃)下的储能模量 $E'$ 的增加,回复率(%)的增加及断裂伸长百分率的减小。相信,30℃下储能模量 $E'$ 、回复率(%)及断裂伸长率特性的显著变化主要归因于具有高玻璃转变温度(glass transition temperature; $T_g$ )的化学组分百分率的增加。人们将注意到诸如树脂前体组分M2之类的具有低玻璃转变温度(例如, $T_g=5^\circ\text{C}$ )的材料将易于在室温下较软,而诸如树脂前体组分M1之类的具有高玻璃转变温度(例如, $T_g=104^\circ\text{C}$ )的材料将易于在接近室温的温度下较硬且更易碎。在此示例中人们将注意到,尽管官能度为2的多官能性寡聚物01的百分率略微降低,且官能度亦为2的树脂前体组分M1的百分率显著增加,但 $E'_{30}:E'_{90}$ 比的变化仅适度改变。因此,相信由表5中项目1及2的组成物形成的聚合物材料的交联密度很可能类似,其受两种材料的 $E'_{30}:E'_{90}$ 比的十分适度的变化支持。因此,在一些实施例中,可在配方中增加具有高玻璃转变温度的前体组分以形成具有较高储能模量 $E'$ 、较大硬度、处理期间的较大回复百分率及较小断裂伸长率的材料。类似地,在一些实施例中,可增加配方中具有低玻璃转变温度的前体组分以形成具有较低储能模量 $E'$ 、较低硬度及较大断裂伸长率的材料。

[0234] 在一些实施例中,需要调节用于形成低储能模量 $E'$ 材料的滴配方中的各种组分,以使得玻璃转变温度( $T_g$ )小于或等于40℃的组分的量大于玻璃转变温度( $T_g$ )大于40℃的组分的量。类似地,在一些实施例中,需要调节用于形成高储能模量 $E'$ 材料的滴配方中的各种组分,以使得玻璃转变温度( $T_g$ )大于40℃的组分的量大于玻璃转变温度( $T_g$ )小于或等于约40℃的组分的量。在一些实施例中,用于形成先进抛光垫中的低储能模量 $E'$ 材料的滴配方中的一或多种树脂前体组分材料的玻璃转变温度( $T_g$ )小于或等于40℃,诸如小于或等于30℃,且用于形成同一先进抛光垫中的较高储能模量 $E'$ 材料的滴配方中的一或多种树脂前体组分材料的玻璃转变温度( $T_g$ )大于或等于40℃。

[0235] 在一些实施例中,先进抛光垫中的所形成的低储能模量 $E'$ 材料具有一玻璃转变温度( $T_g$ ),使得所形成材料的 $\tan\delta$ 在25℃与90℃之间的温度范围内大于0.25。在一些实施例中,滴配方中的一或多种树脂前体组分材料用于形成先进抛光垫中的低储能模量 $E'$ 材料。

[0236] 示例3-接触角对照示例

[0237] 如上文结合图3C所论述,下表6中说明可用于调节沉积于表面上的滴的接触角的不同配方的示例。如上文所指出,已发现通过至少控制:1)增材制造工艺期间分配滴中的组分的组成物、2)先前形成层的固化量、3)来自固化装置的能量的量、4)其上安置分配滴的表面的组成物及5)滴组成物中的固化剂(例如,光引发剂)的量,可控制分配滴的接触角 $\alpha$ 以改良对通过本文中描述的增材制造工艺形成的特征的分辨率的控制。

表6

项目 编号	材料组成物 (参见 表 3 参考名称)	配方组成物 (wt%)	E'30 (MPa)	接触角 (°)	E'30/E'90	回复率 (%)
1	O1:O2:M1:M2: P1	22:18:30:30:<1	2078	30	9.4	85
2	O1:O2:M1:M2: O3:M4:P1:P2: A1	22.5:22.5:30:25:0. 06:0.02:<1:<1:<1	1353	60	4	82
3	O1:O2:M1:M2: O3:M4:P1:P2: A1	27.5:17.5:30:25:0. 06:0.02:<1:<1:<1	2632	90	4.4	79

[0238] 参考表6中的项目1、2及3,人们将注意到通过调节配方中各种组分的量,可调节在由同一或类似滴配方形成的表面上的固化滴或“固定”滴的接触角。相信接触角的显著变化可通过调节分配滴的配方中官能性单体(例如,项目M1-M2及M4)及光引发剂组分(例如,项目P1、P2及A1)的类型及量来达成。

[0239] 滴配方的接触角可经由以下而改良:1) 确保可达成至少部分地固化的滴的机械特性的完全或整体固化光引发剂(例如,第一类光引发剂)、2) 使用诸如二苯甲酮之类的第二类光引发剂及胺协合剂,其实现通过减弱O<sub>2</sub>在环境中淬灭经由UV暴露产生的自由基(例如,第二类光引发剂)的能力而快速表面固化及3) 易于使分配滴表面或多或少极性的表面改性剂。可例如使用表面改性剂,以使得当亲水性未固化树脂滴沉积于疏水性表面上时,可改变分配滴的表面能量。此将导致大接触角,且因此确保滴不使表面“湿润(wet)”。防止表面湿润将允许随后沉积的滴垂直积累(例如,Z方向)。当滴逐一地水平接近彼此定位时,需要防止表面的水平湿润,使得垂直形成的特征的侧壁将相对于斜坡形状而垂直形成。此接触角的改良确保在一个沉积于另一个的顶部时打印特征的侧壁为垂直的或具有平缓斜坡。此分辨率在先进抛光垫中是重要的,因为抛光特征的基板接触区域贯穿各抛光工艺需要维持在一致的接触区域,和/或因为贯穿垫的寿命通过打磨或垫调节来移除垫抛光材料。

[0240] 示例4-低储能模量E' 调谐示例

[0241] 当与较高储能模量E' 组合时,在先进抛光垫的各个区域中的具有所需低储能模量E' 及所需E' 30:E' 90比的材料的选择、调配和/或形成可以是确保可调节先进抛光垫的静态及动态相关机械特性以达成所需抛光结果的重要因素。下表7中说明含有不同储能模量E' 的配方示例。

表7

项目 编号	材料组成物 (参见表 3 参考名称)	配方组成物 (wt%)	E'30 (MPa)	E'90 (MPa)	E'30/E'90
1	O1:O5:M3:M5:M6:P1	25:25:21.4:14.3:14.3:<1	88	20	4.4
2	O8:M8:O9:O3:M4:P5	27:40:33:0.3:0.1:2	25.2	5.2	4.8
3	O1: M3:M2	45:27.5:27.5:<1	17.9	3.1	5.9

[0242] 参考表7中的项目1及3,如上文示例1中类似指出,人们将注意到通过产生含有官能度为2或更大且具有不同玻璃转变温度(T<sub>g</sub>)的多官能性寡聚物的配方,可调节不同温度

下的储能模量 $E'$ ，同时所形成材料的 $E' 30:E' 90$ 比可保持恒定。举例而言，通过将官能度为3.4的多官能性寡聚物05添加至配方，30℃下储能模量 $E'$ 可增加接近500%，同时 $E' 30:E' 90$ 比仅跌至其原始值的约75%。尽管不意欲受理论束缚，但相信当与具有相对较低玻璃转变温度 $T_g$ 的树脂前体组分组合使用时，由于将多官能性寡聚物05组分添加至滴配方中而增加所形成聚合物材料内的交联程度在较低温度（例如，30℃）下对储能模量 $E'$ 具有显著影响。因此，在本公开的一些实施例中，官能度为2或更大的树脂前体组分可与具有相对较低玻璃转变温度 $T_g$ 的树脂前体组分组合使用，从而在先进抛光垫200中形成较软材料区域（例如，第二抛光元件206）。此外，在本公开的一些实施例中，官能度为2或更小的前体组分及官能性寡聚物在用于形成先进抛光垫200中的较软材料区域（例如，第二抛光元件206）的配方中使用。人们进一步注意到，比率调节及树脂前体组分识别可有利地产生在所需 $E' 30:E' 90$ 比的高伸长率材料，如表7的项目2所例示，其中材料展现约82%至约114%的伸长率及约4.8的 $E' 30:E' 90$ 。在本公开的另一个实施例中，产生展现约80%至约195%伸长率的高伸长率材料，其中树脂前体组分07:M10:M11:P5的重量%比可以是约15:10:75:2。类似地，可通过以下比率：01:M7:M8:03:M4:P1组合树脂前体组分而产生稳定的 $E' 30:E' 90$ 材料，且其中当相对重量%比(kg)为约16.537:8.949:13.424:0.233:0.078:0.778时可产生40kg批料。按照上述实施例及示例，可通过明智选择树脂前体组分及其相互比例，同时亦确保配方具有允许其使用本文中描述的增材制造工艺进行分配的黏度（例如，70℃下15cP至30cP），可平衡硬度及伸长率。

[0243] 在一些实施例中，期望通过控制在树脂前体组成物中的寡聚物对单体的相对量（或在本文中亦称为控制寡聚物-单体比），以便控制由该树脂前体组成物形成的固化材料内的交联量，从而控制先进抛光垫中一或多个抛光元件204、206的特性。通过控制树脂前体组成物中的寡聚物-单体比，可进一步控制所形成材料的特性（例如，机械性能、动态性能、抛光性能等）。在一些配置中，单体的分子量小于600。在一些配置中，寡聚物的分子量为600或以上，诸如分子量大于1000。在一些配置中，寡聚物-单体比定义为寡聚物组分与单体组分的重量比，且通常选择此寡聚物-单体比以达成所需强度及模量。在一些实施例中，寡聚物-单体比为从约3:1至约1:19。在一些实施例中，寡聚物-单体比在约3:1至约1:3范围内（例如，比为2:1至1:2；比为1:1至1:3；比为3:1至1:1）。在一个示例中，1:1的寡聚物-单体比可用于达成期望的韧度特性，诸如伸长率及储能模量 $E'$ ，同时维持所形成配方的可打印性。在一些实施例中，需要选择大于1:1比的寡聚物-单体比，且因此相对单体在重量上含有大量的寡聚物。寡聚物-单体比大于1:1的树脂前体组成物可用于在先进抛光垫200中形成更具韧性或更具弹性的材料区（例如，第一抛光元件204）。在一些实施例中，需要选择小于1:1比的寡聚物-单体比，且因此相对单体在重量上含有少量的寡聚物。寡聚物-单体比小于1:1的树脂前体组成物可用于在先进抛光垫200中形成较少弹性的材料区（例如，第二抛光元件206）。

[0244] 示例5-先进抛光垫特性示例

[0245] 如上文所论述，本文中描述的增材制造工艺能够使具有所需特性的材料组成物特定放置于先进抛光垫的特定区域中，使得可组合所沉积组成物的特性以产生特性为个别材料的特性的平均或特性的“复合”的抛光垫。在一个示例中，可形成先进抛光垫，使得其在所需温度范围内具有所需平均tan德耳塔( $\tan\delta$ )特性。图8A中的曲线821-823、曲线831-833及

曲线841示出不同配置和/或装载的先进抛光垫随温度变化的平均 $\tan\delta$ 特性。

[0246] 图8B及图8C为用于产生图8A中展示的 $\tan\delta$ 对比温度的数据的先进抛光垫的两种基本配置的侧横截面视图。见于图8A的曲线821-823中的 $\tan\delta$ 对比温度的数据是使用DMA技术收集的,此技术使图8B中所展示的类型先进抛光垫样本在Z方向上装载悬臂样本的测试设备中循环。见于图8A的曲线831-833中的 $\tan\delta$ 对比温度的数据是使用DMA技术收集的,此技术使图8B中所展示的类型先进抛光垫样本在X方向(例如,平行于形成层)上装载悬臂样本的测试设备中循环。见于图8A的曲线841中的 $\tan\delta$ 对比温度的数据是使用DMA技术收集的,此技术使图8C中所展示的类型先进抛光垫样本在Z方向上装载悬臂测试样本的测试设备中循环。在所有测试期间,以5°C/分钟的变化速率将先进抛光垫样本自-81°C的温度加热至95°C的温度。

[0247] 图8B示出先进抛光垫200的一部分,其含有使用本文中描述的增材制造工艺形成的第一抛光垫材料801及第二抛光垫材料802的离散层,使得形成层平行于X-Y平面对准且在Z方向上堆叠。第一抛光垫材料801包括具有低玻璃转变温度( $T_g$ )的低储能模量聚氨酯丙烯酸酯材料,且第二抛光垫材料802包括具有高玻璃转变温度( $T_g$ )的高储能模量聚氨酯丙烯酸酯材料。第一抛光垫材料801及第二抛光垫材料802的层在Z方向上各自分别具有厚度810及811。

[0248] 再参考图8A,所标绘的数据含有针对第一抛光垫材料801及第二抛光垫材料802的独立且离散 $\tan\delta$ 峰,如曲线801C及802C所展示。在图8B中展示的先进抛光垫配置上执行的DMA测试的 $\tan\delta$ 数据由曲线821-823及曲线831-833示出,且在图8C中展示的先进抛光垫配置上执行的DMA测试的 $\tan\delta$ 数据由曲线841示出。

[0249] 曲线821、822及823示出在测试期间当装载于Z方向上时改变图8B中展示的各层的厚度及相对间距的影响。曲线821示出图8B中展示的先进抛光垫结构的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图,其具有第一抛光垫材料801与第二抛光垫材料802的50:50组成物,且因此具有各层在Z方向上的相等厚度810及811。第一样本中的厚度810及811均为0.16mm(0.006英寸)。曲线822示出用于产生曲线821的相同的普遍先进抛光垫结构的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图,例外为第一材料801及第二材料802的层的厚度810及811均为两倍大。类似地,曲线823示出用于产生曲线821的相同的普遍先进抛光垫结构的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图,例外为第一抛光垫材料801及第二抛光垫材料802的层的厚度810及811均为三倍大。人们将注意到曲线821、822及823均展示存在于个别材料801及802中的特性的掺合或平均,如通过 $\tan\delta$ 数据中两个清晰的峰(例如,峰825及826)及各峰量值的降低可见。见于曲线821、822及823中的两个峰可指示第一抛光垫材料与第二抛光垫材料之间形成的分子级混合、链缠结(chain entanglement)和/或化学键结。因此,在一些实施例,分子级混合、链缠结和/或化学键结可合需要地在先进抛光垫内形成于第一抛光元件中的第一材料组成物与第二抛光元件中的第二材料组成物之间,其可有助于改良所形成先进抛光垫的特性(例如, $\tan\delta$ 、 $E'$  30: $E'$  90比、 $E'$  30等)。

[0250] 曲线831、832及833示出在测试期间当装载于X方向上时改变图8B中展示的各层的厚度及相对间距的影响。曲线831示出图8B中展示的先进抛光垫结构的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图,其具有第一抛光垫材料801与第二抛光垫材料802的50:50组成物,且因此具有各层在Z方向上的相等厚度810及811。第一样本中的厚度810及811均为0.16mm(0.006英寸)。曲

线832示出用于产生曲线831的相同的普遍先进抛光垫结构的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图,例外为第一材料801及第二材料802的层的厚度810及811均为两倍大。类似地,曲线833示出用于产生曲线831的相同的普遍先进抛光垫结构的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线图,例外为第一抛光垫材料801及第二抛光垫材料802的层的厚度810及811均为三倍大。人们将注意到曲线831展示存在于个别材料801及802中的特性的掺合或平均,如通过 $\tan\delta$ 数据中两个清晰的峰(例如,峰835及836)及各峰量值的降低可见。同时曲线832及833仅展示存在于个别材料801及802中的特性的一点点掺合或平均,如通过不具有两个清晰的峰可见。

[0251] 图8C示出含有亦使用增材制造工艺形成的第一抛光垫特征815及基层816的先进抛光垫800的一部分,使得第一抛光垫特征815由基层816支撑,且在Z方向(例如,图2A中的项目204a)上对准。在此配置中,基层816包括第一抛光垫材料801的固定滴与第二抛光垫材料802的固定滴的50:50“掺合物”(即,1:1材料组成物比)。第一抛光垫特征815及基层816的厚度各自分别具有在X方向上对准的宽度818及819。曲线841示出在先进抛光垫200的平均或“复合”特性上形成组成“掺合”抛光垫元件的影响。人们将注意到曲线841展示存在于基层816的个别材料801及802中的特性的掺合或平均,如通过 $\tan\delta$ 数据中两个清晰的峰(例如,峰845及846)及各峰量值的降低可见。见于曲线841中的两个峰可指示基层816内第一抛光垫材料与第二抛光垫材料之间形成的分子级混合、链缠结和/或化学键结。

[0252] 见于图8A中的 $\tan\delta$ 对比温度的数据说明关于装载方向(例如,曲线821及841)上的层的结构间距或厚度可对先进抛光垫内 $\tan\delta$ 特性平均具有极大影响。参考曲线831、832及833,人们将注意到,当在平行于形成层取向的方向(例如,X方向)上装载时,随着较硬及较软材料层之间的间距增加,较硬材料的特性更易于主导所形成抛光垫的特性。然而,参考曲线821、822及823,人们将注意到较硬及较软材料层之间的间距对配置有在垂直于装载方向的取向上对准的抛光特征的所形成先进抛光垫的特性几乎无影响,因为所测量 $\tan\delta$ 对比温度不随特征厚度增加而改变很多。因此,通过控制一或多个层相对于装载方向的结构取向及先进抛光垫内“硬”层及“软”层的相对间距,可调节一或多种垫特性(例如, $\tan\delta$ ),从而更好控制先进抛光垫的抛光工艺性能。

#### 替代性垫结构设计

[0253] 图9是根据本公开的一个实施例的抛光垫900的示意性透视截面视图。抛光垫900包括类似于打印抛光垫的第二抛光元件206的软或低储能模量 $E'$ 材料的第二抛光元件902。类似于第二抛光元件206,第二抛光元件902可由可包括聚氨酯及脂族片段的一或多种弹性聚合物组成物形成。抛光垫900包括自第二抛光元件902延伸的多个表面特征906。表面特征906的外表面908可由软或低 $E'$ 材料,或软或低储能模量 $E'$ 材料组成物形成。在一个实施例中,表面特征906的外表面908可由与第二抛光元件902相同的材料或相同的材料组成物形成。表面特征906亦可包括嵌入其中的硬特征904。硬或高储能模量 $E'$ 特征904可由比表面特征906硬的材料或材料组成物形成。硬或高储能模量 $E'$ 特征904可由类似于先进抛光垫的硬或高储能模量 $E'$ 特征204的材料形成,包括交联聚合物组成物及含芳族基团的组成物。所嵌入的硬特征904改变表面特征906的有效硬度,且因此提供抛光所需的目标垫硬度。外表面908的软或低储能模量 $E'$ 聚合层可用于减少被抛光的基板上的缺陷并改良平坦度。或者,软或低储能模量 $E'$ 聚合物材料可打印于本公开的提供相同益处的其他抛光垫的表面上。

[0254] 图10是具有一或多个观察窗1010的抛光垫1000的示意性透视截面视图。抛光垫

1000可具有垫主体1002。垫主体1002可包括一或多个软或低储能模量 $E'$ 特征1006及自第二抛光元件1006延伸的多个第一抛光元件1004以用于抛光。第二抛光元件1006及第一抛光元件1004可由类似于先进抛光垫200的第二抛光元件206及第一抛光元件204的材料形成。第一抛光元件1004可以根据本公开以任何适合图案排列。

[0255] 一或多个观察窗1010可由透明材料或组成物形成以允许观察正被抛光的基板。观察窗1010可穿过第二抛光元件1006或第一抛光元件1004而形成,和/或围绕第二抛光元件1006或第一抛光元件1004的部分而形成。在一些实施例中,观察窗1010可由实质上透明的材料形成,且因此能够透射自用于CMP光学端点检测系统中的激光和/或白光源发射的光。光学透明度应足够高以在由端点检测系统的光学检测器使用的光束的波长范围内提供至少约25%(例如,至少约50%、至少约80%、至少约90%、至少约95%)的光透射率。典型光学端点检测波长范围包括可见光谱(例如,从约400nm至约800nm)、紫外(ultraviolet;UV)光谱(例如,从约300nm至约400nm)和/或红外光谱(例如,从约800nm至约1550nm)。在一个实施例中,观察窗1010由在280-800nm之间波长处透射率>35%的材料形成。在一个实施例中,观察窗1010由在280-399nm之间波长处透射率>35%,且在400-800nm之间波长处透射率>70%的材料形成。在一些实施例中,观察窗1010由具有与抛光浆料大约相同的低折射率且具有高光学透明度的材料形成,从而减少自空气/窗/水界面的反射且改良经由观察窗1010而往返于基板的光的透射率。

[0256] 在一个实施例中,观察窗1010可由包括聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate;PMMA)的透明打印材料形成。在另一实施例中,使用含有环氧基的透明聚合组成物形成窗,其中这些组成物可使用阳离子固化来固化且可提供额外透明度及更少收缩。在类似实施例中,窗可由经历阳离子固化与自由基固化二者的组成物的混合物形成。在另一实施例中,窗可通过另一工艺产生,且可以机械方式插入由3D工艺形成的抛光垫中的预成型开口中。

[0257] 图11是包括背托层1106的抛光垫1100的示意性透视截面视图。抛光垫1100包括第二抛光元件1104及自第二抛光元件1104突出的多个第一抛光元件1102。抛光垫1100可类似于上文描述的抛光垫200、900、1000中的任一者,例外为背托层1106附接至第二抛光元件1104。背托层1106可向抛光垫1100提供所需可压缩性。背托层1106亦可用于改变抛光垫1100的整体机械特性以达成所需硬度和/或具有所需储能模量 $E'$ 及损耗模量 $E''$ 。背托层1106的硬度值可小于80肖氏A标度。在一个实施例中,背托层1106可由诸如聚氨酯或聚硅氧烷(硅树脂)之类的开孔或闭孔发泡体形成,使得在压力下这些孔瓦解且背托层1106压缩。在另一实施例中,背托层1106可由天然橡胶、EPDM橡胶(乙烯丙烯二烯单体)、腈或氯丁橡胶(聚氯丁二烯)形成。

[0258] 在一个实施例中,第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料对来自抛光浆料的攻击具有化学抵抗性。在另一实施例中,第一抛光元件204及第二抛光元件206的材料为亲水性的。抛光垫的亲水性及疏水性可由本领域技术人员通过明智选择配方化学物质来调节。

[0259] 尽管本文中描述的抛光垫的形状为圆形,但根据本公开的抛光颗粒可包括任何适合形状,诸如经配置以在抛光期间线性移动的抛光腹板。

[0260] 与传统抛光垫相比,本文中公开的先进抛光垫具有几个制造及成本相关的优点。

举例而言,传统抛光垫一般包括受由诸如发泡体之类的软或低储能模量 $E'$ 材料形成的副垫支撑的经加工及纹理化的抛光表面,从而获得目标硬度和/或储能模量 $E'$ 以供抛光基板。然而,通过选择具有各种机械特性的材料及调节先进抛光垫上形成的不同特征的尺寸及排列,可在先进抛光垫的垫主体中达成相同特性而无需副垫。因此,先进抛光垫通过消除对副垫的需要而降低使用者的拥有成本。

[0261] 抛光下一代IC器件将需要的抛光垫设计的增加的复杂性极大地增加了这些抛光垫的制造复杂性。存在可用于制造这些复杂垫设计的一些方面的非增材制造型工艺和/或减材工艺。这些工艺可包括多材料射出成形和/或连续步骤UV浇铸以由单一离散材料形成材料层。随后,这些形成步骤通常继之以使用碾磨、研磨或激光烧蚀操作或其他减材技术的加工及后处理。

[0262] 尽管前述内容针对本公开的实施例,但在不背离本公开基本范围的情况下可设计本公开的其他及进一步实施例,且本公开的范围由以下权利要求确定。

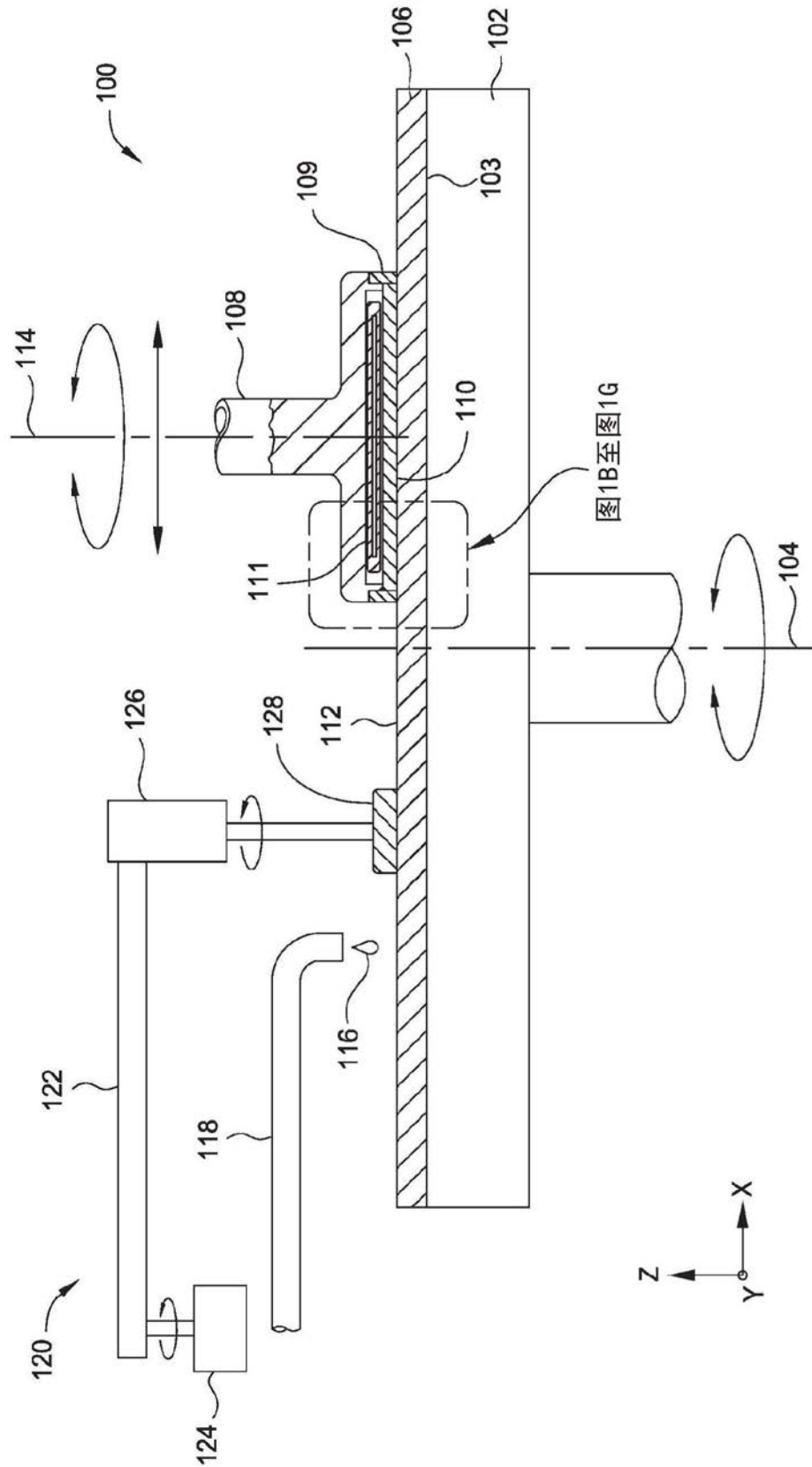


图1B至图1G

图1A



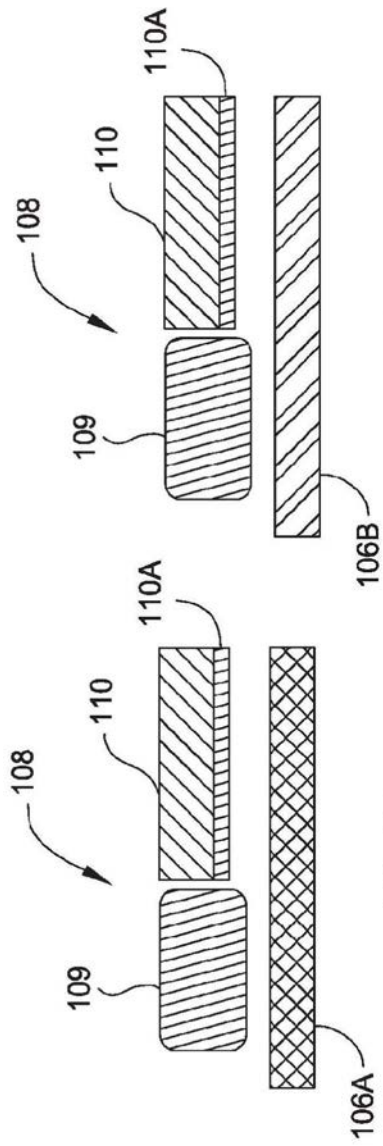


图 1B  
(现有技术)

图 1D  
(现有技术)

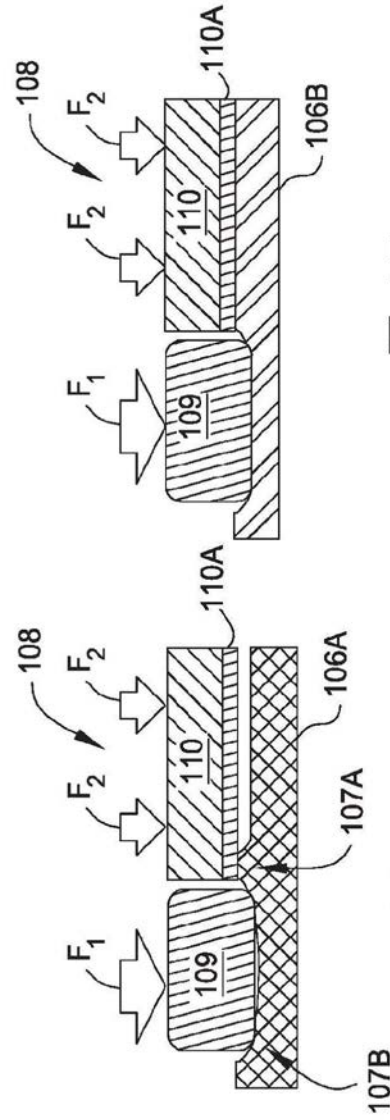


图 1C  
(现有技术)

图 1E  
(现有技术)

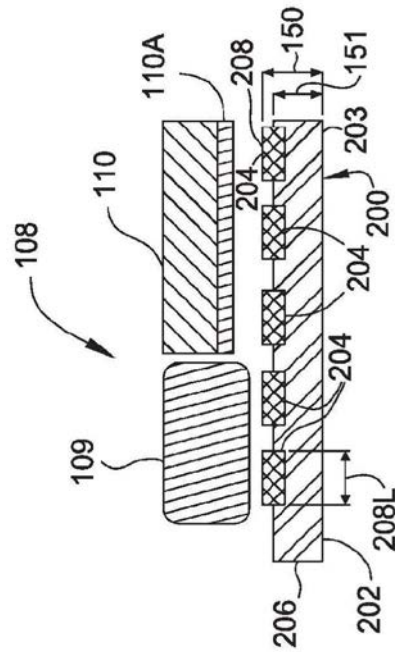


图1F

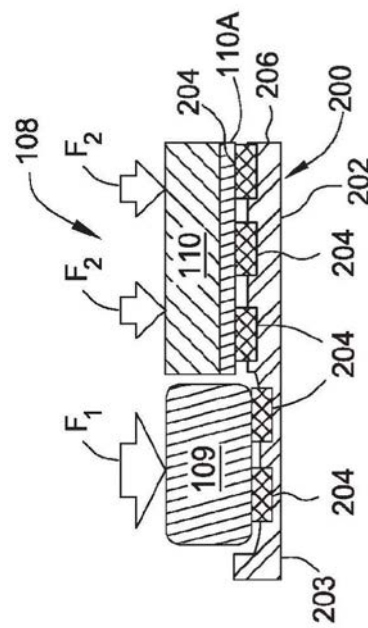


图1G

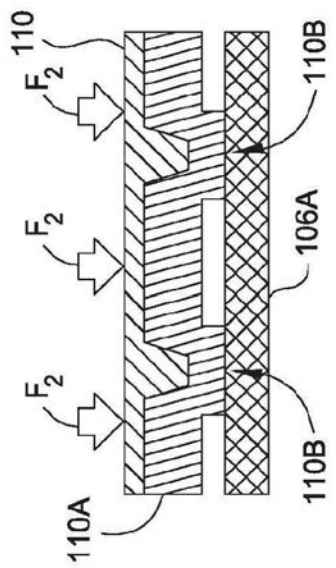


图1H(现有技术)

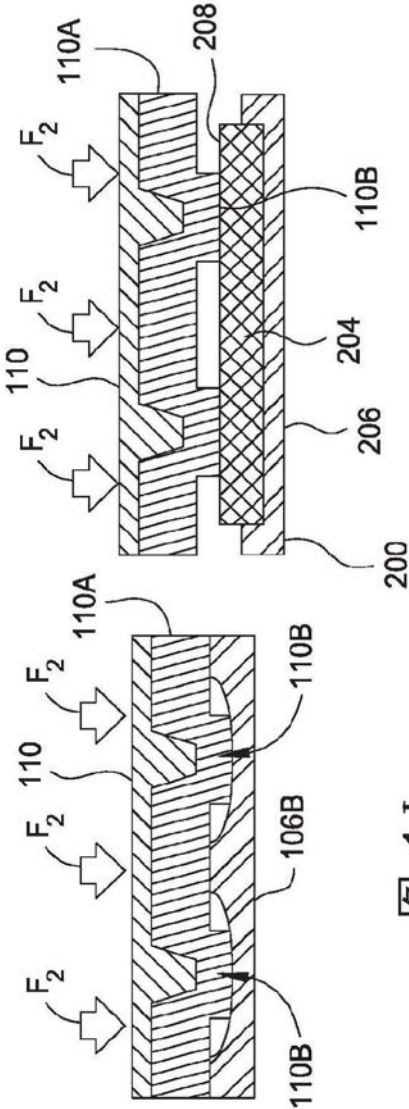


图 1 I  
(现有技术)

图 1 J

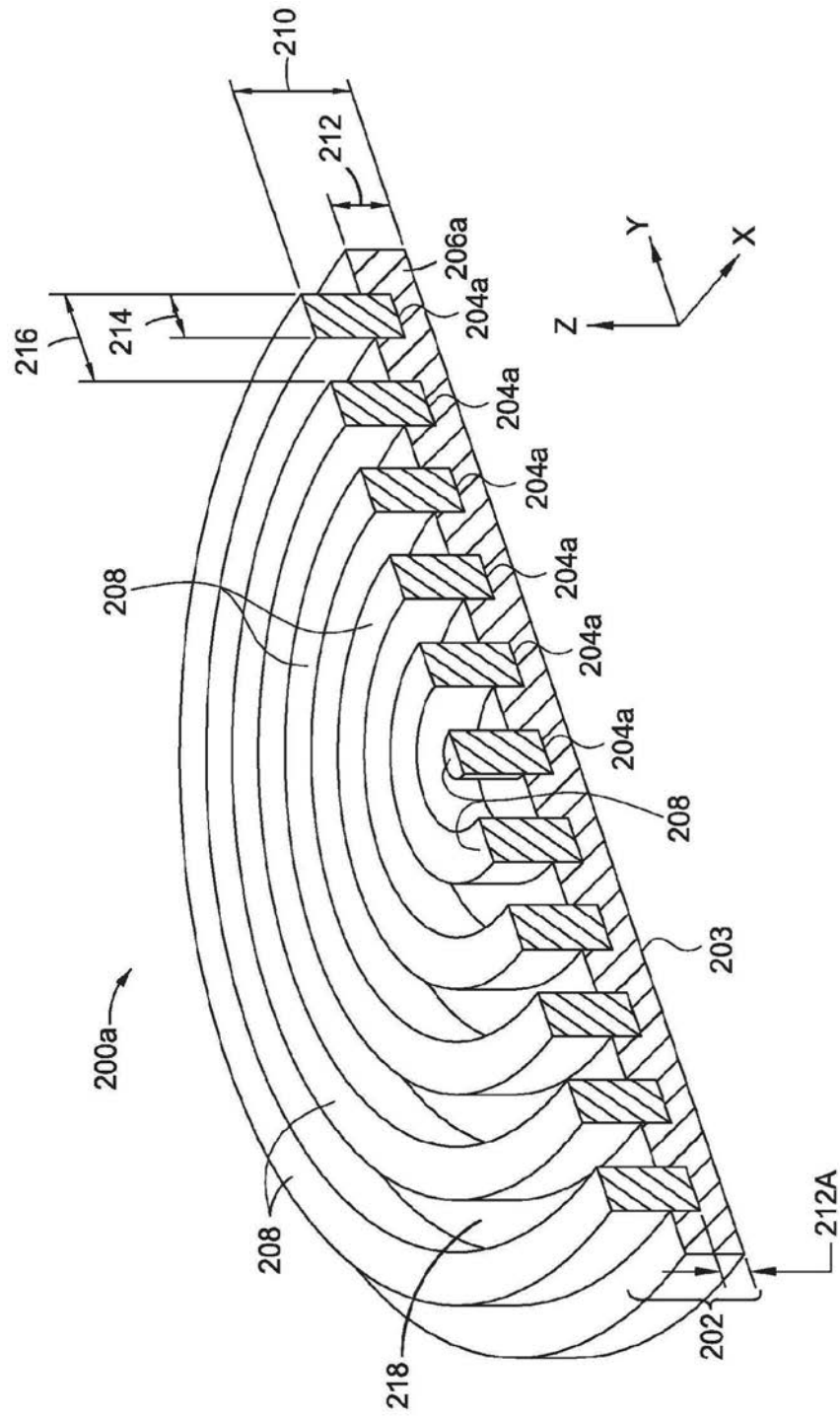


图2A

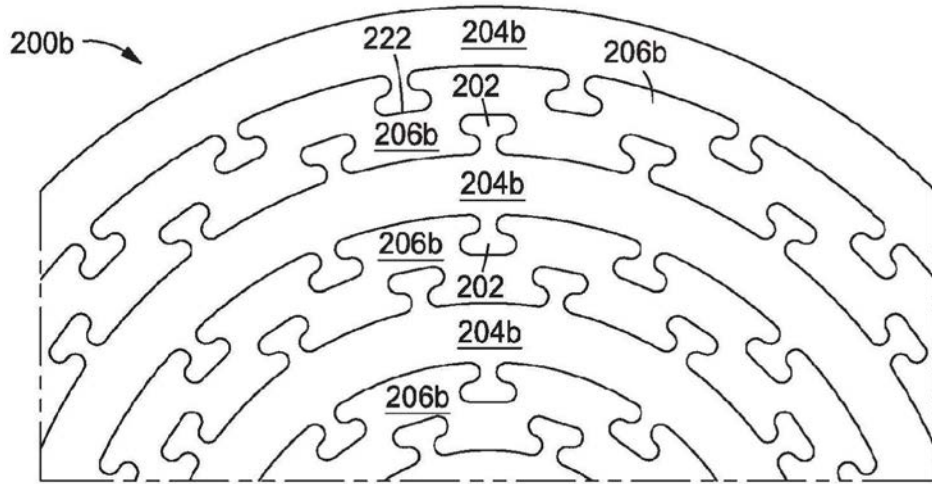


图2B

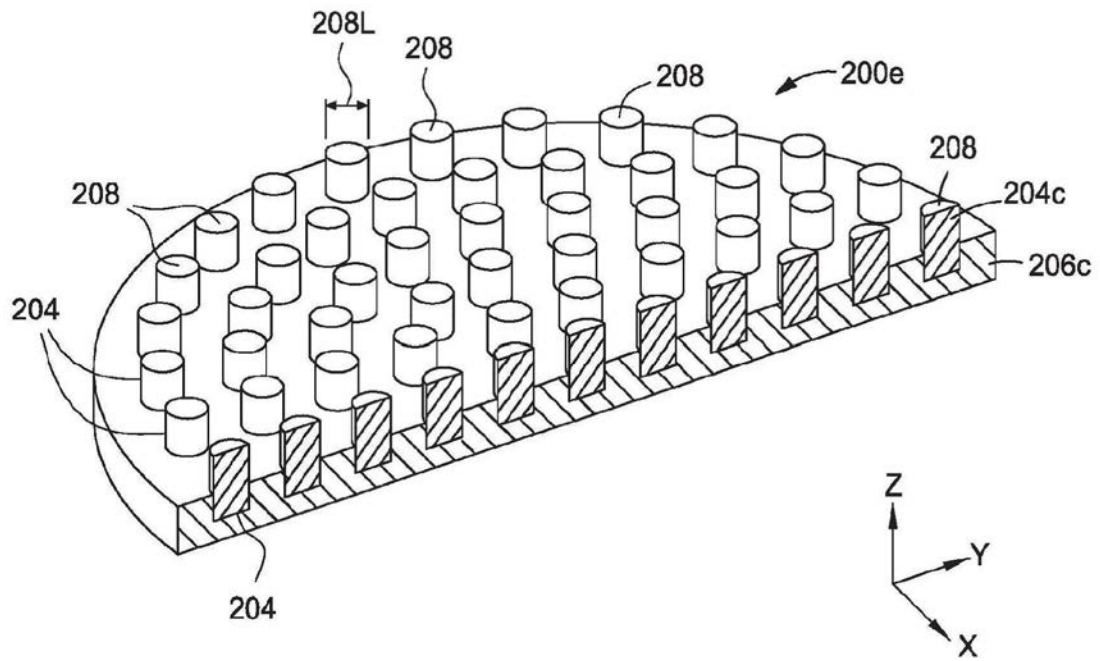


图2C

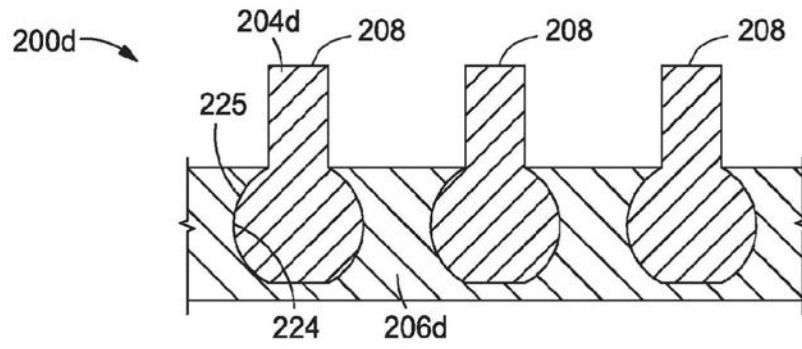


图2D

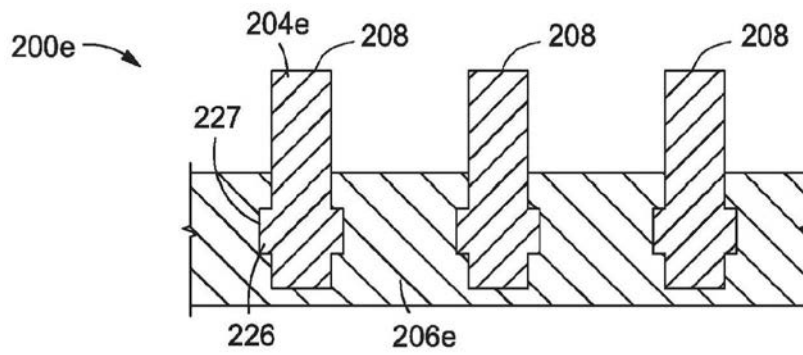


图2E

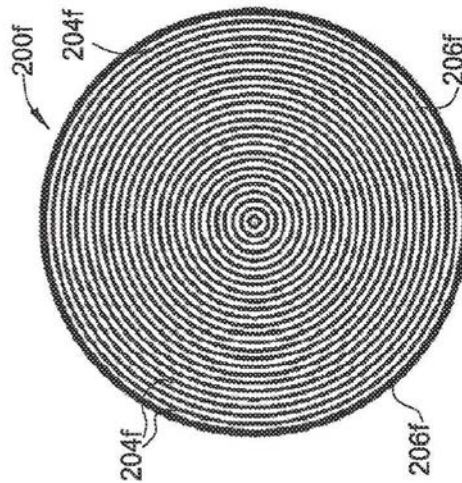


图2F



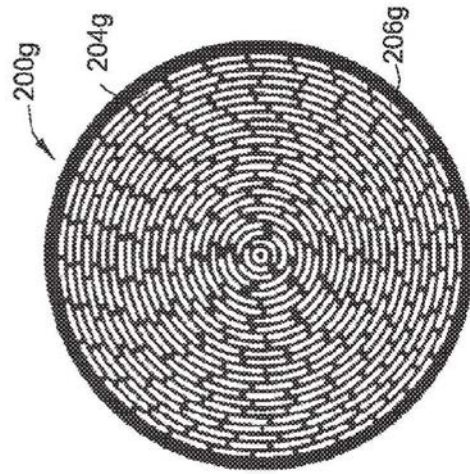


图2G

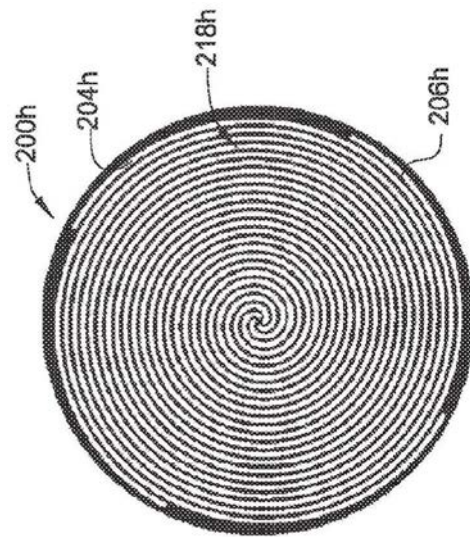


图2H



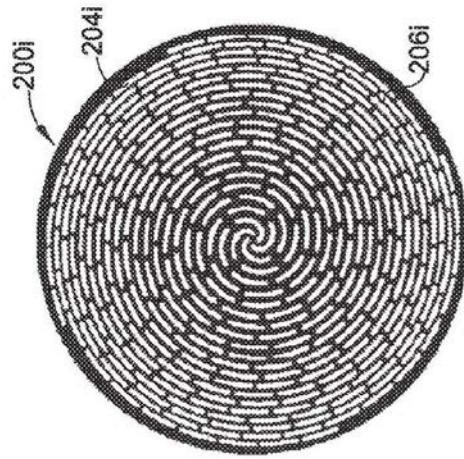


图2I

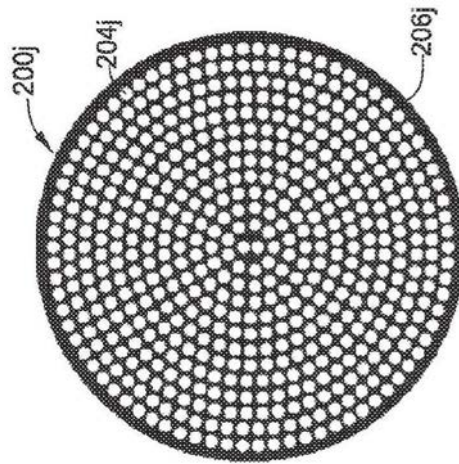


图2J

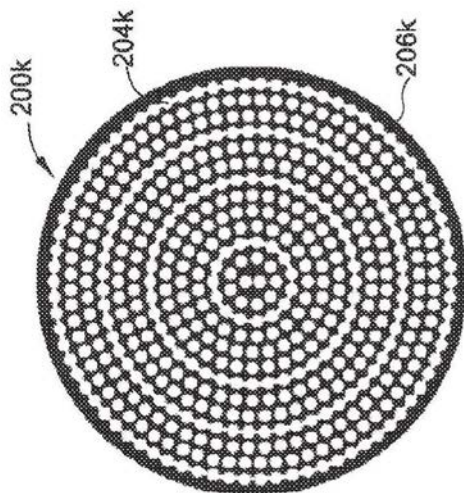


图2K

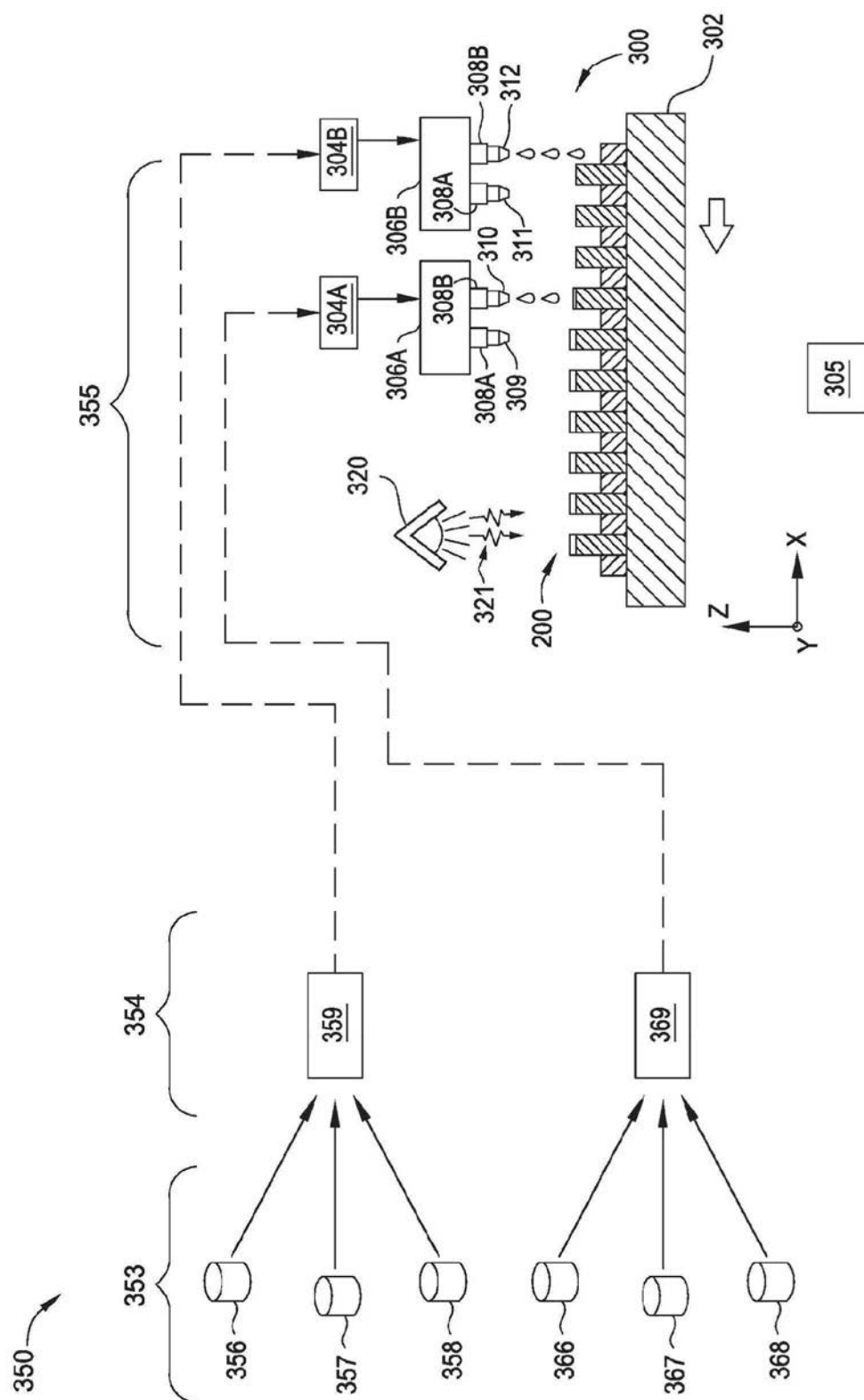


图3A

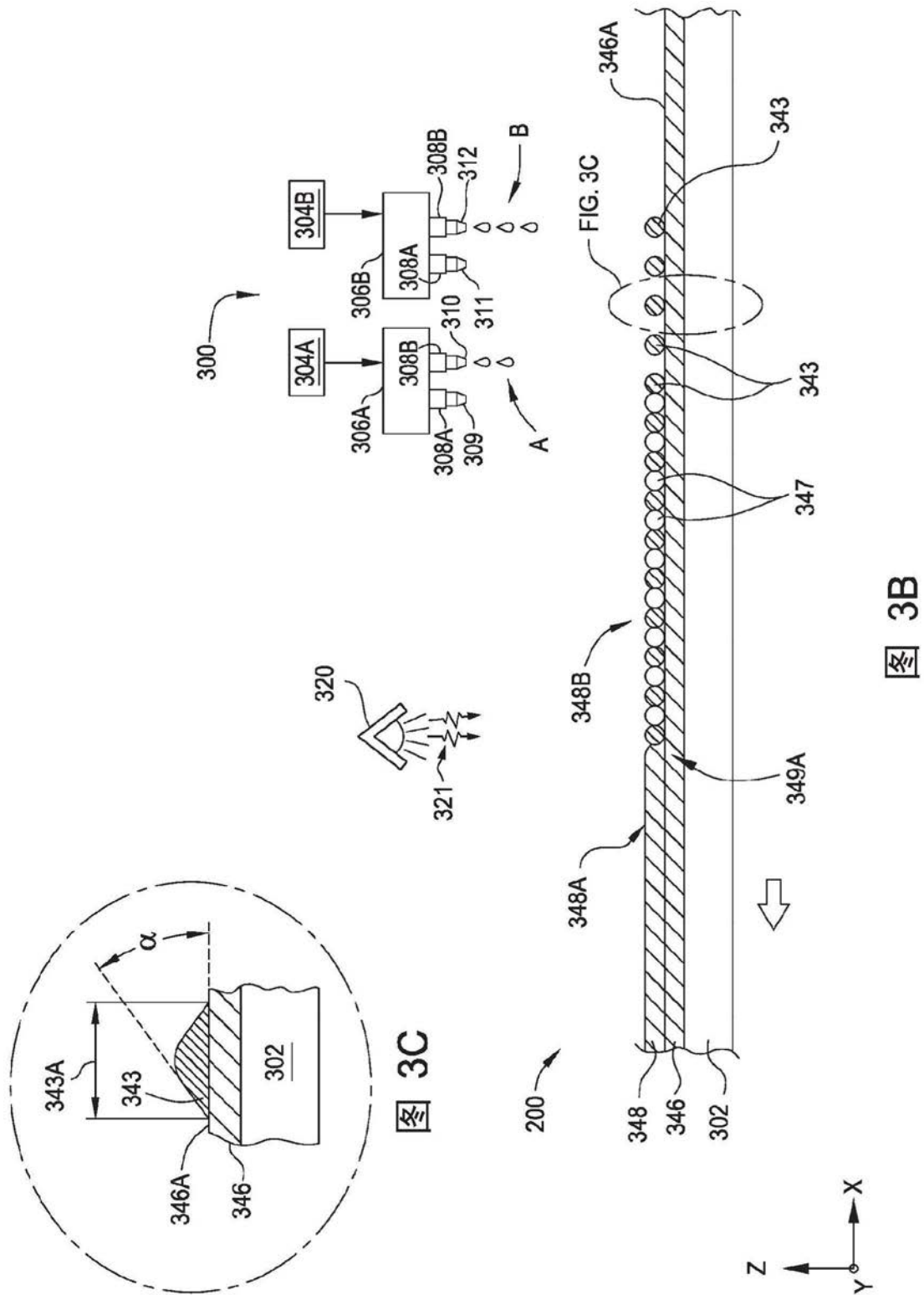


图 3B

图 3C

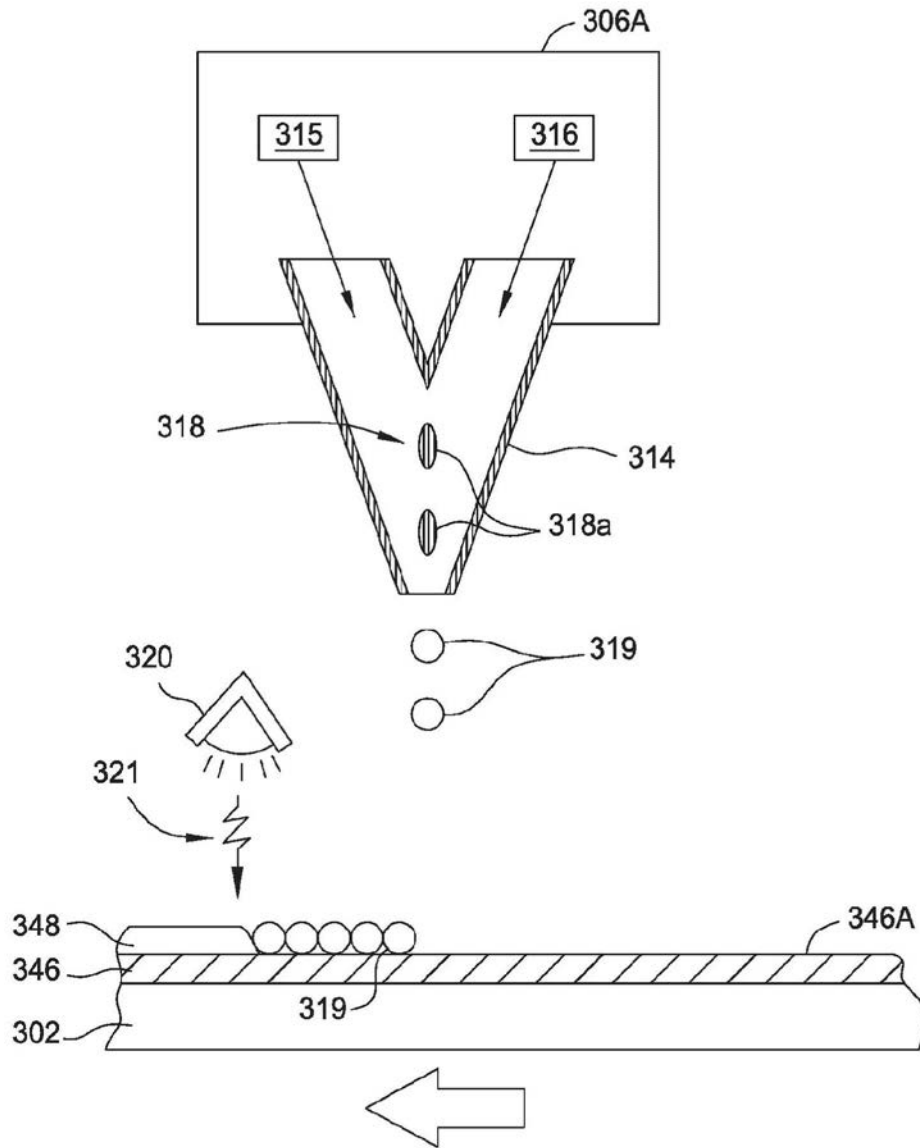


图3D

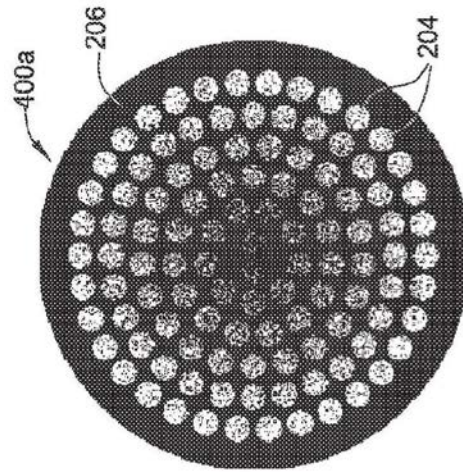


图4A

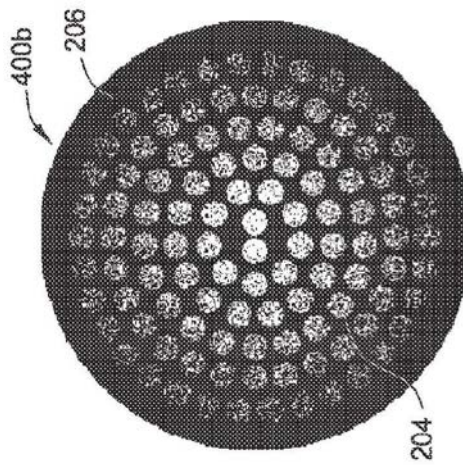


图4B

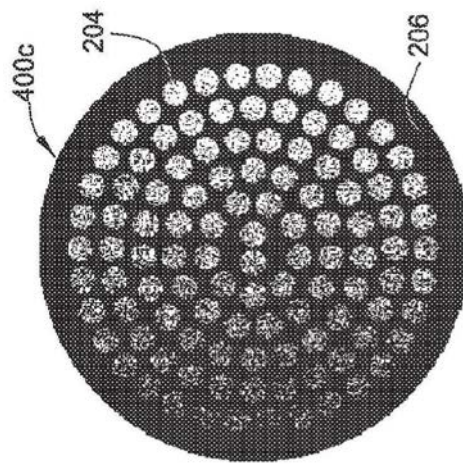


图4C

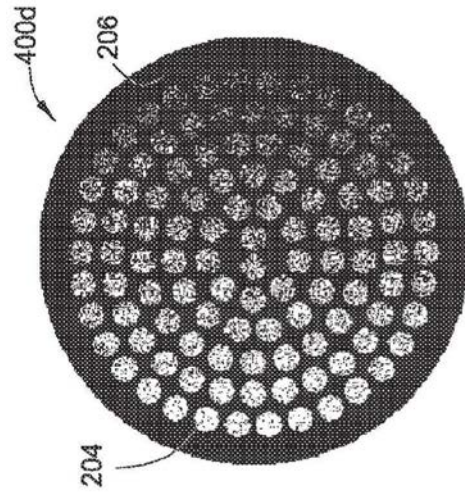


图4D

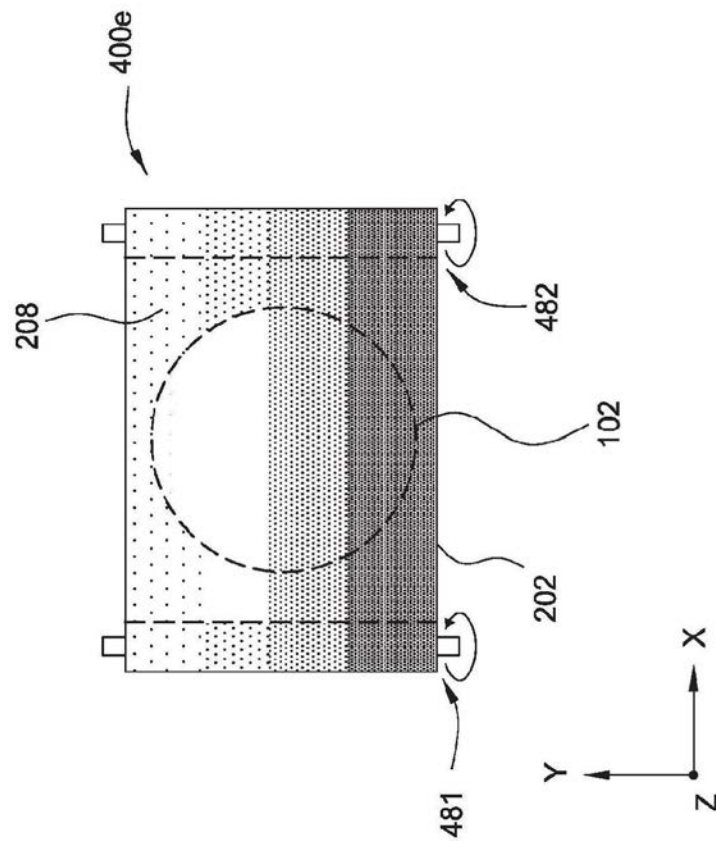


图4E



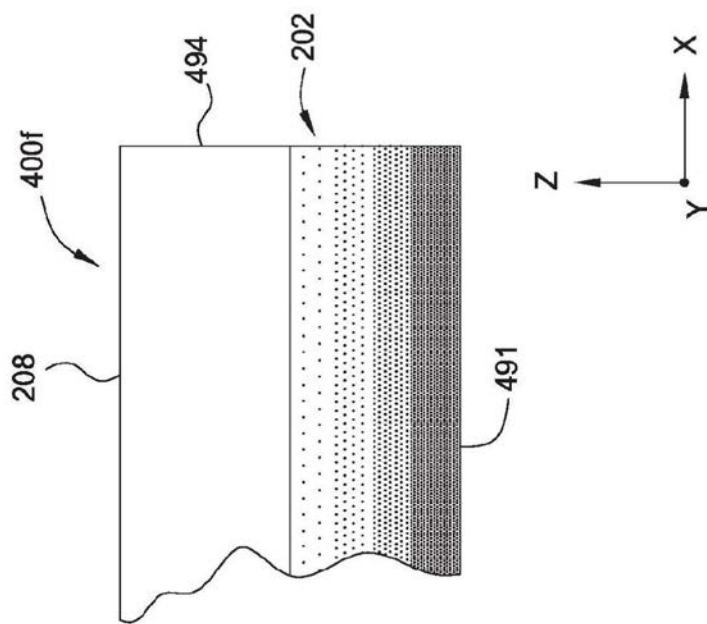


图4F

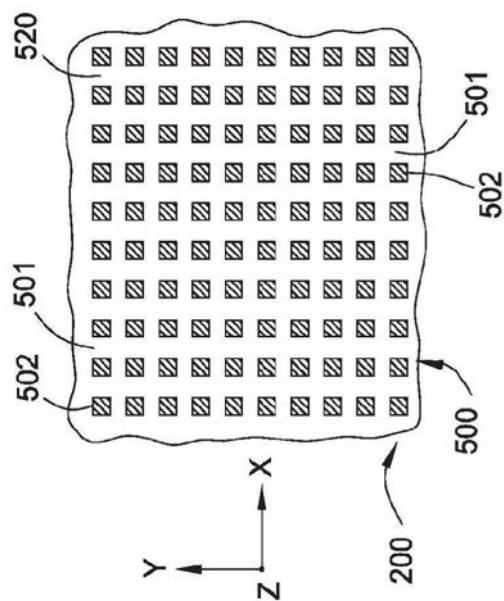


图5A

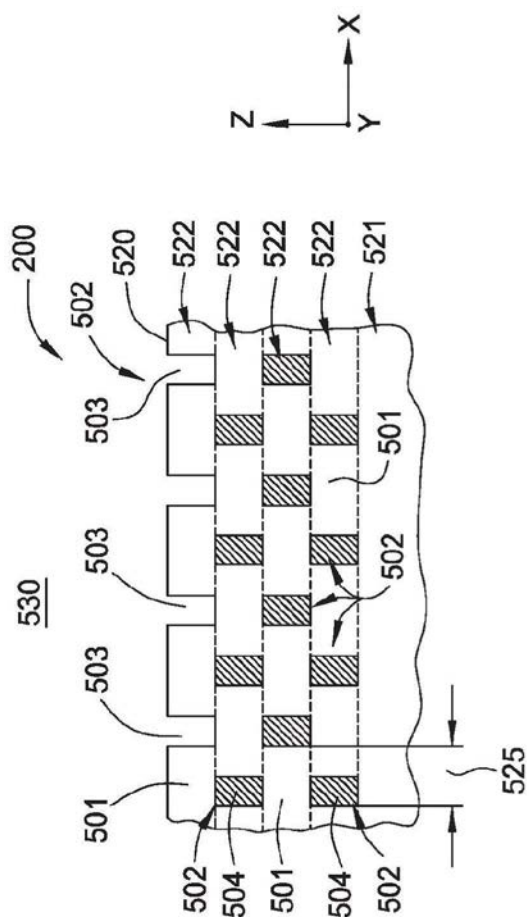


图5B



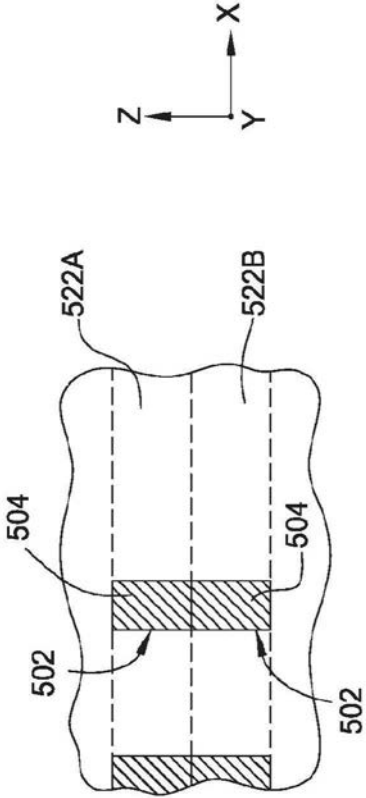


图5C

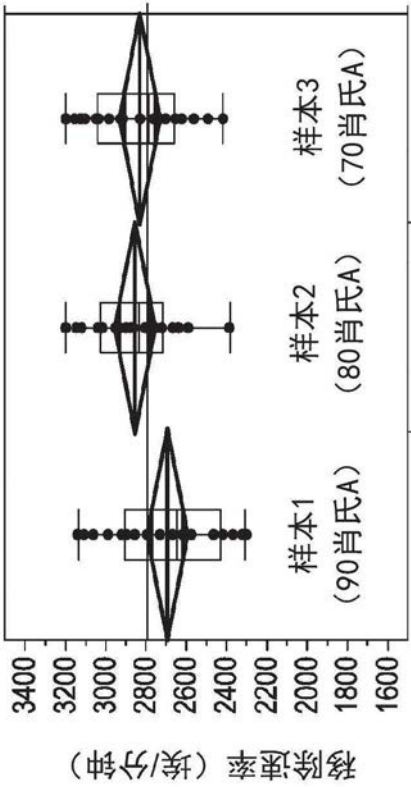


图6A

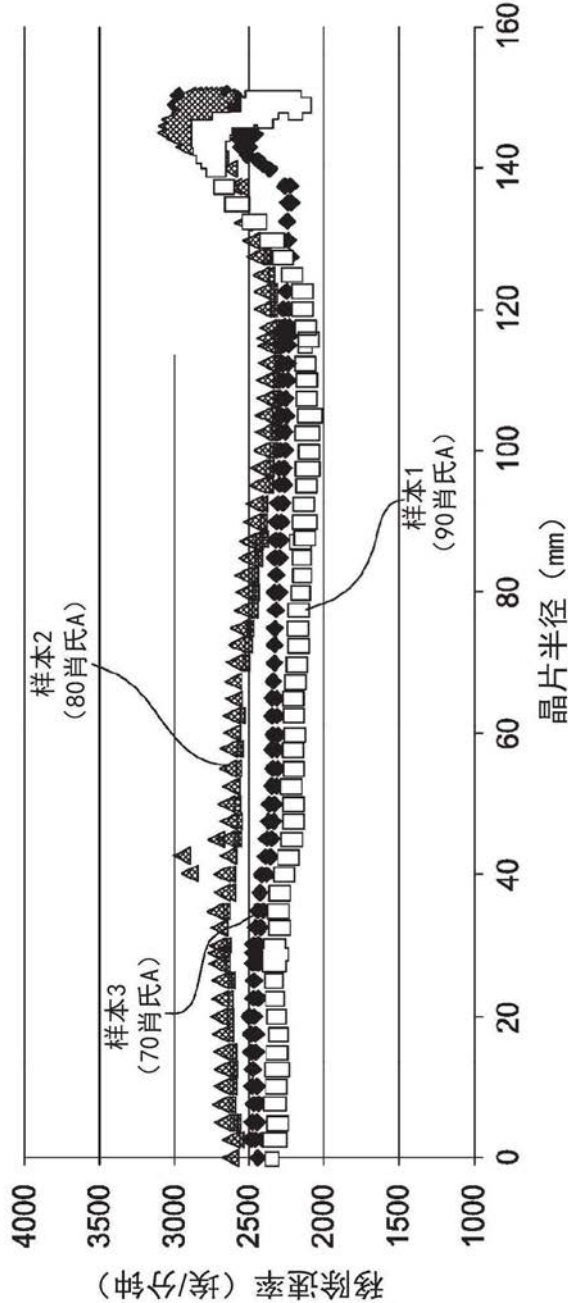


图6B

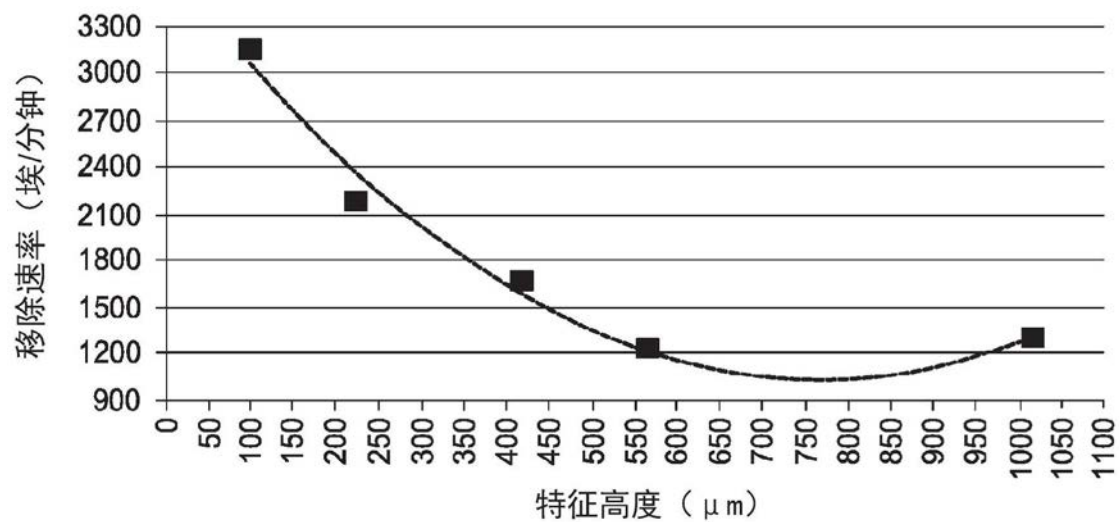


图6C

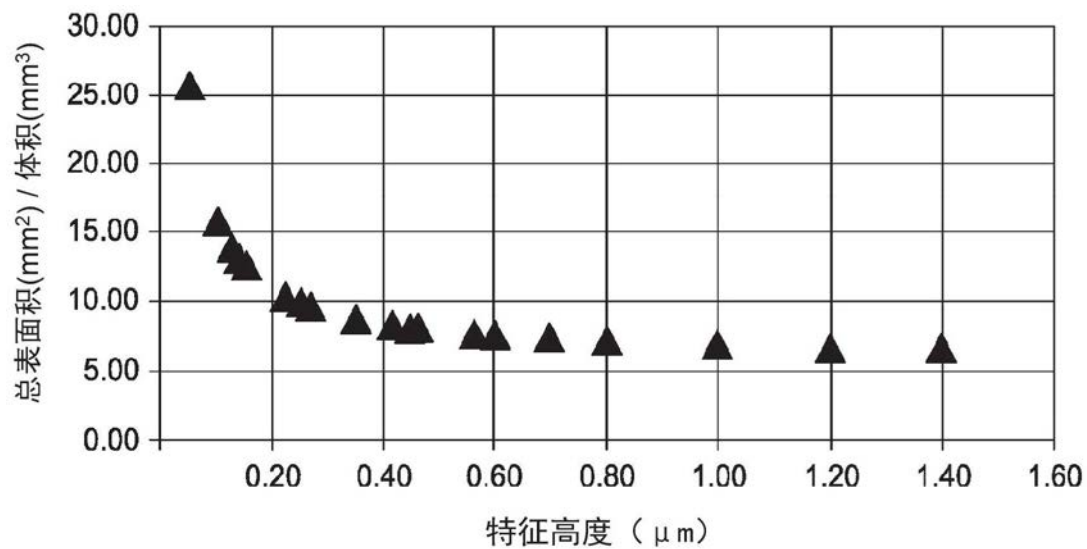


图6D

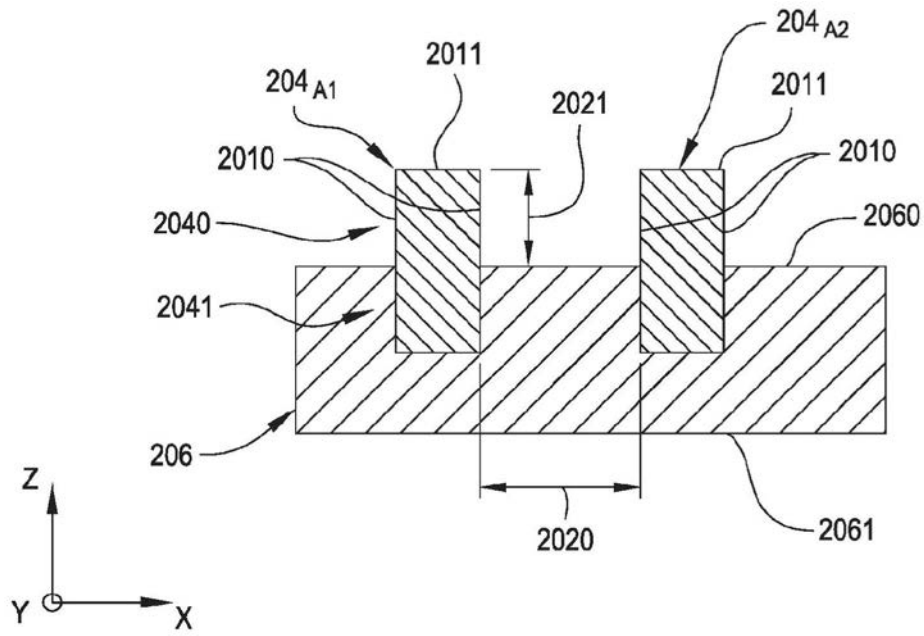


图6E

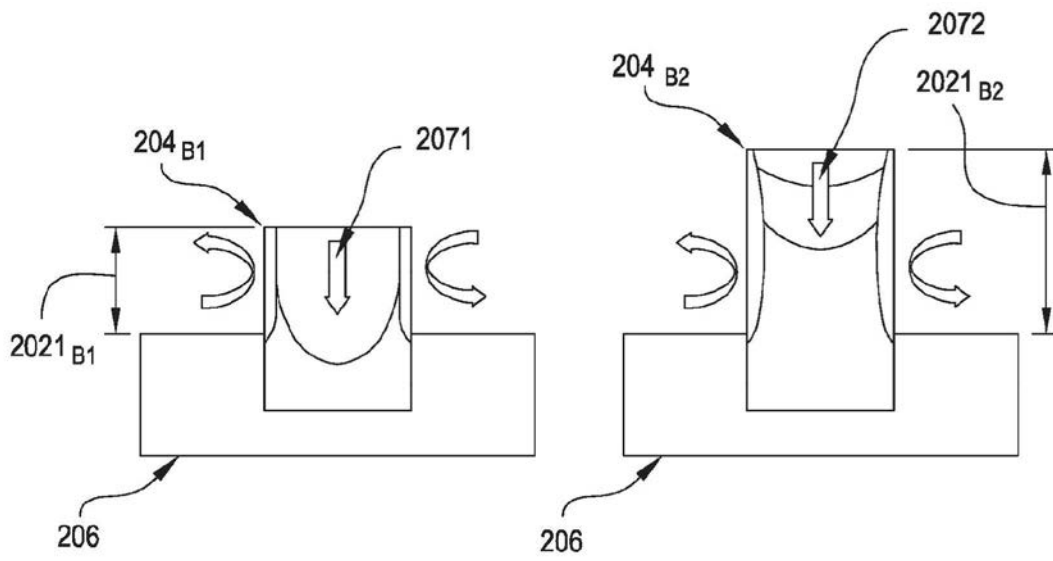


图6F

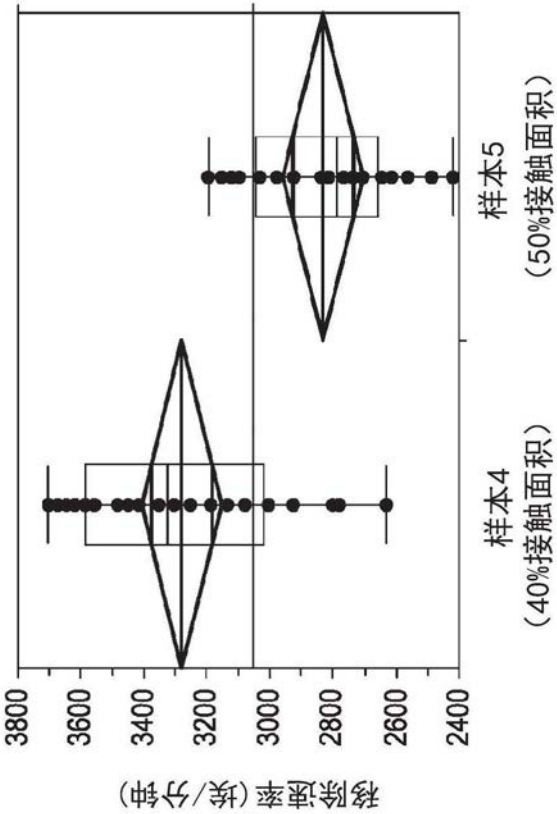


图6G

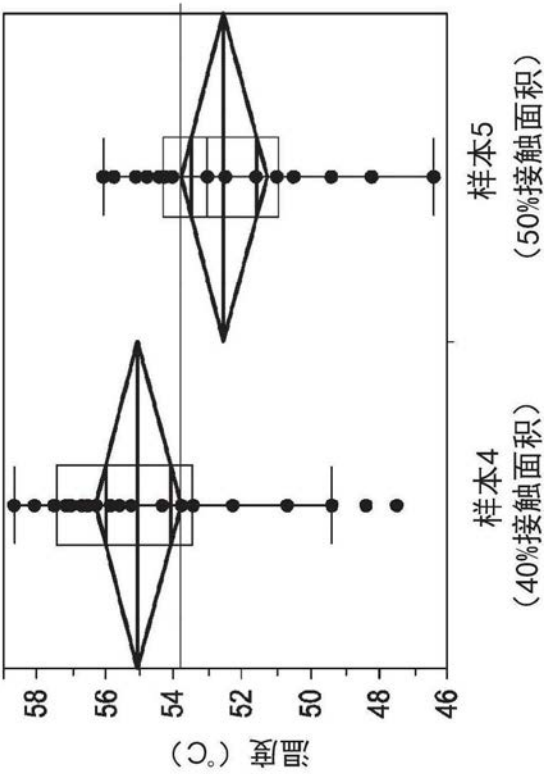


图6H

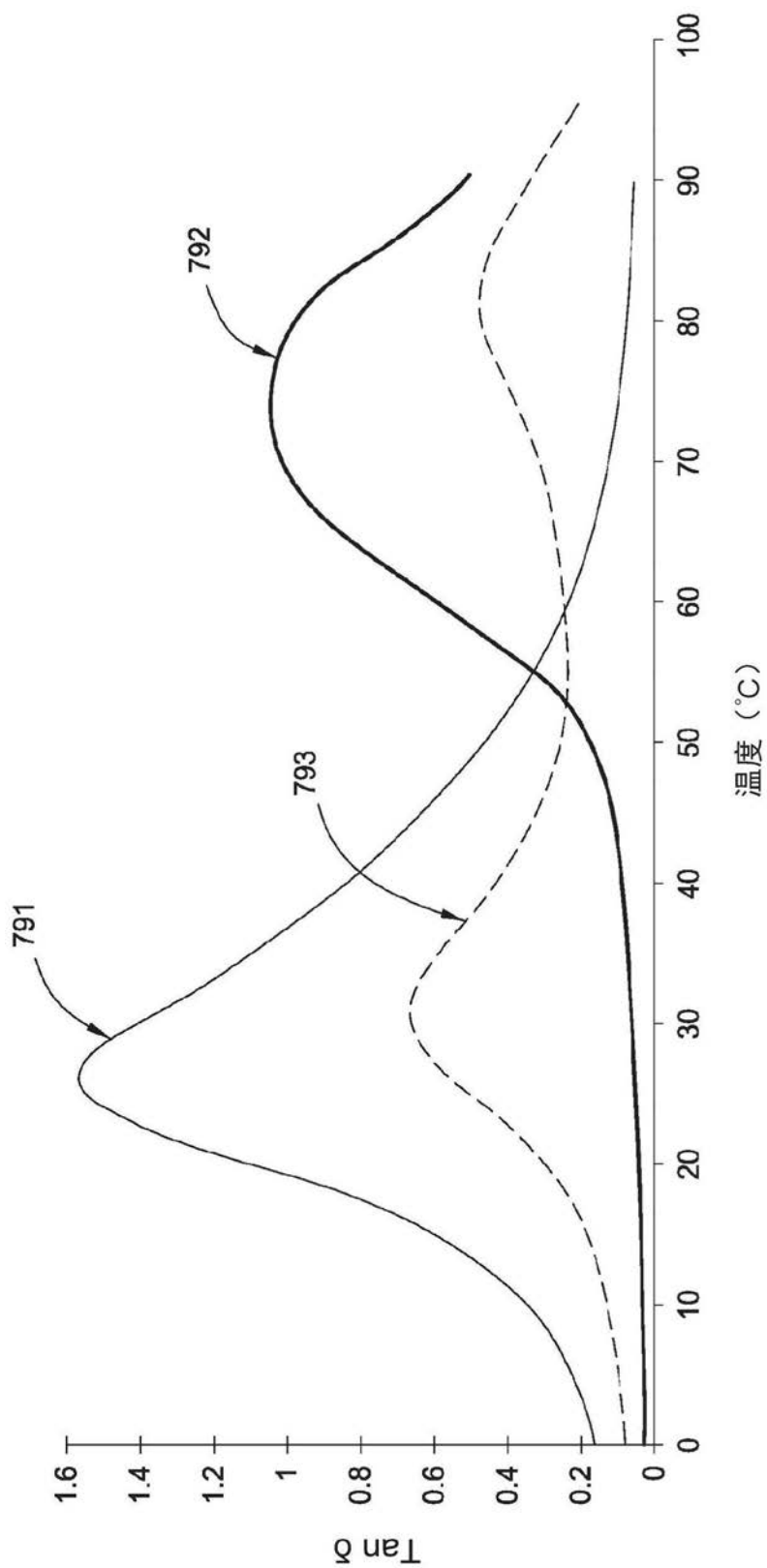


图7A



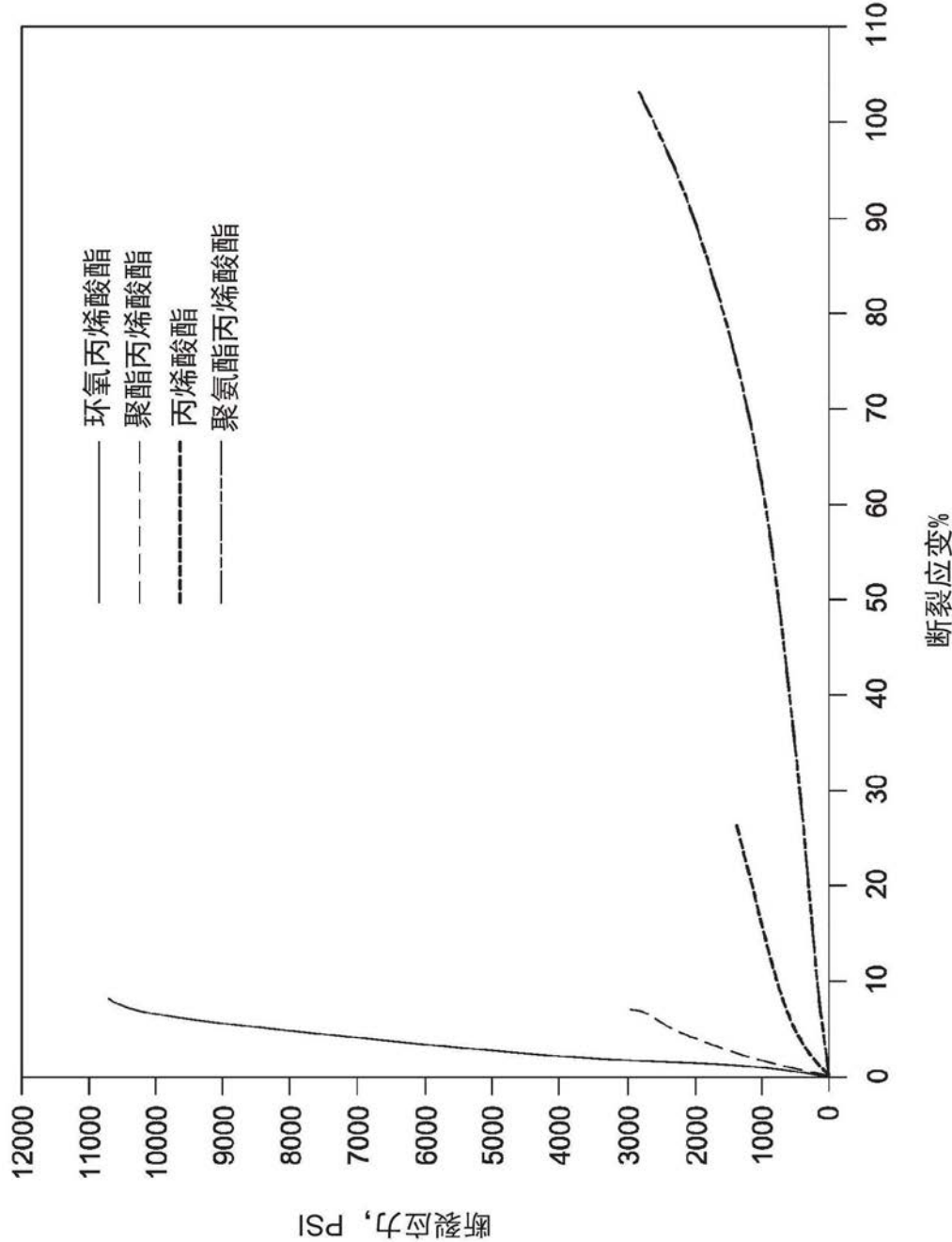


图7B

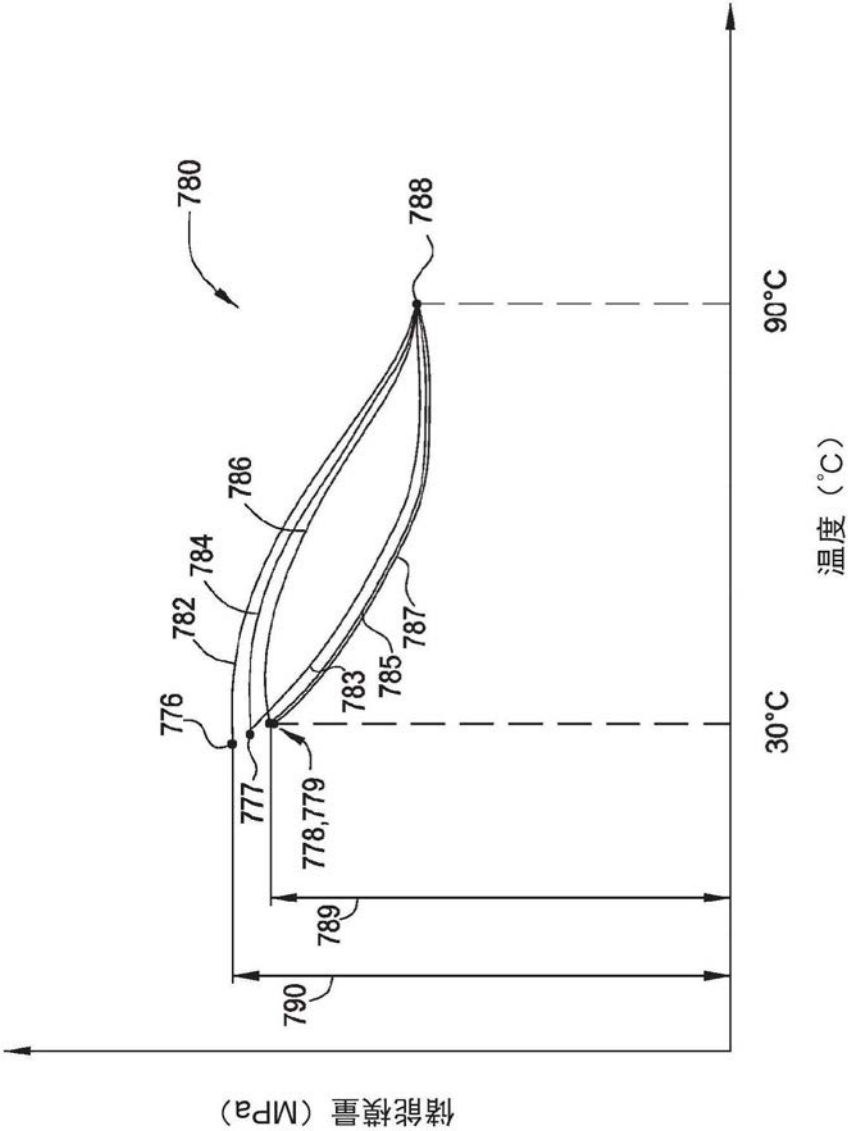


图7C

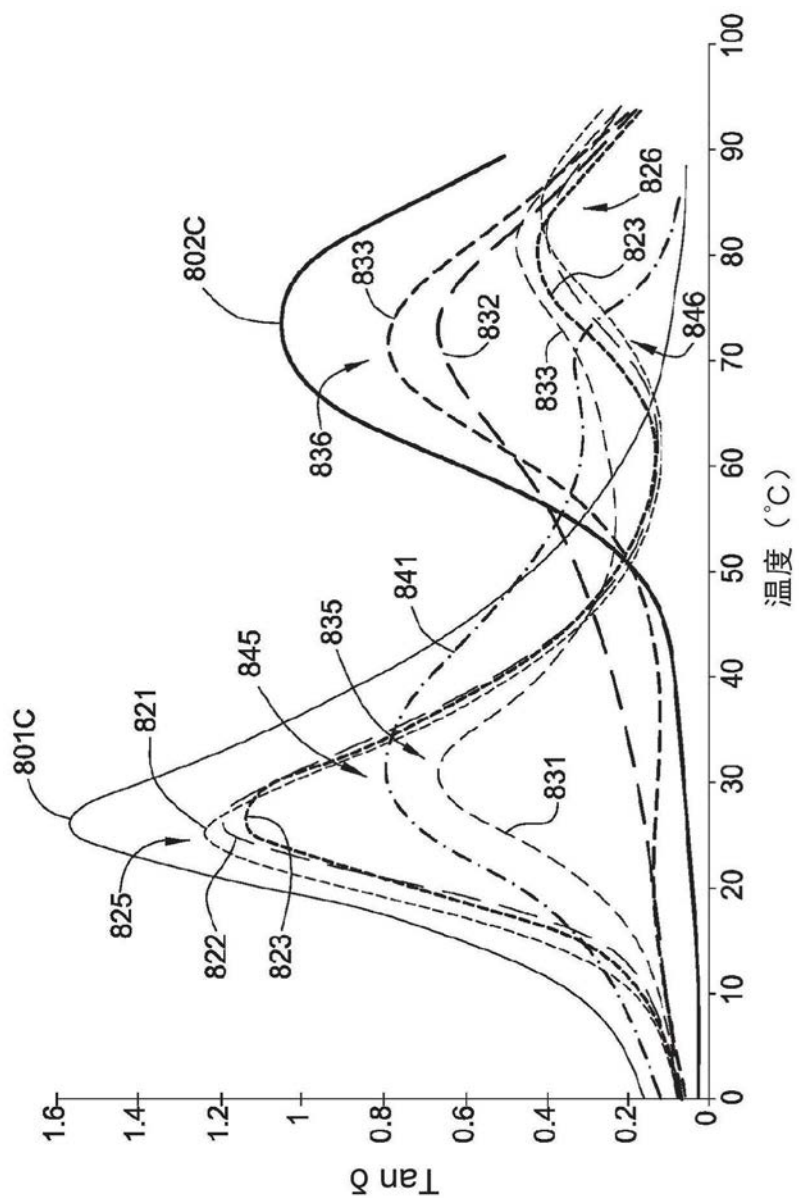


图8A

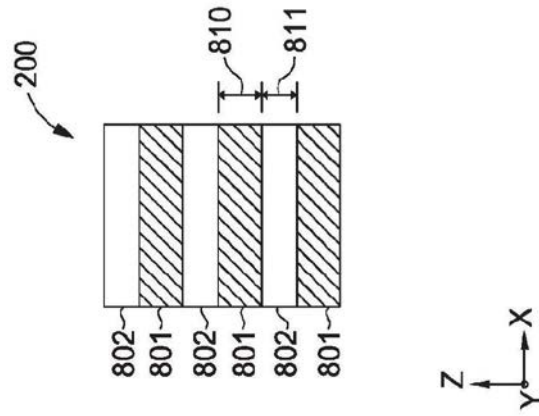


图8B

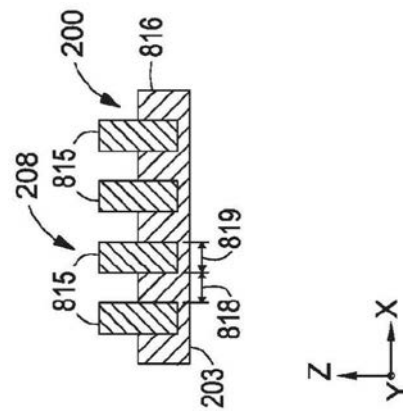


图8C

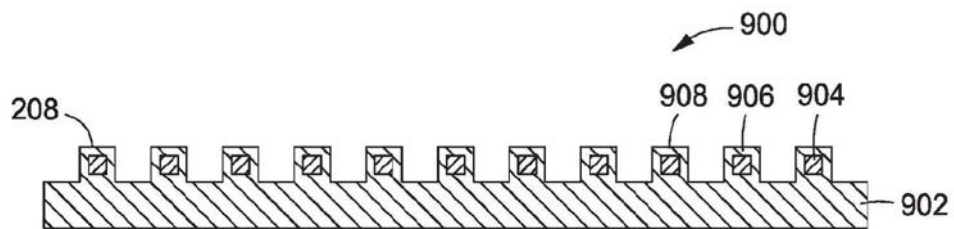


图9

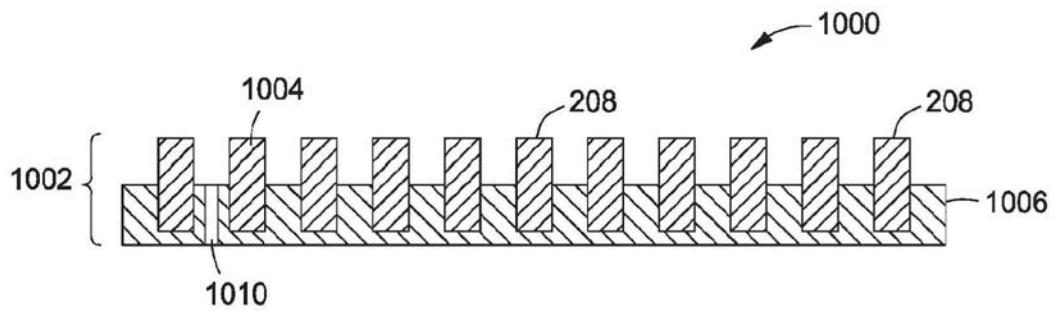


图10

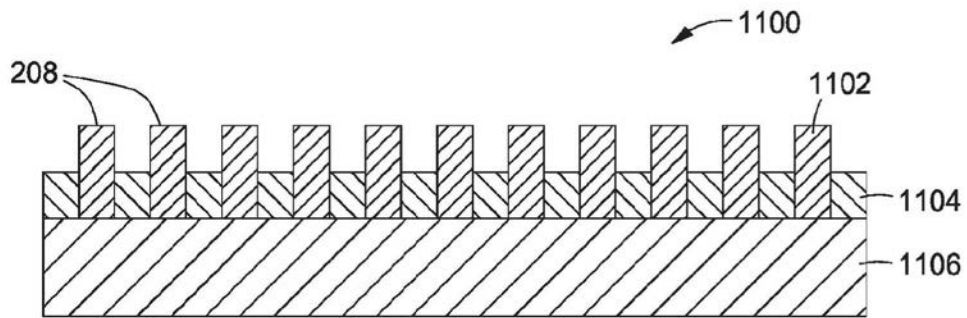


图11