



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101428403 B

(45) 授权公告日 2012.01.11

(21) 申请号 200810188791.X

(22) 申请日 2008.08.15

(30) 优先权数据

11/838,954 2007.08.15 US

12/103,292 2008.04.15 US

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料 CMP 控股股份
有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·赫里哈 R·V·帕拉帕思
B·J·维宁

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

B24D 11/00 (2006.01)

B24D 17/00 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

审查员 李春亮

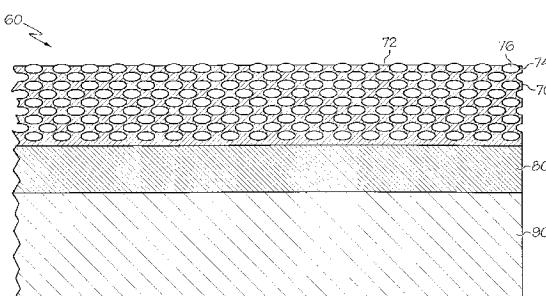
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 21 页

(54) 发明名称

改进的化学机械抛光垫以及制造和使用这种
抛光垫方法

(57) 摘要

提供了一种形状记忆化学机械抛光垫，其中
形状记忆化学机械抛光垫包括致密状态下的抛光
层。同样提供了制造形状记忆化学机械抛光垫的
方法和使用它们来抛光衬底的方法。



1. 一种形状记忆化学机械抛光垫,用于抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底;所述抛光垫包括:

致密状态的抛光层;

其中抛光层包括在原始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料;

其中当形状记忆基体材料处于初始形状时,抛光层呈现出初始厚度 OT;

其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时,抛光层呈现出致密状态下的致密厚度 DT;

其中 $DT \leq OT$ 的 80%;

其中当形状记忆基体材料的温度从等于所述形状记忆基体材料的玻璃化转变温度 T_g 减去 20°C 的温度上升到等于 T_g 加上 20°C 的温度时,形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 70\%$,其中, T_g 以°C 表示;

其中抛光层具有适应于抛光衬底的抛光表面。

2. 如权利要求 1 所述的形状记忆化学机械抛光垫,其中储能模量的降低有 $\geq 800MP$ 的量级。

3. 如权利要求 1 所述的形状记忆化学机械抛光垫,其中 $T_g \geq 45^{\circ}C$ 且 $< 80^{\circ}C$ 。

4. 如权利要求 1 所述的形状记忆化学机械抛光垫,其中形状记忆衬底材料的存储模量在形状记忆衬底材料的温度从等于 T_g 减去 10°C 的温度上升到等于 T_g 加上 10°C 的温度时降低了 $\geq 90\%$;并且储能模量的降低有 $\geq 800MP$ 的量级。

5. 如权利要求 1 所述的形状记忆化学机械抛光垫,其中形状记忆衬底材料包括以下混合物的反应产物,该混合物包括甘油丙氧基化物、聚碳化二亚胺 - 改性的二苯甲烷二异氰酸酯、以及聚四氢呋喃和聚己酸内酯中的至少一种。

6. 如权利要求 1 所述的形状记忆化学机械抛光垫,其中形状记忆衬底材料包括以下混合物的反应产物,该混合物包括聚醚基物质、甲苯二异氰酸酯封端的液体氨基甲酸酯预聚物和 4,4- 亚甲基 - 双 (2- 氯苯胺)。

7. 一种制造形状记忆化学机械抛光垫的方法,所述方法包括:

提供可在初始形状和可程式化形状间变换的形状记忆基体材料;

制备在初始状态下呈现初始厚度 OT 的抛光层,该抛光层包括初始形状的形状记忆基体材料;

使抛光层经受外力;

将形状记忆基体材料设置为可程式化形状,从而提供致密状态下的抛光层,其中抛光层呈现出致密厚度 DT;

移开外力;

其中 $DT \leq OT$ 的 80%;

当形状记忆基体材料的温度从等于所述形状记忆基体材料的玻璃化转变温度 T_g 减去 20°C 的温度上升到等于 T_g 加上 20°C 的温度时,形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 70\%$,其中, T_g 以°C 表示;并且,

其中抛光层具有适于抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底的抛光表面。

8. 如权利要求 7 所述的方法,进一步包括:

提供多个微型元件；

将多个微型元件分散在形状记忆基体材料中；

加热抛光层到温度 T，该温度 T 高于形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 Tg；

其中所述外力是当抛光层温度保持在形状记忆基体材料的 Tg 之上时、轴向地压缩抛光层使其达到致密厚度 DT 的轴向力；以及在保持轴向力的同时，通过将抛光层冷却到形状记忆基体材料的 Tg 之下而将形状记忆基体材料设置成可程式化形状。

9. 一种抛光衬底的方法，包括：

提供从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底；

提供形状记忆化学机械抛光垫，其中抛光垫包括致密状态下的抛光层，其中抛光层包括可从初始形状转变到可程式化形状的形状记忆基体材料；其中当形状记忆基体材料处于初始形状时，处于初始状态的抛光层呈现出初始厚度 OT；其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时，抛光层呈现出致密状态下的致密厚度 DT；其中 $DT \leq OT$ 的 80%；其中当形状记忆基体材料的温度从等于所述形状记忆基体材料的玻璃化转变温度 Tg 减去 20℃的温度上升到等于 Tg 加上 20℃的温度时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 70\%$ ，其中，Tg 以℃表示；并且，

在抛光层的抛光表面和衬底之间产生动态接触来抛光衬底的表面。

10. 如权利要求 9 所述的方法，进一步包括：

通过使至少一部分接近抛光表面的抛光层暴露于活化刺激从而调理抛光层的抛光表面；

其中暴露于活化刺激的抛光表面附近的抛光层部分从致密状态转变为回复状态。

改进的化学机械抛光垫以及制造和使用这种抛光垫方法

技术领域

[0001] 本发明基本上涉及用于化学机械抛光的抛光垫领域。特别地，本发明涉及一种形状记忆化学机械抛光垫，该抛光垫具有处于致密状态的抛光层并且用于磁、光学及半导体衬底的化学机械抛光。

背景技术

[0002] 在集成电路和其它电子器件的制造中，多层导体、半导体和绝缘材料层被沉积于半导体晶片的表面上或从该表面上去除掉。可以通过多种沉积技术沉积导体、半导体和绝缘材料的薄层。在现代晶片处理工艺中常用的沉积技术包括物理气相沉积 (PVD)，也称为溅射法，化学气相沉积 (CVD)、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 以及电化学电镀等。常用的去除技术中包括湿式和干式的各向同性和各向同性蚀刻法等等。

[0003] 随着材料层相继地沉积和去除，晶片的最上表面变得不平坦。由于随后的半导体工艺（例如，金属喷镀）要求晶片具有平坦表面，因此晶片需要进行平整。平整可有效地去除不希望的表面形态和表面缺陷，如粗糙表面、粘结的材料、晶格损伤、划痕和污染的层或材料。

[0004] 化学机械平整，或者化学机械抛光 (CMP)，是用于平整或抛光工件如半导体晶片的常用技术。在传统的 CMP 中，晶片托架或抛光头安装在托架组件上。抛光头夹持晶片并将晶片置于与抛光垫的抛光层相接触，该抛光垫安装在 CMP 设备内部的工作台或台板上。托架组件在晶片和抛光垫间提供可控压力。同时，抛光介质（例如，浆料）被分配到抛光垫上以及引入到晶片与抛光垫间的缝隙中。为了完成抛光，抛光垫和晶片通常相对彼此转动。随着抛光垫在晶片下方转动，晶片扫过基本上环形的抛光轨迹，或抛光区域，其中晶片的表面直接面对抛光层。晶片表面通过抛光层和表面上的抛光介质的化学和机械作用被抛光和平整。

[0005] 对于传统的抛光垫，为了保持一致的抛光表面从而获得稳定的抛光性能，垫表面的“调理”或“修整”是很重要的。抛光垫的抛光表面会随时间而磨损，抛光表面的微观纹理变平滑——这一现象称作“釉化”。釉化的起因是由于抛光垫与工件之间接触点的摩擦热和剪切力而引起的聚合材料的塑性流动。另外，CMP 加工过程中的抛光碎片会阻塞表面气孔和微通道，抛光介质通过该微通道流过抛光表面。当这发生时，CMP 加工过程的抛光速率会降低并且导致晶片之间或晶片内部的不均匀抛光。调理在抛光表面上构造新的纹理，有利于在 CMP 加工过程种保持需要的抛光速率和一致性。

[0006] 传统抛光垫调理通常用调理盘机械地研磨抛光表面来达到。调理盘具有粗糙的调理表面，通常包括嵌入的金刚石粒。调理盘在抛光暂停时、CMP 加工过程中的间断期间（外部操作）或者 CMP 加工过程正在进行期间（内部操作）与抛光表面发生接触。调理盘通常在相对于抛光垫旋转轴线固定的位置上旋转，并且当抛光垫旋转时扫过环形的调理区域。所述调理加工过程在抛光垫表面刻入微观沟槽，研磨和研磨垫材料和重新生成抛光纹理。

[0007] 传统调理盘上的金刚石由于使用会变钝，因而在一段时间后必须更换调理盘。同

时,在它们使用寿命期间,调理盘的效果不断变化。

[0008] 传统调理过程对 CMP 抛光垫的磨损速率有很大贡献。通常来说大约垫大约 95% 的磨损是由于金刚石调理器的研磨所导致而只有大约 5% 的磨损来自与工件(例如,半导体晶片)实际的接触。

[0009] 一种提高 CMP 加工效率的方法在佐藤(Sato)发明的美国专利 No. US5736463 中被公开。佐藤公开了一种化学机械抛光方法,该方法包括使用一种包含由形状记忆材料制成的结构的抛光垫,其中该结构在用于抛光前具有相对于所述抛光垫的垂直状态,以及用于抛光之后的疲乏状态,其中当抛光停止时,所述由形状记忆材料制成的结构还原到所述垂直状态。

[0010] 尽管如此,仍不断寻求一种具有能够用最小化的研磨调理就可以重新生成的抛光表面的抛光垫,从而延长抛光垫的使用寿命。

发明内容

[0011] 本发明的一方面,提供一种形状记忆化学机械抛光垫,用于抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底;该抛光垫包括:致密状态下的抛光层;其中抛光层包括可在初始形状和可程式化(programmed)形状之间转变的形状记忆基体材料;其中当形状记忆基体材料处于初始形状时,抛光层呈现出初始厚度 OT;其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时,抛光层呈现出致密厚度 DT;其中 DT < OT 的 80%;其中当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C 时,形状记忆基体材料的储能模量降低了 ≥ 70%;并且,其中抛光层具有适于抛光衬底的抛光表面。

[0012] 本发明的另一方面,提供一种制造形状记忆化学机械抛光垫的方法,该方法包括:提供可在初始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料;制备在初始状态下呈现出初始厚度 OT 的抛光层,该抛光层包括处于初始形状的形状记忆基体材料;对抛光层施加外力;将形状记忆基体材料设置为可程式化形状用于提供致密状态下的抛光层,其中抛光层呈现出致密厚度 DT;去除外力;其中 DT < OT 的 80%;其中当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C 时,形状记忆基体材料的储能模量降低了 ≥ 70%;并且,其中抛光层具有适于抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底的抛光表面。

[0013] 本发明的另一方面,提供一种抛光衬底的方法,该方法包括:提供从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底;提供形状记忆化学机械抛光垫,其中抛光垫包括处于致密状态的抛光层,其中抛光层包括可从初始形状转变到可程式化形状的形状记忆基体材料;其中当形状记忆基体材料处于初始形状时,处于初始状态的抛光层呈现出初始厚度 OT;其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时,处于致密状态的抛光层呈现出致密厚度 DT;其中 DT < OT 的 80%;其中当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C 时,形状记忆基体材料的储能模量降低了 ≥ 70%;并且,在抛光层的抛光表面和衬底之间产生动态接触来抛光衬底的表面。

[0014] 本发明的又一方面,提供一种抛光衬底的方法,该方法包括:提供从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底;提供形状记忆化学机械抛光垫,其中抛光垫包括致密状态下的抛光层,其中抛光层包括可从初始形状转变到可程式化形状的形状记忆

基体材料；其中当形状记忆基体材料处于初始形状时，处于初始状态的抛光层呈现出初始厚度 OT；其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时，处于致密状态的抛光层呈现出致密厚度 DT；其中 DT < OT 的 80%；其中当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 ≥ 70%；在抛光层抛光表面和衬底间产生动态接触来抛光衬底表面，以及通过使靠近抛光表面的至少一部分抛光层暴露于活化刺激来调理抛光层的抛光表面，其中暴露于活化刺激的、靠近抛光表面的抛光层部分从致密状态转变为回复状态 (recovered state)。

附图说明

- [0015] 图 1 为本发明的抛光层在初始状态和致密状态的正视图的比较显示。
- [0016] 图 2 为本发明的抛光层在初始状态，致密状态和部分回复状态的正视图的比较显示。
- [0017] 图 3 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的正视图。
- [0018] 图 4 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫侧面透視图。
- [0019] 图 5 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，显示了抛光表面中的槽图案。
- [0020] 图 6 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，显示了抛光表面中的槽图案。
- [0021] 图 7 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，显示了抛光表面中的槽图案。
- [0022] 图 8 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，显示了抛光表面中的通孔和槽图案的组合。
- [0023] 图 9 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，显示了抛光表面中的多个通孔。
- [0024] 图 10 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，该抛光垫的抛光表面上具有槽图案。
- [0025] 图 11 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，该抛光垫的抛光表面上具有槽图案，其中抛光垫呈现出 24 英寸的垫外半径 R_o 和 10 英寸的基半径 R_b；和 8 个弧形槽。
- [0026] 图 12 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，该抛光垫的抛光表面上具有槽图案，其中抛光垫呈现出 24 英寸的垫外半径 R_o；和 6 英寸的基半径 R_b；和 8 个弧形槽。
- [0027] 图 13 为本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的俯视图，该抛光垫的抛光表面上具有槽图案，其中抛光垫呈现出 24 英寸的垫外半径 R_o；和 2 英寸的基半径 R_b。
- [0028] 图 14 为图 10 中的槽 404 的槽段的近距离视图。
- [0029] 图 15 为使用本发明的形状记忆化学机械抛光垫来抛光半导体晶片的抛光设备的示意图。
- [0030] 图 16 为使用本发明的形状记忆化学机械抛光垫和抛光液来抛光半导体晶片的抛光设备的示意图。

- [0031] 图 17 为商用 IC1000TM 抛光垫所用的合成物的储能模量相对于温度的曲线图。
- [0032] 图 18 为显示了两种形状记忆基体材料的储能模量相对于温度的曲线图。
- [0033] 图 19 为使用初始状态下的商用 IC1000TM 抛光垫时去除率相对于抛光晶片数量的图示表达, 该抛光垫使用金刚石盘调理。
- [0034] 图 20 为使用致密状态下的商用 IC1000TM 抛光垫时去除率相对于抛光晶片数量的图示表达, 该抛光垫使用热调理。
- [0035] 图 21 为显示了另一种形状记忆基体材料的储能模量相对于温度的曲线图。

具体实施方式

- [0036] 在这里所使用的和附加权利要求中的名词“丝状形态”指的是一种相形态, 其中相范围具有三维形状, 其中一维尺寸远远大于其余两维尺寸。
- [0037] 在这里所使用的和附加权利要求中的名词“抛光介质”包括包含颗粒的抛光液和不包含颗粒的抛光液, 比如不含磨料抛光液和活性液体抛光液。
- [0038] 在这里所使用的和附加权利要求中的名词“充分松弛”指的是抛光层中的形状记忆基体材料的充分松弛, 从而引起使用花岗岩基座比长仪 (例如芝加哥标度盘指示器 CAT#6066-10) 所测量的抛光层平均厚度上 $\geq 2\%$ 的增加。
- [0039] 在这里所使用的和附加权利要求中关于抛光表面的名词“基本圆形横截面”指的是从抛光表面中心轴线到外部圆周的横截面半径 r 相对于横截面的变化 $\leq 20\%$ (图 4 所示)。
- [0040] 在这里所使用的和附加权利要求中的名词玻璃化转变温度 (“Tg”) 通过使用动态机械分析 (DMA) 所测量, 将储能模量相对于温度的曲线中的弯曲点作为 Tg 的值。
- [0041] 在这里所使用的和附加权利要求中的、关于本发明中形状记忆化学机械抛光垫的抛光层的名词“初始状态”指的是抛光层经受外力以“锁紧”可逆形状改变从而将抛光层设定为致密状态之前的制成状态。
- [0042] 在这里所使用的和在附加权利要求中的关于抛光表面的名词“微观纹理”指的是抛光表面加工后固有的微观大小纹理。一些影响抛光表面的静态组织或微观大小纹理的因素为自然因素和单个特征或人工制品的尺寸、形状和分布、频率或间距, 纹理包括波纹, 孔, 褶皱, 脊, 裂缝, 凹陷, 凸起和缺口。微纹理通常随机的、并且是抛光层加工过程中固有因素的结果。
- [0043] 在这里所使用的和附加权利要求中关于抛光表面的名词“宏观纹理”指的是大尺寸纹理的人工制品, 该人工制品通过抛光表面的压纹、磨、穿孔、和或机械加工而产生。
- [0044] 在这里所使用和附加权利要求中的名词“开槽的圆周百分率”或“CF”如下式 :
- [0045]

$$CF = \left\{ \frac{(在给定的半径R处跨过任何槽的周长部分)}{(在给定半径处的全周长)} \right\}$$

- [0046] 注意 :如果 CF 作为给定形状记忆化学机械垫的抛光表面半径的函数并且是常数, 则抛光表面的分段部分 (在给定半径上开槽或不开槽) 也将作为半径的函数并且是常数。
- [0047] 在这里所使用的和附加权利要求中的名词“形状记忆基体材料”指的是具有呈现出形状记忆效果能力的材料。就是指任何呈现出下述性质的材料或组合材料 : (1) 当被施

加以外力时能够在至少一个空间范围内发生变形，(2) 当去除外力后能够在至少一个空间范围内锁定和保持一定程度的变形，以及 (3) 当经受活化刺激时能够在至少一个空间范围内还原。形状记忆基体材料为一类智能材料，该智能材料设计和制造成可以依照环境的变化而以预定方式反应。形状记忆基体材料能从初始形状变形并固定到暂时 (可程式化) 形状，并可在暴露于活化刺激之后发生反应而还原到接近初始形状的回复形状。

[0048] 形状记忆效果包括形状记忆基体材料中的“可程式化形状”的设计，以及随后当形状记忆基体材料暴露于活化刺激之后形状记忆基体材料恢复到回复形状 (其接近初始形状)。形状记忆基体材料可用传统方法加工成初始形状，随后通过经受外力而发生变形并固定到一个想要的可程式化形状。后面的过程这里称为设计。

[0049] 本发明的形状记忆基体材料的储能模量指的是形状记忆基体材料内存储的弹性能量的度量。储能模量代表同相应力 (具有应变) 相对于应用应变的比率，并且使用 TA Q800 动态机械分析仪来测量，该分析仪使用单悬臂夹紧机构和仪表的“多频应变”测试模式。

[0050] 本发明的一些实施例中，一种抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底的形状记忆化学机械抛光垫，包括：处于致密状态的抛光层；其中抛光层中包括在初始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料；其中当形状记忆基体材料处于初始形状时，抛光层呈现出初始厚度 OT；其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时，抛光层呈现出致密厚度 DT；其中 $DT < OT$ 的 80%；其中当形状记忆基体材料的温度从 $(Tg-20)$ °C 上升到 $(Tg+20)$ °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 70\%$ ；并且，其中抛光层具有适于抛光衬底的抛光表面。在这些实施例的一些方面，当形状记忆基体材料的温度从 $(Tg-20)$ °C 上升到 $(Tg+20)$ °C；从 $(Tg-10)$ °C 上升到 $(Tg+10)$ °C；从 $(Tg-5)$ °C 上升到 $(Tg+5)$ °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 75\%$ ；降低了 $\geq 80\%$ ；降低了 $\geq 85\%$ ；降低了 $\geq 95\%$ 。在这些实施例的一些方面，储能模量的降低的量值 $\geq 800MPA$ ； $\geq 900MPA$ ； $\geq 1,000MPA$ ； $\geq 800MPA$ 且 $\leq 10,000MPA$ ； $\geq 800MPA$ 且 $\leq 5,000MPA$ ；或 $\geq 800MPA$ 且 $\leq 2,500MPA$ 。在这些实施例的一些方面，当形状记忆基体材料的温度从 $(Tg-10)$ °C 上升到 $(Tg+10)$ °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 90\%$ ，其中储能模量的降低的量值 $\geq 800MPA$ 。

[0051] 本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料被选择成展现出在一定温度范围储能模量的转变。通常来说，储能模量的量值转变越高，以及发生转变的温度范围越窄，那么形状记忆基体材料的形状记忆效果越好。

[0052] 本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料包括至少一种聚合物。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料包括至少一种聚合物，该聚合物选自包括至少一种硬质链段和至少一种软质链段的链段嵌段共聚物。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料包括至少一种聚合物，该聚合物选自聚酯基热塑性聚氨酯；聚酯基聚氨酯；聚环氧乙烷；聚(醚酯)嵌段共聚物；聚酰胺；聚(酰胺酯)；聚(醚酰胺)共聚物；聚乙烯醇；聚乙烯吡咯烷酮；聚乙烯吡啶；聚丙烯酸；聚甲基丙烯酸；聚天冬氨酸；马来酸酐甲基乙烯醚共聚物；聚丙烯酸和聚丙烯酸酯的聚乙烯基甲基醚共聚物；苯乙烯聚合物；环氧基聚合物；聚氰脲酸酯；和它们的组合物 (例如，共聚物和混合物)。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料包括链段嵌段共聚物，所述链段嵌段共聚物包括至少一种硬质链段和至少一种软质

链段，其中软质链段或硬脂链段或两者共同包含官能团或受体部位称作“刺激响应”，即当暴露于活化刺激时能够获得一个理想的形状恢复量。

[0053] 在本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料包括链段嵌段共聚物。在这些实施例的一些方面，链段嵌段共聚物选自聚氨酯弹性体，聚醚弹性体，聚(醚氨酯)弹性体，聚醚聚酯弹性体，聚酰胺基弹性体，热塑性聚氨酯，(醚-酰胺)共聚物，热塑性橡胶(例如，非交联聚烯烃)，苯乙烯-丁二烯共聚物，硅橡胶，合成橡胶(例如，腈橡胶和丁基橡胶)，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，苯乙烯-异戊二烯共聚物，苯乙烯-乙烯-丁烯共聚物和它们的组合物。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料还包括非弹性聚合物。在这些实施例的一些方面，非弹性聚合物从聚环氧乙烷，聚乳酸共聚物和它们的组合。

[0054] 在本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料包括聚氨酯。在这些实施例的一些方面，聚氨酯选自聚酯基芳香族聚氨酯；聚酯基脂族聚氨酯；聚酯基脂族和芳香族聚氨酯；和它们的组合物。

[0055] 本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料包括反应的混合产物，该混合产物包括聚醚基物质、甲苯二异氰酸酯封端的液体氨基甲酸酯预聚物；和4,4'-亚甲基-双(2-氯苯胺)。

[0056] 本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料包括反应的混合产物，该混合产物包括甘油丙氧基化物；聚碳化二亚胺-改性的二苯甲烷二异氰酸酯；和聚四氢呋喃和聚己酸内酯的至少一种混合的反应物。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料包括反应的混合产物，该混合产物包括甘油丙氧基化物；聚碳化二亚胺-改性的二苯甲烷二异氰酸酯；和聚四氢呋喃。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料包括反应的混合产物，该混合产物包括甘油丙氧基化物；聚碳化二亚胺-改性的二苯甲烷二异氰酸酯；和聚己酸内酯。

[0057] 本发明的一些实施例中，形状记忆基体材料被选择能够呈现出 $T_g \geq 45^\circ\text{C}$ 且 $\leq 80^\circ\text{C}$ 。在这些实施例的一些方面，形状记忆基体材料被选择能够呈现出 $T_g \geq 45^\circ\text{C}$ 且 $\leq 75^\circ\text{C}$ ； $T_g \geq 50^\circ\text{C}$ 且 $\leq 75^\circ\text{C}$ ； $T_g \geq 55^\circ\text{C}$ 且 $\leq 75^\circ\text{C}$ ； $T_g \geq 55^\circ\text{C}$ 且 $\leq 70^\circ\text{C}$ ；或 $T_g \geq 55^\circ\text{C}$ 且 $\leq 65^\circ\text{C}$ 。

[0058] 本发明的一些实施例中，抛光层进一步包括多个微型元件。在这些实施例的一些方面，多个微型元件均匀地分散在抛光层内。在这些实施例的一些方面，多个微型元件选择带入的气泡，空心聚合材料，充满液体的空心聚合材料，水溶性材料和不溶相材料(例如，矿物油)。在这些实施例的一些方面，包括空心具体材料的多个微型元件均匀地分布在在整个抛光层。

[0059] 本发明的一些实施例中，抛光层进一步包括多个微型元件，其中多个微型元件包括充满气体的空心聚合体颗粒。在这些实施例的一些方面，至少一部分空心聚合体颗粒为基本弹性的。

[0060] 本发明的一些实施例中，抛光层进一步包括多个微型元件，其中多个微型元件包括充满液体的空心聚合体颗粒。在这些实施例的一些方面，当抛光垫在抛光过程中使用时，微型元件被抛光液体所充满，所述抛光液体在微型元件磨损破裂时分散。

[0061] 本发明的一些实施例中，抛光层进一步包括多个微型元件，其中多个微型元件包括在抛光过程中溶于水的水溶性材料。在这些实施例的一些方面，多个微型元件选自水溶性无机盐，水溶性糖和水溶性颗粒。在这些实施例的一些方面，多个微型元

件选自聚乙烯醇，果胶，聚乙烯吡咯烷酮，羟乙基纤维素，甲基纤维素，羟丙基甲基纤维素，羧甲基纤维素，羟丙基纤维素，聚丙烯酸，聚丙烯酰胺，聚乙二醇，聚羟基醚丙烯酸酯 (polyhydroxyetheracrylates)，淀粉，马来酸共聚物，聚环氧乙烷，聚氨酯，环糊精及它们的组合物。在这些实施例的一些方面，多个微型元件的重均粒度为 10 到 100 微米。在这些实施例的一些方面，多个微型元件的重均粒度为 15 到 90 微米。在这些实施例的一些方面，多个微型元件的重均粒度为 15 到 50 微米。在这些实施例的一些方面，多个微型元件可以通过支化、封闭和交联从而化学地改变其可溶性，膨胀性和其他性质。在这些实施例的一些方面，多个微型元件包括聚丙烯腈和聚偏二氯乙烯的空心共聚物（例如，来自瑞典 Akzo Nobel of Sundsvall 公司的 ExpancelTM）。在这些实施例的一些方面，多个微型元件包括环糊精。

[0062] 本发明的一些实施例中，抛光层包括形成网格结构的形状记忆基体材料。在这些实施例的一些方面，当抛光层处于初始状态时，抛光层包括≤ 70 体积% 的形状记忆基体材料。在这些实施例的一些方面，抛光层包括至少两层重复的网格结构。

[0063] 本发明的一些实施例中，抛光层的形状记忆基体材料形成网状网络。在这些实施例的一些方面，网状网络呈现出螺旋形态。在这些实施例的一些方面，网状网络呈现出纤丝形态。在这些实施例的一些方面，网状网络包括结构元素的互连网络。在这些实施例的一些方面，结构元素的互连网络理解为单个元素位于从完全水平到完全垂直地所有角度的开放式互连网络。在这些实施例的一些方面，互连网络包括互连细长元素的完全随机排列，其中的中空空间没有任何明显重复的尺寸和形状。在这些实施例的一些方面，抛光层包括形成互连的细长元素完全随机排列的形状记忆基体材料，其中的中空空间没有任何明显重复的尺寸或形状，或者很多元素被高度地弯曲，分支，或打乱。在这些实施例的一些方面，互连网络类似于桥梁桁架，大分子的固定模型，以及互连的人体神经元。

[0064] 本发明的一些实施例中，当抛光层处于初始状态时，抛光层具有 0.2 到 80 体积% 的组合孔隙度和 / 或微型元件的浓度。在这些实施例的一些方面，当抛光层处于初始状态时，抛光层具有 0.3 到 80 体积% 的组合孔隙度和 / 或微型元件的浓度。在这些实施例的一些方面，当抛光层处于初始状态时，抛光层具有 0.55 到 70 体积% 的组合孔隙度和 / 或微型元件的浓度。在这些实施例的一些方面，当抛光层处于初始状态时，抛光层具有 0.6 到 60 体积% 的组合孔隙度和 / 或微型元件的浓度。

[0065] 本发明的一些实施例中，抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底的形状记忆化学机械抛光垫，包括：致密状态下的抛光层；其中抛光层包括可在初始形状（也就是，制造形状）和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料；其中当形状记忆基体材料处于初始形状时，抛光层呈现出初始厚度 OT；其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时，抛光层呈现出致密状态下的致密厚度 DT；其中 DT ≤ OT 的 80%；并且，其中抛光层具有适应抛光衬底的抛光表面。在这些实施例的一些方面，致密厚度 DT ≤ 初始厚度 OT 的 70%。在这些实施例的一些方面，致密厚度 DT 在初始厚度 OT 的 70% 和 40% 之间。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体衬底。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体晶片。

[0066] 本发明的一些实施例中，抛光层具有 20 到 150 密耳的致密厚度。在这些实施例的一些方面，抛光层具有 30 到 125 密耳的致密厚度。在这些实施例的一些方面，抛光层具有 40 到 120 密耳的致密厚度。

[0067] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫适合与抛光设备的压板相连接。在这些实施例的一些方面，形状记忆化学机械抛光垫适合于固定到压板上。在这些实施例的一些方面，形状记忆化学机械抛光垫适合于固定到使用压敏粘结剂和真空装置中至少一种的压板上。

[0068] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫具有中心轴线并且适合于绕中心轴线旋转。（如图4所示）。在这些实施例的一些方面，形状记忆化学机械抛光垫的抛光层210位于基本上垂直于中心轴线212的平面上。在这些实施例的一些方面，抛光层210适合在与中心轴线212成 80° 到 100° γ角的平面内旋转。在这些实施例的一些方面，抛光层210适合在与中心轴线212成 85° 到 95° γ角的平面内旋转。在这些实施例的一些方面，抛光层210适合在与中心轴线212成 89° 到 91° γ角的平面内旋转。在这些实施例的一些方面，抛光层210具有与中心轴线212垂直的基本圆形横截面的抛光表面214。在这些实施例的一些方面，垂直于中心轴线212的抛光表面214的横截面半径r相对横截面变化≤20%。在这些实施例的一些方面，垂直于中心轴线212的抛光表面214的横截面半径r相对横截面变化≤10%。

[0069] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫包括与基层相互连接的抛光层。在这些实施例的一些方面，使用粘结剂将抛光层固定到基层。在这些实施例的一些方面，粘结剂从压敏粘结剂，热融粘结剂，接触粘结剂及它们的组合物中选择。在这些实施例的一些方面，粘结剂为热融粘结剂。在这些实施例的一些方面，粘结剂为压敏粘结剂。

[0070] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫包括抛光层，基层和至少一个介入基层和抛光层之间的附加层。

[0071] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫抛光表面，该抛光表面呈现出宏观纹理和微观纹理中的至少一种，以便于抛光衬底。

[0072] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫具有呈现出宏观纹理的抛光表面。在这些实施例的一些方面，宏观纹理被设计成减轻至少一种打滑；影响抛光介质流动；改变抛光层的刚性；减少边际效应；和利于将抛光碎片从抛光表面与衬底之间的区域转移。

[0073] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫具有呈现出宏观纹理的抛光表面，该宏观纹理选自穿孔和槽的至少一种。在这些实施例的一些方面，穿孔可从抛光表面部分地或完全地延伸穿过抛光层的实际厚度。在这些实施例的一些方面，槽设置在抛光表面，因此在抛光期间垫旋转时，至少一个槽扫过衬底。在这些实施例的一些方面，槽从弯槽，直槽及它们的组合中选择。

[0074] 本发明的一些实施例中，抛光层具有包括槽图案的宏观纹理。在这些实施例的一些方面，槽图案包括至少一个槽。在这些实施例的一些方面，槽图案包括多个槽。在这些实施例的一些方面，至少一个槽从弯槽，直槽及它们的组合中选择。在这些实施例的一些方面，槽图案选自包括同心槽（其可为圆形或螺旋形），弯槽，交叉槽（例如，垫表面的X-Y栅格排列），其他规则设计（例如，六边形，三角形），轮胎胎面图案，不规则设计（例如，不规则图案），及它们的组合的槽结构。在这些实施例的一些方面，槽图案选自随机的、同心、螺旋、交叉、X-Y栅格、六角形、三角形、不规则形以及它们的组合。在这些实施例的一些方面，槽轮廓选自具有直侧壁的矩形或可为V形，U形，三角形，齿形及它们组合的槽横截面。在

这些实施例的一些方面，槽图案可在抛光表面上变化的槽图案。在这些实施例的一些方面，根据特定应用设计制造槽结构。在这些实施例的一些方面，特别结构中的槽尺寸在抛光垫表面上发生变化来产生不同的槽密度区域。

[0075] 本发明的一些实施例中，形状记忆化学机械抛光垫具有包括槽图案的宏观纹理，该槽图案包括至少一个槽，其中 CF 保持在其平均值 25% 以内，优选 10% 以内，更优选 5% 以内，CF 是一区域的抛光垫半径 R 的函数，该区域从抛光表面大多数距离的外部半径 R_o 延伸到抛光表面中心处的原点 O。在这些实施例的一些方面，CF 保持在平均值 25% 以内，优选 10% 以内，更优选 5% 以内，CF 是一区域的抛光垫半径 R 的函数，该区域从基半径 R_b 延伸到外部半径 R_o 。（参见图 10）

[0076] 本发明的一些实施例，形状记忆化学机械抛光垫具有包括至少一个槽的宏观纹理。在这些实施例的一些方面，至少一个槽具有 ≥ 20 密耳的深度。在这些实施例的一些方面，至少一个槽具有 20 密耳到 100 密耳的深度。在这些实施例的一些方面，至少一个槽具有 20 密耳到 60 密耳的深度。在这些实施例的一些方面，至少一个槽具有 20 密耳到 50 密耳的深度。

[0077] 本发明的一些实施例，形状记忆化学机械抛光垫具有包括包含至少 2 个深度 ≥ 15 密耳；宽度 ≥ 10 密耳；间距 ≥ 50 密耳的槽的槽图案的宏观纹理。在这些实施例的一些方面，槽图案包括至少 2 个深度 ≥ 20 密耳；宽度 ≥ 15 密耳；间距 ≥ 70 密耳的槽。在这些实施例的一些方面，槽图案包括至少 2 个深度 ≥ 20 密耳；宽度 ≥ 15 密耳；间距 ≥ 90 密耳的槽。

[0078] 本发明的一些实施例，形状记忆化学机械抛光垫具有呈现微观纹理的抛光表面。

[0079] 本发明的一些实施例，制造形状记忆化学机械抛光垫的方法，包括：提供可在初始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料；制备初始状态下的呈现出初始厚度 OT 的抛光层，该抛光层包括初始形状的形状记忆基体材料；使抛光层经受外力；将形状记忆基体材料设置为可程式化形状以提供致密状态下的抛光层，其中抛光层呈现出致密厚度 DT；去除外力；其中 DT \leq OT 的 80%；其中当形状记忆基体材料的温度从 (T_g-20) °C 上升到 (T_g+20) °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 70\%$ ；并且，其中抛光层具有适应于抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底的抛光表面。在这些实施例的一些方面，致密厚度 DT \leq 70% 的初始厚度 OT。在这些实施例的一些方面，致密厚度 DT 为初始厚度 OT 的 70% 到 40% 之间。在这些实施例的一些方面，随着形状记忆基体材料的温度从 (T_g-20) °C 上升到 (T_g+20) °C；从 (T_g-10) °C 上升到 (T_g+10) °C；从 (T_g-5) °C 上升到 (T_g+5) °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 75\%$ ；降低了 $\geq 80\%$ ；降低了 $\geq 85\%$ ；或者降低了 $\geq 90\%$ 。在这些实施例的一些方面，储能模量的降低的量值 ≥ 800 MPa； ≥ 900 MPa； $\geq 1,000$ MPa； ≥ 800 MPa 且 $\leq 10,000$ MPa； ≥ 800 MPa 且 $\leq 5,000$ MPa；或 ≥ 800 MPa 且 $\leq 2,500$ MPa。在这些实施例的一些方面，当形状记忆基体材料的温度从 (T_g-10) °C 上升到 (T_g+10) °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 90\%$ ，其中储能模量的降低的量值 ≥ 800 MPa。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体衬底。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体晶片。

[0080] 本发明的一些实施例中，制造形状记忆化学机械抛光垫的方法进一步包括将抛光层与基层相连接。在这些实施例的一些方面，使用粘结剂将抛光层与基层相连接。在这些实施例的一些方面，粘结剂从压敏粘结剂，热融粘结剂，接触粘结剂及它们的组合物中选择。

[0081] 本发明的一些实施例，制造形状记忆化学机械抛光垫的方法，包括：提供可在初始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料；制备初始状态下呈现出初始厚度OT的抛光层，包括初始形状的形状记忆基体材料；加热抛光层到 $\geq (T_g+10)$ °C的温度；对抛光层施加外力，其中外力为轴向压缩抛光层的轴向力；将形状记忆基体材料设置为可程式化形状用于提供致密状态下的抛光层，其中抛光层呈现出致密厚度DT；将抛光层冷却到 $< (T_g-10)$ °C的温度同时保持轴向力从而将抛光层设置在致密状态；以及，移开外力；其中Tg为形状记忆基体材料的玻璃化转变温度；其中DT≤OT的80%；并且，其中抛光层具有适合于抛光从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底的抛光表面。在这些实施例的一些方面，抛光层被加热到 $\geq (T_g+10)$ °C的温度，但是低于形状记忆基体材料的分解温度。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体衬底。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体晶片。在这些实施例的一些方面，该方法进一步包括使抛光层与基层相连接。在这些实施例的一些方面，抛光层被加热和沿着厚度方向压缩以便使形状记忆基体材料程式化和将抛光层从初始状态转变到致密状态。

[0082] 本发明的一些实施例中，用于加工形状记忆化学机械抛光垫的方法还包括：将宏观纹理结合到抛光层。这些实施例的一些方面，宏观纹理包括至少一个槽。这些实施例的一些方面，宏观纹理包括多种穿孔。这些实施例的一些方面，宏观纹理包括至少一个槽和多种穿孔的组合。这些实施例的一些方面，当抛光层处于致密状态时，宏观纹理结合到抛光层。这些实施例的一些方面，当抛光层处于初始状态时，宏观纹理结合到抛光层。这些实施例的一些方面，宏观纹理当抛光层处于初始状态时结合到抛光层，以及一些宏观纹理当抛光层处于致密状态时结合到抛光层。

[0083] 本发明的一些实施例中，当抛光层处于致密状态时宏观纹理被结合到抛光层中。在这些实施例的一些方面，宏观纹理用截齿(cutting bit)结合到抛光层。在这些实施例的一些方面，最好在宏观纹理结合过程中冷却截齿或抛光层、或者冷却两者，从而使形状记忆基体材料从可程式化形状向恢复形状转变的量减为最小。在这些实施例的一些方面，将宏观纹理结合到抛光层的过程包括冷却截齿，冷却抛光层上接近截齿的区域或它们的组合。在这些实施例的一些方面，冷却可以通过多种技术实现，例如，在截齿上吹动压缩空气以便于对流，在截齿上吹冷空气，向截齿上喷水或向截齿吹冷却气体。在这些实施例的一些方面，冷却可以通过将冷却的、液化的或低温的气体(例如氩气，二氧化碳，氮气)直接吹到截齿，抛光层上接近截齿的区域或它们的组合而得以实现。在这些实施例的一些方面，冷却的、液化的或低温气体通过特殊的喷嘴喷出，其中气体快速膨胀，冷却，并形成固态晶体或液体来利于热传导。在这些实施例的一些方面，这些冷却技术的使用包括材料(例如，气体，液体或晶体)流动的产生并导向上述流动用以冲击截齿，抛光层上接近截齿的区域或冲击二者。在这些实施例的一些方面，在抛光垫上靠近截齿区域上引导的材料流动具有协助碎片去除的附加功能，所述碎片在宏观纹理结合过程中形成。移除这些碎片的好处在于减少碎片通过熔融，熔合或焊接而再次粘结到抛光层上的潜在可能性。如果在宏观纹理结合过程中移除随便以减少再次粘结到抛光层上的碎片的数量，那么可以避免在随后使用抛光层的抛光操作中产生缺陷。在这些实施例的一些方面，整个抛光层被低温冷却。在这些实施例的一些方面，整个抛光层和用来驱动截齿的加工夹具被低温冷却。

[0084] 本发明的一些实施例中，施加到抛光层从而将形状记忆基体材料设置为可程式化

形状的外力为向抛光层施加 $\geq 150\text{Psi}$ 公称压强的公称轴向力。在这些实施例的一些方面，向抛光层施加的公称压强 $\geq 300\text{Psi}$ 。在这些实施例的一些方面，向抛光层施加的公称压强为 150Psi 到 10,000Psi。在这些实施例的一些方面，向抛光层施加的公称压强为 300Psi 到 5,000Psi。在这些实施例的一些方面，向抛光层施加的公称压强为 300Psi 到 2,500Psi。

[0085] 本发明的一些实施例，制造形状记忆化学机械抛光垫的方法，包括：提供可在初始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料；提供多个微型元件；将多个微型元件分散在形状记忆基体材料中；制备初始状态下呈现初始厚度 OT 的抛光层，该抛光层包括初始形状下的形状记忆基体材料；将抛光层加热到超过形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 Tg 的温度；施加轴向力以轴向地压缩抛光层到致密厚度 DT，同时保持抛光层的温度在形状记忆基体材料的 Tg 以上；通过将抛光层的温度冷却到低于形状记忆基体材料的 Tg 从而将形状记忆基体材料设置为可程式化形状，同时维持轴向力；以及，去除轴向力；其中 DT $\leq OT$ 的 80%；其中当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 70\%$ ；并且，其中抛光层具有适应抛光衬底的抛光表面，其中衬底从磁衬底，光学衬底和半导体衬底中的至少一种选择出来。在这些实施例的一些方面，当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C；从 (Tg-10) °C 上升到 (Tg+10) °C；从 (Tg-5) °C 上升到 (Tg+5) °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 75\%$ ；降低了 $\geq 80\%$ ；降低了 $\geq 85\%$ ；或者降低了 $\geq 90\%$ 。在这些实施例的一些方面，储能模量的降低的量值 $\geq 800\text{MPA}$ ； $\geq 900\text{MPA}$ ； $\geq 1,000\text{MPA}$ ； $\geq 800\text{MPA}$ 且 $\leq 10,000\text{MPA}$ ； $\geq 800\text{MPA}$ 且 $\leq 5,000\text{MPA}$ ；或 $\geq 800\text{MPA}$ 且 $\leq 2,500\text{MPA}$ 。在这些实施例的一些方面，当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-10) °C 上升到 (Tg+10) °C 时，形状记忆基体材料的储能模量降低了 $\geq 90\%$ ，其中储能模量的降低的量值 $\geq 800\text{MPA}$ 。在这些实施例的一些方面，方法进一步包括将抛光层与抛光设备的压板相连接。在这些实施例的一些方面，方法进一步包括使用压敏粘结剂和真空装置中至少一种将抛光层与压板相连接。在这些实施例的一些方面，方法进一步包括将抛光层与基层相连接。在这些实施例的一些方面，方法进一步包括使用粘结剂将抛光层固定到基层和使用压敏粘结剂和真空装置中至少一种将基层与抛光设备的压板相连接。在这些实施例的一些方面，致密厚度 DT \leq 初始厚度 OT 的 70%。在这些实施例的一些方面，致密厚度 DT 在初始厚度 OT 的 70% 和 40% 之间。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体衬底。在这些实施例的一些方面，衬底为半导体晶片。

[0086] 本发明的一些实施例中，包括初始形状下形状记忆基体材料的抛光层以任何已知的方式制成，用于提供初始状态下呈现出初始厚度 OT 的抛光层。在这些实施例的一些方面，抛光层通过选自铸造，注模（包括反应注模），冲压，卷材涂敷，光聚合，烧结，印刷（包括喷墨印刷和丝网印刷），旋涂，织造，切片，及它们的组合的加工过程而制成。在这些实施例的一些方面，抛光层通过铸造和切片的组合而制成。

[0087] 本发明的一些实施例中，通过在形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 Tg 附近或之上的温度施加力用于压缩抛光层；冷却抛光层到低于 Tg 的温度来锁定到致密厚度 DT；以及去除施加用于压缩抛光层的力，从而使抛光层从具有初始厚度 OT 的初始状态转变为具有致密厚度 DT 的致密状态。

[0088] 当处于可程式化形状的抛光层中的形状记忆基体材料经受活化刺激时，它通过转换到初始形状而进行反应。在这些实施例的一些方面，在使用中当抛光衬底时对形状记忆

化学机械抛光垫进行周期性地调理,从而重新生成抛光表面。在这些实施例的一些方面,调理过程包括将活化刺激施加到至少一部分抛光层。在这些实施例的一些方面,活化刺激选自暴露于热,光,电场,磁场,超声波,水及它们的组合。在暴露于活化刺激下,受到刺激的抛光层部分的厚度增长到回复厚度 RT。理想地,当整个致密厚度暴露于活化刺激时,抛光层的完全回复厚度 TRT(下文中的“最大完全回复厚度, MTRT”)将与抛光层的初始厚度接近。然而实际上,最大完全回复厚度不能严格的等于初始厚度。在这些实施例的一些方面,最大完全回复厚度 MTRT \geq 初始厚度 OT 的 80%。在这些实施例的一些方面,最大完全回复厚度 MTRT \geq 初始厚度 OT 的 85%。在这些实施例的一些方面,最大完全回复厚度 MTRT \geq 初始厚度 OT 的 90%。

[0089] 本发明的一些实施例中,在使用中通过将接近抛光表面的至少一部分抛光层加热到形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 Tg 或 Tg 之上,形状记忆化学机械抛光垫的抛光层被周期性地调理。这种加热的结果是,靠近抛光表面的抛光层中的一些形状记忆基体材料转变为回复形状,从而改变和再次调理抛光表面。在这些实施例的一些方面,抛光表面经受传统调理加工。尽管如此,靠近抛光表面的抛光层中的至少一部分形状记忆基体材料转换到回复形状的反应可使用类似的抛光特征抛光多个衬底并减少使用传统调理加工周期性地修整和调理垫的需要。这种传统调理的减少帮助延长形状记忆化学机械抛光垫的使用期限并降低使用成本。

[0090] 本发明的一些实施例中,穿过垫的穿孔,导电连接槽的引入或导体比如导电纤维,导电网络,金属栅格或金属导线的结合,可将形状记忆化学机械抛光垫转换为 eCMP(“电化学机械平坦化”)抛光垫。

[0091] 本发明的一些实施例中,形状记忆基体材料的转变温度被选择成标准抛光条件不会导致抛光层从它的致密状态充分松弛。

[0092] 本发明的一些实施例中,形状记忆基体材料的转变温度被选择成有利于使得抛光加工中由当前调理所导致的靠近抛光表面的抛光层中的部分形状记忆基体材料从可程式化形状转变到回复形状。在这些实施例的一些方面,通过加热浆料而导致这种转变。在这些实施例的一些方面,由抛光过程的严格条件而在抛光表面产生的热导致这种转变。

[0093] 本发明的一些实施例中,抛光衬底的方法,包括:提供从磁衬底、光学衬底和半导体衬底中选择的至少一种衬底;提供形状记忆化学机械抛光垫,其中抛光垫包括处于致密状态的抛光层,其中抛光层中包括可在初始形状和可程式化形状之间转变的形状记忆基体材料;其中当形状记忆基体材料处于初始形状时,抛光层呈现出初始厚度 OT;其中当形状记忆基体材料处于可程式化形状时,抛光层呈现出致密状态下的致密厚度 DT;以及其中 DT \leq OT 的 80%;其中当形状记忆基体材料的温度从 (Tg-20) °C 上升到 (Tg+20) °C 时,形状记忆基体材料的储能模量降低了 \geq 70%;并且,在抛光层的抛光表面和衬底间产生动态接触来抛光衬底的表面。在这些实施例的一些方面,方法进一步包括在内部操作或外部操作中,通过使靠近抛光表面的抛光层的至少一部分暴露于活化刺激来重新生成抛光表面,其中活化刺激引起靠近抛光表面的抛光层部分转换到回复状态。在这些实施例的一些方面,致密厚度 DT \leq 初始厚度 OT 的 70%。在这些实施例的一些方面,致密厚度 DT 在初始厚度 OT 的 70% 和 40% 之间。在这些实施例的一些方面,方法进一步包括将形状记忆化学机械抛光垫与抛光设备的压板相连接。在这些实施例的一些方面,方法进一步包括使用压敏粘结剂和

真空装置中至少一种将形状记忆化学机械抛光垫与抛光设备的压板相连接。在这些实施例的一些方面,衬底包括半导体衬底。在这些实施例的一些方面,衬底包括半导体晶片。在这些实施例的一些方面,衬底包括一系列图案的半导体晶片。

[0094] 本发明的一些实施例中,抛光衬底的方法进一步包括:在抛光表面和衬底之间的交界面提供抛光介质。

[0095] 本发明的一些实施例中,抛光衬底的方法进一步包括:调理抛光层的抛光表面。在这些实施例的一些方面,调理过程包括使接近抛光表面的抛光层的至少一部分暴露于活化刺激,其中暴露于活化刺激的靠近抛光表面的抛光层部分从致密状态转换到回复状态。在这些实施例的一些方面,活化刺激从暴露于热,光,电场,磁场,超声波,水及它们的组合中选择。在这些实施例的一些方面,活化刺激为暴露于热。在这些实施例的一些方面,活化刺激为暴露于热并且抛光层的抛光表面的调理包括使靠近抛光表面的抛光层部分的温度上升到 $\geq T_g$,其中 T_g 为形状记忆基体材料的玻璃化转变温度。在这些实施例的一些方面,接近抛光表面的抛光层部分被加热到 $\geq (T_g+10)^\circ\text{C}$ 的温度。在这些实施例的一些方面,抛光层的调理包括将小于等于靠近抛光表面的抛光层的实际厚度5%的抛光层部分加热到大于等于形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 T_g 的温度。在这些实施例的一些方面,抛光层的调理包括将小于等于靠近抛光表面的抛光层的实际厚度2%的抛光层部分加热到大于等于形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 T_g 的温度。在这些实施例的一些方面,抛光层的调理包括将大于等于靠近抛光表面的抛光层的试剂厚度1%的抛光层部分加热到大于等于形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 T_g 的温度。在这些实施例的一些方面,抛光层的调理包括将靠近抛光表面的抛光层0.1%到5%实际厚度的抛光层部分加热到大于等于形状记忆基体材料的玻璃化转换温度 T_g 的温度。加热应用仅对于靠近抛光表面的一部分抛光层是足够的,可以将这部分抛光层中的部分形状记忆基体材料转变为恢复形状,而抛光层其余部分的形状记忆基体材料仍保持在可程式化形状。

[0096] 本发明的一些实施例中,抛光层的抛光表面的调理包括传统调理方法。在这些实施例的一些方面,抛光表面的调理包括用调理盘例如金刚石盘来研磨。

[0097] 本发明的一些实施例中,抛光层的抛光表面的调理包括传统调理方法和暴露于活性刺激的结合。

[0098] 在这里参照附图所描述的特别实施例中,活化刺激为暴露于热。尽管如此,考虑到这里提供的教导,本领域普通技术人员应该知道如何使用其他活化刺激比如暴露于光,磁场,电场,和/或水。

[0099] 图1提供了本发明的一个实施例中抛光层的正视图的比较显示。特别地,图1提供了处于具有初始厚度OT的初始状态10的抛光层与处于具有致密厚度DT的致密状态20的同一抛光层的比较。

[0100] 图2提供了本发明的一个实施例中抛光层的正视图的比较显示。特别地,图2提供了处于具有初始厚度OT的初始状态30的抛光层与处于具有致密厚度DT的致密状态40的抛光层,与处于部分回复状态50的同一抛光层的比较,所述处于部分回复状态50的抛光层具有完全还原厚度TRT以及接近抛光表面32并且具有还原厚度TR的还原部分。图2中所示的抛光层包括多个散布在形状记忆基体材料36中的微型元件34。

[0101] 图 3 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的正视图。特别地，图 3 中的形状记忆化学机械抛光垫 60 包括具有抛光表面 72 的抛光层 70，其中抛光层包括多个均匀地分散在整个形状记忆基体材料 74 中的微型元件 76。图 3 中的形状记忆化学机械抛光垫 60 进一步包括与抛光层 70 相互连接的基层 90。特别地，基层 90 通过粘结层 80 粘结到抛光层 70。

[0102] 图 4 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的侧面透视图。特别地，图 4 显示了处于致密状态具有致密厚度 DT 的单层形状记忆化学机械抛光垫 210。形状记忆化学机械抛光垫 210 具有抛光表面 214 和中心轴线 212。抛光表面 214 具有在与中心轴线 212 成角度 γ 的平面内、从中心轴线 212 到抛光表面 215 的外圆周的半径为 r 的基本圆形横截面。

[0103] 图 5 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的顶视图。特别地，图 5 显示了具有抛光表面 302 的形状记忆化学机械抛光垫 300，该抛光表面 302 具有多个弯曲槽 305 的槽图案。

[0104] 图 6 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的顶视图。特别地，图 6 显示了具有抛光表面 312 的形状记忆化学机械抛光垫 310，该抛光表面 312 具有多个同心圆形槽 315 的槽图案。

[0105] 图 7 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的顶视图。特别地，图 7 显示了具有抛光表面 322 的形状记忆化学机械抛光垫 320，该抛光表面 322 具有多个 X-Y 栅格图案的线性槽 325 的槽图案。

[0106] 图 8 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的顶视图。特别地，图 8 显示了具有抛光表面 332 的形状记忆化学机械抛光垫 330，该抛光表面 332 具有多个穿孔 338 和多个同心圆形槽 335 的组合。

[0107] 图 9 提供了本发明的一个实施例中形状记忆化学机械抛光垫的顶视图。特别地，图 9 显示了具有抛光表面 342 的形状记忆化学机械抛光垫 340，该抛光表面 342 具有多个穿孔 348。

[0108] 图 10 提供了本发明一些实施例的形状记忆化学机械抛光垫 400 的顶视图，其中抛光垫 400 具有包括槽图案的宏观纹理，所述槽图案包括至少一个槽 404。抛光垫 400 具有外部半径 R_o 和抛光表面 402，至少一个槽 404 形成于上述抛光表面 402。尽管图 10 只显示了一个槽 404，但是槽图案可以包括两个或更多个槽 404。（参见例如图 11-13）。抛光垫半径 R 从抛光表面 402 中心的原点 0 开始测量。图 10 中还显示出在具有周长 $2\pi R$ 的 R 处画出的圆圈 C_R （虚线）。抛光垫 400 的外部半径为 R_o 。槽 404 从基半径 R_b 向确定了抛光表面 402 的外部圆周 406 的外部半径 R_o 延伸。在这些实施例的一些方面，槽 404 从基半径 R_b 延伸到外部圆周 406（如图 10-13 所示）。在这些实施例的一些方面，槽 404 从原点 0 和基半径 R_b 间的点延伸到外部圆周 406。在这些实施例的一些方面，槽 404 从原点 0 延伸到外部圆周 406。图 14 显示了图 10 中槽 404 的一段槽的近距离视图，显示槽 404 的微小差别的段 410。在给定半径 R 处，槽 404 具有给定宽度 W 和中心轴线 A，该中心轴线 A 与径向直线 L 形成角度 θ （“槽角”），该径向直线 L 使原点 0 连接到给定半径 R。在这些实施例的一些方面，形状记忆化学机械抛光垫具有包括槽图案的宏观纹理，其中 CF 保持在它平均值 25% 以内，优选 10% 以内，更优选 5% 以内，该 CF 是一区域内抛光垫半径 R 的函数，该区域从抛光

表面大多数距离的外部半径 R_0 延伸到原点 0。在这些实施例的一些方面，形状记忆化学机械抛光垫具有包括槽图案的宏观纹理，其中 CF 保持在它平均值 25% 以内，优选 10% 以内，更优选 5% 以内，该 CF 是一区域内抛光垫半径 R 的函数，该区域从基半径 R_B 延伸到外部半径 R。

[0109] 图 15 提供了使用本发明的一个实施例的形状记忆化学机械抛光垫来抛光半导体晶片的抛光机器的表示。特别地，图 15 显示了具有形状记忆化学机械抛光垫 110 的抛光设备 100，该抛光垫 110 具有中心轴线 112、具有抛光表面 118 的抛光层 116 和基层 114。图 15 进一步显示了抛光压板 120，基层 114 固定到该抛光压板 120。抛光压板 120 具有对应于抛光垫 110 的中心轴线 112 的中心轴线 125。抛光设备 100 进一步包括具有中心轴线 135 的晶片托架 130。晶片托架 130 承载半导体晶片 150。晶片托架 130 安装在移动臂 140 用于使晶片托架相对抛光垫 110 横向移动。晶片托架 130 和压板 120（固定有抛光垫）被设计成绕着它们各自的中心轴线以旋转方式转动以及利于抛光表面 118 和半导体晶片 150 之间的动态接触。监测器 115 相对抛光表面定位（随意地以可移动方式）以利于至少一个抛光垫属性的测量，所述抛光垫属性选自抛光垫厚度和槽深度。源 160 可移动地定位在抛光表面 118 附近以便使抛光层选择性地暴露与活化刺激，这样抛光层的暴露部分从致密状态转换为回复状态。调理设备 165 提供对抛光表面 118 的研磨调理。控制器 170 与监测器 155，源 160 和调理设备 165 互通；并且被设计成保持一致的抛光垫厚度和 / 或槽深度。

[0110] 图 16 提供了使用本发明的一个实施例的形状记忆化学机械抛光垫与抛光介质（例如，抛光料浆）的组合的设备的示意图。特别地，图 16 显示了包括具有抛光表面 214 和外部圆周 215 的单层形状记忆化学机械抛光垫 210 的设备 200。抛光垫 210 与压板 220 相互连接。抛光垫 210 具有与压板 220 的中心轴线 225 相已知的中心轴线 212。设备 200 进一步包括具有中心轴线 235 的晶片托架 230。晶片托架 230 夹持半导体晶片 250。设备 220 进一步包括抛光介质 260 和料浆分送器 270 用来将料浆分散到抛光表面 214 上。在半导体晶片 250 的抛光期间，压板 220 和抛光垫 210 绕它们各自的中心轴线旋转并且晶片托架绕它的中心轴线旋转。在抛光期间，抛光垫和晶片设置成彼此动态接触并且抛光介质被引导到系统中，这样抛光介质可以在半导体晶片和抛光垫的抛光表面之间通过。监测器 280 相对抛光表面定位（随意地可移动方式定位）以利于至少一个抛光垫属性的测量，所述抛光垫属性选自抛光垫厚度和槽深度。源 285 可移动地定位在抛光表面 214 附近，以便于使抛光层选择性地暴露于活化刺激，这样抛光层的暴露部分从致密状态转换为回复状态。调理设备 290 提供对抛光表面 214 的研磨调理。控制器 298 与监测器 280，信号源 285 和调节设备 290 互通；并且被设计成保持一致的抛光垫厚度和 / 或槽深度。

[0111] 现在将在下面的例子中具体介绍本发明的一些实施例。

[0112] 实施例 1：形状记忆抛光垫

[0113] 测试试样选自商业可供填充聚氨酯的抛光垫（由罗门和哈斯电子材料 CMP 公司提供的 IC1000TM）制备得到。测试试样包括直径约为 12.7mm 的圆盘，圆盘是从抛光垫冲压而成。

[0114] 实施例 2：形状记忆抛光垫材料的制备

[0115] 形状记忆聚合材料在大约 50°C 和大气压下将 227G 甘油丙氧基化物（数均分子量 266）；279G 聚四氢呋喃（数均分子量 775）和 469G 聚碳化二亚胺 - 改性的二苯甲烷二异氰

酸酯（陶氏化学公司的 Isonate® 143L）混合制备。使用非接触行星式高剪切变混合机以 2000rpm 的转速将 18g 空心弹性聚合体微球（从 Akzo Nobel 公司的 Expance1® 551DE）混合到上述混合物中，从而使微球均匀分散在形状记忆基体材料中。最终混合物被灌注在相距为 2.54mm 的两块平板玻璃表面之间，并且形成的直径约 254mm 的灌注板在大约 10 分钟轴称为胶状。

[0116] 2.54mm 厚的灌注板与玻璃表面一起放入温度大约为 105℃ 固化炉固化大约 16–18 小时。然后固化板在室温下冷却大约 8 小时直到板的温度大约为 25℃。

[0117] 实施例 3：形状记忆抛光垫材料的制备

[0118] 形状记忆聚合材料由在大约 50℃ 和大气压下将 216g 甘油丙氧基化物（数均分子量 266）；315g 聚四氢呋喃（数均分子量 775）和 469g 聚碳化二亚胺 – 改性的二苯甲烷二异氰酸酯（从陶氏化学公司得到，如 Isonate® 143L）混合制备。然后使用非接触行星式高剪切变混合机以 2000rpm 的转速与 18g 空心弹性聚合体微球（Akzo Nobel 公司的 Expance1® 551DE）混合到上述混合物中，从而使微球均匀分散在形状记忆基体材料中。最终混合物被灌注在相距为 2.54mm 两块平板玻璃表面之间，直径约 254mm 灌注板在大约 10 分钟后成胶状。板如实施例 2 中方式被固化。

[0119] 实施例 4：储能模量对温度测量

[0120] 通过使用动态机械分析仪 (DMA, TA Instruments Q800 型) 绘制出使用在商用 IC1000™ 抛光垫中的形状记忆基体材料的储能模量 (MPa) 与温度 (°C) 的曲线图，所述抛光垫来自于 CMP 罗姆和哈斯电子材料控股公司（但是没有添加 Expance1® 材料）。绘制的曲线图在图 17 中提供。

[0121] 实施例 5：储能模量对温度测量

[0122] 通过使用动态机械分析仪 (DMA, TA Instruments Q800 型) 绘制出在实施例 2 和 3 中（没有添加 Expance1® 材料）制备的形状记忆基体材料的储能模量 (Mpa) 与温度 (°C) 的曲线图。绘制的曲线图在图 18 中提供。

[0123] 实施例 6：致密状态下的抛光垫的制备

[0124] 将根据实施例 1 制备的形状记忆化学机械抛光垫样品放置于英斯特朗测定器的 2” 直径上下压板之间。使用内部温度可以控制的保温腔将跨过压板和样品垫的空间封闭。将样品垫加热至 120℃ 达 20 分钟以及使用压板将轴向力应用到样品垫。上述轴向力在样品垫上施加一个公称压力，其足够将样品垫压缩到它们初始厚度的大约 50%。上述施加在样品垫上的公称压力大约为 1000–5000psi。当维持压力时，样品垫冷却至室温，样品垫中的形状记忆基体材料设置成可程式化形状并且提供了致密状态的样品垫。

[0125] 实施例 7：提供致密状态下的抛光垫

[0126] 12.5mm 直径样品垫由根据实施例 2 和 3 生成的板冲压制成。样品垫随后放置于英斯特朗测定器的 2” 直径上下压板之间。使用内部温度可以控制的保温腔将跨过压板和样本垫的空间封闭。将样本垫加热至 90℃ 达 20 分钟且使用压板将轴向力应用到样品垫。上述轴向力在样品垫上施加一个公称压力，其足够将样品垫压缩到它们初始厚度的大约 50%。上述施加在样品垫上公称压力大约为 1000–5000psi。在维持压力时，样品垫冷却至室温，样品垫中的形状记忆基体材料设置成可程式化形状并且提供了致密状态的样品垫。

[0127] 实施例 8：抛光垫到恢复状态的恢复

[0128] 根据实施例 6 制备的、处于致密状态的抛光垫样品在 120℃ 的炉中加热 10–20 分钟。然后测量每个抛光垫样品的厚度。每个抛光垫样品被观测到已经转变到恢复状态，抛光垫样品的最大完全恢复厚度大于抛光垫样品初始厚度的 99%。

[0129] 实施例 9：抛光垫到恢复状态的恢复

[0130] 根据实施例 7 制备的、处于致密状态的抛光垫样品在 90℃ 的炉中加热 10–20 分钟。然后测量每个抛光垫样品的厚度。每个抛光垫样品被观测到已经转变到恢复状态，抛光垫样品的最大完全恢复厚度大于抛光垫样品初始厚度的 99%。

[0131] 实施例 10：致密状态下的形状记忆抛光垫的制备

[0132] 直径为 203mm 的形状记忆抛光垫从商业上的 IC1000™ 抛光垫冲压得到。接着将形状记忆抛光垫置于两块直径为 254mm 厚度为 12.7mm 的平硬化钢板之间，并且放在 150 吨 Hannifin 的下压板之上，37"×36" 向下作用，4- 级液压。上下压板被电加热超过 60min 直到形状记忆抛光垫温度到达 120℃。然后通过对形状记忆抛光垫施加 1000–5000psi 轴向的力，将形状记忆抛光垫压缩至大约初始厚度的 50%。在保持外加压力的同时，形状记忆抛光垫被冷却至室温，由此将形状记忆材料变为可程式化形状并使形状记忆抛光垫处于致密状态。

[0133] 实施例 11：使用热调理的形状记忆化学机械抛光垫抛光

[0134] 下述实验是在来自 Tribology 公司中心的化学机械台顶部抛光机上实施的。将抛光机设置为：下压力 2.4psi，抛光液流速为 50cc/min，压盘转速为 160RPM，载盘转速为 160RPM。所使用的抛光介质是用于铜金属 CMP 的 EPL2362，该抛光介质可从罗门和哈斯电气材料 CMP 公司获得。实验中使用的晶片为 100MM 的硅衬底晶片，具有 15000 埃厚度的电沉积铜层，所述晶片可由 SilyB 公司获得。上述晶片被抛光以去除铜层。在这里所述的铜层移除的速率（埃 / 分钟）是在上述条件下抛光 2 分钟后用精度为毫克的分析天平 (AINSWORTH 型号 #CC-204) 使用晶片失重法来测量的。

[0135] 抛光实验通过使用直径为 203mm 的控制垫而完成，该控制垫是从商业上的 IC1000™ 抛光垫冲压而成。控制垫是在初始状态下使用（例如，没有转变为致密状态）。注意到在抛光过 13 个晶片后，控制垫的表面使用金刚石盘调理而被更新。图 19 中显示了使用初始状态下的控制垫所完成的抛光试验中去除率相对于晶片 # 数据，其中抛光垫使用金刚石盘调理。

[0136] 接着使用转变到致密状态的商用 IC1000™ 抛光垫材料而完成抛光试验，其中使用实施例 10 中所描述的方法将抛光垫材料转化为致密状态。通过将处于致密状态的抛光垫材料的抛光表面与直径为 254mm 厚度为 6.4mm 的黄铜板保持接触大约一分钟来使致密状态的抛光垫的抛光表面被加热到 120℃。超过一分钟，黄铜板被电控加热板 (Corning#PC-220) 继续加热，并且监测与抛光面保持接触的黄铜板的表面的温度。实验垫的抛光面的加热导致靠近抛光面的部分抛光垫转变为回复状态，其它部分抛光层的实际厚度仍然保持在致密状态。然后使用抛光垫抛光 13 个晶片。接着抛光垫的表面通过使用上述的方法被再次加热从而使其它靠近抛光表面的抛光垫的部分转变为回复状态。然后将垫用于抛光晶片 14。在这里移除速率相对在初始状态用热调理的使用控制垫的抛光试验的晶片 # 数如图 20 所示。

[0137] 实施例 12：形状记忆基体材料的制备

[0138] 形状记忆基体材料通过(在大约 50℃, 大气压下)混合 175g 甘油丙氧基化物(数均分子量 266); 349g 聚己酸内酯(数均分子量 530-b-530); 和 476g 聚碳酸化二亚胺-改性的二苯甲烷二异氰酸酯(从陶氏化学公司获得如 Isonate® 143L) 来制备。

[0139] 实施例 13 : 储能模量相对温度测量

[0140] 对于如实施例 12 中制备的形状记忆基体材料的储能模量(MPa)对温度(℃)的曲线使用动态机械测量仪(DMA, TA 仪表 Q800 型)绘制。绘制的曲线如图 21 所示。

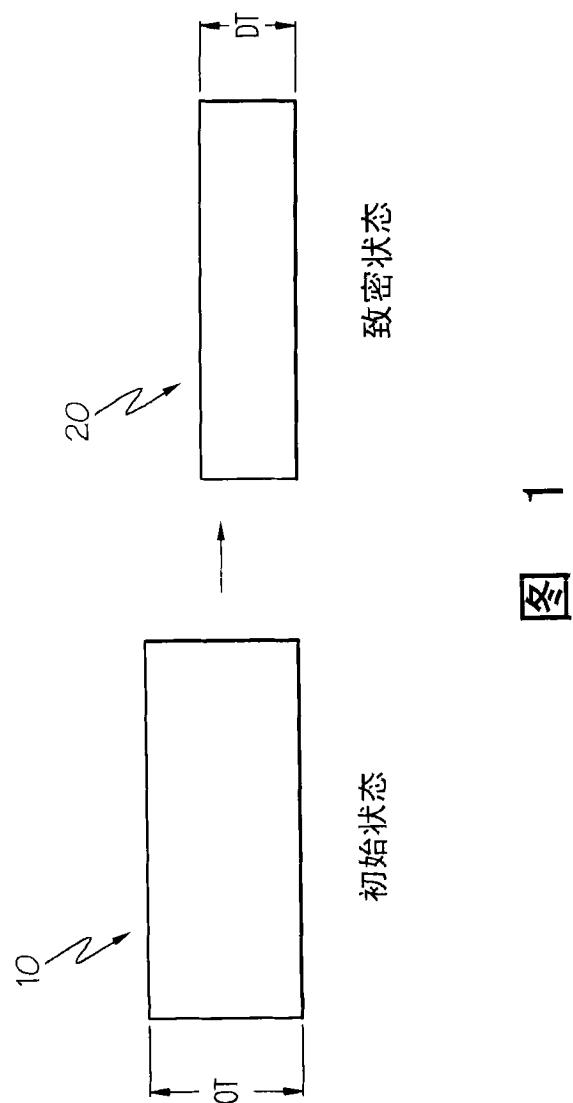


图 1

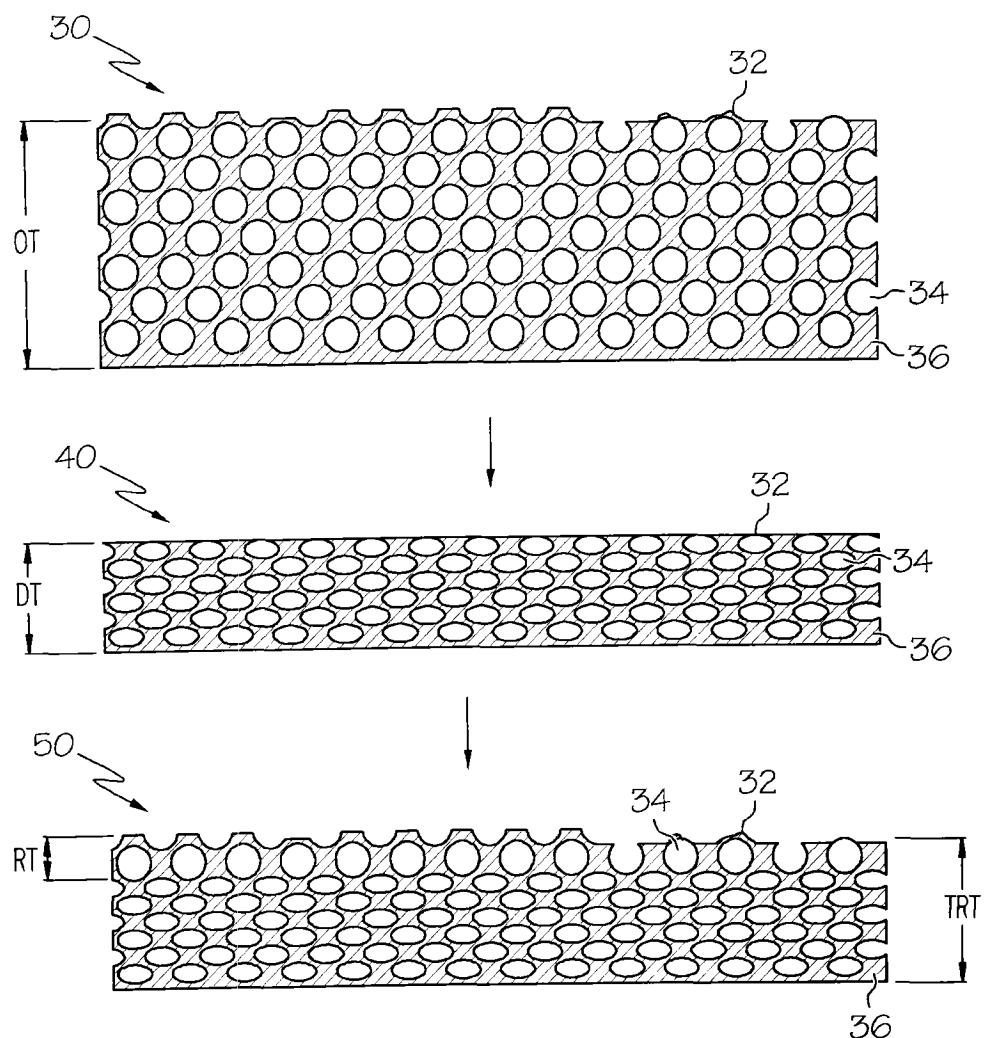
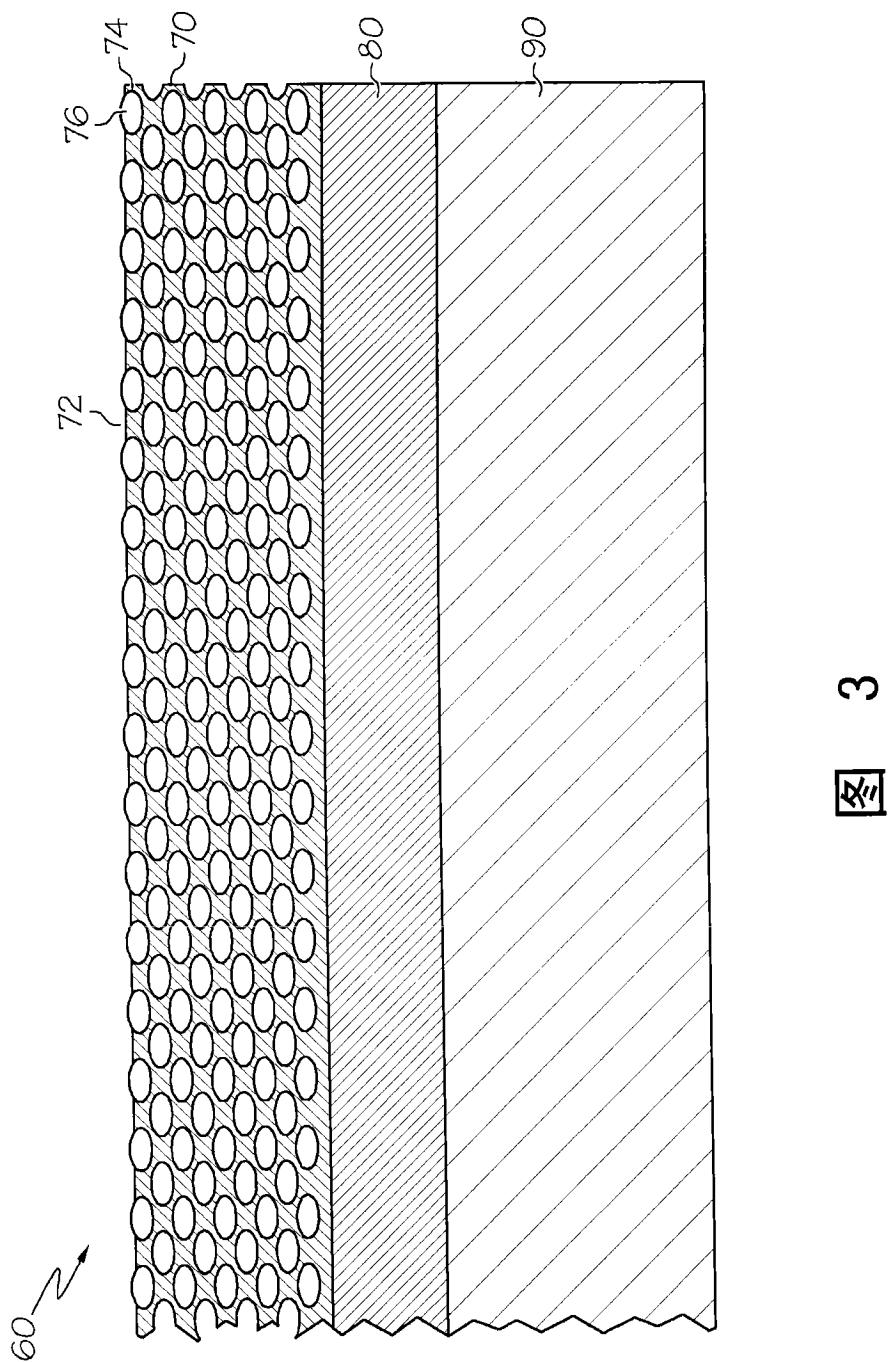


图 2



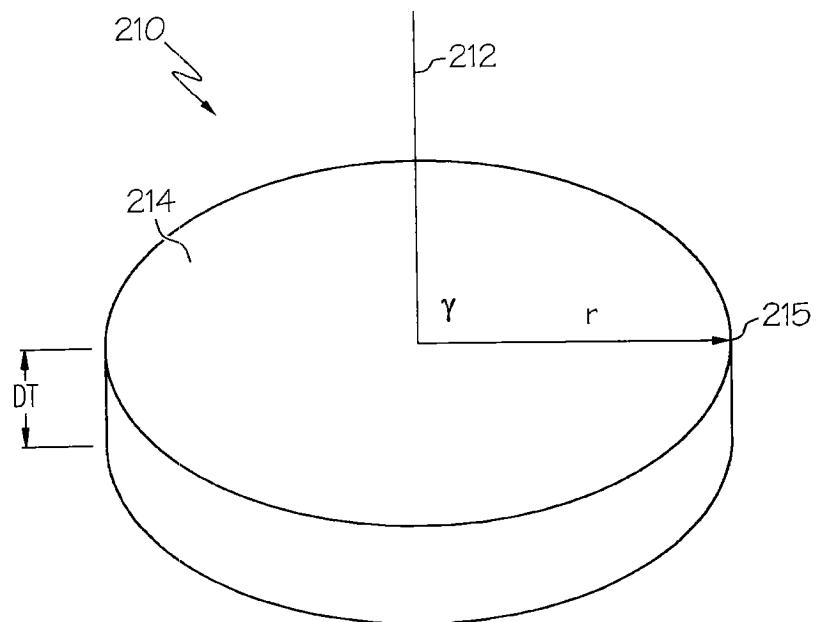


图 4

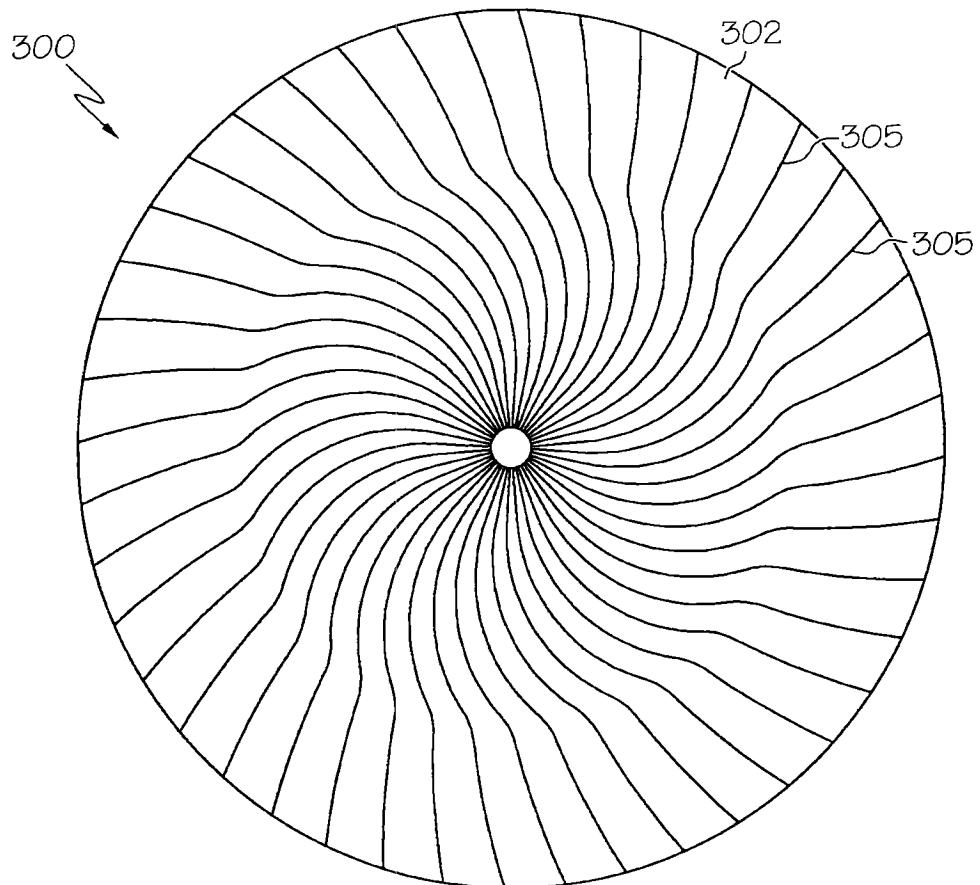


图 5

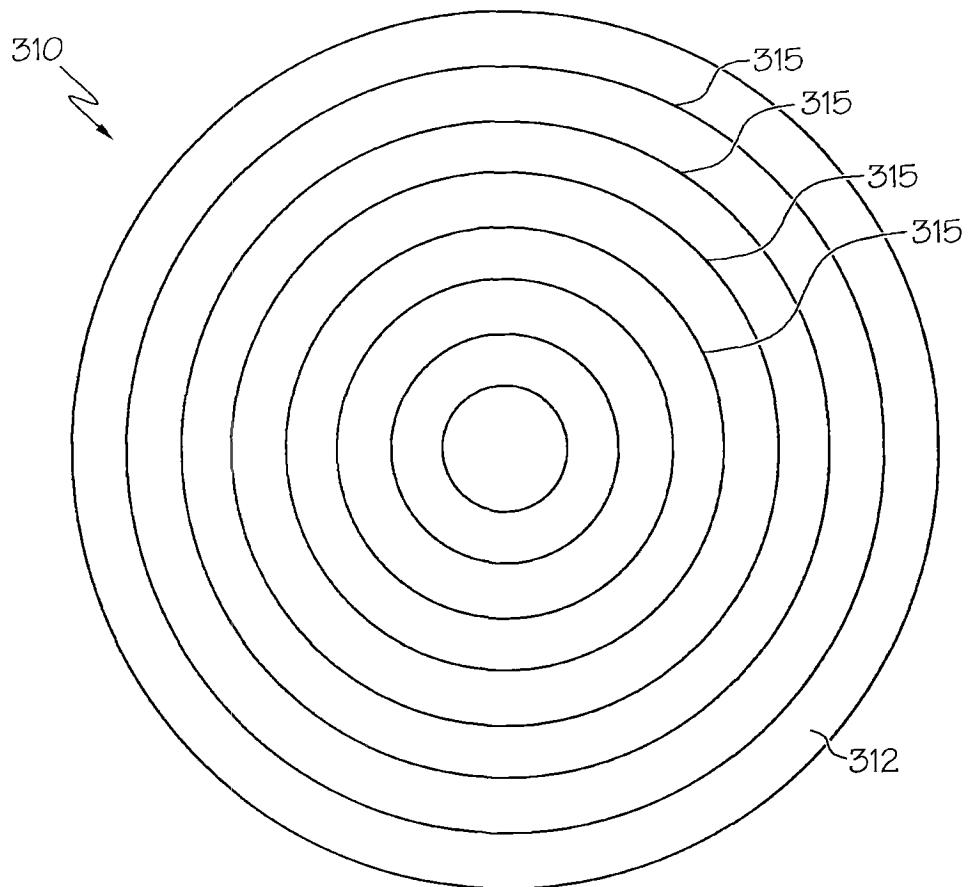


图 6

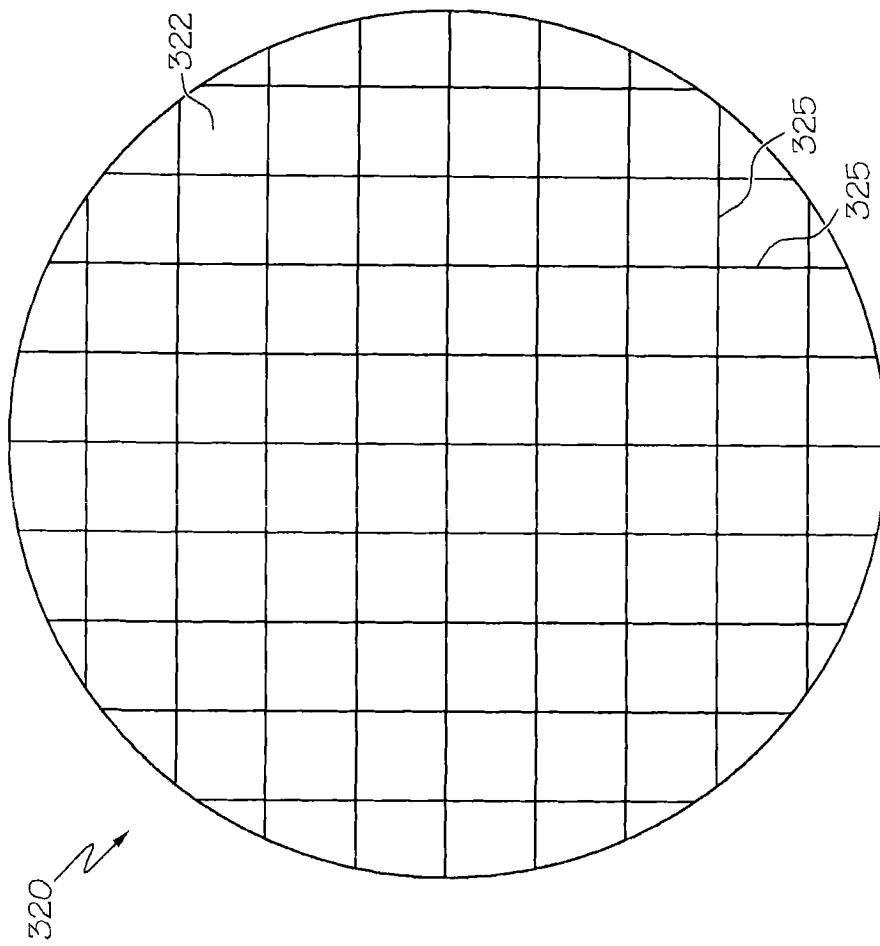


图 7

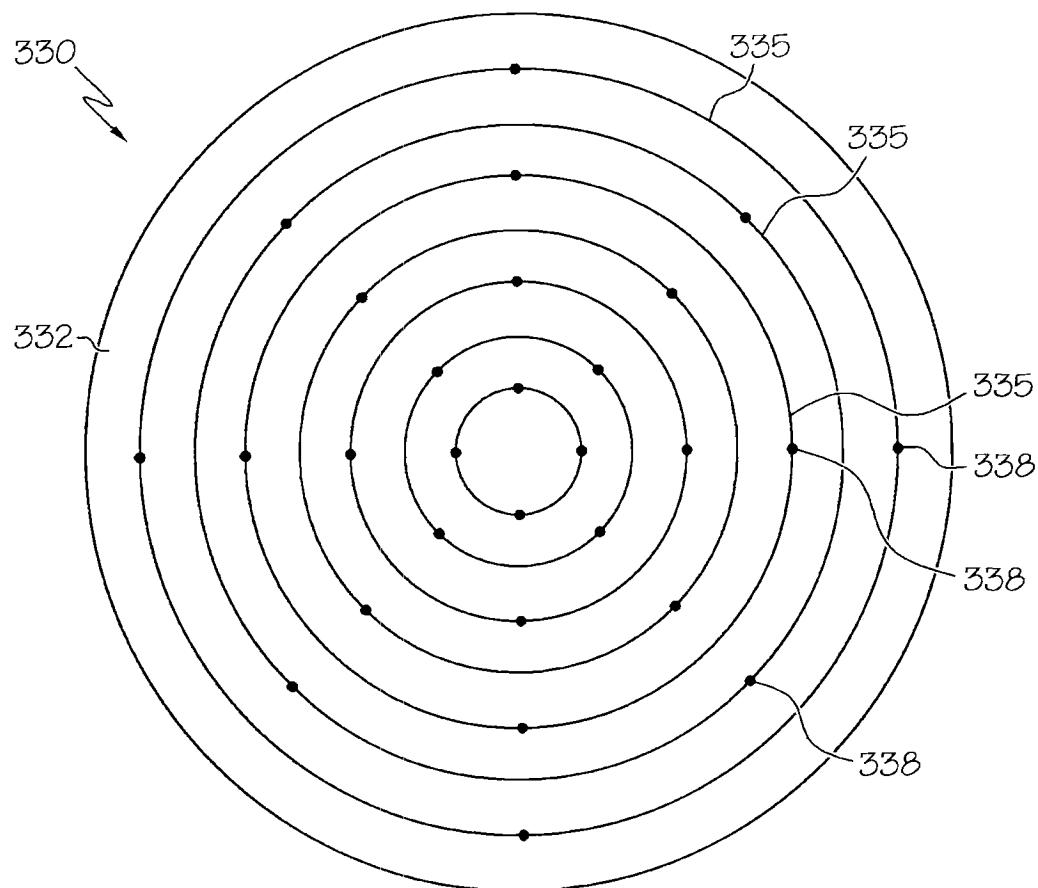


图 8

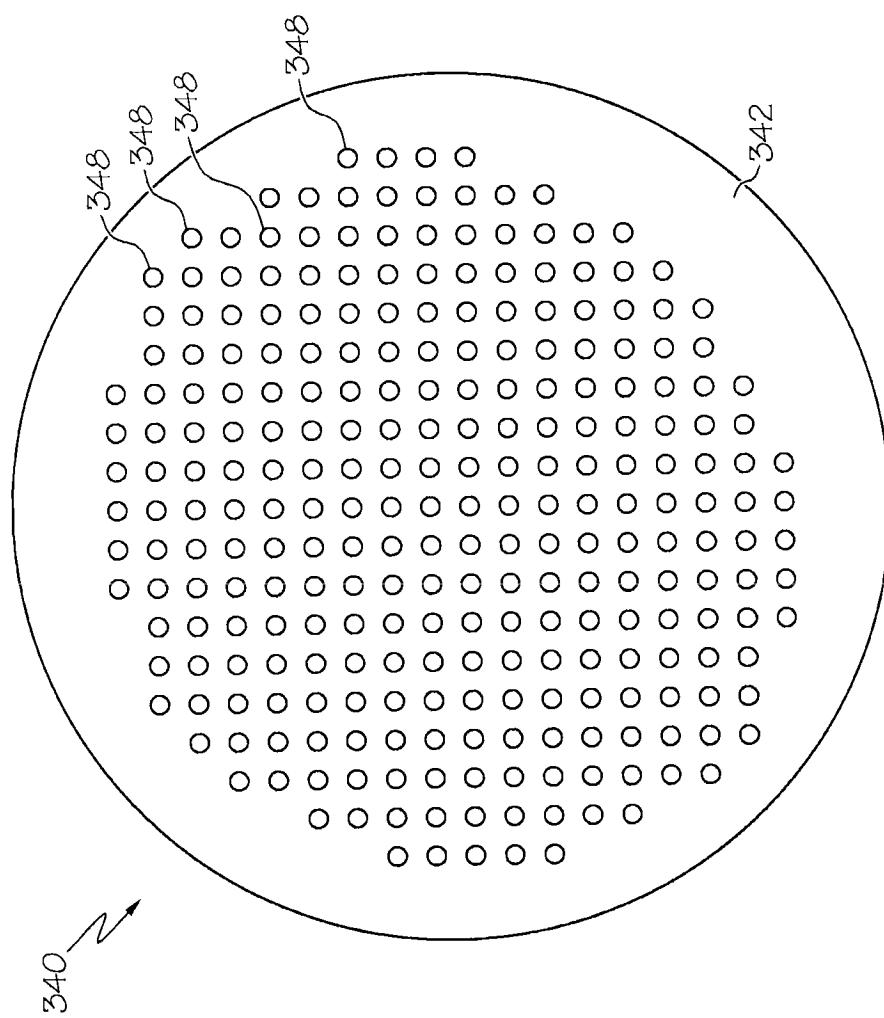


图 9

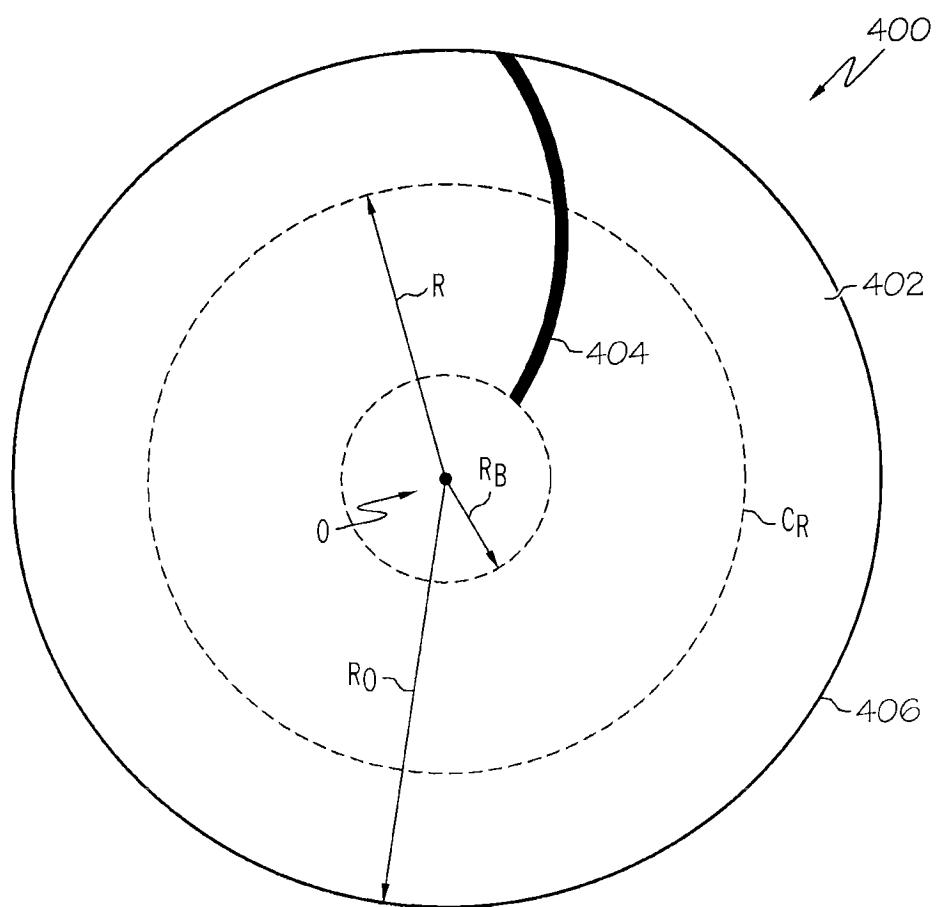


图 10

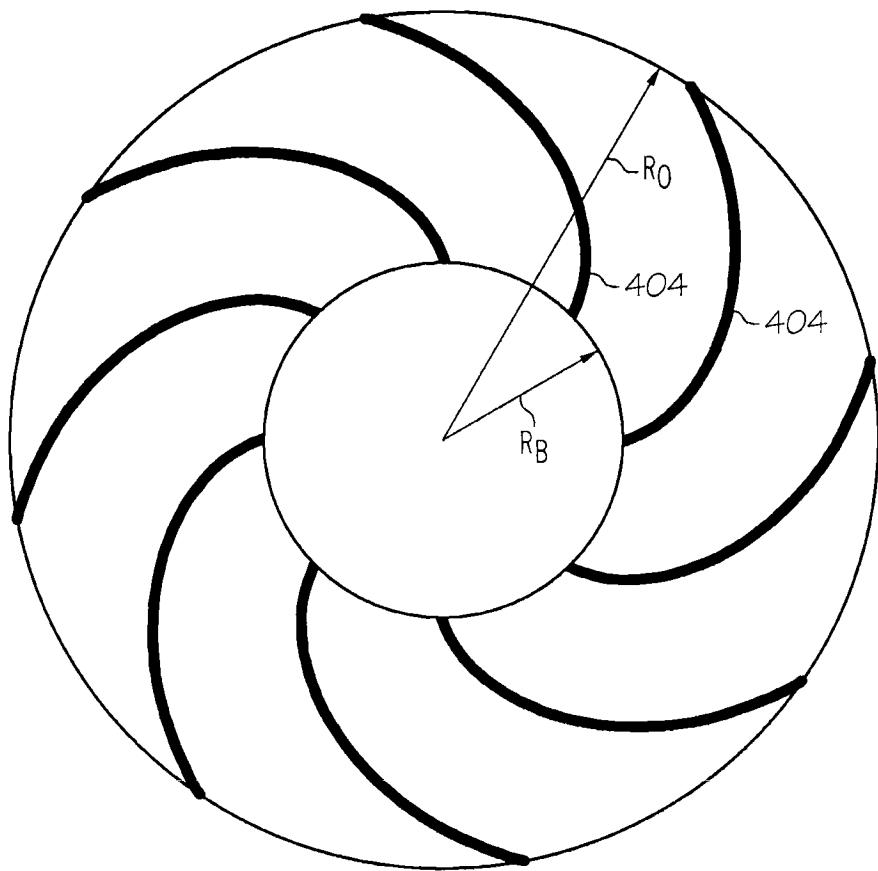


图 11

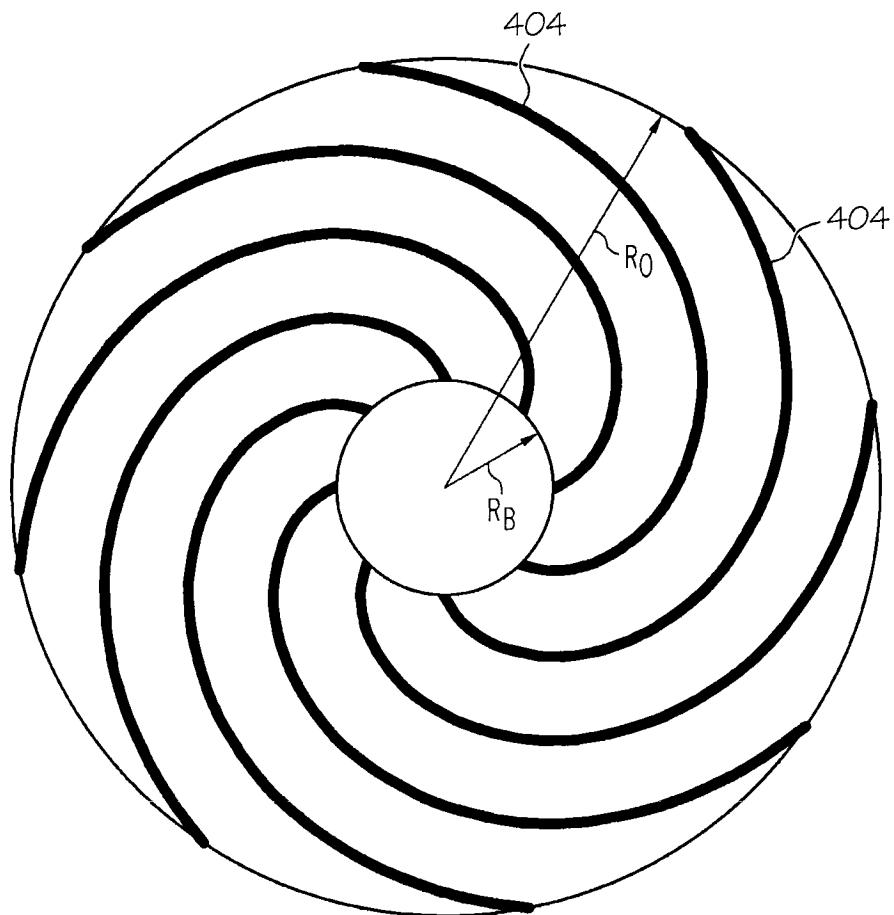


图 12

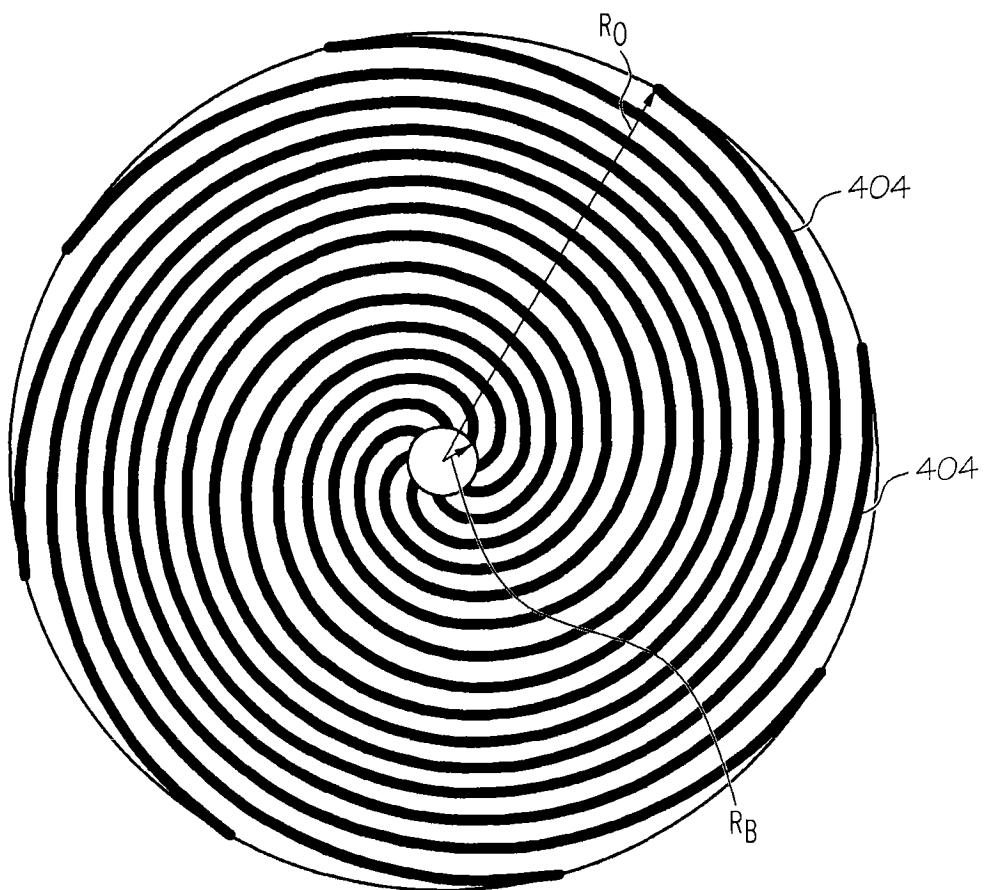


图 13

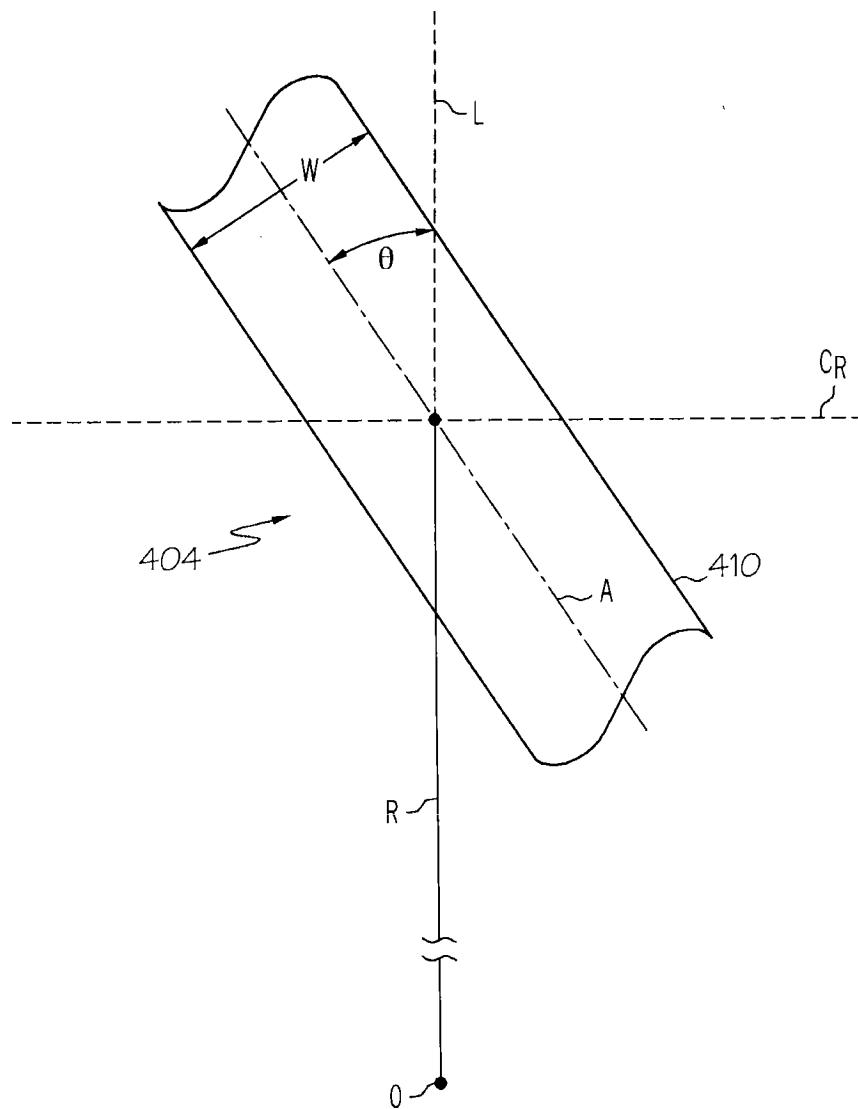


图 14

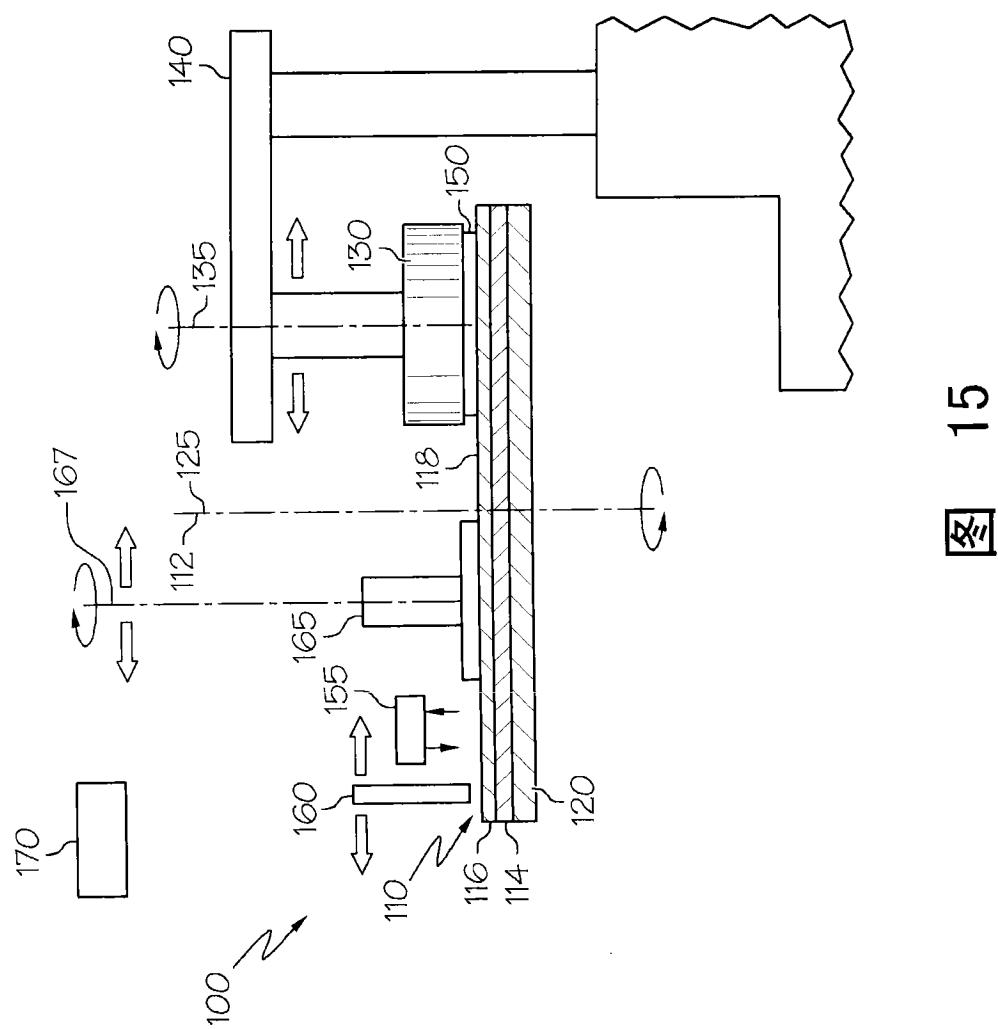


图 15

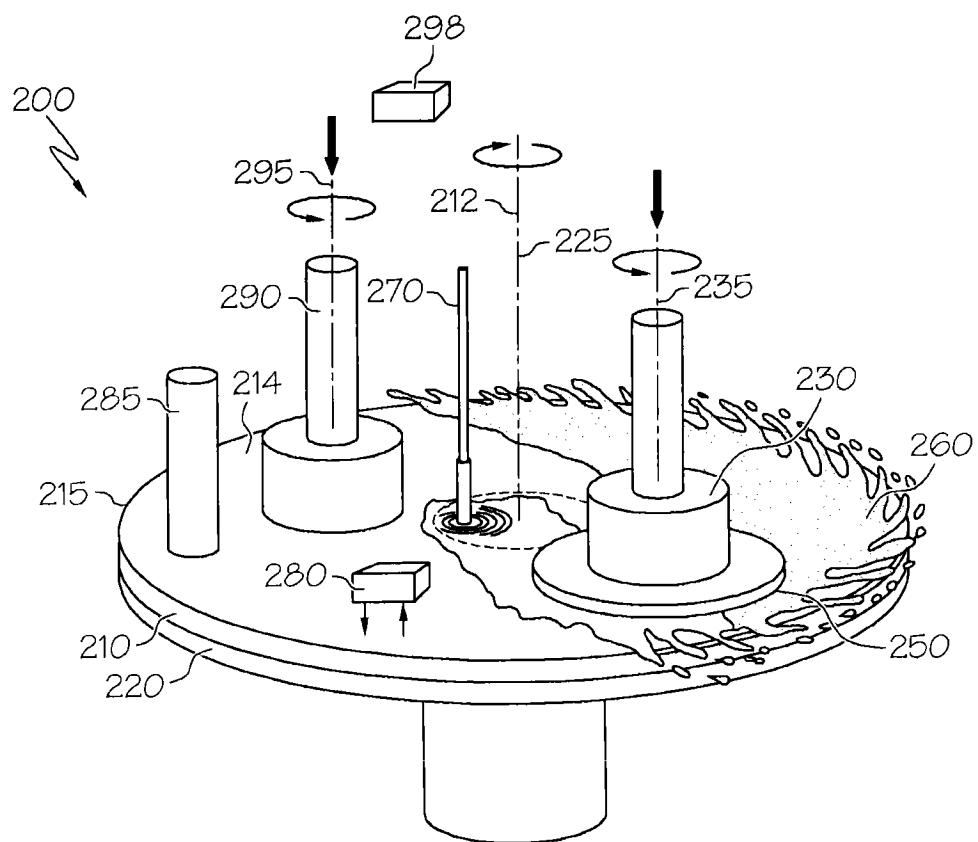


图 16

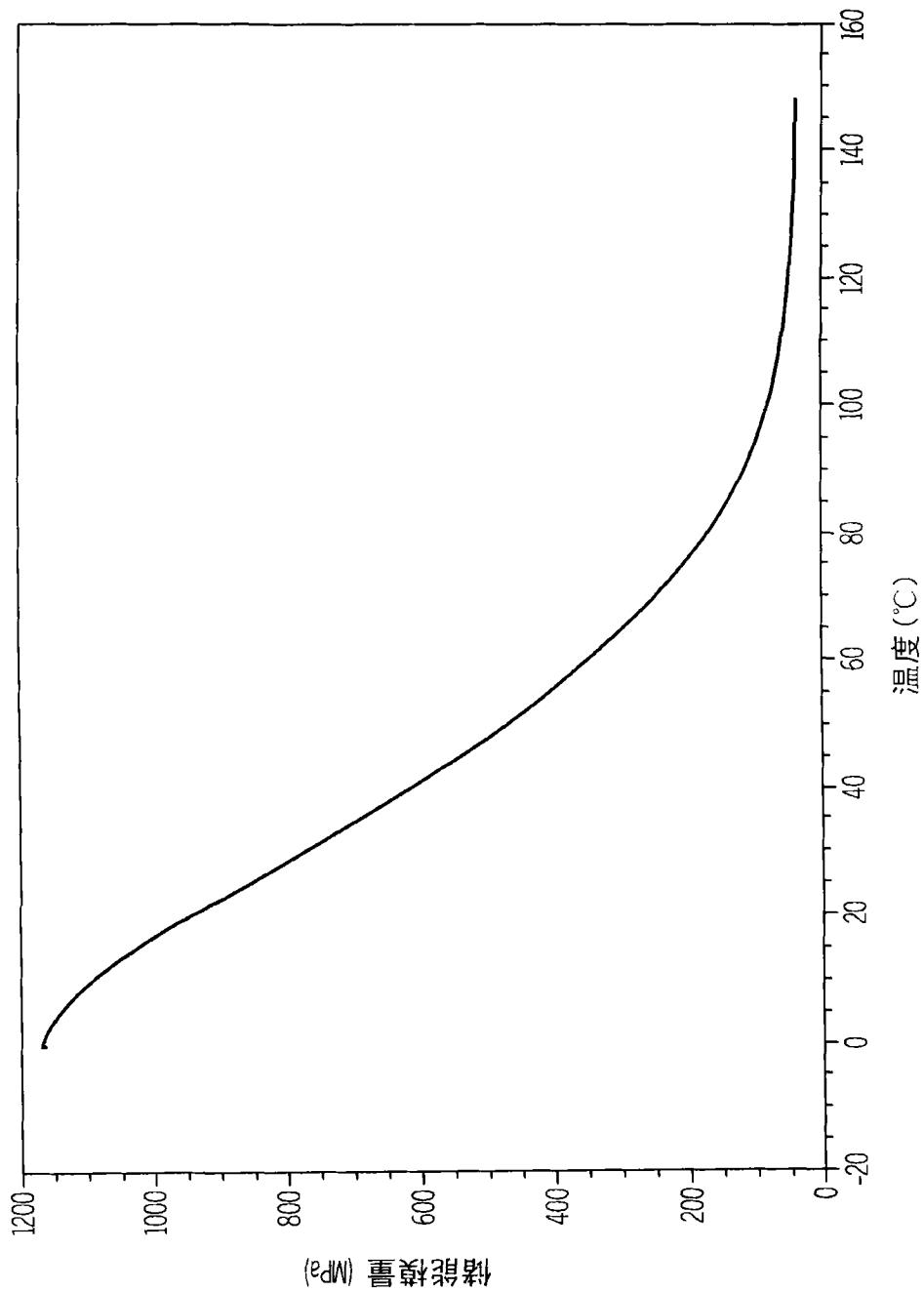


图 17

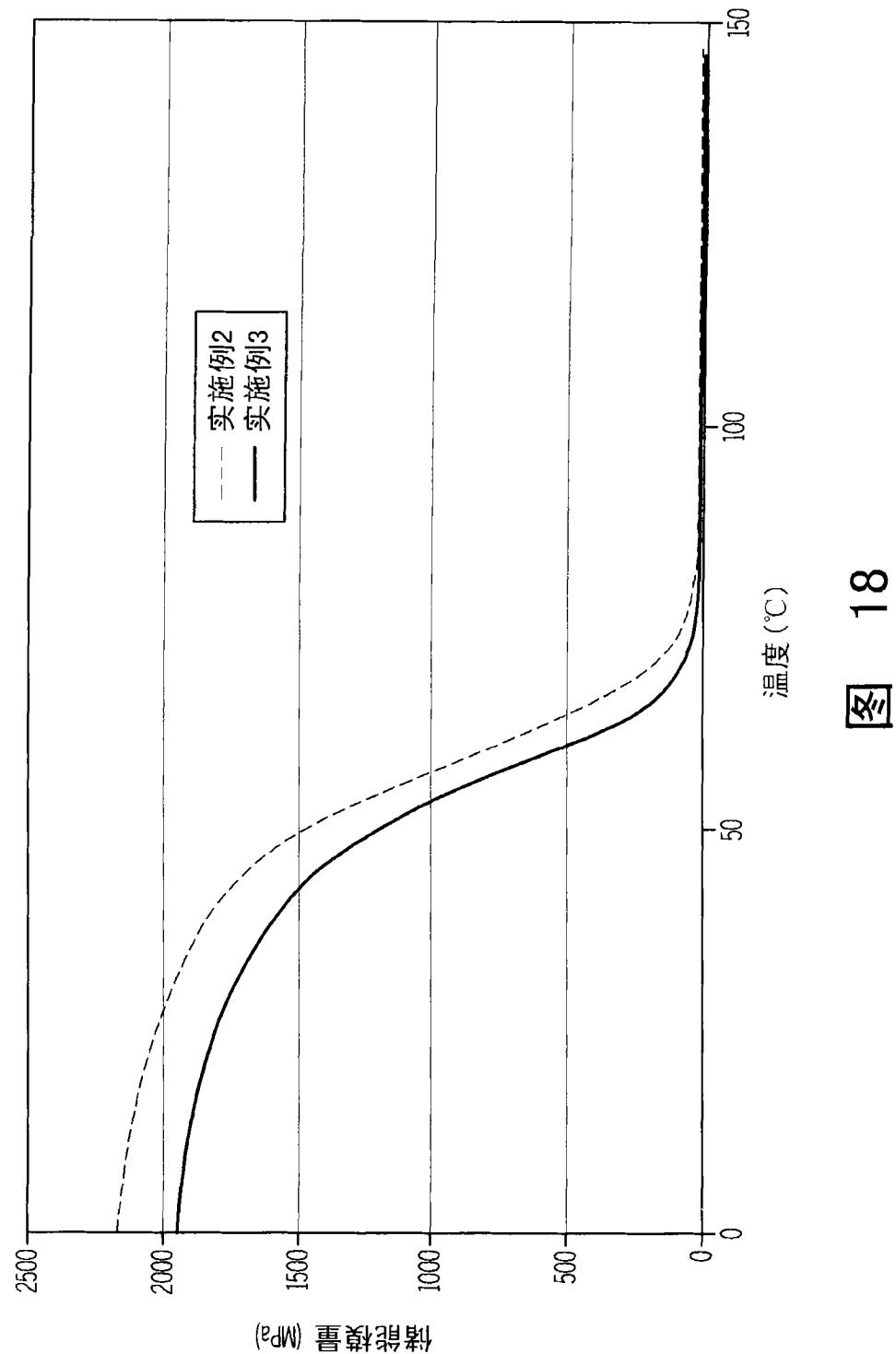
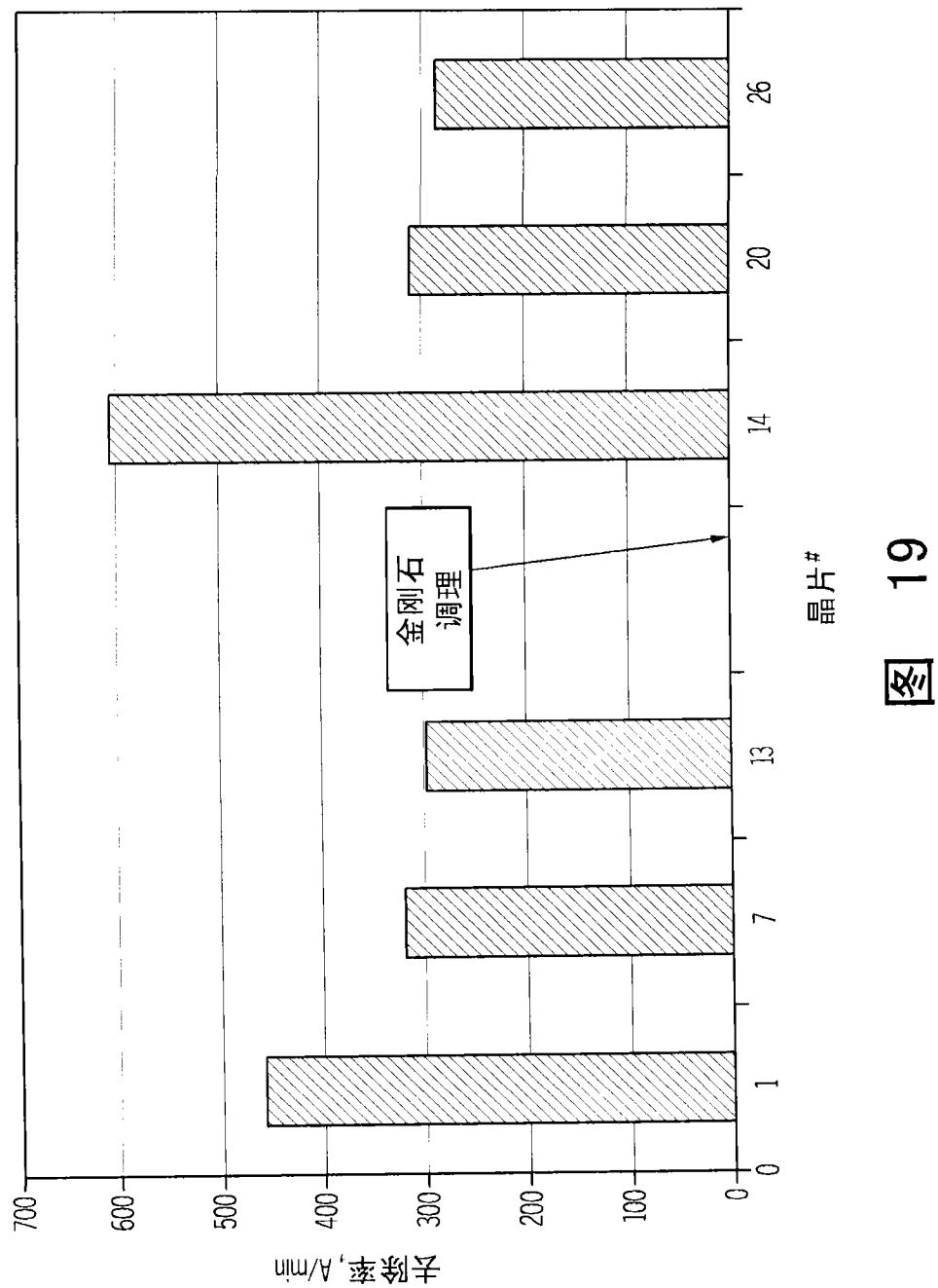
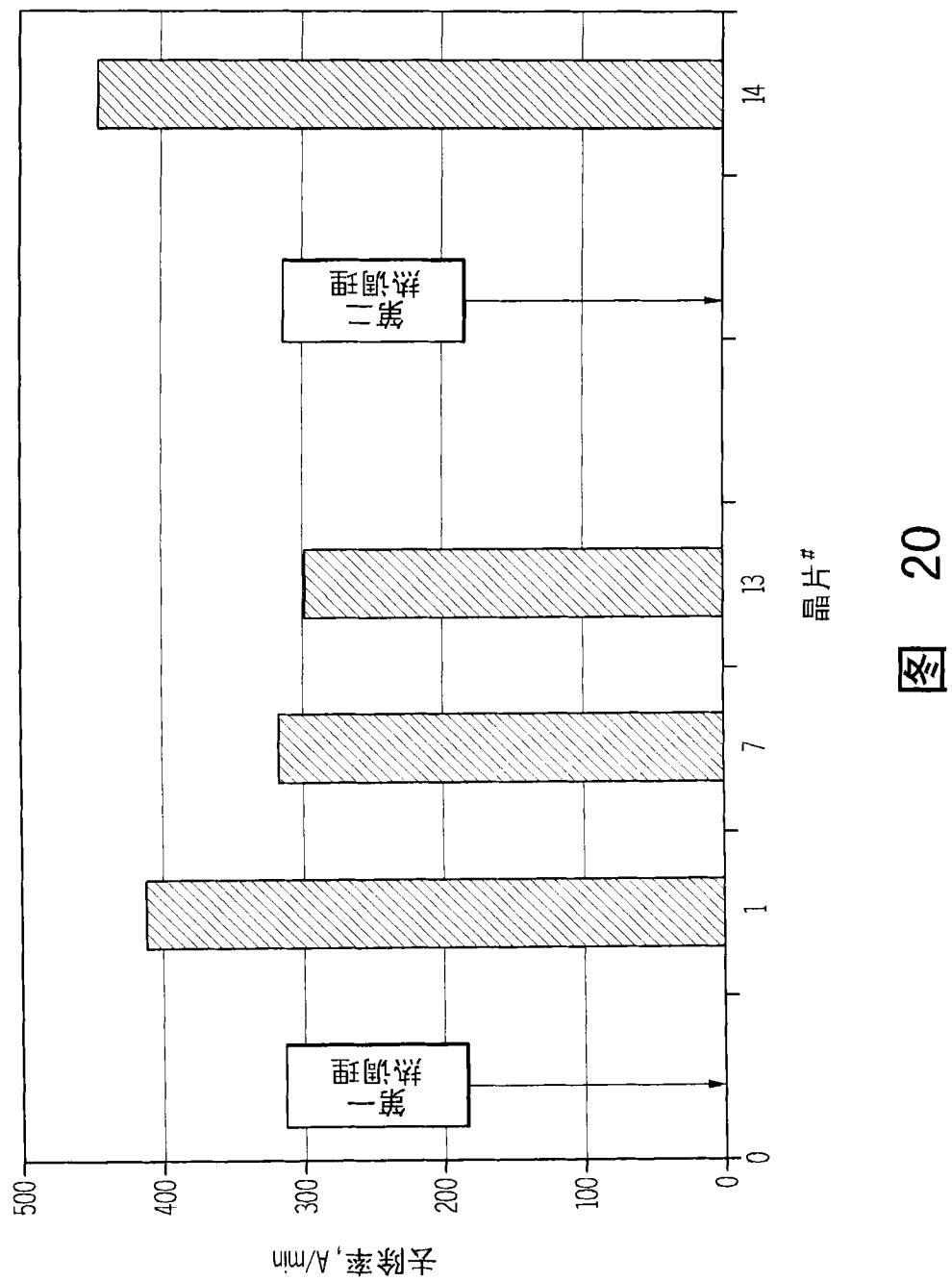


图 18





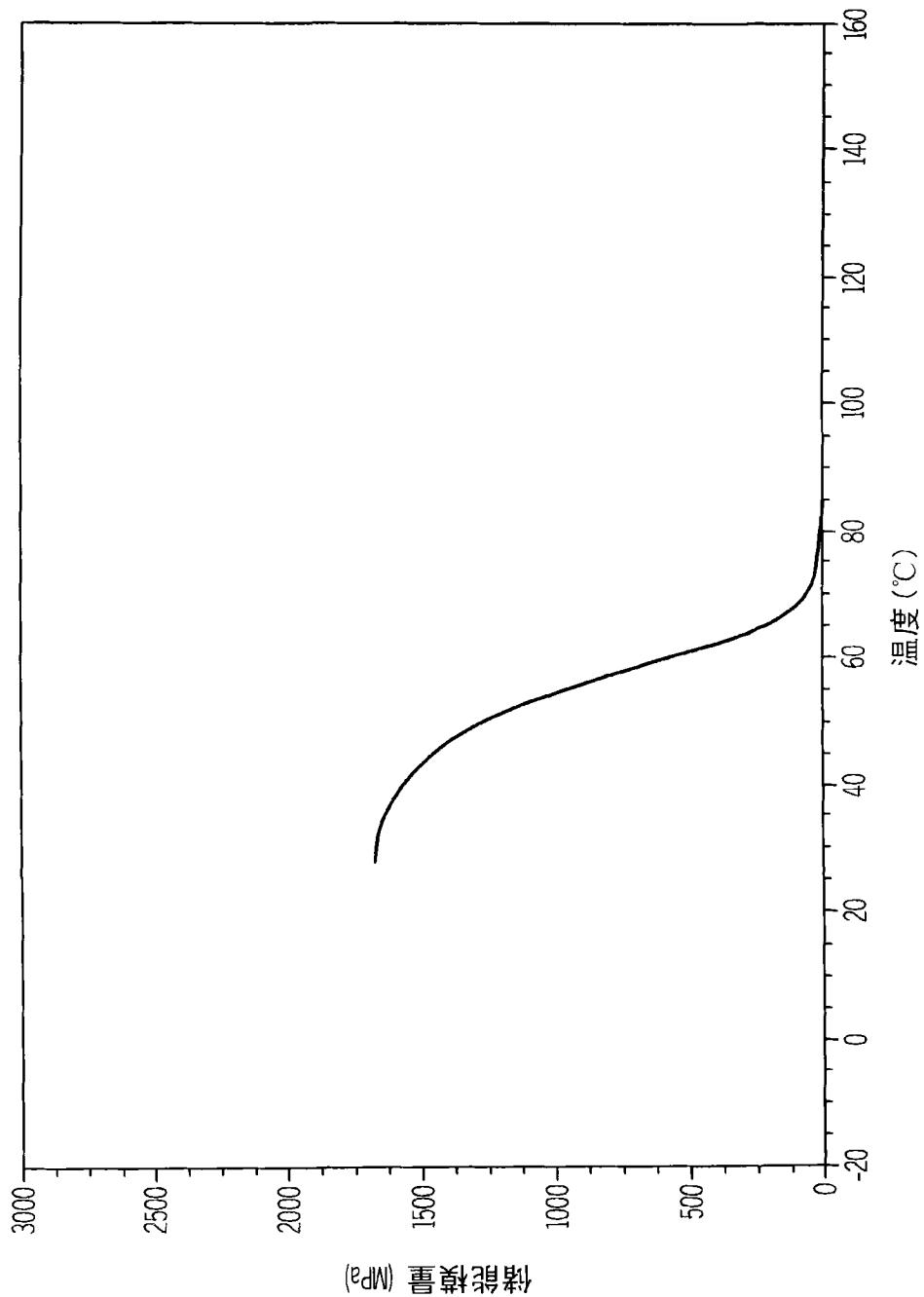


图 21