



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107695869 B

(45)授权公告日 2019.06.21

(21)申请号 201610462790.4

(22)申请日 2016.06.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107695869 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(30)优先权数据

14/751410 2015.06.26 US

15/163184 2016.05.24 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

专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 B·钱 T·布鲁加罗拉斯 布鲁福
J·考兹休克 D·M·韦内齐亚莱
Y·童 D·卢戈 G·C·雅各布
J·B·米勒 T·Q·陈
M·R·斯塔克 A·旺克
J·J·亨德伦

(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 胡嘉倩

(51)Int.Cl.

B24B 37/22(2012.01)

B24B 37/24(2012.01)

B24B 37/26(2012.01)

B24D 18/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0094900 A1, 2009.04.16,

US 7214757 B2, 2007.05.08,

US 5110081 A, 1992.05.05,

CN 1336861 A, 2002.02.20,

US 2006189269 A1, 2006.08.24,

CN 101119829 A, 2008.02.06,

US 2005171225 A1, 2005.08.04,

CN 1449322 A, 2003.10.15,

审查员 张延虎

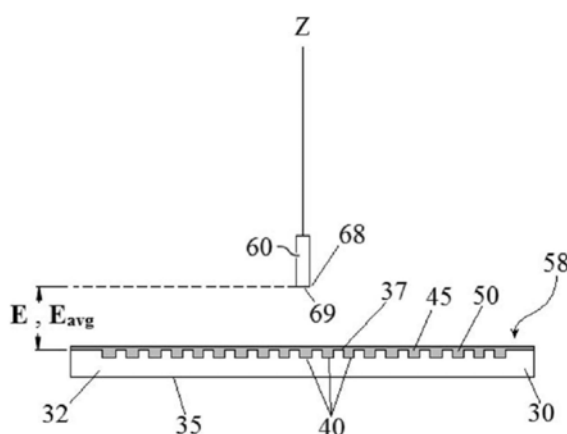
权利要求书2页 说明书20页 附图13页

(54)发明名称

制备用于化学机械抛光垫的复合抛光层的方法

(57)摘要

提供一种形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法,其包括:提供第一连续非短效聚合相的第一抛光层组件,其具有多个周期性凹槽;将组合以5到1,000m/s的速度向第一抛光层组件排出,用所述组合填充所述多个周期性凹槽;使所述组合在所述多个周期性凹槽中固化形成第二非短效聚合相,获得复合结构;以及从所述复合结构获得所述化学机械抛光垫复合抛光层,其中所述化学机械抛光垫复合抛光层在所述第一抛光层组件的所述抛光侧上具有抛光表面;并且其中所述抛光表面调适成用于抛光衬底。



1. 一种形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法,其包含:
 - 提供所述化学机械抛光垫复合抛光层的第一抛光层组件;
 - 其中所述第一抛光层组件具有抛光侧、底表面、多个周期性凹槽以及平均第一组件厚度 T_{1-avg} ,所述厚度垂直于所述抛光侧从所述底表面到所述抛光侧测量;
 - 其中所述第一抛光层组件包含第一连续非短效聚合相;
 - 其中所述多个周期性凹槽具有垂直于所述抛光侧从所述抛光侧向所述底表面测量的平均凹槽深度 D_{avg} ,其中所述平均凹槽深度 D_{avg} 小于所述平均第一组件厚度 T_{1-avg} ;
 - 其中所述第一连续非短效聚合相为第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物;
 - 提供多侧(P)液体组分,其中,所述多侧(P)液体组分包含25到95重量%(P)侧多元醇;其中所述(P)侧多元醇为高分子量聚醚多元醇;其中所述高分子量聚醚多元醇的数目平均分子量 M_n 为2,500到100,000并且每个分子平均4到8个羟基;
 - 提供异侧(I)液体组分,所述异侧(I)液体组分是选自下组的二异氰酸酯:2,4-甲苯二异氰酸酯;2,6-甲苯二异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;萘-1,5-二异氰酸酯;联甲苯胺二异氰酸酯;对苯二异氰酸酯;亚二甲苯二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯;环己烷二异氰酸酯;以及其混合物,所述异氰酸酯是具有5重量%到7重量%未反应的异氰酸酯(NCO)基团的预聚物;
 - 提供加压气体;
 - 提供具有内部圆柱形腔室的轴向混合装置;
 - 其中所述内部圆柱形腔室具有封闭端、开口端、对称轴、至少一个通向所述内部圆柱形腔室的(P)侧液体进料口、至少一个通向所述内部圆柱形腔室的(I)侧液体进料口以及至少一个通向所述内部圆柱形腔室的切向加压气体进料口;
 - 其中所述封闭端和所述开口端垂直于所述对称轴;
 - 其中所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口沿所述内部圆柱形腔室的圆周接近所述封闭端布置;
 - 其中所述至少一个切向加压气体进料口沿所述内部圆柱形腔室的所述圆周布置在从所述封闭端起,所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口的下游;
 - 其中所述多侧(P)液体组分通过所述至少一个(P)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(P)侧装料压力引入到所述内部圆柱形腔室;
 - 其中所述异侧(I)液体组分通过所述至少一个(I)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力引入到所述内部圆柱形腔室;
 - 其中所述多侧(P)液体组分和所述异侧(I)液体组分到所述内部圆柱形腔室的组合质量流率为1到500g/s;
 - 其中所述多侧(P)液体组分、所述异侧(I)液体组分和所述加压气体在所述内部圆柱形腔室内互混形成组合;
 - 其中所述加压气体通过所述至少一个切向加压气体进料口以150到1,500kPa的供应压力引入到所述内部圆柱形腔室;
 - 其中所述加压气体进入所述内部圆柱形腔室的入口速度为50到600m/s,所述速度基于20°C和1atm压力下的理想气体条件计算;

将所述组合从所述内部圆柱形腔室的所述开口端向所述第一抛光层组件的所述抛光侧以5到1,000m/s的速度排出,用所述组合填充所述多个周期性凹槽;

使所述组合在所述多个周期性凹槽中固化成第二抛光层组件,形成复合结构;其中所述第二抛光层组件为第二非短效聚合相;以及

从所述复合结构获得所述化学机械抛光垫复合抛光层,其中所述化学机械抛光垫复合抛光层在所述第一抛光层组件的所述抛光侧上具有抛光表面;并且其中所述抛光表面调适成用于抛光衬底。

2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包含:

机械加工所述复合结构获得所述化学机械抛光垫复合抛光层;

其中因此获得的所述化学机械抛光垫复合抛光层具有平均复合抛光层厚度 T_{P-avg} ,所述厚度垂直于所述抛光表面从所述底表面到所述抛光表面测量;

其中所述平均第一组件厚度 T_{1-avg} 等于所述平均复合抛光层厚度 T_{P-avg} ;

其中占据所述多个周期性凹槽的所述第二非短效聚合相具有平均高度 H_{avg} ,所述高度垂直于所述抛光表面从所述底表面向所述抛光表面测量;以及

其中所述平均复合抛光层厚度 T_{P-avg} 与所述平均高度 H_{avg} 之间的差值绝对值 $\Delta S \leq 0.5 \mu m$ 。

3. 根据权利要求2所述的方法,其进一步包含:

在所述抛光表面中形成至少一个凹槽。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中提供所述第一抛光层组件进一步包含:

提供具有底板和周围壁的模具,其中所述底板和所述周围壁界定模具空腔;

提供所述第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物、所述第一连续相固化剂以及任选的多种空心聚合材料;

混合所述第一连续相异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和所述第一连续相固化剂形成混合物;

将所述混合物倒入所述模具空腔中;

使所述混合物固化成所述第一连续非短效聚合相的饼状物;

从所述饼状物获得薄片;

在所述薄片形成所述多个周期性凹槽以提供所述第一抛光层组件。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述多种空心聚合材料以1到58体积%并入到所述第一连续非短效聚合相中。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加压气体选自由以下组成的群组:CO₂、N₂、空气和氩气。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述内部圆柱形腔室在与所述内部圆柱形腔室的所述对称轴垂直的平面中具有圆形横截面;其中所述内部圆柱形腔室的所述开口端具有垂直于所述内部圆柱形腔室的所述对称轴的圆形开口;其中所述圆形开口与所述圆形横截面同心;并且其中所述圆形开口的内径为2.5到6mm。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述抛光表面调适成用于抛光半导体晶片。

制备用于化学机械抛光垫的复合抛光层的方法

[0001] 本申请案为目前未决的2015年6月26日提交的US第14/751,410号的部分接续申请案。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法。更具体来说,本发明涉及一种使用轴向混合装置形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法。

背景技术

[0003] 在集成电路和其它电子装置的制造中,多个导电、半导体和介电材料层沉积到半导体晶片的表面上并且自其去除。薄的导电、半导体和介电材料层可以使用多种沉积技术沉积。现代晶片加工中的常见沉积技术尤其包括也称为溅射的物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、等离子体增强的化学气相沉积(PECVD)以及电化学电镀(ECP)。常见去除技术尤其包括湿式和干式各向同性和各向异性蚀刻。

[0004] 因为依序沉积和去除材料层,所以晶片的最上表面变得不平坦。因为后续半导体加工(例如金属化)需要晶片具有平坦表面,所以晶片需要平面化。平坦化可用于去除非所要的表面形状和表面缺陷,例如粗糙表面、聚结材料、晶格损坏、刮痕和被污染的层或材料。

[0005] 化学机械平面化或化学机械抛光(CMP)是一种用于平面化或抛光工件(例如半导体晶片)的常见技术。在常规CMP中,晶片载具或抛光头安装在载具组件上。抛光头固持晶片并且将晶片定位成与安装在CMP设备内的台子或压板上的抛光垫的抛光层接触。载具组件在晶片与抛光垫之间提供可控压力。同时,将抛光介质(例如浆料)分配到抛光垫上并且抽取到晶片与抛光层之间的间隙中。为了实现抛光,抛光垫和晶片通常相对于彼此旋转。随着抛光垫在晶片下面旋转,晶片清扫通常环形的抛光轨迹或抛光区域,其中晶片的表面直接面对抛光层。通过对抛光层和表面上的抛光介质进行化学和机械作用,对晶片表面抛光并且使其成平面。

[0006] James等人在美国专利第6,736,709号中披露在化学机械抛光垫的抛光表面中开槽的重要性。具体来说,James等人传授“凹槽刚度商”(“GSQ”)估算开槽对垫刚度的作用和“凹槽流动商”(“GFQ”)估算开槽对(垫界面)流体流动的作用;以及在选择用于给定抛光方法的理想抛光表面时在GSQ与GFQ之间存在精密平衡。

[0007] 尽管如此,随着晶片尺寸持续缩小,对相关抛光方法的需求变得始终强烈。

[0008] 因此,持续需要扩大化学机械抛光垫的操作效能范围的抛光层设计和其制造方法。

发明内容

[0009] 本发明提供一种形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法,其包含:提供化学机械抛光垫复合抛光层的第一抛光层组件;其中第一抛光层组件具有抛光侧、底表面、多个周期性凹槽以及平均第一组件厚度 T_{1-avg} ,所述厚度垂直于抛光侧从底表面到抛光侧测量;其中

第一抛光层组件包含第一连续非短效聚合相;其中多个周期性凹槽具有垂直于抛光侧从抛光侧向底表面测量的平均凹槽深度 D_{avg} ,其中平均凹槽深度 D_{avg} 小于平均第一组件厚度 T_{1-avg} ;其中第一连续非短效聚合相为第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物;提供多侧(P)液体组分,其包含(P)侧多元醇、(P)侧多元胺和(P)侧醇胺中的至少一个;提供异侧(I)液体组分,其包含至少一种多官能异氰酸酯;提供加压气体;提供具有内部圆柱形腔室的轴向混合装置;其中所述内部圆柱形腔室具有封闭端、开口端、对称轴、至少一个通向内部圆柱形腔室的(P)侧液体进料口、至少一个通向内部圆柱形腔室的(I)侧液体进料口以及至少一个通向内部圆柱形腔室的切向加压气体进料口;其中封闭端和开口端垂直于对称轴;其中所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口沿内部圆柱形腔室的圆周接近封闭端布置;其中所述至少一个切向加压气体进料口沿内部圆柱形腔室的圆周布置在从封闭端起,所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口的下游;其中多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(P)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室;其中异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室;其中多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室的组合质量流率为1到500g/s,例如优选地2到40g/s或更优选地2到25g/s;其中多侧(P)液体组分、异侧(I)液体组分和加压气体在内部圆柱形腔室内互混形成组合;其中加压气体通过至少一个切向加压气体进料口以150到1,500kPa的供应压力引入到内部圆柱形腔室;其中加压气体进入内部圆柱形腔室的入口速度为50到600m/s或优选地75到350m/s,所述速度基于20°C和1atm压力下的理想气体条件计算;将所述组合从内部圆柱形腔室的开口端向第一抛光层组件的抛光侧以5到1,000m/s,或优选地10到600m/s或更优选地15到450m/s的速度排出,用所述组合填充多个周期性凹槽;使所述组合在多个周期性凹槽中固化成第二抛光层组件,形成复合结构;其中所述第二抛光层组件为第二非短效聚合相;以及从复合结构获得化学机械抛光垫复合抛光层,其中化学机械抛光垫复合抛光层在第一抛光层组件的抛光侧上具有抛光表面;并且其中抛光表面调适成用于抛光衬底。

[0010] 本发明提供一种形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法,其包含:提供化学机械抛光垫复合抛光层的第一抛光层组件;其中第一抛光层组件具有抛光侧、底表面、多个周期性凹槽以及平均第一组件厚度 T_{1-avg} ,所述厚度垂直于抛光侧从底表面到抛光侧测量;其中第一抛光层组件包含第一连续非短效聚合相;其中多个周期性凹槽具有垂直于抛光侧从抛光侧向底表面测量的平均凹槽深度 D_{avg} ,其中平均凹槽深度 D_{avg} 小于平均第一组件厚度 T_{1-avg} ;其中第一连续非短效聚合相为第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物;提供多侧(P)液体组分,其包含(P)侧多元醇、(P)侧多元胺和(P)侧醇胺中的至少一个;提供异侧(I)液体组分,其包含至少一种多官能异氰酸酯;提供加压气体;提供具有内部圆柱形腔室的轴向混合装置;其中所述内部圆柱形腔室具有封闭端、开口端、对称轴、至少一个通向内部圆柱形腔室的(P)侧液体进料口、至少一个通向内部圆柱形腔室的(I)侧液体进料口以及至少一个通向内部圆柱形腔室的切向加压气体进料口;其中封闭端和开口端垂直于对称轴;其中所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口沿内部圆柱形腔室的圆周接近封闭端布置;其中所述至少一个切向加压气体进料口沿内部圆柱形腔室的圆周布置在从封闭端

起,所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口的下游;其中多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(P)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室;其中异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室;其中多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室的组合质量流率为1到500g/s,例如优选地2到40g/s或更优选地2到25g/s;其中多侧(P)液体组分、异侧(I)液体组分和加压气体在内部圆柱形腔室内互混形成组合;其中加压气体通过至少一个切向加压气体进料口以150到1,500kPa的供应压力引入到内部圆柱形腔室;其中加压气体进入内部圆柱形腔室的入口速度为50到600m/s或优选地75到350m/s,所述速度基于20℃和1atm压力下的理想气体条件计算;将所述组合从内部圆柱形腔室的开口端向第一抛光层组件的抛光侧以5到1,000m/s,或优选地10到600m/s或更优选地15到450m/s的速度排出,用所述组合填充多个周期性凹槽;使所述组合在多个周期性凹槽中固化成第二抛光层组件,形成复合结构;其中所述第二抛光层组件为第二非短效聚合相;以及对复合结构进行机械加工获得化学机械抛光垫复合抛光层;其中因此获得的化学机械抛光垫复合抛光层具有平均复合抛光层厚度 T_{P-avg} ,所述厚度垂直于抛光表面从底表面到抛光表面测量;其中平均第一组件厚度 T_{1-avg} 等于平均复合抛光层厚度 T_{P-avg} ;其中占据多个周期性凹槽的第二非短效聚合相具有平均高度 H_{avg} ,所述高度垂直于抛光表面从底表面向抛光表面测量;其中平均复合抛光层厚度 T_{P-avg} 与平均高度 H_{avg} 之间的差值绝对值 $\Delta S \leq 0.5\mu m$;其中化学机械抛光垫复合抛光层在第一抛光层组件的抛光侧上具有抛光表面;以及其中抛光表面调适成用于抛光衬底。

[0011] 本发明提供一种形成化学机械抛光垫复合抛光层的方法,其包含:提供具有底板和周围壁的模具,其中底板和周围壁界定模具空腔;提供第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物、第一连续相固化剂以及任选的多种空心聚合材料;混合第一连续相异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物、第一连续相固化剂和任选的复数种空心聚合材料形成混合物;将混合物倒入模具空腔中;使混合物固化成第一连续非短效聚合相的饼状物;从所述饼状物获得薄片;在所述薄片形成多个周期性凹槽提供化学机械抛光垫复合抛光层的第一抛光层组件;第一抛光层组件具有抛光侧、底表面、多个周期性凹槽以及平均第一组件厚度 T_{1-avg} ,所述厚度垂直于抛光侧从底表面到抛光侧测量;其中多个周期性凹槽具有垂直于抛光侧从抛光侧向底表面测量的平均凹槽深度 D_{avg} ,其中平均凹槽深度 D_{avg} 小于平均第一组件厚度 T_{1-avg} ;提供多侧(P)液体组分,其包含(P)侧多元醇、(P)侧多元胺和(P)侧醇胺中的至少一个;提供异侧(I)液体组分,其包含至少一种多官能异氰酸酯;提供加压气体;提供具有内部圆柱形腔室的轴向混合装置;其中所述内部圆柱形腔室具有封闭端、开口端、对称轴、至少一个通向内部圆柱形腔室的(P)侧液体进料口、至少一个通向内部圆柱形腔室的(I)侧液体进料口以及至少一个通向内部圆柱形腔室的切向加压气体进料口;其中封闭端和开口端垂直于对称轴;其中所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口沿内部圆柱形腔室的圆周接近封闭端布置;其中所述至少一个切向加压气体进料口沿内部圆柱形腔室的圆周布置在从封闭端起,所述至少一个(P)侧液体进料口和所述至少一个(I)侧液体进料口的下游;其中多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(P)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室;其中异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口以6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力

引入到内部圆柱形腔室；其中多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室的组合质量流率为1到500g/s,例如优选地2到40g/s或更优选地2到25g/s；其中多侧(P)液体组分、异侧(I)液体组分和加压气体在内部圆柱形腔室内互混形成组合；其中加压气体通过至少一个切向加压气体进料口以150到1,500kPa的供应压力引入到内部圆柱形腔室；其中加压气体进入内部圆柱形腔室的入口速度为50到600m/s或优选地75到350m/s,所述速度基于20℃和1atm压力下的理想气体条件计算；将所述组合从内部圆柱形腔室的开口端向第一抛光层组件的抛光侧以5到1,000m/s,或优选地10到600m/s或更优选地15到450m/s的速度排出,用所述组合填充多个周期性凹槽；使所述组合在多个周期性凹槽中固化成第二抛光层组件,形成复合结构；其中所述第二抛光层组件为第二非短效聚合相；以及从复合结构获得化学机械抛光垫复合抛光层,其中化学机械抛光垫复合抛光层在第一抛光层组件的抛光侧上具有抛光表面；以及其中抛光表面调适成用于抛光衬底。

附图说明

- [0012] 图1是模具的透视图的描述。
- [0013] 图2是第一抛光层组件的透视图的描述。
- [0014] 图3是化学机械抛光垫复合抛光层的透视图的描述。
- [0015] 图4是第一抛光层组件的俯视平面图的描述。
- [0016] 图5为沿着图4中的线A-A获取的截面视图。
- [0017] 图6是用于本发明的方法的轴向混合装置的侧面正视图的描述。
- [0018] 图7为沿着图6中的线B-B获取的截面视图。
- [0019] 图8为沿着图6中的线C-C获取的截面视图。
- [0020] 图9是本发明的方法中形成的复合结构的侧面正视图的描述。
- [0021] 图10为具有本发明的化学机械抛光垫复合抛光层的化学机械抛光垫的俯视平面图的描述。
- [0022] 图11是沿着图11中的线AA-AA获取的截面视图。
- [0023] 图12是本发明的化学机械抛光垫复合抛光层的俯视平面图的描述。
- [0024] 图13a是沿图12中的线BB-BB获取的截面视图。
- [0025] 图13b是沿图12中的线BB-BB获取的替代截面视图。
- [0026] 图14为具有化学机械抛光垫复合抛光层和小窗的化学机械抛光垫的透视图的描述。

具体实施方式

[0027] 以往,给定抛光层的抛光表面的GSQ和GFQ值提供可加工范围,在这一范围内设计有效抛光层。出乎意料地,本发明提供一种制备复合抛光层的方法,提供用于通过去耦抛光层设计的抛光层刚度和浆液分布效能来破坏此前建立的抛光层的GSQ和GFQ参数的模具的构件；由此将抛光层设计的范围扩大到此前难获得的抛光效能特性平衡。

[0028] 如本文中和所附权利要求书中关于聚合相所用的术语“非短效”意思是聚合相(例如第二非短效聚合相)相对于复合抛光层中所存在的另一聚合相(例如第一连续非短效聚合相)不会选择性熔融、溶解、崩解或以其它方式耗尽。

[0029] 如本文中和所附权利要求书中关于模具空腔(20)所用的术语“基本上圆形截面”意思是从模具空腔的中心轴 $C_{\text{轴}}$ (22)到周围壁(15)的竖直内部边界(18)的模具空腔(20)投射到x-y平面(28)上的最长半径 r_c 比从模具空腔的中心轴 $C_{\text{轴}}$ (22)到竖直内部边界(18)的模具空腔(20)投射到x-y平面(28)上的最短半径 r_c 长 $\leq 20\%$ 。(参看图1)。

[0030] 如本文中和所附权利要求书中所用的术语“模具空腔”指的是底部(12)和周围壁(15)的竖直内部边界(18)界定的体积。(参看图1)。

[0031] 如本文中和所附权利要求书中关于第一特征(例如水平内部边界;竖直内部边界)相对于第二特征(例如轴线、x-y平面)所用的术语“基本上垂直”意思是第一特征与第二特征呈 80° 到 100° 的角度。

[0032] 如本文中和所附权利要求书中关于第一特征(例如水平内部边界;垂直内部边界)相对于第二特征(例如轴线、x-y平面)所用的术语“基本上垂直”意思是第一特征与第二特征呈 85° 到 95° 的角度。

[0033] 如本文中和所附权利要求书中关于具有抛光侧(37)的第一抛光层组件(32)所用的术语“平均第一组件厚度 $T_{1-\text{avg}}$ ”意思是垂直于抛光侧(37)从第一抛光层组件的抛光侧(37)到底表面(35)测量的第一抛光层组件(32)的第一组件厚度 T_1 的平均值。(参看图2)。

[0034] 如本文中和所附权利要求书中关于具有抛光表面(95)的化学机械抛光垫复合抛光层(90)所用术语“平均复合抛光层厚度 $T_{P-\text{avg}}$ ”意思是在与抛光表面(95)垂直的方向中从化学机械抛光垫复合抛光层(90)的抛光表面(95)到底部表面(92)的化学机械抛光垫复合抛光层(90)的平均抛光层厚度 T_P 。(参看图3)。

[0035] 如本文中和所附权利要求书中关于化学机械抛光垫复合抛光层(90)所用的术语“大体上圆形截面”意思是从化学机械抛光垫复合抛光层(90)的中心轴(98)到化学机械抛光垫复合抛光层(90)的抛光表面(95)的外周长(110)的截面最长半径 r_p 比从中心轴(98)到抛光表面(95)的外周长(110)的最短半径 r_p 长 $\leq 20\%$ 。(参看图3)。

[0036] 本发明的化学机械抛光垫复合抛光层(90)优选调适成用于绕中心轴(98)旋转。优选地,化学机械抛光垫复合抛光层(90)的抛光表面(95)处于与中心轴(98)垂直的平面(99)中。优选地,化学机械抛光垫复合抛光层(90)调适成在平面(99)中旋转,所述平面与中心轴(98) 85° 到 95° ,优选地与中心轴(98) 90° 的角度 γ 。优选地,化学机械抛光垫复合抛光层(90)的抛光表面(95)具有与中心轴(98)垂直的大体上圆形截面。优选地,与中心轴(98)垂直的抛光表面(95)的截面的半径 r_p 针对所述截面变化 $\leq 20\%$,更优选地针对所述截面变化 $\leq 10\%$ 。(参看图3)。

[0037] 如本文中和所附权利要求书中关于在本发明的轴向混合装置中形成的多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分的组合所用的术语“胶凝时间”意思是使用根据ASTM D3795-00a的标准测试方法(2006年再次核准)(《转矩流变仪对可浇注的热固性材料的热流动、固化和行为特性的标准测试方法(Standard Test Method for Thermal Flow, Cure, and Behavior Properties of Pourable Thermosetting Materials by Torque Rheometer)》)测定的所述组合的总固化时间。

[0038] 如本文中和所附权利要求书中所用的术语“聚(氨基甲酸酯)”涵盖(a)由(i)异氰酸酯和(ii)多元醇(包括二醇)反应形成的聚氨基甲酸酯;以及(b)由(i)异氰酸酯与(ii)多元醇(包括二醇)和(iii)水、胺或水和胺的组合反应形成的聚(氨基甲酸酯)。

[0039] 一种形成化学机械抛光垫复合抛光层(90)的方法,其包含:提供化学机械抛光垫复合抛光层(90)的第一抛光层组件(32);其中第一抛光层组件(32)具有抛光侧(37)、底表面(35)、多个周期性凹槽(40)和平均第一组件厚度 T_{1-avg} ,所述厚度垂直于抛光侧(37)从底表面(35)到抛光侧(37)测量;其中第一抛光层组件(32)包含第一连续非短效聚合相(30);其中多个周期性凹槽(40)具有垂直于抛光侧(37)从抛光侧(37)向底表面(35)测量的距抛光侧(37)的平均凹槽深度 D_{avg} ,其中平均凹槽深度 D_{avg} 小于平均第一组件厚度 T_{1-avg} ;其中第一连续非短效聚合相(30)为第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物与第一连续相固化剂的反应产物;提供多侧(P)液体组分,其包含(P)侧多元醇、(P)侧多元胺和(P)侧醇胺中的至少一个;提供异侧(I)液体组分,其包含至少一种多官能异氰酸酯;提供加压气体;提供具有内部圆柱形腔室(65)的轴向混合装置(60);其中内部圆柱形腔室(65)具有封闭端(62)、开口端(68)、对称轴(70)、至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)、至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)以及至少一个(优选地至少两个)通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85);其中封闭端(62)和开口端(68)与对称轴(70)垂直;其中至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)沿内部圆柱形腔室(65)的圆周接近封闭端(62)布置;其中至少一个(优选地至少两个)切向加压气体进料(85)口沿内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)布置在从封闭端(62)起,至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)的下游;其中多侧(P)液体组分通过至少一个(P)侧液体进料口(75)以6,895到27,600kPa的(P)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室(65);其中异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)以6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力引入到内部圆柱形腔室(65);其中多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室的组合质量流率为1到500g/s(优选地2到40g/s;更优选地2到25g/s);其中多侧(P)液体组分、异侧(I)液体组分和加压气体在内部圆柱形腔室(65)内互混形成组合;其中加压气体通过至少一个(优选地至少两个)切向加压气体进料口(85)以150到1,500kPa的供应压力引入到内部圆柱形腔室(65);其中加压气体进入内部圆柱形腔室(65)的入口速度为50到600m/s或优选地75到350m/s,所述速度基于20℃和1atm压力下的理想气体条件计算;将所述组合从内部圆柱形腔室(65)的开口端(68)向第一抛光层组件(32)的抛光侧(37)以5到1,000m/s,或优选地10到600m/s或更优选地15到450m/s的速度排出,用所述组合填充多个周期性凹槽(40);使所述组合在多个周期性凹槽(40)中固化成第二抛光层组件(45),形成复合结构(58);其中所述第二抛光层组件(45)为第二非短效聚合相(50);以及从复合结构(58)获得化学机械抛光垫复合抛光层(90),其中化学机械抛光垫复合抛光层(90)在第一抛光层组件(32)的抛光侧(37)上具有抛光表面(95);并且其中抛光表面(95)调适成用于抛光衬底。(参看图1-14)。

[0040] 优选地,第一连续非短效聚合相(30)包含第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和固化剂的反应产物。更优选地,第一连续非短效聚合相(30)包含第一连续相具有8.75到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物。更优选地,第一连续非短效聚合相(30)包含第一连续相具有9.0到9.25重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物。

[0041] 优选地,第一连续非短效聚合相(30)为第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO

基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物；其中第一连续相异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物衍生自第一连续相聚异氰酸酯（优选地，二异氰酸酯）与第一连续相多元醇的相互作用；其中第一连续相多元醇选自自由以下组成的群组：二醇、多元醇、多元醇二醇、其共聚物以及其混合物。优选地，第一连续相多元醇选自自由以下组成的群组：聚四亚甲基醚二醇（PTMEG）；PTMEG与聚丙二醇（PPG）的掺合物；以及其与低分子量二醇（例如1,2-丁二醇；1,3-丁二醇；1,4-丁二醇）的混合物。

[0042] 优选地，第一连续非短效聚合相(30)为第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂的反应产物；其中第一连续相固化剂为第一连续相多元胺。优选地，第一连续相多元胺是芳香族多元胺。更优选地，第一连续相多元胺是选自自由以下组成的群组的芳香族多元胺：4,4'-亚甲基-双-邻-氯苯胺（MbOCA）、4,4'-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺)（MCDEA）；二甲基硫代甲苯二胺；丙二醇二-对-氨基苯甲酸酯；聚氧化丁烯二-对-氨基苯甲酸酯；聚氧化丁烯单-对-氨基苯甲酸酯；聚氧化丙烯二-对-氨基苯甲酸酯；聚氧化丙烯单-对-氨基苯甲酸酯；1,2-双(2-氨基苯硫基)乙烷；4,4'-亚甲基-双-苯胺；二乙基甲苯二胺；5-叔丁基-2,4-甲苯二胺；3-叔丁基-2,6-甲苯二胺；5-叔戊基-2,4-甲苯二胺；3-叔戊基-2,6-甲苯二胺；5-叔戊基-2,4-氯甲苯二胺；以及3-叔戊基-2,6-氯甲苯二胺。最优选地，第一连续相多元胺是4,4'-亚甲基-双-邻-氯苯胺（MbOCA）。

[0043] 可商购的基于PTMEG的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括 Imuthane® 预聚物（获自COIM USA, Inc., 例如PET-80A、PET-85A、PET-90A、PET-93A、PET-95A、PET-60D、PET-70D、PET-75D）；Adiprene® 预聚物（获自Chemtura, 例如LF 800A、LF 900A、LF 910A、LF 930A、LF 931A、LF 939A、LF 950A、LF 952A、LF 600D、LF601D、LF 650D、LF 667、LF 700D、LF750D、LF751D、LF752D、LF753D以及L325）；Andur® 预聚物（获自Anderson Development Company, 例如70APLF、80APLF、85APLF、90APLF、95APLF、60DPLF、70APLF、75APLF）。

[0044] 优选地，本发明的方法中所用的第一连续相异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物是具有小于0.1重量%游离甲苯二异氰酸酯（TDI）单体含量的低游离异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0045] 优选地，第一连续非短效聚合相(30)可以多孔性和无孔（即未填充）配置提供。优选地，第一连续非短效聚合相(30)如根据所ASTM D1622测量具有 ≥ 0.5 的比重。更优选地，第一连续非短效聚合相(30)如根据ASTM D1622所测量具有0.5到1.2（更优选地0.55到1.1；最优选地0.6到0.95）的比重。

[0046] 优选地，第一连续非短效聚合相(30)如根据ASTM D2240所测量具有40到90的肖氏D硬度。更优选地，第一连续非短效聚合相(30)如根据ASTM D2240所测量具有50到75的肖氏D硬度。最优选地，第一连续非短效聚合相(30)如根据ASTM D2240所测量具有55到70的肖氏D硬度。

[0047] 优选地，第一连续非短效聚合相(30)为多孔性的。优选地，第一连续非短效聚合相包含多种微型要素。优选地，多种微型要素均匀分散于第一连续非短效聚合相(30)中。优选地，多种微型要素选自夹带气泡、空心聚合材料、液体填充的空心聚合材料、水溶性材料和不溶性相材料（例如矿物油）。更优选地，所述多种微型要素选自均匀分布于第一连续非短效聚合相(30)中的夹带气泡和空心聚合材料。优选地，多种微型要素的重量平均直径小于

150 μm (更优选地小于50 μm ; 最优选地10到50 μm)。优选地, 所述多种微型要素包含具有聚丙烯腈或聚丙烯腈共聚物壳壁的聚合微气球 (例如来自阿克苏诺贝尔 (Akzo Nobel) 的 Expancel[®])。优选地, 多种微量要素以0到58体积%孔隙率 (更优选地1到58体积%; 最优选地10到35体积%孔隙率) 并入到第一连续非短效聚合相 (30) 中。优选地, 第一连续非短效聚合相 (30) 的开孔孔隙率 ≤ 6 体积% (更优选地 ≤ 5 体积%; 更优选地 ≤ 4 体积%; 最优选地 ≤ 3 体积%)。

[0048] 优选地, 本发明的制备化学机械抛光垫复合抛光层 (90) 的方法中提供的第一抛光层组件 (32) 具有第一组件厚度 T_1 , 所述厚度垂直于抛光侧 (37) 从底表面 (35) 到抛光侧 (37) 测量。优选地, 第一抛光层组件 (32) 具有平均第一组件厚度 $T_{1-\text{avg}}$, 所述厚度垂直于抛光侧 (37) 从底表面 (35) 到抛光侧 (37) 测量。更优选地, 第一抛光层组件 (32) 的平均第一组件厚度 $T_{1-\text{avg}}$ 为20到150密耳 (更优选地30到125密耳; 最优选地40到120密耳)。(参看图2和4-5)。

[0049] 优选地, 第一抛光层组件 (32) 具有多个周期性凹槽 (40), 其具有垂直于抛光侧 (37) 从抛光表面 (37) 向底表面测量的深度 D 。优选地, 多个周期性凹槽 (40) 具有平均深度 D_{avg} ; 其中 $D_{\text{avg}} < T_{1-\text{avg}}$ 。更优选地, 多个周期性凹槽 (40) 具有平均深度 D_{avg} ; 其中 $D_{\text{avg}} \leq 0.5 * T_{1-\text{avg}}$ (更优选地, $D_{\text{avg}} \leq 0.4 * T_{1-\text{avg}}$; 最优选地, $D_{\text{avg}} \leq 0.375 * T_{1-\text{avg}}$)。(参见图4-5)。

[0050] 优选地, 多个周期性凹槽 (40) 选自曲面凹槽、线性凹槽以及其组合。

[0051] 优选地, 第一抛光层组件具有多个周期性凹槽, 其中多个周期性凹槽为至少两个同心凹槽的群组。优选地, 至少两个同心凹槽的平均凹槽深度 $D_{\text{avg}} \geq 15$ 密耳 (优选地, 15到40密耳; 更优选地, 25到35密耳; 最优选地, 30密耳), 宽度 ≥ 5 密耳 (优选地, 5到150密耳; 更优选地, 10到100密耳; 最优选地, 15到50密耳) 并且间距 ≥ 10 密耳 (优选地, 25到150密耳; 更优选地, 50到100密耳; 最优选地, 60到80密耳)。优选地, 至少两个同心凹槽具有一个宽度和一个间距, 其中所述宽度和间距是相等的。

[0052] 优选地, 多个周期性凹槽 (40) 可选自多个断开的周期性凹槽和多个互连周期性凹槽组成的群组。优选地, 当多个周期性凹槽为多个断开的周期性凹槽时, 第二非短效聚合相为第二不连续非短效聚合相。优选地, 当多个周期性凹槽为多个互连周期性凹槽时, 第二非短效聚合相为第二连续非短效聚合相。

[0053] 优选地, 本发明的方法中使用的轴向混合装置 (60) 具有内部圆柱形腔室 (65)。优选地, 内部圆柱形腔室 (65) 具有封闭端 (62) 和开口端 (68)。优选地, 封闭端 (62) 和开口端 (68) 各自与内部圆柱形腔室 (65) 的对称轴 (70) 大体上垂直。更优选地, 封闭端 (62) 和开口端 (68) 各自与内部圆柱形腔室 (65) 的对称轴 (70) 基本上垂直。最优选地, 封闭端 (62) 和开口端 (68) 各自与内部圆柱形腔室 (65) 的对称轴 (70) 垂直。(参看图6-8)。

[0054] 优选地, 本发明的方法中使用的轴向混合装置 (60) 具有具对称轴 (70) 的内部圆柱形腔室 (65), 其中开口端 (68) 具有圆形开口 (69)。更优选地, 本发明的方法中使用的轴向混合装置 (60) 具有具对称轴 (70) 的内部圆柱形腔室 (65); 其中开口端 (68) 具有圆形开口 (69); 并且其中圆形开口 (69) 与内部圆柱形腔室 (65) 同心。最优选地, 本发明的方法中使用的轴向混合装置 (60) 具有具对称轴 (70) 的内部圆柱形腔室 (65); 其中开口端 (68) 具有圆形开口 (69); 并且其中圆形开口 (69) 与内部圆柱形腔室 (65) 同心; 并且其中圆形开口 (69) 与内部圆柱形腔室 (65) 的对称轴 (70) 垂直。优选地, 圆形开口 (69) 具有1到10mm (更优选地, 1.5到7.5mm; 更优选地, 2到6mm; 最优选地, 2.5到3.5mm) 的直径。(参看图6-8)。

[0055] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)。优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)时,至少两个(P)侧液体进料口(75)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置。更优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)时,至少两个(P)侧液体进料口(75)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置并且与内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。优选地,至少一个(P)侧液体进料口通过具有0.05到3mm(优选地,0.1到0.1mm;更优选地,0.15到0.5mm)的内径的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个(P)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。更优选地,至少一个(P)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并基本上垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。最优选地,至少一个(P)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。

[0056] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)。优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,至少两个(I)侧液体进料口(80)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置。更优选地,当本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80)时,至少两个(I)侧液体进料口(80)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置并且与内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。优选地,至少一个(I)侧液体进料口通过具有0.05到3mm(优选地,0.1到0.1mm;更优选地,0.15到0.5mm)的内径的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个(I)侧液体进料口通过具有0.05到1mm(优选地,0.1到0.75mm;更优选地,0.15到0.5mm)的内径的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个(I)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。更优选地,至少一个(I)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并基本上垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。最优选地,至少一个(I)侧液体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并且指向并垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)。

[0057] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80);其中至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料口(80);其中至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置并且与内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。

[0058] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(P)侧液体进料口(75)和至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的(I)侧液体进料

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

[0059] 优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85)。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少一个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85);其中至少一个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的圆周布置在从封闭端(62)起,至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)的下游。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85);其中至少两个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的圆周布置在从封闭端(62)起,至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)的下游。更优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85);其中至少两个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的圆周布置在从封闭端(62)起,至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)的下游;并且其中至少两个切向加压气体进料口(85)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置。最优选地,本发明的方法中使用的轴向混合装置(60)具有至少两个通向内部圆柱形腔室(65)的切向加压气体进料口(85);其中至少两个切向加压气体进料口(85)沿着内部圆柱形腔室(65)的圆周布置在从封闭端(62)起,至少一个(P)侧液体进料口(75)和至少一个(I)侧液体进料口(80)的下游;并且其中至少两个切向加压气体进料口(85)绕内部圆柱形腔室(65)的圆周(67)均匀布置并且与内部圆柱形腔室(65)的封闭端(62)的距离相同。优选地,至少一个切向加压气体进料口通过具有0.1到5mm(优选地,0.3到3mm;更优选地,0.5到2mm)的临界尺寸的孔口通向内部圆柱形腔室(65)。优选地,至少一个切向加压气体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并沿着内部圆柱形腔室(65)的内部圆周的切线方向指向。更优选地,至少一个切向加压气体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并沿着内部圆柱形腔室的内部圆周的切线方向指向,并且在基本上垂直于内部圆柱形腔室(65)的对称轴(70)的平面上。最优选地,至少一个切向加压气体进料口通向内部圆柱形腔室(65)并沿着内部圆柱形腔室的内部圆周的切线方向指向,并且在垂直于内部圆柱形腔室(65)的

对称轴(70)的平面上。

[0060] 优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分包含(P)侧多元醇、(P)侧多元胺和(P)侧醇胺中的至少一个。

[0061] 优选地,(P)侧多元醇选自自由以下组成的群组:二醇、多元醇、多元醇二醇、其共聚物以及其混合物。更优选地,(P)侧多元醇选自自由以下组成的群组:聚醚多元醇(例如聚(氧基四亚甲基)二醇、聚(氧丙烯)二醇以及其混合物);聚碳酸酯多元醇;聚酯多元醇;聚己内酯多元醇;其混合物;以及其与一种或多种选自自由以下组成的群组的低分子量多元醇的混合物:乙二醇;1,2-丙二醇;1,3-丙二醇;1,2-丁二醇;1,3-丁二醇;2-甲基-1,3-丙二醇;1,4-丁二醇;新戊二醇;1,5-戊二醇;3-甲基-1,5-戊二醇;1,6-己二醇;二乙二醇;二丙二醇;以及三丙二醇。更优选地,至少一种(P)侧多元醇选自自由以下组成的群组:聚四亚甲基醚乙二醇(PTMEG);酯类多元醇(例如己二酸乙二酯、己二酸丁二酯);聚丙烯醚二醇(PPG);聚己内酯多元醇;其共聚物;以及其混合物。

[0062] 优选地,在本发明的方法中,所用的多侧(P)液体组分含有至少一种(P)侧多元醇;其中至少一种(P)侧多元醇包括数目平均分子量 M_N 为2,500到100,000的高分子量多元醇。更优选地,所用的高分子量多元醇数目平均分子量 M_N 为5,000到50,000(更优选地7,500到25,000;最优选地10,000到12,000)。

[0063] 优选地,在本发明的方法中,所用多侧(P)液体组分含有至少一种(P)侧多元醇;其中至少一种(P)侧多元醇包括每个分子平均具有三到十个羟基的高分子量多元醇。更优选地,所用高分子量多元醇每个分子平均具有四到八个(更优选地五到七个;最优选地六个)羟基。

[0064] 可商购的高分子量多元醇的实例包括Specflex®多元醇、Voranol®多元醇和Voralux®多元醇(可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company));Multranol®专用多元醇和Ultracel®柔性多元醇(可购自拜耳材料科技有限公司(Bayer MaterialScience LLC));以及Pluracol®多元醇(可购自巴斯夫(BASF))。多种优选高分子量多元醇在表1中列出。

[0065] 表1

[0066]

高分子量多元醇	每分子 OH 基团的数目	M_N	羟基数 (mg KOH/g)
Multranol® 3901 多元醇	3.0	6,000	28
Pluracol® 1385 多元醇	3.0	3,200	50
Pluracol® 380 多元醇	3.0	6,500	25
Pluracol® 1123 多元醇	3.0	7,000	24
ULTRACEL® 3000 多元醇	4.0	7,500	30
SPECFLEX® NC630 多元醇	4.2	7,602	31
SPECFLEX® NC632 多元醇	4.7	8,225	32
VORALUX® HF 505 多元醇	6.0	11,400	30
MULTRANOL® 9185 多元醇	6.0	3,366	100
VORANOL® 4053 多元醇	6.9	12,420	31

[0067] 优选地,(P)侧多元胺选自自由二胺和其它多官能胺组成的群组。更优选地,(P)侧多元胺选自自由以下组成的群组:芳香族二胺和其它多官能芳香族胺;例如4,4'-亚甲基-双-

邻-氯苯胺 (“MbOCA”) ; 4,4’-亚甲基-双-(3-氯-2,6-二乙基苯胺) (“MCDEA”) ; 二甲基硫代甲苯二胺; 丙二醇二-对-氨基苯甲酸酯; 聚氧化四亚甲基二-对-氨基苯甲酸酯; 聚氧化四亚甲基单-对-氨基苯甲酸酯; 聚氧化丙烯二-对-氨基苯甲酸酯; 聚氧化丙烯单-对-氨基苯甲酸酯; 1,2-双(2-氨基苯硫基)乙烷; 4,4’-亚甲基-双-苯胺; 二乙基甲苯二胺; 5-叔丁基-2,4-甲苯二胺; 3-叔丁基-2,6-甲苯二胺; 5-叔戊基-2,4-甲苯二胺; 以及3-叔戊基-2,6-甲苯二胺以及氯甲苯二胺。

[0068] 优选地, (P) 侧醇胺选自由胺起始的多元醇组成的群组。更优选地, (P) 侧醇胺选自由每个分子含有一个到四个 (更优选地, 两个到四个; 最优选地, 两个) 氮原子的胺起始的多元醇组成的群组。优选地, (P) 侧醇胺选自由每个分子平均具有至少三个羟基的胺起始的多元醇组成的群组。更优选地, (P) 侧醇胺选自由每个分子平均具有三个到六个 (更优选地, 三个到五个; 最优选地, 四个) 羟基的胺起始的多元醇组成的群组。尤其优选的胺起始的多元醇的数目平均分子量 $M_N \leq 700$ (优选地, 150到650; 更优选地, 200到500; 最优选地, 250到300) 并且羟基数 (如通过ASTM测试方法D4274-11所测定) 是350到1,200mg KOH/g。更优选地, 所用胺起始的多元醇的羟基数是400到1,000mg KOH/g (最优选地, 600到850mg KOH/g)。可商购的胺起始的多元醇的实例包括Voranol®家族的胺起始的多元醇 (可购自陶氏化学公司); Quadrol®专用多元醇 (N,N,N',N'-四(2-羟丙基乙二胺)) (可购自巴斯夫); Pluracol®基于胺的多元醇 (可购自巴斯夫); Multranol®基于胺的多元醇 (可购自拜耳材料科技有限公司); 三异丙醇胺 (TIPA) (可购自陶氏化学公司); 以及三乙醇胺 (TEA) (可购自Mallinckrodt Baker Inc.)。多种优选的胺起始的多元醇在表2中列出。

[0069] 表2

[0070]

胺起始的多元醇	每分子 OH 基团的数目	M_N	羟基数 (mg KOH/g)
三乙醇胺	3	149	1130
三异丙醇胺	3	192	877
MULTRANOL® 9138 多元醇	3	240	700
MULTRANOL® 9170 多元醇	3	481	350
VORANOL® 391 多元醇	4	568	391
VORANOL® 640 多元醇	4	352	638
VORANOL® 800 多元醇	4	280	801
QUADROL®多元醇	4	292	770
MULTRANOL® 4050 多元醇	4	356	630
MULTRANOL® 4063 多元醇	4	488	460
MULTRANOL® 8114 多元醇	4	568	395
MULTRANOL® 8120 多元醇	4	623	360
MULTRANOL® 9181 多元醇	4	291	770
VORANOL® 202 多元醇	5	590	475

[0071] 优选地, 在本发明的方法中, 多侧 (P) 液体组分通过至少一个 (P) 侧液体进料口 (75) 在6,895到27,600kPa的 (P) 侧装料压力下引入内部圆柱形腔室 (65) 中。更优选地, 多侧 (P) 液体组分通过至少一个 (P) 侧液体进料口 (75) 在8,000到20,000kPa的 (P) 侧装料压力下引入内部圆柱形腔室 (65) 中。最优选地, 多侧 (P) 液体组分通过至少一个 (P) 侧液体进料口 (75) 在10,000到17,000kPa的 (P) 侧装料压力下引入内部圆柱形腔室 (65) 中。

[0072] 优选地,在本发明的方法中,异侧(I)液体组分包含至少一种多官能异氰酸酯。优选地,所述至少一种多官能异氰酸酯含有两个反应性异氰酸酯基(即NCO)。

[0073] 优选地,至少一种多官能异氰酸酯选自脂肪族多官能异氰酸酯、芳香族多官能异氰酸酯以及其混合物组成的群组。更优选地,多官能异氰酸酯是选自以下组成的群组的二异氰酸酯:2,4-甲苯二异氰酸酯;2,6-甲苯二异氰酸酯;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;萘-1,5-二异氰酸酯;联甲苯胺二异氰酸酯;对苯二异氰酸酯;亚二甲苯二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯;4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯;环己烷二异氰酸酯;以及其混合物。更优选地,至少一种多官能异氰酸酯为通过二异氰酸酯与预聚物多元醇的反应形成的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0074] 优选地,至少一种多官能异氰酸酯是异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物;其中异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物具有2到12重量%未反应的异氰酸酯(NCO)基团。更优选地,本发明的方法中使用的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物具有2到10重量%(更优选4到8重量%;最优选5到7重量%)未反应的异氰酸酯(NCO)基团。

[0075] 优选地,所用异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物是二异氰酸酯与预聚物多元醇的反应产物;其中预聚物多元醇选自二醇、多元醇、多元醇二醇、其共聚物以及其混合物组成的群组。更优选地,预聚物多元醇选自以下组成的群组:聚醚多元醇(例如聚(氧基四亚甲基)二醇、聚(氧丙烯)二醇以及其混合物);聚碳酸酯多元醇;聚酯多元醇;聚己内酯多元醇;其混合物;以及其与一种或多种选自以下组成的群组的低分子量多元醇的混合物:乙二醇;1,2-丙二醇;1,3-丙二醇;1,2-丁二醇;1,3-丁二醇;2-甲基-1,3-丙二醇;1,4-丁二醇;新戊二醇;1,5-戊二醇;3-甲基-1,5-戊二醇;1,6-己二醇;二乙二醇;二丙二醇;以及三丙二醇。更优选地,预聚物多元醇选自以下组成的群组:聚四亚甲基醚二醇(PTMEG);基于酯的多元醇(例如己二酸乙二酯、己二酸丁二酯);聚丙烯醚二醇(PPG);聚己内酯多元醇;其共聚物;以及其混合物。最优选地,预聚物多元醇选自PTMEG和PPG组成的群组。

[0076] 优选地,当预聚物多元醇是PTMEG时,异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的未反应的异氰酸酯(NCO)浓度是2重量%到10重量%(更优选地,4重量%到8重量%;最优选地,6重量%到7重量%)。可商购的基于PTMEG的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括 **Imuthane®** 预聚物(获自COIM USA, Inc., 例如PET-80A、PET-85A、PET-90A、PET-93A、PET-95A、PET-60D、PET-70D、PET-75D); **Adiprene®** 预聚物(获自Chemtura, 例如LF 800A、LF 900A、LF 910A、LF 930A、LF 931A、LF 939A、LF 950A、LF 952A、LF 600D、LF 601D、LF 650D、LF 667、LF 700D、LF750D、LF751D、LF752D、LF753D以及L325); **Andur®** 预聚物(获自Anderson Development Company, 例如70APLF、80APLF、85APLF、90APLF、95APLF、60DPLF、70APLF、75APLF)。

[0077] 优选地,当预聚物多元醇是PPG时,异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的未反应的异氰酸酯(NCO)浓度是3重量%到9重量%(更优选地,4重量%到8重量%;最优选地,5重量%到6重量%)。可商购的基于PPG的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括 **Imuthane®** 预聚物(可获自COIM USA, Inc., 例如PPT-80A、PPT-90A、PPT-95A、PPT-65D、PPT-75D); **Adiprene®** 预聚物(可获自Chemtura, 例如LFG 963A、LFG 964A、LFG 740D); 以及 **Andur®** 预聚物(可获自Anderson Development Company, 例如8000APLF、9500APLF、6500DPLF、7501DPLF)。

[0078] 优选地,本发明的方法中使用的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物是具有小于0.1重量%游离甲苯二异氰酸酯(TDI)单体含量的低游离异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物。

[0079] 非基于TDI的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物也可用于本发明的方法中。举例来说,异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物包括通过4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与例如聚丁二醇(PTMEG)的多元醇反应形成的预聚物,例如1,4-丁二醇(BDO)的任选二醇为可接受的。当使用此类异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物时,未反应的异氰酸酯(NCO)浓度优选为4重量%到10重量%(更优选地,4重量%到8重量%,最优选地,5重量%到7重量%)。此类可商购的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物的实例包括Imuthane[®]预聚物(获自COIM USA, Inc., 例如27-85A、27-90A、27-95A); Andur[®]预聚物(获自Anderson Development Company, 例如IE75AP、IE80AP、IE 85AP、IE90AP、IE95AP、IE98AP); Vibrathane[®]预聚物(获自Chemtura, 例如B625、B635、B821); Isonate[®]改性预聚物(获自陶氏化学公司, 例如具有18.7%NCO的Isonate[®]240、具有23%NCO的Isonate[®]181、具有29.2%NCO的Isonate[®]143L); 以及聚合MDI(获自陶氏化学公司, 例如PAPI[®]20、27、94、95、580N、901)。

[0080] 优选地,在本发明的方法中,异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)在6,895到27,600kPa的(I)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。更优选地,异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)在8,000到20,000kPa的(I)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。最优选地,异侧(I)液体组分通过至少一个(I)侧液体进料口(80)在10,000到17,000kPa的(I)侧装料压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。

[0081] 优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分与异侧(I)液体组分中的至少一个可任选地含有其它液体材料。举例来说,多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分中的至少一个可含有选自由以下组成的群组的液体材料:发泡剂(例如氨基甲酸酯发泡剂,例如获自陶氏化学公司的Specflex[™] NR 556CO₂/脂肪族胺加合物); 催化剂(例如叔胺催化剂,例如获自Air Products, Inc.的Dabco[®]33LV催化剂; 以及锡催化剂,例如来自Momentive的Fomrez[®]锡催化剂); 以及表面活性剂(例如来自Evonik的Tegostab[®]硅表面活性剂)。优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分含有其它液体材料。更优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分含有其它液体材料; 其中其它液体材料为催化剂和表面活性剂中的至少一个。最优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分含有催化剂和表面活性剂。

[0082] 优选地,在本发明的方法中,所用加压气体选自由以下组成的群组:二氧化碳、氮气、空气以及氩气。更优选地,所用加压气体选自由以下组成的群组:二氧化碳、氮气以及空气。更优选地,所用加压气体选自由氮气和空气组成的群组。最优选地,所用加压气体是空气。

[0083] 优选地,在本发明的方法中,所用加压气体的含水量≤10ppm。更优选地,所用加压气体的含水量≤1ppm。更优选地,所用加压气体的含水量≤0.1ppm。最优选地,所用加压气体的含水量≤0.01ppm。

[0084] 优选地,在本发明的方法中,加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)以入口速度引入到内部圆柱形腔室(65)中,其中所述入口速度基于20℃和1atm压力下的理想气体条件计算为50到600m/s,或优选地75到350m/s。不希望受理论所束缚,应注意当入口速

度过低时,在模具中沉积的抛光层产生不合意的裂纹的可能性增加。

[0085] 优选地,在本发明的方法中,加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)以150到1,500kPa的供应压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。更优选地,加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)以350到1,000kPa的供应压力引入到所述内部圆柱形腔室(65)中。最优选地,加压气体通过至少两个切向加压气体进料口(85)以550到830kPa的供应压力下引入内部圆柱形腔室(65)中。

[0086] 优选地,形成本发明的化学机械抛光垫抛光层的方法包含:提供多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分;其中多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分以多侧(P)液体组分的组分中反应性氢基团(即胺(NH₂)基与羟基(OH)的总和)与异侧(I)液体组分中未反应的异氰酸酯(NCO)基团的化学计量比为0.85到1.15(更优选0.90到1.10;最优选地,0.95到1.05)提供。

[0087] 优选地,在本发明的方法中,多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室(65)的组合质量流率为1到500g/s(优选地,2到40g/s;更优选地,2到25g/s)。

[0088] 优选地,在本发明的方法中,(a)多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分到内部圆柱形腔室(65)的组合质量流率的总和比(b)加压气体到内部圆柱形腔室(65)的质量流量(基于20℃下和1atm压力下的理想气体条件计算)的比率≤46比1(更优选地≤30比1)。

[0089] 优选地,在本发明的方法中,轴向混合装置(60)中形成的组合从内部圆柱形腔室(65)的开口端(68)向第一抛光层组件(32)的抛光侧(37)以10到300m/s的速度排出,用所述组合填充多个周期性凹槽(40)并且使所述组合固化形成复合结构(58)。更优选地,所述组合从轴向混合装置(60)的开口端(68)处的开口(69)向第一抛光层组件(32)的抛光侧(37)以10到300m/s的速度排出,所述速度具有在与z轴(Z)平行的方向中的z分量,用所述组合填充多个周期性凹槽(40)并且使所述组合固化形成复合结构(58)。(参看图9)。

[0090] 优选地,在本发明的方法中,所述组合在z维度中在第一抛光层组件(32)的抛光侧(37)上方以高度E从轴向混合装置(60)的开口端(68)排出。更优选地,所述组合以高度E从轴向混合装置(60)的开口端(68)排出;其中平均高度E为2.5到125cm(更优选地,7.5到75cm;最优选地,12.5到50cm)。(参看图9)。

[0091] 优选地,在本发明的方法中,在轴向混合装置中形成的组合具有5到900秒的胶凝时间。更优选地,在轴向混合装置中形成的组合具有10到600秒的胶凝时间。最优选地,在轴向混合装置中形成的组合具有15到120秒的胶凝时间。

[0092] 所属领域的一般技术人员将理解选择抛光层厚度 T_P 适用于针对指定抛光操作的化学机械抛光垫(200)的化学机械抛光垫复合抛光层(90)。优选地,化学机械抛光垫复合抛光层(90)沿与抛光表面(95)的平面(99)垂直的轴线(98)具有平均抛光层厚度 T_{P-avg} 。更优选地,平均抛光层厚度 T_{P-avg} 为20到150密耳(更优选地30到125密耳;最优选地40到120密耳)。最优选地,平均抛光层厚度 T_{P-avg} 等于平均第一组件厚度 T_{1-avg} 。(参看图3和10-11)。

[0093] 优选地,第二抛光层组件(45)为占据本发明的化学机械抛光垫复合抛光层(90)中的多个周期性凹槽(40)的第二非短效聚合相(50),具有高度H,所述高度垂直于抛光表面(95)从抛光层(90)的底部表面(92)向抛光表面(95)测量。优选地,第二抛光层组件(45)为占据多个周期性凹槽(40)的第二非短效聚合相(50),具有平均高度 H_{avg} ,所述高度垂直于抛光表面(95)从抛光层(90)的底部表面(92)向抛光表面(95)测量;其中平均抛光层厚度 T_{P-avg}

与平均高度 H_{avg} 之间的差值绝对值 $\Delta S \leq 0.5\mu m$ 。更优选地,差值绝对值 $\Delta S \leq 0.2\mu m$ 。更优选地,差值绝对值 $\Delta S \leq 0.1\mu m$ 。最优选地,差值绝对值 $\Delta S \leq 0.05\mu m$ 。(参看例如图11)。

[0094] 优选地,第二抛光层组件(45)为占据第一抛光层组件(32)的第一连续非短效聚合相(30)中的多个周期性凹槽(40)的第二非短效聚合相(50),其中第一连续非短效聚合相(30)与第二非短效聚合相(50)之间存在化学键。更优选地,第二非短效聚合相(50)占据第一连续非短效聚合相(30)中的多个周期性凹槽(40),其中在第一连续非短效聚合相(30)与第二非短效聚合相(50)之间存在共价键,使得除非各相之间的共价键断裂,否则各相无法分离。

[0095] 优选地,在本发明的方法中,所述组合在多个凹槽(40)中固化成第二抛光层组件(45),形成复合结构(58);其中第二抛光层组件(45)为第二非短效聚合相(50);以及从复合结构(58)获得化学机械抛光垫复合抛光层(90),其中化学机械抛光垫复合抛光层(90)在第一抛光层组件(32)的抛光侧(37)上具有抛光表面(95);其中抛光表面(95)调适成用于抛光衬底。

[0096] 优选地,在本发明的方法中,从复合结构(58)获得化学机械抛光垫复合抛光层(90)进一步包含:对复合结构(58)进行机械加工获得化学机械抛光垫复合抛光层(90)。更优选地,对复合结构(58)进行机械加工获得化学机械抛光垫复合抛光层(90),其中因此获得的化学机械抛光垫复合抛光层(90)具有平均抛光层厚度 T_{P-avg} ,所述厚度垂直于抛光表面(95)从底部表面(92)到抛光表面(95)测量;其中平均第一组件厚度 T_{1-avg} 等于平均抛光层厚度 T_{P-avg} ;其中占据多个周期性凹槽的第二非短效聚合相具有平均高度 H_{avg} ,所述高度垂直于抛光表面(95)从底部表面(92)向抛光表面(95)测量;以及其中平均抛光层厚度 T_{P-avg} 与平均高度 H_{avg} 之间的差值绝对值 $\Delta S \leq 0.5\mu m$ (优选地 $\leq 0.2\mu m$;更优选地 $\leq 0.1\mu m$;最优选地 $\leq 0.05\mu m$)。(参看例如图11)。

[0097] 优选地,在本发明的方法中,通过研磨(例如使用金刚石调节盘);切割;碾磨(例如使用铣床上的旋转钻头);车床加工(例如使用应用于旋转复合结构(58)的静止钻头)和切削中的至少一个对复合结构(58)进行机械加工。更优选地,在本发明的方法中,复合结构(58)通过碾磨和车床加工中的至少一个进行机械加工获得化学机械抛光垫复合抛光层(90)。

[0098] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层(90)调适成用于抛光衬底;其中衬底为磁性衬底、光学衬底以及半导体衬底中的至少一个。更优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层(90)调适成用于抛光衬底;其中衬底为半导体衬底。最优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层(90)调适成用于抛光衬底;其中所述衬底为半导体晶片。

[0099] 优选地,在本发明的方法中,抛光复合抛光层的化学机械抛光垫具有在抛光表面中形成的凹槽图案的抛光表面。优选地,凹槽图案包含一个或多个凹槽,所述凹槽布置在抛光表面上,使得在抛光期间旋转化学机械抛光垫复合抛光层时,一个或多个凹槽扫过被抛光的衬底的表面。优选地,一个或多个凹槽由曲面凹槽、线性凹槽以及其组合组成。

[0100] 优选地,凹槽图案包含多个凹槽。更优选地,凹槽图案选自凹槽设计。优选地,凹槽设计选自自由以下组成的群组:同心凹槽(其可以是圆形或螺旋形的)、曲面凹槽、交叉影线凹槽(例如布置成垫表面上的X-Y网格)、其它规则设计(例如六角形、三角形)、轮胎面型图案、

不规则设计(例如分形图案)以及其组合。更优选地,凹槽设计选自由以下组成的群组:随机凹槽、同心凹槽、螺旋形凹槽、交叉影线凹槽、X-Y网格凹槽、六角形凹槽、三角形凹槽、分形凹槽以及其组合。最优选地,抛光表面中形成有螺旋凹槽图案。凹槽轮廓优选地选自具有直式侧壁的矩形或凹槽截面可以是“V”形、“U”形、锯齿以及其组合。

[0101] 优选地,凹槽图案包含形成于化学机械抛光垫复合抛光层的抛光表面中的多个凹槽,其中所述多个凹槽为曲面凹槽。

[0102] 优选地,凹槽图案包含形成于化学机械抛光垫复合抛光层的抛光表面中的多个凹槽,其中所述多个凹槽为同心圆形凹槽。

[0103] 优选地,凹槽图案包含形成于化学机械抛光垫复合抛光层的抛光表面中的多个凹槽,其中所述多个凹槽为线性X-Y凹槽。

[0104] 优选地,凹槽图案包含形成于化学机械抛光垫复合抛光层的抛光表面中的多个凹槽,其中所述多个凹槽是同心圆形凹槽和线性X-Y凹槽。

[0105] 优选地,化学机械抛光垫复合抛光层(90)具有至少一个形成于抛光表面(95)中的凹槽(105),所述凹槽在抛光表面(95)处开口并且具有从抛光表面(95)起的凹槽深度 $G_{深度}$,所述深度垂直于抛光表面(95)从抛光表面(95)向底部表面(92)测量。更优选地,至少一个凹槽(105)的平均凹槽深度 $G_{深度-avg} \geq 10$ 密耳(优选地10到150密耳)。更优选地,至少一个凹槽(105)的平均凹槽深度 $G_{深度-avg} <$ 多个周期性凹槽的平均深度 D_{avg} 。优选地,至少一个凹槽(105)的平均凹槽深度 $G_{深度-avg} >$ 多个周期性凹槽的平均深度 D_{avg} 。优选地,至少一个凹槽(105)形成如下凹槽图案,其包含至少两个具有选自 ≥ 10 密耳、 ≥ 15 密耳以及15到150密耳的平均凹槽深度 $G_{深度-平均}$;选自 ≥ 10 密耳和10到100密耳的宽度;以及选自 ≥ 30 密耳、 ≥ 50 密耳,50到200密耳、70到200密耳和90到200密耳的间距的組合的凹槽(105)。优选地,至少一个凹槽(105)选自(a)至少两个同心凹槽;(b)至少一个螺旋凹槽;(c)交叉影线凹槽图案;以及(d)其组合。(参看图12、13a以及13b)。

[0106] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层(90)的平均抛光层厚度 T_{P-avg} 为20到150密耳。更优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层(90)的平均抛光层厚度 T_{P-avg} 为30到125密耳(更优选地40到120密耳;最优选地50到100密耳)。(参看图3)。

[0107] 优选地,在本发明的提供第一抛光层组件的方法中,其进一步包含:提供具有底板(12)和周围壁(15)的模具(10),其中底板(12)和周围壁(15)界定模具空腔(20);提供第一连续相具有8到12重量%未反应的NCO基团的异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物、第一连续相固化剂和任选的多种空心聚合材料;混合第一连续相异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物和第一连续相固化剂形成混合物;将混合物倒入模具空腔(20)中;使混合物固化成第一连续非短效聚合相的饼状物;从饼状物获得薄片(优选地,从饼状物获得多个薄片);在薄片形成多个周期性凹槽提供第一抛光层组件(优选地,在多个薄片形成多个周期性凹槽提供多个第一抛光层组件)。更优选地,多种空心聚合材料以1到58体积%并入到第一连续非短效聚合相中。(参看图1)。

[0108] 优选地,在本发明的方法中,模具空腔(20)具有中心轴 $C_{轴}$ (22),所述中心轴与z轴一致并且在中心点(21)处与模具(10)的底板(12)的水平内部边界(14)相交。优选地,中心点(21)位于模具空腔(20)投射于x-y平面(28)上的截面 $C_{x-截面}$ (24)的几何中心处。(参看图

1)。

[0109] 优选地,投射到x-y平面(28)上的模具空腔截面 $C_{x-截面}$ (24)可为任何规则或不规则的二维形状。优选地,模具空腔截面 $C_{x-截面}$ (24)选自多边形和椭圆。更优选地,模具空腔截面 $C_{x-截面}$ (24)具有大体上圆形截面,其具有平均半径 r_c (优选地,其中 r_c 为20到100cm;更优选地,其中 r_c 为25到65cm;最优选地,其中 r_c 为40到60cm)。最优选地,模具空腔(20)近似具有大体上圆形截面 C_{x-sect} 的正圆柱形区域;其中模具空腔的对称轴 C_{x-sym} (25)与模具空腔的中心轴 $C_{轴}$ (22)一致;其中正圆柱形区域具有如下定义的截面面积 $C_{x-面积}$:

$$[0110] \quad C_{x-面积} = \pi r_c^2,$$

[0111] 其中 r_c 为投射到x-y平面(28)上的模具空腔横截面 $C_{x-面积}$ 的平均半径;并且其中 r_c 为20到100cm(更优选25到65cm;最优选40到60cm)。(参看图1)。

[0112] 优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层可与至少一个额外层界接以形成化学机械抛光垫。优选地,使用本发明的方法制备的化学机械抛光垫复合抛光层使用堆叠粘着剂(210)与子垫(220)界接。优选地,子垫(220)由选自由以下组成的群组的材料制成:开孔发泡体、闭孔发泡体、编织材料、非编织材料(例如毡制、纺粘和针刺材料)以及其组合。所属领域的普通技术人员应了解选择适用作子垫(220)的构造材料和子垫厚度 T_s 。优选地,子垫(220)的平均子垫厚度 $T_{s-avg} \geq 15$ 密耳(更优选地30到100密耳;最优选地30到75密耳)。(参看图11)。

[0113] 所属领域的普通技术人员将了解如何选择适用于化学机械抛光垫的堆叠粘着剂。优选地,堆叠粘着剂是热熔性粘着剂。更优选地,堆叠粘着剂为反应性热熔性粘着剂。更优选地,热熔性粘着剂为经固化的反应性热熔性粘着剂,其在未固化状态下呈现50到150℃、优选地115到135℃的熔融温度并且在熔融之后呈现 ≤ 90 分钟的适用期。最优选地,在未固化状态下的反应性热熔性粘着剂包含聚氨基甲酸酯树脂(例如可购自陶氏化学公司的Mor-Melt™ R5003)。

[0114] 优选地,本发明的化学机械抛光垫适于与抛光机的压板界接。优选地,化学机械抛光垫适于附着到抛光机的压板。更优选地,化学机械抛光垫可以使用压敏性粘着剂和真空中的至少一个附着到压板。

[0115] 优选地,化学机械抛光垫(200)包括应用于子垫(220)的压敏性压板粘着剂(230)。所属领域的普通技术人员将了解如何选择适用作压敏性压板粘着剂的适当压敏性粘着剂。优选地,化学机械抛光垫也将包括施加于压敏性压板粘着剂(230)上的离型衬垫(240),其中压敏性压板粘着剂(230)插入子垫(220)和离型衬垫(240)之间。(参看图11)。

[0116] 衬底抛光操作中的重要步骤是确定工艺的终点。一种受欢迎的原位终点检测方法涉及提供具有小窗的抛光垫,所述小窗可透射选择波长的光。在抛光期间,光束被引导穿过小窗到达晶片表面,在此处其反射并且返回穿过小窗到达检测器(例如分光光度计)。基于返回的信号,可以确定衬底表面的特性(例如上面的膜厚度)以用于终点检测。为了促进此类基于光的终点方法,本发明的化学机械抛光垫(200)任选地进一步包含终点检测窗(270)。优选地,终点检测窗选自并入到复合抛光层中的整体窗;以及封闭并入到化学机械抛光垫中的塞式原位终点检测窗。所属领域的普通技术人员将了解选择用于预期抛光工艺中的终点检测窗的适当构造材料。(参看图14)。

[0117] 本发明的一些实施例现将详细地描述于以下实例中。

[0118] 实例1-3:化学机械抛光垫

[0119] 市售聚氨基甲酸酯抛光垫用作根据实例1-3中的每一个制备的化学机械抛光垫中的第一连续非短效聚合相。具体来说,在实例1中,提供具有多个同心圆形周期性凹槽的市售IC1000TM聚氨基甲酸酯抛光垫作为第一连续非短效聚合相,所述周期性凹槽具有30密耳的平均凹槽深度 D_{avg} 、60密耳的宽度和120密耳的间距。在实例2中,提供具有多个同心圆形凹槽的市售VP5000TM聚氨基甲酸酯抛光垫作为第一连续非短效聚合相,所述凹槽具有30密耳的平均凹槽深度 D_{avg} 、35密耳的宽度以及70密耳的间距。在实例3中,提供具有多个同心圆形凹槽的市售VP5000TM聚氨基甲酸酯抛光垫作为第一连续非短效聚合相,所述凹槽具有30密耳的平均凹槽深度 D_{avg} 、60密耳的宽度以及120密耳的间距。

[0120] 提供多侧(P)液体组分,其含有:77.62重量%高分子量聚醚多元醇(获自陶氏化学公司的Voralux[®] HF 505多元醇);21.0重量%单乙二醇;1.23重量%的硅酮表面活性剂(获自Evonik的Tegostab[®] B8418表面活性剂);0.05重量%的锡催化剂(获自Momentive的Fomrez[®] UL-28);以及0.10重量%的叔胺催化剂(获自Air Products, Inc.的Dabco[®] 33LV催化剂)。额外液体材料(获自陶氏化学公司的SpecflexTM NR 556C0₂/脂肪族胺加合物)以每100重量份多侧(P)液体组分4重量份添加到多侧(P)液体组分中。提供异侧(I)液体组分,其含有:100重量%的改性二苯基甲烷二异氰酸酯(获自陶氏化学公司的IsonateTM 181MDI预聚物)。提供加压气体(干燥空气)。

[0121] 接着使用具有(P)侧液体进料口、(I)侧液体进料口和四个切向加压气体进料口的轴向混合装置(获自Hennecke GmbH的MicroLine 45CSM轴向混合装置)在具有各第一连续非短效聚合相材料的多个同心圆形凹槽中提供第二非短效聚合相。多侧(P)液体组分和异侧(I)液体组分在12,500kPa的(P)侧装料压力、17,200kPa的(I)侧装料压力下并且以1.564的(I)/(P)重量比(得出反应性氢基团与NCO基团的化学计量比为0.95)经其各别进料口进料到轴向混合装置。加压气体在830kPa的供应压力下经切向加压气体进料口进料,使得穿过轴向混合装置的组合液体组分与气体质量流率比为3.8到1来形成组合。组合接着以254m/s的速度从轴向混合装置向各指出的第一连续非短效聚合相排放以填充多个凹槽并且形成复合结构。使复合结构在100℃下固化16小时。复合结构接着在车床上机械加工成平坦的以获得实例1-3的化学机械抛光垫。接着将实例1-3的各化学机械抛光垫的抛光表面开槽,提供具有70密耳凹槽宽度、32密耳凹槽深度以及580密耳间距的X-Y凹槽图案。

[0122] 开孔孔隙率

[0123] 市售IC1000TM抛光垫抛光层和VP5000TM抛光垫抛光层的开孔孔隙率据报告<3体积%。在实例1-3中的每一个中,化学机械抛光垫中形成的第二非短效聚合相的开孔孔隙率>10体积%。

[0124] 比较实例PC1-PC2和实例P1-P3

[0125] 化学机械抛光去除速率实验

[0126] 使用根据实例1-3中的每一个制备的化学机械抛光垫进行二氧化硅去除速率抛光测试,并且与使用IC1000TM聚氨基甲酸酯抛光垫和VP5000TM(均获自Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.)并且各自具有实例中指出的相同X-Y凹槽图案的比较实例PC1-PC2中获得的二氧化硅去除速率抛光测试比较。具体来说,各抛光垫的二氧化硅去除速率提供在表3中。对来自Novellus Systems, Inc的200mm毯覆式S15KTEN TEOS薄片晶片进

行抛光去除速率实验。使用应用材料200mm Mirra®抛光机。所有抛光实验都是在8.3kPa (1.2psi) 的下压力、200mL/min的浆料流动速率 (获自Rohm and Haas Electronic Materials CMP Inc.的ACuPlane™ 5105浆料)、93rpm的平台旋转速度和87rpm的载具旋转速度下进行。使用Saesol 8031C金刚石垫调节器 (获自Saesol Diamond Ind.Co.,Ltd.) 调节抛光垫。抛光垫各自使用31.1N下压力用调节器磨合10分钟。抛光垫在抛光期间在31.1N下压力下以10次清扫/分钟从距抛光垫中心1.7到9.2英寸进一步原位调节50%。通过使用KLA-Tencor FX200计量工具,使用49点螺旋形扫描、3mm边缘排除测量抛光之前和抛光之后的膜厚度来测定去除速率。各去除速率实验进行三次。各抛光垫的三次重复去除速率实验的平均去除速率提供在表3中。

[0127] 表3

[0128]

<u>实例编号</u>	<u>化学机械抛光垫</u>	<u>TEOS 去除速率 (Å/min)</u>
PC1	IC1000™ 垫	321
PC2	VP5000™ 垫	199
P1	实例 1 (1521A)	426
P2	实例 2 (1521B)	355
P3	实例 3 (1521C)	304

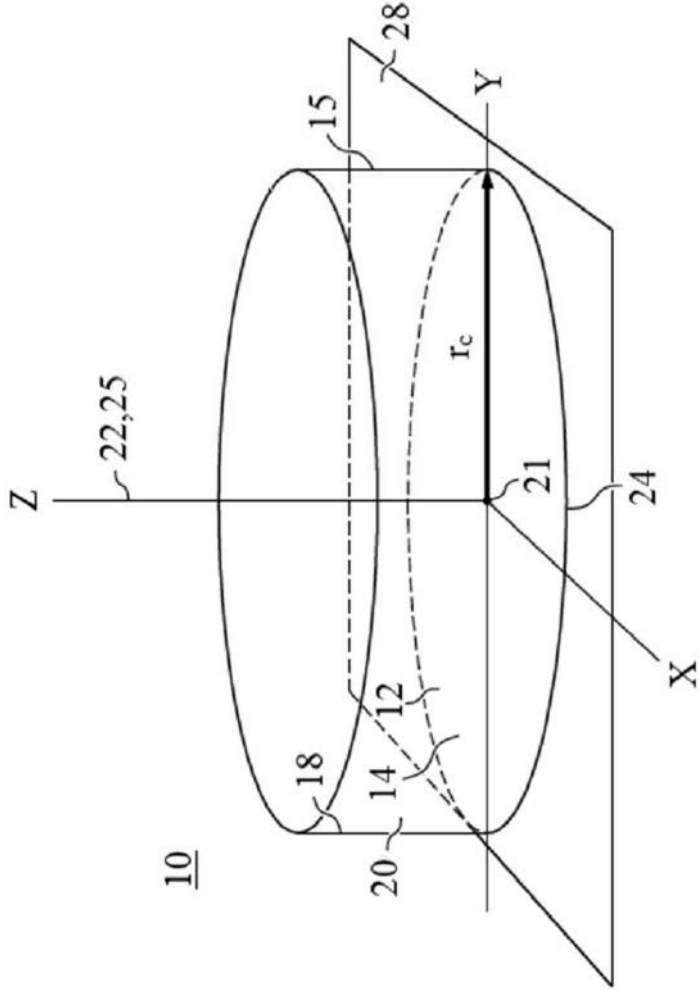


图1

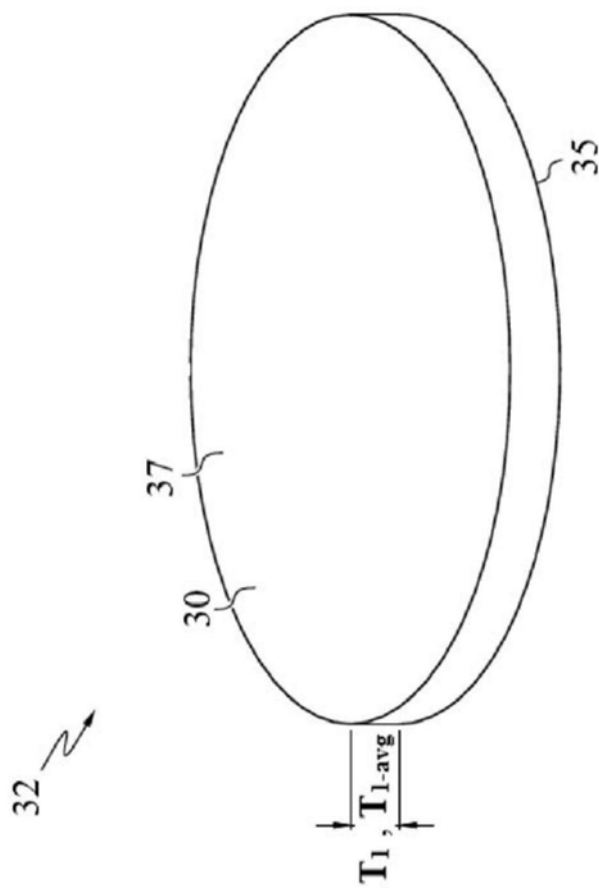


图2

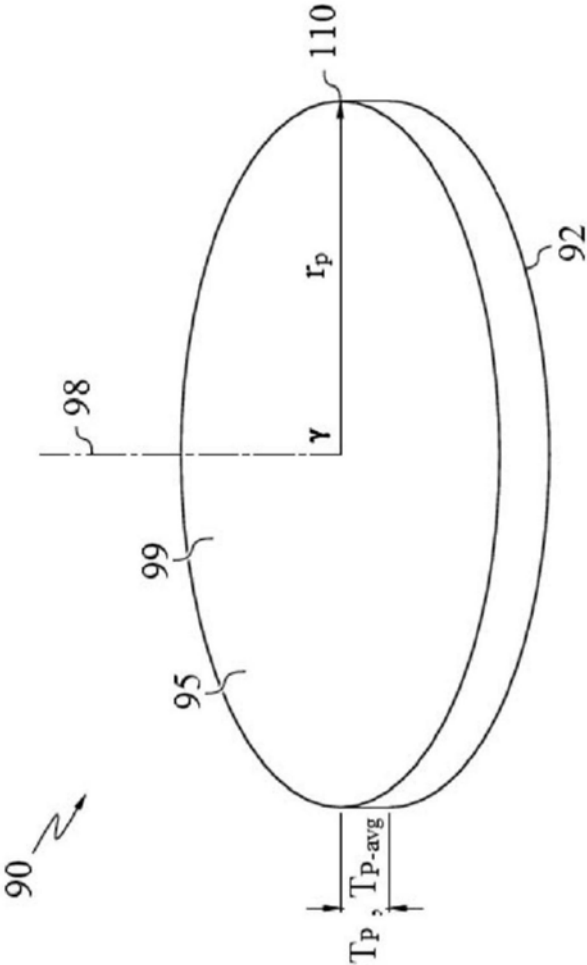


图3

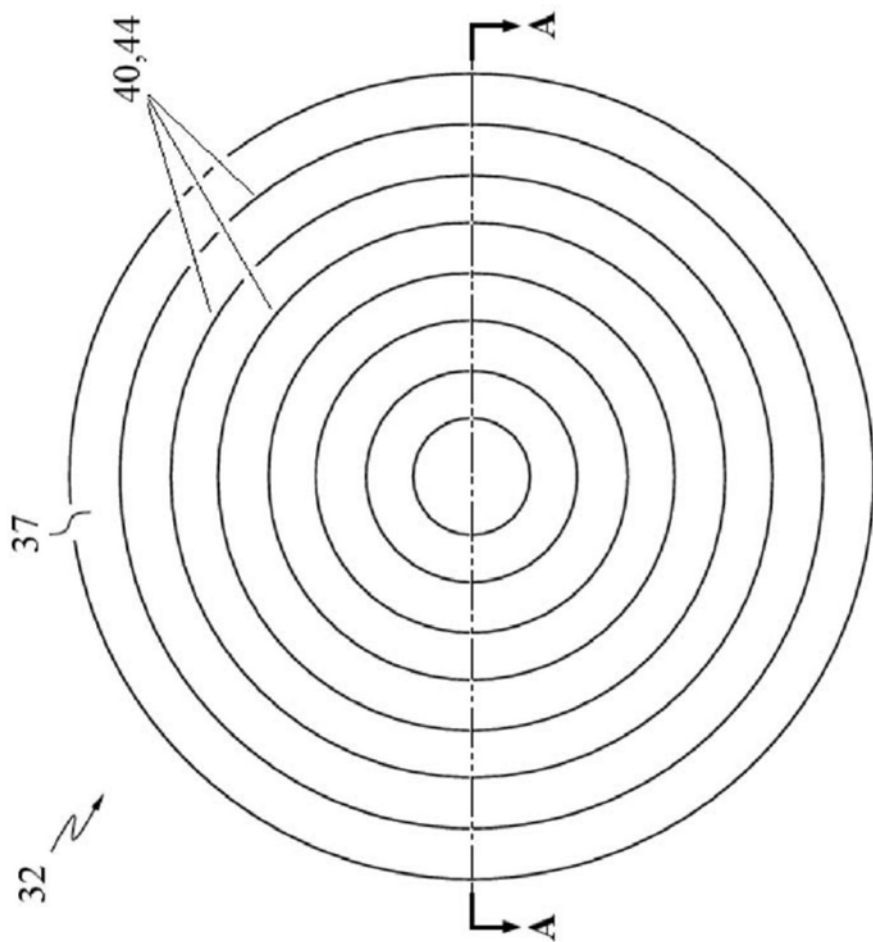


图4

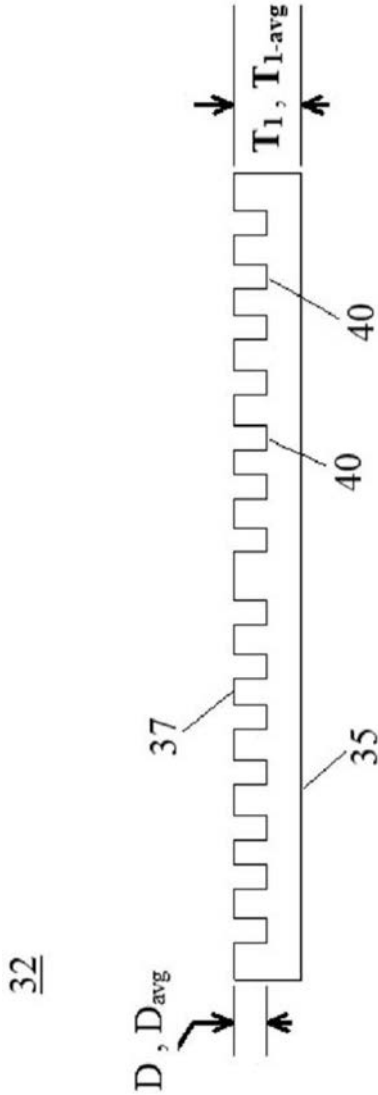


图5

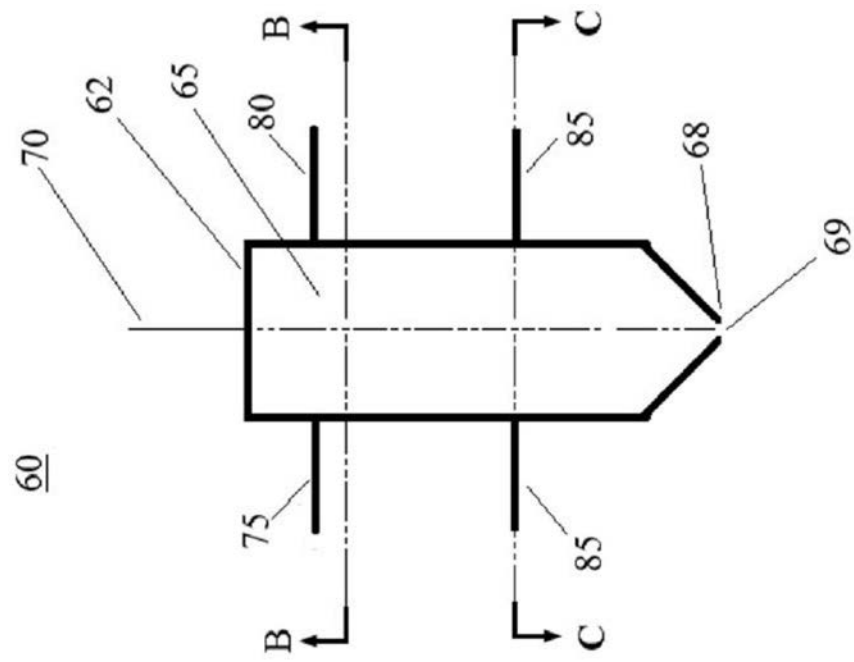


图6

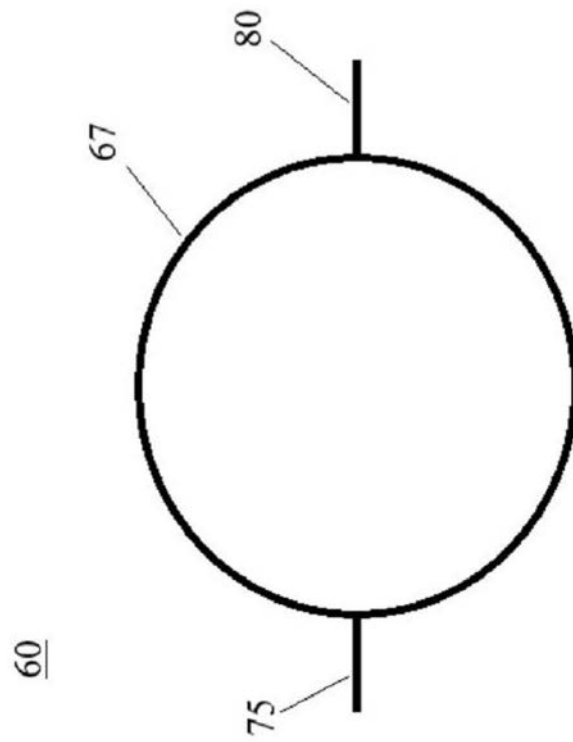


图7

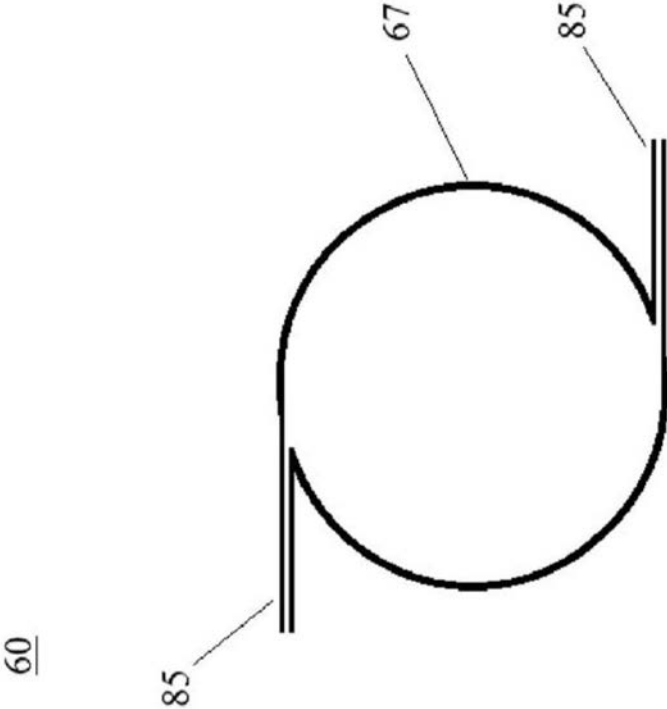


图8

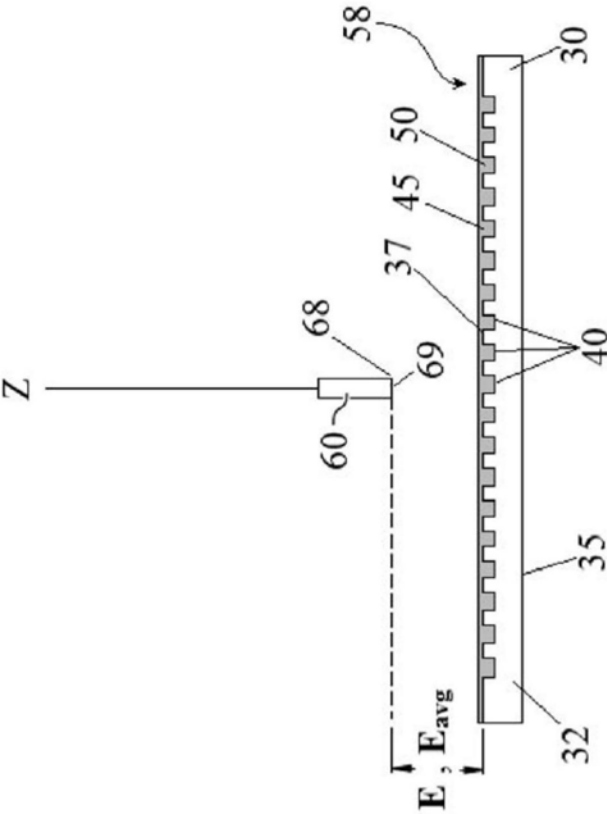


图9

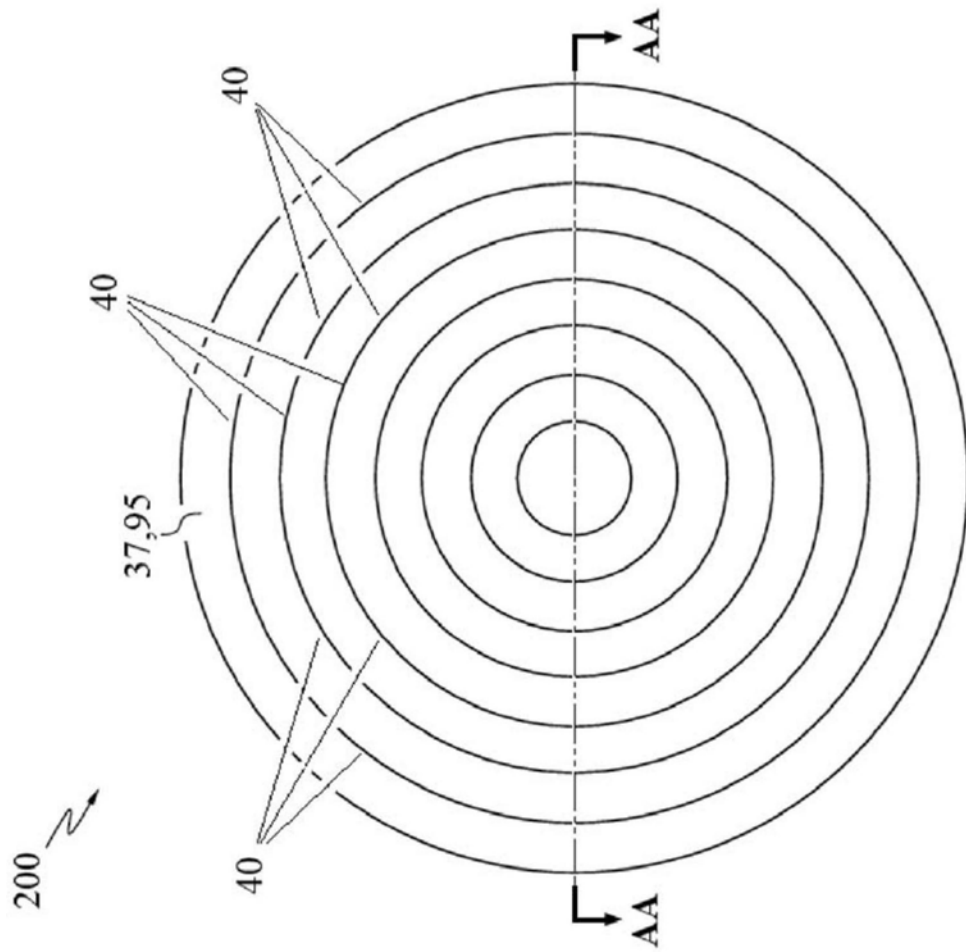


图10

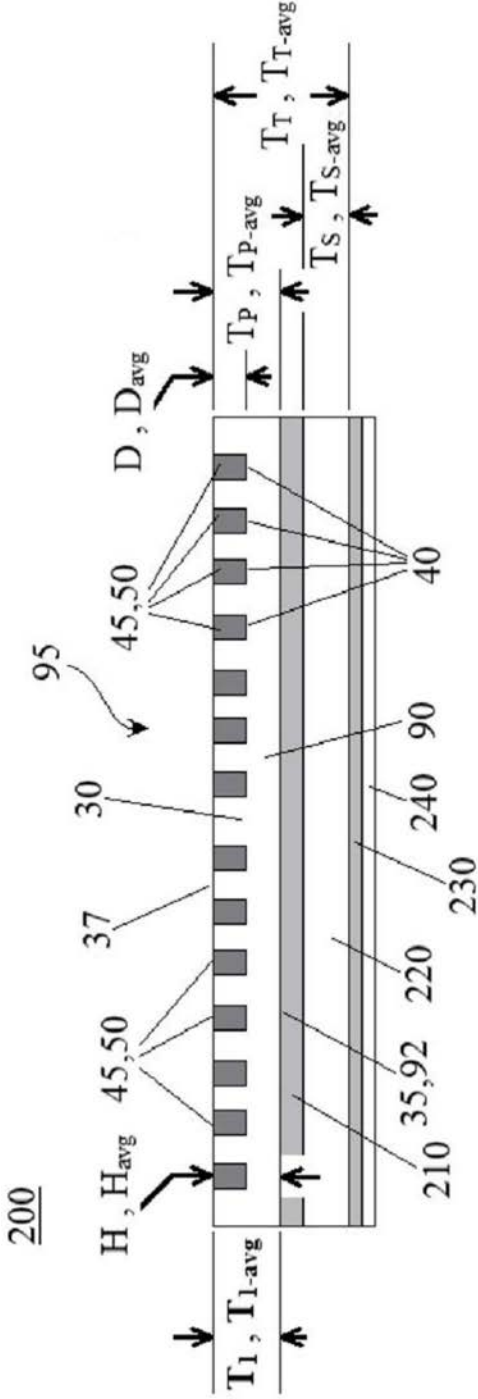


图11

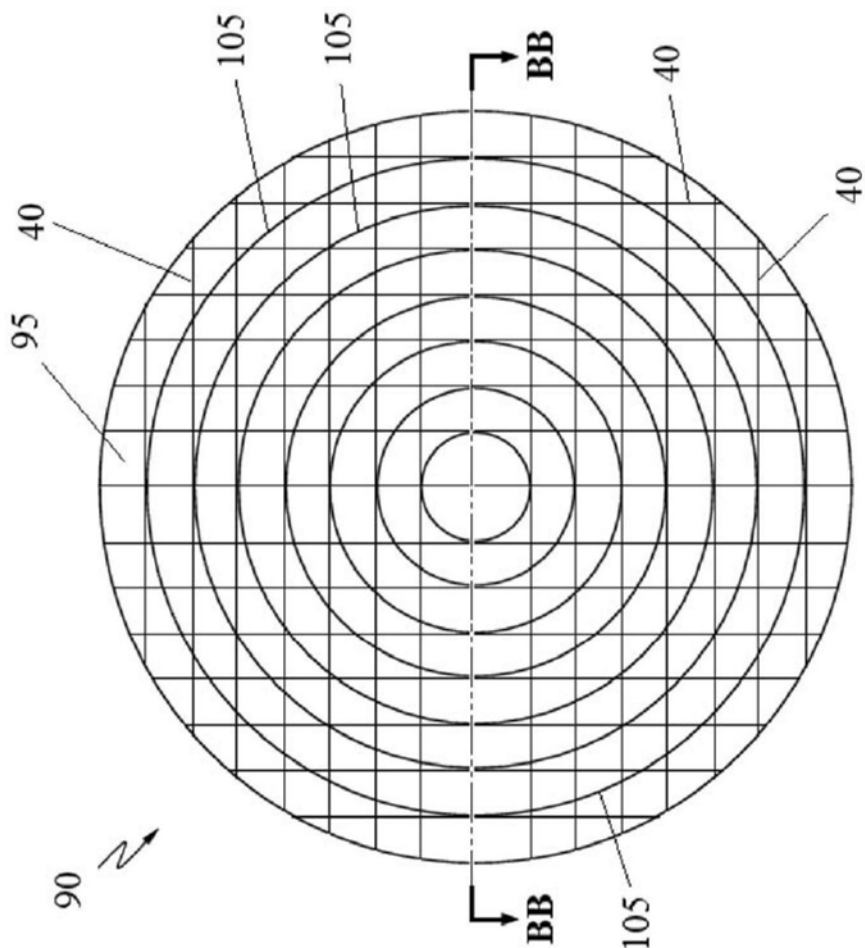


图12

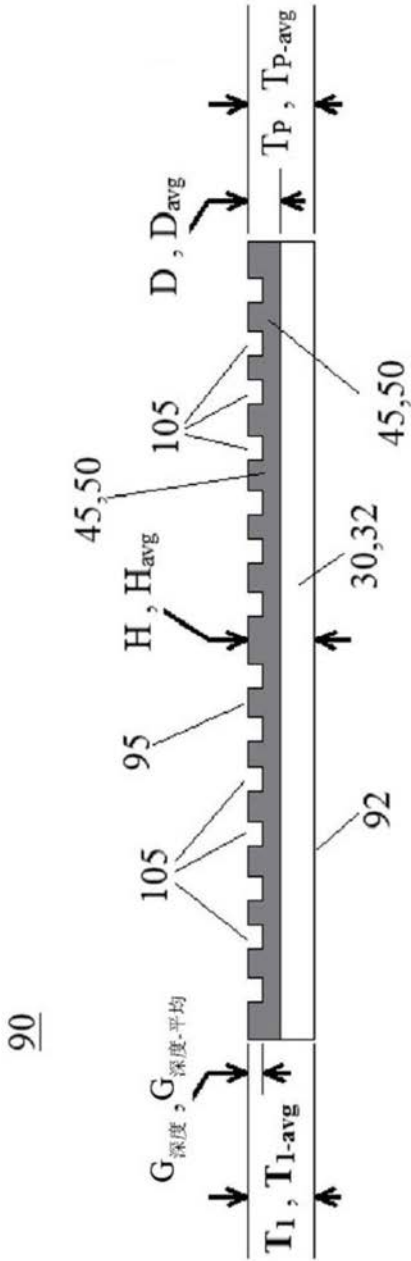


图13a

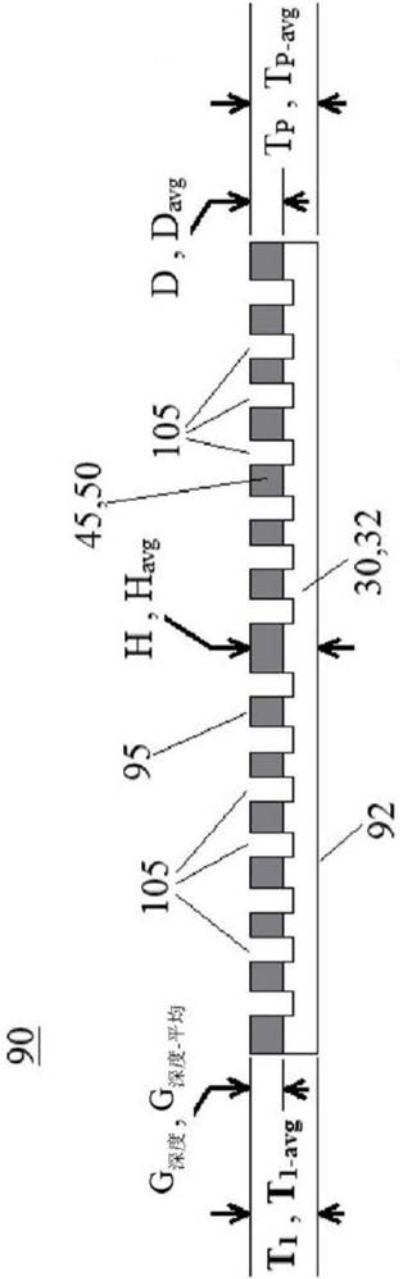


图13b

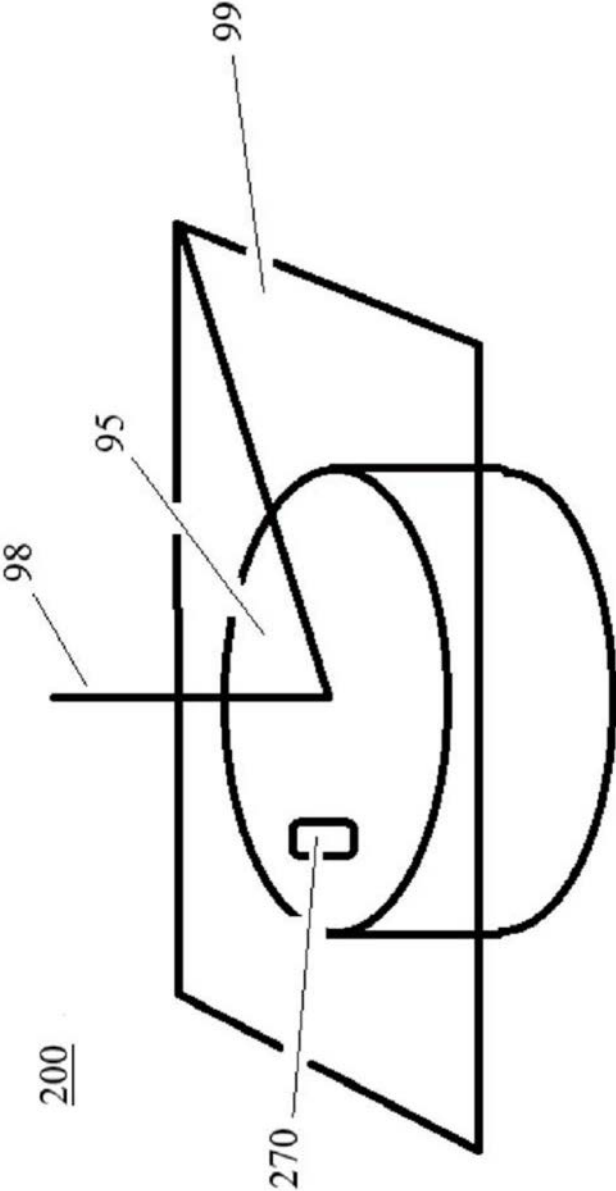


图14