

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6093236号
(P6093236)

(45) 発行日 平成29年3月8日 (2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日 (2017.2.17)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 4 B 37/24 (2012.01)

B 2 4 B 37/24 B

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 2 2 F

請求項の数 8 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-99414 (P2013-99414)	(73) 特許権者	504089426
(22) 出願日	平成25年5月9日 (2013.5.9)		ローム アンド ハース エレクトロニッ
(65) 公開番号	特開2013-237147 (P2013-237147A)		ク マテリアルズ シーエムピー ホウル
(43) 公開日	平成25年11月28日 (2013.11.28)		ディングス インコーポレイテッド
審査請求日	平成28年4月27日 (2016.4.27)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 1
(31) 優先権主張番号	13/469, 527		3、ニューアーク、ベルビュー・ロード
(32) 優先日	平成24年5月11日 (2012.5.11)		4 5 1
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100135873
			弁理士 小澤 圭子
		(74) 代理人	100116528
			弁理士 三宅 俊男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ土類金属酸化物ポリマー研磨パッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体、磁性基板及び光学基材の少なくとも一つを研磨するのに有用な研磨パッドであって、

研磨面を有するポリマーマトリックス、

前記ポリマーマトリックスの中及び前記ポリマーマトリックスの前記研磨面に分散したポリマー微小要素であって、外面を有し、前記研磨面にテキスチャを形成するために流体が充填されているポリマー微小要素、及び

前記ポリマー微小要素それぞれの中に分散したアルカリ土類金属酸化物含有領域であって、前記ポリマー微小要素の前記外面の50%未満をコートするように離散しているアルカリ土類金属酸化物含有領域、を含み、前記ポリマー微小要素の合計で0.1重量%未満が、i) 5 μmよりも大きい粒径を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子、ii) 前記ポリマー微小要素の前記外面の50%超を被覆するアルカリ土類金属酸化物含有領域、及びiii) アルカリ土類金属酸化物含有粒子と凝集して、120 μmよりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要素、と関連している、研磨パッド。

【請求項 2】

前記ポリマー微小要素と関連した前記アルカリ土類金属含有領域が0.01～3 μmの平均サイズを有する、請求項1記載の研磨パッド。

【請求項 3】

前記ポリマー微小要素が5～200ミクロンの平均サイズを有する、請求項1記載の研

磨パッド。

【請求項 4】

前記アルカリ土類金属含有領域が前記ポリマー微小要素の前記外面の 1 ~ 40 % を被覆する、請求項 1 記載の研磨パッド。

【請求項 5】

半導体、磁性基材及び光学基材の少なくとも一つを研磨するのに有用な研磨パッドであって、

研磨面を有するポリマーマトリックス、

前記ポリマーマトリックスの中及び前記ポリマーマトリックスの前記研磨面に分散したポリマー微小要素であって、外面を有し、前記研磨面にテキスチャを形成するために流体が充填されているポリマー微小要素、及び

前記ポリマー微小要素それぞれの中に分散したアルカリ土類金属酸化物含有領域であって、酸化カルシウム、酸化マグネシウム又は酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの混合物であり、前記アルカリ土類金属酸化物含有領域が、前記ポリマー微小要素の前記外面の 1 ~ 40 % をコートするように離散しているアルカリ土類金属酸化物含有領域、を含み、前記ポリマー微小要素の合計で 0 . 05 重量 % 未満が、i) 5 μm よりも大きい粒径を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子、ii) 前記ポリマー微小要素の前記外面の 50 % 超を被覆するアルカリ土類金属酸化物含有領域、及びiii) アルカリ土類金属酸化物含有粒子と凝集して、120 μm よりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要素、と関連している研磨パッド。

【請求項 6】

前記ポリマー微小要素上に分散した前記アルカリ土類金属含有領域が 0 . 01 ~ 2 ミクロンの平均粒径を有する、請求項 5 記載の研磨パッド。

【請求項 7】

前記ポリマー微小要素が 10 ~ 100 ミクロンの平均サイズを有する、請求項 5 記載の研磨パッド。

【請求項 8】

前記アルカリ土類金属含有領域が前記ポリマー微小要素の前記外面の 2 ~ 30 % を被覆する、請求項 5 記載の研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケミカルメカニカルポリッシング (CMP) のための研磨パッドに関し、特に、半導体、磁性又は光学基材の少なくとも一つを研磨するのに適したポリマー複合体研磨パッドに関する。

【背景技術】

【0002】

その上に作製された集積回路を有する半導体ウェーハは、所与の平面において 1 ミクロンの何分の 1 かに満たない程度しか逸脱してはならない超平滑かつ平坦な面を提供するために、研磨されなければならない。この研磨は通常、ケミカルメカニカルポリッシング (CMP) 作業によって達成される。このような「CMP」作業は、研磨パッドによってウェーハ表面に対してパフイングされる化学的に活性なスラリーを利用する。化学的に活性なスラリーと研磨パッドとが組み合わさってウェーハ表面を研磨又は平坦化する。

【0003】

CMP 作業に伴う一つの問題がウェーハのスクラッチングである。特定の研磨パッドは、ウェーハのガウジング又はスクラッチングを生じさせる異物を含有することがある。たとえば、異物は、TEOS 絶縁材のような硬質材料においてチャターマークを生じさせることがある。本明細書に関して、TEOS とは、テトラエチルオキシシリケートの分解から形成される硬質ガラス様の絶縁材をいう。絶縁材に対するこの損傷は、ウェーハの欠陥及びウェーハ収率の低下を生じさせることがある。異物と関連するもう一つのスクラッチ

10

20

30

40

50

ングの問題が、銅配線のような非鉄配線の損傷である。パッドが配線ラインの中へと深く掻き過ぎるならば、ラインの抵抗が、半導体が正しく機能しないポイントまで増す。極端な場合、そのような異物は、ウェーハ全体のスクラップ化をもたらす得るマクロスクラッチを作り出す。

【 0 0 0 4 】

Reinhardtらは、米国特許第 5 , 5 7 2 , 3 6 2 号において、ガラス小球の代わりに中空のポリマー微小要素を用いてポリマーマトリックス内に細孔を形成する研磨パッドを記載している。この設計の利点として、均一な研磨、低い欠陥率及び除去速度の向上がある。ReinhardtらのIC1000 (登録商標) 研磨パッド設計は、ガラスシェルの代わりにポリマーシェルの用いることにより、スクラッチングに関して先行品のIC60パッドの性能をしのごく。加えて、Reinhardtらは、硬いガラス球の代わりにより軟らかいポリマー微小球を用いることに伴う、平坦化効率の予想外の維持を見いだした。Reinhardtらの研磨パッドは、長らく、CMP研磨のための業界標準として役立ち、先進のCMP用途において重要な役割を演じ続けている。

【 0 0 0 5 】

CMP作業に伴うもう一つのセットの問題は、パッド間ばらつき、たとえば密度変動及びパッド内変動である。これらの問題に対応するために、研磨パッド製造者は、制御された硬化サイクルを用いる入念な成形技術を頼りにした。これらの努力は、パッドのマクロ性質を重視したが、研磨パッド材料と関連するマクロ研磨局面には対応しなかった。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

平坦化、除去速度及びスクラッチングの改善された組み合わせを提供する研磨パッドに対する業界の要望がある。加えて、パッド間ばらつきを減らしながらこれらの性質を研磨パッドにおいて提供する研磨パッドに対する要求が依然として存在する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の態様は、半導体、磁性及び光学基材の少なくとも一つを研磨するのに有用な研磨パッドであって、研磨面を有するポリマーマトリックス、ポリマーマトリックスの中及びポリマーマトリックスの研磨面に分散した、外面を有し、研磨面にテキスチャを形成するために流体充填されているポリマー微小要素、及びポリマー微小要素それぞれの中に分散したアルカリ土類金属酸化物含有領域を含み、アルカリ土類金属酸化物含有領域が、ポリマー微小要素の外面の50%未満をコートするように離散しており、ポリマー微小要素の合計で0.1重量%未満が、i) 5 μm よりも大きい粒径を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子、ii) ポリマー微小要素の外面の50%超を被覆するアルカリ土類金属酸化物含有領域、及びiii) アルカリ土類金属酸化物含有粒子と凝集して、120 μm よりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要素、と関連している研磨パッドを含む。

【 0 0 0 8 】

本発明のもう一つの態様は、半導体、磁性及び光学基材の少なくとも一つを研磨するのに有用な研磨パッドであって、研磨面を有するポリマーマトリックス、ポリマーマトリックスの中及びポリマーマトリックスの研磨面に分散した、外面を有し、研磨面にテキスチャを形成するために流体充填されているポリマー微小要素、及びポリマー微小要素それぞれの中に分散したアルカリ土類金属酸化物含有領域を含み、アルカリ土類金属酸化物が、酸化カルシウム、酸化マグネシウム又は酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの混合物であり、アルカリ土類金属酸化物含有領域が、ポリマー微小要素の外面の1~40%をコートするように離散しており、ポリマー微小要素の合計で0.05重量%未満が、i) 5 μm よりも大きい粒径を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子、ii) ポリマー微小要素の外面の50%超を被覆するアルカリ土類金属酸化物含有領域、及びiii) アルカリ土類金属酸化物含有粒子と凝集して、120 μm よりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要素、と関連している研磨パッドを含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1 A】コアンダブロック空気分級機の側方断面図を示す。

【図 1 B】コアンダブロック空気分級機の正面断面図を示す。

【図 2】酸化マグネシウム・カルシウム粒子を埋め込まれたポリアクリロニトリル／メタクリロニトリルシェルの 1, 5 0 0 倍 S E M である。

【図 3】酸化マグネシウム・カルシウム粒子でコートされた微細なポリアクリロニトリル／メタクリロニトリルシェルの 1 0 0 倍 S E M である。

【図 4】微細画分及び粗大画分の分離後の、酸化マグネシウム・カルシウム粒子を埋め込まれたポリアクリロニトリル／メタクリロニトリルシェルの 1 0 0 倍 S E M である。

【図 5】ポリアクリロニトリル／メタクリロニトリルシェル凝集塊及び米粒形酸化マグネシウム・カルシウム粒子の 1 0 0 倍 S E M である。

【図 6】ポリ（二塩化ビニリデン）／ポリアクリロニトリル／シリカシェルを含有する研磨パッド及びポリアクリロニトリル／メタクリロニトリル／酸化マグネシウム・カルシウムシェルを含有する研磨パッドのパッド密度 v s 位置のプロットである。

【図 7】ポリウレタンマトリックス中のポリ（二塩化ビニリデン）／ポリアクリロニトリル／シリカシェルの 2 5 0 倍 S E M である。

【図 8】ポリウレタンマトリックス中のポリアクリロニトリル／メタクリロニトリル／酸化マグネシウム・カルシウムシェルの 2 5 0 倍 S E M である。

【図 9】スカイピング後のポリウレタンマトリックス中のポリ（二塩化ビニリデン）／ポリアクリロニトリル／シリカシェルの 2 5 0 倍 S E M である。

【図 1 0】スカイピング後のポリウレタンマトリックス中のポリアクリロニトリル／メタクリロニトリル／酸化マグネシウム・カルシウムシェルの 2 5 0 倍 S E M である。

【図 1 1】比較例 B 及び C ならびに実施例 1 0 の剪断弾性率プロットである。

【図 1 2】シェルを含まないパッド、ポリ（二塩化ビニリデン）／ポリアクリロニトリル／シリカシェルを含むパッド及びポリアクリロニトリル／メタクリロニトリル／酸化マグネシウム・カルシウムシェルを含むパッドの靱性を示すプロットである。

【図 1 3】比較例 C の破壊形態を示すの 2 5 0 倍 S E M である。

【図 1 4】実施例 1 0 の破壊形態を示すの 2 5 0 倍 S E M である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

発明の詳細な説明

本発明は、半導体基材を研磨するのに有用な複合アルカリ土類金属酸化物含有研磨パッドを提供する。研磨パッドは、ポリマーマトリックス、中空のポリマー微小要素及びポリマー微小要素に埋め込まれたアルカリ土類金属酸化物含有粒子を含む。アルカリ土類要素は、好ましくは、酸化カルシウム、酸化マグネシウム又は酸化マグネシウムと酸化カルシウムとの混合物である。驚くことに、アルカリ土類金属酸化物含有粒子は、ポリマー微小要素と会合した特定の構造へと分級されると、先進の C M P 用途の場合に過度なスクラッチング又はガウジングを生じさせない傾向にある。ポリマーマトリックスがアルカリ土類金属酸化物含有粒子をその研磨面に有するにもかかわらず、このガウジング及びスクラッチングの抑制が得られる。

【 0 0 1 1 】

一般的なポリマー研磨パッドマトリックス材料としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアミド類、エチレンコポリマー、ポリエーテル類、ポリエステル類、ポリエーテル - ポリエステルコポリマー、アクリルポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエチレンコポリマー、ポリブタジエン、ポリエチレンイミン、ポリウレタン類、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリケトン類、エポキシ樹脂、シリコーン、それらのコポリマー及び混合物がある。好ましくは、ポリマー材料はポリウレタンであり、架橋ポリウレタン又は非架橋ポリウレタンのいずれであってもよい。本明細書に関して、「ポリウレタン類」とは、二官能性又は多官能性イソシア

10

20

30

40

50

ネート類から誘導される生成物、たとえばポリエーテルウレア類、ポリイソシアヌレート類、ポリウレタン類、ポリウレア類、ポリウレタンウレア類、それらのコポリマー及びそれらの混合物である。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、ポリマー材料は、コポリマーの一つ以上のブロック又はセグメントを多く含む相へと分離することができるブロック又はセグメント化コポリマーである。もっとも好ましくは、ポリマー材料はポリウレタン類である。流込み成形ポリウレタンマトリックス材料が、半導体、光学及び磁性基材を平坦化するのに特に適している。パッドの研磨性を制御する手法は、その化学組成を変化させることである。加えて、原料及び製造法の選択が、ポリマー形態及び研磨パッドを製造するために使用される材料の最終的性質に影響する。

10

【 0 0 1 3 】

好ましくは、ウレタン製造は、多官能性芳香族イソシアネート類及びプレポリマーポリオール類からの末端イソシアネート修飾ウレタンプレポリマーの調製を含む。本明細書に関して、プレポリマーポリオールという語は、ジオール類、ポリオール類、ポリオール-ジオール類、それらのコポリマー及びそれらの混合物を含む。好ましくは、プレポリマーポリオール類は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール [P T M E G]、ポリプロピレンエーテルグリコール [P P G]、エステル系ポリオール類、たとえばエチレン又はブチレンアジベート類、それらのコポリマー及びそれらの混合物からなる群より選択される。例示的な多官能性芳香族イソシアネート類としては、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びそれらの混合物がある。多官能性芳香族イソシアネート類は、脂肪族イソシアネート類、たとえば4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びシクロヘキサンジイソシアネートを20重量%未満しか含有しない。好ましくは、多官能性芳香族イソシアネート類は、脂肪族イソシアネート類を15重量%未満、より好ましくは12重量%未満しか含有しない。

20

【 0 0 1 4 】

例示的なプレポリマーポリオール類としては、ポリエーテルポリオール類、たとえばポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール及びそれらの混合物、ポリカーボネートポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリカプロラクトンポリオール類及びそれらの混合物がある。例示的なポリオール類は、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール及びこれらの混合物をはじめとする低分子量ポリオール類と混合していることができる。

30

【 0 0 1 5 】

好ましくは、プレポリマーポリオール類は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエステルポリオール類、ポリプロピレンエーテルグリコール類、ポリカプロラクトンポリオール類、それらのコポリマー及びそれらの混合物からなる群より選択される。プレポリマーポリオール類がP T M E G、そのコポリマー又はその混合物であるならば、末端イソシアネート修飾された反応生成物は、好ましくは、8.0 ~ 20.0の重量%未反応N C O範囲を有する。P T M E G又はP P GとブレンドしたP T M E Gで形成されたポリウレタン類の場合、好ましい重量%N C Oは8.75 ~ 12.0の範囲であり、もっとも好ましくは8.75 ~ 10.0の範囲である。P T M E G系ポリオール類の具体例は、In vistaのTerathane (登録商標) 2900、2000、1800、1400、1000、650及び250、LyondellのPolymeg (登録商標) 2900、2000、1000、650、BASFのPolyTHF (登録商標) 650、1000、20

40

50

00ならびに低分子量種、たとえば1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール及び1, 4 - ブタンジオールである。プレポリマーポリオールがPPG、そのコポリマー又はその混合物であるならば、末端イソシアネート修飾された反応生成物は、もっとも好ましくは、7.9 ~ 15.0の重量%未反応NCO範囲を有する。PPGポリオール類の具体例は、BayerのArcol (登録商標) PPG-425、725、1000、1025、2000、2025、3025及び4000、DowのVoranol (登録商標) 1010L、2000L及びP400、いずれもBayerの製品ラインであるDesmophen (登録商標) 1110BD、Acclaim (登録商標) Polyol 12200、8200、6300、4200、2200である。プレポリマーポリオールがエステル類、そのコポリマー又はその混合物であるならば、末端イソシアネート修飾された反応生成物は、もっとも好ましくは、6.5 ~ 13.0の重量%未反応NCO範囲を有する。エステルポリオール類の具体例は、Polyurethane Specialities Company Inc.のMillester 1、11、2、23、132、231、272、4、5、510、51、7、8、9、10、16、253、BayerのDesmophen (登録商標) 1700、1800、2000、2001KS、2001K²、2500、2501、2505、2601、PE65B、BayerのRucoflex S-1021-70、S-1043-46、S-1043-55である。

【0016】

一般に、プレポリマー反応生成物を、硬化剤ポリオール、ポリアミン、アルコールアミン又はそれらの混合物とで反応又は硬化させる。本明細書に関して、ポリアミン類は、ジアミン類及び他の多官能性アミン類を含む。例示的な硬化剤ポリアミン類としては、芳香族ジアミン類又はポリアミン類、たとえば4, 4' - メチレン - ビス - o - クロロアニリン [MBCA]、4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン) [MCDEA]、ジメチルチオトルエンジアミン、トリメチレングリコールジ - p - アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシドジ - p - アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキシドモノ - p - アミノベンゾエート、ポリプロピレンオキシドジ - p - アミノベンゾエート、ポリプロピレンオキシドモノ - p - アミノベンゾエート、1, 2 - ビス(2 - アミノフェニルチオ)エタン、4, 4' - メチレン - ビス - アニリン、ジエチルトルエンジアミン、5 - tert - ブチル - 2, 4 - 及び3 - tert - ブチル - 2, 6 - トルエンジアミン、5 - tert - アミル - 2, 4 - 及び3 - tert - アミル - 2, 6 - トルエンジアミンならびにクロロトルエンジアミンがある。場合によっては、プレポリマーの使用を回避させる単一混合工程で研磨パッド用のウレタンポリマーを製造することも可能である。

【0017】

研磨パッドを製造するために使用されるポリマーの成分は、好ましくは、得られるパッド形態が安定であり、再現しやすくなるように選択される。たとえば、4, 4' - メチレン - ビス - o - クロロアニリン [MBCA] をジイソシアネートと混合してポリウレタンポリマーを形成する場合、モノアミン、ジアミン及びトリアミンのレベルを制御することがしばしば有利である。モノ - 、ジ - 及びトリアミンの割合を制御することは、化学比及び得られるポリマー分子量を一貫した範囲内に維持することに貢献する。加えて、一貫した製造のためには、酸化防止剤のような添加物及び水のような不純物を抑制することがしばしば重要である。たとえば、水はイソシアネートと反応して気体二酸化炭素を形成するため、水の濃度を制御すると、ポリマーマトリックス中に気孔を形成する二酸化炭素気泡の濃度に影響を加えることができる。外来性の水とのイソシアネート反応はまた、連鎖延長剤との反応に利用可能なイソシアネートを減らし、したがって、化学量論比ならびに架橋のレベル(過剰なイソシアネート基がある場合)及び得られるポリマー分子量を変化させる。

【0018】

ポリウレタンポリマー材料は、好ましくは、トルエンジイソシアネート及びポリテトラメチレンエーテルグリコールと芳香族ジアミン類とのプレポリマー反応生成物から形成される。もっとも好ましくは、芳香族ジアミン類は、4, 4' - メチレン - ビス - o - クロロアニリン又は4, 4' - メチレン - ビス - (3 - クロロ - 2, 6 - ジエチルアニリン)である。好ましくは、プレポリマー反応生成物は、6.5 ~ 15.0重量%の未反応NCOを有する。この未反応NCO範囲内の適当なプレポリマーの例は、COIM USA, Inc.製の

Imuthane（登録商標）プレポリマーPET-70D、PHP-70D、PET-75D、PHP-75D、PPT-75D、PHP-80D及びChemtura製のAdiprene（登録商標）プレポリマーLFG740D、LF700D、LF750D、LF751D、LF753D、L325である。加えて、上述したものの以外の他のプレポリマーのブレンドを使用して、そのブレンドの結果として適切な%未反応NCOレベルに到達してもよい。上述のプレポリマーの多く、たとえばLFG740、LF700D、LF750D、LF751D及びLF753Dは、遊離TDIモノマーを0.1重量%未満しか有さず、従来のプレポリマーよりも一貫したプレポリマー分子量分布を有する低遊離イソシアネートプレポリマーであり、したがって、優れた研磨特性を有する研磨パッドの形成を容易にする。この改善されたプレポリマー分子量一貫性及び低遊離イソシアネートモノマーが、より規則的なポリマー構造を与え、改善された研磨パッド一貫性に寄与する。大部分のプレポリマーの場合、低遊離イソシアネートモノマーは、好ましくは0.5重量%未満である。さらには、一般により高いレベルの反応を有する「従来の」プレポリマー（すなわち、各端部をジイソシアネートによって止められた二つ以上のポリオール）及びより高レベルの遊離トルエンジイソシアネートプレポリマーが同様な結果を出すはずである。加えて、低分子量ポリオール添加物、たとえばジエチレングリコール、ブタンジオール及びトリプロピレングリコールが、プレポリマー反応生成物の重量%未反応NCOの制御を容易にする。

【0019】

同様に、ポリウレタンポリマー材料は、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)及びポリテトラメチレングリコールとジオール類とのプレポリマー反応生成物から形成することもできる。もっとも好ましくは、ジオール類は1,4-ブタンジオール(BDO)である。好ましくは、プレポリマー反応生成物は6~13重量%の未反応NCOを有する。この未反応NCO範囲内の適当なプレポリマーの例は、COIM USAのImuthane 27-85A、27-90A、27-95A、27-52D、27-58D及びAnderson Development CompanyのAndur（登録商標）LE-75AP、IE80AP、IE90AP、IE98AP、IE110APプレポリマーである。

【0020】

重量%未反応NCOを制御することに加えて、硬化剤・プレポリマー反応生成物は一般に、OH又はNH₂：未反応NCOの化学量論比85~115%、好ましくは90~110%を有する。この化学量論比は、原料の化学量論レベルを提供することによって直接的に達成することもできるし、意図的に又は外来性水分への暴露によってNCOの一部を水と反応させることによって間接的に達成することもできる。

【0021】

ポリマーマトリックスは、ポリマーマトリックス内及びポリマーマトリックスの研磨面に分散したポリマー微小要素を含有する。ポリマー微小要素は外面を有し、研磨面にテクスチャを形成するために流体を充填されている。マトリックスを充填する流体は液体又は気体であることができる。流体が液体であるならば、好ましい流体は水、たとえば偶発的な不純物しか含有しない蒸留水である。流体が気体であるならば、空気、窒素、アルゴン、二酸化炭素又はそれらの組み合わせが好ましい。いくつかの微小要素の場合、気体は有機気体、たとえばイソブタンであってもよい。気体充填ポリマー微小要素は一般に、5~200ミクロンの平均サイズを有する。好ましくは、気体充填ポリマー微小要素は一般に、10~100ミクロンの平均サイズを有する。もっとも好ましくは、気体充填ポリマー微小要素は一般に、10~80ミクロンの平均サイズを有する。必ずしもではないが、ポリマー微小要素は、好ましくは、球形を有する、又は微小球を表す。したがって、微小要素が球形である場合、平均サイズ範囲は直径範囲をも表す。たとえば、5~200ミクロン、好ましくは10~100ミクロン、もっとも好ましくは10~80ミクロンの平均直径範囲である。

【0022】

研磨パッドは、ポリマー微小要素それぞれ内に分散したアルカリ土類金属（周期表IIA族）酸化物含有領域を含む。これらのアルカリ土類金属酸化物含有領域は、粒子であってもよいし、細長いアルカリ土類金属酸化物含有構造を有してもよい。一般に、アルカリ土類金属酸化物含有領域は、ポリマー微小要素に埋め込まれた、又は付着された粒子を表す

10

20

30

40

50

。アルカリ土類金属酸化物含有粒子の平均粒径は一般に $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ である。好ましくは、アルカリ土類金属酸化物含有粒子の平均粒径は $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ である。これらのアルカリ土類金属酸化物含有粒子は、ポリマー微小要素の外面の 50% 未満をコートするように分散している。好ましくは、アルカリ土類金属酸化物含有領域はポリマー微小要素の表面積の $1 \sim 40\%$ を被覆する。もっとも好ましくは、アルカリ土類金属酸化物含有領域はポリマー微小要素の表面積の $2 \sim 30\%$ を被覆する。アルカリ土類金属酸化物含有微小要素は $5\text{g}/\text{リットル} \sim 200\text{g}/\text{リットル}$ の密度を有する。一般に、アルカリ土類金属酸化物含有微小要素は $10\text{g}/\text{リットル} \sim 100\text{g}/\text{リットル}$ の密度を有する。

【0023】

スクラッチング又はガウジングの増加を避けるためには、不都合な構造又は形態を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子を避けることが重要である。これらの不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子は、合計でポリマー微小要素の 0.1 重量%未満であるべきである。好ましくは、これらの不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子は、合計でポリマー微小要素の 0.05 重量%未満であるべきである。不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子の第一のタイプは、 $5 \mu\text{m}$ よりも大きい粒径を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子である。これらのアルカリ土類金属酸化物含有粒子は、TEOSウェーハ中にチャター欠陥を生じさせ、銅配線中にスクラッチ及びガウジング欠陥を生じさせることが知られている。不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子の第二のタイプは、ポリマー微小要素の外面の 50% 超を被覆するアルカリ土類金属酸化物含有領域である。大きなアルカリ土類金属酸化物含有表面積を含むこれらの微小要素もまた、ウェーハをスクラッチングする、又は微小要素内で移動して、TEOSウェーハ中にチャター欠陥を生じさせ、銅配線中にスクラッチ及びガウジング欠陥を生じさせることができる。不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子の第三のタイプは凝集塊である。具体的には、ポリマー微小要素は、アルカリ土類金属酸化物含有粒子と凝集して、 $120 \mu\text{m}$ よりも大きい平均クラスタサイズになることができる。 $120 \mu\text{m}$ の凝集サイズは、約 $40 \mu\text{m}$ の平均直径を有する微小要素の場合に一般的である。より大きな微小要素はより大きな凝集塊を形成する。この形態を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子は、鋭敏な研磨作業ででも、目に見える欠陥及びスクラッチング欠陥を生じさせることがある。

【0024】

不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子種が最小限である複合アルカリ土類金属酸化物含有ポリマー微小要素を製造するためには、空気分級が有用であることができる。残念ながら、アルカリ土類金属酸化物含有ポリマー微小要素は、多くの場合、様々な密度、様々な壁厚さ及び様々な粒径を有する。加えて、ポリマー微小要素は、その外面上に分散した様々なアルカリ土類金属酸化物含有領域を有する。したがって、様々な壁厚さ、粒径及び密度を有するポリマー微小要素を分離することには多数の難題があり、遠心空気分級及び粒子選別における多数の試行が失敗している。これらの方法は、せいぜい、微粉のような供給原料から一つの不都合な成分を除去するのに有用である。たとえば、アルカリ土類金属酸化物含有微小球の多くは所望のアルカリ土類金属酸化物含有複合体と同じサイズを有するため、選別法を使用してこれらを分離することは困難である。しかし、慣性、気体又は気流抵抗及びコアンダ効果の組み合わせで作用する分離器が効果的な結果を提供し得るということが見いだされた。コアンダ効果とは、ジェットの一つの側に壁が配置されるならば、そのジェットはその壁に沿って流れる傾向を示すというものである。具体的には、気体充填微小要素を、コアンダブロックの曲面壁に隣接させながらガスジェット中を通すと、ポリマー微小要素が分離する。粗大なポリマー微小要素はコアンダブロックの曲面壁から分離して、ポリマー微小要素を二方向分離で浄化する。供給原料がアルカリ土類金属酸化物含有微粉を含む場合、方法は、コアンダブロックの壁によってアルカリ土類金属酸化物含有微粉からポリマー微小要素を分離し、微粉がコアンダブロックに沿って進むようにするさらなる工程を含むこともできる。三方向分離においては、粗粉がコアンダブロックから最大距離まで分離し、中間又は浄化された分級物が中間距離まで分離し、微粉がコアンダブロックに沿って進む。株式会社マツボーは、効果的な粒子分離のためにこれら

10

20

30

40

50

の特徴を利用するエルボージェット空気分級機を製造している。供給原料ジェットに加えて、マツポー分級機は、二つのさらなる気流をポリマー微小要素の中に送り込んで、ポリマー微小要素と会合した粗粒子からのポリマー微小要素の分離を促進するさらなる工程を提供する。

【 0 0 2 5 】

アルカリ土類金属酸化物含有微粉及びポリマー微小要素と会合した粗粒子の分離は、有利には、単一の工程で起こる。粗大物質及び微細物質の両方を除去するために一回のパスが効果であるが、様々な順序で、たとえば、一回目の粗大パス、二回目の粗大パス、次いで一回目の微細パス及び二回目の微細パスで分離を繰り返すことが可能である。しかし、一般には、もっとも清浄な結果は二又は三方向分離から生じる。さらなる三方向分離の欠点は収率及びコストである。供給原料は一般に、不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子を 0.1 重量% よりも多く含む。さらには、不都合なアルカリ土類金属酸化物含有粒子を 0.2 重量% よりも多く、1 重量% よりも多く含む供給原料とで効果的である。

【 0 0 2 6 】

ポリマー微小要素を分離又は浄化したのち、ポリマー微小要素を液体ポリマーマトリックスの中に挿入して研磨パッドを形成する。ポリマー微小要素をパッドに挿入するための一般的な手段としては、流込み、押出し、水性溶媒置換及び水性分散ポリマーがある。混合すると、液体ポリマーマトリックス中へのポリマー微小要素の分散が改善する。混合ののち、ポリマーマトリックスを乾燥又は硬化させると、溝削り、孔あけ又は他の研磨パッド仕上げ作業に適した研磨パッドが形成する。

【 0 0 2 7 】

図 1 A 及び 1 B を参照すると、エルボージェット空気分級機は、二つの側壁の間に幅「w」を有する。空気又は他の適当な気体、たとえば二酸化炭素、窒素もしくはアルゴンが開口 10、20 及び 30 を通って流れて、コアンダブロック 40 の周囲でジェット気流を発生させる。フィーダ 50、たとえばポンプ又は振動フィーダによってポリマー微小要素を注入すると、そのポリマー微小要素は、分級工程を開始するジェット気流に入る。ジェット気流中、慣性、抗力（又は気流抵抗）及びコアンダ効果の力が合わさって粒子を三つの区分に分離する。微粉 60 はコアンダブロックに沿って流れる。中間粒径のアルカリ土類金属酸化物含有粒子は、コアンダ効果に打ち勝つのに十分な慣性を有して、浄化産物 70 として収集される。最後に、粗粒子 80 は最大距離を移動して中間粒子から分離する。粗粒子は、i) 5 μm よりも大きい粒径を有するアルカリ土類金属酸化物含有粒子、ii) ポリマー微小要素の外面の 50% 超を被覆するアルカリ土類金属酸化物含有領域、及び iii) アルカリ土類金属酸化物含有粒子と凝集して、120 μm よりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要素の組み合わせを含む。これらの粗粒子は、ウェーハ研磨、特に先進ノードのためのパターン付きウェーハ研磨に対してマイナスの影響を及ぼす。分級機の間隔又は幅が、各区分に分離される画分(fraction)を決定する。あるいは、微粉コレクタを閉じて、ポリマー微小要素を二つの画分、すなわち粗画分及び浄化画分に分離することも可能である。

【 実施例 】

【 0 0 2 8 】

分離

マツポー社のエルボージェット空気分級機（モデル EJ1S-3S）により、40 ミクロンの平均直径及び 30 g/リットルの密度を有するポリアクリロニトリル及びメタクリロニトリルのイソペンタン充填コポリマーの試料の分離を実施した。これらの中空微小球は、コポリマー中に埋め込まれた酸化マグネシウム・カルシウム含有粒子を含有するものであった。酸化マグネシウム・カルシウム含有粒子は微小球の外側表面積の約 5 ~ 15% を被覆していた。加えて、試料は、5 μm よりも大きい粒径を有する酸化マグネシウム・カルシウム粒子と会合したコポリマー微小球、ii) ポリマー微小要素の外面の 50% 超を被覆する酸化マグネシウム・カルシウム含有領域、及び iii) 酸化マグネシウム・カルシウム含有粒子と凝集して、120 μm よりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要

10

20

30

40

50

素、を含むものであった。エルボージェット空気分級機は、コアンドブロックならびに図 1 A 及び 1 B の構造を含むものであった。図 2 は、微粒子の存在下における所望の酸化マグネシウム・カルシウム含有微小球を示す。所望の微小球の場合、白い領域は、ポリマーシェルに埋め込まれた酸化マグネシウム・酸化カルシウムミネラル粒子を表す。望ましくない粒子の場合、白い領域が粒子の半分超又は粒子全体を被覆する。選択した設定でポリマー微小球を振動フィーダに通してガスジェットに送り込むと、表 1 の結果が得られた。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表 1

実施例	エッジ タイプ	エジェクタ 空気圧	供給 速度	エッジ位置		収率		
				F \angle R	M \angle R	F	M [g]	G [g]
		[MPa]		[mm]	[mm]	[%]	[%]	[%]
1	LE 50G	0.30	1.06	7.0	25.0	32.2	67.4	0.4
2	LE 50G	0.30	0.88	5.0	20.0	10.2	89.6	0.2
3	LE 50G	0.30	0.75	3.0	20.0	4.8	94.9	0.3
4	LE 50G	0.30	0.50	7.0	15.0	50.6	31.6	17.8
5	LE 50G	0.30	1.05	5.0	20.0	13.5	86.1	0.4
6	LE 50G	0.30	1.12	7.0	25.0	20.4	79.4	0.2
7	LE 50G	0.30	0.83	4.0	20.0	7.0	92.8	0.2
8	LE 50G	0.30	0.92	4.0	20.0	8.7	90.6	0.7

【 0 0 3 0 】

表 1 のデータは、微粉 [F] 及び粗大物質 [G] の効果的な除去を示す。実施例 7 は、7 重量 % の微粉及び 0 . 2 重量 % の粗大物質を提供した。実施例 7 の延長実験である実施例 8 は、8 . 7 重量 % の微粉及び 0 . 7 重量 % の粗粉を製造した。粗大物質は、5 μ m よりも大きい粒径を有する酸化マグネシウム・カルシウム含有粒子と会合したコポリマー微小球、ii) ポリマー微小要素の外面の 5 0 % 超を被覆する酸化マグネシウム・カルシウム含有領域、及び iii) 酸化マグネシウム・カルシウム含有粒子と凝集して、1 2 0 μ m よりも大きい平均クラスタサイズになったポリマー微小要素、を含有していた。

【 0 0 3 1 】

図 3 ~ 5 を参照すると、図 3 は微粉 [F] を示し、図 4 は、浄化された酸化マグネシウム・カルシウム含有ポリマー微小球 [M] を示し、図 5 は、実施例 7 及び 8 の条件からの粗粉 [G] を示す。微粉は、中間サイズのポリマー微小要素を小さな割合でしか含有しない粒径分布を有するよう見える。粗大画分は、目に見える微小要素凝集塊及び外面の 5 0 % 超を被覆する酸化マグネシウム・カルシウム含有領域を有するポリマー微小要素を含有する。中間画分は、微細及び粗大ポリマー微小要素の大部分を含まないよう見える。これらの SEM 顕微鏡写真は、三つのセグメントへの分級によって達成された劇的な違いを示す。

【 0 0 3 2 】

パッド密度に対する効果

表 2 は、研磨パッドを作るために使用されるポリウレタンケーキを流込み成形するための微小球配合を提供する。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

表 2：研磨パッド成分及び配合				
実施例	微小球	シェル壁 Tg (°C)	直径 (μm)	重量%微小球
A	ポリ（二塩化ビニリデン）／ポリアクリロニトリル／シリカ	96	40	1.57
9	ポリアクリロニトリル／メタクリロニトリル／酸化マグネシウム・カルシウム	116	40	1.34

10

【 0 0 3 4 】

末端イソシアネート修飾ウレタンプレポリマー（Chemtura CorporationのAdiprene（登録商標）L325、9 . 1 % N C O）と硬化剤としての4,4'-メチレン-ビス-*o*-クロロアニリン（M B C A）との制御された混合によってポリウレタンケーキを調製した。プレポリマー温度及び硬化剤温度はそれぞれ51及び116であった。プレポリマーと硬化剤との比は、プレポリマー中のN C O基に対する硬化剤中のN H₂基の割合によって定義される化学量論比が87%になるように設定した。これらの配合は、硬いポリマーマトリックスへの様々なポリマー微小球の添加の効果を示す。具体的には、ポリマー微小球が添加されない場合、Adiprene L325 / M B O C A ポリマーマトリックスの硬さは72シヨアドであり、上記実施例において添加したポリマー微小球のレベルでは、硬さは55～60Dシヨアドに低下する。

20

【 0 0 3 5 】

比較例A及び比較例Bからのパッドの平均密度が等しくなるように微小球を添加することによって配合物に細孔を導入した。比較例Aにおいては、シリカ粒子を散在させたポリ（二塩化ビニリデン）／ポリアクリロニトリルシェル壁を細孔形成剤として使用した。実施例1の場合、酸化マグネシウム・カルシウムを散在させたポリアクリロニトリル／メタクリロニトリルシェルを使用した。両シェル壁は、同じ平均40ミクロンの微小球直径を有するものであった。ブレンドの前に、上記加工技術及び条件を使用してポリアクリロニトリル／メタクリロニトリル粒子を分級した。

【 0 0 3 6 】

30

高剪断混合ヘッドを使用して、プレポリマー、硬化剤及び微小球を同時に混合した。混合ヘッドを出たのち、混合した成分を直径34インチ（86 . 4 cm）の円形型の中に4分かけて小出しして、約2インチ（5 . 1 cm）の全流込み厚さを得た。成分を15分間ゲル化させたのち、硬化オープンに入れ、次いで以下のサイクル：周囲温度から104の設定温度まで定率昇温、104で15 . 5時間及び設定温度を21に下げて2時間、で硬化させた。

【 0 0 3 7 】

次いで、成形品を70～80の温度で厚さ80ミル（2 . 0 mm）の薄いシート約20枚に「スカイピング」（可動ブレードを使用して切断）した。スカイピングは、不完全なシートを捨てながらケーキの上面から開始した。（その後、各シートを、その表面にマクロテキスチャを溝削り又は孔あけし、圧縮性サブパッドに積層することにより、研磨パッドに転換することができる）。

40

【 0 0 3 8 】

A S T M規格D 1 6 2 2にしたがって各シートの重量、厚さ及び直径を計測することにより、その密度を決定した。図6は、成形品の上から下までの各シートの密度を示す。

【 0 0 3 9 】

添加されるポリマー微小球の量を調節して、成形品全体で平均して同じレベルの多孔度及び密度を達成した。比較例A及び実施例1の場合、両方の成形品のすべてのシートの平均密度は0 . 8 0 9 g/cm³で同じであった。

【 0 0 4 0 】

50

しかし、プレポリマーと硬化剤との間の化学反応は発熱性であるため、成形品を通して、成形品の下部領域が中部又は上部領域よりも低温であるような強い温度勾配が存在した。このプレポリマー・硬化剤の組み合わせの発熱温度はシェル壁の軟化温度（ T_g ）を超えた。これらの温度は、成形品がまだゲル化しているときに達成されたため、より高い温度に应答してポリマー微小球粒子は直径を増し、成形品内の多孔度のプロファイルが発現した。このプロファイルは、成形品から切り出された、より低温の下部シートに関して顕著であった。下層シートは、残りのシートよりも高い密度を有し、規格外になって不合格になるおそれがあり、製造収率が低下した。有利には、すべてのパッドが5%以内の密度又は比重を有する。もっとも有利には、パッドを除去して、2%未満しか変動しない密度又は比重を有するすべてのパッドを残すことが可能である。

10

【0041】

図6において、比較例Aがこの問題を明確に示している。ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリルを細孔形成剤として使用した場合、下層の密度は目標平均密度値よりも有意に高くなり、不合格にしなければならなかった。対照的に、同じポリマーマトリックス配合においてポリアクリロニトリル/メタクリロニトリルを代用すると（実施例9）、ケーキの上部から下部までの密度変化が有意に減少し、規格外密度値の発生が大幅に減少した。ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリルを上回るポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球の高められた性能は、それらのより高いシェル壁軟化温度の直接的結果であると思われる。前述し、表2に示すように、ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球の T_g はポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリルの T_g よりも20℃高く、高い発熱温度に应答して膨張する傾向を効果的に低下させた。ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリルシェルは、無塩素ポリマーであるさらなる利点をも提供した。

20

【0042】

図7及び8は、それぞれ比較例A及び実施例9のシートの断面SEMを示す。図7及び8の比較は、孔径が非常に類似していることを示す。これらの図はまた、いずれの場合でも、微小球がポリマーマトリックス中に均一に分散していることを示す。二つの図の間の微妙な違いは、ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球の場合に存在する、より多くのシェル壁断片の存在である。これは、より弾性が低く、より脆性であるシェル壁を示す。

30

【0043】

スカイピング比較

違いは、図9及び10に示すようなスカイピングされた面の場合により顕著である。スカイピング作業は、より大きな機械的応力を加え、特にシェル壁の延性がより低く、シェル壁がより脆性である場合、微小球を破壊する可能性がより高い。

【0044】

より脆性の粒子は、後続のダイヤモンドコンディショニング及び研磨の間、より小さな破片に分解することができる。これが、より小さな研磨くずを発生させる。より小さな研磨くずは、半導体ウェーハをスクラッチし、研磨されるウェーハを不良品にしかねない致命的欠陥を生じさせる可能性がより低い。

40

【0045】

図9及び10に示すスカイピングされた面の表面粗さを、Zeissプロフィロメータ（モデルSufcom 1500）を使用する接触法によって計測した。2ミクロンチップダイヤモンド針（DM43801）をパッド表面にトラッキングし、主要な表面粗さパラメータを測定した。これらのパラメータは、Bennett及びMattssonによる「Introduction to Surface Roughness and Scattering」において定義されているような平均表面粗さ（ R_a ）、ピーク高さ減少量（ R_{pk} ）、コア粗さ深さ（ R_k ）及び谷深さ減少量（ R_{vk} ）を含むものであった。

【0046】

比較例A及び実施例1の粗さ値を表3にまとめる。

【0047】

50

【表 3】

表 3：表面粗さ計測値

実施例	粗さパラメータ (ミクロン)			
	Ra	Rpk	Rk	Rvk
A	9.6 ± 0.2	7.0 ± 1.3	22.4 ± 0.3	22.2 ± 1.6
9	10.9 ± 0.5	14.8 ± 0.8	29.1 ± 4.0	22.3 ± 1.0

【 0 0 4 8 】

すべての粗さパラメータが、ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球を含有するパッドの場合により高かった。一般に、より高い表面粗さは、研磨中のより高い除去速度、ひいては増大したウェーハスループットを生じさせる。

10

【 0 0 4 9 】

軟らかい配合物中のパッド性質に対する微小要素の効果

次の実施例は、直径 40 ミクロンのポリ(二塩化ピリデン)/ポリアクリロニトリル又はポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球のいずれかをずっと軟らかなマトリックスに添加する効果を示す。配合及び加工条件を表 4 にまとめる。

【 0 0 5 0 】

【表 4】

表 4：パッド配合

20

配合	実施例 B	実施例 C	実施例 10
プレポリマー	Imuthane® 27-95A	Imuthane® 27-95A	Imuthane® 27-95A
%NCO	9.06	9.06	9.06
プレポリマーの重量 (g)	250	250	250
硬化剤(ブタンジオール)の重量 (g)	23.4	23.2	23.3
硬化剤当量	45	45	45
化学量論比(OH/NCO) (%)	96	96	96
微小球	なし	ポリ(二塩化ピリデン) / ポリアクリロニトリル/シリカ	ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル/酸化マグネシウム・カルシウム
微小球の重量%	0.00	2.00	2.00
微小球の重量 (g)	0.00	5.00	5.00
パッド中の細孔の体積%	0	40	40
触媒	Dabco 33-LV	Dabco 33-LV	Dabco 33-LV
触媒の重量% wrt 硬化剤	0.210	0.210	0.210
プレポリマー温度 (°C)	80	80	80
硬化剤温度 (°C)	80	80	80
アルミニウム型温度(°C)	115	115	115
プレポリマー及び硬化剤のガス抜き	Yes	Yes	Yes
ホルテックス混合時間(秒)	30	30	30
硬化サイクル	115°Cで 16 時間	115°Cで 16 時間	115°Cで 16 時間
115°Cでの全ゲル化時間 (分:秒)	4:28	4:01	2:52

30

40

【 0 0 5 1 】

50

これらの配合物において、使用したプレポリマー（COIM USA Inc.のImuthane（登録商標）27-95A）は、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）で末端を修飾されたポリエーテル系であり、1，4-ブタンジオールで硬化させた。少量のアミン触媒（Air productsのDabco（登録商標）33-LV）を使用してウレタン反応を促進した。これらの配合物は、実験室中、ボルテックスミキサを使用してプレポリマー、硬化剤及び微小球を徹底的に混合することによって製造した。混合ののち、アルミニウム型に注加し、高温で硬化させて、物性決定のための幅約12cm、長さ約20cm、厚さ約2mmのシートを形成した。

【0052】

表5は、表5の配合物の主要な物性をまとめる。

【0053】

【表5】

表5：軟らかいパッドの物性

性質	試験法	実施例 B	実施例 C	実施例 10
硬さ（ショアD）	ASTM D 2240	42.2	25.5	26.3
密度（g/cm）	ASTM D 1622	1.08	0.66	0.66
引張り強さ（MPa）	ASTM D412	12.6	9.6	12.6
破断点伸び（%）	ASTM D412	251	384	528
靱性（MPa）	ASTM D412	23.2	25.1	40.5
100%弾性率（MPa）	ASTM D412	8.9	5.4	5.3
微小球軟化ピーク温度（℃）	ASTM D5279		94	116
100℃におけるパッド弾性率（G'）（MPa）	ASTM D5279	12.2	7.2	10.4

【0054】

ポリマーへのポリマー微小球の添加は硬さ及び密度の両方を低下させ、比較例Cと実施例10との比較から、いずれの微小球配合物の添加の間で差がほとんどないことが明らかである。

【0055】

しかし、ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリル及びポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球の異なる軟化温度が高温でのパッド弾性率に対して影響を及ぼす。先に述べたように、ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリルシェルは、ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリルシェルよりも高い軟化温度を有した。図11の動的な機械的データによって示すように、これは、高温でより高い弾性率値を維持する効果を有する。研磨中、パッド表面の凹凸の先端が研磨の摩擦によって局所的に加熱され、過度に軟化するかもしれない。より高い弾性率は凹凸の寿命を有利に増し、ダイヤモンドコンディショニングによって凹凸を再生する必要性を減らす。

【0056】

表5に示す引張りデータは予想外かつ有利である。通常、細孔がポリマーに導入されるとき、弾性率、引張り強さ、破断点伸び及び靱性のようなすべての引張り特性が低下する。これは、表4の配合には当てはまらない。期待された通り、ポリマー微小球の添加により、弾性率は低下する。しかし、引張り強さは、ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリル微小球の場合にのみ低下し、ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリル微小球又は特にポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球の添加は破断点伸び及び靱性値を増大させる（靱性は応力-ひずみ曲線下の面積として計測した）。靱性値は図12にプロットされている。

【0057】

比較例B、C及び実施例10の比較は、ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球の添加が、ポリ（二塩化ビニリデン）/ポリアクリロニトリルの添加に比べて、及び

10

20

30

40

50

無孔質対照(non-porous control)に関してさえ、パッド靱性を好適に増大させることを示す。この挙動は、微小球が周囲のポリマーマトリックスに十分に接着しており、ポリアクリロニトリル/メタクリロニトリル微小球を含有するパッド配合物を破壊するためにはより多くのエネルギーが必要であることを示唆する。

【 0 0 5 8 】

引張りデータを得るために使用した犬骨試料(dog-bone samples)を、破壊後、微小球の走査型電子顕微鏡法によって検査した。試験後、犬骨の狭い区域に残留ひずみがあった。ひずみ方向に対して垂直に撮影した写真が、破損モードに対する洞察を提供するために用いられた。

【 0 0 5 9 】

10

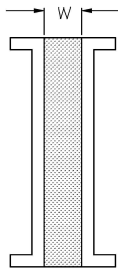
図 1 3 及び 1 4 は比較例 C 及び実施例 1 0 の損傷挙動を示す。いずれの場合にも、ポリマーマトリックスから分離した微小球に対応するであろう空隙は見られなかった。これは、微小球が十分に接着しているという上記示唆を裏づける。しかし、図 1 4 においては、細孔構造中に多くのシェル断片が存在する。パッドが伸長するとき、十分に接着した微小球シェル壁もまた伸長するが、そのより高い T g、ひいてはより剛性のポリマー構造のせいで、シェル壁は、破損するものの、周囲のポリマーマトリックスに付着したまま残る。シェル壁を破壊するためにはさらなるエネルギーが必要とされるため、靱性値は有意に増大する。

【 0 0 6 0 】

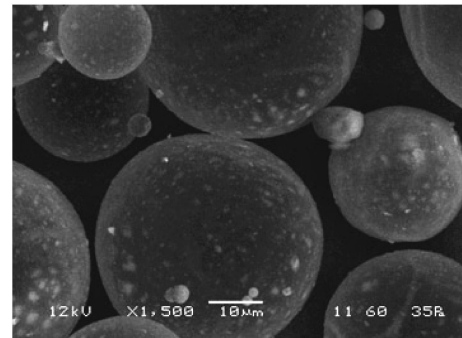
本発明の研磨パッドは、研磨欠陥を減らすために、一貫した均一な構造中に分散した酸化マグネシウム・カルシウム含有粒子を含む。特に、請求項に係わる発明の複合粒子構造は、流込み成形ポリウレタン研磨パッドを用いる銅研磨の場合のガウジング及びスクラッチング欠陥を減らすことができる。加えて、空気分級が、密度及びパッド内変動が少ない、より一貫した産物を提供することができる。

20

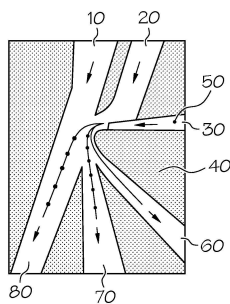
【 図 1 A 】



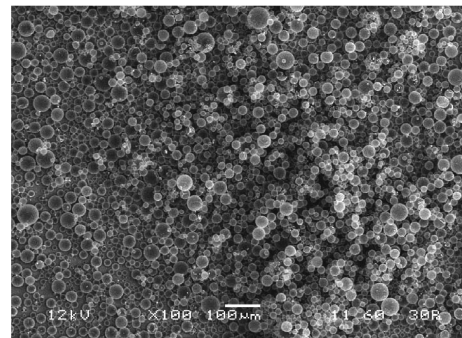
【 図 2 】



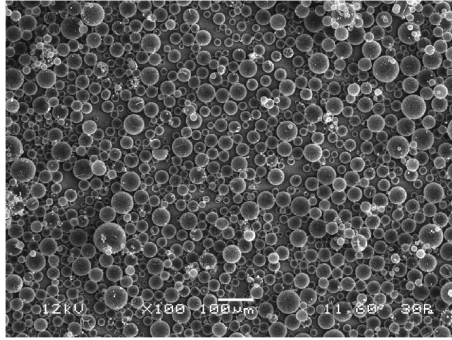
【 図 1 B 】



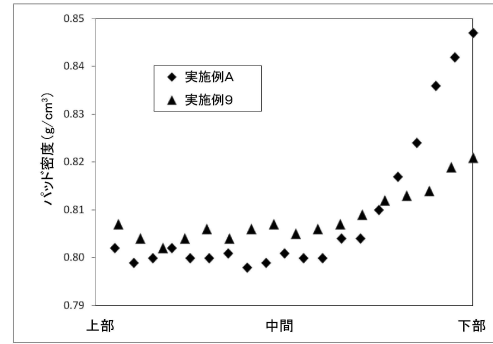
【 図 3 】



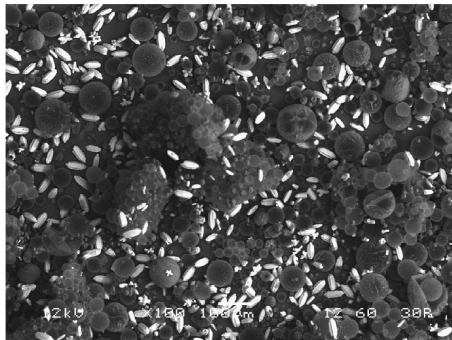
【図 4】



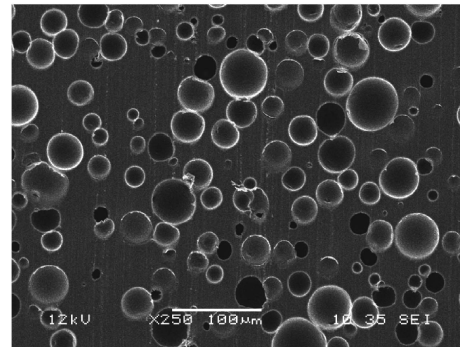
【図 6】



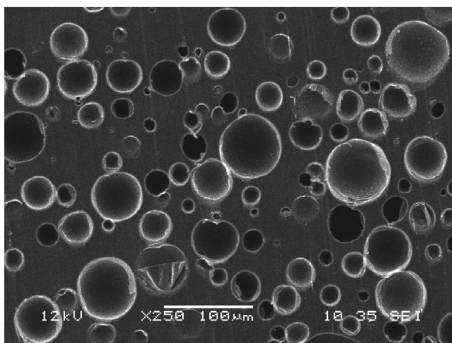
【図 5】



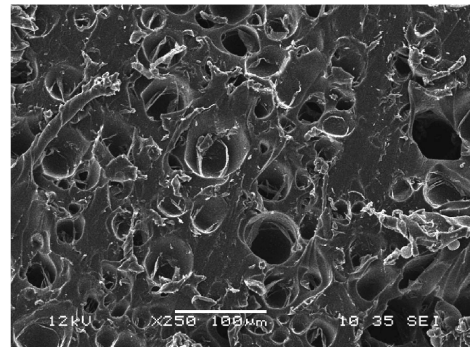
【図 7】



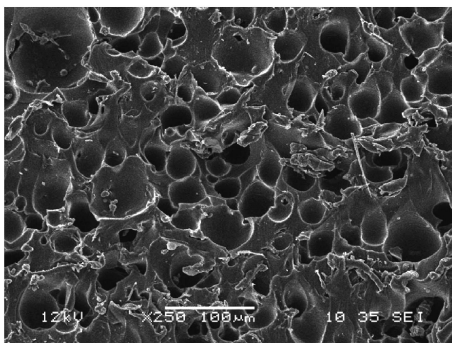
【図 8】



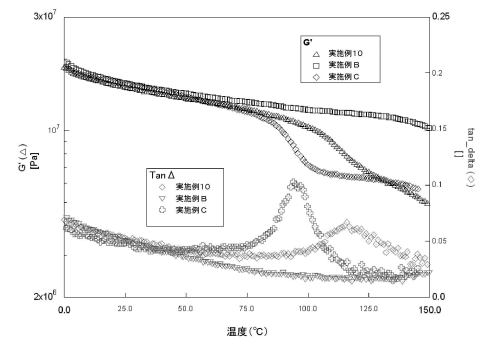
【図 10】



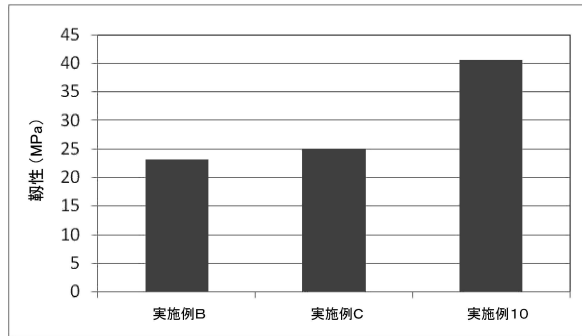
【図 9】



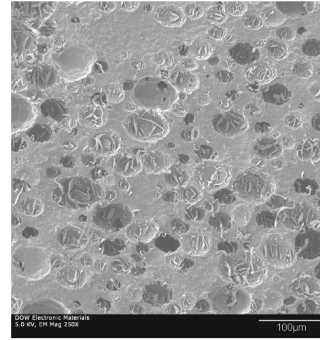
【図 11】



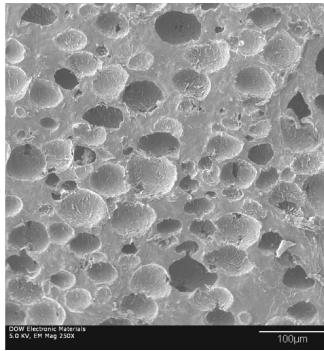
【図 1 2】



【図 1 4】



【図 1 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100122736
弁理士 小國 泰弘
- (74)代理人 100122747
弁理士 田中 洋子
- (74)代理人 100132540
弁理士 生川 芳徳
- (74)代理人 100146031
弁理士 柴田 明夫
- (74)代理人 100125106
弁理士 石岡 隆
- (72)発明者 デービッド・ビー・ジェームズ
アメリカ合衆国、デラウェア 19711、ニューアーク、アロニミンク・ドライブ 221
- (72)発明者 ドナ・エム・オールデン
アメリカ合衆国、デラウェア 19701、ベア、ライス・ドライブ 111
- (72)発明者 アンドリュー・アール・ワンク
アメリカ合衆国、ペンシルベニア 19311、エイボンデール、ルーズベルト・ウェイ 18

審査官 小川 真

- (56)参考文献 特開2004-87912(JP,A)
特開2009-267187(JP,A)
特開2004-119974(JP,A)
特開2009-279684(JP,A)
特開2013-237841(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B24B 37/24
H01L 21/304
WPI