



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월07일
(11) 등록번호 10-1360622
(24) 등록일자 2014년02월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-0050490
(22) 출원일자 2007년05월23일
심사청구일자 2012년02월29일
(65) 공개번호 10-2007-0114019
(43) 공개일자 2007년11월29일
(30) 우선권주장
11/442,077 2006년05월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001518852 A*
JP2002151447 A*
JP2005136400 A*
JP2005232277 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티리얼스 씨애플 홀딩스, 인코포레이티드
미국 19713 델라웨어주 뉴워크 벨레뷰 로드 451
(72) 발명자
컬프, 메리 조
미국 19711 델라웨어주 뉴어크 히긴스 로드 18
(74) 대리인
김영, 장수길

전체 청구항 수 : 총 10 항

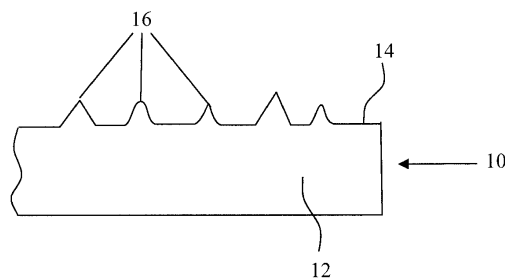
심사관 : 정성용

(54) 발명의 명칭 화학 기계적 연마 패드

(57) 요약

본 발명은 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위해 적절한 연마 패드를 제공한다. 연마 패드는 상측 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함한다. 상측 연마 표면은 중합체 연마 돌기를 갖거나 또는 연마제로의 컨디셔닝에 의해 중합체 연마 돌기를 형성한다. 중합체 연마 돌기는 45중량% 이상의 경질 단편 및 6,500psi (44.8MPa) 이상의 벌크 극한 인장 강도를 가진 중합체 재료로부터 얻어진다. 중합체 매트릭스는 경질 상과 연질 상의 2상 구조를 갖고, 경질 상의 평균 면적 대 연질 상의 평균 면적 비율은 1.6 미만이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

연마 패드가 중합체 연마 돌기를 갖거나 연마제로 컨디셔닝할 시에 중합체 연마 돌기를 형성하는 상층 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 중합체 연마 돌기는 중합체 매트릭스로부터 뻗어 있고 기판과 접촉할 수 있는 상층 연마 표면의 일부이며, 연마 패드는 상층 연마 표면의 마모 또는 컨디셔닝에 의해 중합체 매트릭스로부터 추가의 중합체 연마 돌기를 형성하고, 이 중합체 연마 돌기는 45중량% 이상의 경질 단편 및 6,500psi (44.8MPa) 이상의 벌크 극한 인장 강도를 가진 중합체 재료로부터 얻어지고 중합체 매트릭스는 경질 상 및 연질 상의 2상 구조를 가지며, 2개의 상 구조는 1.6 미만의 경질 상의 평균 면적 대 연질 상의 평균 면적의 비율을 갖는 것인, 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위한 연마 패드.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스가 50 내지 80중량% 경질 단편을 갖는 것인 연마 패드.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체 매트릭스가 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트로부터 유래된 중합체를 포함하고, 이 중합체 폴리우레탄은 폴리에테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 연마 패드.

청구항 4

제3항에 있어서, 중합체 매트릭스가 경화제 및 이소시아네이트-말단 중합체의 반응 생성물로부터 얻어지고, 경화제가 이소시아네이트-말단 반응 생성물을 경화시키는 경화성 아민을 함유하고, 이소시아네이트-말단 반응 생성물이 100 초과 내지 125%의 NH_2 대 NCO 화학양론적 비율을 갖는 것인 연마 패드.

청구항 5

제1항에 있어서, 주사형 탐침 현미경(SPM; scanning probe microscopy)을 사용하여 단면에서 측정할 때 연질 상이 평균 길이 40nm 이상을 갖는 것인 연마 패드.

청구항 6

연마 패드가 중합체 연마 돌기를 갖거나 연마제로 컨디셔닝할 시에 중합체 연마 돌기를 형성하는 상층 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 중합체 연마 돌기는 중합체 매트릭스로부터 뻗어 있고 기판과 접촉할 수 있는 상층 연마 표면의 일부이며, 연마 패드는 상층 연마 표면의 마모 또는 컨디셔닝에 의해 중합체 매트릭스로부터 추가의 중합체 연마 돌기를 형성하고, 중합체 매트릭스는 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트로부터 유래된 중합체를 포함하고, 이 중합체 폴리우레탄은 폴리에테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택된 1종 이상을 포함하고, 중합체 연마 돌기는 50 내지 80중량% 경질 단편 및 6,500 내지 14,000psi (44.8 내지 96.5MPa)의 벌크 극한 인장 강도를 가진 중합체 재료로부터 얻어지고 중합체 매트릭스는 경질 상 및 연질 상의 2상 구조를 가지며, 2상 구조는 1.6 미만의 경질 상의 평균 면적 대 연질 상의 평균 면적 비율을 갖는 것인, 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위한 연마 패드.

청구항 7

제6항에 있어서, 융합 열이 25 내지 50J/g인 연마 패드.

청구항 8

연마 패드가 중합체 연마 돌기를 갖거나 연마제로 컨디셔닝할 시에 중합체 연마 돌기를 형성하는 상층 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 중합체 연마 돌기는 중합체 매트릭스로부터 뻗어 있고 기판과 접촉할 수 있는 상층 연마 표면의 일부이며, 중합체 매트릭스는 45중량% 이상의 경질 단편 및 폴리에테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 중합체를 함유하며, 2상 구조를 갖고; 상기 중합체는 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트 및 97

내지 125%의 OH 또는 NH_2 대 NCO 화학양론 비를 가지며 미반응 NCO를 8.75 내지 12중량% 보유하는 PTMEG 또는 PTMEG/PPG 배합물로부터 유래되는 것인, 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위한 연마 패드.

청구항 9

제8항에 있어서, 중합체 매트릭스가 25J/g 이상의 DSC 융합열을 갖는 것인 연마 패드.

청구항 10

제8항에 있어서, 중합체 매트릭스 내에 25 내지 65부피%의 다공도 및 2 내지 50 μm 의 평균 공극 직경을 포함하는 연마 패드.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0004] 본 발명은 반도체 기판 또는 자기 디스크와 같은 기판을 연마하고 평탄화하는 데 유용한 연마 패드에 관한 것이다.
- [0005] 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리부타디엔 및 폴리올레핀 연마 패드와 같은 중합체 연마 패드는, 빠르게 발전하고 있는 전자 산업에서 기판 평탄화를 위해 통상적으로 입수가능한 재료를 대표한다. 평탄화를 필요로 하는 전자 산업용 기판은 실리콘 웨이퍼, 패턴화 웨이퍼, 평판 디스플레이 및 자기 저장 디스크를 포함한다. 평탄화에 더하여, 연마 패드는 스크래치 또는 기타 웨이퍼 불균일성과 같은 과도한 수의 결점을 도입하지 않는 것이 필수적이다. 또한, 연마 패드의 평탄화 및 결점 성능이 전자 산업의 계속된 발전으로 더욱 크게 요구되고 있다.
- [0006] 예를 들어, 반도체의 생산은 전형적으로 화학 기계적 평탄화(CMP) 공정을 포함한다. 각각의 CMP 공정에서, 연마제-함유 연마 슬러리 또는 연마제-비함유 반응성 액체와 같은 연마 용액과 조합된 연마 패드는, 후속 층의 수율을 위해 평탄화하거나 편평성을 유지하는 방식으로 과도한 물질을 제거한다. 이러한 층들의 적층은 집적 회로를 형성하는 방식으로 조합된다. 이러한 반도체 장치의 조립은, 더 높은 작동 속도, 낮은 누설 전류 및 감소된 전력 소모를 갖춘 장치가 요구되는 데에 기인하여 계속해서 더욱 복잡해지고 있다. 장치 구조의 측면에서, 이것은 더욱 미세한 특징 기하구조 및 증가된 수의 금속화 수준으로 해석된다. 더 엄격한 장치 디자인 요건은, 패턴 밀도의 상응하는 증가와 함께 더욱 더 작은 선 간격을 채택하게 만들고 있다. 장치의 더 작은 규모 및 복잡성 증가는, 연마 패드 및 연마 용액과 같은 CMP 소모품을 더 많이 요구하게 만든다. 또한, 집적 회로의 최소 배선폭(feature size)이 감소함에 따라, 스크래칭과 같은 CMP-유래의 결점이 큰 문제가 되고 있다. 더욱이, 집적 회로의 필름 두께 감소는, 웨이퍼 기판에 허용가능한 형태를 제공하는 동시에 결점의 개선을 필요로 하며; 이러한 형태 요건은 더욱 엄격한 평탄성, 선 디싱(dishing) 및 작은 피처 정렬 부식 연마 규정을 요구한다.
- [0007] 전통적으로, 주조 폴리우레탄 연마 패드는, 집적 회로 제작에 사용되는 대부분의 연마 공정에 기계적 통합성 및 화학적 내성을 제공하였다. 예를 들어, 폴리우레탄 연마 패드는 인열을 견디기 위해 충분한 인열 강도; 연마 동안에 마모 문제를 피하기 위한 내마모성; 및 강한 산성 및 강한 부식성 연마 용액에 의한 공격을 견디기 위한 안정성을 갖는다. 유감스럽게도, 평탄화를 개선하는 경향이 있는 경질 주조 폴리우레탄 연마 패드는 결점을 증가시키는 경향이 있다.
- [0008] 미국 특허 공개 2005/0079806호에서 제임스(James) 등은, IC1000TM 폴리우레탄 연마 패드와 유사한 평탄화 능력을 갖지만 개선된 결점 성능을 가진 경질 폴리우레탄 연마 패드 계를 개시하고 있으며 - IC1000은 롬 앤드 하스 컴퍼니 또는 그의 계열 회사의 상표명이다. 유감스럽게도, 제임스 등의 연마 패드에 의해 달성되는 연마 성능은 연마 기판 및 연마 조건에 따라 변한다. 예를 들어, 이러한 연마 패드는 직접 STI(shallow trench isolation) 연마 응용과 같은 산화규소/질화규소 연마 응용 분야에 있어서 제한된 장점을 갖는다. 본 명세서의 목적을 위하여, 산화규소란 반도체 장치에서 유전체 형성에 유용한 산화규소, 산화규소 화합물 및 도핑된 산화규소 배합물을 가리키고, 질화규소란 반도체 분야에 유용한 질화규소, 질화규소 화합물 및 도핑된 질화규소 배합물을 가리킨다. 반도체 장치 제작에 유용한 규소 화합물은 여러 다른 방향으로 계속 발전하고 있다. 사용되고 있는 특정한 유형의 유전성 산화물은 다음을 포함한다: 테트라에틸오르소실리케이트의 분해로부터 형

성된 TEOS, HDP ("고-밀도 플라즈마") 및 SACVD ("대기압 이하 화학 증착").

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0009] 개선된 결점 성능과 조합하여 뛰어난 평탄화 능력을 가진 추가의 연마 패드가 계속 요구되고 있다. 특히, 평탄화 및 결점 연마 성능의 개선된 조합과 함께 산화물/SiN 연마에 적합한 연마 패드가 요망되고 있다.

발명의 구성 및 작용

[0010] 본 발명의 측면은 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위해 적절한 연마 패드를 제공하고, 이 연마 패드는 중합체 연마 돌기를 갖거나 연마제로 컨디셔닝할 시에 중합체 연마 돌기를 형성하는 상층 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 중합체 연마 돌기는 중합체 매트릭스로부터 뻗어 있고 연마 동안에 기판과 접촉할 수 있는 상층 연마 표면의 일부이며, 연마 패드는 상층 연마 표면의 마모 또는 컨디셔닝에 의해 중합체 매트릭스로부터 추가의 중합체 연마 돌기를 형성하고, 중합체 연마 돌기는 45중량% 이상의 경질 단편 및 6,500psi (44.8MPa) 이상의 벌크 극한 인장 강도를 가진 중합체 재료로부터 얻어지고 중합체 매트릭스는 경질 상 및 연질 상을 가진 2상 구조를 갖고, 2상 구조는 1.6 미만의 경질 상의 평균 면적 대 연질 상의 평균 면적 비율을 갖는다.

[0011] 본 발명의 다른 측면은 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위해 적절한 연마 패드를 제공하고, 이 연마 패드는 중합체 연마 돌기를 갖거나 연마제로 컨디셔닝할 시에 중합체 연마 돌기를 형성하는 상층 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 중합체 연마 돌기는 중합체 매트릭스로부터 뻗어 있고 연마 동안에 기판과 접촉할 수 있는 상층 연마 표면의 일부이며, 연마 패드는 상층 연마 표면의 마모 또는 컨디셔닝에 의해 중합체 매트릭스로부터 추가의 중합체 연마 돌기를 형성하고, 중합체 매트릭스는 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트로부터 유래된 중합체를 포함하고, 중합체 폴리우레탄은 폴리에테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택된 1종 이상을 포함하고, 중합체 연마 돌기는 50 내지 80중량% 경질 단편 및 6,500 내지 14,000psi (44.8 내지 96.5MPa)의 벌크 극한 인장 강도를 가진 중합체 재료로부터 얻어지고, 중합체 매트릭스는 경질 상 및 연질 상의 2상 구조를 갖고, 2상 구조는 1.6 미만의 경질 상의 평균 면적 대 연질 상의 평균 면적의 비율을 갖는다.

[0012] 본 발명의 다른 측면에서, 본 발명은 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위해 적절한 연마 패드를 제공하고, 이 연마 패드는 중합체 연마 돌기를 갖거나 연마제로 컨디셔닝할 시에 중합체 연마 돌기를 형성하는 상층 연마 표면을 가진 중합체 매트릭스를 포함하고, 상기 중합체 연마 돌기는 중합체 매트릭스로부터 뻗어 있고 기판과 접촉할 수 있는 상층 연마 표면의 일부이며, 중합체 매트릭스는 45중량% 이상의 경질 단편 및 폴리에테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 이들의 공중합체 및 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 중합체를 함유하고, 중합체 매트릭스는 2상 구조를 갖고; 상기 중합체는 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트 및 97 내지 125%의 OH 또는 NH₂ 대 NCO 화학양론 비를 가지며 미반응 NCO를 8.75 내지 12중량% 보유하는 PTMEG 또는 PTMEG/PPG 배합물로부터 유래된다.

[0013] 본 발명은 1종 이상의 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위해 적절한 연마 패드를 제공하고, 연마 패드는 중합체 매트릭스를 포함한다. 연마 패드는 HDP/SiN, TEOS/SiN 또는 SACVD/SiN과 같은 STI 응용 분야를 연마하고 평탄화하는 데 특히 적절하다. 본 발명 연마 패드의 벌크 재료 성질은 평탄화 및 결점 연마 성능 양쪽 모두에서 뜻밖의 장점을 가질 수 있다. 본 명세서의 목적을 위하여, 벌크 재료의 높은 인열 강도란 비-다공성 폴리우레탄 중합체와 같이 다공성의 의도적인 부가가 없는 중합체의 성질을 나타낸다. 종래, 재료의 순응성이 스크래칭을 감소시키고 낮은 결점 연마를 촉진하며, 재료의 강성도 또는 경도가 뛰어난 평탄화를 달성하는데 중요한 것으로 이해되었다. 본 발명에서, 2-상 구조와 조합하여 연마 패드의 벌크 극한 인장 강도의 증가는, 뛰어난 연마 성능을 촉진하는 방식으로 작동한다. 특히, 본 발명은 평탄화와 결점 성능을 조화시켜 넓은 범위의 연마 성능을 달성할 수 있다. 또한, 이러한 패드는 그들의 표면 구조를 유지함으로써 eCMP("전자화학 기계적 평탄화") 응용이 용이하다. 예를 들어, 패드를 관통하는 구멍뚫기, 전도성-라이닝 홈의 도입 또는 전도성 섬유 또는 금속 와이어와 같은 도체의 합체는, 패드를 eCMP 연마 패드로 변형시킬 수 있다.

[0014] 도 1을 참조하면, 중합체 연마 패드(10)는 중합체 매트릭스(12) 및 상층 연마 표면(14)을 포함한다. 연마 표면(14)은 다수의 중합체 연마 돌기(16)를 포함하거나 또는 연마 패드(10)의 웨이퍼 기판 제거율을 제어하기 위해 연마제로 컨디셔닝할 때 중합체 연마 돌기(16)를 형성한다. 본 명세서에서, 돌기는 연마 동안에 기판에 접촉할 수 있거나 접촉할 가능성을 가진 구조를 나타낸다. 전형적으로, 다이아몬드 컨디셔닝 디스크와 같은 경질 표면

으로 컨디셔닝하면, 연마 동안에 패드 위에 돌기를 형성한다. 이러한 돌기는 종종 공극 테두리 근처에 형성된다. 컨디셔닝을 주기적으로, 예컨대 각각의 웨이퍼 후에 30초 동안 또는 연속적으로 수행할 수 있긴 하지만, 연속적 컨디셔닝이 제거율 제어의 개선을 위해 정상-상태 연마 조건을 달성한다는 장점을 제공한다. 컨디셔닝은 전형적으로 연마 패드 제거율을 증가시키고, 연마 패드의 마모와 전형적으로 관련되는 제거율의 감퇴를 막는다. 컨디셔닝 이외에도, 홈 및 구멍이 슬러리 분배, 연마 균일성, 파편 제거 및 기관 제거율에 추가의 장점을 제공할 수 있다.

[0015] 중합체 연마 돌기(16)는 중합체 매트릭스(12)로부터 뺀어 있으며, 기관과 접촉되는 상측 연마 표면(14)의 일부를 나타낸다. 중합체 연마 돌기(16)는 높은 극한 인장 강도를 가진 중합체 재료로부터 얻어지고, 연마 패드(10)는 상측 연마 표면(14)의 마모 또는 컨디셔닝을 통해 중합체 매트릭스로부터 추가의 중합체 연마 돌기(16)를 형성한다.

[0016] 중합체 매트릭스의 극한 인장 강도는 어려운 연마 용도에 요구되는 산화규소 제거율, 내구성 및 평탄화를 용이하게 한다. 특히, 높은 인장 강도를 가진 매트릭스는 산화규소 제거율을 촉진하는 경향이 있다. 매트릭스는 바람직하게는 6500psi (44.8MPa) 이상의 벌크 극한 인장 강도를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 중합체 매트릭스는 6,500 내지 14,000psi (44.8 내지 96.5MPa)의 벌크 극한 인장 강도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 중합체 매트릭스는 6,750 내지 10,000psi (46.5 내지 68.9MPa)의 벌크 극한 인장 강도를 갖는다. 또한, 연마 데이터는 7,000 내지 9,000psi (48.2 내지 62MPa)의 벌크 극한 인장 강도가 웨이퍼를 연마하기 위해 특히 유용함을 나타낸다. 비충전 파단 신도는 전형적으로 200% 이상, 전형적으로 200 내지 500%이다. ASTM D412에 제시된 시험 방법 (버전 D412-02)은 극한 인장 강도 및 파단 신도를 결정하기 위해 특히 유용하다.

[0017] 극한 인장 강도에 추가로, 벌크 인열 강도 성질은 패드의 연마 능력에 기여한다. 예를 들어, 250 lb/in. (4.5×10^3 g/mm) 이상의 벌크 인열 강도 성질이 특히 유용하다. 바람직하게는, 매트릭스가 250 내지 750 lb/in. (4.5×10^3 내지 13.4×10^3 g/mm)의 벌크 인열 강도 성질을 갖는다. 가장 바람직하게는, 매트릭스가 275 내지 700 lb/in. (4.5×10^3 내지 12.5×10^3 g/mm)의 벌크 인열 강도 성질을 갖는다. ASTM D624-00e1에 제시된 데이터 분석 기술을 사용하는 ASTM D1938에 기재된 시험 방법 (버전 D1938-02)은 벌크 인열 강도를 결정하기 위해 특히 유용하다.

[0018] 벌크 인열 강도에 추가로, 연마 데이터를 예측하기 위하여 경질 단편의 융합열을 특징결정하는 시차 주사 열량계 ("DSC") 데이터가 유용할 수 있다. 본 명세서의 목적을 위하여, 경질 단편의 융합 열은 벌크 또는 비충전 재료를 위한 기준선 이하의 면적을 나타낸다. 전형적으로, DSC 용융 엔탈피는 25J/g 이상, 종종 25 내지 50J/g 범위이다.

[0019] 폴리우레탄, 및 제한된 혼화성을 가진 사슬 단편을 가진 기타 블록 또는 단편화 공중합체는, 각각의 블록 또는 단편의 성질에 의존한 성질을 가진 영역들로 분리되는 경향이 있다. 정렬된 경질 단편은 재료가 그의 원래 상태를 유지하는데 도움이 되는 반면, 이러한 재료의 엘라스토머 거동은, 비결정성 연질 단편 영역에서의 재구성을 통해 사슬 연장되는 다중상 형태에 기인된다.

[0020] 태핑(tapping) 모드 SPM을 통해 뚜렷한 경질상, 연질상 형태가 가시화될 수 있으며, 열 분석은 상의 혼합 정도를 나타낼 수 있다. 필수적으로 상 혼합이 존재하지 않는 경우에, 공중합체 물질은 순수한 중합체의 Tg와 일치하는 각각의 블록에 대해 뚜렷히 분리된 Tg를 나타낼 것이다. 순수한 재료의 Tg와 조합된 재료의 Tg 측정값을 사용함으로써 상 혼합 정도를 정량화할 수 있다. 이것은 Fox 방정식을 통해 혼합 범위에서 각각의 중합체의 중량 분율을 산출할 수 있도록 한다. 추가로, 재료가 덜 순수할 때 재료의 Tm이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 폴리우레탄 또는 블록 공중합체의 경우에, 더 순수한 경질 상은 연질 상도 더 순수하다는 것을 간접적으로 표시한다.

[0021] 전체 재료 형태 내에서 이러한 경질 및 연질 단편의 배열은 체계 내에서 각각의 블록 또는 단편의 양에 의존되고, 더 큰 부피의 재료는 일반적으로 연속 상으로 작동하는 반면, 더 작은 부피의 재료는 연속 상 내에서 섬을 형성한다. 고 인장 강도를 가진 본 발명의 패드에서, 이러한 재료는 45중량% 이상의 경질 단편을 함유한다. 그의 예는 50 내지 80중량% 경질 단편 및 55 내지 65중량% 경질 단편을 포함한다. 이러한 수준의 경질 단편에서, 경질 상은 일반적으로 그 안에 혼합된 어느 정도의 연질 상과 연속된다. 경질 물질은 연질 물질에 비해 CMP 공정에서 평탄화되기 위해 더욱 양호한 경향이 있으나, 이들은 웨이퍼 상에서 스크래치를 생성할 가능성이 더 높다. 본 명세서의 목적을 위하여, 경질 단편의 양(중량%)은 다양한 경도 시험장치, SAXS, SANS, SPM, DMA 및 DSC Tm 분석, 또는 출발 재료로부터의 이론적 계산을 포함한 다수의 분석 방법으로 결정될 수 있다.

실제로, 시험 방법의 조합이 가장 정확한 값을 제공할 수 있다. 본 발명의 패드에서, 웨이퍼 표면에서 결점을 생성할 수 있는 입자 주변에서 변형이 가능한, 대부분의 경질 매트릭스 내에서 충분히 큰 크기의 뚜렷한 연질상 영역이 존재한다.

[0022] 경질 단편의 양에 추가로, 연마 성능을 결정하기 위하여 뚜렷한 연질 상 대 뚜렷한 경질 상의 비율이 중요하다. AFM에 의해 표시되는 바와 같이, 경질 단편과 연질 단편이 더욱 혼합되어 있는 상 사이 면적은, 본 명세서의 목적을 위한 계산에서 제외된다. 예를 들어, 경질 상에 인접한 연질 상은 전형적으로, 뚜렷한 경질 상의 평균 크기 대 뚜렷한 연질 상의 평균 크기의 비율이 1.6 미만인 되는 크기를 갖는다. 예를 들어, 경질 상의 평균 면적 대 연질 상의 평균 면적의 비율은 1.5 미만, 또는 0.75 내지 1.5의 범위일 수도 있다. 또한, 연질 상은 이상적으로 40nm 이상의 평균 길이를 갖는다. 예를 들어, 연질 상을 위한 전형적인 평균 길이 범위는 40 내지 300nm 및 50 내지 200nm이다.

[0023] 전형적인 중합체 연마 패드 재료는 폴리카르보네이트, 폴리술폰, 나일론, 에틸렌 공중합체, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리에테르-폴리에스테르 공중합체, 아크릴 중합체, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 이민, 폴리우레탄, 폴리에테르 술폰, 폴리에테르 이미드, 폴리케톤, 에폭시, 실리콘, 그의 공중합체 및 그의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 중합체 재료는 폴리우레탄이고; 가장 바람직하게는 그것은 가교 폴리우레탄이 아니다. 본 명세서의 목적을 위하여, "폴리우레탄"은 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트로부터 유래된 생성물, 예를 들어 폴리에테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 그의 공중합체 및 그의 혼합물이다.

[0024] 주조 폴리우레탄 연마 패드는 반도체, 광학 및 자기 기판을 평탄화하기 위해 적절하다. 패드의 특별한 연마 성질은, 부분적으로 예비중합체 폴리올 및 다작용성 이소시아네이트의 예비중합체 반응 생성물로부터 생긴다. 예비중합체 생성물을 경화성 폴리아민, 경화성 폴리올, 경화성 알콜 아민 및 이들의 혼합물을 포함한 군에서 선택되는 경화제로 경화하여 연마 패드를 형성한다. 예비중합체 반응 생성물 중의 미반응 NCO에 대한 경화제의 비율을 제어하는 것이, 연마 동안에 다공성 패드의 결점 성능을 개선시킬 수 있다는 것을 알아내었다.

[0025] 중합체는 비-다공성, 다공성 및 충전된 연마 패드를 형성하기 위해 효과적이다. 본 명세서의 목적을 위하여, 연마 패드를 위한 충전제는 연마 동안에 제거하거나 용해시키는 고체 입자, 및 액체-충전 입자 또는 구를 포함한다. 본 명세서에서, 다공성은 기체-충전 입자, 기체-충전 구, 및 기타 수단, 예컨대 점성계 내로 기체를 기계적으로 거품을 일으키거나, 폴리우레탄 용융물 내에 기체를 주입하거나, 기체상 생성물과의 화학 반응을 사용하여 동일반응계에서 기체를 도입하거나, 용해된 기체가 기포를 형성하도록 압력을 낮추는 것과 같은 수단으로부터 형성된 공극을 포함한다. 연마 패드는 0.1부피% 이상의 다공도 또는 충전제 농도를 갖는다. 이러한 다공성 또는 충전제에 의해 연마 패드가 연마 동안에 연마 유체를 전달할 수 있다. 바람직하게는, 연마 패드는 0.2 내지 70부피%의 다공도 또는 충전제 농도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 연마 패드는 0.3 내지 65부피%의 다공도 또는 충전제 농도를 갖는다. 바람직하게는, 공극 또는 충전제 입자는 1 내지 100 μ m의 중량 평균 직경을 갖는다. 가장 바람직하게는, 공극 또는 충전제 입자는 10 내지 90 μ m의 중량 평균 직경을 갖는다. 발포 중공-중합체 미소구의 중량 평균 직경의 공칭 범위는 15 내지 90 μ m이다. 또한, 작은 공극 크기와 높은 다공성의 조합은 결점을 감소시키는데 특별한 장점을 가질 수 있다. 예를 들어, 연마 층의 25 내지 65 부피%를 구성하는 2 내지 50 μ m의 공극 크기가 결점의 감소를 촉진한다. 또한, 40 내지 60%의 다공성을 유지하는 것은 결점에 대해 특별한 장점을 가질 수 있다. 추가로, 산화물:SiN 선택성은 다공성 수준을 제어함으로써 종종 조절될 수 있으며, 더 높은 수준의 다공성이 더 낮은 산화물 선택성을 제공한다.

[0026] 바람직하게는, 중합체 재료는, 공중합체의 하나 이상의 블록이 풍부한 상으로 분리될 수 있는 블록 또는 단편화 공중합체이다. 가장 바람직하게는, 중합체 재료는 폴리우레탄이다. 본 명세서의 목적을 위하여, "폴리우레탄"은 이작용성 또는 다작용성 이소시아네이트로부터 유래된 생성물, 예를 들어 폴리에테르우레아, 폴리에스테르우레아, 폴리이소시아누레이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리우레탄우레아, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물이다. 패드의 연마 성질을 제어하기 위한 접근법은 그의 화학 조성을 바꾸는 것이다. 또한, 원료 및 제조 방법의 선택은, 연마 패드를 만들기 위해 사용된 재료의 최종 성질 및 중합체 형태에 영향을 미친다.

[0027] 바람직하게는, 우레탄 생성은 다작용성 방향족 이소시아네이트 및 예비중합체 폴리올로부터 이소시아네이트-말단 우레탄 예비중합체의 제조를 포함한다. 본 명세서의 목적을 위하여, 용어 예비중합체 폴리올은 디올, 폴리올, 폴리올-디올, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 예비중합체 폴리올은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜[PTMEG], 폴리프로필렌 에테르 글리콜[PPG], 에스테르-기체 폴리올, 예컨대 에틸렌 또는 부틸렌 아디페이트, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된다. 다작용성 방향족 이소

시아네이트의 예는 2,4-톨루엔 디이소시아네이트, 2,6-톨루엔 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트, 톨리딘 디이소시아네이트, 파라-페닐렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다작용성 방향족 이소시아네이트는 20중량% 미만의 지방족 이소시아네이트, 예컨대 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 시클로헥산디이소시아네이트를 함유한다. 바람직하게는, 다작용성 방향족 이소시아네이트는 15중량% 미만의 지방족 이소시아네이트 및 더욱 바람직하게는 12중량% 미만의 지방족 이소시아네이트를 함유한다.

[0028] 예비중합체 폴리올의 예는 폴리에테르 폴리올, 예컨대 폴리(옥시테트라메틸렌)글리콜, 폴리(옥시프로필렌)글리콜 및 이들의 혼합물, 폴리카르보네이트 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올 및 이들의 혼합물을 포함한다. 폴리올의 예를 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 이들의 혼합물을 포함한 저 분자량 폴리올과 혼합할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 예비중합체 폴리올을 폴리에테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리에스테르 폴리올, 폴리프로필렌 에테르 글리콜, 폴리카프로락톤 폴리올, 이들의 공중합체 및 혼합물을 포함한 군에서 선택한다. 예비중합체 폴리올이 PTMEG, 그의 공중합체 또는 그의 혼합물이라면, 이소시아네이트-말단 반응 생성물은 바람직하게는 8.0 내지 15.0중량%의 미반응 NCO 범위를 갖는다. PTMEG 또는 PPG와 배합된 PTMEG와 함께 형성된 폴리우레탄을 위하여, 가장 바람직한 중량 % NCO는 8.75 내지 12.0의 범위이고, 가장 바람직하게는 8.75 내지 10.0이다. PTMEG 계 폴리올의 특정한 예는 다음과 같다: 테라테인(Terathane)^(R) 2900, 2000, 1800, 1400, 1000, 650 및 250 (인비스타); 폴리메그(Polymeg)^(R) 2900, 2000, 1000, 650 (Lyondell); 폴리THF^(R) 650, 1000, 2000 (BASF); 및 저 분자량 중, 예컨대 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올 및 1,4-부탄디올. 예비중합체 폴리올이 PPG, 그의 공중합체 또는 그의 혼합물이라면, 이소시아네이트-말단 반응 생성물은 가장 바람직하게는 7.9 내지 15.0중량%의 미반응 NCO 범위를 갖는다. PPG 폴리올의 특정한 예는 다음과 같다: 아르콜(Arcol)^(R) PPG-425, 725, 1000, 1025, 2000, 2025, 3025 및 4000 (바이엘); 보라놀(Voranol)^(R) 1010L, 2000L 및 P400 (다우); 데스모펜(Desmophen)^(R) 1110BD, 어클레임(Acclaim)^(R) 폴리올 12200, 8200, 6300, 4200, 2200 (양쪽 생성물 모두 바이엘로부터 얻어짐). 예비혼합물 폴리올이 에스테르, 그의 공중합체 또는 혼합물이라면, 이소시아네이트-말단 반응 생성물은 가장 바람직하게는 6.5 내지 13.0의 미반응 NCO 범위를 갖는다. 에스테르 폴리올의 특정한 예는 다음과 같다: 밀에스테르(Millester) 1, 11, 2, 23, 132, 231, 272, 4, 5, 510, 51, 7, 8, 9, 10, 16, 253 (폴리우레탄 스페셜티 컴퍼니 인코포레이티드); 데스모펜(Desmophen)^(R) 1700, 1800, 2000, 2001KS, 2001K², 2500, 2501, 2505, 2601, PE65B (바이엘); 루코플렉스(Rucoflex) S-1021-70, S-1043-46, S-1043-55 (Bayer).

[0030] 전형적으로, 예비중합체 반응 생성물을 경화성 폴리올, 폴리아민, 알콜아민 또는 이들의 혼합물과 반응시키거나 경화시킨다. 본 명세서의 목적을 위하여, 폴리아민은 디아민 및 기타 다작용성 아민을 포함한다. 경화성 폴리아민의 예는 방향족 디아민 또는 폴리아민, 예컨대 4,4'-메틸렌-비스-o-클로로아닐린[MBCA], 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린) [MCDEA]; 디메틸티오톨루엔디아민; 트리메틸렌글리콜 디-p-아미노벤조에이트; 폴리에테트라메틸렌옥사이드 디-p-아미노벤조에이트; 폴리에테트라메틸렌옥사이드 모노-p-아미노벤조에이트; 폴리프로필렌옥사이드 디-p-아미노벤조에이트; 폴리프로필렌옥사이드 모노-p-아미노벤조에이트; 1,2-비스(2-아미노페닐티오)에탄; 4,4'-메틸렌-비스-아닐린; 디에틸톨루엔디아민; 5-tert-부틸-2,4- 및 3-tert-부틸-2,6-톨루엔디아민; 5-tert-아밀-2,4- 및 3-tert-아밀-2,6-톨루엔디아민 및 클로로톨루엔디아민을 포함한다. 임의로, 예비중합체의 사용을 피하는 하나의 혼합 단계로 연마 패드를 위한 우레탄 중합체를 제조하는 것이 가능하다.

[0031] 연마 패드를 제조하기 위해 사용되는 중합체의 성분들은, 얻어지는 패드 형태가 안정하고 쉽게 재생될 수 있도록 선택되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 4,4'-메틸렌-비스-o-클로로아닐린 [MBCA]을 디이소시아네이트와 혼합하여 폴리우레탄 중합체를 형성할 때, 모노아민, 디아민 및 트리아민의 수준을 제어하는 것이 종종 유리하다. 모노-, 디- 및 트리아민의 비율을 제어하는 것은, 화학 비율 및 얻어지는 중합체 분자량을 불변하는 범위 내에서 유지하는데 기여한다. 또한, 일관된 제조를 위하여 항-산화제와 같은 첨가제 및 물과 같은 불순물을 제어하는 것이 종종 중요하다. 예를 들어, 물은 이소시아네이트와 반응하여 기체상 이산화탄소를 형성하기 때문에, 물 농도를 제어하는 것은 중합체 매트릭스 내에 공극을 형성하는 이산화탄소 기포의 농도에 영향을 미칠 수 있다. 외래의 물과 이소시아네이트의 반응은 사슬 연장제와 반응하기 위해 이용가능한 이소시아네이트를 감소시

키고, 따라서 가교 수준 (과다한 이소시아네이트 기가 존재한다면) 및 얻어지는 중합체 분자량 수준과 함께 화학양론을 변화시킨다.

[0032] 폴리우레탄 중합체 재료가, 톨루엔 디이소시아네이트 및 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜과 방향족 디아민의 예비중합체 반응 생성물로부터 바람직하게 형성된다. 가장 바람직하게는, 방향족 디아민이 4,4'-메틸렌-비스-o-클로로아닐린 또는 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린)이다. 바람직하게는, 예비중합체 반응 생성물은 6.5 내지 15.0중량%의 미반응 NCO를 갖는다. 미반응 NCO 범위 내에 있는 적절한 예비중합체의 예는 에어테인(Airthane)^(R) 예비중합체 PET-70D, PHP-70D, PET-75D, PHP-75D, PPT-75D, PHP-80D (에어 프러덕츠 앤드 케미칼스 인코포레이티드 제조) 및 애디프렌(Adiprene)^(R) 예비중합체, LFG740D, LF700D, LF750D, LF751D, LF753D, L235 (켄투라 제조)를 포함한다. 또한, 배합 결과로서 적절한 % 미반응 NCO 수준에 도달하기 위하여 상기 기재된 것 이외의 다른 예비중합체의 배합물이 사용될 수 있다. 상기 기재된 다수의 예비중합체, 예컨대 LFG740D, LF700D, LF750D, LF751D 및 LF753D는 0.1중량% 미만의 자유 TDI 단량체를 갖고 종래의 예비중합체에 비해 더욱 일관된 예비중합체 분자량 분포를 가진 저-자유 이소시아네이트 예비중합체이고, 따라서 뛰어난 연마 특징을 가진 연마 패드의 형성을 촉진한다. 개선된 예비중합체 분자량 불변성 및 저 자유 이소시아네이트 단량체는 더욱 규칙적인 중합체 구조를 제공하고, 연마 패드 불변성의 개선에 기여한다. 대부분의 예비중합체를 위하여, 저 자유 이소시아네이트 단량체는 바람직하게는 0.5중량% 미만이다. 또한, 전형적으로 높은 수준의 반응 (즉, 각각의 말단에서 디이소시아네이트에 의해 캡형성된 하나 이상의 폴리올) 및 높은 수준의 자유 톨루엔 디이소시아네이트 예비중합체를 가진 "통상적인" 예비중합체가 유사한 결과를 산출해야 한다. 또한, 저 분자량 폴리올 첨가제, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 부탄디올 및 트리프로필렌 글리콜은 예비중합체 반응 생성물의 중량% 미반응 NCO의 제어를 촉진한다.

[0033] 중량% 미반응 NCO를 제어하는 것에 추가로, 경화제 및 예비중합체 반응 생성물은 전형적으로 90 내지 125%, 바람직하게는 97 내지 125%의 OH 또는 NH₂ 대 미반응 NCO 화학양론 비를 갖고; 가장 바람직하게는 100 초과 내지 120%의 OH 또는 NH₂ 대 미반응 NCO 화학양론 비를 갖는다. 예를 들어, 101 내지 115% 범위의 미반응 NCO를 가진 형성된 폴리우레탄이 뛰어난 결과를 제공하는 것으로 보인다. 이러한 화학양론은 화학양론 수준의 원료를 제공함으로써 직접적으로, 또는 고의적으로 또는 외래의 수분에 노출시켜 물과 NCO 일부를 반응시킴으로써 간접적으로 달성될 수 있다.

[0034] 연마 패드가 폴리우레탄 재료라면, 연마 패드는 바람직하게는 0.4 내지 1.3g/cm³의 밀도를 갖는다. 가장 바람직하게는, 폴리우레탄 연마 패드는 0.5 내지 1.25g/cm³의 밀도를 갖는다.

[0035] 실시예 1

[0036] 예비중합체를 위해 50℃에서, 그리고 MBCA를 위해 116℃에서, 우레탄 예비중합체로서 다양한 양의 이소시아네이트를 4,4'-메틸렌-비스-o-클로로아닐린[MBCA]와 혼합함으로써 중합체 패드 재료를 제조하였다. 특히, 다양한 톨루엔 디이소시아네이트[TDI]와 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜[PTMEG] 예비중합체는 상이한 성질을 가진 연마 패드를 제공하였다. 사슬 연장제와 예비중합체를 혼합하기 전 또는 후에, 우레탄/다작용성 아민 혼합물을 중공 중합체 미소구 (악조노블에 의해 제조된 익스팬셀(EXPANCEL)^(R) 551DE20d60 또는 551DE40d42)와 혼합하였다. 미소구는 5 내지 200μm의 범위와 함께 15 내지 50μm의 중량 평균 직경을 가졌고, 고 전단 혼합장치를 사용하여 대략 3,600rpm에서 배합하여 혼합물 중에서 미소구를 고르게 분포하였다. 최종 혼합물을 금형으로 옮기고, 약 15분동안 겔로 만들었다.

[0037] 이어서, 금형을 경화 오븐에 놓고 다음과 같은 주기로 경화시켰다: 주변 온도로부터 104℃의 경화 온도까지 상승되는 30분, 104℃에서 15분 및 1시간반, 21℃로 감소된 경화 온도에서 2시간. 성형품을 얇은 판으로 "잘라내고", 큰-채널 또는 홈을 실온에서 표면에 기계가공하였으며 - 고온에서의 "잘라냄"은 표면의 거친 정도를 개선할 수도 있다. 표에 나타난 바와 같이, 샘플 1 내지 3은 본 발명의 연마 패드를 나타내고, 샘플 A 내지 J는 비교예를 나타낸다.

표 1

배합물	예비중합체 %NCO	경화제:NCO 비율	공극 수준, 중량% 엑스펜셀 551DE20d60 미소구	과단신도, % ASTM D412-02	윤배 (NMP) 팽윤 ASTM F2214-02
1-1	8.75-9.05	105	3.21	90	1.92
1-2	8.75-9.05	105	2.14	145	2.12
1-3	8.75-9.05	105	1.07	210	2.32
A-1	8.75-9.05	95	3.21	100	1.61
A-2	8.75-9.05	95	2.14	130	1.61
A-3	8.75-9.05	95	1.07	180	1.64
B-1	8.75-9.05	85	3.21	75	1.56
B-2	8.75-9.05	85	2.14	95	1.55
B-3	8.75-9.05	85	1.07	130	1.59

[0038]

[0039]

모든 샘플은 캄투라로부터의 아디프렌™ LF750D 우레탄 예비중합체를 함유하고 - 배합물은 TDI 및 PTMEG의 블렌드를 함유한다. 시험 전에 패드 샘플을 50% 상대 습도에서 25℃에서 5일동안 놓아둠으로써 조절하면, 인장 시험의 반복가능성을 개선하였다.

[0040]

표 1은 상이한 화학양론 비 및 다양한 양의 중합체 미소구를 가진 폴리우레탄 주조물의 과단 신도를 나타낸다. 상이한 화학양론 비는 폴리우레탄의 가교 양을 제어한다. 또한, 중합체 미소구 양의 증가는 물리적 성질을 일반적으로 저하시키지만, 연마 결점 성능을 개선시킨다. 충전된 재료의 얻어지는 과단 신도 성질은 연마 성능의 명백한 지표를 나타내는 것으로 생각되지 않는다. 샘플의 n-메틸-피롤리돈 내 팽윤 값은 팽윤 정도가 배합물의 연마 성능의 지표임을 나타내었다. 1.67 이상의 팽윤 값을 가진 배합물(초기 직경을 초과한 팽윤된 재료 직경의 비율)은 개선된 연마 결과를 제공한다 (사실상, 재료가 용해될 수 있다). 팽윤이 너무 적은 샘플은 불량한 연마 성능의 강한 지표를 나타내었다. 그러나, n-메틸-피롤리돈에 용해된 샘플은, 허용가능한 연마 결과 및 허용불가능한 연마 결과를 모두 제공하였다 - 즉, 연마 결과의 명백한 지표가 아님.

[0041]

표 2는 85, 95 및 105% 화학양론비의 다양한 NCO량을 가진 일련의 폴리우레탄 주조물을 제공한다.

표 2

샘플	예비중합체	예비중합체 중량%NCO	경화제:NCO 비율	중량% 미소구
1	LF750D	8.75-9.05	105	0
2	LF751D	8.9-9.2	105	0
3	LF753D	8.45-8.75	105	0
A	LF750D	8.75-9.05	95	0
B	LF750D	8.75-9.05	85	0
A'	LF750D	8.75-9.05	95	0
C	L325	8.95-9.25	85	0
C'	L325	8.95-9.25	85	0
D	LF600D	7.1-7.4	95	0
E	LF950A	5.9-6.2	95	0
F	LF751D	8.9-9.2	95	0
G	LF753D	8.45-8.75	95	0
H	LF751D	8.9-9.2	85	0
I	LF753D	8.45-8.75	85	0
J	L325	8.95-9.25	95	0

[0042]

[0043]

샘플은 캄투라로부터의 아디프렌™ LF600D, LF750D, LF751D, LF753D, LF950A 우레탄 TDI-PTMEG 예비중합체, 또는 캄투라로부터의 아디프렌 L325 H₁₂MDI/TDI - PTMEG 예비중합체를 함유하였다. DMA 데이터는 일부 샘플이 소량의 PPG 뿐만 아니라 PTMEG를 함유할 수도 있음을 암시하였다.

[0044]

예비중합체를 질소 기체 블랭킷 하에 가열하여 점도를 낮추고, 이어서 MBCA와 원하는 경화제:NCO 비율로 손으로 혼합하고 탈기시켰다. 이어서, 샘플을 1/16" (1.6mm) 두꺼운 원판으로 손으로 주조하였다. 이어서, 주조된 재료를 100℃의 오븐에서 16시간 동안 놓아두고 경화를 완성하였다. 트라우저 인열(trouser tear) 샘플을 다이로 절단하기 보다는 금형 내에 직접 주조하였으며, 이것은 ASTM D1938-02에 의해 규정된 것보다 다소 두꺼웠다.

[0045]

실시예 2

[0046] 도 2A 내지 2D는 SPM 기술을 사용하여 영상화된 폴리우레탄 4개 샘플을 도시한다. 이러한 기술을 변형하여, 그들의 경도를 기초로 하여 샘플의 상이한 영역에서의 차이를 증폭시켰으며, 이것은 경질 및 연질 상을 영상화할 수 있다. 실험을 수행하기 위하여 낮은 스프링 상수를 가진 FESP 팁을 사용하여 추가의 감도를 제공하였다. 분석되어지는 모든 샘플에 대한 실험 동안에 모든 샘플링 매개변수를 일정하게 유지하였다. 영상을 수집하기 위하여 0.8의 설정점 비율을 선택하였다. 각각의 샘플에 대한 2가지 영상은, 좌측에서 샘플 상 분포 및 우측에서 동일한 영역에 대한 상응하는 형태를 보여준다.

[0047] 도 2A 및 2B (샘플 1 및 2)는, 경질 상 및 연질 상의 뚜렷한 2개 상 구조를 가진 폴리우레탄에 상응하고, 가장 순수한 경질 상 대 가장 순수한 연질 상의 비율은 1.6 미만이다. 도 2c(샘플 B)는 뚜렷한 2-상 구조가 결여되어 있다. 도 2d(샘플 H)는 인열 강도를 증가시키기 위해 필요한 가장 순수한 경질 상의 양에 비하여 가장 순수한 연질 상이 충분히 결여되어 있다.

[0048] 가장 순수한 경질 상에 대한 가장 밝은 부분과 가장 순수한 연질 상에 대한 가장 어두운 부분에 의해 정의된 면적은, 도 2a 내지 2d로부터 각각의 방향에서 가장 가까운 1/16"인 것으로 측정되었다 [밝은 부분과 어두운 부분의 끝 사이에 있는 회색 음영에 의해 표시되는 바의, 혼합된 경질 및 연질 단편을 가진 영역을 측정 및 계산에서 제외하였다] 이어서, 전환 인자 1/16" = 12.5 nm를 사용하여 측정을 나노미터로 전환하였다. 세로 길이와 폭 길이를 서로 곱하여 가장 순수한 경질 상 및 가장 순수한 연질 상의 대략적인 면적을 구하였다. 표 3a 내지 3d는 각각 도 2A 내지 2D에 상응한다.

표 3a

샘플 1 경질 세로 길이	샘플 1 경질 폭 길이	샘플 1 연질 세로 길이	샘플 1 연질 폭 길이	샘플 1 경질 면적	샘플 1 연질 면적
25	25	25	25	625	625
25	25	37.5	25	625	937.5
37.5	37.5	37.5	25	1406.25	937.5
62.5	50	50	25	3125	1250
50	37.5	62.5	25	1875	1562.5
37.5	25	75	25	937.5	1875
50	25	37.5	12.5	1250	468.75
50	25	50	12.5	1250	625
87.5	37.5	62.5	12.5	3281.25	781.25
87.5	37.5	62.5	12.5	3281.25	781.25
62.5	25	62.5	12.5	1562.5	781.25
50	12.5	75	12.5	625	937.5
50	12.5	87.5	12.5	625	1093.75
75	12.5	87.5	12.5	937.5	1093.75
총합				21406.25	13750

[0049]

표 3b

샘플 2 경질 세로 길이	샘플 2 경질 폭 길이	샘플 2 연질 세로 길이	샘플 2 연질 폭 길이	샘플 2 경질 면적	샘플 2 연질 면적
37.5	37.5	62.5	62.5	1406.25	3906.25
87.5	75	62.5	50	6562.5	3125
62.5	50	50	37.5	3125	1875
62.5	50	125	75	3125	9375
75	50	50	25	3750	1250
75	50	87.5	37.5	3750	3281.25
100	62.5	87.5	37.5	6250	3281.25
62.5	37.5	125	50	2343.75	6250
87.5	37.5	62.5	25	3281.25	1562.5
87.5	37.5	62.5	25	3281.25	1562.5
100	37.5	125	37.5	3750	4687.5
75	25	112.5	25	1875	2812.5
125	37.5	100	12.5	4687.5	1250
100	25	175	12.5	2500	2187.5
125	25	50	37.5	3125	1875
총합				52812.5	48281.25

[0050]

표 3c

샘플 B 경질 세로 길이	샘플 B 경질 폭 길이	샘플 B 연질 세로 길이	샘플 B 연질 폭 길이	샘플 B 경질 면적	샘플 B 연질 면적
25	25	25	12.5	625	312.5
37.5	12.5	25	12.5	468.75	312.5
25	12.5	25	12.5	312.5	312.5
25	12.5	25	12.5	312.5	312.5
62.5	37.5	50	12.5	2343.75	625
37.5	37.5	25	12.5	1406.25	312.5
12.5	12.5	37.5	12.5	156.25	468.75
50	12.5	25	12.5	625	312.5
50	25	12.5	12.5	1250	156.25
75	25	25	12.5	1875	312.5
25	25	25	12.5	625	312.5
37.5	12.5	25	12.5	468.75	312.5
50	25	25	12.5	1250	312.5
25	25	25	12.5	625	312.5
			총합	12343.75	4687.5

표 3d

샘플 H 경질 세로 길이	샘플 H 경질 폭 길이	샘플 H 연질 세로 길이	샘플 H 연질 폭 길이	샘플 H 경질 면적	샘플 H 연질 면적
112.5	100	62.5	62.5	11250	3906.25
100	87.5	50	37.5	8750	1875
75	62.5	37.5	25	4687.5	937.5
75	62.5	62.5	37.5	4687.5	2343.75
62.5	50	25	12.5	3125	312.5
37.5	25	75	25	937.5	1875
62.5	37.5	75	25	2343.75	1875
62.5	25	112.5	37.5	1562.5	4218.75
62.5	25	100	25	1562.5	2500
62.5	25	112.5	25	1562.5	2812.5
100	37.5	112.5	25	3750	2812.5
75	25	87.5	12.5	1875	1093.75
125	37.5	50	25	4687.5	1250
100	12.5	100	25	1250	2500
			총합	52031.25	30312.5

각각의 샘플에 대해 값들을 합하고, 가장 순수한 경질 상의 합 대 가장 순수한 연질 상의 합의 비율을 표 3e에서 결정하였다.

표 3e

	샘플 1	샘플 2	샘플 B	샘플 H
면적 비 경질/연질	1.56	1.09	2.63	1.72

본 발명의 샘플을 위하여, 가장 순수한 경질 상의 합 대 가장 순수한 연질 상의 합의 면적 비는 1.6 미만이다.

표 4

샘플	예비중합체	화확양론비	샘플 명	T _m , 피크 T °C	융합열 J/g	계산된 % 경질 단편	J/계산된 g 경질 단편
B	LF750D	85	24A u	227.57	23.87	56.7	42.1
B	LF750D	85	24A u	227.28	24.73	56.7	43.6
B	LF750D	85	24A u	227.51	25.15	56.7	44.3
1	LF750D	105	24B u	231.31	31.57	59.8	52.8
1	LF750D	105	24B u	233.03	29.43	59.8	49.2
1	LF750D	105	24B u	231.6	30.29	59.8	50.7
H	LF751D	85	24C u	238.1	25.69	57.4	44.8
H	LF751D	85	24C u	237.9	28.11	57.4	49.0
H	LF751D	85	24C u	237.83	28.21	57.4	49.2
2	LF751D	105	24D u	241.37	32.6	60.4	54.0
2	LF751D	105	24D u	241.22	35.82	60.4	59.3
2	LF751D	105	24D u	240.85	35.61	60.4	58.9
I	LF753D	85	24E u	228.52	22.84	55.4	41.2
I	LF753D	85	24E u	229.42	17.37	55.4	31.4
I	LF753D	85	24E u	228.54	23.16	55.4	41.8
3	LF753D	105	24F u	233.35	25.6	58.5	43.8
3	LF753D	105	24F u	236.3	28.77	58.5	49.2
3	LF753D	105	24F u	232.73	30.13	58.5	51.5
B	LF750D	85	24A c	227.86	23.78	56.7	41.9
B	LF750D	85	24A c	227.17	23.79	56.7	41.9
B	LF750D	85	24A c	227.56	23.87	56.7	42.1
1	LF750D	105	24B c	231.38	29.75	59.8	49.8
1	LF750D	105	24B c	231.9	30.98	59.8	51.8
1	LF750D	105	24B c	231.55	32.12	59.8	53.7
H	LF751D	85	24C c	238.19	28.7	57.4	50.0
H	LF751D	85	24C c	239.24	26.54	57.4	46.2
H	LF751D	85	24C c	240.59	28.37	57.4	49.4
2	LF751D	105	24D c	240.93	34.07	60.4	56.4
2	LF751D	105	24D c	241.21	33.2	60.4	55.0
2	LF751D	105	24D c	239.58	28.77	60.4	47.6
I	LF753D	85	24E c	228.15	23.84	55.4	43.0
I	LF753D	85	24E c	227.57	22.73	55.4	41.0
I	LF753D	85	24E c	228.35	24.26	55.4	43.8
3	LF753D	105	24F c	232.71	27.97	58.5	47.8
3	LF753D	105	24F c	232.82	29.98	58.5	51.3
3	LF753D	105	24F c	232.62	28.94	58.5	49.5

[0056]

[0057]

표 4는 경질 단편의 피크 용점, 재료의 융합 열(J/g), 계산된 경질 단편 퍼센트, 및 경질 단편의 계산된 J/g을 나타낸다. -90℃에서 5분동안 등온으로 유지시켜 초기 평형화시킨 다음, -90℃로부터 300℃까지 10℃/분 상승 속도로 올리면서, 표준 셀을 사용하여 샘플을 TA 장치 Q1000 V9.4 DSC 위에서 분석하였다. 하나의 샘플 세트를 제조된 바와 같이 시험한 반면, 다른 샘플 세트는 시험에 앞서서 5일 동안 온도/습도 챔버에 유지시켰다.

[0058]

본 발명의 샘플은 높은 피크 용점 및 높은 융합열(J/g 샘플) 뿐만 아니라 더 높은 융합열(J/경질 단편의 계산된 그램)을 나타낸다. 높은 피크 용점 및 높은 융합열 양쪽 모두가 높은 경질 상 순도의 지표이다; 유사하게, 연질 단편 영역은 더욱 순수하고 더욱 큰 크기인 것으로 예상될 수 있다.

[0059]

도 3은 DSC T_m 및 융합열 데이터를 계산하기 위한 시험 방법을 나타낸다. TA 인스트루먼트 유니버설 분석 2000을 사용하여 "피크" 면적을 계산하였으며, 피크 적분 연산방식을 위해 선형 기준선이 적합하다. "피크"의 한쪽 위에서 비교적 직선 부위에 끝점을 수동으로 삽입하였으며, 하한점은 185℃ 근처이고 상한점은 240℃ 근처이다. "피크" 최대값 및 "피크" 면적 값을 소프트웨어에 의해 계산하였다.

[0060]

표 5는 다양한 아디프렌 폴리우레탄 예비중합체 및 MBCA로부터 만들어진 비충전 벌크 엘라스토머의 인장 및 인열 성질을 나타낸다. 충전된 재료에서와 같이, 과단 신도는 연마 성능의 명백한 지표가 아니다. 그러나, 인열 강도는 낮은 결점 연마 성능과 상관관계를 갖고, 높은 인열 강도는 낮은 결점을 제공한다.

표 5

샘플	경화제 : NCO 비율	파단 인장 강도, psi/MPa ASTM D412-02	중간 파단 신도 -- 비중전중합제, ASTM D412-02	평균 인열 강도 lb/in- (g/mm x 10 ³) ASTM D1938- 02 D624-00e1	평균 인열 강도 lb/in- (g/mm x 10 ³) ASTM D470
1	105	7120/49	313	297 (5.5)	
2	105	7413/51	328	336 (6.0)	
3	105	7187/50	303	312 (5.6)	
A	95	7100*/49*	230*		140* (2.5)
B	85	7617/52	192	146 (2.6)	
A'	95	6930/48	217		
C	85	8603/59	292		
C'	85	9468/65	320		
D	95	6700*/46*	290*		115* (2.0)
E	95	5500*/38*	350*		125* (2.2)
F	95	7500*/52*	230*		145* (2.6)
G	95	7500*/52*	230*		130* (2.3)
H	85	8111/56	235	189 (3.4)	
I	85	7252/50	210	159 (2.8)	
J	95	8800*/61*	260*		112* (2.0)

*는 캡투라 문헌으로부터의 값이다.

실시예 3

80mil(2.0mm) 두께 및 22.5인치 (57cm) 직경의 패드를 실시예 1의 공정으로 제조된 케이크로부터 잘라내었다. 패드는 SP2150 폴리우레탄 서브패드와 함께 20mil(0.51mm) 폭, 30mil(0.76mm) 깊이 및 70mil(1.8mm) 피치의 원형 홈 패턴을 포함하였다. 5psi (34.5KPa), 75rpm 압반 속도 및 50rpm 캐리어 속도에서 압반 위에서 스피드햄-IPEC 472 도구로 연마하여, 상이한 패드들에 대해 비교용 연마 데이터를 제공하였다. 연마는 키닉(kinik) CG 181060 다이아몬드 컨디셔너에 의존한다. 시험 웨이퍼는, 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티어리얼스 CMP 테크놀로지로부터 셀렉시스(Celexis)TM CX2000A 세리아-함유 슬러리의 평탄화 측정용인 TEOS 시트 웨이퍼, 질화규소 시트 웨이퍼 및 1HDP MIT 패턴 웨이퍼를 포함한다.

표 6

배합물 명칭	화학양론비	공극 크기	공극 수준, g/100g 배합물	공극 수준, 첨가 부피, cc/100g 배합물	밀도, g/cc	쇼어 D 경도 *
B-1	85	소	3.21	54	0.697	50.4
B-3	85	소	1.07	18	0.952	61.8
B-3	85	중	0.75	18	0.967	60.3
B-1	85	중	2.25	54	0.689	49.2
A-2	95	중	1.5	36	0.829	55.7
A-2	95	소	2.14	36	0.642	43.5
A-1	95	소	3.21	54	0.764	52.9
A-3	95	중	0.75	18	0.977	60.5
A-3	95	소	1.07	18	0.983	61.9
A-1	95	중	2.25	54	0.676	48.0
B-2	85	소	2.14	36	0.828	57.1
B-2	85	중	1.5	36	0.827	54.9
1-1	105	소	3.21	54	0.580	45.0
1-2	105	소	2.14	36	0.780	49.0
1-3	105	소	1.07	18	0.960	60.0
1-1	105	중	2.25	54	0.610	42.0
1-2	105	중	1.5	36	0.810	54.0
1-3	105	중	0.75	18	0.960	59.0
IC1000 A2	87	중	1.6	38	0.800	55.0

6개의 50mil (1.3mm) 샘플을 시험하고 적층하기 전에 25℃에서 50% 상대습도에서 5일동안 놓아둠으로써 패드 샘플을 조절하면, ASTM D 2240-05를 사용한 쇼어 D 경도 시험의 반복가능성 및 ASTM 1622-03에 의한 밀도를 개선하였다.

표 6은 주어진 사슬 연장제 대 이소시아네이트의 화학양론 비, 공극 크기 및 수준, 및 얻어지는 밀도 및 쇼어 D 경도를 가진 배합물을 나타낸다. 작은 크기 및 중간 크기 공극을 상이한 중량 수준으로 첨가하여, 계산된 공극 부피 및 측정된 배합물 밀도로 표시되는 것과 동일한 부피 하중을 달성하였다.

표 7은 압반 1 위에서 실험 패드 배합물 및 셀렉시스TM CX2000으로 웨이퍼를 연마하고, 이어서 폴리텍스TM 폴리

우레탄 합성다공성 연마 패드(롬 앤드 하스 일렉트로닉 머티어리얼스 CMP 인코포레이티드)로 압반 2 위에서 버핑 단계를 행한 후에 생성된 TEOS 및 SiN 제거율에 대해 옵티-프로브(Opti-Probe) 2600 도량 데이터를 포함한다. 세리아 입자 오염을 제거하는 웨이퍼 표면으로부터 약 500Å의 SiN을 제거하기 위하여 웨이퍼를 HF 에칭한 후에 SEM비전™ G2 검토토 콤파스(Compass)™ 300을 사용하여 금이 간 무늬 및 스크래치를 정량화하고, 이것을 더욱 명백히 하기 위하여 결점을 "장식"하였다.

표 7

배합물 명칭	평균 TEOS RR	평균 SiN	금이 간 무늬, 스크래치	선택성 TEOS/SiN
B-1	5883	376	35.8	15.7
B-3	5421	442	59.9	12.3
B-3	5140	522	53.0	9.8
B-1	5689	361	48.0	15.8
A-2	6008	613	53.0	9.8
A-2	6189	529	54.8	11.7
A-1	6402	675	61.0	9.5
A-3	5823	957	151.8	6.1
A-3	5346	230	11	23.2
A-1	6043	428	135.7	14.1
B-2	5904	430	373.0	13.7
B-2	5543	369	73.5	15.0
1-1	7309	1496	33.0	4.9
1-2	6903	610	19.0	11.3
1-3	6082	284	0.7	21.4
1-1	6819	683	126.0	10.0
1-2	6676	576	86.0	11.6
1-3	6225	266	2.0	23.4
IC1000 A2	6005	296	100.0	20.3

[0068]

발명의 효과

[0069]

상기 데이터는, 본 발명의 높은 인열 강도 연마 패드를 사용하여 더욱 낮은 결점 수준이 가능하다는 것을 예증한다. 이러한 결과는 작은 공극을 사용한 배합물에서 특히 현저하다. 또한, 본 발명의 패드를 사용하여 넓은 범위의 TEOS/SiN 선택성을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0001]

도 1은 비-다공성 연마 패드의 돌기를 보여주는 개략적인 단면도를 나타낸다.

[0002]

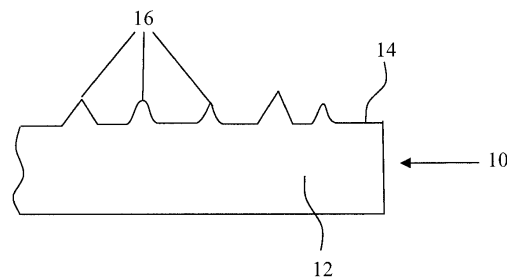
도 2a 내지 도 2d는 각각 샘플 1, 2, B 및 H의 AFM 그래프를 나타낸다.

[0003]

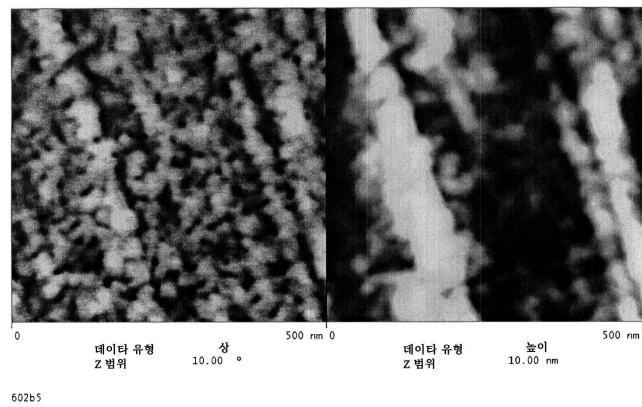
도 3은 DSC 데이터를 결정하기 위한 시험 방법을 나타낸다.

도면

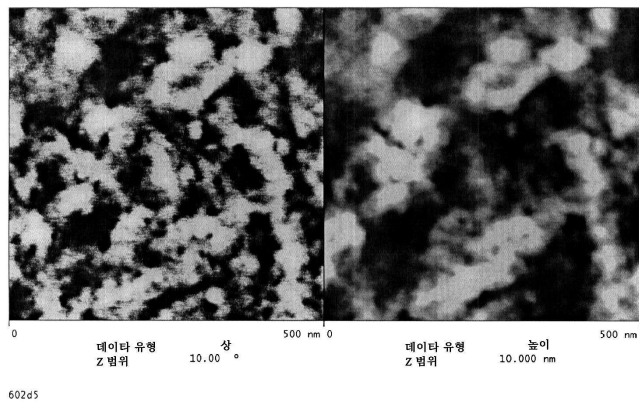
도면1



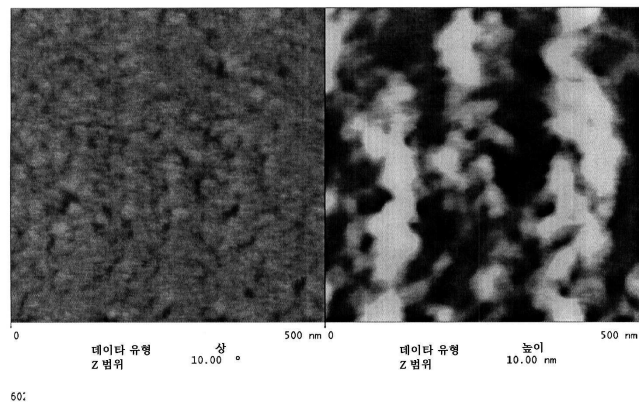
도면2a



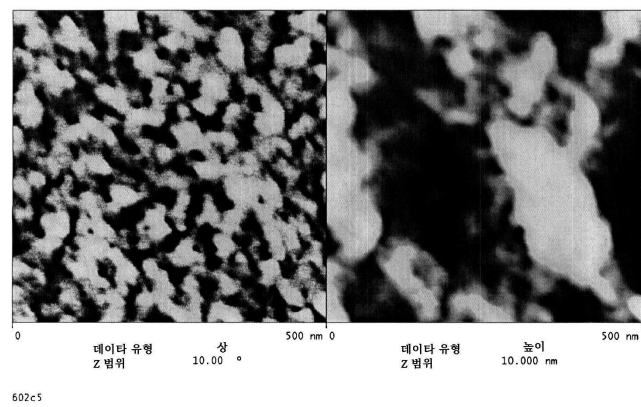
도면2b



도면2c



도면2d



도면3

