

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-89193

(P2019-89193A)

(43) 公開日 令和1年6月13日(2019.6.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 4 B 37/24 (2012.01)	B 2 4 B 37/24 C	3 C 1 5 8
C 0 8 G 18/40 (2006.01)	C 0 8 G 18/40	4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/44 (2006.01)	C 0 8 G 18/40 O 8 1	4 J 1 2 7
C 0 8 G 18/75 (2006.01)	C 0 8 G 18/44	5 F 0 5 7
C 0 8 G 18/67 (2006.01)	C 0 8 G 18/75 O 8 0	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-214337 (P2018-214337)	(71) 出願人	504089426
(22) 出願日	平成30年11月15日(2018.11.15)		ローム アンド ハース エレクトロニッ
(31) 優先権主張番号	15/815, 121		ク マテリアルズ シーエムピー ホウル
(32) 優先日	平成29年11月16日(2017.11.16)		ディングス インコーポレイテッド
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 デラウェア州 1 9 7 1
			3、ニューアーク、ベルビュー・ロード
			4 5 1
		(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国
		(72) 発明者	マシュー・アール・ガディンスキ
			アメリカ合衆国、デラウェア 1 9 7 1 3
			、ニューアーク、ベルビュー・ロード 4
			5 1
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 CMP研磨パッドのための高いUV透過率を有する脂肪族UV硬化ポリウレタン光学的終点検出窓

(57) 【要約】

【課題】硬度又はその欠損にかかわらず、湿潤時に優れた耐久性を示す終点検出窓を提供する。

【解決手段】半導体基板から選択される基板を研磨するためのケミカルメカニカル（CMP）研磨パッドであって、脂環式ジカルバミン酸エステルを介して450～2,000の平均分子量を有するポリエーテル、ポリカーボネート若しくはポリエステル鎖に結合した2つの（メタ）アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー、又はその脂環式ウレタンオリゴマーと、脂肪族開始剤との反応混合物の硬化生成物である1以上の終点検出窓を有するCMP研磨パッドを含み、ウレタンマクロモノマー中の総イソシアネート含量が3.3～10重量%の範囲であり、そして、更に、該組成物が、5重量%未満の未反応（メタ）アクリレートモノマーを含み、かつ、未反応イソシアネートを実質的に含有しないCMP研磨パッドとする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁性基板、光学基板及び半導体基板の少なくとも 1 つから選択される基板を研磨するためのケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッドであって、脂環式ジカルバミン酸エステルを介してポリエーテル、ポリカーボネート若しくはポリエステル鎖に結合した 2 つの (メタ) アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー、又はその脂環式ウレタンオリゴマーと脂肪族開始剤との反応混合物の硬化生成物である 1 以上の終点検出窓を有する CMP 研磨パッドを含み、ウレタンマクロモノマー中の総イソシアネート含量が 3.3 ~ 10 重量%の範囲であり、そして、更に、該組成物が、5 重量%未満の未反応 (メタ) アクリレートモノマーを含み、かつ、未反応イソシアネートを実質的に含有しない、CMP 研磨パッド。

10

【請求項 2】

直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの脂環式ジカルバメートが、 $C_6 \sim C_{18}$ 脂環式基を含有する、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

【請求項 3】

直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの脂環式ジカルバメートが、 $C_{10} \sim C_{16}$ 脂環式基を含有する、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

【請求項 4】

直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの脂環式ジカルバメートが、ポリマージオールの活性水素と、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、又はイソホロンジイソシアネートから選択される脂環式ジイソシアネートとの反応生成物である、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

20

【請求項 5】

直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーが、450 ~ 2,000 の平均分子量を有するポリエーテル、ポリカーボネート又はポリエステル鎖を有するポリマージオールのカルバメートを含む、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

【請求項 6】

直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーが、600 ~ 1,500 の平均分子量を有するポリエーテル、ポリカーボネート又はポリエステル鎖を有するポリマージオールのカルバメートを含む、請求項 5 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

30

【請求項 7】

ポリマージオールが、ポリプロピレングリコール；ポリエチレングリコール；ポリテトラメチレングリコール；ポリカーボネート基含有ジオール；又はそれらのブロックコポリマー若しくは混合物を含む、請求項 5 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

【請求項 8】

2 つの (メタ) アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーが、2 ~ 10 個の脂環式ジカルバメート基を含み、かつ、1,000 ~ 10,000 の重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

40

【請求項 9】

2 つの (メタ) アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーが、エステル化形態で、ヒドロキシル官能性アルキル (メタ) アクリレートを含む、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

【請求項 10】

脂肪族開始剤が光開始剤であり、そして、光開始剤の量が、反応混合物の総固形分重量に基づいて、0.05 ~ 0.5 重量%、又は、好ましくは、0.08 ~ 0.15 重量%の範囲である、請求項 1 に記載のケミカルメカニカル (CMP) 研磨パッド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、紫外（UV）透過性終点検出窓のための配合物、1以上の終点検出窓を有するケミカルメカニカル研磨パッド（CMP研磨パッド）、及びCMP研磨パッドを使用したCMP研磨のための方法に関する。より具体的には、本発明は、脂環式ジカルバミン酸エステルを介してポリエーテル、ポリカーボネート若しくはポリエステル鎖に結合した2つの（メタ）アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー、又はその脂環式ウレタンオリゴマーと、脂肪族開始剤、例えば光開始剤又は熱開始剤、例えばアゾービスイソブチロニトリル（AIBN）との反応混合物を含む組成物、並びに、前記反応混合物の硬化生成物である1以上の終点検出窓を有するCMP研磨パッド並びにその製造法及び使用法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ケミカルメカニカル平坦化、又はケミカルメカニカル研磨（CMP）は、集積回路及び他の電子デバイス用基板、例えば半導体ウェーハを含む、導電材料、半導体材料及び誘電材料の複数薄膜の1以上を平坦化するために一般的に使用されている。平坦化は、面荒れ、材料凝集、結晶格子損傷、傷及び層又は材料の汚染といった望ましくない表面トポグラフィや表面欠陥を取り除く上で有用である。従来のCMPにおいては、基板はキャリアアッセンブリ上に搭載され、CMP装置内で研磨パッドと接触するように配置される。キャリアアッセンブリは、外部駆動力によってパッドを基板に対して動かし（例えば、回転させ）つつ、CMP研磨パッドに基板を押し付けることによって、制御された圧力を基板に加える。それと同時に、ウェーハとCMP研磨パッドとの間に提供される研磨媒体（例えば、スラリー）が、パッド表面と研磨媒体との化学的かつ機械的作用によって基板表面を研磨及び平坦化するように作用する。

20

【0003】

CMP研磨において提示される1つの課題は、いつ基板が所望の程度まで研磨されたかを決定することである。その場で研磨終点を決定するための方法が開発されてきた。その場での光学的終点決定技術は、2つの基本的なカテゴリー、すなわち、（1）レーザー光源からの光のような単一波長での反射光学信号をモニタリングすること、又は（2）多波長からの反射光学信号をモニタリングすることに分けることができる。光学的終点に使用される典型的な波長としては、可視スペクトル（例えば、400～700nm）、紫外スペクトル（300～400nm）、及び赤外スペクトル（例えば、700～1000nm）内の波長が挙げられる。光学信号のモニタリングにおいては、基板表面における組成が或る材料から他の材料へと変化するにつれて、基板の反射率が変化する。それゆえ、この反射率の変化を利用して、CMP研磨終点を決定する。例えば、分光計を使用して、光学スペクトルの可視域内の反射光の強度スペクトルを取得し、スペクトル全体を使用しながら研磨終点を検出してきた。これらの光学的終点測定技術に対応するために、終点検出窓を有するCMP研磨パッドが開発されてきた。しかしながら、終点検出窓を含有する従来のポリマーは、しばしば、300～425nmの波長を有する光に曝露されたとき望ましくない分解を示す。更に、CMP研磨パッドで使用するための公知の終点検出窓材料は、400nm未満の波長における透過度が低い。したがって、400nm以下の波長において十分な透過度を有し、かつ、400nm未満の波長でそのような放射に曝露されたときに過度に分解することのない、終点検出窓材料に対する需要が依然としてある。

30

40

【0004】

マイクロスクラッチ又はチャターマークなどの研磨欠陥を低減するための低い透過度の問題の1つの解決策は、脂肪族窓材料をもっと使用することであった。例えば、Fukudaらに対して付与された米国特許第7,927,183号には、CMP研磨パッドの少なくとも1つの窓部分が300～400nmの波長の全範囲で30%以上の光透過度を示す、研磨パッドが開示されている。Fukudaの終点検出窓材料は、2重量%以下の芳香族環密度を有するポリウレタン樹脂を含む。そのような脂肪族イソシアネートを含むポリウレタン材料は、広範な光スペクトルにわたって改善された光透過度を提供するこ

50

とができる。残念なことに、F u k u d aに開示された脂肪族ポリウレタン終点検出窓は、要求水準の高いCMP研磨パッド用途に求められる必要な耐久性を欠いている。特に、成型品から剥がされるCMP研磨パッドが、物品内にプラグとして埋め込まれ、又は配置された窓材料を含有する場合、剥がすこと自体が窓表面を摩耗し、損傷する。更に、剥がすことの代替案、例えば、個々の窓を、それらを収容するように適合されたパッド内のへこみに形成し、設けることは、実行するのに時間がかかることがわかっており、窓のパッドへの接着の問題も生じ得る。加えて、ポリウレタン窓材料は、研磨用のパッド表面に微構造を形成するためにコンディショニングディスクを使用するCMP研磨パッドコンディショニングによって摩耗した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、パッドコンディショニングにおいて摩耗の影響を受けることなく300～400nmにおいて許容される紫外(UV)透過を有し、使用の際の窓とパッドとの間の接着が改善され、窓を形成するために剥がすことなく、ソフトパッドとハードパッドのいずれに対しても迅速な窓のカスタマイズを可能にする、CMP研磨パッドに使用するための耐久性のある終点検出窓材料を提供すべく、努力を重ねてきた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明の開示

本発明の一側面において、終点検出窓組成物は、脂環式ジカルバミン酸エステルを介してポリエーテル、ポリカーボネート若しくはポリエステル鎖に結合した2つの(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー、又はその脂環式ウレタンオリゴマーと、脂肪族開始剤、例えば脂肪族光開始剤又は脂肪族熱開始剤との反応混合物を含み、ウレタンマクロモノマー中の総反応及び未反応イソシアネート含量は3.3～10重量%、又は、好ましくは、4～9重量%の範囲であり、そして、更に、該組成物は、5重量%未満、又は、好ましくは、2重量%未満の未反応(メタ)アクリレートモノマーを含み、かつ、更に、未反応イソシアネートを実質的に含有しない。

【0007】

本発明の終点検出窓組成物に従う、直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの脂環式ジカルバメートは、 $C_6 \sim C_{18}$ 、又は、好ましくは、 $C_{10} \sim C_{16}$ 脂環式基、好ましくは、メチレンジシクロヘキシル又はジシクロヘキシル基を含有する、終点検出窓組成物。

【0008】

本発明の終点検出窓組成物に従う、開始剤は、光開始剤、好ましくは、カンファーキノン又は他の脂肪族開始剤である、終点検出窓組成物。

【0009】

本発明の終点検出窓組成物に従う、開始剤の量は、反応混合物の総固形分重量に基づいて、0.05～0.5重量%、又は、好ましくは、0.08～0.15重量%の範囲である、終点検出窓組成物。

【0010】

1. 本発明の第二の側面において、磁性基板、光学基板及び半導体基板の少なくとも1つから選択される基板を研磨するためのケミカルメカニカル(CMP)研磨パッドは、脂環式ジカルバミン酸エステルを介してポリエーテル、ポリカーボネート若しくはポリエステル鎖に結合した2つの(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー、又はその脂環式ウレタンオリゴマーと、脂肪族開始剤、好ましくは、光開始剤、例えばカンファーキノン、との反応混合物の硬化生成物である1以上の終点検出窓を有する、CMP研磨パッド、好ましくはポリウレタンフォームパッドを含み、ウレタンマクロモノマー中の総(反応及び未反応)イソシアネート含量は3.3～10重量%、又は、好ましくは、4～9重量%の範囲であり、そして、更に、該組成物は5重量%未満、又は、好ましくは、2重量%未満の未反応(メタ)アクリレートモノマーを含み、かつ、未反

10

20

30

40

50

応イソシアネートを実質的に含有しない。

【0011】

2. 上記項目1のとおりの本発明のCMP研磨パッドに従い、直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの脂環式ジカルバメートは、 $C_6 \sim C_{18}$ 、又は、好ましくは、 $C_{10} \sim C_{16}$ 脂環式基、好ましくは、メチレンジシクロヘキシル又はジシクロヘキシル基を含有する、CMP研磨パッド。

【0012】

3. 上記項目1又は2のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの脂環式ジカルバメートは、ポリマージオールの活性水素と、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、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から選択される脂環式ジイソシアネート、又は、好ましくは、メチレンビス-シクロヘキシルイソシアネート(4, 4'-ジシクロヘキシル-メタンジイソシアネート)、との反応生成物である、ケミカルメカニカル研磨パッド。

10

【0013】

4. 上記項目1、2、又は3のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーは、 $450 \sim 2,000$ 、又は、好ましくは、 $600 \sim 1500$ の平均分子量を有するポリエーテル、ポリカーボネート又はポリエステル鎖を有するポリマージオールのカルバメートを含む、ケミカルメカニカル研磨パッド。

20

【0014】

5. 項目4のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、ポリマージオールのカルバメートは、ポリプロピレングリコール；ポリエチレングリコール；ポリテトラメチレングリコール；ポリカーボネート基含有ジオール、例えば脂肪族ポリカーボネートのジオール、例えば、ポリ(トリメチレンカルボネート)のジオール；又はそれらのブロックコポリマー若しくは混合物のカルバメートを含む、ケミカルメカニカル研磨パッド。

【0015】

6. 項目1、2、3、4又は5のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、2つの(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーは、 $2 \sim 10$ 個、又は、好ましくは、 $2 \sim 4$ 個の脂環式ジカルバメート基を含み、かつ、 $1,000 \sim 10,000$ 、又は、好ましくは、 $1,100 \sim 8,000$ の重量平均分子量を有する、ケミカルメカニカル研磨パッド。

30

【0016】

7. 上記項目1、2、3、4、5又は6のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、2つの(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーは、エステル化形態で、ヒドロキシル官能性アルキル(メタ)アクリレートを含む、ケミカルメカニカル研磨パッド。

【0017】

8. 上記項目7のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、ヒドロキシル官能性アルキル(メタ)アクリレートは、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキルアクリレート、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキルメタクリレート、又はグリセロール(メタ)アクリレート、好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキルメタクリレート、例えばヒドロキシエチルメタクリレートから選択される、ケミカルメカニカル研磨パッド。

40

【0018】

9. 上記項目1、2、3、4、5、6、7又は8のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、(メタ)アクリレート末端基の量は、2つの(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの総重量に基づいて、 $4 \sim 19$ 重量%、又は、好ましくは、 $7 \sim 15$ 重量%、又は、より好ましくは、 $9 \sim 14$ 重量%の範囲である、ケミカルメカニカル研磨パッド。

【0019】

50

10. 上記項目1、2、3、4、5、6、7、8、又は9のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、反応混合物は、第三級アミン含有共開始剤又は促進剤、好ましくは、N-メチルジエタノールアミン又はトリエチレンジアミンを更に含む、ケミカルメカニカル研磨パッド。

【0020】

11. 上記項目1～10のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、脂肪族開始剤の量は、反応混合物の総固形分重量に基づいて、0.05～0.5重量%、又は、好ましくは、0.08～0.15重量%の範囲である、ケミカルメカニカル研磨パッド。

【0021】

12. 上記項目1～11のいずれか1項のとおりの本発明のケミカルメカニカル研磨パッドに従い、1以上の終点検出窓は20～70、又は、好ましくは、20～55のショアD硬度ASTM D2240-15 (2015)を有する、ケミカルメカニカル研磨パッド。

【0022】

本発明の第三の側面において、上記項目1～12のいずれか1項のとおりCMP研磨パッドを製造する方法は、反応混合物を形成する工程；終点検出窓に合うように適合された厚さ及び外形寸法を各々有する1以上の開孔部又は開口部を有するCMP研磨パッドを、好ましくは、その中に開口部をスタンピング又はパンチングすることによって提供する工程；CMP研磨パッドを、表面を平らにして、その研磨表面を上に向け、着脱可能テープ、例えばフルオロポリマー又はポリテトラフルオロエチレン裏打ちテープ、感圧接着剤を有するガラスプレート、及び／又は吸引から選択される封止バックングによりCMP研磨パッド下に設置する工程；前記1以上の開口部の各々に反応混合物を、反応混合物がCMP研磨パッドの研磨表面に対して1mm以内で水平になるように充填する工程；透過性の平坦な膜又はガラスプレートを、充填された開口部に被せて配置する工程、又は窒素ガスなどの不活性な低酸素環境を提供する工程；及び、反応混合物を、紫外(UV)光又はUV光を含む光を放出する光源を用いて、例えば1～30分間、又は、好ましくは、2～15分間硬化する工程を含む。

【0023】

先の段落に述べたとおりの本発明のCMP研磨を行う方法に従う、反応混合物を形成する工程は、ポリマージオールを乾燥する工程；好ましくは、65～85℃に加熱しながら、脂環式ジイソシアネートとポリマージオールとを、1.9:1～3.2:1、又は、好ましくは、1.98:1～2.5:1のモル比で反応させて、直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーを形成する工程；次いで、好ましくは、65～85℃に加熱しながら、ヒドロキシル官能性アルキル(メタ)アクリレートと直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーとを、0.98:1～1.4:1、又は、好ましくは、0.999:1～1.12:1のモル比で反応させて、(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーを形成する工程を含む、CMP研磨を行う方法。

【0024】

先の2段落に述べたとおりの本発明のCMP研磨を行う方法に従う、反応混合物を形成する工程は、好ましくは、光又はUV放射の非存在下で、(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーと1以上の開始剤、好ましくは、光開始剤、又は、より好ましくは、光開始剤及び共開始剤又は促進剤とを、均一な反応混合物が生じるまで混合する工程を更に含む、CMP研磨を行う方法。

【発明を実施するための形態】

【0025】

特段の指示がない限り、温度及び圧力の条件は、周囲温度及び標準気圧である。記載される範囲はすべて、閾値を包含し、かつ組み合わせ可能である。

【0026】

特段の指示がない限り、括弧を含有する用語は、択一的に、括弧書きが存在しないと

10

20

30

40

50

た場合のその用語全体及び括弧を省いた用語、並びに各々の選択肢の組み合わせをいう。したがって、「(ポリ)イソシアネート」という用語は、イソシアネート、ポリイソシアネート、又はそれらの混合物をいう。

【0027】

すべての範囲は、閾値を包含し、かつ組み合わせ可能である。例えば、「50～3000 c P s の範囲、又は100以上のc P s」という用語は、50～100 c P s、50～3000 c P s 及び100～3000 c P s の各々を含むことになる。

【0028】

本明細書において使用される場合、「ASTM」という用語は、ASTM International (West Conshohocken, PA) の刊行物をいう。

10

【0029】

本明細書において使用される場合、「カルバメート」という用語は、イソシアネート基 R N C O とアルコール R ' O H との反応生成物である、ウレタン又は (- R N C O O R ' -) 基をいう。

【0030】

本明細書において使用される場合、特段の指示がない限り、「分子量」又は「平均分子量」という用語は、その製造業者によって報告されている所与の材料についての式量を意味する。平均分子量は、所与の材料中の分子の分布、例えばポリマー分布について報告された分子量をいう。

【0031】

20

本明細書において使用される場合、「(メタ)アクリレート末端基の量」という用語は、そのような(メタ)アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー中に存在する「 $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}-$ 」又は「 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ 」基の重量%で表した量をいう。

【0032】

本明細書において使用される場合、「NCO含量」、「%NCO」又は「イソシアネート含量」という用語は、所与の直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー中の、ヒドロキシル官能性アルキル(メタ)アクリレートと反応してそこに(メタ)アクリレート末端基を形成する前の未反応又は遊離イソシアネート基の量をいう。

【0033】

30

本明細書において使用される場合、反応混合物の「化学量論」という用語は、所与の反応混合物中のNCO基のモル当量対OH基のモル当量の数の比をいう。

【0034】

本明細書において使用される場合、「反応イソシアネート」という用語は、既にウレタンを形成しており、かつ、そのウレタン中にNCO部分を含むが、イソシアネート若しくはポリマージオールの対応するヒドロカルビル又は活性水素置換基を含まない、イソシアネート基、又はその含量を意味する。本明細書において使用される場合、「未反応イソシアネート」という用語は、まだ活性水素と反応していないジイソシアネート中のNCOH部分、又はその含量をいう。

【0035】

40

本明細書において使用される場合、「ポリウレタン」という用語は、二官能性又は多官能性イソシアネートに由来する重合生成物、例えばポリエーテル尿素、ポリイソシアヌレート、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリウレタン尿素、それらのコポリマー及びそれらの混合物をいう。

【0036】

本明細書において使用される場合、「半導体ウェーハ」という用語は、半導体基板、例えば、パターン化されていない半導体若しくはパターンを有するもの、半導体デバイス、種々のレベルの相互接続のための種々のパッケージ(シングルチップウェーハ又はマルチチップウェーハを含む)、発光ダイオード(LED)用基板、又ははんだ接続を必要とする他のアセンブリを包含することが意図されている。

50

【0037】

本明細書において使用される場合、「半導体基板」という用語は、半導体材料を含む任意の構造物を意味するものと定義される。半導体基板は、半導体デバイス、及び、半導体デバイスの活性部分若しくは操作可能部分を含む1以上の半導体層又は構造を有する任意の基板を含む。

【0038】

本明細書において使用される場合、「半導体デバイス」という用語は、少なくとも1つのマイクロ電子デバイスの作製後、又は作製中の半導体基板をいう。

【0039】

本明細書において使用される場合、「ショアD硬度」及び「ショアA硬度」という用語は、ASTM D2240-15 (2015)「Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness」に従って所与の時間後に測定された場合の所与の材料の硬度値である。硬度は、それぞれD又はAプローブを備えたRex Hybrid硬度試験器(Rex Gauge Company, Inc., Buffalo Grove, IL)で測定された。4つの試料を積層して硬度測定毎に入れ換え；そして、硬度試験の再現性を改善するために、試験する各標本を、ASTM D2240-15 (2015)に概説される方法を試験及び使用する前に50パーセントの相対湿度中に23℃で5日間置くことによってコンディショニングした。

10

【0040】

本明細書において使用される場合、「SG」又は「比重」という用語は、本発明に従う研磨パッド又は層から切り出された長方形の重量／体積比をいう。

20

【0041】

本明細書において使用される場合、「固形分」という用語は、その物理的状态がなんであれ、使用条件で揮発しない水又はアンモニア以外の任意の材料を意味する。したがって、使用条件で揮発しない液体反応体は、「固形分」とみなされる。

【0042】

本明細書において使用される場合、「未反応イソシアネートを実質的に含有しない」という用語は、所与の組成物が、2,000ppm以下、又は、好ましくは、1,000ppm以下の任意のイソシアネート基を含むことを意味する。

30

【0043】

本明細書において使用される場合、「tanデルタ(tanδ)」という用語は、上記のようにDMAによって求められた所与の材料の G^2/G' 値を意味する。tanデルタ(tanδ)のピーク値は、所与の材料のT_g又はガラス転移温度に相当する。

【0044】

本明細書において使用される場合、所与の材料の「T_g」又は「ガラス転移温度」という用語は、その材料のtanデルタがDMA試験でピークを示す温度をいう。試料を、6.5mm幅及び36mm長で切り出した。ARES G2張力レオメーター(tensional rheometer)又はRheometric Scientific RDA3(共にTA instruments製)を、ASTM D5279-13「Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Torsion」(2013)に従って使用した。ギャップセレーションは、20mmとした。機器分析パラメーターを、前負荷100g、歪み0.2%、振動速度10ラジアン／秒、及び温度上昇速度3℃／分で-100℃～150℃に設定した。

40

【0045】

本明細書において使用される場合、所与の波長における「%透過度(DPT)」又は「複光路式透過度」又は「DPT」という用語は、終点検出窓に関して本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される場合、以下の方程式を用いて求められる：

$$DPT = (IW_{Si} - IW_D) \div (IA_{Si} - IA_D)$$

50

式中、 $I W_{S i}$ 、 $I W_D$ 、 $I A_{S i}$ 、及び $I A_D$ は、Verity SP2006 Spectral Interferometer (SD1024Fスペクトルグラフ、キセノンフラッシュランプ及び3mm光ファイバークーブルを含む)を使用して、3mm光ファイバークーブルの発光面を、起点において終点検出窓の第一面に対して(かつ垂直に)設置し、窓の厚さ T_W に光を向け、そして、第一面と実質的に平行する終点検出窓の第二面に対して設置された表面から窓の厚さ T_W を通過して反射して戻ってきた光の強度を起点において測定することによって測定され；式中、 $I W_{S i}$ は、起点から窓を通過して、窓の第二面に対して設置されたシリコンブランケットウェーハの表面から反射して窓を通過して起点に戻ってきた光の強度の測定値であり；式中、 $I W_D$ は、起点から窓を通過して、黒体の表面から反射して窓を通過して起点に戻ってきた光の強度の測定値であり；式中、 $I A_{S i}$ は、起点から終点検出窓の厚さ T_W に等価な空気の厚さを通過して、3mm光ファイバークーブルの発光面に垂直に設置されたシリコンブランケットウェーハの表面から反射し、そして、反射して空気の厚さを通過して起点に戻ってきた光の強度の測定値であり；そして、式中、 $I A_D$ は、3mm光ファイバークーブルの発光面での黒体から反射された光の強度の測定値である。

10

【0046】

本明細書において使用される場合、「400nmにおける%透過度」という用語は、400nmの波長を有する光について終点検出窓によって示される%透過度である。

【0047】

本明細書において使用される場合、「研磨媒体」という用語は、添付の特許請求の範囲において、粒子含有研磨溶液及び非粒子含有研磨溶液、例えば砥粒不含及び反応性液体研磨溶液を包含する。

20

【0048】

本明細書において使用される場合、「UV限界」という用語は、200nm～800nmの範囲におけるゼロ透過から最高透過までの段階の半値における波長として定義される。

【0049】

本明細書において使用される場合、「窓変色」という用語は、加速UV安定性測定から測定される。この測定のためには、6mm径に設定された窓材料の特定の径領域が、365nmのピーク強度を有する高強度のUV-A光に短期間曝露される。この強度と期間は、典型的なパッド寿命中の窓のUV曝露に対応するように選択される。例えば、曝露される光の強度が330+/-30mW/平方cm(365nmにおける)である場合、45秒の曝露が、典型的なパッド寿命に対応する(CMP研磨で使用するフラッシュランプの約6,000,000フラッシュ)。変色は、被分析窓のUV曝露領域の窓透過対非曝露窓の透過の比から測定される。

30

【0050】

本明細書において使用される場合、「重量%」という用語は、重量パーセントを表す。

【0051】

本発明によれば、(メタ)アクリレート末端基を有するフリーラジカル又はUV硬化直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの終点検出窓は、湿潤時、300～400nmの波長において高い%透過度を提供する。本発明の終点検出窓をCMP研磨パッド試料に注形してコンディショニングした後、相対的に柔軟な終点検出窓は、優れたUV透過を実証した。CMP研磨パッドのコンディショニングは、一般に、パッド表面を摩耗し、コンディショニングにおいてそれらの表面上にテクスチャが形成するにつれて、終点検出窓透明度を低下させると予想される。UV硬化性樹脂(光開始剤を含有する)においても、また熱開始剤硬化終点検出窓においても同様に、パッドコンディショニングに対する終点検出窓応答の改善が観察された。更に、本発明の終点検出窓材料は、液体として容易に取り扱われ、そして、これを、例えば非付着又は着脱可能テープを開孔部の下に設けた後に、CMP研磨パッド内の開孔部へ分注して、硬化させることによって、終点検出窓材料を変形することなくその場で硬化させることができる。

40

50

【0052】

本発明者らは、本発明の終点検出窓が湿潤コンディショニング下で保持されるので、その硬度が以前に考えられていたよりも低くなり得ることを発見した；本発明の終点検出窓は、湿潤コンディショニング時及び湿潤CMP研磨中を通じて耐久性を持続する。本発明の反応混合物は、十分な耐久性を持つ終点検出窓の形成を可能にするので、ハードケミカルメカニカル研磨（CMP研磨）パッド、例えば40～90のショアD硬度ASTM D2240-15（2015）を有するパッドとしての用途がある。もっと硬い（よりTgの高い）終点検出窓は、マクロモノマー鎖中に反復カルボネート基を含有するポリマージオール、又はより短鎖のポリマージオール（1：1 NCO：OHモル比での%NCOが上がる）の脂環式ジカルバメートを有する本発明の反応混合物から得られる。加えて、当該反応混合物は、ショアA硬度（ASTM D2240-15（2015））がより良好な硬度尺度となる柔軟なCMP研磨パッド用のより柔軟な（Tgの低い）終点検出窓の形成を可能にする。より柔軟な終点検出窓は、ポリエーテル基を有するポリオールサブユニット、又はより高い分子量（例えば、1,200以上）のより長鎖のポリマージオール（1：1 NCO：OHモル比での%NCOが下がる）を含む本発明の反応混合物から得られる。

10

【0053】

本発明によれば、ポリウレタンCMP研磨パッドへの混和性を改善するウレタンでもある直鎖脂環式ウレタンマクロモノマー中の（メタ）アクリレート末端基は、それらの芳香族対応物よりも不飽和の少ない脂肪族アクリレート又はメタクリレートを含む。その脂肪族（メタ）アクリレート末端基は、二重結合、カルボニル、又は芳香族環といった限定された不飽和官能基を含有し、したがって、光学的透明性及び良好なUV透明性を提供する。

20

【0054】

本発明によれば、完全硬化終点検出窓を実現するための配合において可能な最少量のイソシアネート及びメタクリレートを使用することにより、UVスペクトルのより低い波長における透過が改善される（透過率損失（ λ_{UV0} ）が低下）。これは、ジオール：イソシアネートモル比を好ましい1：2に設定して遊離NCO基を回避すること、及び、イソシアネート：（メタ）アクリレートモル比を好ましい1：1に設定することによって達成することができる。かくして、究極限界はジオール：イソシアネートモル比1：2に可能な最低%NCOによって定義付けられ、それは実行可能な最高ジオール分子量を選択することによって決まる；その結果は、より柔軟な終点検出窓である。したがって、相対的に柔軟な終点検出窓が十分に耐久性であり、酸化物除去などのハードパッド用としてもCMP研磨コンディショニングに耐えることが見出された。

30

【0055】

本発明に従う直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーを形成するために使用される混合物は脂肪族ポリマージオール（例えばポリプロピレングリコール、ポリカーボネート含有ジオール、又はポリテトラメチルエチレングリコール）を含み、脂肪族ポリマージオールは脂肪族イソシアネート（例えば4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート（H12MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI））を用いて、任意選択的にイソシアネート過剰で末端封止される。本発明の直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーは、ヒドロキシル官能性アルキル（メタ）アクリレート、例えばC₁～C₄ヒドロキシルアルキルアクリレート、C₁～C₄ヒドロキシルアルキルメタクリレート、又はグリセロール（メタ）アクリレート、好ましくは、C₁～C₄ヒドロキシルアルキルメタクリレート、好ましくは、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）から選択されるもので更に末端封止される。（メタ）アクリレートは過剰に存在してよい。かくして、配合物は、脂肪族光開始剤、例えばカンファーキノンで、好ましくは、第三級アミン系共開始剤又は促進剤、例えばN-メチルジエタノールアミンでも硬化される。

40

【0056】

本発明の反応混合物は、芳香族ジイソシアネート又はポリイソシアネートを含有しない

50

か、又は実質的に含有しない（反応混合物の総固形分重量に基づいて10,000ppm未満）。芳香族ジイソシアネート又はポリイソシアネートは、それから製造されたポリウレタンの400nm以下の波長における%透過度を減じる。

【0057】

上記項目1～12のいずれか1項に従って記載されているとおりの、終点検出窓を製造するための本発明による反応混合物において、機械的特性は、ジオールの分子量を450～2000g/mol、又は、好ましくは、600～1500の間で変更することにより調節可能である。高すぎると、反応混合物は、粘着度によって示されるとおり、柔軟でありすぎて完全に硬化することなく；低すぎると、反応混合物がより多くのイソシアネート、したがってより多くの脂環式ジイソシアネートを必要とするので、得られる終点検出窓において透過率が低下する。

10

【0058】

本発明の直鎖脂環式ウレタンによれば、ポリマージオールは、ポリカーボネートジオール、例えば、ポリエステルグリコールとアルキレンカルボネートとの反応生成物、例えば、ポリカプロラクトンポリオールとアルキレンカルボネートとの反応生成物；エチレンカルボネートとジオール又はグリコールとを反応させて、得られた反応混合物と有機ジカルボン酸とを反応させることによって得られるポリエステルポリカーボネートポリオール、及びジオール又はポリエーテルジオール化合物とアルキレンカルボネートとのエステル交換反応によって得られるポリカーボネートポリオールのいずれかから選択され、そして、（B）（iii）トリオールは、トリメチロールプロパン（TMP）、1～4個のプロポキシ基を有するプロポキシ化トリメチロールプロパン、又は2～6個のプロポキシ基を有するプロポキシ化グリセロールであり、好ましくは、TMPである。

20

【0059】

好ましくは、（メタ）アクリレート末端基を有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの構造を制御し、多分散性を制限するために、本発明による反応混合物を製造するために使用される脂環式ジイソシアネートは、ポリマージオールとの反応性がより低く、ポリマージオールと反応させるために多少の加熱を必要とする。

【0060】

本発明によれば、（メタ）アクリレート基の量は、それら及び直鎖脂環式ウレタンを含有する混合物が流動性であり続けることを確保するため、十分に高くしなければならない。その一方で、（メタ）アクリレート基の量は、終点検出窓に遊離（メタ）アクリレート基がなくなるように十分に低く保たなければならない。より多くのイソシアネートが反応及び末端封止に利用可能であるとき、より多くの（メタ）アクリレートが使用される。

30

【0061】

本発明は、研磨表面を有するCMP研磨層を提供する工程；別に、上記項目1～12のいずれか1項のおりの本発明の反応混合物から終点検出窓を、研磨層において、その場で形成し；ケミカルメカニカル研磨パッドを提供する工程を含み；終点検出窓が成形されて所望の寸法を達成する、本発明によるCMP研磨パッドを製造する方法を提供する。

【0062】

本発明に従う終点検出窓は、ガス及び気泡を含有せず、かつ、実質的に水を含有しないか、又は、好ましくは、水を含有しない。したがって、ポリマージオールは、直鎖脂環式ウレタンプレポリマーを製造する前に真空オープン内で乾燥される。反応混合物は、これらが反応するCMP研磨パッドの底部及び上部と同一平面である2つのプレート又は2つの密閉表面間で圧力下にて硬化するので、脱ガス及び気泡の除去は必要ではない。

40

【0063】

本発明のケミカルメカニカル研磨パッドは、研磨層と面で接する少なくとも1つの追加の層、例えばサブパッドを更に含むことができる。追加の層は、CMP研磨パッドの研磨層よりもわずかに小さい開口部又は開孔部を有することができ、それは、終点検出窓を搭載し、面で接することができる棚を提供しつつ、光学検出ができるように、研磨層中の穴、開孔部又は開口部と同心であるか又は同じ中心点を有する。好ましくは、研磨層は、接

50

着剤を使用して少なくとも1つの追加の層と面で接する。接着剤は、感圧接着剤、ホットメルト接着剤、コンタクト型接着剤及びそれらの組み合わせから選択することができる。好ましくは、接着剤は、ホットメルト接着剤又は感圧接着剤である。より好ましくは、接着剤は、ホットメルト接着剤である。

【0064】

本発明によれば、基板を研磨する方法は、磁性基板、光学基板及び半導体基板の少なくとも1つから選択される基板を提供する工程；上記項目1～12のいずれか1項のと通りの終点検出窓を有するケミカルメカニカル（CMP）研磨パッドを提供する工程；CMP研磨パッドの研磨層の研磨表面と基板との間の動的接触を生み出して、基板の表面を研磨する工程；及び、研磨パッドの研磨表面を砥粒コンディショナーでコンディショニングする工程を含む。

10

【0065】

より具体的には、本発明は、基板を研磨する方法であって、プラテン、光源及び光センサーを有するケミカルメカニカル研磨装置を提供する工程；少なくとも1つの基板を提供する工程；上記項目1～12のいずれか1項のと通りのケミカルメカニカル研磨パッドを提供する工程；プラテン上にケミカルメカニカル研磨パッドを取り付けること；任意選択的に、研磨表面と基板との間の界面に研磨媒体を提供する工程；研磨表面と基板との間に動的接触を生み出す工程であって、少なくとも何らかの材料が基板から除去される工程；及び、光源から終点検出窓に通して光を伝達し、基板の表面から反射して終点検出窓を通過して戻り光センサーに入射する光を解析することによって、研磨終点を決定する工程を含む方法を提供する。

20

【0066】

本発明によれば、終点検出窓を使用する方法は、具体的には、CMP研磨パッドを介して終点検出窓を通して光ビームを基板に照射し、その光ビームの反射によって生成された干渉信号をモニタリングすることによって、研磨の終点を検出する方法である。光ビームとしては、例えば、300～800nmの波長の光を有する白色LED又はハロゲン若しくは重水素ランプを使用した白色光が一般に使用される。そのような方法では、終点は、ウェーハの表面層の厚さの変化のモニタリングを通して表面のむらのおおまかな深さを知ることによって決定される。そのような厚さの変化がむらの厚さと等しくなると、CMPプロセスが終了する。したがって、光源から終点検出窓に通して光を伝達し、基板の表面から反射して終点検出窓を通過して戻り光センサーに入射する光を解析することによって、CMP研磨終点が決定される。そのような光学手段による研磨の終点を検出する方法及びその方法において使用される研磨パッドとして、種々の方法及び研磨パッドが提案されてきた。

30

【0067】

研磨の間、光ビームは窓を通過してウェーハ表面へと向けられ、そこで、光ビームは反射し、窓を通過して検出器（例えば、分光光度計）に戻る。戻った信号に基づいて、終点検出のために基板表面の特性（例えば、その上のフィルムの厚さ）を決定することができる。

【0068】

本発明のケミカルメカニカル研磨パッドの研磨層は、基板研磨用に適合された研磨表面を有する。好ましくは、研磨表面は、磁性基板、光学基板及び半導体基板の少なくとも1つから選択される基板研磨用に適合される。より好ましくは、研磨表面は、半導体基板の研磨用に適合される。

40

【0069】

本発明のケミカルメカニカル研磨パッドの研磨層は、好ましくは、ポリカーボネート、ポリスルホン、ナイロン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル系ポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリケトン、エポキシ、シリコーン、EPD

50

M、及びそれらの組み合わせから選択されるポリマーを含むポリマー材料から製造される。好ましくは、研磨層は、ポリウレタンを含む。当業者は、所与の研磨作業のためにケミカルメカニカル研磨パッドで使用するのに適した厚さを有する研磨層を選択することができるであろう。好ましくは、研磨層は、20～150mil（より好ましくは30～125mil；最も好ましくは40～120mil）の平均厚さを示す。

【0070】

好ましくは、研磨表面は、穿孔及び溝の少なくとも1つから選択されるマクロテクスチャを有する。穿孔は、研磨表面から研磨層の厚さの途中又は貫通まで延び得る。好ましくは、溝は、研磨中のケミカルメカニカル研磨パッドの回転時に、少なくとも1つの溝が研磨されている基板の表面を掃引するように、研磨表面上に配置される。好ましくは、研磨表面は、湾曲溝、直線溝及びそれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1つの溝を含むマクロテクスチャを有する。

10

【0071】

好ましくは、本発明のケミカルメカニカル研磨パッドの研磨層は、基板研磨用に適合された研磨表面を有し、ここで、研磨表面は、その中に形成された溝パターンを含むマクロテクスチャを有する。好ましくは、溝パターンは、複数の溝を含む。より好ましくは、溝パターンは、溝デザインから選択される。好ましくは、溝デザインは、同心溝（円形であっても螺旋形であってもよい）、湾曲溝、クロスハッチ溝（例えば、パッド表面を横断するX-Y格子として配置される）、他の規則的なデザイン（例えば、六角形、三角形）、タイヤトレッド型パターン、不規則なデザイン（例えば、フラクタルパターン）、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。より好ましくは、溝デザインは、ランダム溝、同心溝、螺旋形溝、クロスハッチ溝、X-Y格子溝、六角形溝、三角形溝、フラクタル溝及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。最も好ましくは、研磨表面は、その中に形成された螺旋形溝パターンを有する。溝プロファイルは、好ましくは、垂直側壁を有する長方形から選択され、又は、溝断面は、「V」形状、「U」形状、鋸歯状、及びそれらの組み合わせとすることができる。

20

【実施例】

【0072】

本発明は、ここで、以下の非限定的な例において詳細に説明される：

【0073】

以下の例において、特に明記しない限り、すべての圧力は、標準気圧（101kPa）であり、そして、すべての温度は、周囲温度又は室温（約22～23℃）である。以下の原料を例で使用した：

30

H12MDI：メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネートとしても知られる；

HEMA；ヒドロキシエチルメタクリレート；

ポリマージオール1：およそ650g/molの重量平均分子量を有する直鎖のヒドロキシル末端の脂肪族ポリカーボネートジオール、Desmophen（商標）CXP2716（Covestro AG, Leverkusen, DE）として販売されている；

40

ポリマージオール2：プロピレングリコールとプロピレンオキシドとを反応させることによって生成された直鎖ポリ（プロピレングリコール）（PPG）（ここで、プロピレングリコールは、開始剤として作用する）、1,000MW（重量平均分子量）；（Voranol（商標）220-110, Dow Polyurethanes, The Dow Chemical Company, Midland, MI（Dow）として販売されている）；

ポリマージオール3：直鎖ポリ（プロピレングリコール）（PPG）、1,200MW（重量平均分子量）；（Voranol（商標）220-094（Dow）として販売されている）；及び

ポリマージオール4：直鎖ポリ（プロピレングリコール）（PPG）、2,000MW

50

（重量平均分子量）；（V o r a n o l（商標）2 2 0－0 5 6（D o w）として販売されている）。

【0 0 7 4】

例 1：反応混合物を表示の材料を使用して製造した。最初に、P P G 及びイソシアネート成分を混合し、8 0℃に加熱し、4 時間反応させることによって、プレポリマーを合成した。プレポリマーを合成した後、H E M A をプレポリマーに加え、そして、これら 2 つの材料を 1 0 0 0 回転毎分で 3 0 秒間ボルテックスミキサー混合によって混合し、次いで、8 0℃のオープンに入れて、2 4 時間反応させた。反応の進行は、N C O ピークの消滅が完了を示すものとして、フーリエ変換赤外（F T I R）分光学によってモニタリングした。ジオール：イソシアネート及びイソシアネート：メタクリレート の比を以下の表 1 に

【0 0 7 5】

【表 1】

表 1: 窓反応混合物

例	ポリマー ジオール	ジオール MW (g/mol)	ジオール： ジイソシアネート (モル比)	NCO% (重量%)	イソシアネート： メタクリレート (モル比)
1	1	650	1:2.6	10.0	1:1.22
2	1	650	1:2	7.2	1:1
3	2	1000	1:3	9.5	1:1.24
4	2	1000	1:2	5.5	1:1
5	3	1200	1:2	4.9	1:1
6	4	2000	1:2	3.3	1:1

【0 0 7 6】

（メタ）アクリレート末端基を含有する直鎖脂環式ウレタンマクロモノマーの各々に、U V 硬化性樹脂の総重量に基づいて 0. 1 重量% のカンファーキノン及び 0. 2 重量% の N－メチルジエタノールアミンを加えて反応混合物を形成した。各反応混合物を溶解するまで混合し、次いで、ガラスプレート上に置いた金属鋳型に注いだ。次いで、各反応混合物をガラスプレートと別のガラスプレートとの間に挟み、反応混合物との空気接触を防いだ。次いで、各反応混合物を、メタルハライド電球からの光に 1 0 5 m W / c m² の強度で 5 分間曝露した。得られたプラークは後で透過試験に使用した。

【0 0 7 7】

透過試験：先の段落に開示したように製造した各プラークを、U V 硬化プラークから 5 . 1 2 c m × 5 . 1 2 c m（2 ” × 2 ”）平方に切り出した。切り出した正方形の各々から、1 . 2 8 c m（0 . 5 ”）径の円を打ち抜いた。打ち抜いた円の透過を、各正方形中に残された空の穴を空隙対照として使用して試験した。打ち抜いた各円を通過する光又は放射線の透過を試験し、D H－2 0 0 0（商標）光源（O c e a n O p t i c s , D u n e d i n , F L）を使用して測定した。以下の式を使用して、打ち抜いた円又は「窓」毎に、正規化された透過 T（λ）を算出した：

【数 1】

$$T(\lambda) = \frac{T_{Si, windows} - T_{Dark, window}}{T_{Si, air} - T_{Dark, air}}$$

上の式において、T_{D a r k , a i r} は、ゼロ透過点として設定された窓なし（空のスペーサーを使用）の「暗」信号である。T_{S i , a i r} は、空のスペーサーを覆う反射ミラーとして機能するシリコンウェーハを用いた透過である。この値を透過値 1 0 0 % として正規化する。T_{D a r k , w i n d o w} は、窓表面からの反射された光を表す、暗所における窓の測定値である。T_{S i , w i n d o w} は、シリコンバックリングを有する窓を通過

して伝達された光の測定値である。％透過が高いほど良い。300 nmにおける許容される透過結果は、10％以上である。

【0078】

コンディショニング試験：コンディショニング試験用に小型CMP研磨パッドを調製した。上の打ち抜いた円形の窓と同様にして研磨パッドを打ち抜いた。各25.6 cm (10")のCMP研磨パッド材料を、ショアD硬度65及びSG0.95を有するポリウレタンフォーム製のより大きなパッドから打ち抜いた。そこから、1.28 cm (0.5")径の穴又は開孔部を小型研磨パッドにおいて打ち抜いた。感圧接着剤(PSA)を各小型パッドの裏側に適用した。次いで、小型パッドを、PSAを下にしてガラスプレート上に設置した。各々の表示の反応混合物を小型パッドの開孔部にシリンジを用いて適用した。次いで、第二ガラスプレートを各小型パッド上に設置した。そこから、上に開示したプラークを製造するために使用したのと同じ反応混合物硬化法を使用した。次いで、成形された窓を含有する得られた小型パッドをガラスプレートから取り除き、AK45(商標)コンディショニングディスク(Saesol, Austin, TX)を備えたEcomet(商標)4ミニ研磨装置(Buehler, Lake Bluff, IL)のプラテンに適用した。表示の小型パッドの各々を、180回転毎分及び35.5 N(8ポンド)のダウンフォースで、10分と20分の間隔でコンディショニングした。乾燥透過試験のために、各小型パッドを、一晚(約12時間)風乾させた。湿潤透過試験のために、一滴の水を小型パッドの乾燥窓上に載せ、表面を5分間湿らせた。

【0079】

【表2】

表2:％透過または透過率

例	300 nm における 透過率 (%)	280 nm における 透過率 (%)	270 nm における 透過率 (%)	250 nm における 透過率 (%)
1	14.7	.48	0	0
2	19.15	.59	0	0
3	8.33	.32	0	0
4	11.08	.95	0	0
5	23.67	4.28	1.81	0
6	12.58	5.98	2.70	0

【0080】

上の表2に示すとおり、例4においてジオール：イソシアネート比を1：2に低下させることによって、透過は、例3におけるよりも低い波長(λ)まで延びる。例2を例1と比較しても同じ傾向が見られる。例4と例2の比較から、PPGポリマージオールに対して、脂肪族ポリカーボネートポリマージオールが300 nmにおいて改善された透過を提供することがわかる。更に、例5のとおり、ポリマージオールの分子量を1200に増加させてジオール：イソシアネート比を1：2に維持することによって、材料の％NCO含量は4.8％まで低下し、そして、透過は約260 nmまで更に延びた。また更に、例1及び3の材料中の遊離(メタ)アクリレート基の存在は、％透過を低下させた；例2及び4をそれぞれ例1及び3と比較のこと。例6の窓材料と比較して、ポリマージオールの分子量を更に増加させ、したがって％NCOを減少させると、不完全な硬化を示す粘着性の材料を生ずることが見出された。これはまた、300 nmにおける透過の減少をも招いた。

【0081】

【表 3】

表3:コンディショニングおよび湿潤対乾燥の効果

例	硬度 (シヨアド)	引張 弾性率 (MPa)	コンディショニング ー乾燥後の400 nm における透過 (%)	コンディショニング ー湿潤後の400 nm における透過 (%)
1	76.9	693	10.05	14.64
3	58.9	288	8.92	21.02
4	36.5	42	10.82	25.79
5	24	17	14.04	30.40

10

【産業上の利用可能性】

【0082】

上の表3に示すとおり、とりわけ例3、4及び5のより柔軟な終点検出窓において、乾燥及び湿潤状態におけるコンディショニング後のUV硬化性試料の透過は、湿潤状態において改善された透過を示す。例1において同じ湿潤透過が観察される。改善された透過は、例えば摩耗を通して、使用時の耐久性を欠き、透過を喪失させると予想していた、例4のような柔軟な終点検出窓においてさえも生じる。終点検出窓は使用時に湿潤であるので、湿潤透過の増加は、終点検出のための窓性能の改善に相当する。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/48 (2006.01)	C 0 8 G 18/67	0 1 0
C 0 8 F 299/06 (2006.01)	C 0 8 G 18/48	
B 2 4 B 37/013 (2012.01)	C 0 8 G 18/75	0 1 0
H 0 1 L 21/304 (2006.01)	C 0 8 G 18/48	0 3 3
	C 0 8 G 18/48	0 5 4
	C 0 8 F 299/06	
	B 2 4 B 37/013	
	H 0 1 L 21/304	6 2 2 F

Fターム(参考)	3C158	AA07	AA19	AC02	BA09	CB01	CB10	DA12	DA17	EA11	EB01
		EB05	EB15	EB20	EB28	EB29					
4J034	BA08	CA04	CA05	CB03	CB04	CB07	CC03	CC08	DA01	DB04	
	DB07	DF01	DF02	DF03	DF12	DG03	DG04	DG06	DG08	DG09	
	DG12	FA02	FB01	FC01	FD01	HA01	HA07	HC17	HC22	HC46	
	HC52	HC61	HC64	HC67	HC71	HC73	JA01	JA42	QA03	QA05	
	QB14	QB19	RA11	RA19							
4J127	AA03	AA04	BA041	BB031	BB111	BB221	BC021	BC151	BD461	BD471	
	BD481	BE241	BE24Y	BF191	BF19X	BF621	BF62X	BG041	BG04X	BG271	
	BG27Y	BG281	BG28X	CA01	EA12	FA01					
5F057	AA03	AA24	BA11	BB03	CA11	DA03	EB03	EB06	EB08	EB12	
	EB13	EB27	EB30	FA39	GA12	GA16	GB02	GB13	GB20		

【外国語明細書】
2019089193000001.pdf