



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0052282  
(43) 공개일자 2012년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)  
*C08G 18/10* (2006.01) *C08J 9/04* (2006.01)  
*B24B 37/04* (2006.01) *B24D 3/28* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7003191

(22) 출원일자(국제) 2010년07월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년02월06일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/042281

(87) 국제공개번호 WO 2011/016971

국제공개일자 2011년02월10일

(30) 우선권주장  
12/537,862 2009년08월07일 미국(US)

(71) 출원인  
프렉스에어 에스.티. 테크놀로지, 인코포레이티드  
미국 06473 코넥티커트주 노쓰 헤이븐 새킷트 포  
인트 로드 441

(72) 발명자  
장 용  
미국 46032 인디애나주 카멜 세니 레인 11504  
후양 데이비드  
미국 46074 인디애나주 웨스트필드 살라몬 웨이  
13438  
쑨 루  
미국 46234 인디애나주 인디애나폴리스 노팅힐  
드라이브 1101 아파트먼트 2에이

(74) 대리인  
백만기, 양영준

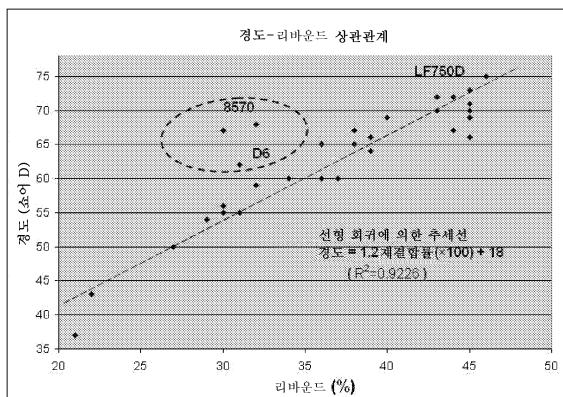
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 CMP 패드용 폴리우레탄 조성물 및 그의 제조 방법

### (57) 요 약

본 발명은 특정 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비종합체 반응 혼합물을 기재로 하고, 화학적 기계적 연마/평탄화 (CMP) 패드의 제조에 사용되는 폴리우레탄 조성물에 관한 것이다. CMP 패드는 낮은 리바운드를 갖고, 불규칙적인 에너지를 소멸시킬 뿐만 아니라, 연마를 안정화시켜 기재의 개선된 균일성을 제공하고 기재의 디싱 (dishing)을 덜 생성할 수 있다.

대 표 도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 예비중합체 혼합물의 총중량을 기준으로 약 60 내지 80 중량%의 양의 툴루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 기재 예비중합체;
- (b) 예비중합체 혼합물의 총중량을 기준으로 약 40 내지 20 중량%의 양의 툴루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르 예비중합체;
- (c) 각각 유효량의 계면활성제 및 경화제; 및
- (d) 연마 패드를 형성하기 위하여 반응 혼합물에 도입된 밸포제

를 포함하고, 생성된 연마 패드는 약 0.6 내지 약 0.95 g/cc 범위의 밀도를 갖는, 폴리에테르/폴리에스테르 기재 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 예비중합체 반응 혼합물이 약 65 내지 75 중량%의 폴리에테르 예비중합체 대 약 25 내지 35 중량%의 폴리에스테르 예비중합체인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 예비중합체 반응 혼합물이 약 70 중량%의 폴리에테르 예비중합체 대 약 30 중량%의 폴리에스테르 예비중합체인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 4

제1항에 있어서, TDI-종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르가 약 2500 내지 4000 범위의 분자량을 갖고, 에틸렌 아디페이트 폴리올과 1,3-디이소시아네이트 메틸벤젠의 반응을 기초로 하는 것인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 예비중합체 혼합물에 존재하는 미반응 이소시아네이트기 (NCO)의 평균 중량%가 약 6.5% 내지 약 8.5% 범위인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 계면활성제가 예비중합체 및 계면활성제의 0.3 내지 5.0 중량%의 양으로, 실리콘 및 폴리실록산-폴리알킬렌옥시드 계면활성제의 군으로부터 선택된 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 경화제의 유효량이 사용된 예비중합체에 대해 0.9 내지 1.0의 비율인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 경화제가 방향족 디아민인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 약 20% 내지 약 50% 범위의 바쇼어(Bashore)를 갖는 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 웨이퍼로부터 금속 필름의 제거 속도가 약 7,400 내지 약 7,900 Å/분 범위인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드.

**청구항 11**

- (a) 유효량의 계면활성제의 존재하에 약 60 내지 80 중량%의 양의 툴루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리에테르 예비중합체를 약 40 내지 20 중량%의 양의 툴루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리에스테르 예비중합체와 혼합하는 단계(여기서, 중량%는 예비중합체의 총중량을 기준으로 함);
- (b) 발포제를 반응 혼합물에 도입시킴으로써 단계 (a)의 반응 혼합물을 포말화시키는 단계; 및
- (c) 유효량의 경화제의 존재하에 포말화된 반응 혼합물을 중합하여 약 0.6 내지 약 0.95 g/cc 범위의 밀도를 갖는 연마 패드를 형성하는 단계
- 를 포함하는, 폴리에테르/폴리에스테르 기재 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 예비중합체 반응 혼합물이 약 65 내지 75 중량%의 폴리에테르 예비중합체 대 약 25 내지 35 중량%의 폴리에스테르 예비중합체인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 예비중합체 반응 혼합물이 약 70 중량%의 폴리에테르 예비중합체 대 약 30 중량%의 폴리에스테르 예비중합체인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서, 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비중합체를 먼저 탱크에서 계면활성제와 혼합하고, 기포제를 상기 탱크에 첨가하여 포말을 형성하는 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 포말을 혼합기 탱크로 보내고, 경화제를 상기 혼합기 탱크에 첨가하는 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 그린(green) 경화된 폴리우레탄 발포체를 상기 혼합기 탱크로부터 제거하고, 더 경화시키는 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 17**

제11항에 있어서, 예비중합체, 계면활성제 및 기포제를 동일한 탱크에 제공한 후, 경화제를 동일한 탱크에 첨가하는 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 18**

제11항에 있어서, TDI-종결된 폴리에스테르가 약 2000 내지 4000 범위의 분자량을 갖는 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르이고, 에틸렌 아디페이트 폴리디올과 1,3-디이소시아네이트 메틸벤젠의 반응을 기초로 하는 것인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 19**

제14항에 있어서, 예비중합체 혼합물에 존재하는 미반응 이소시아네이트기 (NCO)의 평균 중량%가 약 6.5% 내지 약 8.5% 범위인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

**청구항 20**

제11항에 있어서, 계면활성제가 예비중합체 및 계면활성제의 0.3 내지 5.0 중량%의 양으로, 실리콘 및 폴리실록산-폴리알킬렌옥시드 계면활성제의 군으로부터 선택된 것인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

## 청구항 21

제11항에 있어서, 경화제의 유효량이 사용된 예비중합체에 대해 0.9 내지 1.0의 비율인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

## 청구항 22

제11항에 있어서, 경화제가 방향족 디아민인 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드의 제조 방법.

## 청구항 23

제11항의 방법에 의해 제조된 CMP 연마 패드.

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 신규한 조성물을 기재로 하는 화학적 기계적 연마/평탄화 패드 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로, CMP 패드는 폴리에테르/폴리에스테르 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 패드이고, 여기서 생성된 패드는 높은 다공성, 높은 내인열성 및 높은 감쇠(damping) 성능과 함께 적절한 경도를 나타낸다.

### 배경기술

[0002]

화학적 기계적 연마 또는 CMP로도 공지된 화학적 기계적 평탄화는, 후속 단계의 준비에서 제조 과정 중의 반도체 웨이퍼 또는 다른 기재, 예컨대 광학적, 자성 유형의 기재의 상부 표면을 평탄화시키기 위하여 또는 물질을 선택적으로 제거하기 위하여 사용되는 기술이다. 상기 기술은 연마 패드와 함께 부식 및 연마 특성을 가질 수 있는 슬러리를 사용한다.

[0003]

반도체 기술에서의 급속한 진보는 매우 큰 규모의 집적화 (VLSI) 및 초대형 규모의 집적화 (ULSI) 회로의 출현을 나타내어, 반도체 기재의 영역에서 더 작은 영역에 더 많은 소자의 패킹(packing)을 초래하였다. 큰 소자 밀도는, 기존의 디자인에 도입된 소형 특징부를 갖는 다수의 소자를 형성하기 위하여 필요한 더 높은 재용해 리소그래피 공정을 허용하도록 고도의 연마성과 평탄성을 모두 필요로 한다. 또한, 구리는 그의 낮은 저항성으로 인하여, 배선으로 점점 더 많이 사용되고 있다. 통상적으로, 에칭 기술을 사용하여 전도성 (금속) 및 절연체 표면을 평탄화시킨다. 그러나, 배선으로 사용될 경우, 그의 유리한 특성으로 인해 바람직한 특정 금속 (Au, Ag, Cu)이 쉽게 에칭되지 않으므로, CMP 공정이 필요하다.

[0004]

전형적으로, CMP는 연마 패드와 가공물 모두의 주기적인 이동을 포함하는 동적 공정이다. CMP는 제거되는 표면 층의 화학적 전환을 전환 생성물의 기계적 제거와 조합한다. 이상적으로, 전환 생성물은 연성이어서 높은 연마 속도를 가능하게 한다. 연성 연마 패드의 장점은 연마된 웨이퍼의 낮은 결함 밀도 및 양호한 웨이퍼내 균일성이다. 그러나, 연성 CMP 패드는 짧은 패드 수명을 겪어서 약 50개의 웨이퍼 후에 교체를 필요로 한다. 또한, 연마 사이클 동안 에너지가 패드로 전달된다. 이러한 에너지의 일부는 패드 내부에서 열로서 소멸되고, 나머지 부분은 패드내에 저장된 후, 연마 사이클 동안 탄성 에너지로서 방출된다. 탄성 에너지는 금속 특징부의 디싱(dishing) 및 산화물 침식의 현상에 기여하는 것으로 생각된다. 일반적으로, 디싱의 방지가 경성 패드를 필요로 하는 것으로 공지되어 있지만, 이러한 유형의 패드는 표면 스크래치 및 결함의 수 및 밀도를 증가시킨다.

[0005]

따라서, 양호한 제거 속도, 양호한 웨이퍼내 (WIW) 및 다이내 (WID) 균일성, 낮은 디싱 및/또는 침식, 감소된 스크래치성, 낮은 컨디셔닝 요건 및 연장된 패드 수명을 제공하는 CMP 패드에 대한 요망이 계속 존재한다.

### 발명의 내용

[0006]

본 발명은 부분적으로 특정 특성, 특히 높은 감쇠 성능을 갖는 CMP 패드 화학 제제에 관한 것이다. 출발 물질 및 물질과 기체 포말화와 같은 공정의 특정 조합의 선택이 종합체 물질의 모폴로지(morphology)에 영향을 미쳐서 독특한 특성을 갖고 CMP 패드에 특히 유리한 최종 생성물을 생성하는 것으로 밝혀졌다.

[0007]

본 발명자들은 낮은 리바운드(rebound)를 갖는 CMP 패드가 주기적인 변형 동안 비교적 다양한의 에너지를 흡수하여 연마 동안 디싱을 덜 야기시키고, 우수한 WID 균일성을 생성하는 경향이 있다는 것을 발견하였다.

또한, 강성은 WID 균일성 및 연장된 패드 수명을 위한 중요한 고려 사항이다. 감쇠 효과를 정량적으로 기술하기 위한 한 시도는 에너지 손실 인자 (KEL)로 명명된 파라미터를 사용하였다. KEL은 각각의 변형 사이클에서 손실된 단위 부피 당 에너지로서 정의된다. 일반적으로, 패드에 대한 KEL의 값이 클수록, 탄성 리바운드가 낮고 관찰되는 디싱이 낮다.

[0008] KEL 값을 증가시키기 위하여, 패드는 연성으로 만들어질 수 있다. 그러나, 이러한 접근법은 또한 패드의 강성을 감소시키는 경향이 있다. 감소된 강성은 평탄화 효율을 감소시키고, 장치 모서리 둘레의 패드의 형태로 인해 디싱을 증가시킨다.

[0009] 패드의 KEL 값을 증가시키기 위한 또다른 접근법은, KEL이 강성을 감소시키지 않고 증가되도록 하는 방식으로 패드의 물리적 조성을 변경시키는 것이다. 정확한 균형을 이루기 위한 시도에서, 본 발명자들은 특정 중량%의 공동 경화된 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비중합체의 제제가 높은 감쇠 특성, 낮은 리바운드 및 디싱을 갖는 폴리우레탄 화학적 연마 패드를 제공한다는 것을 발견하였다. 구체적으로, 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 물질은 약 60 내지 80 중량%의 양의 폴리에테르 예비중합체와 20 내지 40 중량%의 양의 폴리에스테르 예비중합체의 반응 혼합물이다. 물론, 마이크로셀(microcellular) 패드 제제는 계면활성제, 기포제, 경화제, 및 임의로 다른 첨가제, 예컨대 충전제를 포함한다. 따라서, 바람직한 조성물의 폴리우레탄 마이크로셀 CMP 패드는 높은 다공성 및 높은 내인열성과 함께 적절한 경도를 유지하면서, 높은 감쇠 성능을 나타낸다.

[0010] 본 발명은 종래 고급 전자 광학 또는 자성 성분의 제조에 사용되는 CMP 패드에 대해 제공된 요구를 다루며, 다수의 장점을 갖는다. 본 발명의 고도의 감쇠 중합체 물질은 높은 에너지 소멸성을 가지며, 연마 계면에서 불규칙적인 바운싱(bouncing) 및 진동 에너지를 흡수하여 우수한 균일성을 생성할 수 있다. 이러한 물질로부터 제조된 CMP 패드는 양호한 WIW 및 WID 균일성, 매끄러운 연마 성능, 낮은 디싱 및/또는 침식을 제공한다. 패드는 일반적으로 고도의 안정한 경도 또는 강성을 제공하여 양호한 평탄화 성능 및 긴 패드 수명을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 측면에서, 폴리에테르/폴리에스테르 기재 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드가 제공된다. 패드는 예비중합체 혼합물의 총중량을 기준으로 약 60 내지 80 중량%의 양의 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 기재 예비중합체; 예비중합체 혼합물의 총중량을 기준으로 약 20 내지 40 중량%의 양의 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르 예비중합체; 각각 유효량의 계면활성제 및 경화제; 및 연마 패드를 형성하기 위하여 반응 혼합물에 도입된 발포제를 포함하며, 생성된 연마 패드는 약 0.6 내지 약 0.95 g/cc 범위의 밀도를 갖는다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면에서, 폴리에테르/폴리에스테르 기재 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 CMP 패드의 제조 방법이 제공된다. 방법은 유효량의 계면활성제의 존재하에 약 60 내지 80 중량%의 양의 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리에테르 예비중합체를 약 20 내지 40 중량%의 양의 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리에스테르 예비중합체와 혼합하는 단계(여기서, 중량%는 예비중합체의 총중량을 기준으로 함); 발포제를 반응 혼합물에 도입시켜 반응 혼합물을 포말화시키는 단계; 및 유효량의 경화제의 존재하에 포말화된 반응 혼합물을 중합하여 약 0.6 내지 약 0.95 g/cc 범위의 밀도를 갖는 연마 패드를 형성하는 단계를 포함한다.

[0013] 유리하게는, CMP 패드는 시판용 예비중합체를 사용하여 제조될 수 있으므로, 전체 제조 공정을 가능하게 하고 간단하게 할 수 있다. 기체 포말화 및 캐스팅의 측면은 표준 기술 또는 장비를 사용하여 수행될 수 있다. 패드의 특정 화학 제제에서, 포말화 시간은 발포 특성 및 품질을 희생시키지 않고 감소될 수 있다.

[0014] 본 발명의 목적 및 장점은 첨부된 도면과 함께 그의 바람직한 실시양태의 하기 상세한 설명으로부터 더 잘 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 제조되고 시험된 고체 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비중합체의 경도-리바운드 상관관계를 예시한다.

도 2는 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비중합체의 반응 혼합물을 기재로 형성된 혼성 공중합체 CMP 공중합체 고체에 대한 에스테르 투입량 효과를 나타낸다.

도 3은 다양한 에스테르 투입량을 갖는 패드에 대한 제거 속도에 관한 CMP 패드의 구리 연마 성능을

예시한다.

도 4는 본 발명의 CMP 패드와 시판용 패드 사이의 성능 비교를 예시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

이제, 구조 및 부분의 조합 및 다른 장점에 대한 다양한 상세한 사항을 포함하는 본 발명의 상기 및 다른 특성이 첨부된 도면을 참조로 보다 구체적으로 설명되고, 특허청구범위에서 언급될 것이다. 본 발명을 구현하는 특정 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드 및 제조 방법이 예로서 나타내지며, 이는 본 발명을 제한하는 것이 아닌 것으로 이해될 것이다. 본 발명의 원리 및 특성은 본 발명의 범위를 벗어남없이 다양한 다수의 실시양태에서 사용될 수 있다.

[0017]

일 측면에서, 본 발명은 CMP 패드의 제조에 특히 매우 적합한 감쇠 중합체 물질에 관한 것이다. 본원에서 사용된 용어 "감쇠"는 기계적 에너지를 흡수하는 물질의 능력을 의미한다. 바람직하게는, 감쇠는, 물질의 리바운드를 시험하기 위한 간단한 기술인 바쇼어(Bashore) 리바운드 방법에 의해 측정된다. 바쇼어 리바운드 시험은 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 미국 재료 시험 협회(ASTM) 표준 D-2632에 설명되어 있다. 또한, 당업계에 공지된 리바운드를 측정하기 위한 다른 방법이 사용될 수 있다.

[0018]

중합체 물질은 폴리우레탄, 즉 반복 우레탄 단위를 함유하는 중합체이다. 폴리우레탄은, 경화제로 가교시킨 폴리에테르/폴리에스테르 기재 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된다. 중합체 물질은 다른 성분, 예를 들어 계면활성제, 충전제, 촉매, 가공 보조제, 첨가제, 산화방지제, 안정화제, 윤활제 등을 포함할 수 있다.

[0019]

우레탄 예비중합체는 폴리올, 예를 들어 폴리에테르 및/또는 폴리에스테르 폴리올, 및 이판능성 또는 폴리판능성 이소시아네이트를 반응시켜 형성된 생성물이다. 본원에서 사용된 용어 "폴리올"은 디올, 폴리올, 폴리올-디올, 공중합체 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0020]

폴리에테르 폴리올은 알킬렌 옥시드 중합을 통해 제조될 수 있고, 고 분자량 중합체이어서 광범위한 범위의 점도 및 다른 특성을 제공하는 경향이 있다. 에테르-기재 폴리올의 일반적인 예로는 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (PTMEG), 폴리프로필렌 에테르 글리콜 (PPG) 등을 들 수 있다.

[0021]

폴리에스테르 폴리올의 예로는 폴리아디페이트 디올, 폴리카프로락톤 등을 들 수 있다. 폴리아디페이트 디올은 아디프산 및 지방족 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 디에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물의 축합 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0022]

또한, 폴리올 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 기재된 것과 같은 폴리올을 저분자량 폴리올, 예를 들어 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 및 이들의 혼합물과 혼합할 수 있다.

[0023]

우레탄 예비중합체의 제조에 사용되는 가장 일반적인 이소시아네이트는 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 및 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)이며, 둘다 방향족이다. 다른 방향족 이소시아네이트는 파라-페닐렌 디이소시아네이트 (PPDI) 뿐만 아니라, 방향족 이소시아네이트의 혼합물을 포함한다.

[0024]

본 발명의 특정 측면에서, 사용되는 우레탄 예비중합체는 지방족 이소시아네이트, 예컨대 수소화된 MDI (H12MDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI), 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 다른 지방족 이소시아네이트 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 따라서, 예비중합체는 또한 지방족 및 방향족 이소시아네이트의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0025]

예비중합체는 종종 예비중합체에 존재하는 미반응 이소시아네이트기 (NCO)의 중량%를 특징으로 한다. NCO의 중량%를 사용하여 폴리우레탄 물질의 제조를 위한 성분들의 혼합 비를 결정할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 미반응 NCO의 양은 약 6.5 내지 약 8.5 중량%, 바람직하게는 약 7.6 내지 약 8.4 중량% 범위이다.

[0026]

우레탄 예비중합체는 당업계에 공지된 합성 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 다수의 경우에, 적합한 우레탄 예비중합체는 상업적으로 입수 가능하다.

[0027]

시판용 폴리에테르 우레탄 예비중합체의 예로는 미국 코네티컷주 미들타운 소재 챕투라 코포레이션(Chemtura Corporation)으로부터의 몇 가지 아디프렌(Adiprene; 등록상표) 폴리에테르 예비중합체, 미국 웬실베니아주 알렌타운 소재 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터의 몇 가지 에어탄(Airthane; 등록상표) 예비중합체 등을 들 수 있다. 다수의 경우에, 이러한 예비중합체는 낮은 수

준의 자유 단량체, 예를 들어 TDI 단량체를 함유하며, "낮은 자유" 또는 "LF"로 칭해진다.

[0028] 폴리에테르 우레탄 예비중합체의 구체적인 예로는, 예를 들어 아디프렌(등록상표) LF 750D (TDI-PTMEG 예비중합체, LF, 8.79 중량%의 NCO를 가짐), L 325 (TDI/H12MDI-PTMEG 예비중합체, 9.11 중량%의 NCO를 가짐), LFG 740D (TDI-PPG 예비중합체, LF, 8.75 중량%의 NCO를 가짐), LW 570 (H12MDI-폴리에테르 예비중합체, 7.74 중량%의 NCO를 가짐), LFH 120 (HDI-폴리에테르 예비중합체, LF, 12.11 중량%의 NCO를 가짐) 및 에어탄(등록상표) PHP-80D (TDI-PTMEG 예비중합체, LF, 11.1 중량%의 NCO를 가짐)로서 지정된 것을 들 수 있다. 시판되고 있는 우레탄 예비중합체의 다른 구체적인 예로는 안두르(Andur; 등록상표) (앤더슨 디벨롭먼트 컴파니(Anderson Development Company)), 바이텍(Baytec; 등록상표) (바이엘 머티리얼 사이언스(Bayer Material Science)) 등을 들 수 있다.

[0029] 폴리에스테르 우레탄 예비중합체의 예로는, 예를 들어 미국 코네티컷주 미들타운 소재 캠투라 코포레이션으로부터의 비브라탄(Vibrathane; 등록상표) 8570 (6.97 중량%의 NCO를 가짐)으로 지정된 TDI 종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르 우레탄 예비중합체를 들 수 있다. 다른 적합한 폴리에스테르 우레탄 예비중합체로는 비제한적으로, 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈로부터의 베르사탄(Versathane; 등록상표) D-6 (5.99 중량%의 NCO를 가짐) 또는 D-7 (6.60 중량%의 NCO를 가짐)을 들 수 있다. 보다 구체적으로, TDI-종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르는 약 2500 내지 4000의 분자량을 가지며, 에틸렌 아디페이트 폴리올과 1,3-디이소시아네이트 메틸벤젠의 반응을 기초로 한다.

[0030] 하기에 상세하게 논의되는 바와 같이, 본 발명자들은, 공중합된/공동-반응된 블렌드가 약 60 내지 80 중량%의 양의 폴리에테르 대 약 20 내지 40 중량%의 양의 폴리에스테르로 제공된 폴리에테르/폴리에스테르 기재 예비중합체 반응성 혼합물로부터 유도된 CMP 패드가 뜻밖에 높은 감쇠성, 낮은 리바운드 및 양호한 제거 속도의 물리적 특성을 갖는 패드 물질을 제공한다는 것을 발견하였다. 특히, 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜의 군으로부터 선택된 폴리에테르 예비중합체가 높은 경도 및 가수분해 안정성을 부여하는 한편, 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르의 군으로부터의 폴리에스테르 예비중합체가 연성 세그먼트 및 높은 감쇠성을 부여한다. 이어서, 이러한 물리적 특성의 균형은 웨이퍼내 및 다이내 균일성, 낮은 디싱 및/또는 침식, 웨이퍼의 감소된 스크래치성 및 낮은 컨디셔닝 요건을 제공한다. 바람직하게는, 공중합된 블렌드는 약 65 내지 75 중량%의 양의 폴리에테르 대 약 25 내지 35 중량%의 양의 폴리에스테르, 가장 바람직하게는 약 70 중량%의 양의 폴리에테르 대 약 30 중량%의 양의 폴리에스테르로 제공된다.

[0031] 경화제는 우레탄 예비중합체를 경화 또는 경질화시키기 위하여 사용되는 화합물 또는 혼합물이다. 경화제는 이소시아네이트기와 반응하여 예비중합체의 사슬을 함께 연결하여 폴리우레탄을 형성한다. 전형적으로 사용되는 일반적인 경화제는 MBCA로 약칭되고 종종 상표명 모카(MOCA; 등록상표)로 칭해지는 4,4'-메틸렌-비스(2-클로로아닐린) 메틸렌; MCDEA로 약칭되는 4,4'-메틸렌-비스-(3-클로로-2,6-디에틸아닐린); 디메틸티오톨루엔디아민, 트리메틸렌글리콜 디-p-아미노벤조에이트; 폴리테트라메틸렌옥시드 디-p-아미노벤조에이트; 폴리테트라메틸렌옥시드 모노-p-아미노벤조에이트; 폴리프로필렌옥시드 디-p-아미노벤조에이트; 폴리프로필렌옥시드 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 클로로톨루엔디아민 등을 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 특정 측면에서, 사용되는 경화제는 방향족 아민, 특히 방향족 디아민, 예를 들어 비스-(알킬티오) 방향족 디아민을 포함한다. 적합한 방향족 디아민의 상업적 예로는 3,5-비스(메틸티오)-2,6-톨루엔디아민 및 3,5-비스(메틸티오)-2,4-톨루엔디아민을 함유하는 혼합물인 에타큐어(Ethacure; 등록상표) 300 (미국 베지니 아주 리치몬드 소재 알베르마를 코포레이션(Albermarle Corporation) 제품); 및 3,5-디에틸톨루엔-2,4-디아민 및 3,5-디에틸톨루엔-2,6-디아민을 함유하는 혼합물인 에타큐어(등록상표) 100 (또한 알베르마를 코포레이션 제품)을 들 수 있다.

[0033] 방향족 디아민 성분 이외에, 바람직한 경화제는 하나 이상의 다른 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 우레탄 도메인 네트워크 또는 중합체 구조를 개질시키기 위하여, 삼관능성 제제를 도입함으로써 중합체 가교 밀도를 증가시킨다. 삼관능성 제제의 바람직한 예로는 트리올, 예를 들어 지방족 트리올, 예컨대 트리메탄올프로판 (TMP), 알콕실화 지방족 트리올, 예를 들어 에톡실화 TMP, 예컨대 페르스토르프 코포레이션(Perstorp Corp.)으로부터 입수가능한 TP30, 예를 들어 100 내지 900의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 에테르 트리올 및 지방족 아미노 트리올, 예컨대 캠투라로부터 입수가능한 비브라큐어(Vibracure; 등록상표) A931, 트리에탄올을

아민 (TEA) 등을 들 수 있다. 트리올의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0034] 특정 실시양태에서, 폴리에테르 우레탄 예비중합체와 함께 사용하기에 바람직한 경화제는 5 내지 10 중량%의 트리올과 조합된 에타큐어(등록상표) 300의 혼합물, 특히 에타큐어 300과 5% 내지 30%의 트리메탄올프로판 (TMP)의 조합물이다.

[0035] 우레탄 예비중합체 및 경화제의 상대적인 양은, 예를 들어 제공된 우레탄 예비중합체의 %NCO를 고려하여 결정될 수 있다. 경화제를 첨가하여, 예를 들어 당량 기준으로 예비중합체 중 약 0.9 내지 1.05 (즉, 90 내지 105%)의 이용가능한 이소시아네이트기의 아민과 히드록실기의 조합물을 제공할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 경화제는 사용되는 예비중합체의 0.9 내지 1.0의 비율이다.

[0036] CMP 용도를 위하여, 감쇠 물질은, 바람직하게는, 전형적으로 미세한 크기의 공극을 물질의 구조에 도입시키는 것을 목적으로 하는 공정에 의해 형성되는 미세한 크기의 공극을 함유하는 마이크로셀이다. CMP 평탄화 동안, 공극 또는 미세세공은 가공물의 표면의 연마를 위한 슬러리를 보유한다.

[0037] 폴리우레탄 물질에 미세구조를 부여하기 위하여 몇가지 접근법이 사용될 수 있다. 다공성은, 예를 들어 유체 (기체 또는 액체)로 충전된, 충전제 입자, 예컨대 중공 중합체 미소구체를 사용함으로써 형성될 수 있다. 또한, 미세구조는, 기체를 점성 시스템으로 포말화시키고, 기체를 폴리우레탄 용융물로 주입하고, 기체를 동일 계에서 화학 반응을 통해 도입시켜 기체 생성물을 생성하고, 압력을 감소시켜 용해된 기체가 베를을 형성하게 함으로써, 또는 다른 방법에 의해 부여될 수 있다.

[0038] 본 발명의 특정 예에서, 공극 부피의 적어도 일부분은 기체, 예컨대 질소, 건조 공기, 이산화탄소, 희유 기체, 예를 들어 헬륨, 아르곤, 크세논 뿐만 아니라, 다른 기체 또는 기체 혼합물로 포말화시킴으로써 형성된다. 발포체에서 화학 반응, 예컨대 산화 반응을 야기시키지 않는 기체가 바람직하며, 본원에서 "비-반응성" 또는 "불활성" 기체로 칭해진다. 질소가 특히 바람직하다.

[0039] 포말화는, 예를 들어 2003년 2월 4일에 브라이언 롬바르도(Brian Lombardo)에게 허여된 미국 특허 제 6,514,301B호에 기재되어 있으며, 상기 문헌의 교시 내용은 전문이 본원에 참고로 포함된다. 바람직하게는, 포말화는 조정가능한 세공 크기 및 분포를 갖는 미세구조를 생성한다. 한 예에서, 마이크로셀 폴리우레탄 물질은 약 30  $\mu\text{m}$  초과의 세공을 갖는다. 예비중합체의 포말화는 1종 이상의 계면활성제(들), 예를 들어 비-이온성 또는 이온성 계면활성제(들)의 존재하에 수행될 수 있다. 계면활성제의 포함은 특히 낮은 점도를 갖는 시스템에서 유리할 수 있다.

[0040] 안정한 포말 (발포체)이 폴리우레탄 물질 중 미세구조의 형성에 바람직하며, 적어도 부분적으로 공기/중합체 계면에서 계면활성제의 소수성 탄화수소 사슬의 흡착 및 분할 및 그의 관능기와 중합체의 반응으로부터 생성되는 것으로 생각된다. 발포체의 생성에서, 계면활성제가 폴리우레탄 포말을 생성하는 것이 바람직하다. 또한, 공정 동안 전형적으로 사용되는 다양한 가공 조건, 예를 들어 전단, 온도 또는 압력 변화에 노출되었을 때 안정하고 그의 온전함을 유지하는 포말이 바람직하다. 또한, 본 발명자들은 계면활성제 선택이 포말화 강도 또는 포말 안정성 뿐만 아니라, CMP 패드의 제조에 사용되는 중합체 물질에 중요한 파라미터인 세공 크기에도 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견하였다.

[0041] 적합한 계면활성제의 예로는 실리콘 계면활성제, 예컨대 폴리디메틸실록산을 포함하는 하나 이상의 블록 및 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴리아미드 또는 폴리카르보네이트 세그먼트를 포함하는 하나 이상의 다른 블록을 함유하는 공중합체를 들 수 있다.

[0042] 특정 실시양태에서, 계면활성제는 폴리실록산-폴리알킬렌옥시드 (또는 폴리실록산-폴리알킬렌 옥시드) 계면활성제이다. 또한, 폴리실록산-폴리알킬렌옥시드 계면활성제는 실리콘 코폴리올로서 당업계에 공지되어 있으며, 중합체, 올리고머, 공중합체 및 다른 다중 단량체 실록산 물질을 포함할 수 있다.

[0043] 폴리실록산-폴리알킬렌옥시드 계면활성제는 실록산 단위로 이루어진 폴리실록산 주쇄 및 폴리알킬렌옥시드 측쇄를 포함하는 공중합체일 수 있다. 폴리실록산 주쇄는 구조에서 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭일 수 있다. 공중합체의 폴리알킬렌옥시드 측쇄는 폴리에틸렌옥시드, 폴리프로필렌옥시드, 폴리부틸렌옥시드 마크로단량체 등 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 임의로, 측쇄는 또한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 단량체를 포함할 수 있다. 폴리알킬렌옥시드 단량체는 공중합체의 약 10 중량% 초과, 바람직하게는 약 20 중량% 초과, 보다 바람직하게는 약 30 중량% 초과의 양으로 존재할 수 있다.

[0044] 폴리에틸렌옥시드 측쇄 마크로단량체가 바람직하다. 또한, 폴리프로필렌옥시드 측쇄, 및 폴리에틸렌옥시드

및 폴리프로필렌 옥시드를 약 1:2 내지 약 2:1의 몰비로 포함하는 층쇄가 바람직하다.

[0045] 사용될 수 있는 시판용 계면활성제의 예로는 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈(Momentive Performance Materials)로부터 상표명 니악스(Niax; 등록상표), 예를 들어 L-7500, L-5614, L-1580하에; 에어 프로텍츠 앤드 케미칼즈로부터, 예를 들어 상표명 DC-193, DC-5604 및 DC-5164하에; 및 미국 미시간주 미들랜드 소재 다우 코팅 코포레이션(Dow Corning Corporation)으로부터, 예를 들어 상표명 DC-309, 5098EU 및 Q2-5211 (메틸(프로필히드록시드, 에톡실화) 비스(트리메틸실록시)실란)하에 입수가능한 몇가지가 있다.

[0046] 계면활성제는 바람직하게는 파라미터, 예컨대 발포 능력, 안정성 또는 포말화 동안 얻어지는 셀 크기를 기초로 선택된다. 특히, 폴리에테르/폴리에스테르 우레탄 예비중합체 혼합물의 경우, 적합한 계면활성제는 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈로부터 입수가능한 니악스(등록상표) L-5340이며, 이것은 TDI 폴리에테르 및 폴리에스테르 성분 모두에 화학적 안정성 및 상용성을 부여할 뿐만 아니라, 낮은 제자리 밀도에서도 셀 융합을 방지함으로써 고도의 밀폐 기포를 갖는 미세한 균일 셀을 제공한다.

[0047] 계면활성제의 양은, 예를 들어 포말화 특성 및/또는 목적 생성물의 특성을 평가함으로써 실험적으로 결정될 수 있다. 전형적으로, 계면활성제 수준은 예비중합체 및 계면활성제의 총중량에 대하여 약 0.3 내지 약 5 중량% 범위내에 존재한다. 또한, 계면활성제 양은 수지 100부 당 부(PHR)로 표현될 수 있다. 다수의 경우에, 적합한 계면활성제 양은 약 1.5 PHR이었다. 다른 양이 선택될 수 있다.

[0048] 중합체 물질의 형성에 사용되는 시스템은 임의로 다른 성분, 예컨대 촉매, 충전제, 가공 보조제, 예를 들어 이형제, 첨가제, 착색제, 염료, 산화방지제, 안정화제, 윤활제 등을 포함할 수 있다.

[0049] 촉매는, 예를 들어 전형적으로 공정에서 소비되지 않고 화학 반응을 촉진시키는 소량으로 첨가되는 화합물이다. 예비중합체로부터 폴리우레탄을 제조하기 위하여 사용될 수 있는 적합한 촉매는 아민 및 특히 3급 아민, 유기산, 유기금속 화합물, 예컨대 디부틸주석 디라우레이트 (DBTDL), 제1주석 옥토에이트 등을 포함한다.

[0050] 당업계에 공지된 바와 같이, 충전제는 다공성을 촉진시키거나 다른 이유를 위하여 첨가되어 CMP 패드의 연마 특성, 예를 들어 물질 제거 속도에 영향을 미칠 수 있다. 사용될 수 있는 충전제의 구체적인 예로는 비제한적으로, 미립자 물질, 예를 들어 섬유, 중공 중합체 미소구체, 관능성 충전제, 나노입자 등을 들 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명은 감쇠 마이크로셀 폴리우레탄 물질의 제조에 관한 것이다. 바람직한 방법에서, 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비중합체는 바람직하게는 계면활성제와 조합되고, 포말화되어 포말을 생성하며, 이어서 이것은 경화제와 조합된다. 1종 이상의 임의의 성분(들), 예를 들어 촉매, 충전제, 가공 보조제, 첨가제, 염료, 산화방지제, 안정화제, 윤활제 등이 예비중합체 반응 혼합물, 경화제 또는 계면활성제에 첨가되거나 이들에 존재할 수 있다. 또한, 1종 이상의 이러한 성분은 포말화 동안 첨가되거나 생성된 발포체에 첨가될 수 있다.

[0052] 포말화는 장비, 예컨대 가압 또는 비-가압 탱크 및 분배 시스템 또는 다른 혼합 시스템을 사용하여 질소 또는 또다른 적합한 기체로 수행될 수 있다. 전형적인 포말화 온도는 약 50 내지 약 230°F, 예를 들어 130 내지 약 185°F 범위내에 존재할 수 있고; 포말화 시간은 약 10초 내지 약 240분 범위내에 존재할 수 있고; 기체, 예를 들어 질소 유속은 시간 당 약 0.2 내지 약 20 표준 입방 피트 범위내에 존재할 수 있고; 혼합 속도는 약 500 내지 약 5000 RPM (rotation per minute) 범위내에 존재할 수 있다.

[0053] 포트 또는 혼합기 탱크는 주위 조건 또는 압력, 예를 들어 약 10 대기압 이하에서 유지될 수 있다. 포말을 캐스팅하고, 경화제의 존재하에 경화시켜 폴리우레탄 물질을 생성하였다.

[0054] 발포체의 캐스팅은 발포체를 금형, 예를 들어 원하는 CMP 패드의 제조에 적합한 금형에 부음으로써 수행된다. CMP 패드의 제조에 유용한 금형 치수 및 형상은 당업계에 공지되어 있다. 포말을 경화 및 경질화시켜 마이크로셀 폴리우레탄 물질을 생성한다. 이러한 경화 단계는 오븐, 예를 들어 박스 오븐, 컨베이 오븐 또는 또다른 적합한 오븐에서 적합한 경화 온도 및 적합한 시간 동안 수행될 수 있다. 상기한 바와 같은 시스템은 약 50 내지 약 250°F, 예를 들어 235°F 범위의 온도에서 약 30분의 시간 동안 경화시킬 수 있다. 경화 방법 및 그의 종말점은 시스템의 점도 및 경도를 평가함으로써 결정될 수 있다. 경화는 공기 중에서 또는 특정 분위기, 예를 들어 질소 또는 또다른 적합한 기체 또는 기체 혼합물하에 수행될 수 있다.

[0055] 경화가, 예를 들어 금형 중 시스템을 더이상 부을 수 없을 때의 지점에서 완결되었다는 것을 측정한 후에, 경질화된 마이크로셀 생성물을 금형으로부터 방출시키고, 오븐에서 적합한 온도하에 적합한 시간 동안 후-경화 시킬 수 있다. 예를 들어, 경질화된 생성물을 약 200 내지 약 250°F, 예를 들어 235°F 범위내의 온도에서 수시간, 예를 들어 8 내지 16시간 동안 후-경화시킬 수 있다. 후-경화 후, 마이크로셀 생성물을 실온에서 수시

간 내지 수일 또는 그 이상 동안 추가로 컨디셔닝시킬 수 있다.

[0056] 필요한 비율의 폴리에테르/폴리에스테르 혼합물로부터 유도된 마이크로셀 폴리우레탄 CMP 패드는 바람직하게는 약 20% 내지 약 50%, 바람직하게는 약 30% 내지 38% 범위내의 바쇼어 리바운드를 갖는다. 패드 물질은 약 0.6 내지 약 1.0 g/cm<sup>3</sup> 범위내, 바람직하게는 약 0.60 내지 약 0.95 g/cm<sup>3</sup> 범위내의 밀도를 가질 수 있는 한편, 일부 실시양태에서, 패드에 사용된 마이크로셀 중합체 물질의 경도는 약 30 내지 약 80D 범위이다.

[0057] "세공" 크기로도 칭해지는 셀 크기는 바람직하게는 물질 전체에 걸쳐 균일하다. 평균 세공 크기는 약 2 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ ) 내지 약 200  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 일부 특정 예에서, 평균 세공 크기는 약 30 마이크로미터 ( $\mu\text{m}$ ) 초과, 예를 들어 약 50 내지 약 100  $\mu\text{m}$  및 그 이상의 범위, 예를 들어 최대 약 120  $\mu\text{m}$  및 그 이상이다.

[0058] 특정 이론 또는 메카니즘에 얹매이는 것을 바라는 것은 아니지만, 계면활성제의 존재하에 비-반응성 기체, 예를 들어 질소 또는 또다른 불활성 기체를 사용한 포말화가 발포 동안 세공 분포 및 크기에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 포말화 동안, 계면활성제는 공기/액체 계면에서 표면 장력을 조절함으로써 세공 크기 및 분포를 조절하는 것으로 보인다.

[0059] 상기한 바와 같은 시스템 및 방법을 사용하여 제조된 CMP 패드는 반도체, 광학, 자성 또는 다른 기재의 평탄화 또는 연마에 사용될 수 있다. 그러나, 폴리에테르/폴리에스테르 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 물질은 높은 감쇠 특성으로부터 결정된다. 감쇠를 특성화하는 한 방법은 바쇼어 리바운드이며, 이것은 바람직하게는 중합 조건, 예를 들어 조합물을 고체 생성물로 경화 또는 경질화시키기에 적합한 온도 및 시간하에 단일 우레탄 예비중합체 또는 예비중합체 혼합물 및 경화제를 조합함으로써 얻어진 고체 생성물을 사용하여 측정된다. 일반적으로, 고체 생성물은, 예비중합체에 미세한 크기의 공극을 물질로 도입시키도록 의도된 공정을 수행하지 않고, 예를 들어 하기에 추가로 논의되는 포말화의 부재하에 형성된다.

[0060] 고체 생성물을 사용하여 다른 특성, 예컨대 경도 및 (감쇠의 표현으로서) 리바운드에 대하여 후보 시스템을 스크리닝(screening)한다. 본 발명의 일 측면에 따라, 다수의 에테르 및 에스테르 예비중합체가 고체 생성물로서 경화되었다. 고체 생성물을 시험하고, 리바운드 및 경도에 대한 결과를 하기 표 1에 표로 만들었다.

## 표 1

리마운드 %	경도 쇼어 D	예비중합체 명칭	경화제 명칭	예비중합체에 대한 정보
44	72	LF750D	E300	TDI- 폴리에 테르
43	70	LFG740D	E300	TDI- 폴리에 테르
38	65	LFG740D	E300+30%TMP	TDI- 폴리에 테르
40	69	LFG740D	E300+15%L-TMP	TDI- 폴리에 테르
38	67	LFG740D	E300+15%L-TMP	TDI- 폴리에 테르
45	70	안두레 70	E300	TDI- 폴리에 테르
21	37	안두레 70	폴리올	TDI- 폴리에 테르
45	71	안두레 75	E300	TDI- 폴리에 테르
43	70	안두레 75	E300+10%TMP	TDI- 폴리에 테르
44	67	안두레 75	E300+30%TMP	TDI- 폴리에 테르
45	69	RN-1526	E-300	TDI-HMDI- 폴리에 테르
39	64	RN-1526	E300+15%L-TMP	TDI-HMDI- 폴리에 테르
37	60	RN-1526	E300+30%L-TMP	TDI-HMDI- 폴리에 테르
43	72	L325	E300	TDI-HMDI- 폴리에 테르
45	73	프리만 1070A	프리만 1070B	TDI- 폴리에 테르
39	66	LFH120	E300	HDI- 폴리에 테르
32	59	LFH120	E300+5%TMP	HDI- 폴리에 테르
30	55	LFH120	E300+10%TMP	HDI- 폴리에 테르
22	43	LFH120	E300+30%TMP	HDI- 폴리에 테르
34	60	LFH120	E300+5%L-TMP	HDI- 폴리에 테르
29	54	LFH120	E300+15%L-TMP	HDI- 폴리에 테르
30	56	LFH120	E300+5%A157	HDI- 폴리에 테르
27	50	LF1930A	E300	TDI- 폴리에 테르
36	60	렌캐스트 6444	E300	HMDI- 폴리에 테르
45	66	렌캐스트 6444	E100	HMDI- 폴리에 테르
36	65	V23.705	E300	MDI- 폴리에 테르
31	55	V23.705	디올 + 폴리올	MDI- 폴리에 테르
46	75	렌캐스트 6430	렌 6430	MDI- 폴리에스테르
31	62	D6	E300	TDI- 폴리에스테르
32	68	8570	E300	TDI- 폴리에스테르
30	67	8570	E300+5%A157	TDI- 폴리에스테르

[0061]

표 1에 나타낸 스크리닝 실험에 사용된 우레탄 예비중합체는 상업적으로 얻어졌으며, 아디프렌(등록상표) LF 750D (TDI-PTMEG 예비중합체, LF, 8.79 중량%의 NCO를 가짐); 안두레 70 및 75 (앤더슨 디벨롭먼트 컴파니로부터의 TDI-PTMEG 예비중합체, 8.3 중량% 및 9.0 중량%의 NCO를 가짐); L 325 (TDI/H12MDI-PTMEG 예비중합체, 9.11 중량%의 NCO를 가짐); LFG 740D (TDI-PPG 예비중합체, LF, 8.75 중량%의 NCO를 가짐); 비브라탄(등록상표) 8570 및 베라탄(Verathane; 등록상표) D-6 (TDI-종결된 폴리에스테르-기재 예비중합체, 각각 6.95 내지 7.25 중량% 및 5.7 내지 6.1 중량%의 NCO를 가짐); 및 LFH 120 (HDI-폴리에 테르 예비중합체, LF, 12.11 중량%의 NCO를 가짐); 헌츠만 코포레이션(Hunstman Corporation)으로부터의 렌캐스트(Rencast) 6430 및 6444; 프리만 매뉴팩토리 앤드 서플라이 컴파니(Freeman Manufactory & Supply Company)로부터의 프리만(Freeman) 1070 A & B; 및 시텍 인더스트리즈(Cytec Industries)로부터의 RN-1526 (HMDI-TDI 폴리에 테르 예비중합체, 9.17 중량%의 NCO를 가짐)을 포함하였다.

[0063]

표 1에 식별된 각각의 폴리우레탄 예비중합체에 대하여 몇 가지 경화제를 평가하였다. 시험된 경화제는 본원에서 E300으로 식별된 에타큐어(등록상표) 300 (알베르마를 코포레이션 제품), 본원에서 E100으로 식별된 에타큐어(등록상표) 100 (알베르마를 코포레이션 제품)으로 식별된 시판용 방향족 디아민; 및 방향족 디아민 및 트리올의 몇 가지 혼합물(여기서, TMP는 트리메탄올프로판임)을 포함하였다. 별법으로, L-TMP는 고체 TMP를 대체할 수 있는 실온에서 액체 에톡실화 TMP; 또는 캠투라 코포레이션으로부터의 비브라큐어(등록상표) A157 [화학적 명칭: 1,3 프로판디올 비스-(4-아미노벤조에이트)] 고-순도 방향족 디아민 경화제이다. 백분율은 중량%이다.

- [0064] 구체적으로, 표 1은 조사된 물질 시스템을 열거하며, 여기서 각각의 시스템은 특정 우레탄 예비중합체 및 특정 경화제의 조합물에 상응한다. 각각의 시스템에서 중합 조건하에 특정 예비중합체를 특정 경화제와 조합시켜 수득된 고체 생성물을 경도 및 바쇼어 리바운드에 대해 평가하였다. 물론, 이러한 시스템 중 각각은 상기 논의된 방법을 통해 우레탄 기재 연마 패드 물질로 제조될 수 있고, 여기서 우레탄은 불활성 기체 또는 미소 구체를 통해 발포체로 변하여 적절한 발포체 다공성을 얻는다. 또한, 중합 조건하에 우레탄 예비중합체 및 경화제를 조합함으로써 형성된 고체 생성물을 사용하여 다른 특성 (예를 들어, 포말 형성 및 혼합 능력, CMP 가공에 사용된 슬러리에 대한 생성물의 화학적 안정성, 시스템의 점도, 가공 동안 자유 단량체, 예를 들어 TDI의 방출성, 포트 수명, 색 등)을 조사하고 비교할 수 있다.
- [0065] 바람직한 예비중합체-경화제 조합물을 중합하여 바쇼어 리바운드 시험에 의해 측정시 약 38% 미만의 리바운드를 갖는 고체 생성물을 형성한다. 예를 들어, 35% 미만의 리바운드를 갖는 고 감쇠 고체 생성물이, TDI 종결된 에틸렌 아디페이트 폴리에스테르 예비중합체, 및 에타큐어(등록상표) 300인 경화제를 포함하는 시스템으로부터 수득되었다.
- [0066] 바람직한 예에서, 고체 생성물은 약 30D 내지 약 85D, 예를 들어 55D 내지 80D 범위의 경도를 갖는다. 두로 미터(Durometer) 시험을 사용한 쇼어 D 등급은 중합체 물질의 경도를 규정하기 위한 널리 공지된 접근법이며, 일반적으로 쇼어 A 등급에 대해 측정된 것보다 경질인 플라스틱에 적용된다. 쇼어 D 경도는 ASTM D 2240에 따라 측정되었다. 따라서, 폴리에테르 기재 예비중합체 중에서 표 1에서 스크리닝된 고체 생성물을 기초로, 본 발명자들은 TDI-폴리에테르 예비중합체 (톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜 (아디프렌(등록상표) LF 750D))이 가수분해 안정성, 고도의 경도 (72), 그러나 비교적 높은 리바운드 (44)를 제공한다는 것을 발견하였다.
- [0067] 한편, 폴리에스테르 예비중합체, 예컨대 톨루엔 디이소시아네이트 (TDI)-종결된 에틸렌 아디페이트화 물질 (베르사탄(등록상표) D6 또는 비브라탄(등록상표) 8570)을 기재로 하는 고체 물질은 고도의 경도 (약 62 내지 67 범위), 그러나 보다 중요하게는 낮은 리바운드/높은 감쇠성(38 바쇼어 미만)을 제공한다. 상이한 방식으로 예시되고, 도 1에 도시된 바와 같이, 스크리닝된 상이한 물질의 경도-리바운드 상관관계가 나타나있다. X-축 상 리바운드 및 Y-축 상 경도를 이용하여, 다양한 반응 혼합물 (또는 고체 물질 시스템)에 대한 데이터의 선형 회귀를 얻었으며, 이것은 일반적으로 높은 경도가 높은 리바운드와 커플링되고, 낮은 경도가 낮은 리바운드와 커플링됨을 의미한다. LF 750D로 식별된 폴리에테르 예비중합체는 시험된 다른 물질과 비교하여, 높은 경도와 비교적 높은 리바운드를 모두 갖는다. 높은 경도는 연마, 평탄화 및 기재의 표면으로부터 결함의 제거에 필요한 구조적 강성을 궁극적인 패드 물질에 부여하기 위하여 필요하다.
- [0068] 경질 감쇠 패드로 제제화된, 예비중합체/경화제로부터 유도된 양호한 고체 물질은 비정상적으로 추세선보다 상당히 높이 존재하여야 하며, 이것은 높은 경도를 낮은 리바운드와 커플링시키는 영역이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 특정한 적절하게 경질인 폴리에스테르 기재 예비중합체 (즉, 베르사탄(등록상표) D6 또는 비브라탄(등록상표) 8570)로부터 유도된 고체 물질은 높은 감쇠성 및 낮은 리바운드를 나타내었다. 이러한 특성은, 주기적인 변형 동안 다량의 에너지를 흡수하여 디싱 현상을 감소시키고 우수한 WID 균일성을 생성하는 경향이 있기 때문에 궁극적인 패드 물질에서 중요하다.
- [0069] 본 발명에서, 본 발명자들은 특정 중량% 비율로 혼성 공동 경화된 (또는 중합된) 폴리에테르 및 폴리에스테르 예비중합체를 제조하는 것이, 경도, 강성 및 감쇠성의 필요한 균형을 갖는 폴리우레탄 화학적 기계적 연마 패드를 생성한다는 것을 발견하였다. 이러한 혼성 공중합체 물질로부터 제조된 CMP 패드는 양호한 WIW 및 WID 균일성, 매끄러운 연마, 낮은 디싱/또는 침식, 긴 패드 수명 및 개선된 제거 속도를 제공한다.
- [0070] 구체적으로, 예비스크리닝된 고체 물질을 기초로, 폴리에테르 대 폴리에스테르의 중량%의 몇가지 조합을 사용하고 시험하였다. 고체 물질 스크리닝을 기초로, 본 발명자들은 폴리에테르 성분이 높은 경도 및 가수분해 안정성을 제공하는 한편, 폴리에스테르 성분이 연성 세그먼트 및 높은 감쇠성을 제공한다는 것을 발견하였다. 그 결과, 다수의 물질 캐스트를 위하여, 예비중합체 혼합물 중 폴리에스테르 대 폴리에테르의 중량%를 변형시켰다. 한편, 상기 제조 절차 개요를 사용하여, 물론 유효량의 계면활성제, 경화제 및 발포제를 포함하는 마이크로셀 물질/발포체 물질을 캐스트 및 경질화시킬 수 있다. 하기 표 II에 나타낸 바와 같이, 에스테르 함량을 전체 예비중합체 혼합물의 0 중량%에서 100 중량%로 증가시켰다.

표 2

에스테르 (중량%)	경도	리바운드 (%)	포트 수명 (분)	신장률 (%)	설명
0	72	44	4	~110	100% 폴리에테르 (아디프렌 LF 750D)
20	69	39	3.7	~160	폴리에테르:폴리에스테르 = 4:1
25	68	36	3.5	~200	폴리에테르:폴리에스테르 = 3:1
33.3	65	35	3.5	~220	폴리에테르:폴리에스테르 = 2:1
50	64	33	3	이용가능하지 않음	폴리에테르:폴리에스테르 = 1:1
100	60	31	2	이용가능하지 않음	100% 폴리에스테르 (베르사틴 D6)

[0071]

경화시, 공중합된 폴리에테르/폴리에스테르 반응 혼합물을 작은 조각으로 절단하고 시험한다. 표 2에 나타내고, 도 2에 그래프로 나타낸 바와 같이, 패드 물질 중 약 20 내지 40 중량%의 폴리에스테르 예비중합체 대 약 60 내지 80 중량%의 폴리에테르 예비중합체의 부가 및 반응 혼합물은 비교적 높은 경도 및 낮은 리바운드를 갖는다. 바람직하게는, 공중합된 블렌드는 65 내지 75 중량%의 폴리에스테르 예비중합체 대 25 내지 35 중량%의 폴리에테르 예비중합체, 가장 바람직하게는 약 70 중량%의 폴리에테르 대 약 30 중량%의 폴리에스테르의 혼합물로부터 생성된다. 도시된 바와 같이, (쇼어 D에 의해 측정된) 경도 및 (바쇼어 리바운드에 의해 측정된) 낮은 리바운드의 바람직한 균형은 가장 바람직한 양의 폴리에테르 대 폴리에스테르 예비중합체에서 도달된다. 임의의 특정 이론에 의해 얹매이는 것을 바라는 것은 아니지만, 패드 물질의 경도가 발포체의 밀도 등에 의해 조절될 수 있다는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 그러나, 패드의 리바운드 또는 감쇠성은 이러한 인자에 의해 영향을 받지 않는다.

[0073]

본 발명의 폴리에테르/폴리에스테르 예비중합체 반응 혼합물로부터 유도된 폴리우레탄 CMP 패드를 200 mm 패드로 제조하고, 기재의 표면으로부터 구리 물질의 제거 속도를 시험하기 위하여 어플라이드 머티리얼즈 (Applied Materials)에 의해 제조된 200 mm 도구 상에 사용하였다. 이러한 패드는 상기 범위 규정에 따라 에테르 예비중합체에 대하여 에스테르 예비중합체 투입량의 양이 다양하였다. 패드를 압반 상에 유지된 웨이퍼 기재로부터의 구리의 제거에 사용하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 약 30 중량%의 에스테르 투입량은 약 7,800 Å/분의 제거 속도를 갖는 패드를 생성하였다. 또한, 약 25 중량% 내지 35 중량%의 에스테르 투입량에서, 제거 속도는 약 7,400 Å/분 내지 약 7,900 Å/분 범위이다.

[0074]

패드의 화학적 특성, 본 발명의 패드의 제조 방법 및 성능을 설명하였지만, 하기 실시예는 본 발명의 패드와 시판용 패드의 비교를 위한 기준을 제공하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0075]

#### 비교예 1A

[0076]

켐투라 코포레이션에 의해 제조되고 상표명 아디프렌 LF 750D하에 시판되는 TDI-폴리에테르 예비중합체 육만 (60,000) g을 측정하고, 가변성 가열 온도 및 교반 속도를 갖춘 예비중합체 공정 탱크에 첨가하였다. 모멘티브즈, 인코포레이티드(Momentives, Inc.)에 의해 니악스 L-1800으로 시판되는 실리콘 계면활성제 삼백(300) g을 공정 탱크에 첨가하고, 혼합물을 간단한 임펠러로 교반하여 적절한 소용돌이를 생성하였다. 공정 탱크를 질소 분위기하에 150°F로 가열하였다.

[0077]

별도의 경화 공정 탱크에서, 알베마를 코포레이션에 의해 제조되고 상표명 에타큐어(등록상표) 300하에 시판되는 디아민 경화제 이만(20,000) g을 공급하고, 질소 분위기하에 130°F로 가열하였다. 혼합된 예비중합체 및 경화제를 각각 566 g/분 및 109 g/분의 유속으로 혼합기 헤드로 동시에 제공하였다. 동시에, 질소를 0.6 cfh의 유속으로 혼합기 헤드로 주입하였다. 캐비테이션(cavitation)을 방지하고 발포체의 순조로운 분산 및 팽창을 허용하기 위하여 역압으로서 혼합기의 속도를 약 5,000 rpm으로 조정하였다. 생성된 마이크로셀 발포체는 약 0.7의 비중 및 약 63 쇼어 D의 경도를 가졌다.

[0078]

#### 비교예 2A

[0079]

켐투라 코포레이션에 의해 제조되고 상표명 아디프렌 LF 750D하에 시판되는 TDI-폴리에테르 예비중합체 육만 (60,000) g을 측정하고, 가변성 가열 온도 및 교반 속도를 갖춘 예비중합체 공정 탱크에 첨가하였다. 모멘티브즈, 인코포레이티드에 의해 니악스 L-1800으로 시판되는 실리콘 계면활성제 천이백(1,200) g을 공정 탱크에 첨가하고, 혼합물을 간단한 임펠러로 교반하여 적절한 소용돌이를 생성하였다. 공정 탱크를 질소 분위기하에 150°F로 가열하였다.

[0080]

별도의 경화 공정 탱크에서, 알베마를 코포레이션에 의해 제조되고 상표명 에타큐어(등록상표) 300하에 시판

되는 디아민 경화제 이만(20,000) g을 공급하고, 질소 분위기하에 130°F로 가열하였다.

[0081] 철저하게 혼합된 예비중합체 및 경화제를 각각 566 g/분 및 109 g/분의 유속으로 혼합기 헤드로 동시에 제공하였다. 동시에, 질소를 0.6 cfh의 유속으로 혼합기 헤드로 주입하였다. 캐비테이션을 방지하고 발포체의 순조로운 분산 및 팽창을 허용하기 위하여 역압으로서 혼합기의 속도를 약 5,000 rpm으로 조정하였다. 생성된 마이크로셀 발포체는 약 0.7의 비중 및 약 60 쇼어 D의 경도를 가졌다.

#### [0082] 실시예 1

[0083] 총 예비중합체 육만(60,000) g을 측정하였다. 이 중, 캠투라 코포레이션에 의해 제조되고 상표명 아디프렌 LF 750D하에 시판되는 TDI-종결된 폴리에테르 예비중합체 사만이천(42,000) g을 측정하고, 가변성 가열 온도 및 교반 속도를 갖춘 공정 탱크에 공급하였다. 별도로, 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드에 의해 제조되고 상표명 베르사탄 D-6하에 시판되는 TDI-종결된 폴리에스테르 예비중합체 18,000 g을 측정하고, 폴리에테르 예비중합체 42,000 g을 함유하는 공정 탱크에 첨가하였다.

[0084] 모멘티브즈, 인코포레이티드에 의해 니악스 L-5340으로서 시판되는 실리콘 계면활성제 천이백(1,200) g을 공정 탱크에 첨가하고, 혼합물을 간단한 임펠러로 교반하여 적절한 소용돌이를 생성하였다. 공정 탱크를 질소 분위기하에 150°F로 가열하였다.

[0085] 별도의 경화 공정 탱크에서, 알베마를 코포레이션에 의해 제조되고 상표명 에타큐어(등록상표) 300하에 시판되는 디아민 경화제 이만(20,000) g을 공급하고, 질소 분위기하에 130°F로 가열하였다.

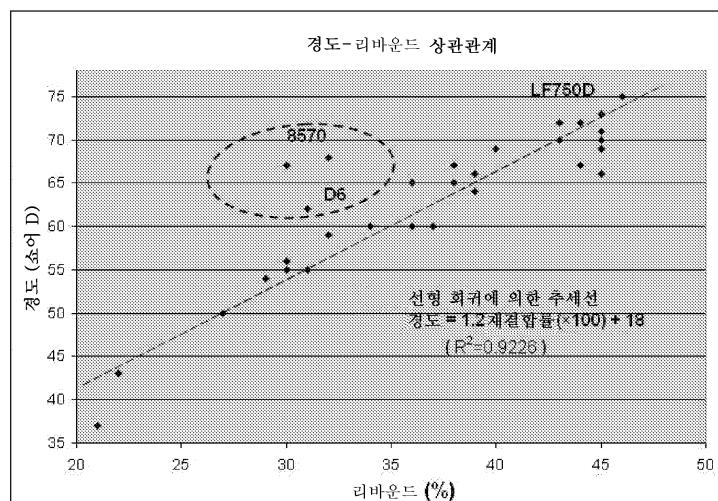
[0086] 철저하게 혼합된 예비중합체 및 경화제를 각각 566 g/분 및 109 g/분의 유속으로 혼합기 헤드로 동시에 제공하였다. 동시에, 질소를 0.6 cfh의 유속으로 혼합기 헤드로 주입하였다. 캐비테이션을 방지하고 발포체의 순조로운 분산 및 팽창을 허용하기 위하여 역압으로서 혼합기의 속도를 약 5,000 rpm으로 조정하였다. 생성된 마이크로셀 발포체는 약 0.7의 비중 및 약 57 쇼어 D의 경도를 가졌다.

[0087] 실시예에 규정된 바와 같이 제조된 CMP 패드를 기재로부터의 구리 제거에 사용하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 본 발명(즉, 실시예 1)의 패드는 7900 Å/분의 제거 속도 및 각각 평균 7400 Å/분 및 3.1 mil/hr의 마모율의 비교에 1A 및 1B의 것보다 1.4 mil/hr의 낮은 마모율을 나타내었다. 명확하게, 본 발명의 패드는 그의 독특한 화학적 특성 및 물리적 특성을 통해 개선된 성능을 얻었다.

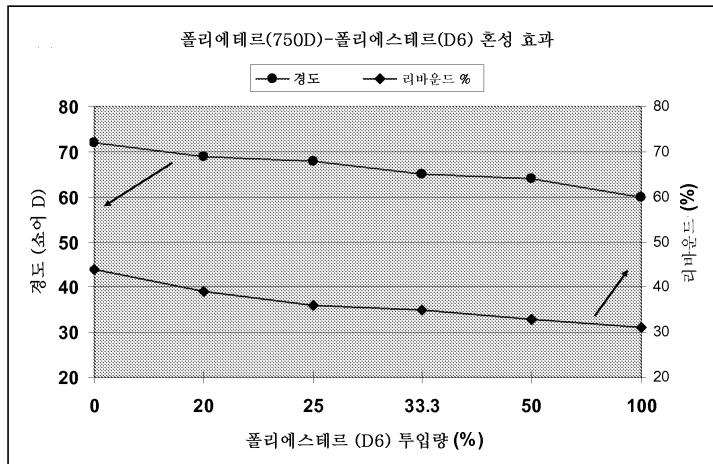
[0088] 본 발명은 특히 그의 바람직한 실시양태를 참조로 나타내고 기술되었지만, 당업자는 첨부된 특허청구범위에 의해 포함되는 본 발명의 범위로부터 벗어남없이 본 발명에 형태 및 상세 사항의 다양한 변화가 이루어질 수 있다는 것을 이해할 것이다.

## 도면

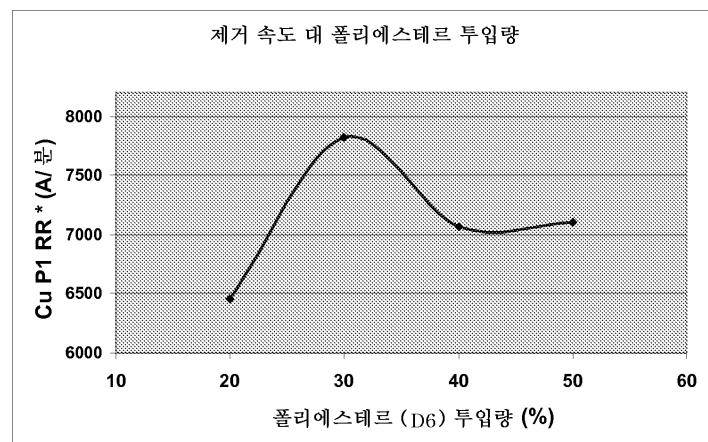
### 도면1



## 도면2



## 도면3



## 도면4

